



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES – UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO

**Estudio de las propiedades del óxido de grafeno y derivados
obtenidos a partir de nanotubos de carbono para matrices de
electrodos en baterías electroquímicas.**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

ROYER VALENTIN BARRERA PERALTA

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. OSCAR ANDRÉS JARAMILLO QUINTERO

ASESOR INTERNO:

Dr. ROBERTO FLORES VELÁZQUEZ

Cuernavaca, Morelos

Abril 2021

El presente trabajo de investigación experimental fue realizado en el Laboratorio de Óxidos Metálicos y Nanocarbono e instalaciones del Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México bajo la dirección y asesoría del Dr. Oscar Andrés Jaramillo Quintero y el Dr. Roberto Flores Velázquez.

La investigación fue apoyada a través de los proyectos CONACYT No. 293591, Proyecto A1-S-15336 y UNAM PAPIIT-IN103718 con el otorgamiento de una ayuda económica.

Dedicado a...

A mis queridos padres **Santa Peralta Gutiérrez** y **Valentín Barrera Ramírez** quienes desde mi infancia me han enseñado a valorar cada una de las cosas que me ha otorgado la vida, a salir adelante inculcándome la mentalidad de que puedo conseguir cualquier cosa que me proponga y finalmente por su apoyo incondicional en el cumplimiento de una meta más en mi formación académica.

A mi esposa **Fátima Vianney Bernabé Mendoza** y mi hijo **Santiago Valentín Barrera Bernabé** por ser la motivación que día con día me impulsa a mejorar y a seguir adelante.

Agradecimientos

A mi tutor y amigo, **Dr. Oscar Andrés Jaramillo Quintero**, por otorgarme la oportunidad de involucrarme en la investigación científica en el Instituto de Energías renovables-UNAM, brindándome las herramientas y conocimientos para el desarrollo de este proyecto expresando su total confianza y paciencia hacia mi persona.

A mi asesor, **Dr. Roberto Flores Velázquez**, por guiarme y otorgarme su tiempo en el desarrollo de este trabajo, así mismo por contribuir a mi formación profesional siendo mi profesor, transmitiéndome conocimientos esenciales y aptitudes de mejora continua.

A la **Dra. Marina Elizabeth Rincón González** por su apoyo durante la estancia en el Instituto de Energías renovables de la UNAM.

A mi jefa de carrera, **Dra. Fernanda Morales Guzmán** encargada del programa educativo de ingeniería química en la FCQel-UAEM, por su acompañamiento y disponibilidad a lo largo de todo el trayecto cursado.

A mis profesores de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos que me instruyeron sus conocimientos y expusieron sus experiencias causando en mí una motivación adicional.

A mis compañeros del Laboratorio de Óxidos Metálicos y Nanocarbono, **Agustín, Ramsés y Fernanda** por su apoyo y buen trato durante la realización de este trabajo de investigación.

A los proyectos CONACYT No. 293591, Proyecto A1-S-15336 y UNAM PAPIIT-IN103718 por la ayuda otorgada económicamente de la realización de esta tesis.

RESUMEN

Actualmente el uso de combustibles fósiles principalmente el petróleo y gas natural, predomina en todo el mundo por poseer mayores densidades específicas con respecto a otras fuentes, lo que ha llevado a que exista una dependencia hacia la utilización y explotación de estos recursos naturales como medio de producción de energía. Sin embargo, debido a que no es una fuente finita y los daños adversos que producen al medio ambiente, es necesario el desarrollo y aplicación de nuevas fuentes alternativas que complementen la producción de energía y cumplir con la demanda energética global actual. Aunado al desarrollo de estas fuentes alternativas, el almacenamiento de la energía jugará un papel importante dada la intermitencia mostrada por la mayoría de las fuentes renovables.

Uno de los materiales más empleados en diversos dispositivos electrónicos y de almacenamiento electroquímico de energía es el óxido de grafeno. La investigación de las diferentes propiedades optoelectrónicas y electroquímicas de estos materiales de carbono permite predecir si poseen las características y factores para obtener mejoras en la eficiencia de conversión de energía.

En esta tesis se presenta el estudio experimental del óxido de grafeno obtenido a partir de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs por sus siglas en inglés), donde se analizan sus propiedades estructurales, ópticas y electrónicas. La síntesis de nanosábanas de óxido de grafeno (GONR por sus siglas en inglés) se llevó a cabo mediante el procedimiento de oxidación química de MWCNTs previamente sintetizados por el método de deposición química de vapor, en el que los nanotubos se exfolian y se convierten en una estructura bidimensional semejante a una sábana, confiriéndoles características físicas y químicas diferentes que son analizadas en esta tesis.

La caracterización de los dos materiales de carbono obtenidos (MWCNTs, GONR y rGONR) se realizó por medio de técnicas y equipos que permitieron determinar sus propiedades. Así, para conocer sus propiedades estructurales, tales como estructura cristalina y composición química, se utilizó difracción de rayos X (XRD),

espectroscopia Raman. Para examinar la morfológica de los materiales de carbono se empleó microscopía electrónica de barrido (SEM). También se encontraron las propiedades ópticas y electrónicas de las GONR y las nanosabanas de óxido de grafeno reducido (rGONR por sus siglas en inglés), *v.gr.* conductividad, extraída de las curvas de densidad de corriente-voltaje ($J-V$), la brecha energética (BAND GAP) utilizando espectroscopía de UV-visible y el HOMO-LUMO (último orbital molecular desocupado-último orbital molecular desocupado) determinados mediante la voltamperometría cíclica (CV) de las GONR y rGONR.

Las caracterizaciones morfológicas efectuadas con el Microscopio electrónico de barrido de efecto campo (FESEM) demostraron la obtención de estructuras 1D en forma de MWCNTs bien definidos así como la formación efectiva de estructuras 2D a escala manométrica pertenecientes a las GONR, también se pudo comprobar la desaparición de pliegues y arrugas visibles debido a la remoción de grupos oxigenados en la superficie de las sabanas dando origen a las rGONR. El estudio estructural realizado con los patrones de XRD de cada material, indica en cada caso particular, picos de difracción característicos de difracción que denotan la formación adecuada de cada uno de ellos, en el caso de los espectros Raman, se encontró una relación al comparar la razón entre las intensidades relativas de las bandas D y G (ID/IG), observando mayor presencia de estructuras que determinan a cada compuesto.

Al comparar las curvas de densidad de corriente (J) contra voltaje (V) respectivas, se encontró que la resistencia del GONR es mayor a la del rGONR y por consecuencia las segundas poseen una mayor conductividad eléctrica. Los espectros de absorción proporcionados por la espectroscopia UV-vis indicaron un corrimiento de picos tras la reducción química generando una transición de enlaces C=O a C=C durante la reducción química de las GONR por el método hidrotérmal. La determinación del orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO por sus siglas en inglés) de los materiales, involucro la práctica de la voltamperometría cíclica teniendo como resultado valores energéticos del GONR y rGONR.

ÍNDICE

Capítulo 1 Introducción	1
1.1 Panorama energético	1
1.1.1 Almacenamiento de energía a partir de baterías electroquímicas	4
1.2 Antecedentes	6
1.2.1 El grafeno como material emergente	6
1.2.2 Síntesis y aplicaciones del óxido de grafeno	6
1.3 Justificación	10
1.4 Objetivo general	11
1.5 Objetivos específicos	11
1.6 Estructura de la tesis	11
Capítulo II Marco teórico	13
2.1 El carbono	13
2.2 Formas alotrópicas del carbono	13
2.2.1 Alótropos sintéticos	16
2.2.1.1 Nanotubos de carbono (CNTs)	17
2.2.1.1.1 Clasificación de los nanotubos de carbono	17
2.2.1.1.2 Grafeno	19
2.2.1.1.2.1 Propiedades del grafeno	19
2.2.1.1.2.2 Propiedades mecánicas	20
2.2.1.1.2.3 Propiedades electrónicas	20
2.3 Nanosábanas de óxido de grafeno (GONR)	20
2.3.1 Características de las GONR	21

2.3.2 Métodos químicos para la fabricación de GONR	22
2.3.3 Métodos químicos para la reducción de GONR.....	22
2.4 Dispositivos de almacenamiento de energía.....	23
2.4.1 Baterías electroquímicas.	23
Capítulo III Metodología experimental.....	26
3.1 Reactivos	26
3.2 Materiales y equipos	26
3.3 Síntesis de mwcnts mediante el método de spray pyrolysis utilizando nitrógeno n ₂ como gas acarreador	28
3.4 Lixiviación y funcionalización química de los mwcnts	29
3.5 Síntesis de GONR.....	31
3.6 Reducción de GONR.	32
3.7 Técnicas de caracterización.....	33
Capítulo IV Análisis de resultados.....	35
4.1 Caracterización morfológica.....	35
4.1.1 MWCNTs	35
4.1.2 GONR	36
4.1.3 rGONR.....	37
4.2 Caracterización estructural	37
4.2.1 MWCNT	37
4.2.2 GONR	39
4.2.3 rGONR.....	41
4.3 Caracterización eléctrica.....	42
4.4 caracterización optoelectrónica.....	43
4.4.1 Espectros de absorción	43

4.4.2 HOMO.....	44
Capítulo V Conclusiones y recomendaciones.....	46
5.1 Conclusiones.....	46
5.2 Recomendaciones	47
Referencias.....	48

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Producción mundial de energía en 2018 [1].....	1
Figura 1.2 Países con la mayor producción de energía primaria en 2018 [1].....	2
Figura 1.3 Países con mayor consumo de energía primaria en 2018 [1].	3
Figura 1.4 Consumo mundial de energía primaria en 2018 [2].	3
Figura 1.5 Estimación de la producción de baterías de ion-Li [5].	5
Figura 2.1 Alótropos del carbono: a) diamante, b) grafito, c) lonsdaleita, d-f) fullerenos [C ₆₀ , C ₅₄₀ , C ₇₀], g) carbón amorfo, h) nanotubos de carbono. [20].....	14
Figura 2.2 Alótropos del carbono sintéticos. [23].....	16
Figura 2.3 Esquema de la estructura de Nanotubos de pared múltiple (MWCNTs) y pared simple (SWCNTs) [24].....	17
Figura 2.4 Formación de un nanotubo de carbón de pared simple (SWCNTs) [26].	18
Figura 2.5 Vista interior de un MWCNTs donde se aprecian las capas concéntricas [26].	18
Figura 2.6 Grafeno, material que compone al grafito 3D, fullereno 0D y CNTs 1D [28]. ..	19
Figura 2.7 Modelo general del óxido de grafeno [33].....	21
Figura 2.8 Proceso de exfoliación de CNTs en GONR por agentes químicos [34].....	22
Figura 2.9 Diagrama esquemático de una batería típica de iones de litio donde se utiliza grafito como ánodo y LiCoO ₂ como cátodo [36].....	24
Figura 3.1 Conexiones del sistema para la pirolisis.....	29
Figura 3.2 Sistema de condensación y calentamiento para la lixiviación de MWCNTs no purificados.	30
Figura 3.3 Sistema de filtrado para la recuperación de los MWCNTs purificados.....	31
Figura 4.1 Micrografía de FESEM de MWCNTs.	35
Figura 4.2 Micrografía de FESEM de las GONR obtenidas mediante oxidación química de MWCNTs.	36
Figura 4.3 Micrografía de FESEM de las rGONR obtenidos mediante la reducción hidrotermal.....	37
Figura 4.4 Patrón de XRD de MWCNTs.....	38
Figura 4.5 Espectro Raman de MWCNTs.....	39

Figura 4.6 Patrón de XRD de GONR.	40
Figura 4.7 Espectro Raman de GONR.	40
Figura 4.8 Patrón de XRD de rGONR.	41
Figura 4.9 Espectro Raman de rGONR.	42
Figura 4.10 Curvas <i>J</i> - <i>V</i> de las películas de GONR y rGONR.	43
Figura 4.11 Espectro de absorción UV-vis de las películas de GONR y rGONR.	44
Figura 4.12 Voltamperograma de las películas de GONR y rGONR.	45

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1 Alótropos de carbono, disponibilidad, propiedades y aplicaciones seleccionadas [21]..... 15

Tabla 2.2 Propiedades destacadas del grafeno [28]. 20

NOMENCLATURA

<i>GONR</i>	Nanosábanas de óxido de grafeno
<i>GNR</i>	Nanosábanas de grafeno
<i>GO</i>	Óxido de grafeno
<i>rGONR</i>	Nanosábanas de óxido de grafeno reducido
<i>rGO</i>	Óxido de grafeno reducido
<i>MWCNTs</i>	Nanotubos de carbono de pared múltiple
<i>SWCNTs</i>	Nanotubos de carbono de pared simple
<i>NCT</i>	Nanotubo de carbón
<i>XRD</i>	Difracción de rayos X
<i>SEM</i>	Microscopía electrónica de barrido
<i>J-V</i>	Curvas de densidad de corriente-voltaje
<i>UV-vis</i>	Espectroscopia ultravioleta visible
<i>BAND GAP</i>	Brecha de banda prohibida
<i>HOMO</i>	Último orbital molecular ocupado
<i>LUMO</i>	Último orbital molecular desocupado
<i>CV</i>	Voltamperometría cíclica
<i>Mtep</i>	Millones de toneladas equivalentes de petróleo
<i>APAC</i>	Asia-Pacífico
<i>EMEA</i>	Europa, Medio Oriente y África
<i>BESS</i>	Sistemas de almacenamiento de energía en baterías
<i>rGO</i>	Grafeno reducido

<i>PTFE</i>	Politetrafluoroetileno
<i>FESEM</i>	Microscopio electrónico de barrido de efecto campo
<i>AFM</i>	Microscopia de fuerza atómica
<i>TEM</i>	Microscopia electrónica de transmisión
<i>FTIR</i>	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier
<i>XPS</i>	Espectroscopia de fotoelectrones emitida por rayos X
<i>PVA</i>	Poly vinyl alcohol
<i>TGA</i>	Análisis termogravimétrico
<i>DI</i>	Desionizada
<i>PVDF</i>	Fluoruro de polivinilideno

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 PANORAMA ENERGÉTICO

La producción energética mundial en el 2017 fue de 14,069 millones de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep) mientras que para el 2018 se alcanzó la cantidad de 14,469 Mtep representando un incremento del 2.8% siguiendo la tendencia de aumento año con año [1]. Lo anterior se debe principalmente al incremento de la demanda del recurso por factores como el crecimiento poblacional. Como se aprecia en la **Figura 1.1**, del total de energía producida en 2018 el mayor porcentaje proviene de fuentes primarias de hidrocarburos como el petróleo, carbón y gas natural.

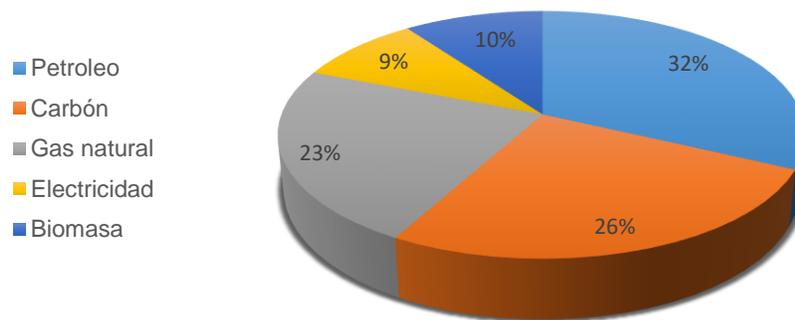


Figura 1.1 Producción mundial de energía en 2018 [1].

La **Figura 1.2** muestra que el principal productor de energía para ese año fue China con 2,534 Mtep, seguido de Estados Unidos con 2,175 Mtep y Rusia en tercer lugar con 1,492 Mtep. Los dos primeros países mencionados fueron los que más contribuyeron a que la generación mundial creciera, ya que la suma de ambos representa un 54% del total del crecimiento en 2018. Por tipo de combustible, el aumento en el mundo fue de: crudo +2 %, gas natural +5.2 %, carbón +1.19 % y electricidad +3.5 % comparado con el año anterior [1]. El mismo estudio también

muestra que en el caso México se produjo la cantidad de 158 Mtep en 2018 de los cuales el 67 % proviene del petróleo, el 16 % del gas natural, 6 % de la electricidad, 6 % del carbón y el 5 % de la biomasa, esta cantidad representó una disminución de la energía obtenida en 2017 la cual fue de 165 Mtep.

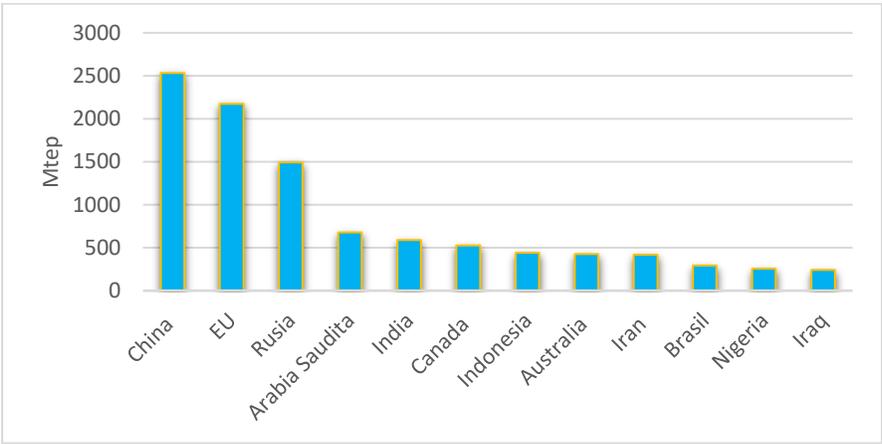


Figura 1.2 Países con la mayor producción de energía primaria en 2018 [1].

El consumo de energía total en el mundo para el 2018 se estimó en 13,978 Mtep, representando un 2.3 % más que en 2017 cuando se consumieron 13,653 Mtep. Según los datos históricos la tendencia de crecimiento no ha parado en la gran mayoría de los periodos, puesto que desde 1990 el valor no se frena o permanece por debajo de la estimación del año inmediato anterior estadísticamente, con excepción del 2009 donde sí hubo una reducción de 0.68 % en el consumo (82 Mtep) con respecto al 2008. Este aumento es consecuencia de una demanda elevada de electricidad y gas provocada por crecimiento del económico principalmente en China, quien fue el consumidor número uno con 3,164 Mtep a causa de su desarrollo industrial y el transporte. Por otro lado, EU alcanzó su máximo histórico de consumo de 2,558 Mtep **Figura 1.3**. En el caso de México, la demanda de energía bajó de 187 Mtep dada en 2017 a 181 Mtep en 2018, los tipos de fuentes primarias que componen el total del último año son: petróleo 44 %, gas natural 39 %, electricidad 6 %, carbón 6 % y biomasa 5 % [1].

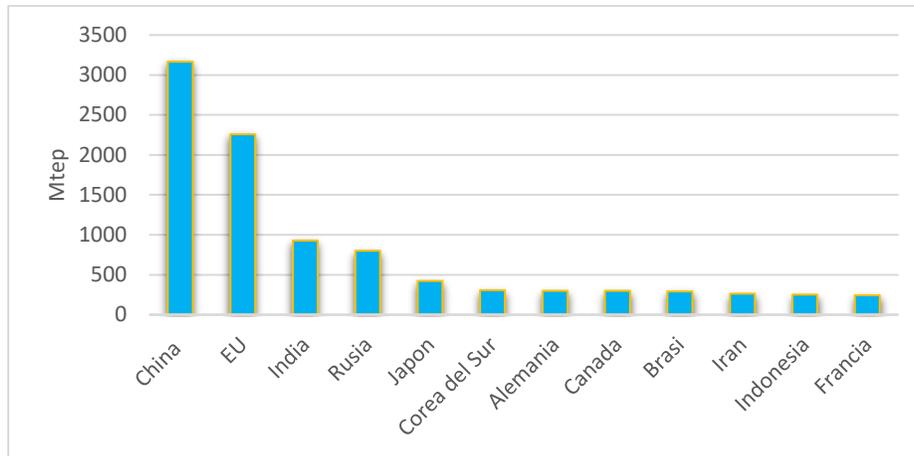


Figura 1.3 Países con mayor consumo de energía primaria en 2018 [1].

La **Figura 1.4** muestra el porcentaje de cada una de las fuentes de energía usadas para proveer el consumo de energía en el año 2018. Como se observa, la fuente predominante sigue siendo el petróleo, el cuál mostró una disminución del 0.5 % comparado con el 2017, seguido por el carbón que también retrocedió en un 0.4 % y el gas natural que presentó un aumento del 0.5 %. Así, el grupo de los combustibles fósiles produjo casi el 84.7 % del total de la energía. Por su parte, las energías renovables tales como fotovoltaica, eólicas y biomasa aumentaron en un 0.4 % [2].

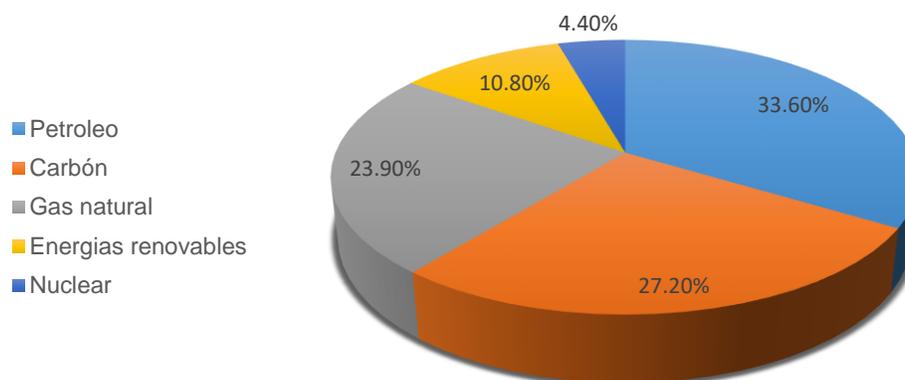


Figura 1.4 Consumo mundial de energía primaria en 2018 [2].

1.1.1 ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA A PARTIR DE BATERÍAS ELECTROQUÍMICAS

Para una implementación efectiva de las fuentes renovables dentro del sector energético, es importante almacenar la energía producida por estas fuentes dada la intermitencia cuando la fuente primaria no está presente durante el día o la noche. Aunque existen muchas formas de almacenar la energía, el almacenamiento electroquímico es uno de los métodos más prometedores por su bajo costo y mayor capacidad de almacenamiento. La electroquímica se encarga del estudio de la transformación de energía química en eléctrica y los cambios que se producen, así como de los fenómenos químicos que se presentan por la aplicación de corrientes o voltajes. Los dispositivos electroquímicos, celdas o baterías están formados por dos electrodos (ánodo y cátodo) y un electrolito los cuales en conjunto generan una corriente eléctrica causada por una reacción química espontánea en donde un material es expuesto a procesos de oxidación y reducción. Los materiales utilizados en la fabricación de los electrodos varían dependiendo del tipo de batería que se elabore siendo estos los que limitan las características y la capacidad de carga de cada una de ellas. La capacidad de carga se mide en amperios-hora (Ah), que mientras mayor sea, la batería podrá almacenar una mayor cantidad de energía en su interior. Para aplicaciones de mayores capacidades de almacenamiento se pueden colocar varias celdas en paralelo o en serie.

Actualmente existen diferentes tipos de baterías electroquímicas, siendo las basadas en ion de litio (ion-Li) las que han acaparado el mercado debido a la evolución rápida de la capacidad de almacenamiento que han alcanzado desde su aparición y reducción de espacios adecuado para agencias de energía como la estadounidense, japonesa y coreana [3]. Se estima que la demanda de este producto siga creciendo en los próximos años de manera rápida. Según datos de Benchmark Minerals calculados al año 2028 **Figura 1.5**, se prevé un aumento de la producción de baterías de ion-Li equivalente a los 1600 GWh, partiendo de este volumen de producción y una capacidad promedio de 50 KWh por batería se podrían fabricar 32 millones de autos eléctricos [4].

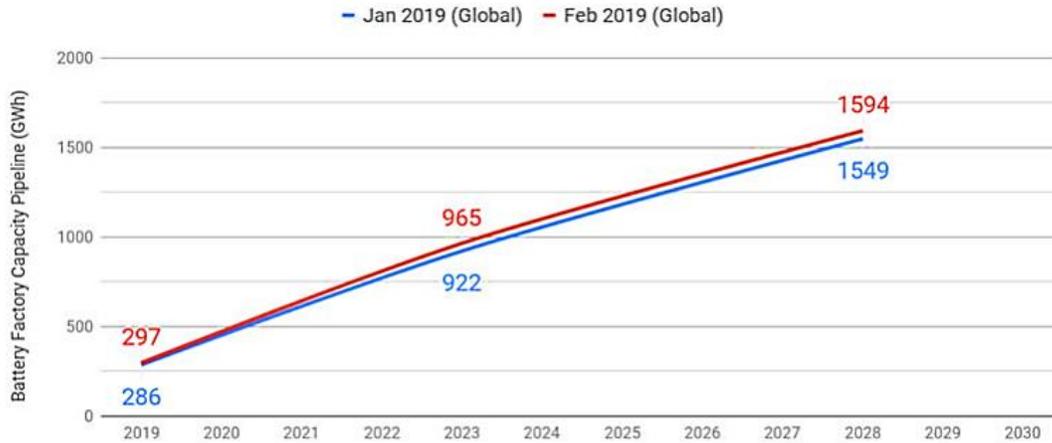


Figura 1.5 Estimación de la producción de baterías de ion-Li [5].

La región formada por Asia, Pacífico y América (APAC) fue el mayor productor en 2018 con un 45 % del mercado mundial, donde países como China, India, Japón, Corea del Sur y Filipinas incrementaron su capacidad de generación de energías renovables. Por otra parte, la región de Europa, Medio Oriente y África (EMEA) representó el 26.6 % del total mundial en 2018, a pesar de que África y Medio Oriente son mercados pequeños se espera que la generación de energía renovable impulse su desarrollo en los próximos años. En Europa se tienen políticas de apoyo que brindan un panorama de crecimiento además de las instalaciones de investigación en este campo, avances en tecnología y condiciones de mercado favorables. América contribuyó con el 28 % en 2018 siendo Estados Unidos el principal productor de los sistemas de almacenamiento de energía en baterías (BESS) a nivel país y se calcula que lo siga siendo en los próximos años, alcanzando los 2,900 millones de dólares en 2023 representando el 23 % de la demanda para ese año [6].

En esta cuestión, el estudio y desarrollo de nanomateriales impulsa la producción de sistemas cada vez más eficientes, en su caso, el óxido de grafeno posee cualidades que lo hacen ser un compuesto apto para la fabricación de dispositivos de generación y almacenamiento de energía mediante materiales híbridos [7].

1.2 ANTECEDENTES

A continuación, se presentan las investigaciones previas relacionadas a esta tesis, mencionando los trabajos experimentales que se han llevado a cabo acerca de la síntesis, estudio y aplicaciones del óxido de grafeno.

1.2.1 EL GRAFENO COMO MATERIAL EMERGENTE

El grafeno posee características muy prometedoras y atractivas para el desarrollo de materiales híbridos que puedan ser utilizados en diferentes campos y aplicaciones. Su obtención presenta una fase de oxidación y otra de reducción, generando dos productos transitorios el óxido de grafeno (GO por sus siglas en inglés) y el grafeno reducido (rGO por sus siglas en inglés). En el año de 1907 Edward Goodrich A. realizó una publicación en *The Journal of the Franklin Institut* donde mencionaba un material que había encontrado llamado grafeno el cual era derivado del carbono. En 1962 este término se le dio al grafito exfoliado, nombrado así por el material del cual se partía para obtenerlo. La primera vez que se produjo el compuesto fue mediante la técnica de crecimiento epitaxial y un tratamiento térmico con carburo de silicio (SiC) llevado a cabo en 1975. A pesar de esto tuvieron que pasar varios años para poder aislar únicamente láminas de grafeno. Finalmente, en 2004 con ayuda de una especie de cinta adhesiva los científicos Andre Geim y Constántine Novolelov consiguieron separar una lámina de grafeno extraída del grafito, logrando realizar el estudio y caracterización del nuevo material [7]. Este último avance hizo que Andre Geim y Konstantin Novoselov ganaran en 2010 el premio Nobel de Física por el descubrimiento del grafeno [8].

1.2.2 SINTESIS Y APLICACIONES DEL OXIDO DE GRAFENO

El GO es considerado un material precursor en la obtención del grafeno. En 1958 Hummers y Offeman desarrollaron un método que actualmente es el más utilizado para la síntesis de GO gracias a su rendimiento, que generalmente es conocido como el método Hummers y describe una serie de pasos donde el grafito se oxida en un medio ácido (H_2SO_4) por la presencia de permanganato de potasio ($KMnO_4$) [9].

En 2009 Kosynkin *et al.* [10] realizaron una investigación experimental, con el objetivo de obtener nanosábanas de óxido de grafeno (GONR por sus siglas en inglés) cortando y desenredando longitudinalmente las paredes laterales de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs por sus siglas en inglés) mediante un tratamiento oxidativo. Brevemente, suspendieron MWCNTs comerciales en una solución de H_2SO_4 concentrado, seguido de un tratamiento con $KMnO_4$, bajo agitación y calentamiento de la mezcla y luego añadiendo una pequeña cantidad de peróxido de hidrogeno (H_2O_2). Luego de este procedimiento, las GONR se recogieron mediante filtrado en vacío con una membrana de politetrafluoroetileno (PTFE), y el sólido restante se lavó con agua seguido de etanol y éter. Posteriormente las GONR se redujeron, a partir de la dispersión de este sólido en agua (200 mg/L), añadiendo 1 % en volumen de hidróxido de amonio concentrado (NH_4OH) y 1% en volumen de monohidrato de hidracina ($N_2H_4 \cdot H_2O$), para finalmente calentarlo a 95 °C durante 1 h.

En el 2009 Jiao *et al.* [11] elaboraron nanosábanas de grafeno (GNR) mediante la combinación de la deposición de metacritalito de metilo y el método de grabado de plasma con Ar, logrando la exfoliación controlada de nanotubos de carbono (CNTs). Por medio de espectroscopía Raman, el pico 2D presenta una forma aguda y simétrica indicando la formación de GNR de una sola capa de espesor. En 2013 Vargas [12] realizó un estudio de materiales basados en grafeno para su aplicación en el desarrollo de ánodos utilizados en baterías de ion-Li. Las nanoláminas de grafeno se fabricaron a partir de la reducción del GO, el cual se obtuvo mediante de la oxidación del grafito aplicando un método Hummers modificado. Para la reducción se llevaron a cabo dos procedimientos diferentes, el primero se enfocó en la exfoliación térmica en donde el GO se calentó en una atmósfera inerte de nitrógeno a tres temperaturas diferentes: 300, 500 y 800 °C. En la segunda ruta de obtención se emplearon métodos químicos, donde se colocaron agentes reductores como borohidruro de potasio (KBH_4) e hidracina (N_2H_4) en disolución acuosa aplicando dos temperaturas de reacción: 100 y 120 °C. La caracterización morfológica demostró que los materiales obtenidos eran lo suficientemente delgados para considerarse nanoláminas. Para la evaluación de las propiedades electroquímicas

del material sintetizado se fabricó una semicelda compuesta por un electrodo de trabajo y un contraelectrodo de Li metálico, separados por papel de fibra de vidrio Whatman impregnado con un electrolito. El electrodo de trabajo se elaboró mediante la mezcla de rGO con un aglutinante y un conductor, depositada sobre una lámina de cobre. Los electrodos demostraron una capacidad específica inicial comprendida entre 850 y 2600 mAh g⁻¹, la cual es mayor a la calculada de manera teórica.

Ese mismo año Gómez *et al.* [13] reportaron un estudio sobre la síntesis y análisis de las propiedades de electrodos de níquel/grafeno aplicado en generación de hidrogeno, donde se sintetizaron materiales híbridos usando escamas de GO aplicando el método de electrodeposición por baño convencional. La caracterización morfológica de los electrodos por espectroscopía Raman exhibió los picos característicos del GO y Ni, indicando la incorporación de GO en la matriz de Ni. Los electrodos híbridos presentaron una mayor actividad en la generación de hidrógeno en comparación con la de electrodos basados en níquel convencional, debido a que inhibe la hidruración del Ni.

En 2016 Osorio [14] realizó la síntesis de GO mediante el método de Hummers con una posterior reducción térmica y analizando su impacto en el rendimiento electroquímico, cuando se probaron como electrodos en baterías de flujo redox de vanadio y supercondensadores. Encontraron que la distribución promedio del tamaño de láminas, con base en las fotografías tomadas con la técnica AFM, fue de 808.3 nm y la altura de una sola lámina de aproximadamente 1 nm. Esto demostró la síntesis de capas de GO completamente separadas y la exfoliación completa de la matriz de carbono de partida.

Las GONR han despertado el interés de la comunidad científica debido a sus propiedades físicas y químicas, que le permiten tener una amplia variedad de aplicaciones. Sin embargo, a pesar de que existen varios métodos para su elaboración, aun es complicado sintetizar GONR de manera eficiente en cantidades masivas para su aplicación en escala industrial. En 2015 Shang *et al.* [15] realizaron la incorporación de GONR a una matriz de alcohol polivinílico (PVA) para fabricar nanocompuestos y estudiar sus propiedades. Sintetizaron el GO siguiendo el

método de Hummers con algunas modificaciones. Primero disolvieron MWNCTs en (H_2SO_4) concentrado y posteriormente añadieron ácido fosfórico (H_3PO_4) y KMnO_4 en agitación a $50\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h. Finalmente, la solución resultante se vertió en agua desionizada con 1 mL de peróxido de hidrogeno (H_2O_2). La mezcla fue filtrada para recuperar el sólido y se efectuaron dos lavados con ácido clorhídrico (HCl) al 10%, acetona y éter etílico, seguido por el calentamiento en un horno con vacío a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. Los nanocompositos de PVA/GNR se fabricaron con un método de mezcla de soluciones y secado para la obtención de películas del material combinado. Los resultados de las caracterizaciones morfológicas y estructurales demostraron la síntesis exitosa de GONR. Por otra parte, observaron que el GONR se esparció de manera uniforme en los nanocompositos de GONR/PVA, causando una mejora en el rendimiento mecánico y una mayor estabilidad térmica del material compuesto.

En 2016 Li *et al.* [16] desarrollaron un método oxidativo de síntesis basado en la exfoliación longitudinal de MWCNTs. Comenzaron con un pretratamiento de nitrato de potasio (KNO_3) y H_2SO_4 a $70\text{ }^\circ\text{C}$, seguido de la oxidación usando KMnO_4 . La novedad de este método fue la reducción de la concentración del ácido fuerte, pasando de 1 mg/mL a 10 mg/mL, haciendo de éste un proceso más verde y escalable. Por lo general, un proceso industrial que utilice grandes cantidades de ácidos fuertes no es rentable debido al alto costo del tratamiento de residuos y el daño que se hace al medio ambiente. Los resultados obtenidos de las caracterizaciones Raman, XPS y XRD, demostraron que el pretratamiento con KNO_3 y H_2SO_4 en los de MWCNTs representa un paso importante en la aceleración de la exfoliación de los nanotubos.

En 2018 Hu *et al.* [17] realizaron un método de un solo paso para la exfoliación de MWCNTs con la ayuda de vapor de alta presión y sin necesidad de agregar algún agente oxidante fuerte como se hace comúnmente en este tipo de procesos usando KMnO_4 o KNO_3 . Las GONR se prepararon mediante una sola etapa de ataque químico de H_2SO_4 , donde los MWCNTs se mezclaron con el ácido diluido a concentraciones diferentes y se colocaron en una autoclave a $200\text{ }^\circ\text{C}$ por 15 h para

lograr las condiciones de presión de vapor necesarias. Como comparación, llevaron a cabo la misma prueba únicamente con nanotubos en agua sin agregar el ácido. Los resultados indicaron que, con el vapor de agua, algunos de los MWCNTs estaban ligeramente exfoliados, pero en su mayoría seguían intactos. Los resultados de utilizar ácido sulfúrico a diferentes concentraciones indican que conforme aumenta la concentración de ácido sulfúrico (mayor oxidación) se incrementa la exfoliación de MWCNTs. Por ejemplo, usando una concentración del 50-55% en vol., las GONR están formado completamente, mientras que cuando se oxida con 60% en vol. o con el ácido concentrado hay un grabado excesivo, produciendo algunas nanosábanas de grafeno anómalas.

1.3 JUSTIFICACIÓN

Los dispositivos electrónicos se han convertido en un medio esencial para el desarrollo de nuestras actividades cotidianas. El desarrollo de dispositivos más potentes y pequeños ha traído consigo la aparición de equipos portátiles. El óxido de grafeno representa una forma especial del carbono que, con base en investigaciones recientes, posee características y propiedades idóneas para muchas aplicaciones como la elaboración de capas de nanocompuestos, sensores, celdas solares y baterías electroquímicas. Por tal motivo, el desarrollo y estudio de este material actualmente es importante para generar conocimiento y avances de frontera en áreas de auge e interés científico y tecnológico. El presente trabajo de investigación presenta un estudio de las propiedades estructurales, ópticas y electrónicas del óxido de grafeno aplicables al almacenamiento de energía, donde los materiales actuales que utilizan los dispositivos electrónicos ya han alcanzado el límite de su capacidad máxima teórica. La caracterización de las propiedades de los materiales de carbono obtenidos en este trabajo es esencial para conocer los fenómenos electrónicos y contribuirá a la posterior aplicación de estos materiales en la fabricación de matrices usadas en electrodos para baterías electroquímicas.

1.4 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar, caracterizar y analizar nanosábanas de óxido de grafeno elaboradas a partir de nanotubos de carbono de pared múltiple que se emplearán como matrices potenciales para electrodos utilizados en baterías electroquímicas.

1.5 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) por la técnica de pirólisis.
- Obtener nanosábanas de óxido de grafeno mediante el método de oxidación química de los MWCNTs previamente sintetizados.
- Reducir químicamente las nanosábanas de óxido de grafeno para la obtención de rGONR.
- Examinar las propiedades estructurales, ópticas y electrónicas de las nanosábanas y nanosábanas reducidas de óxido de grafeno. potenciales matrices para electrodos utilizados en baterías electroquímicas.

1.6 ESTRUCTURA DE LA TESIS

En el capítulo 2 de esta tesis se presenta el marco teórico. Contiene una descripción de los materiales empleados como precursores del GO y GONR, desde el carbono en su estado puro hasta sus diferentes alotropías, haciendo énfasis en los CNTs (SWCNTs y MWCNTs) y en el grafeno para comprender mejor los cambios significativos en las propiedades de cada compuesto cuando pasan de una forma a otra. También incluye una investigación general del GO y las GONR, principal material estudiado en el presente trabajo, analizando algunas de sus propiedades que lo hacen ser interesante y describiendo el método de síntesis relacionado al utilizado en la parte experimental. Además, en este capítulo se redacta una explicación de la aplicación tecnológica de GONR en sistemas de almacenamiento de energía y las repercusiones que conlleva a incorporar este compuesto, especialmente en la fabricación de electrodos para baterías electroquímicas.

El capítulo 3 describe detalladamente cada metodología experimental utilizada para la síntesis de los compuestos, así como los reactivos y equipos empleados en ello. Inicialmente se explica el método de pirolisis mediante N_2 como gas acarreador para la obtención de MWCNTs y enseguida se describe el proceso de lixiviación para su purificación, posteriormente se hace mención del método oxidación química usado en la fabricación del GONR y para finalizar se incluye la técnica de reducción química de GO empleada en esta tesis.

En el capítulo 4 se muestra el análisis de resultados, interpretando los medios gráficos y datos proporcionados por las técnicas de caracterización utilizadas para el análisis de las propiedades estructurales, morfológicas y electrónicas de las GONR y rGONR.

En el último capítulo se expone las conclusiones de los resultados obtenidos en las pruebas experimentales y las caracterizaciones, así como las recomendaciones acerca de los materiales de carbono sintetizados.

CAPÍTULO II

MARCO TEORICO

2.1 EL CARBONO

El carbono posee propiedades físicas y químicas que dependen de su estructura cristalina las cuales le permiten formar una serie muy grande de compuestos. En su forma elemental, el carbono cristalino puro se encuentra en forma de grafito y diamante, es una sustancia inerte y presenta insolubilidad en agua, bases diluidas, ácidos y solventes orgánicos [18].

El carbono es un elemento no metálico que conforma al grupo 14 de la tabla periódica [19], es tetravalente, por lo tanto, tiene cuatro electrones disponibles para formar enlaces covalentes [20]. Es importante para muchas aplicaciones tecnológicas y elaboración de materiales sintéticos consecuencia de unirse a sí mismo con enlaces carbono-carbono y a la gran mayoría de los demás elementos de la tabla periódica.

2.2 FORMAS ALOTRÓPICAS DEL CARBONO

El carbono existe en diferentes formas con estructuras atómicas o moleculares diferentes, conocidas como alótropos que, a pesar de pertenecer al mismo elemento, poseen propiedades físicas diferentes. Por ejemplo, el diamante es el compuesto más duro formado en la naturaleza, es transparente, puede ser un aislante eléctrico y conductor térmico, mientras que el grafito es suave, opaco, buen conductor eléctrico y presenta características para ser un aislante térmico, solo por mencionar algunas características. La **Figura 2.1** resume las diferentes formas en las que se puede encontrar el carbono, es decir, fullerenos, carbón amorfo, lonsdaleita y los nanotubos de carbono, al igual que el diamante y grafito [20].

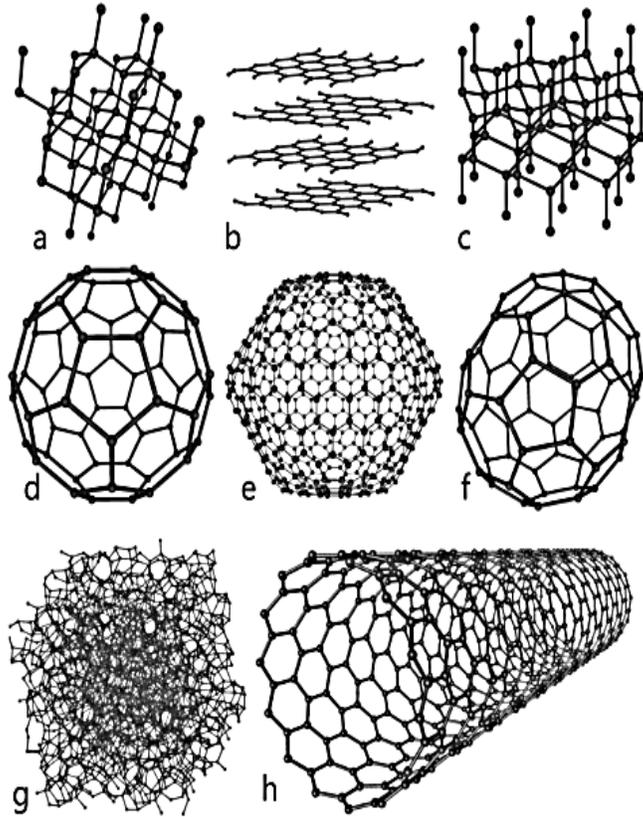


Figura 2.1 Alótropos del carbono: a) diamante, b) grafito, c) lonsdaleita, d-f) fullerenos [C_{60} , C_{540} , C_{70}], g) carbón amorfo, h) nanotubos de carbono. [20].

En la **Tabla 2.1** [21] se muestran algunas características de las alotropías del carbono y sus aplicaciones, donde se puede evidenciar el impacto de cada una de las propiedades por el arreglo de átomos en las diferentes estructuras que componen a cada una de las formas alotrópicas del carbono observadas en la figura anterior.

Tabla 2.1 Alótropos de carbono, disponibilidad, propiedades y aplicaciones seleccionadas [21].

SUSTANCIA	DISPONIBILIDAD	PROPIEDADES	APLICACIONES
Diamante	Producción natural, producción artificial bien establecida; comercialmente disponible.	Dureza, band gap ancha, conductividad térmica.	Abrasivos, joyas.
Grafito	Producción natural, producción artificial bien establecida; comercialmente disponible.	Conductividad electrónica anisotrópica, lubricidad.	Lubricantes, componentes de electrodo para baterías electroquímicas.
Fullerenos (especialmente C₆₀)	Síntesis a gran escala de laboratorio, producción industrial en etapas de desarrollo; comercialmente disponible.	Propiedades electrónicas y ópticas, potencial de alta dureza en compuestos, superconductores al dopaje.	Células solares híbridas, nanoelectrónica, farmacia (en general: derivados).
Nanotubos	Síntesis a escala de laboratorio, control estructural y purificación aún en desarrollo; comercialmente disponible.	Propiedades electrónicas, alta resistencia.	Refuerzo estructural, nanoelectrónica, farmacia.
Grafeno	Síntesis a escala de laboratorio.	Propiedades electrónicas únicas.	Nanoelectrónica.
Carbonos amorfos	Síntesis a gran escala industrial, disponible comercialmente.	Área de superficie alta (~500–3000 m ² g ⁻¹).	Adsorbentes, catálisis, electrodos en baterías.
Lonsdaleita	Producto de las presiones en erupciones volcánicas, choque de meteoritos contra la tierra.	Dureza y transparencia	Bajo investigación.

2.2.1 Alótropos sintéticos

Durante varios años el diamante y grafito fueron los únicos alótropos conocidos, hasta la llegada de los fullerenos en 1985, observados por primera vez por Kroto *et al.* [22]. A partir de este descubrimiento inició la era de los alótropos de carbono sintéticos. Los nanotubos de carbono, fullerenos y principalmente el grafeno son la clase más investigada debido a su amplio campo de aplicación y sus prometedoras propiedades. A pesar de esto, producirlos en masa y controlar la calidad de estos compuestos sigue siendo difícil, las posibilidades de la existencia de otros alótropos de carbono con propiedades extraordinarias siguen siendo un tema de investigación en la actualidad **Figura 2.2** [23].

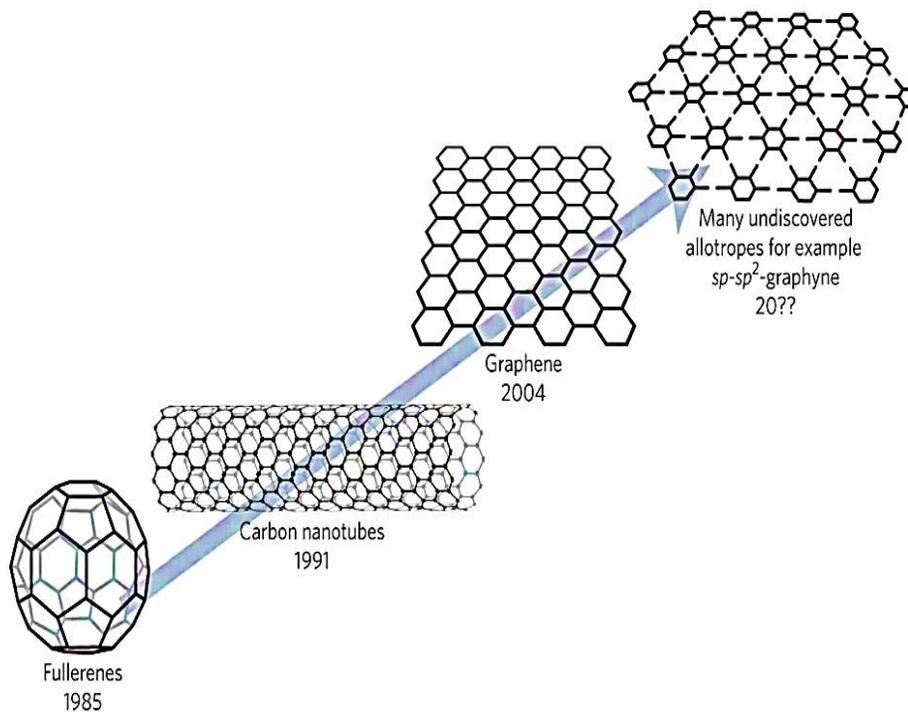


Figura 2.2 Alótropos del carbono sintéticos. [23].

2.2.1.1 Nanotubos de carbono (CNTs)

Los nanotubos de carbono representan uno de los materiales con mayor objeto de estudio en investigaciones recientes, especialmente por sus aplicaciones en áreas como la ciencia de materiales, electrónica y nanotecnología. Los nanotubos están formados por moléculas de carbono unidas de forma cilíndrica que, al igual que el grafito están compuestos de capas de grafeno, solo que en este caso la sábana de grafeno se encuentra enrollada sobre si misma de tal manera que se forma una especie de tubo.

2.2.1.1.1 Clasificación de los nanotubos de carbono

Como lo muestra la **Figura 2.3**, dependiendo del número capas concéntricas, se da lugar a dos tipos de CNTs: los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs por sus siglas en inglés) y los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) [24]. Estas alotropías del carbono fueron descubiertas por Sumio Iijima en 1991 [24,25] de manera accidental debido a que inicialmente se creyó que se trataba de un fullereno.

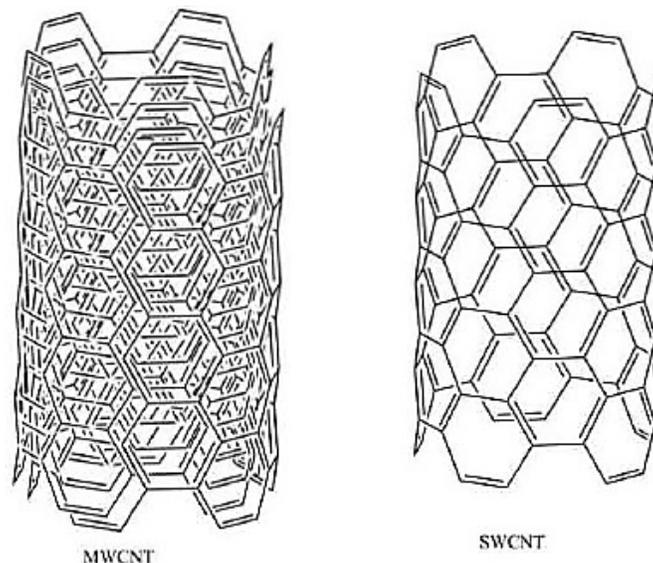


Figura 2.3 Esquema de la estructura de Nanotubos de pared múltiple (MWCNTs) y pared simple (SWCNTs) [24].

Los SWCNTs son estructuras cilíndricas compuestas por una sola capa de grafeno bidimensional enrollada **Figura 2.4** y su obtención es más difícil debido al número de capas que se necesitan para su formación **[26]**.

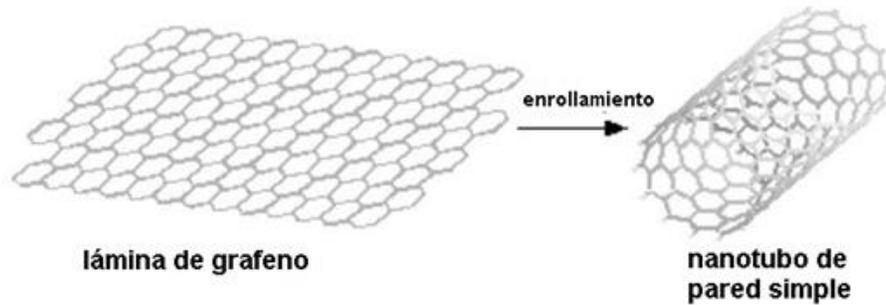


Figura 2.4 Formación de un nanotubo de carbón de pared simple (SWCNTs) **[26]**.

Por el contrario, los MWCNTs están formados por varias capas concéntricas de grafeno que forman un cilindro, como se puede observar en la **Figura 2.5**, entre cada capa existe una separación a escala nanométrica aproximadamente parecida a la que se presenta entre las capas que integran al grafito **[26]**.

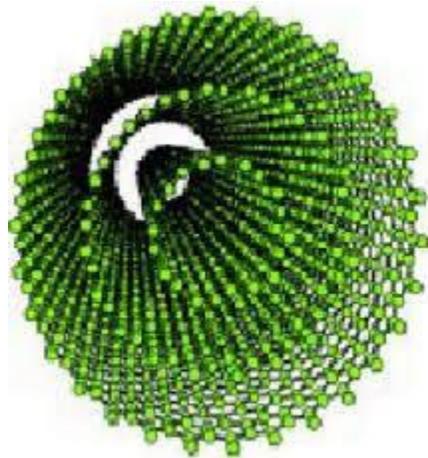


Figura 2.5 Vista interior de un MWCNTs donde se aprecian las capas concéntricas **[26]**.

2.2.1.2 Grafeno

Grafeno es el nombre que se le da a una capa única de átomos de carbono que forma una red hexagonal bidimensional (2D) y que a su vez es el componente del cual están hechos los materiales grafíticos como lo son los fullerenos (0D), CNTs (1D) y el grafito (3D) **Figura 2.6**. Para poner en contexto, en 1 mm de grafito existen aproximadamente 3 millones de capas de grafeno. El grafeno se considera como el material más duro (superando al diamante) el cual, además, es más elástico que el caucho, más resistente que el acero y con un peso menor que el del aluminio [27].

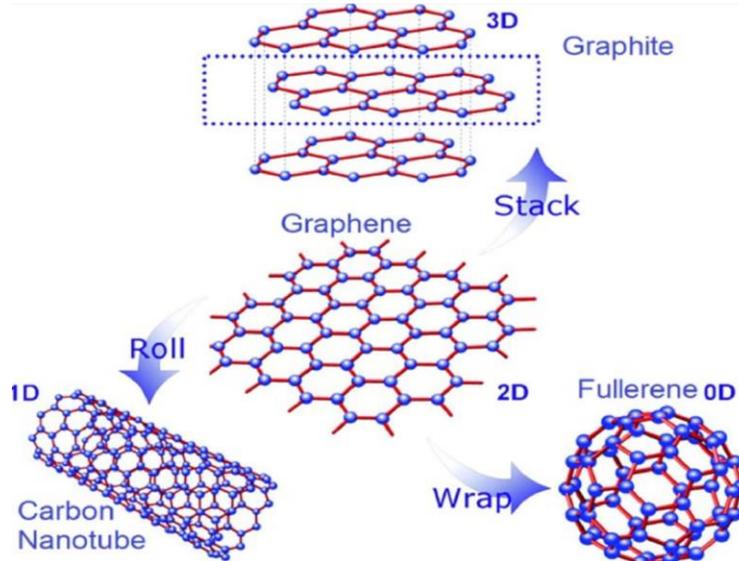


Figura 2.6 Grafeno, material que compone al grafito 3D, fullereno 0D y CNTs 1D [28].

2.2.1.2.1 Propiedades del grafeno

La combinación única de las propiedades del grafeno lo ha posicionado como uno de los nanomateriales más prometedores en una amplia gama de aplicaciones. El grafeno tiene características como la de ser un excelente conductor de calor y electricidad, conductividad eléctrica similar a la del cobre, densidad hasta 4 veces menor que el cobre, ser ópticamente transparente, poseer una alta área superficial

y ser el compuesto más delgado, flexible y resistente conocido. [28]. En la **Tabla 2.2** se muestran algunas propiedades particulares del grafeno con sus valores correspondientes.

Tabla 2.2 Propiedades destacadas del grafeno [28].

Propiedad	Detalles
Transparencia óptica	97.7 %
Movilidad de electrones	$200,000 \text{ cm}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$
Conductividad térmica	$5000 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
Área superficial específica	$2630 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$
Fuerza de ruptura	42 Nm^{-1}
Módulos elásticos	0.25 TPa

2.2.1.2.2 Propiedades mecánicas.

El grafeno presenta una gran rigidez, tenacidad y resistencia hacen que sea un material bueno por sí solo, pero además se puede combinar con otros compuestos para reforzarlos y crear materiales híbridos funcionales. Las propiedades mecánicas son causadas por la estabilidad de los enlaces que forman la red hexagonal y oponen una gran resistencia a la deformación en el plano 2D [29].

2.2.1.2.3 Propiedades electrónicas.

El grafeno ha demostrado tener un gran potencial de uso dentro del área de la electrónica y almacenamiento de energía ya que se comporta como un material conductor a causa de la disposición de los átomos que integran su estructura, permitiendo a los electrones moverse libremente [30]. Sin embargo, debido a que el grafeno posee una brecha de banda muy pequeña (por su carácter metálico), su aplicación en la electrónica digital, v.gr. transistores de efecto campo, es limitada [31].

2.3 NANOSÁBANAS DE OXIDO DE GRAFENO (GONR)

El GO es la forma oxidada del grafeno, dado contiene grupos funcionales oxigenados unidos a los átomos de carbono. Una de las nanoestructuras que

pertenecen a la familia del GO son las GONR, que derivan su nombre de la semejanza que tienen con una sábana. Estos nanomateriales son producidos mediante la oxidación química y exfoliación de compuestos como el grafito y los CNTs. Las GONR tienen la misma estructura del grafeno, pero contienen varios grupos funcionales oxigenados de manera intercalada [32]. No existe un modelo estructural inequívoco para este material ya que su forma depende del grado de oxidación, a veces con más o menos grupos oxigenados y en diferentes posiciones cada uno. Como se muestra en la **Figura 2.7**, generalmente se describen como una lámina 2D conformada por átomos de carbono unidos con grupos hidroxilo y oxígeno [33].

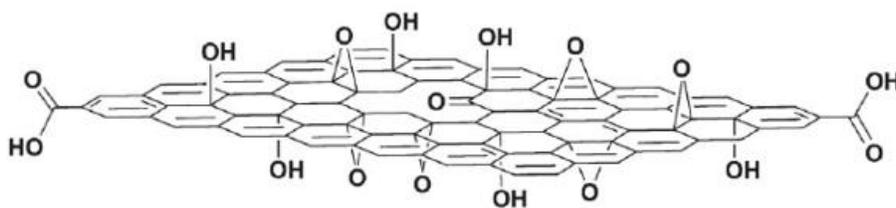


Figura 2.7 Modelo general del óxido de grafeno [33].

2.3.1 Características de las GONR

A pesar de poseer características morfológicas similares al grafeno, el hecho de que las GONR están compuestas de grupos oxigenados en su estructura les confiere un carácter hidrofílico, permitiéndoles dispersarse fácilmente en agua y solventes orgánicos formando coloides estables. Esta característica no la posee el grafeno, razón por la que es difícil realizar mezclas o síntesis que requieran de su dispersión en fases líquidas. Gracias a esta procesabilidad, las GONR pueden ser fácilmente mezcladas con polímeros u otros materiales para formar composites, así como la deposición homogénea en muchos sustratos y presentan un área superficial grande. Sin embargo, el exceso de oxígeno lo hace un aislante eléctrico careciendo de la conductividad que caracteriza al grafeno [32]. Afortunadamente, a partir de las GONR es posible obtener grafeno por medio de un procedimiento de reducción química que elimina el oxígeno, dando como resultado GONR reducido (rGONR).

Este método muestra un enorme potencial para aplicaciones en el sector industrial, ya que es escalable, tiene buena costo-beneficio y un alto volumen de producción [32].

2.3.2 Métodos químicos para la fabricación de GONR

A pesar de la existencia de varios métodos para la obtención de las GONR, los métodos químicos posibilitan la producción en grandes cantidades con un alto grado de control en su tamaño de partícula. En estos procesos los precursores grafiticos experimentan reacciones químicas produciendo nanosábanas en soluciones dispersas y mediante un método de separación se consigue un polvo oscuro como producto final. Al igual que el grafito, los MWCNTs son uno de los precursores más empleados para la fabricación del GONR, los cuales son dispersados en una solución con agentes químicos específicos encargados de la exfoliación de las paredes del nanotubo como se observa en la **Figura 2.8** [34].

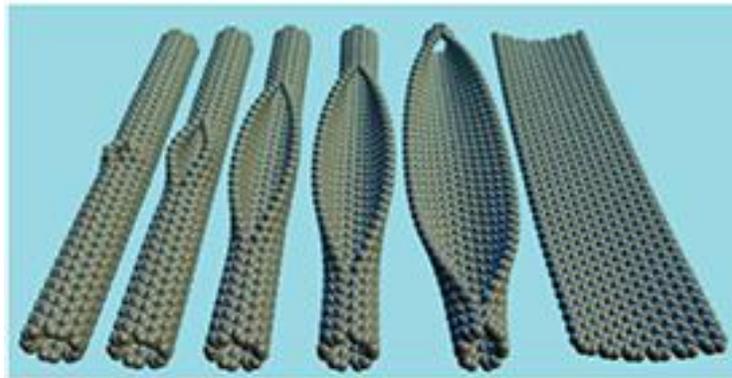


Figura 2.8 Proceso de exfoliación de CNTs en GONR por agentes químicos [34].

2.3.3 Métodos químicos para la reducción de GONR

La estrategia de obtención de rGO utilizando métodos químicos conlleva una manipulación y procesamiento de materiales de manera adecuada, facilitando la generación del compuesto deseado y propiciando una mayor cantidad obtenida de producto. Partiendo de GONR funcionalizado es posible conseguir una reducción

química, controlando parámetros como la cantidad de oxígeno, las condiciones de reducción, el tiempo y la temperatura. El rGO, considerado grafeno funcionalizado, se utiliza ampliamente como alternativas al grafeno en muchas aplicaciones, debido a su mayor solubilidad [35].

2.4 DISPOSITIVOS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Como se mencionó anteriormente, dado que tanto el GO como las GONR o rGONR, tienen la capacidad de combinarse con otros compuestos (óxidos metálicos y de transición) para formar materiales híbridos, es posible utilizarlos como electrodos en baterías electroquímicas. La combinación de GONR o rGONR con materiales usados en la generación de energía ha permitido el aumento de las capacidades de almacenamiento en comparación a si se usa solo el material sin mezclarlo con GONR o rGONR, puesto que se tiene un porcentaje mayor de conductividad y se libera de una manera eficiente el esfuerzo mecánico producido por la interacción del nanocomposito con los iones de litio o sodio.

2.4.1 Baterías electroquímicas.

Las baterías de ion-Li dominan el mercado mundial de la electrónica móvil ofreciendo una mayor densidad de corriente. En la **Figura 2.9** se observa el esquema de una batería de iones de litio. En este tipo de baterías, se utiliza grafito para fabricar el ánodo [36]. El funcionamiento de una batería de ion-Li se puede describir brevemente como sigue: durante la descarga los iones de Li se desplazan desde el ánodo hacia el cátodo a través un electrolito conductor de iones produciendo que los electrones se muevan en el mismo sentido por medio de un circuito externo produciendo electricidad; mientras que durante la carga el movimiento de los iones de Li y electrones es en sentido contrario.

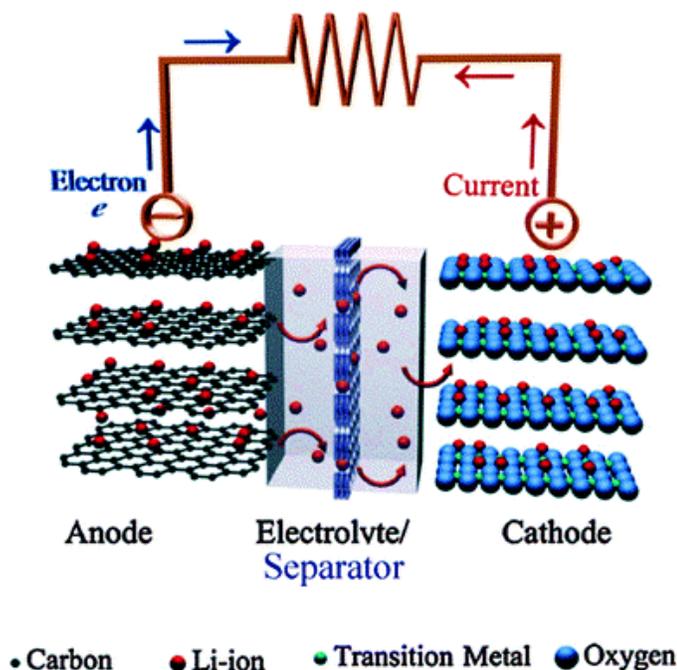


Figura 2.9 Diagrama esquemático de una batería típica de iones de litio donde se utiliza grafito como ánodo y $LiCoO_2$ como cátodo [36].

La incorporación de óxido de grafeno a los materiales utilizados actualmente para la elaboración de electrodos usados en sistemas de almacenamiento, mejoran la velocidad de carga y aumenta la capacidad de energética. También se ha determinado una reducción muy significativa en la formación de dendritas, nombre que se le da a los filamentos formados sobre los electrodos y que pueden atravesar la barrera de separación entre el ánodo y cátodo de la batería causando un corto circuito, sobrecalentamientos e incendios, resolviendo así por ejemplo el problema presente en las baterías de litio metálico [37].

El GO ha sido aplicado como material para electrodos positivos o negativos en varios tipos de baterías: flujo redox, metal-aire, litio-azufre, litio metálico y principalmente en baterías de ion-Li [38]. Durante el funcionamiento normal de la batería (ciclos de carga y descarga), la interacción de los iones metálicos con la estructura del electrodo es constante, causando que ocurran los procesos propios de una batería electroquímica denominados: oxidación y reducción. La flexibilidad

del GO hace que no se deforme y soporte el cambio de volumen continuo del electrodo sin destruirse, aumentando la vida útil, la capacidad de carga y almacenamiento de la batería electroquímica.

Actualmente el desarrollo de nuevos materiales para electrodos es impulsado por la demanda de más sistemas duraderos y una alta densidad de energía. Los nanomateriales a partir del grafeno son investigados y considerados como una alternativa al grafito en la elaboración del ánodo, dado que es mejor conductor eléctrico, tiene mayor estabilidad química y una mayor área superficial, mejorando la capacidad iónica y electrónica.

Otras ventajas prometedoras que presenta el GO aplicadas a la fabricación de nanocompositos para ánodos es evitar la segregación de nanopartículas, logrando un buen rendimiento, alta capacidad, reducción de la cantidad de material utilizado y flexibilidad durante los ciclos de carga y descarga. Teniendo en cuenta lo anterior se ha demostrado que las baterías de ion-Li han aumentado su capacidad de almacenamiento, sin embargo, esto solo se ha conseguido combinando materiales con grafeno mediante el proceso de dopado con GO, los estudios actuales indican que el grafeno puro como material de electrodo presenta inconvenientes [39].

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 REACTIVOS

- Nitrógeno (N_2 , pureza: 99.998%, marca INFRA).
- Ferroceno ($C_{10}H_{10}Fe$, concentración: 98%, marca Sigma-Aldrich).
- Benceno (C_6H_6 , concentración: 99.9%, marca Sigma-Aldrich).
- Ácido nítrico (HNO_3 , concentración: 70%, marca Sigma-Aldrich).
- Agua desionizada (H_2O DI., 18.2 M Ω .cm @ 25 °C).
- Etanol (C_2H_5OH , 94.9 a 96° GL, marca Hycel).
- Aceite mineral.
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4 , concentrado, marca J.B. Baker).
- Ácido fosfórico (H_3PO_4 , concentración 85.1%, marca Fermont).
- Permanganato de potasio ($KMnO_4$, concentración 99.6 %, marca Fermont).
- Agua destilada (H_2O Dest., 3.1 M Ω .cm @ 25 °C).
- Peróxido de hidrogeno (H_2O_2 , concentración 30%, marca Fermont).
- Ácido clorhídrico (HCl , concentración 37.2%, marca Fermont).
- Éter etílico ($(C_2H_5)_2$, concentración 99%, marca Sigma-Aldrich).
- Dimetilformamida ($HCON(CH_3)_2$, concentración 99.8%, marca Sigma-Aldrich).

3.2 MATERIALES Y EQUIPOS

- Vasos de precipitado (Vol. 80 y 250 mL).
- Probeta graduada (Vol. 50 mL).
- Dos mangueras de látex.
- Nebulizador (Vol. 6 mL).
- Soporte universal.
- Dos pinzas.
- Espátula.

- Charola de pesado.
- Agitador magnético.
- Cinta teflón.
- Cinchos.
- Codo de tubería (90°, CPVC, 1´´).
- Jeringas (Vol. 5 ml).
- Tubo de cuarzo (Di 1 cm, longitud 50 cm).
- Matraz de bola (Vol. 250 mL).
- Matraz Kitasato (Vol. 1 L).
- Embudo de filtrado (Vol. 250 mL).
- Tapa de embudo.
- Cabezal de filtro de núcleo de arena.
- Membrana de filtro (material: PVDF, Tamaño de poro: 0.22 µm).
- Recipiente de aluminio.
- Frasco de vidrio con tapadera.
- Condensador.
- Flujómetro (caudal máx. 65 mL/min, marca Cole palmer).
- Balanza analítica (Max. 85 g, d= 0.0001 g, marca Ohaus corporation, modelo PA84).
- Parrilla de calentamiento con agitación (marca Corning).
- Horno tubular (120 V, marca Thermo Scientific, modelo F21125).
- Bomba de vacío (Max. Presión: 4.08 bar o 60 psi, marca GAST, modelo DOA-F70A-AA).
- Horno con vacío (marca Vacuum Drying Oven, modelo DZF-6030A)
- Micropipeta (Capacidad 100-1000 µL, marca Brand, modelo 06M14004).
- Baño ultrasónico (marca Cole-Parmer, modelo 08892-21).
- Difractómetro Rigaku (D / MAX 2200) con radiación Cu K α .
- Microscopio electrónico de barrido por emisión de campo Hitachi S5500 (FESEM) equipado con un analizador Bruker Quantax EDAX.

- Microscopio WiTec Alpha 300 equipado con un láser de excitación de 532 nm.
- Espectrofotómetro Shimadzu UV-Vis-NIR (UV-3101PC).

3.3 SÍNTESIS DE MWCNTS MEDIANTE EL MÉTODO DE SPRAY PYROLYSIS UTILIZANDO NITRÓGENO N₂ COMO GAS ACARREADOR

La síntesis de nanotubos de carbono es esencial para esta investigación debido a que posteriormente fue el precursor para la obtención del óxido de grafeno. El método de pirólisis se enfoca en la descomposición química de materia orgánica a excepción de metales y vidrios, causado por el calentamiento a altas temperaturas de un material en una atmosfera libre de oxígeno donde se llevan a cabo una serie de reacciones químicas y procesos de transferencia de materia y calor. La recuperación de carbono como residuo es un caso de pirólisis extrema denominado carbonización [40].

Para la elaboración los MWCNTs se preparó inicialmente una solución precursora, diluyendo 1.92 g de C₁₀H₁₀Fe en 50 mL de C₆H₆ mediante agitación magnética por 20 min. Posteriormente se llevó a cabo el ensamble del sistema empleado para el método de pirólisis, colocando un tubo de cuarzo dentro del horno tubular y dejando un lado expuesto para hacer una conexión directa con un codo hidráulico unido a un nebulizador, enseguida se realizaron las conexiones pertinentes entre el nebulizador, el flujometro y el cilindro con el gas de arrastre (N₂) como puede observarse en la **Figura 3.1**. Es importante asegurar cada conexión para evitar cualquier tipo de fuga. Al término de la instalación del sistema, el horno fue encendido y se abrió la llave del tanque de N₂ dejando pasar un flujo de 8 mL/min el cual se mantendría constante hasta la finalización del proceso. Cuando la temperatura alcanzó los 800 °C, se comenzó a agregar la solución precursora midiendo en una jeringa 6 mL y vaciándola en el nebulizador, la temperatura se fijó en el intervalo de 800 a 850 °C debido a las características del horno utilizado. Se continuó agregando 6 mL de solución cada que vez que se vaciaba el nebulizador, y una vez consumida totalmente, se apagó el horno y se detuvo el flujo de gas. Para recuperar el producto fue necesario dejar enfriar el tubo de cuarzo que lo contenía

durante 24 h y finalmente se recogió raspándolo de las paredes interiores con una espátula.



Figura 3.1 Conexiones del sistema para la pirolisis.

3.4 LIXIVIACIÓN Y FUNCIONALIZACIÓN QUÍMICA DE LOS MWCNTs

El producto de la síntesis anterior fue recuperado en forma de polvo color negro, a pesar de que las estructuras ya se han formado en este paso, se ha demostrado que parte del hierro proveniente del $C_{10}H_{10}Fe$ queda depositado en el producto como residuo, por lo tanto, es necesario removerlo. La lixiviación es un proceso de lavado de un sólido pulverizada para extraer las partes solubles y separarlas [41]. La funcionalización de los CNTs es causada por la oxidación química del material al combinarse con algún ácido fuerte, logrando agregar diversos grupos funcionales como ácidos carboxílicos, aminas y amidas en las paredes exteriores de la estructura cilíndrica. La funcionalización trae consigo modificaciones en las

propiedades físicas de la superficie del nanotubo, aumentando su solubilidad y dispersión en solventes, características necesarias para la síntesis posterior [42].

Para comenzar, se pesaron 500 mg de MWCNTs y se colocaron en un matraz de bola, posteriormente se agregaron 150 mL de HNO_3 . El matraz fue colocado dentro de un recipiente de aluminio que contenía aceite mineral y se conectó a un sistema de condensación **Figura 3.2**. Enseguida, se calentó la mezcla a 70 °C durante 18 h, durante ese tiempo se aplicó agitación magnética. Al terminar el periodo de calentamiento se dejó enfriar la solución, y se procedió a filtrarla para recuperar el producto usando el sistema de filtrado mostrado en la **Figura 3.3**, cuando se terminó toda la solución se continuó agregando abundante agua desionizada y etanol para llevar a cabo un lavado del producto y remover el ácido o algún otro residuo que lo contaminara. Para finalizar el procedimiento, los MWCNTs purificados fueron llevados a un horno para ser secados con una temperatura de 80 °C y dentro de un vacío de 0.045 MPa, por un periodo de 20 h.

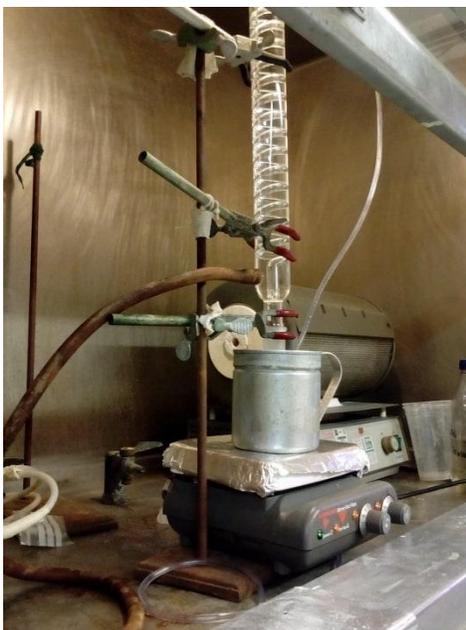


Figura 3.2 Sistema de condensación y calentamiento para la lixiviación de MWCNTs no purificados.



Figura 3.3 Sistema de filtrado para la recuperación de los MWCNTs purificados.

3.5 SÍNTESIS DE GONR.

El GONR se obtuvo siguiendo el método de oxidación química de los MWCNTs. Para comenzar con la síntesis del GONR, se pesaron 100 mg de MWCNTs purificados y se combinaron con 20 mL de H_2SO_4 , la mezcla resultante fue colocada en un baño ultrasónico por 2 h para logra una dispersión total de las partículas del solido en el solvente. Posteriormente se le añadieron 2 mL de H_3PO_4 , dispersando con agitación magnética durante 1 h. Al finalizar el tiempo de agitación, se agregaron 600 mg de $KMnO_4$ dividido en 5 porciones de 120 mg cada una durante un lapso de 45 min (cada 9 min se añadió una porción) sin detener la agitación.

Siguiendo con el procedimiento, el vaso de precipitado que contenía la mezcla fue colocado dentro de un recipiente metálico con aceite mineral. Enseguida, se calentó y agitó sobre la parrilla de calentamiento a una temperatura de 50 °C por 2.5 h. En

otro vaso de precipitado, se preparó una solución de 50 mL de agua desionizada (H₂O DI), 50 mL de agua destilada y 1 mL de H₂O₂. A continuación, se adicionó lentamente la mezcla calentada anteriormente. Después, se dejó enfriar y se procedió a filtrar para recuperar la fase sólida usando el sistema de filtrado con vacío compuesto por una membrana PVDF. El producto del filtrado fue secado a 80 °C y con un vacío de 0.045 MPa dentro del horno durante 16 h.

El compuesto obtenido fue mezclado con 60 mL de agua desionizada y colocado en baño ultrasónico por 30 min- Luego se agregaron lentamente 30 mL de HCl, se dejó enfriar y se recobró el sólido mediante el sistema de filtrado. Cuando se terminó toda la mezcla, se continuó agregando abundante agua desionizada y etanol para llevar a cabo un lavado del producto removiendo residuos contaminantes. El material recuperado fue secado en el horno a 80 °C y con un vacío de 0.045 MPa por 1 h. Una vez concluido el periodo de secado, se sacó del horno (en forma de oblea casi completa) y se colocó en un recipiente agregándole inmediatamente 20 mL de (C₂H₅)₂ dejándolo en reposo por 10 min. Para concluir el proceso, el GONR fue llevado al horno para ser secado con una temperatura de 80 °C y dentro de un vacío de 0.045 MPa por un periodo de 20 h.

3.6 REDUCCIÓN DE GONR.

La producción de óxido de grafeno reducido se ejecutó empleando un método de tratamiento hidrotermal de las GONR, teniendo en cuenta una relación de 3 mg de GO por 1 ml de H₂O DI. Para comenzar se pesaron 60 mg de GONR y se adicionó a estos 20 mL de H₂O DI. A continuación, se colocaron en un baño ultrasónico durante 2 h para obtener una dispersión adecuada de la parte sólida en el solvente. Al terminar con el paso anterior se llevó la muestra a una autoclave y se colocó en un horno para su calentamiento a 200 °C con una duración de 10 h- Para concluir con el procedimiento se dejó enfriar la muestra y enseguida se comenzó a filtrar para la recuperación del producto usando el sistema de filtrado con vacío compuesto por una membrana PVDF. El producto del filtrado fue secado a 80 °C y con un vacío de 0.045 MPa dentro del horno durante 16 h.

3.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Las caracterizaciones de los materiales carbonosos obtenidos se realizaron para conocer propiedades morfológicas, estructurales ópticas y electrónicas.

- Morfología.

La evaluación de las diferentes características morfológicas de los MWCNTs, GONR y rGONR, tales como forma, diámetro y longitud, se llevó a cabo mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (FESEM) Hitachi S5500 (FESEM). Para estas mediciones se utilizaron los polvos obtenidos al final de los procesos descritos anteriormente.

- Estructura cristalina.

La caracterización de la estructura cristalina de los MWCNTs, GONR y rGONR se realizó por medio de la técnica de difracción de rayos X (XRD) usando un difractómetro de marca Rigaku (D / MAX 2200) con radiación Cu K α 1. Los polvos fueron analizados por la técnica Bragg-Brentano ($2\theta/\theta$) en un intervalo de medición de 0.5-80°. Adicionalmente, los polvos de los diferentes materiales de carbono también fueron caracterizados por espectroscopia Raman para el estudio de su composición, especialmente la relación entre los picos de grafitización (G) y defectos (D), usando un microscopio confocal Raman Witec Alpha 300.

- Espectroscopía de UV-Vis.

El espectro de absorción se midió usando un espectrofotómetro Shimadzu 3101-UV/VIS dentro del intervalo 200-800 nm. Para estas mediciones, los polvos fueron disueltos en dimetilformamida con una concentración de 1 mg/mL y depositados en forma de películas sobre sustrato de vidrios de cuarzo por la técnica de spin-coating.

- Conductividad eléctrica.

La conductividad eléctrica de las películas de GONR y rGONR depositadas sobre cuarzo, se encontró con mediciones de curvas $J-V$ realizadas en un potencióstato VMP-300 de la marca Biologic.

- Voltamperometría cíclica (CV).

Para encontrar el LUMO de los materiales sintetizados, se depositaron películas con la misma concentración y técnica de depósito sobre vidrio conductor de óxido de estaño dopado con flúor (FTO). Estas películas se caracterizaron mediante la técnica CV usando un potenciostato VMP-300 de la marca Biologic y una configuración de tres electrodos.

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

4.1.1 MWCNTs

La **Figura 4.1** muestra una micrografía de FESEM de los polvos de MWCNTs después de llevar a cabo la síntesis por el método de spray pirólisis seguido de la lixiviación y funcionalización química descritos en el capítulo 3. Con base esta micrografía, se observan estructuras 1D en foma de MWCNTs bien definidos con un diámetro promedio de 140 nm. Además, se encontró una longitud promedio aproximada con valor de 3.87 μm . Caracterizaciones previas realizadas por el grupo de trabajo siguiendo las mismas condiciones de síntesis y publicadas en Ramirez *et al.* [43], demostraron que los nanotubos son de pared múltiple.

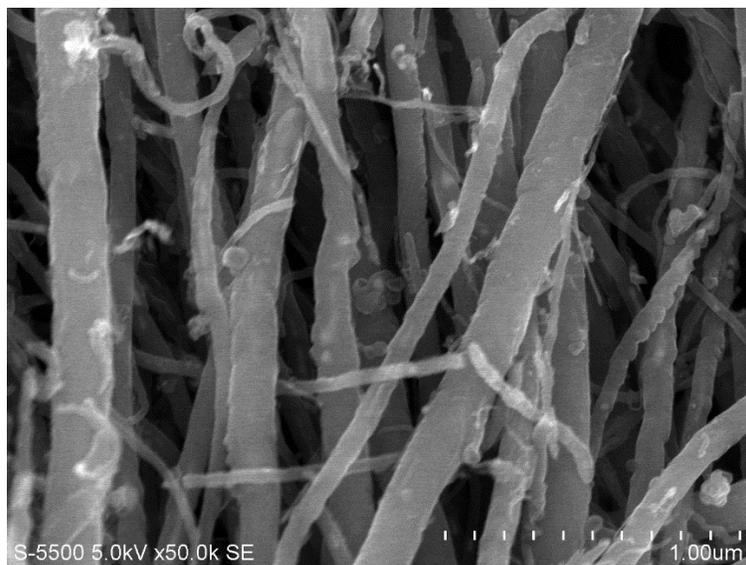


Figura 4.1 Micrografía de FESEM de MWCNTs.

4.1.2 GONR

Después de realizado el método de oxidación química de MWCNTs, en la micrografía FESEM de los polvos obtenidos presentada en la **Figura 4.2** se puede apreciar la formación efectiva de estructuras 2D en escala nanométrica (nanosábanas de óxido de grafeno). En la imagen se ve claramente que las nanoestructuras 1D **Figura 4.1**, han sufrido un cambio significativo de su arquitectura hacia una estructura 2D por el proceso de oxidación química de los enlaces de carbono que conforman su estructura con los iones permanganatos [44]. Por otro lado, la forma ondulada que exhiben las GONR es debida a la presencia de grupos oxigenados que originan una deformación en la cadena vertebral de las GONR [44].

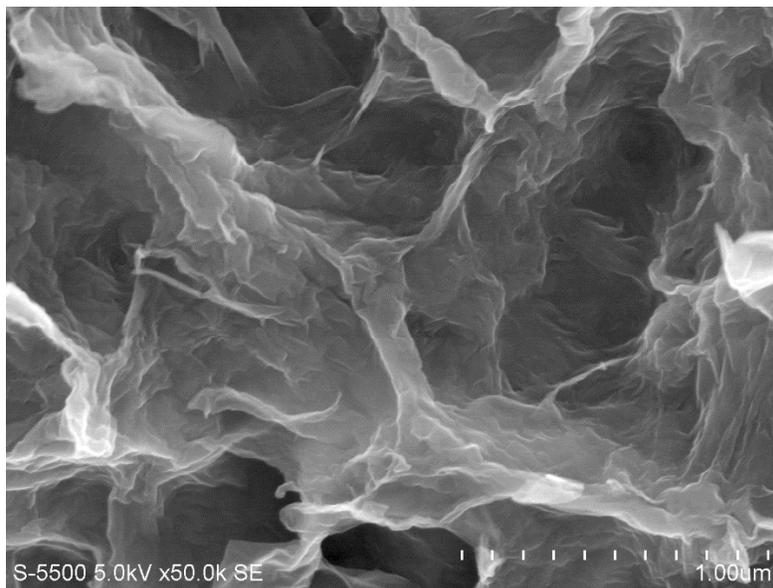


Figura 4.2 Micrografía de FESEM de las GONR obtenidas mediante oxidación química de MWCNTs.

4.1.3 rGONR

La **Figura 4.3** muestra una micrografía de FESEM de la estructura morfológica del óxido de grafeno reducido por el método hidrotérmal. Es posible observar que ya no hay presencia de pliegues y arrugas visibles en las GONR **Figura 4.2**, debido a la remoción de grupos oxigenados en la superficie de las sábanas. Lo anterior indica que se logró remover de manera efectiva una gran cantidad de oxígeno de las nanosábanas de grafeno y sintetizar adecuadamente el rGO [45].

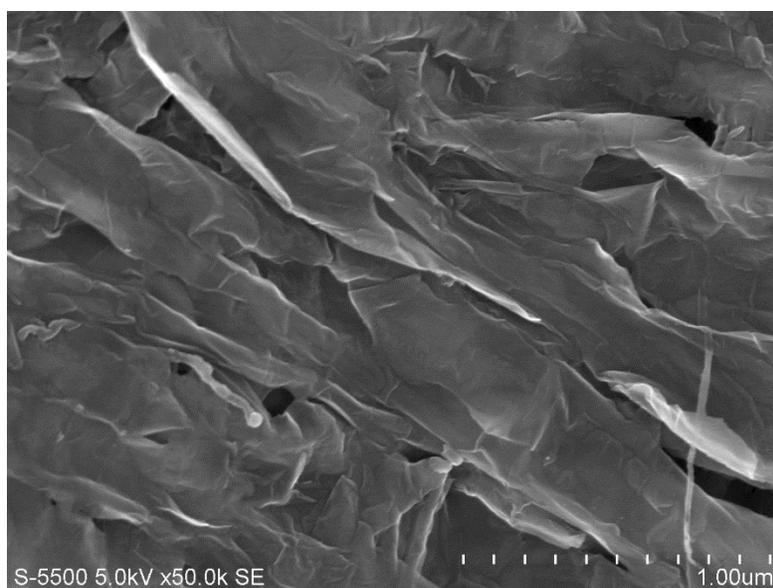


Figura 4.3 Micrografía de FESEM de las rGONR obtenidos mediante la reducción hidrotérmal.

4.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

4.2.1 MWCNT

Los polvos obtenidos de la síntesis y purificación de MWCNTs fueron analizados en un difractómetro Rigaku (D / MAX 2200) con radiación Cu K α . La **Figura 4.4** muestra el patrón de XRD del compuesto examinado, se observa el pico de difracción a 26° que corresponde al plano (002) característico del carbono, especialmente

confirmando la presencia de MWCNTs de acuerdo al patrón de difracción número 41-1487. Lo anterior indica que el material contiene en su composición química carbono en forma de estructura hexagonal entrelazada para la formación del nanotubo [46].

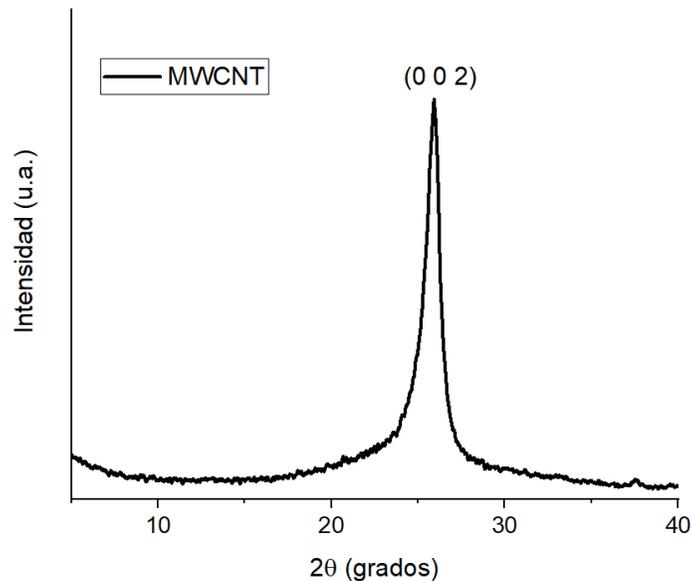


Figura 4.4 Patrón de XRD de MWCNTs.

La **Figura 4.5** muestra el espectro obtenido mediante la caracterización por microscopia Raman, técnica utilizada para el estudio de la composición química del material. En la imagen se visualizan dos picos característicos de los MWCNTs a 1355 cm^{-1} (banda D) y 1600 cm^{-1} (banda G) comprobando la correcta formación del compuesto requerido. La banda D es atribuida al grado de defectos presentes en el material provenientes de otros compuestos incorporados en él, mientras que el pico G indica el grado de grafitización representando la estructura cristalina de los nanotubos. Al comparar la razón entre sus intensidades relativas (I_D/I_G) se observa claramente una mayor magnitud por parte del pico G con respecto al pico D ($I_D/I_G = 0.71$) lo que significa una presencia mayor de estructuras gráficas de carbono (MWCNTs) con una relación baja de defectos entre sus capas.

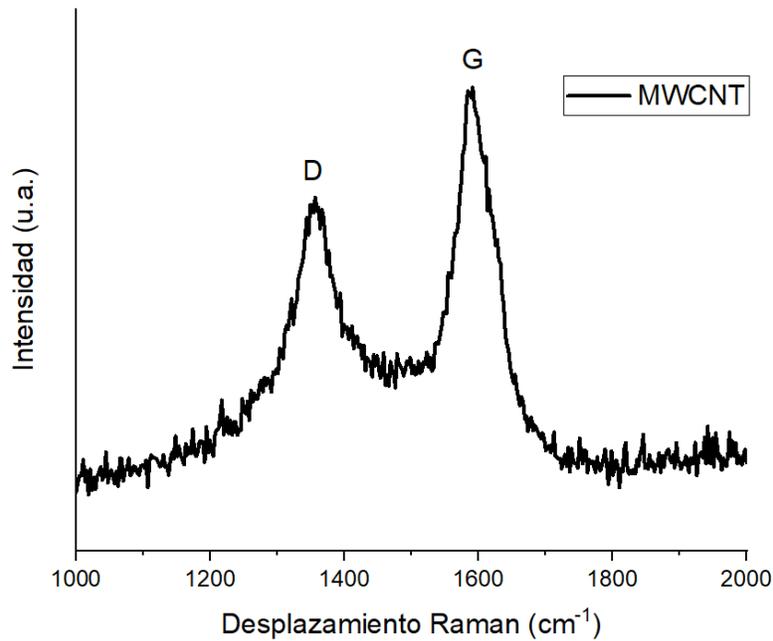


Figura 4.5 Espectro Raman de MWCNTs.

4.2.2 GONR

La estructura química del polvo obtenido de la síntesis de GONR mediante el método de oxidación química fue llevada a cabo por XRD. En la **Figura 4.6** presenta el patrón de difracción del óxido de grafeno, en él es posible observar un pico de difracción a 10° correspondiente al plano cristalográfico (001), comprobando la formación del GONR de acuerdo con la base de datos incluidos en los patrones de difracción. De acuerdo con esta imagen es posible apreciar un corrimiento en el pico disminuyendo su valor en comparación al de los nanotubos, denotando un cambio estructural.

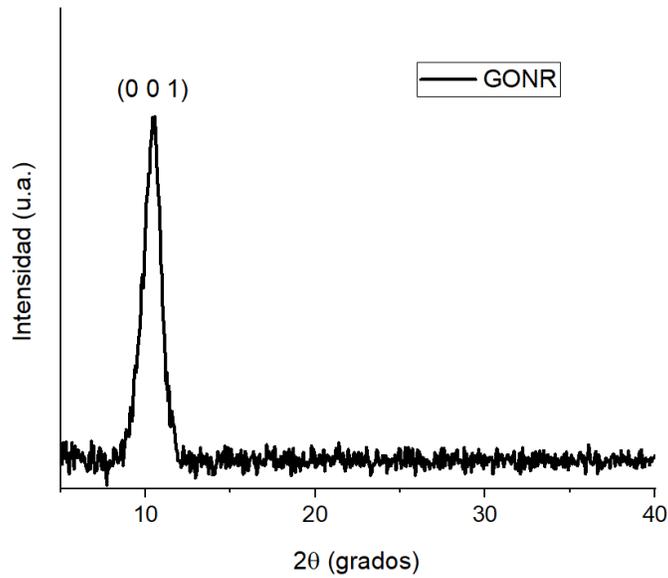


Figura 4.6 Patrón de XRD de GONR.

En la **Figura 4.7** se presenta el espectro Raman de los polvos de las GONRs. En la imagen se distinguen los dos picos típicos correspondientes a la banda D y G. Para este caso, la relación de intensidades relativas entre los picos es $I_D/I_G = 0.99$, indicando claramente un aumento de la banda D. Este resultado confirma la inserción de grupos oxigenados dentro de las nanosábanas de GONR, que resulta en un aumento en el nivel de defectos.

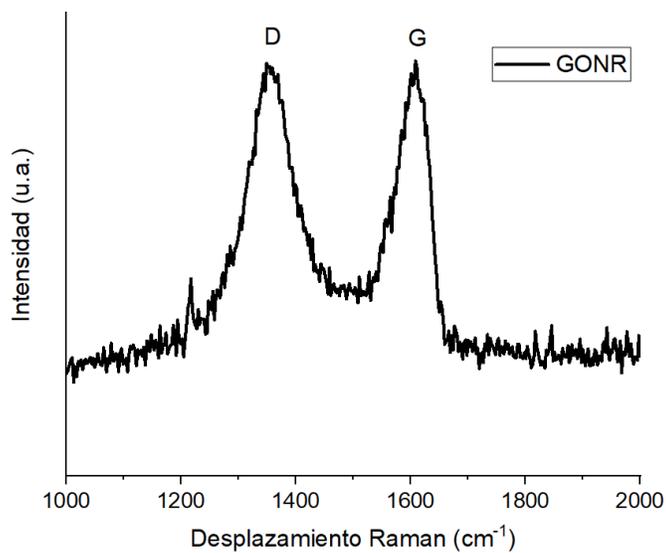


Figura 4.7 Espectro Raman de GONR.

4.2.3 rGONR

Para conocer la estructura cristalina del rGONR, empleando de nuevo la técnica de XRD en los polvos obtenidos, se extrajo el difractograma que se observa en la **Figura 4.8**. En esta figura se distingue un pico de difracción cercano a $2\theta = 26^\circ$ correspondiente al plano cristalino (002) de compuestos gráficos. Comparado con el patrón de difracción de la **Figura 4.6** correspondiente a las GONR, es notorio el cambio en el valor de ambos picos, indicando la restauración de la grafitización del carbono debido a la eliminación de grupos funcionales oxigenados. El análisis de XRD comprueba la restauración estructural del material gráfico, particularmente grafeno durante el método de reacción hidrotermal.

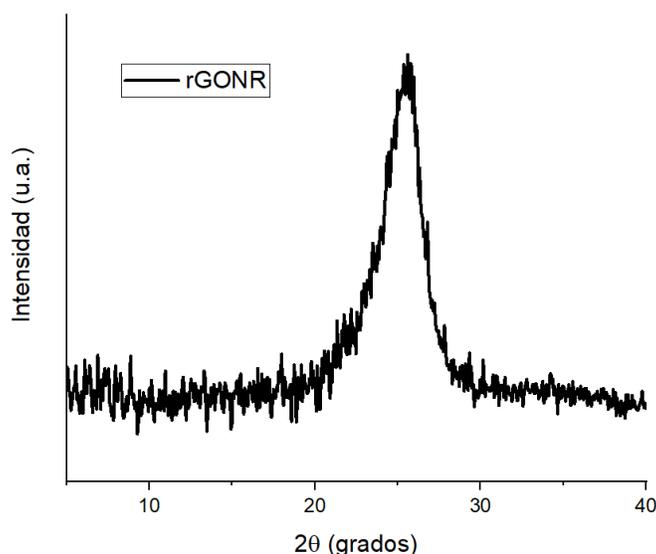


Figura 4.8 Patrón de XRD de rGONR.

El espectro Raman de los rGONRs se presenta en la **Figura 4.9**. De nuevo, es posible visualizar los dos picos de la banda D y G con una relación entre los picos I_D/I_G de 1.03. Aunque al igual que en el caso de los resultados de XRD, se esperaba que la remoción de grupos oxigenados mediante la reducción de los rGONRs originara la reducción del pico D, *v.gr.* reducción de la relación I_D/I_G , por el contrario, se aprecia un aumento en I_D/I_G comparado con el resultado de los GONRs. Esto es

atribuido al estrés mecánico sufrido por la inserción de grupos oxigenados durante el proceso de oxidación química y posterior remoción de estos por el método hidrotermal.

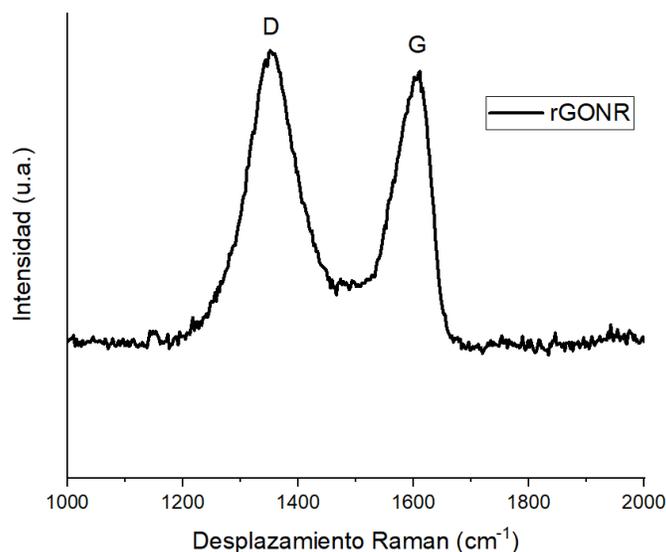


Figura 4.9 Espectro Raman de rGONR.

4.3 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

El estudio de la conductividad de los nanosábanas de GONR y rGONR obtenidas se realizó midiendo las respectivas curvas de densidad de corriente (J) contra voltaje (V) empleando un potenciostato-galvanostato. Para esto, se depositaron películas de los dos materiales sobre sustratos de vidrio. Esta prueba consiste básicamente en aplicar un potencial determinado y medir la corriente que pasa a través del material. La **Figura 4.10** muestra las dos curvas J - V correspondientes a las películas de GONR y rGONR. Las dos curvas siguen un comportamiento lineal, propio de películas de materiales que obedecen a la ley de Ohm, donde $V = IR$ [47]. Por lo tanto, de la Figura 4.9 se observa que la película de rGONR tiene una mayor pendiente comparada con la correspondiente a las GONR, indicando que la resistencia de GONR es mayor que la de rGONR ($I = (1/R)V$). Además, dado que la conductividad está definida como el inverso de la resistividad [47], se encontró que las películas de rGONR poseen una conductividad eléctrica mayor que las de las

GONR, lo que era de esperar dada la restauración de la grafitización del carbono demostrada en la caracterización estructural anteriormente señalada.

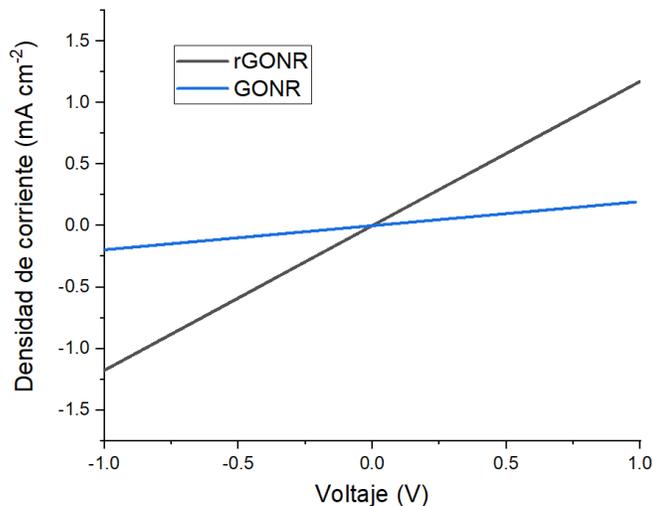


Figura 4.10 Curvas J - V de las películas de GONR y rGONR.

4.4 CARACTERIZACIÓN OPTOELECTRÓNICA

4.4.1 Espectros de absorción

Para conocer la influencia de la oxidación química y posterior reducción de las nanosábanas en las propiedades ópticas, se realizó la caracterización de las películas basadas en GONR y rGONR mediante la espectroscopia UV-vis. Los espectros de absorción UV-vis que se presentan en la **Figura 4.11** establecen picos de absorción a 235 nm para el GONR y 255 nm para el rGONR, lo que indica un corrimiento de picos tras la reducción química generando una transición de enlaces C=O a C=C. Este corrimiento hacia el rojo del espectro electromagnético es debido a que los grupos oxigenados presentes en las nanosábanas de las películas de GONR inducen estados de desorden estructural localizados dentro de la brecha de banda de energía, reduciendo la diferencia energética entre el HOMO y el LUMO [48].

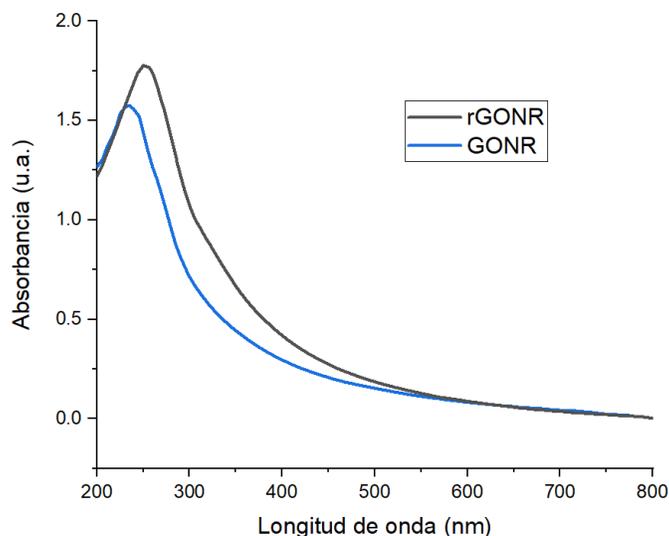


Figura 4.11 Espectro de absorción UV-vis de las películas de GONR y rGONR.

4.4.2 HOMO

Otra de las propiedades optoelectrónicas importantes, es la de conocer cómo cambia el HOMO de los diferentes materiales carbonosos después de realizada la reducción por el método hidrotérmal. Esto se realizó a través de la técnica de voltamperometría cíclica (CV) usando una configuración de tres electrodos. La **Figura 4.12** muestra los voltamperogramas resultantes de las películas de GONR y rGONR, donde se observa un desplazamiento del inicio del pico de oxidación desde 1.6 V para las GONR hasta 1.1 V para las películas de rGONR. Con los valores de inicio es posible calcular el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) para ambos materiales, sustituyéndolos en la ecuación: $E_{HOMO} = -(E_{oxidación}^{inicio} + 4.4) eV$. Los valores energéticos correspondientes al HOMO para las películas fueron de -6.0 eV para el GONR y -5.5 eV en el caso del rGO. Esto demuestra que el posicionamiento energético de los materiales carbonosos se ve claramente impactado por el procedimiento de reducción de las nanosábanas,

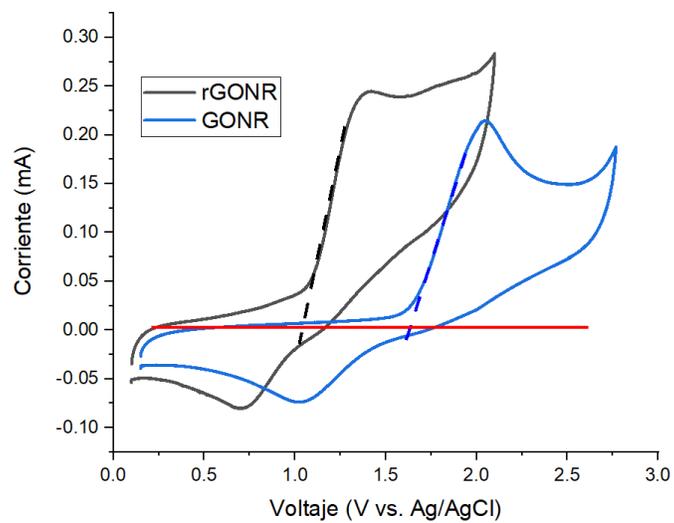


Figura 4.12 Voltamperograma de las películas de GONR y rGONR.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos del presente trabajo de tesis, es posible concluir lo siguiente:

- Se sintetizaron nanoestructuras de carbono con diferentes morfologías: unidimensionales como los nanotubos de carbono multipared (MWCNT) y bidimensionales como las nanosábanas de óxido de grafeno (GONR) y de óxido de grafeno reducido (rGONR). Las nanoestructuras bidimensionales fueron obtenidas a partir de los MWCNT por medio del método de oxidación química. La reducción de las GONR se llevó a cabo mediante la síntesis hidrotermal.
- El método de oxidación química permitió exfoliar los MWCNT causando que perdieran su forma unidimensional y logrando adoptar una nueva morfología de nanosábanas con arrugas, de acuerdo con las micrografías SEM. Estas arrugas son debidas a la funcionalización con grupos oxigenados, los cuales produjeron además una mayor presencia de defectos y una mayor distancia interplanar comparadas con los resultados obtenidos con MWCNT de acuerdo con la caracterización por espectroscopía Raman y XRD, respectivamente.
- Por el método hidrotermal se obtuvieron nanosábanas de GONR reducido, el cual permitió remover gran parte de los grupos funcionales de las nanosábanas. Este efecto se comprobó mediante la respectiva caracterización morfológica y estructural, que demostró tanto la reducción de la distancia interplanar entre las nanosábanas de carbono, como remoción de las arrugas debido a la ausencia de grupos funcionales.
- Además, se estudiaron las diferencias generadas por los métodos oxidativos e hidrotermal en las propiedades eléctrica y optoelectrónicas de las GONR y

rGONR. Las mediciones de las curvas *J-V* demostraron que las GONR tienen una mayor resistencia eléctrica comparada con las rGONR debido que la remoción de los grupos funcionales oxigenados les permite restaurar la densidad electrónica de las nanosábanas, resultando en una mayor conductividad de las rGNOR. Las técnicas de UV-Vis y de voltamperometría cíclica evidenciaron un cambio en los picos de los espectros de absorción, así como en los inicios de los picos de oxidación de las GONR y rGONR, lo que les confiere diferentes propiedades optoelectrónicas después de los dos tratamientos, convirtiendo a estas dos nanoestructuras de carbono prometedoras en el campo del almacenamiento electroquímico.

5.2 RECOMENDACIONES

Durante los diferentes procesos utilizados para la obtención de las nanoestructuras de carbono en esta tesis, se encontraron que los parámetros de síntesis son de vital importancia para la correcta obtención del producto deseado y la mayor cantidad posible. Por consiguiente, se recomienda que durante la elaboración de MWCNTs por el método spray pirolisis, todas las conexiones del sistema estén selladas completamente sin la existencia de alguna fuga, así como al consumirse por completo la solución precursora permitir que el tubo de cuarzo se enfríe lentamente. Para llegar a tener nanotubos más puros y de alta calidad es necesario lavar con abundante agua destilada y etanol el producto durante la última filtración del procedimiento de lixiviación y funcionalización química.

En el caso de la oxidación química se recomienda la adición de un fuerte agente oxidante como lo es el KMnO_4 debe de dividirse en porciones por lapsos de tiempo para ayudar a la dispersión total del mismo en la solución. Al final de la síntesis hidrotérmica de las rGONR, es necesario secar el producto de filtrado en una atmósfera con vacío y evitar lo menos posible el contacto con el ambiente, para remover la mayor cantidad posible de grupos oxigenados.

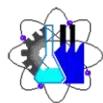
REFERENCIAS

- [1] Enerdata, (18/11/19). Anuario estadístico mundial de energía 2019. Recuperado de: <https://datos.enerdata.net/energia-total/datos-consumo-internacional.html>
- [2] APPA, (2018). Renovables en el mundo y en Europa. Recuperado de: <https://www.appa.es/energias-renovables/renovables-en-el-mundo-y-en-europa/?fbclid=IwAR23zYzID2UHOuJtFCbP45-DGBh-mQnH-2999Vk5qzCbqHxBYI8-UDJ-1Pc>
- [3] Vélez, J. (2015). *Desarrollo de electrodos y electrolitos para baterías solido de ion litio en lámina delgada obtenidos por sol-gel* (Tesis doctoral). Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España.
- [4] Bench mark mineral intelligence, (2019). Price reporting agency & market intelligence for lithium ion battery, electric vehicle & energy storage supply chains. Recuperado de: <https://www.benchmarkminerals.com/>
- [5] El periódico de la energía. (2019). La producción mundial de baterías de Litio se dispara en la próxima década. Recuperado de: <https://elperiodicodelaenergia.com/la-produccion-mundial-de-baterias-de-litio-se-disparara-en-la-proxima-decada/>
- [6] El periódico de la energía. (2019). El mercado mundial de almacenamiento en baterías crecerá un 7% y alcanzará los 13.130 millones de dólares en 2023. Recuperado de: <https://elperiodicodelaenergia.com/el-mercado-mundial-de-almacenamiento-en-baterias-crecera-un-7-y-alcanzara-los-13-130-millones-de-dolares-en-2023/>
- [7] Soto, I., Hernández R. P., Palacios B., Jiménez A., Yee I. G., y Aguilar L.A., (2010). Síntesis y caracterización del grafeno, a partir del método de Hummers y reducción térmica con ácido ascórbico. *Participación de la mujer en la ciencia*. 7. 1-4.
- [8] El país. (2010). Nobel de Física para el grafeno, un material revolucionario. Recuperado de: https://elpais.com/diario/2010/10/06/futuro/1286316001_850215.html
- [9] Hummers W. S., Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 80, 1339-1339.
- [10] Kosynkin, D. V., Higginbotham, A. L., Sinitskii, A., Lomeda, J. R., Dimiev, A., Price, K., y Tour, J. M. (2009). Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*. 458, 872-876.
- [11] Jiao, L., Zhang, L., Wang, X., Diankov, G., y Dai, H. (2009). Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature*. 458, 877-880.

- [12] Vargas, O. A., (2013). *Estudio de materiales basados en grafeno para su uso como ánodos en baterías de Li-ion* (Tesis doctoral). Universidad de Córdoba, Córdoba, España.
- [13] Gómez, M. J., Franceschini, E. A., Corti, H. R., y Laconni, G. I., (2010). Síntesis y propiedades de electrodos de níquel/grafeno para generación de hidrógeno. *Revista Materia*. 18(1), 12128.
- [14] Osorio, J. M., (2016). Preparación de materiales grafenicos para su uso como electrodos en sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía. Recuperado de: http://digibuo.uniovi.es/dspace/bitstream/10651/39066/6/TFM_JM%20Osorio%20Mancilla.pdf
- [15] Shang, S., Gan, L., Yuen, C. W. M., Jiang, S. X., y Luo, N. M. (2015). The synthesis of graphene nanoribbon and its reinforcing effect on poly(vinyl alcohol). *ElSevier*, 68, 149-154.
- [16] Li, Y. S., Liao, J.L., Wang, S Y., y Chiang, W.H. (2016). Intercalation-assisted longitudinal unzipping of carbon nanotubes for green and scalable synthesis of graphene nanoribbons. *Scientific Reports*, 6(22755), 1-12.
- [17] Hu, X., Hu, Y., Huang, J., Zhou, N., Liu, Y., Wei, L., Chen, X., y Zhuang, N. (2018). One-step oxidation preparation of unfolded and good soluble graphene nanoribbons by longitudinal unzipping of carbon nanotubes. *IOP Publishing Ltd*, 29 (14), 145705.
- [18] Lenntech. (2020). Chemical properties of carbon - Health effects of carbon - Environmental effects of carbon. Recuperado de: <https://www.lenntech.com/periodic/elements/c.htm>.
- [19] Ptable. (2017). Tabla periódica dinámica. Recuperado de: <https://www.ptable.com/?lang=es>.
- [20] Lumen. (2020). Properties of Carbon. Recuperado de: <https://courses.lumenlearning.com/boundless-chemistry/chapter/carbon/>.
- [21] Falcao, E. H., y Wudl, F., (2007). Carbon allotropes: beyond graphite and diamond. *Chemical Technology and Biotechnology SCI*, 82, 524–531.
- [22] Kroto, H. W., Heath, J. R., Brien, S. C., Curl, R. F., y Smalley, R. E. (1985). C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 318, 162-163.
- [23] Hirsch, A. (2010). The era of carbon allotropes. *Nature Materials*. 9, 868-871.
- [24] Andrade, M. L., Lopez, L. I., y Sáenz, A. (2012). Nanotubos de carbono: funcionalización y aplicaciones biológicas. *Revista mexicana de ciencias farmacéuticas*. 43 (3). 9-18.

- [25] Iijima S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 354, 56-58.
- [26] Ruiz, V. M. (2014). *Estudio teórico y experimental de nanotubos de carbono de pared simple* (Tesis de maestría). Universidad Tecnológica del Centro de Veracruz. Chihuahua. México.
- [27] Nanowerk. (2020). What is graphene? Recuperado de: https://www.nanowerk.com/what_is_graphene.php
- [28] Abdel, N. A., Elsherif, S. A. y Handal, H. T. (2017). Revolution of Graphene for different applications: State-of-the-art. *Elsevier*. 9. 93-106.
- [29] Cienciaplus. (2019). El grafeno también es un material tridimensional. Recuperado de: <https://www.europapress.es/ciencia/laboratorio/noticia-grafeno-tambien-material-tridimensional-20190923180940.html>
- [30] Domingo, C. y Santoro, G. (2007). Espectroscopia Raman de los nanotubos de carbono. *Óptica pura y aplicada*. 40 (2). 175-186
- [31] Wong, J. H., Wu, B. R. y Lin, M. F. (2012). Strain Effect on the Electronic Properties of Single Layer and Bilayer Graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*. 116 (14). 8271-8277.
- [32] Graphenemex. (2017). Óxido de grafeno. Recuperado de: <http://graphenemex.com/es/graphene-products/graphene-oxide/>
- [33] Salas, B. I., Reséndiz, L. M., Cabrera, V. y Gómez, M. A. (2018). Óxido de grafeno: síntesis, propiedades y aplicaciones. *Boletín UPIITA-IPN*. 67.
- [34] Celis, A., Nair, M. N., Taleb, A., Conrad, E. H., Berger, C., Heer, W. A. y Tejeda, A. (2016). Graphene nanoribbons: fabrication, properties and devices. *IOP Publishing*. 49 (14). 1-17.
- [35] Bano, N., Hussain, I., El-Naggar, A.M. y Albassam, A.A. (2019). Exploring the fluorescence properties of reduced graphene oxide with tunable device performance. *Diamond y related materials*. 94 (2019). 59-64.
- [36] Datt, M. y O'Dwyer, C. (2015). Recent progress in theoretical and computational investigations of Li-ion battery materials and electrolytes. *Royal Society of Chemistry*. 17. 4799-4844.
- [37] Latorre, M. (2015). *Nanomateriales basados en grafeno y su aplicación en nuevos sistemas de energía* (Tesis doctoral). Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
- [38] Nanowerk. (2020). Graphene Nanotechnology in Energy. Recuperado de: <https://www.nanowerk.com/graphene-nanotechnology-in-energy.php>

- [39] Mazar, M. y Kovacevic, R. (2013). Graphene composites as anode materials in lithium-ion batteries. *Electronic Materials Letters*. 9 (2). 133-153
- [40] Klug, M. (2012). Pirolisis, un proceso para derretir la biomasa. *Revista De Química PUCP*. 26 (1-2), 37-40.
- [41] EcuRed. (2020). Lixiviación. Recuperado de: <https://www.ecured.cu/Lixiviaci%C3%B3n>
- [42] Sánchez, J. A., Fuentes, R., Galindo, I. R., Martínez, A. L. y Velazco, C. (2013). Análisis de la modificación superficial de los nanotubos de carbono sometidos a distintos tratamientos de oxidación. *Acta Universitaria*. 23 (1). 17-22.
- [43] Ramírez, M., Calva, J. C., Solis, M., Jaramillo, O. A., Herrera, J. R., Acevedo, P. y Rincón, M. E. (2017). Effect of Titanium Content in MWCNT@Sn_{1-x}Ti_xO₂ Composites on the Lithium Ion Storage Process. *Chemistry Select*. 2. 6850-6856.
- [44] Higginbotham, A. L., Kosynkin, D. V., Sinitskii, A., Sun, Z. y Tour J. M. (2010). Lower-Defect Graphene Oxide Nanoribbons from Multiwalled Carbon Nanotubes. *ACS Nano*. 4, 2059-2069.
- [45] Tian, Z., Li, J., Zhu, G., Lu, J., Wang, Y., Shi, Z. y Xu, C. (2016). Facile synthesis of highly conductive sulfur-doped reduced graphene oxide sheets. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 1125-1130.
- [46] Li, Y. S., Liao, J.L., Wang, S Y., y Chiang, W.H. (2016). Intercalation-assisted longitudinal unzipping of carbon nanotubes for green and scalable synthesis of graphene nanoribbons. *Scientific Reports*, 6(22755), 1-12.
- [47] Enríquez, G., (1994). *Fundamentos de la electricidad*. Ciudad de México, México. Limusa S.A. de C.V.
- [48] Bano, N., Hussain, I., El-Naggar, A.M. y Albassam, A.A. (2019). Exploring the fluorescence properties of reduced graphene oxide with tunable device performance. *Diamond y related materials*. 94 (2019). 59-64.



Cuernavaca, Mor., a 23 de noviembre de 2020

DR. ROBERTO FLORES VELÁZQUEZ
DR. OSCAR ANDRÉS JARAMILLO QUINTERO
DRA. LOYDA ALBAÑIL SÁNCHEZ
DRA. CARMEN HENEFF GARCÍA ESCOBAR
ING. LIZETH CONCHA GUZMÁN
P R E S E N T E

Me permito comunicarles que han sido designados integrantes del **COMITÉ REVISOR** del trabajo de: **TESIS**

Titulado:

Estudio de las propiedades del óxido de grafeno y derivados obtenidos a partir de nanotubos de carbono para matrices de electrodos en baterías electroquímicas.

Que presenta (el) o (la) **C. ROYER VALENTIN BARRERA PERALTA**

Del programa educativo de: **INGENIERÍA QUÍMICA**

A T E N T A M E N T E
Por una humanidad culta

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA

Se anexa firma electrónica

D I C T A M E N

DRA. VIRIDIANA AYDEÉ LEÓN HERNÁNDEZ
DIRECTORA DE LA FCQeI
P R E S E N T E

En respuesta a su amable solicitud para emitir DICTÁMEN sobre el trabajo que se menciona, me permito informarle que nuestro voto es:

VOTO	NOMBRE	FIRMA
	DR. ROBERTO FLORES VELÁZQUEZ	
	DR. OSCAR ANDRÉS JARAMILLO QUINTERO	
	DRA. LOYDA ALBAÑIL SÁNCHEZ	
	DRA. CARMEN HENEFF GARCÍA ESCOBAR	
	ING. LIZETH CONCHA GUZMÁN	

El voto del comité es aprobatorio, se anexan firmas electrónicas

VALH/fmg

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

VIRIDIANA AYDEE LEON HERNANDEZ | Fecha:2020-11-24 11:58:15 | Firmante

TA/qY3R2UGJ2aSCKQ+J5M5FggC9+qzsKRuJhgizn1LgLWFBWvjwGphfC+235hGZssdBqZefzGSLkpV2eowKC59paARqQbEyekerK1WMTn6EBHY7JU2iCJXFVQI84wocJTLxr4BgilqP83Q98AK4D9D1FaBblfK2ItznsS1kvfBOQw76u55OA5HtAH86C7IOYjnz53NTAaZyMkL63t/dmOvwl5WNU1Y6fWFgogLalfLQa6MoP30KtsSjxD6ZdCQ8N7E1qTy51FfDUxOICwBFhKGkQZT4zyodj1WDb9AyC4uFM9j0kTocZa4atr/D37dNvWEfHc3w6SXdwoznBS5jg==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



1Lh3fb

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/se4dPf7k6viivdxhClj8w2XqAQIfQp5q>



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

LIZETH CONCHA GUZMAN | Fecha:2021-02-11 06:52:28 | Firmante

Nz4rjQlCQvJLvdOvhY3V02UKvLn3cKh/pDwFklgzSRawDgd8a6ir3zCpg1Fm1wd06Bo90fbRWI4OK7/M9+YonTmXFm50f5vq1zHPkml/svG84XU4ezlBg5rhV1aLDy9kbs3aG7o9J3PKG6dbz9AncsSMI+FjpU/JFfelbLachHpn0cdemJX4uVqXiUMqA+tD9Ff4pNmV3AzUlhZGo40HYfLwq59OnmanhDa8cM7K+yJcXUR4P8Y9zFSxsOceEo2V/HRQuSkfv4dPUayLy0B2GZm4eR/xWu139rxKRdAIY6XHWYghd6my2VpJN1i1Fm3buQkEKwp/FYlqc0RA5S/0w==

OSCAR ANDRÉS JARAMILLO QUINTERO | Fecha:2021-02-11 14:35:16 | Firmante

Ir09hfR+oTuPsmxtNUswv5tdPy88lgSc9CrsWpTMDDk1MMtYnjySdfANOK1ZBLdSt4yweiw8W3AlcppQGpL2UQTJkyOgYmpqRcolFinC6yXTJK1/PJdf0GmdHnEe5kiPmfEuHv0SoLbER9sNW9rTZA9f+KwTQhwKHWikdF2x6HbUPZ/wOZwkcSJ8DEg9R9OhHydBC7R54kcVAF9M9u4TbzKeYOznbLaLE077lPdnXlfMyDsTN0mSJHdwFCEJ+tjonqPejaQanmZmQMNUqvKa/YFqxVscHpih9SD14dWSFMWHVkvXkvRsu1FFfbku7laeEZacQwhB1FDHLApGAYTww==

CARMEN HENEFF GARCIA ESCOBAR | Fecha:2021-02-11 14:58:11 | Firmante

GrW/LP2GTEsOt0qj4ROg09JGzcihxUfOYtXoZKKnk2s08OHZRCdMA2Ittec6+B20aeRHHw8jyWN4Qlk9WVAN/AckpvTUA4df9QjvWSRHA0XgUjR4DY3kD/FafOA3ZWWKdcYEggzST6SAV2hDt30s9hKNxJEZDGEBCpq0kslbAsrR0G5xhTtMHpBFQabXBS05jvY2g2uLln9b6V3XLH9T9lrD8Fh/Nh+qu0/NhIzNeneNbo7yVUcoXXMq5jD7U+qxqCJq4iAt5B/uBKJQgtw5UqUrpKZ+joLHHP2QXlvJegKm37EKfNI2KiRERRHSmdYQJdJw1INJKLKB0RC13A==

ROBERTO FLORES VELAZQUEZ | Fecha:2021-02-11 17:30:45 | Firmante

Bgfw7Qq+WAetUe7Bnsj39OXsBy+qXUKJJ8hbDePZvrBJ9LB2R/R5GZM0dOrXfifc7YhWMJUHdcalPLpkP7V+AbRn/C4D4Lj3a13BVxkiFUldKzx/AZrogPph22E5wz/Z3NSITtqZrnH1CtGio2ROYycmgBgZ4m+g7jzqsaG0wHQGR2LxbgjpQpEF14i71lx/1y5HYIqOMS2gGnIso8VprUxdSUS37QWLP9pXzOprbX/P32tAla7lIcxbV653A2yEU7NaHHmJGhu2qoTRsiC7b02ypcJJJ2j5JNhtPFxGqJuhwaNIYqwDS/+SiW/t+wrkdGAM5D+INZEygc5TQ==

LOYDA ALBAÑIL SANCHEZ | Fecha:2021-02-12 07:40:51 | Firmante

F6ORgWM1OUHOYkftZnfAxTNYZiIMQba4/TKOIhzdVO16wICKtK/q16nHc9R/Jp9Su6wCIXZ3XBEQ49lqhzQ/p/eXrUDsM4HhECIp6St/P2WI+EpaxlBCeUqB+WslF6ZZPx1HWT0ZSwf6Z7GFNcxSlz3OYMWbMz4raLQQzL1TWC8NEtJX3b5wNHg+ho4gv+7yxU1Q0TPYU1oCfpVsbYidHwBGJvZDFQkAOHgfG2R4gKgHAy0rlwslD57wf6Xevzedsv71J+97EUYp39fW5+L6DmuQgogAjBdPoG76tSz4Oi+IVnQfPq1I6erohm/MvSzT9WEbp0pMsML8xY2GbU/g==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



m45ull

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/sH2zEd9kaeWgwxcw1zp4TnTmdmC8bwHO>

