

# ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

## FACULTAD DE CIENCIAS

### OBTENCIÓN DE GRAFENO MEDIANTE EXFOLIACIÓN ELECTROQUÍMICA DE GRAFITO PARA FABRICAR SENSORES DE PRESIÓN USANDO ESPONJAS DE POLIURETANO

TRABAJO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE FÍSICO

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

CRISTHIAN HUMBERTO SUMBA LUSERO

`cristhian.sumba@epn.edu.ec`

Director: LEONARDO ALBERTO BASILE CARRASCO, PH.D.

`leonardo.basile@epn.edu.ec`

QUITO, ENERO 2018

## DECLARACIÓN

Yo, CRISTHIAN HUMBERTO SUMBA LUSERO, declaro bajo juramento que el trabajo aquí escrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedo mis derechos de propiedad intelectual, correspondientes a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su reglamento y por la normatividad institucional vigente.

---

CRISTHIAN HUMBERTO SUMBA LUSERO

## CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por CRISTHIAN HUMBERTO SUMBA LUSERO, bajo mi supervisión.

---

Leonardo Alberto Basile Carrasco, Ph.D.  
Director del Proyecto

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Leonardo Basile, por todo su esfuerzo y confianza para el desarrollo de este proyecto, solventando diversos problemas y dificultades que se presentaron. Además de ofrecerme una guía para ser un mejor Físico.

Al Dr. Cristian Santacruz y Dr. Henry Osorio, por sus importantes ideas y aportaciones para el desarrollo de este trabajo.

A la Dra. Yenny Hernandez de la Universidad de los Andes, Colombia.

A la Dra. María José Benítez, por brindarme una guía para mi formación como Físico.

A mis padres, Víctor Sumba y Lusmila Lusero, y hermanos, Paul, Jeanneth, Karina, que me brindan su apoyo y ayuda incondicional. Además me alegran la vida en base a sus ocurrencias.

A Jonathan Ortiz, Carlos Velásquez y Cristina Calero, por ser de esos amigos que te ayudan en todo momento sin importar la situación.

A mis amigos, José, Josué, Eleana, Daysi, Michelle, Gaby, Andrés, Jimmy, Rafael, Alba, ..., con los cuales he compartido gratos momentos y, en base a su compañía hicieron de mi vida en la universidad uno de los mejores momentos.

## **DEDICATORIA**

*A Dios, mis padres, hermanos y profesores.*

# Índice general

<b>Lista de figuras</b>	<b>VIII</b>
<b>Lista de tablas</b>	<b>XI</b>
<b>Resumen</b>	<b>XII</b>
<b>Abstract</b>	<b>XIII</b>
<b>1 INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
1.1 Propiedades Electrónicas . . . . .	3
1.1.1 Grafeno de pocas capas . . . . .	7
1.1.2 Defectos . . . . .	7
1.2 Métodos de Obtención . . . . .	9
1.2.1 Métodos Bottom-Up . . . . .	9
1.2.2 Métodos Top-Down. . . . .	10
1.3 Aplicaciones . . . . .	12
1.3.1 Tintas Conductoras . . . . .	12
1.3.2 Sensores . . . . .	13
1.4 Objetivos . . . . .	13
1.4.1 Objetivo General . . . . .	14
1.4.2 Objetivos Específicos . . . . .	14
<b>2 EXFOLIACIÓN ELECTROQUÍMICA DE GRAFITO</b>	<b>15</b>
2.1 Método de síntesis . . . . .	15
2.1.1 Intercalación del grafito . . . . .	16
2.1.2 Enlace entre capas de grafito . . . . .	16
2.1.3 Mecanismo de Exfoliación . . . . .	17

2.2	Procedimiento Experimental . . . . .	17
2.2.1	Características del proceso experimental . . . . .	19
<b>3</b>	<b>CARACTERIZACIÓN</b>	<b>24</b>
3.1	Caracterización Óptica . . . . .	24
3.1.1	Espectroscopia Ultravioleta Visible . . . . .	24
3.2	Caracterización Estructural . . . . .	25
3.2.1	Análisis Termogravimétrico . . . . .	25
3.2.2	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier . . . . .	27
3.2.3	Espectroscopia Raman . . . . .	29
3.2.4	Microscopía de Fuerza Atómica . . . . .	34
3.3	Caracterización Eléctrica . . . . .	36
3.3.1	Método de Van der Pauw . . . . .	36
<b>4</b>	<b>SENSOR DE PRESIÓN</b>	<b>41</b>
4.1	Introducción . . . . .	41
4.2	Procedimiento Experimental . . . . .	42
4.2.1	Método de Fabricación de Esponjas Conductoras . . . . .	42
4.2.2	Procesamiento . . . . .	42
4.3	Caracterización . . . . .	45
4.3.1	Caracterización Estructural . . . . .	45
4.3.2	Caracterización Eléctrica . . . . .	49
4.4	Modelo Teórico . . . . .	54
<b>5</b>	<b>Conclusiones y Recomendaciones</b>	<b>59</b>
5.1	Conclusiones . . . . .	59
5.2	Recomendaciones . . . . .	60
	<b>Referencias</b>	<b>68</b>
	<b>Anexos</b>	<b>69</b>

# Índice de figuras

1.1	(a) Estructura del Grafeno. (b) Grafito (varias capas de grafeno apiladas por un eje fuera del plano mediante fuerzas de Van der Waals). (c) Nanotubos de Carbono (grafeno enrollado a lo largo de una dirección dada). (d) Fullerenos (grafeno envuelto). . . . .	2
1.2	(a) Red de Bravais del grafeno con la celda de Wigner-Seitz y los vectores primitivos. (b) Red recíproca del grafeno con la primera zona de Brillouin y los vectores recíprocos [6]. . . . .	4
1.3	(a) Estructura del grafeno (enlaces del carbono en el grafeno). (b) Diagrama de la escala energética para los enlaces del carbono dentro del grafeno [6]. . . . .	4
1.4	Estructura de bandas del grafeno a lo largo de $\Gamma$ K' M K $\Gamma$ . . . . .	6
1.5	(a) Estructura de bandas para el grafeno monocapa. (b) Estructura de bandas del grafeno bicapa (AB). (c) Estructura de bandas para el grafeno bicapa con planos basales deslizados fuera de alineación [6]. . . . .	8
2.1	Proceso de intercalación en el grafito [26] . . . . .	16
2.2	Procedimiento esquemático del proceso de exfoliación . . . . .	18
2.3	Proceso Experimental (a) Ilustración del arreglo experimental. (b) Ánodo y cátodo después de la exfoliación. (c) Proceso de Filtración. (d) Dispersión en agua para el proceso de sonicación. (e) Proceso de centrifugación en el cual las láminas más pesadas precipitan mientras las más livianas permanecen en la superficie. (f) Tinta de Grafeno . . . . .	19
2.4	Ilustración esquemática del proceso de exfoliación electroquímica . . . . .	20
2.5	Estructura de las láminas de grafeno obtenido mediante exfoliación electroquímica . . . . .	23
3.1	Espectro de absorción de las láminas obtenidas por exfoliación electroquímica de grafito . . . . .	26
3.2	Curvas TGA del grafito y las láminas exfoliadas . . . . .	27



3.3	Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier de las láminas exfoliadas . . . . .	29
3.4	(a) Estructura del grafeno con su celda unitaria. (b) Modos de vibración de los átomos en la celda unitaria del grafeno. . . . .	29
3.5	(a) Relación de dispersión de los fonones en el grafeno a lo largo de altos puntos de simetría $\Gamma M$ y $\Gamma K$ . (b) Espectro Raman del grafeno [6]	30
3.6	(a)-(d) Procesos que dan origen a los picos del espectro Raman del grafeno. . . . .	31
3.7	(a) Espectro Raman de la lámina de Grafito. (b) Pico 2D de la lámina de Grafito. (c) Espectro Raman de las láminas exfoliadas. (d) Pico 2D de las láminas exfoliadas. . . . .	33
3.8	Esquema ilustrativo del funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica [39] . . . . .	34
3.9	(a) Imagen de AFM de las láminas exfoliadas en un recuadro de $10 \mu m \times 10 \mu m$ . (b) Histograma del espesor. (c) Histograma de longitud	35
3.10	Imagen de AFM de una lámina exfoliada de forma incompleta con su perfil de altura en el que se observa escalones. . . . .	36
3.11	(a) Corriente circulando por un material tridimensional en el que podemos distinguir su longitud (L), ancho (w), espesor (w) y área transversal (A). (b) Corriente a través de una capa del material tridimensional [40]	37
3.12	Película delgada con los contactos en la periferie . . . . .	38
3.13	a)-d) Procedimiento para la fabricación de una película depositada sobre baquelita para la medición de la resistencia por cuadrado de la misma . . . . .	40
4.1	(a) Proceso de compresión y relajación de la esponja PU-G, mostrando excelente compresibilidad. (b) Esquema ilustrativo del proceso de inmersión. . . . .	43
4.2	Fragmentos de la esponja de PU-G, demostrando que por cualquier sección se tiene una distribución igual de láminas de grafeno . . . . .	44
4.3	(a) y (b) Imagen en microscopía electrónica de barrido de esponja de PU (c) y (d) Imagen en microscopía electrónica de barrido de esponja de PU-G. . . . .	46
4.4	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier de la esponja de PU y PU-G . . . . .	47
4.5	La estructura química de PU y el grafeno, así como el posible mecanismo de enlace de hidrógeno entre sus grupos funcionales [50] . . . .	48

4.6	Curvas de TGA para la esponja de PU y esponja de PUG . . . . .	49
4.7	(a) Arreglo experimental para la caracterización eléctrica. (b) Representación esquemática del arreglo experimental para llevar a cabo medidas de corriente-voltaje dependientes de la presión. . . . .	50
4.8	Curva de Presión-Tensión para la esponja de PU. . . . .	50
4.9	Montaje experimental para la adquisición de datos para la curva de calibración. . . . .	51
4.10	Curvas corriente-voltaje para diferentes valores de presión aplicados	52
4.11	Curvas de presión-respuesta para esponjas de PU-G . . . . .	53
4.12	Esquema del proceso de conducción eléctrica en la esponja de PU-G .	54
4.13	Láminas de grafeno distribuidas en el esqueleto de la esponja. Las distancias entre las más cercanas representan la distancia efectiva para que se lleve a cabo el efecto túnel. En las láminas de grafeno que se produce el efecto túnel se representa una línea negra continua. . . . .	55
4.14	(a) Estructura de la esponja de PU-G al inicio. (b) Estructura de la esponja PU-G cuando se ha ejercido presión . . . . .	57
4.15	Curva de respuesta-tensión. La línea continua es el resultado del modelo teórico. . . . .	58
4.16	Posible causa de la diferencia entre datos teóricos y experimentales. (a) Láminas de grafeno separadas por aire que se encuentra dentro del poro. (b) Láminas de grafeno separadas por PU. . . . .	58

# Índice de tablas

1.1	Propiedades del grafeno [2] . . . . .	3
1.2	Métodos de obtención de grafeno con sus principales características y aplicaciones [13]. . . . .	12
A.1	Imágenes de AFM de las láminas de grafeno analizadas (aquellas que tienen una línea verde) con su correspondiente perfil de altura donde se observa la presencia de escalones. . . . .	71
A.2	Curvas Voltaje-Corriente de una película de grafeno para cada configuración. . . . .	72
A.3	Datos obtenidos para el cálculo de la resistencia por cuadrado las muestras sin tratamiento térmico . . . . .	73
A.4	Datos obtenidos para el cálculo de la resistencia por cuadrado las muestras con tratamiento térmico . . . . .	73

# Resumen

La presente investigación tiene por objetivo implementar un método de obtención de grafeno disperso en agua mediante la exfoliación electroquímica de grafito, logrando así una alternativa para su producción de forma sencilla, rápida y eficiente. Se encontraron condiciones experimentales que favorecen la exfoliación de grafito, entre estas, se utilizó como ánodo y cátodo grafito, como electrolito una solución de ácido sulfúrico y se cambió el voltaje en dos intervalos. Mediante técnicas como: espectroscopia UV-Vis, TGA, FTIR, Raman y AFM se encontró que el material exfoliado efectivamente corresponde a grafeno de pocas capas con un bajo grado de defectos y a través de la técnica de Van Der Pauw se comprobó que una película formada por grafeno electroquímico puede disminuir su resistencia mediante tratamiento térmico. Como una aplicación, se impregnó una esponja de poliuretano con grafeno para fabricar esponjas conductoras cuya resistencia varía con la presión ejercida y así utilizarla como un sensor de presión. Se caracterizó la estructura y propiedades eléctricas de las esponjas de poliuretano-grafeno y se explica un posible mecanismo de la conducción eléctrica y cómo esta cambia con la presión aplicada a través de un modelo teórico.

**Palabras Clave:** Exfoliación Electroquímica, Grafeno, Esponjas de Poliuretano, Sensor de Presión.

# Abstract

The objective of this research is to implement a method of obtaining graphene dispersed in water, through the electrochemical exfoliation of graphite, thus achieving an alternative for its production in a simple, fast and efficient way. Experimental conditions that favor the exfoliation of the graphite were found, among them, graphite was used as anode and cathode, as electrolyte a solution of sulfuric acid and the voltage was changed in two intervals. Using techniques such as: UV-Vis, TGA, FTIR, Raman spectroscopy and AFM , it was found that the exfoliated material effectively corresponds to few layers graphene with a low degree of defects and by the Van Der Pauw technique it was found that a film formed by electrochemical graphene can decrease its resistance by heat treatment. As an application, a polyurethane foam was impregnated with graphene to manufacture conductive foams whose resistance varies with the pressure exerted and thus use it as a pressure sensor. The structure and electrical properties of the polyurethane-graphene foams were characterized and a possible electrical conduction mechanism is explained and how it changes with the applied pressure through a theoretical model.

**Keywords:** Electrochemical Exfoliation, Graphene, Polyurethane Foam, Pressure Sensor.

# Presentación

El presente proyecto de investigación “OBTENCIÓN DE GRAFENO MEDIANTE EXFOLIACIÓN ELECTROQUÍMICA DE GRAFITO PARA FABRICAR SENSORES DE PRESIÓN USANDO ESPONJAS DE POLIURETANO” se llevó a cabo en el Laboratorio de Materia Condensada del Departamento de Física de la Escuela Politécnica Nacional. Este trabajo escrito consta de 5 capítulos que se describen a continuación:

En el capítulo 1 se presenta una breve introducción a las propiedades electrónicas más relevantes del grafeno, sus métodos de obtención y algunas de sus aplicaciones. Además, se exponen los objetivos de la investigación.

En el capítulo 2 se trata el tema central del proyecto: la obtención de tintas de grafeno de pocas capas mediante exfoliación electroquímica. Primero, se describen las ventajas del método así como su base científica; y segundo, se muestra en detalle el procedimiento experimental y los parámetros óptimos de obtención de las tintas de grafeno.

En el capítulo 3 se explica brevemente el fundamento de las técnicas utilizadas para la caracterización de las tintas de grafeno; y a continuación, se exponen los resultados y su discusión. Se inicia con la caracterización óptica mediante espectroscopia UV-Vis; después, la caracterización estructural por medio de: Análisis Termogravimétrico, Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier y Espectroscopia Raman, y Microscopía de Fuerza Atómica; y finalmente, se presenta la caracterización eléctrica de las tintas de grafeno, depositadas como una película, mediante el método de Van der Pauw.

En el capítulo 4 se muestra en detalle los procedimientos utilizados para funcionalizar las esponjas de poliuretano con tintas de grafeno de tal forma que se obtienen esponjas conductoras. Se exponen los resultados correspondientes a las diferentes técnicas de caracterización estructural en las esponjas conductoras. Las técnicas utilizadas son Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopia Infrarro-

ja con Transformada de Fourier y Análisis Termogravimétrico. También se presenta la caracterización eléctrica y su uso como sensor de presión. Este capítulo se complementa con un modelo teórico basado en el efecto túnel de los electrones al saltar de una lámina de grafeno a otra a través del poliuretano, con el fin de explicar las propiedades de conducción eléctrica de la esponja funcionalizada.

Finalmente, en el capítulo 5 se presentan las conclusiones y recomendaciones del proyecto.

# Lista de abreviaciones

**AFM.** Acrónimo del inglés “Atomic Force Microscopy” (Microscopía de Fuerza Atómica).

**BU.** Bottom-UP

**CVD.** Acrónimo del inglés “Chemical Vapor Deposition” (Deposición química en fase de vapor).

**FTIR.** Acrónimo del inglés “Fourier Transform Infrared Spectroscopy” (Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier).

**GO.** Acrónimo del inglés “Graphene Oxide ” (Óxido de Grafeno).

**PU.** Poliuretano.

**PU-G.** Poliuretano-Grafeno.

**RGO.** Acrónimo del inglés “Reduced Graphene Oxide ” (Óxido de Grafeno Reducido).

**SEM.** Acrónimo del inglés “Scannig Electron Microscopy” (Microscopía Electrónica de Barrido).

**SiC.** Carburo de Silicio.

**TGA.** Acrónimo del inglés “Thermogravimetric Analysis” (Análisis Termogravimétrico).

**UV-Vis.** Ultravioleta-visible.



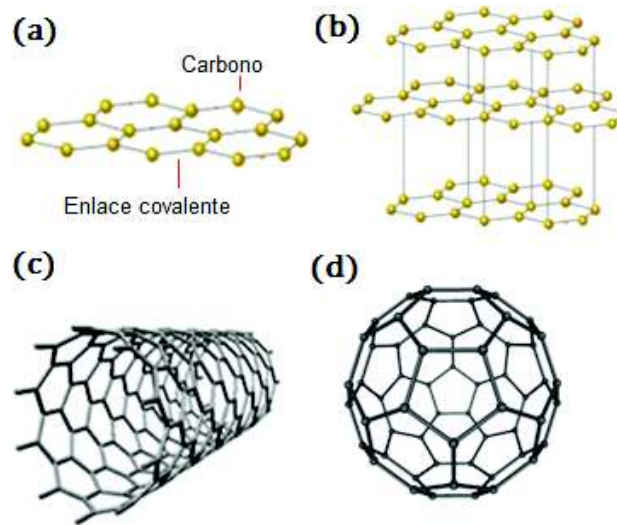
# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN

A lo largo de la historia, la búsqueda de nuevos y diversos materiales que satisfagan las necesidades de las personas, faciliten su vida o simplemente por el interés científico ha llevado a la humanidad por un camino muy amplio, desde el aprovechamiento de materiales existentes en la naturaleza en su forma habitual, como piedras, madera, arcillas, etc., hasta materiales ya sintetizados por el ser humano, entre algunos tenemos polímeros y nanomateriales.

En este sentido, en el mundo actual los nanomateriales, materiales con al menos una dimensión en escala nanométrica, juegan un papel importante para un desarrollo sostenido de la ciencia y tecnología. Su descubrimiento ha permitido obtener una comprensión más detallada de las consecuencias del confinamiento de las partículas o cuasi-partículas; y como las propiedades físicas y químicas de los materiales se ven afectadas. El confinamiento modifica fuertemente la estructura de bandas de los materiales, afectando fuertemente los fenómenos de transporte de carga en general [1]. Haciendo por ejemplo, materiales semiconductores a partir de sustancias que de otro modo habrían sido conductoras o aislantes. Al hablar del aspecto tecnológico, se podrán desarrollar dispositivos electrónicos de menor tamaño, con frecuencias de operación más rápidas y con menores pérdidas de energía que los actuales entre estos tenemos: transistores de efecto de campo y piezoeléctricos bidimensionales [2].

Si tan solo una dimensión es de escala nanométrica se tienen materiales bidimensionales o materiales 2D, que pueden ser vistos como una lámina de espesor nanométrico. El grafeno es el material bidimensional más conocido y el primero en haber sido obtenido [3]. No obstante, ya se han sintetizados nuevos materiales tales como nitruro de boro (BN), disulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ), telururo de bismuto



**Figura 1.1:** (a) Estructura del Grafeno. (b) Grafito (varias capas de grafeno apiladas por un eje fuera del plano mediante fuerzas de Van der Waals). (c) Nanotubos de Carbono (grafeno enrollado a lo largo de una dirección dada). (d) Fullerenos (grafeno envuelto).

( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ), entre otros [4].

Varios métodos para la obtención de estos materiales se han desarrollado, como son la deposición química en fase de vapor, crecimiento epitaxial, ensamblaje molecular [2]. Una fuente diversa y atractiva para la obtención de materiales 2D es a partir de materiales laminares o estratificados [5], ya que al estar formados por el apilamiento de láminas o capas mediante enlaces débiles (tipo Van der Waals), por ejemplo el grafito (apilamiento de capas de grafeno), permiten que estas se puedan separar en capas de espesor atómico a través de un proceso conocido como exfoliación.

Como proceso, la exfoliación de materiales laminares ha tenido un efecto transformador en la ciencia y tecnología de materiales al abrir las propiedades encontradas en las formas bidimensionales exfoliadas, no necesariamente vistas en sus contrapartes volumétricas, así por ejemplo el grafito puede ser transformado en grafeno después de la exfoliación, con propiedades electrónicas que difieren mucho de cualquier otro material.

El grafeno es un material bidimensional de átomos de carbono que están dispuestos periódicamente en una red infinita en forma hexagonal (panal de abejas) como se observa en la Figura 1.1a con una distancia interatómica de 0.142 nm; se considera la base de otras estructuras que tienen al carbono como único componente, por ejemplo, grafito, nanotubos de carbono y fullerenos, Figura 1.1.

Propiedad	Detalle
Transparencia Óptica	97.7 %
Movilidad electrónica	200 000 cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
Conductividad Térmica	5 000 Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Superficie específica	2630 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Módulo elástico	0.25 TPa
Breaking Strength	42 Nm <sup>-1</sup>

**Tabla 1.1:** Propiedades del grafeno [2]

El grafeno fue estudiado a partir de la década de 1940 [6] como una parte constituyente del grafito. En 1947, Philip Wallace publicó un artículo sobre el comportamiento electrónico del grafito el cual despertó un gran interés hacia el estudio del grafeno [7]. Sin embargo, no fue hasta el año 2004 cuando Andre Geim y Konstantin Novoselov [3], en la Universidad de Manchester, informaron sobre el desarrollo de un método simple para obtener grafeno sobre sustratos de silicio. Esto llamó la atención de la comunidad científica y trabajos relacionados con grafeno se produjeron numerosamente debido a las perspectivas prometedoras en la investigación básica y aplicada. Antes de este descubrimiento, se creía que la obtención de grafeno era imposible porque sería térmicamente inestable y muy reactivo [8]. Este material es de mucha importancia para la tecnología futura debido a sus propiedades las cuales están resumidas en la Tabla 1.1

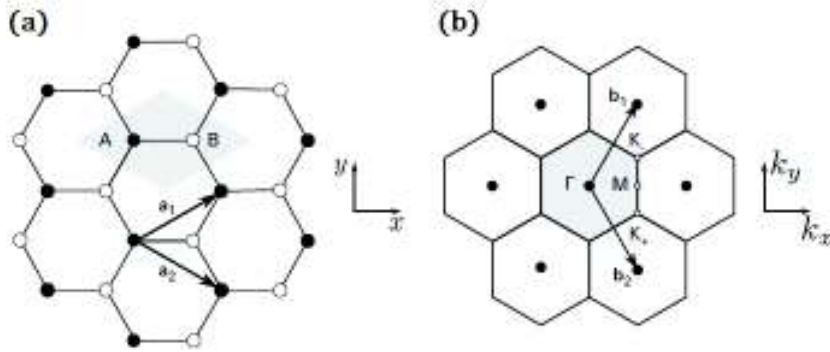
Dichas propiedades hacen del grafeno un material prometedor para varias aplicaciones en nanoelectrónica [9], almacenamiento y conversión de energía, administración de fármacos [2], sensores de presión [10], temperatura y humedad [11], electrodos transparentes [12], entre otras [2].

## 1.1. Propiedades Electrónicas

La red hexagonal del grafeno puede ser descrita como una red triangular de Bravais con una base de 2 átomos (Figura 1.2(a) en la cual los átomos de carbono están localizados en los vértices y los vectores primitivos ( $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ ) están definidos de la siguiente forma:

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

con  $a = \sqrt{3}a_{cc}$  donde  $a_{cc} = 0,142$  nm es la distancia carbono-carbono en el gra-



**Figura 1.2:** (a) Red de Bravais del grafeno con la celda de Wiegner-Seitz y los vectores primitivos. (b) Red recíproca del grafeno con la primera zona de Brillouin y los vectores recíprocos [6].

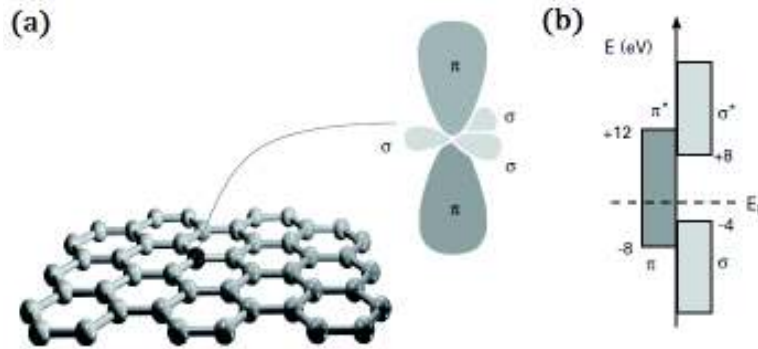
feno [6].

Usando la condición  $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$ , los vectores de la red recíproca  $\vec{b}_1$  y  $\vec{b}_2$  son:

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

con  $b = \frac{4\pi}{3a_c c} = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}}$  [6].

La red recíproca del grafeno, sus vectores primitivos y la primera zona de Brillouin con sus puntos de alta simetría  $\Gamma$ ,  $K_+$ ,  $M$  y  $K_-$  son mostrados en Figura 1.2(b).



**Figura 1.3:** (a) Estructura del grafeno (enlaces del carbono en el grafeno). (b) Diagrama de la escala energética para los enlaces del carbono dentro del grafeno [6].

A partir de los orbitales atómicos del átomo de carbono ( $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  y  $2p_z$ , donde  $z$  está en la dirección perpendicular al plano), los orbitales  $s$ ,  $p_x$  y  $p_y$  en el grafeno se hibridan formando orbitales  $sp^2$  que al solaparse con los mismos orbitales de los átomos vecinos forman orbitales enlazantes  $\sigma$  y antienlazantes  $\sigma^*$ . Como cada orbital  $sp^2$  tiene un electrón, se llena únicamente el orbital enlazante  $\sigma$  dando lugar a un enlace covalente que une dos átomos de carbono, Figura 1.3(a). Este enlace determi-

na la estabilidad energética y las propiedades mecánicas al grafeno. La interacción del orbital  $p_z$  con sus vecinos (interacción  $p_z$ - $p_z$ ) forma los orbitales enlazantes  $\pi$  y antienlazantes  $\pi^*$ ), Figura 1.3(b), que son los responsables de las propiedades ópticas y de conducción eléctrica [6].

Los orbitales  $\sigma$  y  $\sigma^*$  están muy separados en energía, alrededor de 12 eV, y por lo tanto su contribución a las propiedades electrónicas es comúnmente despreciada, Figura 1.3(b). Las propiedades electrónicas, energías de alrededor de 2 eV, se describen completamente por los orbitales  $\pi$  (enlazante y antienlazante) [6].

Las funciones de onda de los átomos de carbono en el grafeno se sobreponen. Sin embargo, debido a su simetría, el solapamiento entre los orbitales  $p_z$  y  $s$ ,  $p_x$  y  $p_y$  es estrictamente cero. Por lo tanto, los electrones en los niveles  $p_z$  pueden ser tratados independientemente de los otros electrones de valencia. Dentro de esta aproximación, el átomo A (o el átomo B) está únicamente definido por un orbital en cada sitio de átomo  $p_z(\vec{r} - \vec{r}_A)$  ( o  $p_z(\vec{r} - \vec{r}_B)$  ). Esto permite al electrón en  $p_z$  formar estados extendidos que abarcan múltiples sitios [6].

Para derivar el espectro electrónico del hamiltoniano total, la correspondiente ecuación de Schrödinger tiene que ser resuelta [6], para esto se usa un modelo "Tight-Binding", con el que se obtiene funciones propias como una combinación lineal funciones de Bloch en cada subred debido a la base de dos átomos, de la siguiente forma:

$$\Psi(\vec{k}, \vec{r}) = c_A(\vec{k}) \tilde{p}_z^A(\vec{k}, \vec{r}) + c_B(\vec{k}) \tilde{p}_z^B(\vec{k}, \vec{r}), \quad (\text{Ec. 1.3})$$

donde

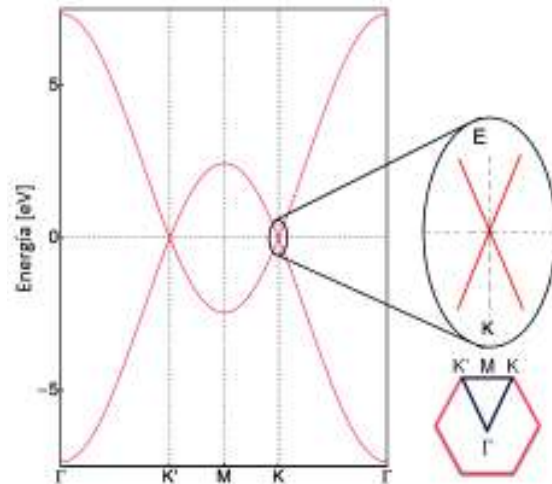
$$\tilde{p}_z^A(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_{\text{cells}}}} \sum_j \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_j) p_z(\vec{r} - \vec{r}_A - \vec{R}_j), \quad (\text{Ec. 1.4})$$

$$\tilde{p}_z^B(\vec{k}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N_{\text{cells}}}} \sum_j \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_j) p_z(\vec{r} - \vec{r}_B - \vec{R}_j), \quad (\text{Ec. 1.5})$$

donde  $\vec{k}$  es el vector de onda,  $N_{\text{cells}}$  el número de células unitarias en la capa de grafeno, y  $\vec{R}_j$  es un punto de la red de Bravais. Despreciando el solapamiento  $s = \langle p_z^A | p_z^B \rangle$  entre los orbitales vecinos  $p_z$  [6], se obtiene la ecuación para la energía de la siguiente manera:

$$E_{\pm}(k_x, k_y) = \pm \gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos \frac{\sqrt{3}k_x a}{2} \cos \frac{k_y a}{2} + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2}}. \quad (\text{Ec. 1.6})$$

donde  $\gamma_0$  permanece por la integral de transferencia entre los primeros vecinos de los orbitales  $\pi$ , el valor típico de  $\gamma_0$  es de 2.9 a 3.1 eV y los vectores de onda  $\vec{k} =$



**Figura 1.4:** Estructura de bandas del grafeno a lo largo de  $\Gamma$   $K'$   $M$   $K$   $\Gamma$

$(k_x, k_y)$  son escogidos dentro de la primera zona de Brillouin [6].

En la Figura 1.4, se muestra la estructura de bandas del grafeno largo de  $\Gamma$   $K'$   $M$   $K$   $\Gamma$ . Estas dos bandas (banda de valencia y la banda de conducción) limitan en los 6 vértices de la primera zona de Brillouin (denominados puntos de Dirac o puntos de neutralidad). La simetría permite que estos seis puntos se reduzcan a dos,  $K$  y  $K'$ , que son independientes entre sí.

En los límites de bajas energías, relevantes en el transporte de electrones, las bandas tienen una relación de dispersión lineal, Figura 1.4, y se pueden aproximar como dos conos que se encuentran en el nivel de Fermi; esto implica que los electrones en el grafeno se comporten como partículas relativistas con masa en reposo igual a cero, fermiones de Dirac, con una velocidad de Fermi aproximadamente igual a  $10^6$  m/s. El hecho de que estas bandas se encuentren en el nivel de Fermi indica que el grafeno tiene una separación de banda igual a cero, y por lo tanto se describe usualmente como un semiconductor de brecha energética cero.

Otros fenómenos físicos que surgen de esta estructura peculiar de bandas del grafeno y hacen aún más interesante su estudio son el efecto Hall cuántico a temperatura ambiente, el efecto Hall cuántico anómalo, la insensibilidad de los electrones a los potenciales electrostáticos externos debido a la llamada paradoja Klein, es decir, el hecho de que los fermiones de Dirac pueden ser transmitidos con probabilidad 1 a través de una región clásicamente prohibida.

### 1.1.1. Grafeno de pocas capas

El apilamiento de grafeno da origen a una estructura conocida como grafeno de pocas capas; estructura que podemos dividirla en: grafeno bicapa (2 capas), grafeno tricapa (3 capas) y así sucesivamente hasta 10 capas [13].

El grafeno de pocas capas es un diseño intermedio entre el grafito (más de 10 de capas de grafeno apiladas) y el grafeno (grafeno monocapa), por lo que su estructura de bandas tendrá una referencia a los dos [6]. La débil interacción entre capas que crea la dispersión de bandas fuera del plano basal en el grafito será responsable de la mezcla de bandas (entre bandas del grafeno monocapa) que se producen en el grafeno de pocas capas.

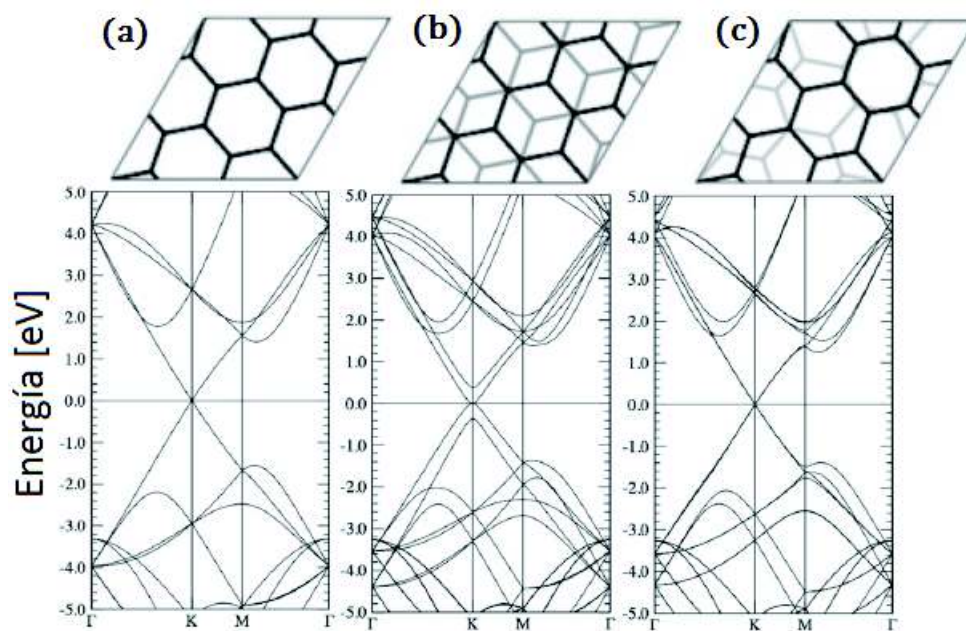
A diferencia de las correspondientes estructuras tridimensionales, los electrones en el grafeno de pocas capas están confinados a lo largo de una dirección cristalográfica, ofreciendo un verdadero carácter 2D a su respuesta electrónica (Figura 1.5(a) [6]).

Los modelos para grafeno bicapa apilado de forma AB (dos capas simples de grafeno desplazadas una con respecto a otra de modo que los átomos B de la segunda se sitúan directamente encima de los átomos A de la primera), Figura 1.5(b), y grafeno apilado de la forma ABC (la tercera capa se sitúa sobre los espacios de la primera que no han sido cubiertos por la segunda) y ABA (la tercera capa se sitúa exactamente en la misma posición de la primera) sugieren que la dispersión lineal, una característica típica del grafeno de una sola capa, se conserva en sistemas multicapas [6] en la región de baja energía donde las propiedades electrónicas son importantes. Incluso, se conserva en casos que las capas estén rotadas una respecto a otra [6], Figura 1.5(c).

Sin embargo, a medida que el número de capas aumenta disminuyen tanto el rango de linealidad como la velocidad de Fermi, así se aprecia en el grafeno de tres (apilamiento ABC) y cuatro capas (apilamiento ABCA) donde la velocidad de Fermi es de  $1.9$  a  $2.6 \times 10^5$  y  $0.5$  a  $1.2 \times 10^5 \text{ ms}^{-1}$ , respectivamente. Por esta razón, uno de los principales objetivos actualmente es obtener grafeno con el menor número de capas para evitar que sus propiedades se vean afectadas en gran medida.

### 1.1.2. Defectos

Los defectos en el grafeno se refieren a cualquier cosa que rompa la simetría de la red en forma de panal. De esta manera, se pueden definir diferentes tipos



**Figura 1.5:** (a) Estructura de bandas para el grafeno monocapa. (b) Estructura de bandas del grafeno bicapa (AB). (c) Estructura de bandas para el grafeno bicapa con planos basales deslizados fuera de alineación [6].

de defectos tales como bordes, límites de grano, vacancias, átomos implantados y defectos asociados a un cambio de hibridación de carbono, como: de  $sp^2$  a  $sp^3$  [14].

Tanto la cantidad como la naturaleza de los defectos pueden afectar fuertemente las propiedades del grafeno (conductividad eléctrica, módulo de Young, etc.). Por ejemplo, los dispersores resonantes, defectos de tamaño atómico, introducen estados intermedios cercanos al punto de Dirac limitando la movilidad del electrón para el grafeno depositado sobre sustratos [14]. Así, se considera que el grafeno es de mejor calidad mientras menos defectos posea.

Los defectos pueden aparecer durante las etapas de síntesis y/o procesamiento, esto motiva a encontrar métodos que produzcan grafeno de calidad, preferentemente sencillos y de bajo costo.

A pesar de esto, algunos defectos tales como, la presencia de grupos funcionales (defectos de estructura) se pueden usar para unir de forma covalente y no covalente el grafeno con otras unidades funcionales, cambiando de este modo sus propiedades físicas y químicas, lo que podría ser útil en algunas aplicaciones como la elaboración de sensores de presión con matrices poliméricas, [10] o elaboración de sensores de humedad [2].



## 1.2. Métodos de Obtención

La obtención de grafeno de gran calidad con el menor número de capas y gran superficie ha llegado a ser una de las tareas más importantes y desafiantes en los últimos años. En este contexto, encontrar las técnicas adecuadas para su fabricación han llevado al desarrollo de diversos métodos de producción que se pueden dividir en dos grupos: a) Métodos Bottom-Up (BU) y (b) Métodos Top-Down (TD) [15], que se detallan a continuación:

### 1.2.1. Métodos Bottom-Up

Los métodos BU consisten en el ensamblaje de átomos y moléculas individuales en nanoestructuras de mayor tamaño. En estos métodos, el grafeno se obtiene a partir de átomos de carbono generados mediante la descomposición de precursores moleculares u orgánicos, generalmente a temperaturas elevadas, como en la deposición química en fase de vapor (CVD) o mediante la descomposición de un sólido como es el caso del crecimiento epitaxial [16].

#### Deposición química en fase de vapor

En general, CVD de grafeno se lleva a cabo con un precursor (usualmente un hidrocarburo) que reacciona con un catalizador en una nube de reacción a una temperatura elevada (el rango va desde varios de cientos de grados centígrados hasta el punto de fusión del metal catalizador). El grafeno se forma en la superficie del catalizador [17]. Este proceso es costoso en energía y precio [9, 2].

#### Crecimiento epitaxial sobre carburo de silicio

El crecimiento epitaxial de grafeno está basado en la sublimación del silicio a partir de una superficie de carburo de silicio (SiC) monocristalino, dejando una superficie de carbono que posteriormente forma grafeno de gran tamaño, pureza elevada, propiedades uniformes y casi libre de defectos [17].

Varios trabajos se han desarrollado en los últimos años demostrando un crecimiento controlado de las láminas de grafeno sobre SiC usando diversos procedimientos como condiciones de ultra-alto vacío y atmósferas de Ar y N<sub>2</sub>[2]. Sin embargo, las altas temperaturas necesarias (alrededor de 1500°C) dificultan su producción a gran escala [17].

## 1.2.2. Métodos Top-Down.

En los métodos TD se utilizan materiales grandes para fabricar elementos con dimensiones menores. En los materiales 2D se pueden utilizar materiales laminares o estratificados. En estos métodos, el grafeno se forma mediante el procesamiento ya sea mecánico, químico u otro, principalmente del grafito [16]. Entre estos tenemos exfoliación mecánica y en la actualidad han surgido métodos alternativos que se detallan a continuación.

### **Exfoliación Mecánica.**

La exfoliación mecánica fue el primer método usado para la obtención de grafeno. Es un simple proceso de separación donde la energía mecánica es usada para exfoliar grafito [17]. El grafeno se separa de un cristal de grafito pirolítico utilizando cinta adhesiva. La calidad del grafeno preparado es muy alta, casi sin defectos. Produce pequeñas muestras de láminas de grafeno distribuidas aleatoriamente. Desafortunadamente se generan muchas láminas de diferentes espesores y su producción no es eficiente [9]. Este esquema de fabricación sólo es útil para fines de investigación.

### **Nuevos métodos de obtención**

En los últimos tiempos, han surgido métodos alternativos con el objetivo de ser extremadamente versátiles, potencialmente escalables, sencillos, de bajo costo y que puedan ser usados en una variedad de ambientes y en diferentes sustratos que no son disponibles usando los métodos anteriores [4]. Estos tienen como base al descubrimiento que los materiales laminares pueden ser exfoliados en líquidos formando dispersiones las cuales contienen grandes cantidades de láminas con espesor nanométrico [18].

En el campo del grafeno los métodos que han aparecido son la reducción del óxido de grafeno, la exfoliación líquida y la exfoliación electroquímica, los cuales usan grafito como material de partida y tienen como producto final una dispersión de láminas de grafeno, conocida como tinta de grafeno [4].

#### **Reducción del Óxido de Grafeno.**

El óxido de grafeno reducido (RGO) se obtiene cuando los grupos funcionales inducidos en la etapa de fabricación del óxido de grafeno (GO) son eliminados por

reducción.

El GO es sintetizado por el método de Brodie, Staudenmaier, Hummers, o alguna variación de estos métodos [19]. Los tres métodos implican la oxidación del grafito a varios niveles (lo que genera que varios grupos funcionales se adhieran a las capas del grafito), que posteriormente es exfoliado fácilmente por sonicación.

El proceso de reducción puede ser llevado a cabo de manera térmica o química. La reducción térmica se produce a altas temperaturas, mientras que la reducción química, puede ser obtenida usando agentes reductores como, la hidrazina hidratada (reductor más usado para producir láminas muy delgadas) [17]. Aunque la reducción elimina la mayoría de óxidos, algunos defectos estructurales pueden estar aún presentes, haciendo que las propiedades del grafeno producido sean sustancialmente diferentes del grafeno pristino [19]. Por lo tanto, es necesario producir grafeno con menos defectos.

### **Exfoliación Líquida de Grafito**

La exfoliación líquida de grafito es un método que minimiza los defectos de los óxidos en el grafeno. Consiste en someter a ultrasonido o sonicación una dispersión de polvos de grafito en disolventes adecuados [5]. Durante la sonicación, las ondas de ultrasonido que se propagan en el agua resultan en ciclos alternos de alta presión (compresión) y de baja presión (rarefacción). En el ciclo de baja presión, las ondas ultrasónicas crean pequeñas burbujas y cuando estas alcanzan un volumen en el cual ya no pueden absorber energía, se derrumban violentamente durante un ciclo de alta presión, liberando energía la cual actúa sobre el material volumétrico, induciendo la exfoliación.

Las desventajas de este método son: (1) se requieren tiempos de sonicación prolongados (de 24 a 80 horas) para producir láminas delgadas [9]; (2) Utiliza solventes como N-metil-2-pirrolidona (NMP) que ocasiona irritación en los ojos y puede ser tóxico para los órganos reproductivos, y dimetilformida (DMF) que tiene efectos tóxicos en múltiples órganos [19]. Por estas razones, la búsqueda de otros disolventes o técnicas alternativas es altamente recomendable.

### **Exfoliación Electroquímica de Grafito**

La exfoliación electroquímica surge como un método capaz de obtener grafeno mediante la intercalación de compuestos en el grafito por medio de un electrolito de forma rápida, sencilla y eficiente. Además de poder solventar los problemas con los métodos anteriores como son defectos, solventes tóxicos y tiempo de procesamiento.

### 1.3. Aplicaciones

Las aplicaciones del grafeno incluyen sensores, dispositivos de conversión y almacenamiento de energía, electrodos transparentes, celdas solares, entre otros [13]; producto de sus excepcionales propiedades electrónicas, mecánicas, térmicas y/o de transporte que dependen en gran medida de los métodos de síntesis utilizados. En la Tabla 1.2 se resumen los principales métodos de obtención de grafeno, con sus principales características y potenciales aplicaciones.

Método	Características	Aplicaciones
Exfoliación mecánica (5 a 100 $\mu\text{m}$ )	Alto costo Alta calidad Películas irregulares Producción a baja escala	Investigación
CVD (nm a pocos $\mu\text{m}$ )	Escalabilidad moderada Alto Costo Alta calidad Proceso de alta temperatura ( $> 1000^0\text{ C}$ )	Pantallas sensibles Ventanas inteligentes LCDs flexibles Celdas Solares
Crecimiento epitaxial ( $> 50\ \mu\text{m}$ )	Bajo rendimiento, alto costo Alta Calidad Procesos de alta temperatura ( $> 1500^0\text{ C}$ ) sustratos amplios	Transistores Circuitos Intercomunicadores Memorias
Exfoliación líquida (nm a pocos $\mu\text{m}$ )	Escalable Bajo rendimiento Calidad moderada Bajo costo, impurezas	Rellenos de polímeros Electrodos transparentes Sensores Conversión de energía
Reducción de óxido de grafeno (nm a pocos $\mu\text{m}$ )	Escalable Bajo costo Baja pureza Alta densidad de defectos	Tintas conductoras Electrodos transparentes Electrodos de Baterías Sensores, supercondensadores

**Tabla 1.2:** Métodos de obtención de grafeno con sus principales características y aplicaciones [13].

#### 1.3.1. Tintas Conductoras

La tintas conductoras de grafeno expanden las aplicaciones de este material bi-dimensional ya que pueden ser puestas en funcionamiento fácilmente por procesos sencillos y de bajo costo, como drop cast, spray coating y spin coating, de producción a gran escala, por ejemplo, mediante la impresión convencional como el utilizado para imprimir periódicos [20] o de impregnación; dando origen a la electrónica

impresa y flexible. También favorece la combinación del grafeno con otros nanomateriales para formar sólidos heteroestructurados y permite la inserción del grafeno en matrices poliméricas para fabricar sensores [21].

### **1.3.2. Sensores**

Los sensores cada día se vuelven más indispensables en nuestras vidas por lo que se hacen omnipresentes y de esta forma incrementan su gama de aplicaciones. Estos pueden ser incorporados en nuestros cuerpos, automóviles, aviones, teléfonos celulares, radios y otros ambientes [22]. Por tal motivo, la búsqueda de sensores es de gran interés a nivel mundial.

En este sentido, el uso del grafeno en el desarrollo de sensores permitirá que sean más sensibles, pequeños y ligeros, proporcionando varias posibilidades de diseño capaces de detectar cambios menores en la materia, trabajar de manera rápida y eventualmente, incrementar su producción, esto permitirá reducir costos a diferencia los sensores tradicionales. Por ejemplo, una nueva generación de sensores de presión flexibles y altamente sensibles se pueden fabricar cuando se inserta grafeno en compuestos poliméricos; la notable conductividad, extraordinaria flexibilidad y el rápido tiempo de respuesta [10] que estos compuestos adquieren, les permite superar algunas limitaciones existentes con sensores actuales como la baja sensibilidad y la sensibilidad a las condiciones ambientales [23].

## **1.4. Objetivos**

El principal objetivo de este trabajo es obtener grafeno disperso en agua (tinta de grafeno) implementando un procedimiento fácil, sistemático y eficiente. Esta investigación utilizó la exfoliación electroquímica como método de síntesis, a partir del cual se produce grafeno de buena calidad (bajo grado de defectos) y pocas capas. Se elige como estabilizante agua, que permite una sencilla funcionalización de diversos materiales y además es muy accesible. Una forma de comprobar la calidad del grafeno obtenido es la elaboración de un dispositivo electrónico. En el presente caso, se elaboró un sensor de presión funcionalizando una esponja de poliuretano con la tinta de grafeno.

A continuación, se presentan los objetivos de esta investigación.

### **1.4.1. Objetivo General**

Obtener tinta de grafeno mediante exfoliación electroquímica de grafito para la fabricación de sensores de presión.

### **1.4.2. Objetivos Específicos**

- Desarrollar un procedimiento sistemático para la obtención de tinta de grafeno.
- Caracterizar la estructura, tamaño y estabilidad térmica del grafeno obtenido.
- Desarrollar un procedimiento sistemático para la fabricación del sensor de presión.
- Caracterizar la estructura y propiedades eléctricas del sensor de presión.

## Capítulo 2

# EXFOLIACIÓN ELECTROQUÍMICA DE GRAFITO

### 2.1. Método de síntesis

Como se detalló de manera previa, la producción de grafeno está abierta a la búsqueda de un método sencillo, eficiente y reproducible donde el producto final tenga pocos defectos y bajo apilamiento entre capas. Además, permita la fácil utilización de grafeno para la fabricación de nuevos materiales. El presente estudio utiliza la exfoliación electroquímica de grafito como una propuesta que facilite la obtención de grafeno cumpliendo los parámetros anteriores.

Este método a través de un proceso de intercalación en el grafito [24] permite la obtención de grafeno con un mínimo grado de defectos, un bajo apilamiento entre capas y buena conductividad eléctrica en comparación con métodos similares como la reducción del óxido de grafeno y la exfoliación líquida [9].

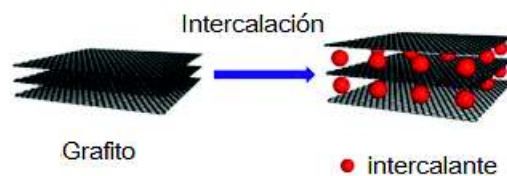
La exfoliación electroquímica ofrece una serie de ventajas potenciales, incluyendo: (1) gran facilidad de operación (ejecutable a temperatura ambiente) y control sobre el proceso de síntesis (la funcionalización y/o exfoliación se pueden ajustar variando los parámetros de electrólisis); (2) tasas de síntesis relativamente rápidas y fácilmente escalable (cantidad considerable de láminas en minutos) [25]; (3) produce una dispersión de grafeno lo que permite su funcionamiento con técnicas accesibles [2] sobre diversos sustratos para la fabricación de dispositivos electrónicos; (4) desde el punto de vista ambiental, en primera instancia no se hace uso de productos químicos agresivos, dando lugar a una etapa de purificación sencilla. Por otra parte, no afectan gravemente a la red del grafeno porque pueden ser removidos con facili-

dad; (5) finalmente, este método de obtención utiliza equipos e insumos que tienen costos accesibles, lo cual aporta al desarrollo de la investigación científica en países como Ecuador que no cuentan con grandes presupuestos.

Los enfoques electroquímicos para la obtención del grafeno tienen su base científica en la química de intercalación del grafito.

### 2.1.1. Intercalación del grafito

La intercalación del grafito consiste en insertar capas atómicas o moleculares de una especie química diferente, denominada intercalante, entre capas del grafito [13], que no producen mayores alteraciones, es decir, se mantiene la hibridación  $sp^2$  de los átomos de carbono, y provoca el aumento de las distancias entre las capas [13], como se observa en la Figura 2.1.



**Figura 2.1:** Proceso de intercalación en el grafito [26]

En general, tanto las afinidades químicas como las limitaciones geométricas asociadas con el tamaño del intercalante y las distancias iniciales entre capas determinan si una especie química intercalará o no [27]. La manera de hacerlo dependerá de las características del proceso, por ejemplo, en la exfoliación electroquímica se produce por atracción electrostática de los iones del electrolito [9].

### 2.1.2. Enlace entre capas de grafito

Las fuerzas de atracción entre capas adyacentes de grafito son relativamente débiles (tipo Van der Waals) y pueden ser superadas por determinados procesos. Una forma de hacerlo es aumentando la distancia debido a que la fuerza de Van der Waals es aproximadamente proporcional a  $\frac{1}{r^6}$ , donde  $r$  es la distancia entre las moléculas [13]. Los cálculos de la teoría del funcional de la densidad (DFT) predicen que esta fuerza se aproxima a cero cuando el espacio entre capas es mayor a 0.5 nm [13]. Por lo tanto, si podemos lograr esta distancia se reducirá la fuerza de unión y se producirá la separación entre capas en el grafito.



En algunos casos, la intercalación es suficiente para producir la separación mientras en otros tan solo lleva a un mayor distanciamiento entre capas (no lo suficiente para vencer las fuerzas de atracción) y por lo tanto es necesario un proceso de sonicación mediante el cual, las ondas de ultrasonido transmiten la energía necesaria para superar las fuerzas atractivas entre las capas, llevando a su separación mediante cavitación.

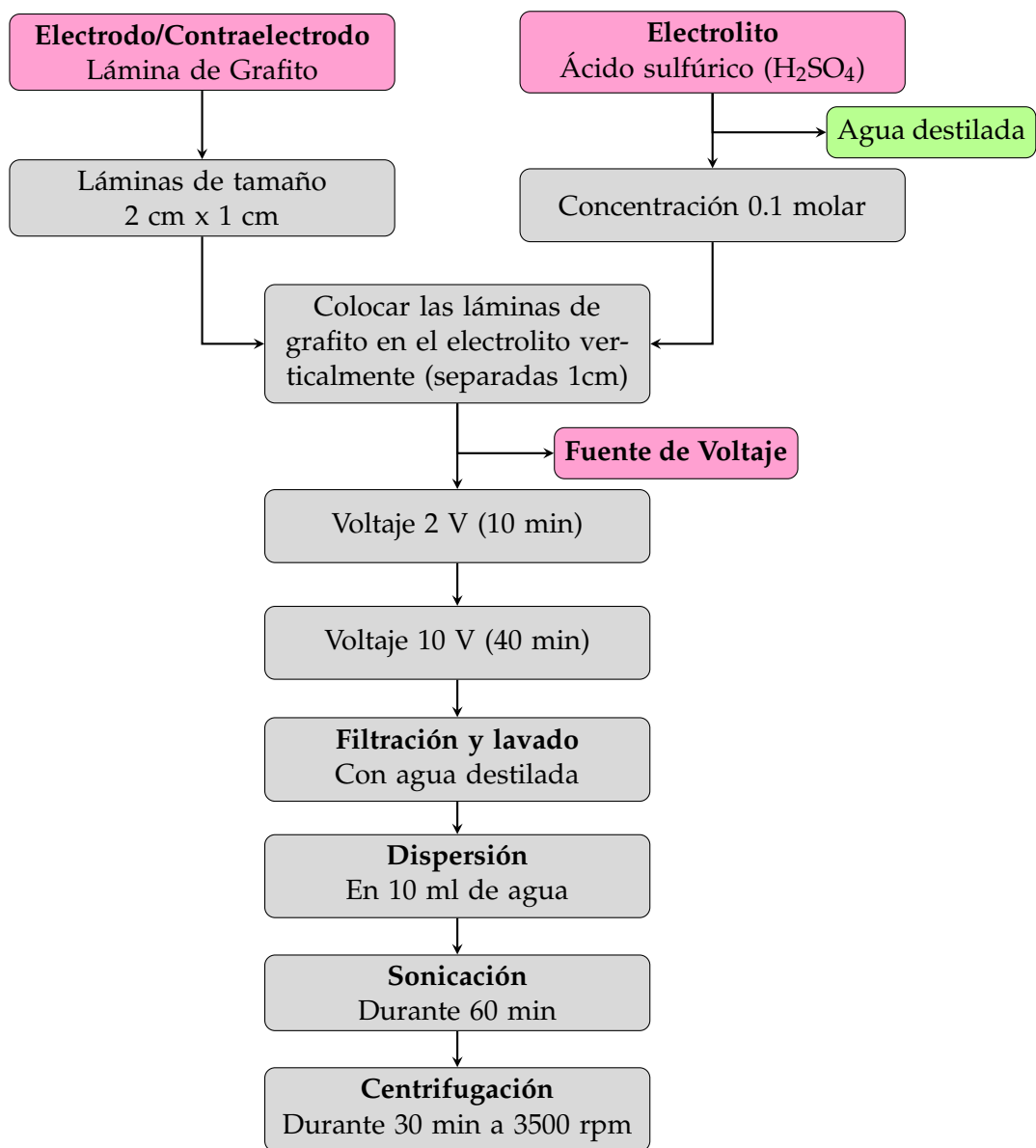
### 2.1.3. Mecanismo de Exfoliación

La exfoliación electroquímica de grafito contiene los siguientes elementos: un electrodo de trabajo de grafito, un contra-electrodo, un electrolito y una fuente de alimentación [24].

El electrodo de trabajo (grafito) y el contra-electrodo se sumergen en un electrolito. Se aplica una diferencia de potencial entre ellos, lo cual produce la electrólisis. Los mecanismos detrás de la exfoliación electroquímica dependen principalmente del tipo de potencial aplicado sea este anódico o catódico. En nuestro caso, el potencial es anódico; implica que al grafito se le imparte una carga positiva, se convierte en el ánodo y atraerá iones negativos (aniones), mientras el contra-electrodo (cátodo) atraerá iones positivos (cationes). Si los aniones tienen un tamaño menor a la distancia entre capas del grafito ingresarán entre ellas, produciendo la intercalación y consecutivamente la separación.

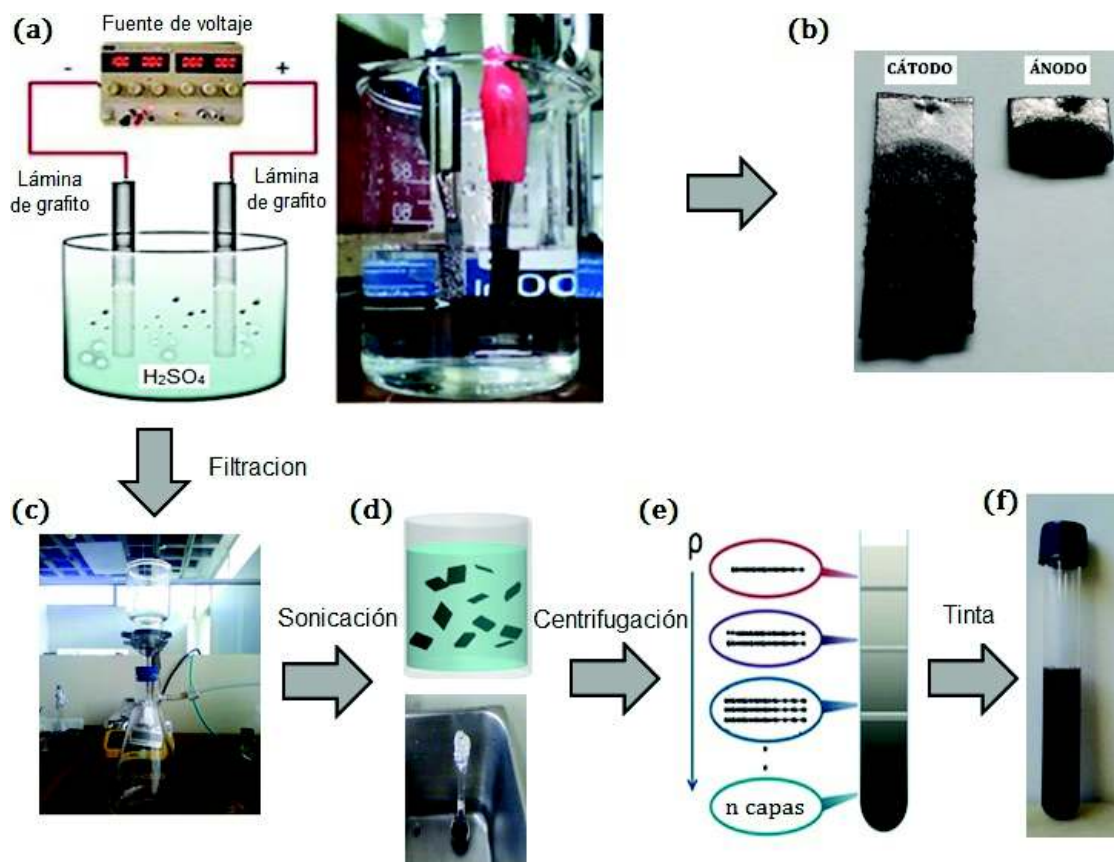
## 2.2. Procedimiento Experimental

El procedimiento electroquímico llevado a cabo se lo puede observar en la Figura 2.2. En este caso, se usó como electrodo y contra-electrodo de trabajo láminas de grafito con 99.8% de pureza (marca Alfa Aesar) de  $2\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 0.05\text{ cm}$ . Se montó un sistema como el de la Figura 2.3(a). Una solución de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a una concentración de 0.1 M se utilizó como electrolito. El electrodo de trabajo y el contra-electrodo se sumergieron 1.5 cm en el electrolito con una distancia fija de 1 cm entre ellos. Se aplicó un voltaje (Fuente de voltaje Bk Precision 1740b) de polarización positivo al electrodo de trabajo igual a 2 V durante 10 minutos. Posteriormente, se utilizó un potencial de 10 V durante 40 minutos. La Figura 2.3(b) muestra el ánodo y cátodo después de la exfoliación. El material exfoliado se recogió con un filtro poroso (tamaño de poro de 11  $\mu\text{m}$ ), se lavó con agua destilada



**Figura 2.2:** Procedimiento esquemático del proceso de exfoliación

por filtración al vacío (sistema de filtración al vacío Glassco) para eliminar el ácido y se secó (Figura 2.3(c)). Se dispersó el material exfoliado en agua destilada (10 ml) mediante sonicación durante 5 min. A continuación, la suspensión fue colocada en sonicación (Sonicador Fisher Scientific FS28) alrededor de 100 minutos (Figura 2.3(d)) y se centrifugó (Centrifugadora PLC SERIES) a 3500 revoluciones durante 30 minutos, Figura 2.3(e). Todos estos experimentos de exfoliación electroquímica se llevaron a cabo a temperatura ambiente ( $22 \pm 3^\circ\text{C}$ ). Al final se obtuvo la tinta de grafeno (Figura 2.3(f)) al tomar el sobrenadante del proceso de centrifugación.



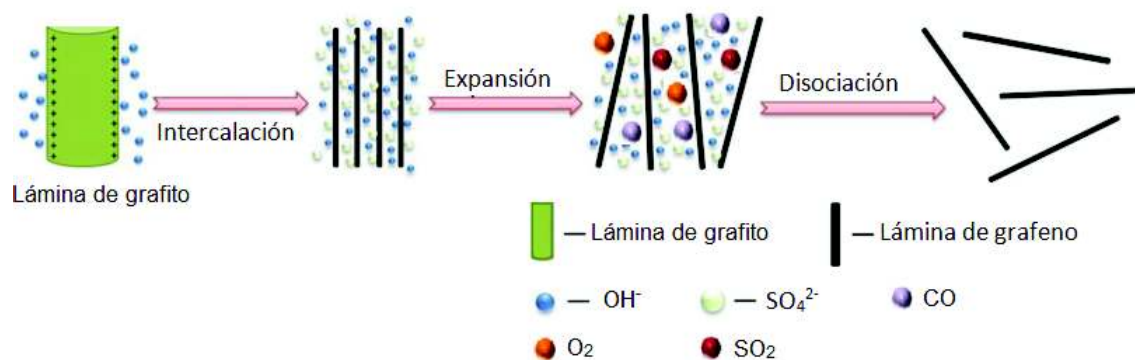
**Figura 2.3:** Proceso Experimental (a) Ilustración del arreglo experimental. (b) Ánodo y cátodo después de la exfoliación. (c) Proceso de Filtración. (d) Dispersión en agua para el proceso de sonicación. (e) Proceso de centrifugación en el cual las láminas más pesadas precipitan mientras las más livianas permanecen en la superficie. (f) Tinta de Grafeno

### 2.2.1. Características del proceso experimental

Se utilizó como electrodo de trabajo láminas de grafito con alta pureza porque este ofrece una estructura apropiada para que especies iónicas, atómicas y moleculares, se difundan entre las capas y formen compuestos de intercalación. De la misma forma, se usó como contraelectrodo láminas de grafito ya que solamente es necesario un material que favorezca la electrólisis y no contamine la muestra.

La separación de las capas del grafito es la principal manera de obtener láminas de grafeno. La distancia entre capas del grafito es 0.335 nm [9]; lograr un incremento en esta distancia conduce al proceso de exfoliación. Por tal motivo, se utilizó una solución de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) porque a partir de este, se forman iones con el tamaño necesario para producir dicha separación.

La Figura 2.4 ilustra el proceso de exfoliación. Primero, la diferencia de potencial en los electrodos produce iones  $OH^-$  y  $SO_4^{2-}$ , provenientes del agua y ácido

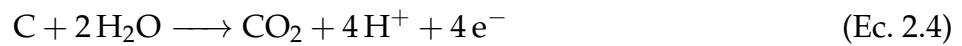
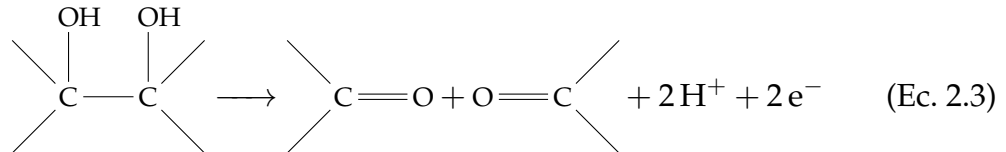
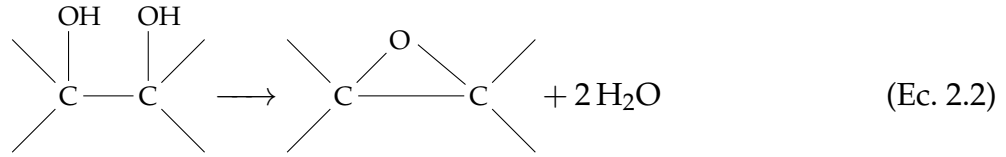
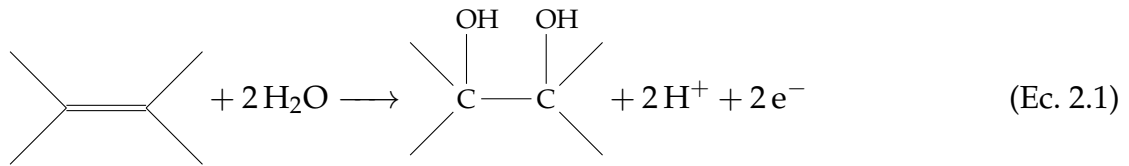


**Figura 2.4:** Ilustración esquemática del proceso de exfoliación electroquímica

sulfúrico respectivamente, que serán atraídos por el ánodo (grafito).

Los iones ( $\text{OH}^-$ ) con un tamaño de 0.25 nm [28] pueden ingresar entre capas del grafito para anclarse a los átomos de carbono en los bordes de las capas del grafito (oxidación de borde) y/o los límites de grano con interacción electrostática [27]. Debido a la mayor reactividad química de estos átomos de carbono en relación con los átomos de carbono  $\text{sp}^2$  perfectamente unidos en el plano basal [14]. Los mismos forman grupos OH vecinales como se observa en la ecuación Ec. 2.1, posteriormente, los grupos OH pueden interactuar entre sí, formando anillos de epóxidos (COC) [24] (ecuación Ec. 2.2) o alternativamente pueden disociarse para formar grupos carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) mediante oxidación adicional (ecuación Ec. 2.3). De esta manera se conduce a la despolarización y posterior aumento de distancia entre capas de grafito en los bordes, abriendo la red para la intercalación por iones sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) que tiene un tamaño de aproximadamente de 0.460 nm [28] (aproximadamente 1.37 veces mayor que la distancia entre capas del grafito) y también posiblemente moléculas de agua. Los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  empujan las capas del grafito más distanciadas, haciendo que el espaciamiento sea mucho mayor que 0.5 nm. Esto conduce al debilitamiento de la unión de Van der Waals que finalmente conduce a la separación.

También pueden producirse otras reacciones para formar compuestos como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  (a través de las ecuaciones Ec. 2.4 y Ec. 2.5) y  $\text{SO}_2$  [24, 27, 29], comprobado debido al vigoroso desprendimiento de gas durante el proceso electroquímico; tales compuestos son conocidos como especies co-intercalantes. Estas especies gaseosas pueden ejercer grandes fuerzas sobre las capas de grafito, que son suficientes para separar las capas ligeramente unidas entre sí.



Se realiza el proceso de filtración al vacío del material exfoliado con agua para así eliminar la mayor cantidad de iones adsorbidos y poder eliminar defectos.

Si bien en el caso ideal se producen monocapas de grafeno, en la práctica muchas de estas láminas se desprenden del grafito en conjunto pero con distancias entre capas mayores a las originales. Por tal motivo, luego de los procesos de intercalación y expansión es necesario realizar un proceso de sonicación.

Después de la sonicación, se produce una dispersión que contiene láminas de diversos espesores que van desde grafeno de una sola capa hasta grafeno multicapa, incluyendo grafito expandido. La centrifugación, a velocidades apropiadas, precipita las láminas más pesadas y puede preservar predominantemente el grafeno de pocas capas en la parte superior.

El efecto del solvente ( $\text{H}_2\text{O}$ ) en el que están dispersas las láminas exfoliadas no fue tomado en cuenta porque la adquisición de datos se realizó de forma inmediata. Además no se observó cambios considerables en la dispersión en un tiempo menor a 3 días.

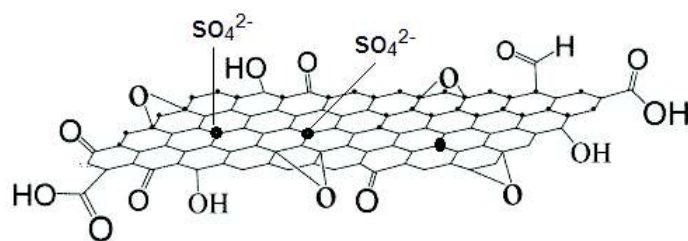
La concentración del material exfoliado en la dispersión se calculó al evaporar el solvente a partir de 8 ml de la solución a  $70^\circ\text{C}$  durante 5 horas y encontrar el peso del soluto. Se encontró que la concentración varía de 1 a 1.5 mg/ml para 10 muestras.

## Parámetros de trabajo

Con respecto a la concentración del electrolito tenemos: cuando la concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fue menor a 0.01 M, el rendimiento del material exfoliado fue inferior al 0.1 mg/ml en peso, lo que indica una cantidad limitada de iones disponibles para intercalación del grafito. En contraste, cuando la concentración aumentó de 0.1 a 0.2 M, se obtuvo una alta concentración ( $> 1$  mg/ml). Sin embargo, con otro aumento en la concentración (por ejemplo, 0.5 y 1 M) el rendimiento del grafeno disminuyó ( $< 0.6$  mg/ml) esto indica que con una alta concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , la formación de iones  $\text{OH}^-$  se reduce debido al bajo contenido de agua y por lo tanto no se produce un anclaje eficiente para aumentar la distancia entre capas, provocando que la intercalación iónica de  $\text{SO}_4^{2-}$  y la expansión sean procesos relativamente lentos.

En términos del voltaje de trabajo, voltajes inferiores a 10 V originaban una exfoliación lenta e ineficiente, mientras que los voltajes mayores de 10 V hicieron que la velocidad de exfoliación fuera rápida pero produjera partículas de grafito grandes y láminas demasiado gruesas. Con un voltaje bajo, la tasa de los iones  $\text{OH}^-$  que llegan al grafito es reducida, esto favorece a que se distribuyan homogéneamente a lo largo de todas las capas y aumenten el distanciamiento de forma igualitaria; esto se produce porque un ion  $\text{OH}^-$  que llega al grafito es repelido electrostáticamente por otros iones que ya se encuentren ahí, y al tener el suficiente espacio buscará un camino hacia otro átomo de carbono o capa. De la misma forma, la tasa de iones  $\text{SO}_4^{2-}$  no es la necesaria para producir una separación lo suficientemente rápida de capas por lo que solamente se logran separar una que otra con grandes intervalos de tiempo. En cambio, cuando se utiliza una diferencia de potencial mayor a 10 voltios hay gran afluencia de iones  $\text{OH}^-$  en el grafito, ocasionando que un anión  $\text{OH}^-$  al intentar ingresar sea repelido electrostáticamente por aquellos ya presentes y por los demás iones negativos que llegan, haciendo que no pueda seguir una nueva ruta y por tanto ejercerá una fuerza sobre sus alrededores y aumente la distancia entre capas. Por tal motivo, se deduce que tal distancia no es la misma en todo el ánodo y más separadas son aquellas que tengan una mayor afluencia de iones; esto hace que los aniones  $\text{SO}_4^{2-}$  ingresen mayoritariamente entre las capas más separadas y junto con el hecho de contar también con afluencia elevada, producen una separación rápida entre las mismas, sin dar lugar a que el resto de iones  $\text{SO}_4^{2-}$  intercalen las capas menos distanciadas que se encuentran entre ellas y por lo tanto se produzcan láminas de mayor grosor.

Para lograr que las láminas separadas tengan un grosor adecuado se decidió



**Figura 2.5:** Estructura de las láminas de grafeno obtenido mediante exfoliación electroquímica

colocar durante los primeros 10 minutos del proceso un voltaje de 2 V, con el objetivo de lograr que los aniones  $\text{OH}^-$  se anclen de forma igualitaria entre las capas de grafito y generen espacios similares entre todas las capas, y después al aumentar el voltaje a 10 V, los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  separen láminas de menor grosor y de forma eficiente. Esto lo pudimos comprobar una vez aplicado este voltaje ya que el grafito se disocia rápidamente en trozos pequeños que se extienden en la superficie de la solución.

Respecto al tiempo de sonicación y centrifugación se tomó como referencia el trabajo realizado por el Dr. Leonardo Basile en la Universidad de los Andes (Colombia) [30].

### **Estructura de las láminas de grafeno exfoliadas electroquímicamente a partir de grafito**

El grafeno producido luego de la exfoliación electroquímica de grafito puede asumirse de una forma simple como una lámina de grafeno unida al oxígeno en forma de hidroxilo (C-OH), carboxilo (COOH), epóxido (COC) y diversos CO [31], además de iones  $\text{SO}_4^{2-}$  adsorbidos en el plano [9], Figura 2.5. Todos estos grupos funcionales presentes en el grafeno dan origen a los defectos que afectan las propiedades del mismo. Por otra parte, el tamaño lateral de las láminas de grafeno obtenidas van desde los nanómetros hasta los micrómetros [9].

# Capítulo 3

## CARACTERIZACIÓN

La caracterización de grafeno tiene como objetivos: (1) determinar la calidad en términos de defectos; y, (2) identificar el número de capas presentes. Por este motivo, como primer paso en la caracterización se utilizó Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis) para conocer si el material exfoliado contenía grafeno. Una vez comprobada la presencia de grafeno, procedimos a realizar la caracterización estructural. Para esto, usamos Análisis Termogravimétrico (TGA) para determinar la presencia de defectos, a continuación, Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) con el objeto de conocer cuáles son los defectos (grupos funcionales) adheridos. La espectroscopia Raman se usó con el fin de cuantificar estos defectos y al igual que la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) calcular el número de capas que contienen las láminas exfoliadas. Finalmente, se efectuó una caracterización eléctrica para determinar la resistencia por cuadrado de una película delgada de la tinta de grafeno depositada sobre un sustrato utilizando la técnica de Van der Pauw.

A continuación, primero se describen las técnicas empleadas y como estas pueden ser útiles para la caracterización del grafeno, segundo, se presentan los resultados y discusiones sobre estos.

### 3.1. Caracterización Óptica

#### 3.1.1. Espectroscopia Ultravioleta Visible

La Espectroscopia UV-Vis es un método analítico utilizado para medir la absorbancia de luz ultravioleta o visible por una muestra, ya sea a una sola longitud de onda específica o en un determinado rango. La región UV se encuentra en el rango



de 190 a 400 nm y la región visible entre 400 y 800 nm.

Cuando una molécula absorbe un fotón particular de luz UV-Vis se excita desde su estado base hasta un estado electrónico, por tal motivo también se la conoce como espectroscopia electrónica, por ejemplo, de un orbital  $\pi$  a un orbital  $\pi^*$ . Esta técnica permite identificar los tipos de compuestos en la muestra (análisis cualitativo), la identificación se realiza comparando el espectro de absorción con los espectros de compuestos conocidos.

La espectroscopia UV-Vis se utiliza en la presente investigación como primer paso de caracterización de las láminas exfoliadas, con el objetivo de realizar un análisis cualitativo. Se realizaron 10 espectros que fueron registrados usando un espectrómetro Shimadzu, modelo UV 1601, con un rango de radiación de 200 nm a 500 nm. Para este estudio, la dispersión fue diluida 1:10 (uno a diez).

## Resultados y Discusión

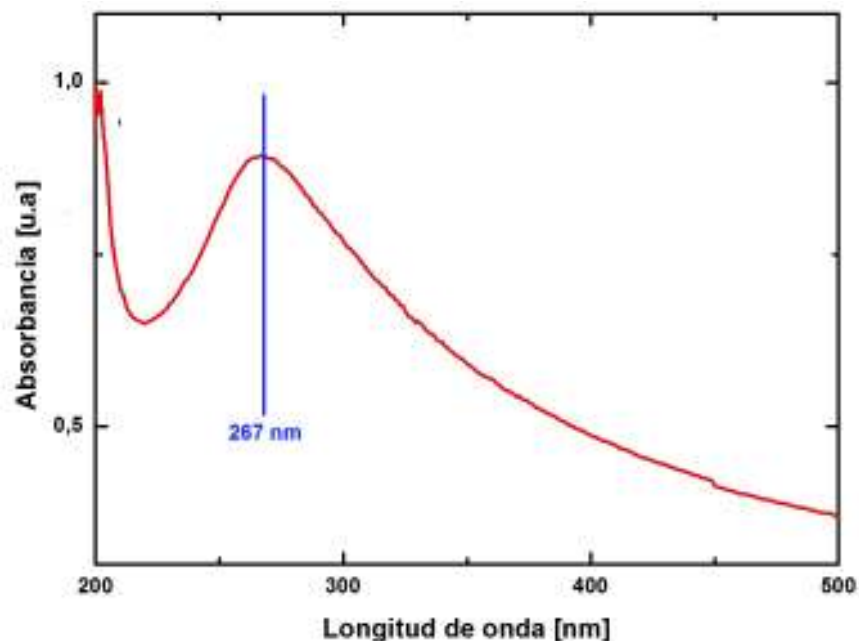
El grafeno por su estructura de bandas tiene un espectro de absorción con características peculiares que permiten diferenciarlo de los demás y llegar a determinar su presencia en una muestra mediante la comparación con el espectro ya existente en la literatura a partir de cálculos teóricos o técnicas experimentales reportados en diversos artículos [32, 33].

En la Figura 3.1 se presenta el espectro de absorción de las láminas obtenidas por exfoliación electroquímica de grafito, de una muestra representativa. En la misma, se muestra el pico de absorción a 267 nm. Coincide con los valores determinados para el grafeno [31, 32, 33] y el pico corresponde a las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los enlaces aromáticos C-C. El resto de muestras analizadas presentaron similares características.

## 3.2. Caracterización Estructural

### 3.2.1. Análisis Termogravimétrico

TGA es una técnica analítica utilizada para medir cambios producidos en la masa de un material en respuesta a cambios controlados de temperatura. Los cambios en la masa pueden ser causados por una variedad de procesos tales como: descomposición, degradación, sublimación, vaporización, adsorción, desorción, oxidación



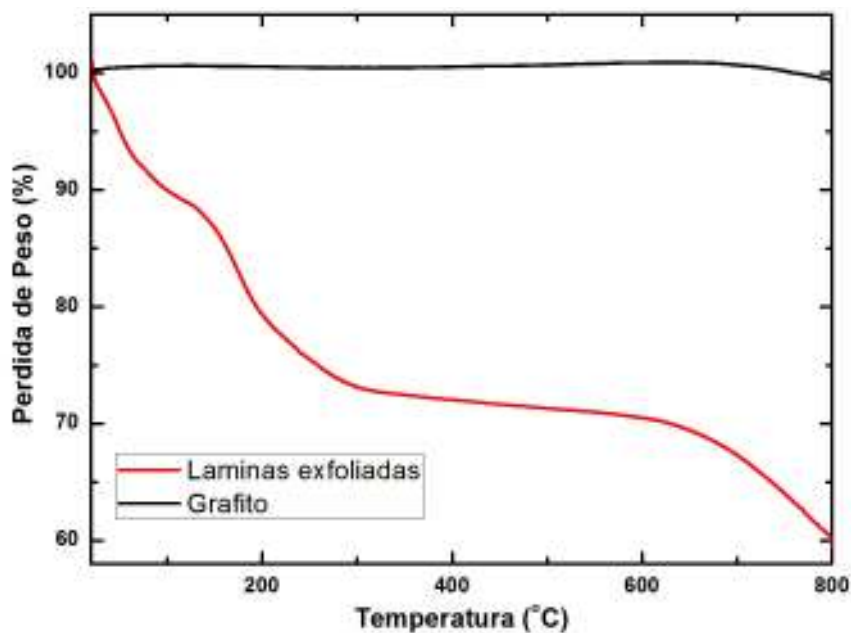
**Figura 3.1:** Espectro de absorción de las láminas obtenidas por exfoliación electroquímica de grafito

y reducción [34]. Los datos que se obtienen de esta técnica se representa en una gráfica de variación de peso (en %) en función de la temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ).

TGA es un método valioso y bastante simple para investigar la estabilidad térmica, así como para analizar la presencia de grupos funcionales en el grafeno, utilizando un análisis cualitativo. La pérdida de peso a determinadas temperaturas, también conocida como pasos de descomposición térmica, son propias de cada compuesto y producidas debido a un proceso en particular. Esto permite determinar la presencia de partículas ajenas a la estructura.

En este trabajo, con el objetivo de profundizar en el estudio del material obtenido, primero se estudió la estabilidad térmica de una muestra de grafito para determinar la ausencia de grupos funcionales en el mismo y descartar defectos desde el inicio. Como segundo paso, se analizó la estabilidad térmica de una muestra representativa del material obtenido electroquímicamente para establecer la presencia de defectos.

Se utilizó un equipo Shimadzu, modelo TGA-50. En ambos casos se usó una atmósfera de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) con una velocidad de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  desde  $20^{\circ}\text{C}$  a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La muestra para el análisis se obtuvo al evaporar el agua de 2 ml de la dispersión de láminas exfoliadas a una temperatura constante de  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas.



**Figura 3.2:** Curvas TGA del grafito y las láminas exfoliadas

### Resultados y Discusión

La Figura 3.2 muestra las curvas de TGA de las láminas exfoliadas y del grafito. A continuación, se indican los resultados más sobresalientes de este análisis.

- El grafito es térmicamente estable, no muestra ninguna pérdida de masa entre la temperatura ambiente y 675 °C, a partir de dicha temperatura pierde tan solo el 3% de su peso hasta llegar a 800 °C, correspondiente con la literatura [34], denotando que el material de partida es efectivamente grafito de buenas condiciones.
- Las láminas exfoliadas en cambio tiene una pérdida de masa del 21 % por debajo de 200 °C, resultante de la evaporación del agua adsorbida, una rápida pérdida de masa del 20% de 200 a 250 °C asociada a la pérdida de grupos que contienen oxígeno, y por encima de 500 °C pierde alrededor de otro 20 %, debido a algunos átomos de carbono inestables que permanecen en la red y a la pirólisis de grupos funcionales de oxígeno en la estructura principal para producir CO y CO<sub>2</sub>. Comprobando así la presencia de defectos en las láminas.

### 3.2.2. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier

FTIR es una técnica que mediante el análisis de los modos de vibración y rotación de las moléculas permite determinar cuáles son los grupos funcionales presentes,

la geometría molecular, las características de los enlaces químicos y determinar las constantes de fuerza [35].

La caracterización mediante FTIR se utilizó para identificar los grupos funcionales presentes en las láminas exfoliadas (análisis cualitativo).

Se usó un espectrómetro PERKIN ELMER Spectrum One con un rango de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , mediante transmitancia. Se fabricó una pastilla con las láminas exfoliadas y bromuro de potasio para el análisis. Estas láminas se obtuvieron al evaporar el agua de 2 ml de la dispersión de las láminas exfoliadas a una temperatura constante de 80 °C durante 2 horas.

## Resultados y Discusión

La Figura 3.3 muestra el espectro infrarrojo de una muestra de las láminas exfoliadas electroquímicamente a partir de grafito.

En las láminas, observamos un pico amplio e intenso a 3300-3500  $\text{cm}^{-1}$  que se asigna a la presencia de OH y algunas moléculas de agua adsorbidas. Los dos picos localizados a 2919  $\text{cm}^{-1}$  y 2855  $\text{cm}^{-1}$  están relacionados a vibraciones asimétricas y simétricas de grupos  $\text{CH}_2$ , respectivamente. Según la literatura, el pico a 1634  $\text{cm}^{-1}$  podría atribuirse a grupos que contienen oxígeno o  $\text{H}_2\text{O}$  absorbido, o dominios gráficos no oxidados (vibraciones de estiramiento  $\text{C}=\text{C}$ ) [35]. El pico de 1379  $\text{cm}^{-1}$  se genera debido a la contracción de los grupos C-OH mientras que el pico a 1222  $\text{cm}^{-1}$  está relacionado a las vibraciones de estiramiento. El pico a 1058  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento de C-O. Además tenemos la presencia de  $\text{SO}_4^{2-}$  (a 985, 995 y 1001  $\text{cm}^{-1}$ ) libre (no enlazado) causado porque estos iones se adsorben sobre la superficie de las láminas exfoliadas [9].

La presencia de estos grupos funcionales denota la aparición de defectos. Sin embargo, picos de grupos funcionales de oxígeno no aparecen, como el pico a 1730  $\text{cm}^{-1}$  debido al estiramiento de  $\text{C}=\text{O}$ , que junto con la baja intensidad de los otros desde 2800  $\text{cm}^{-1}$  a 800  $\text{cm}^{-1}$  confirman la presencia de una baja cantidad de grupos funcionales de oxígeno después del proceso de exfoliación.

En este método, los defectos se originan por la naturaleza de la técnica, ya que involucra la utilización de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}$  que si bien ayudan al proceso de intercalación, fomentan la formación de diversos grupos funcionales que pueden quedarse adheridos a los átomos de carbono.

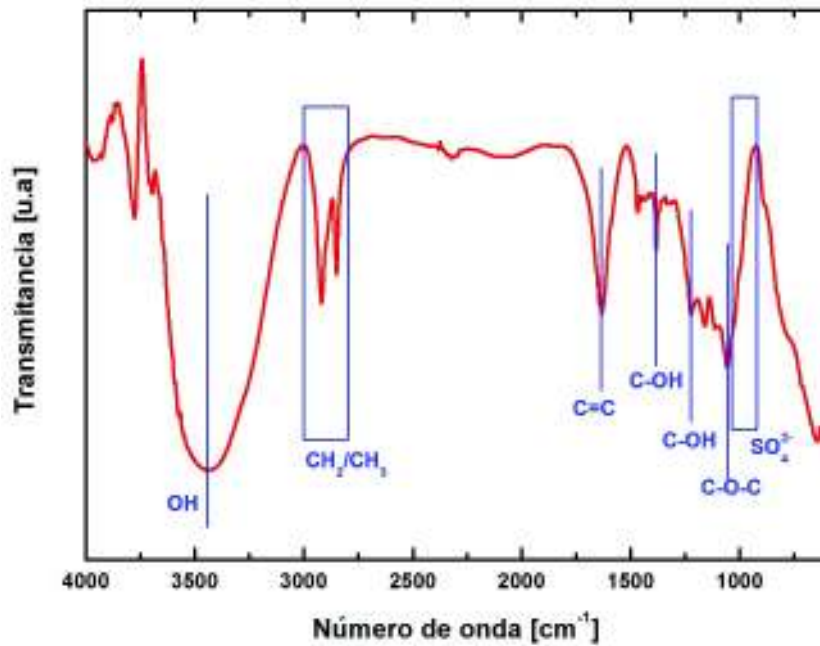


Figura 3.3: Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier de las láminas exfoliadas

### 3.2.3. Espectroscopia Raman

El espectro Raman del grafeno contiene bandas características que pueden usarse para: (1) identificar si un material es efectivamente grafeno mediante la comparación de espectros (análisis cualitativo); y (2) conseguir información sobre los defectos y distinguir el número de capas (análisis cuantitativo).

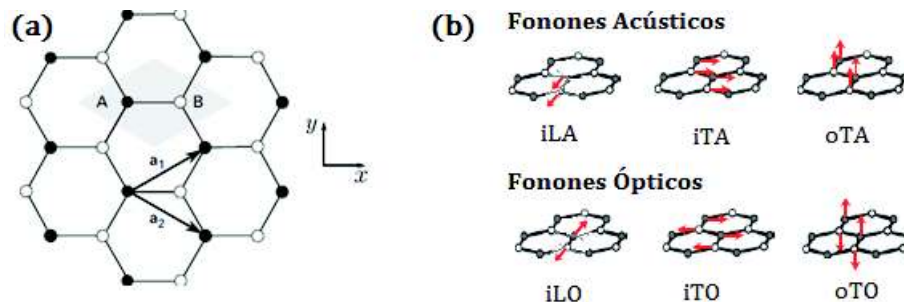
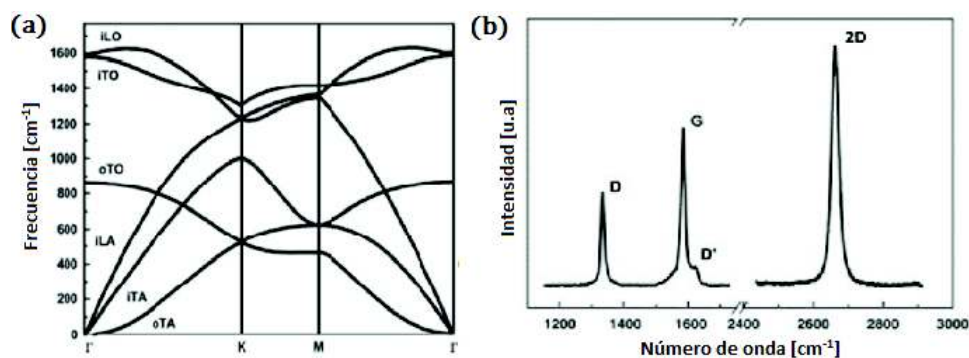


Figura 3.4: (a) Estructura del grafeno con su celda unitaria. (b) Modos de vibración de los átomos en la celda unitaria del grafeno.

Con el fin de comprender este espectro, es importante entender la dispersión de los fonones en el grafeno. La celda unitaria de grafeno como se muestra en la Figura 3.4(a) contiene dos átomos y las vibraciones de estos pueden estar en fase (fonones acústicos) o fuera de fase (fonones ópticos), Figura 3.4(b). Para cada uno de los fonones acústicos u ópticos, la vibración de estos dos átomos puede estar

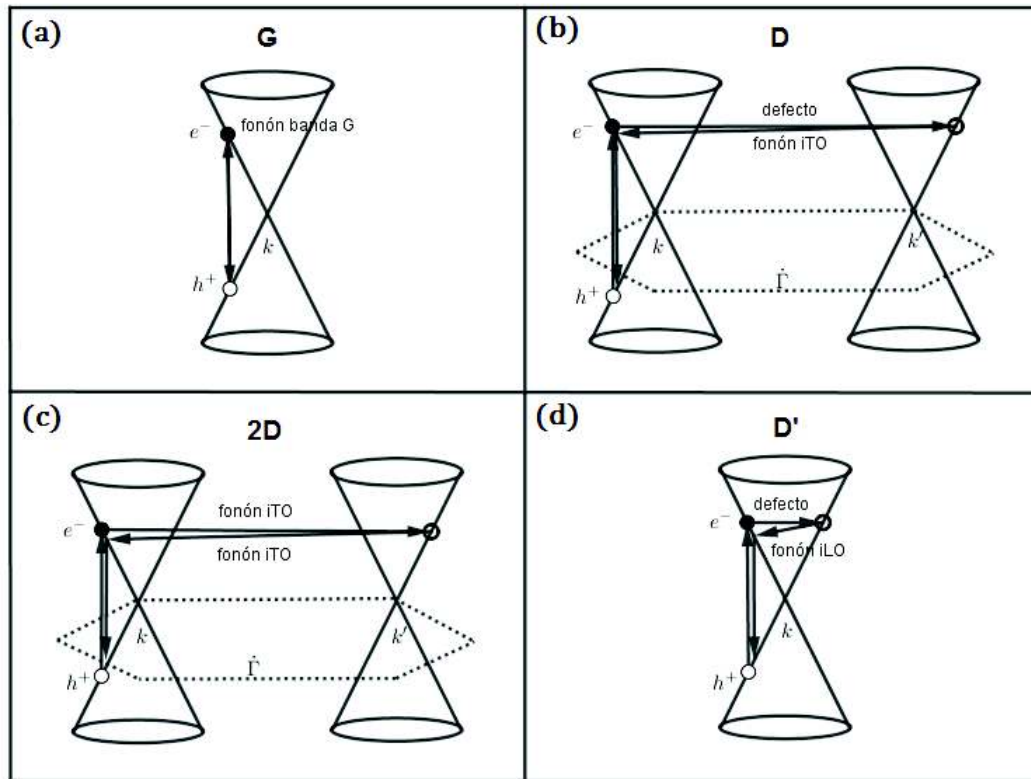


**Figura 3.5:** (a) Relación de dispersión de los fonones en el grafeno a lo largo de altos puntos de simetría  $\Gamma$ M y  $\Gamma$ K. (b) Espectro Raman del grafeno [6]

en la dirección carbono-carbono que conduce a los fonones acústicos longitudinales dentro del plano (iLA) y fonones ópticos longitudinales dentro del plano (iLO). De forma similar, las vibraciones dentro del plano perpendiculares a la dirección carbono-carbono conducen a los fonones acústicos transversales en el plano (iTO) y fonones ópticos transversales en plano (iTA). Las vibraciones de los átomos también pueden ser perpendiculares al plano que contiene a los átomos de carbono, lo que conduce a fonones ópticos longitudinales fuera del plano (oLA) y fonones ópticos transversales fuera del plano (oTA) [36]. Hay seis dispersiones de fonón para grafeno como se muestra en la Figura 3.5(a). El espectro Raman de una monocapa de grafeno derivado de estas dispersiones del fonón es mostrado en la Figura 3.5(b).

La banda G ( $1580\text{ cm}^{-1}$ ) se produce por la degeneración de los modos iTO y iLO en la zona central ( $\Gamma$ ) por un proceso de dispersión Raman de primer orden que involucra solamente la absorción y emisión de un fotón como lo muestra la Figura 3.6(a). La banda D ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ) es generada por un proceso de dispersión Raman doblemente resonante que involucra un fonón iTO y un defecto cristalino cerca del punto K como lo muestra la Figura 3.6(b). Para el pico D, el proceso doblemente resonante inicia con un electrón alrededor del punto del valle K el cual absorbe el fotón incidente y es dispersado elásticamente por defectos en el cristal a otro estado electrónico perteneciente al círculo centrado en el punto valle  $K'$ . El electrón se dispersa entonces de forma elástica al estado original mediante la interacción electrón-fonón y finalmente libera el fotón combinándolo con un hueco. Este proceso doblemente resonante incluye un evento de dispersión elástica causado por defecto de cristal y un evento de dispersión inelástica inducido por la interacción electrón-fonón [36].

El proceso doblemente resonante para el pico 2D ( $2700\text{ cm}^{-1}$ ) es similar, la única diferencia es que ambos eventos de dispersión son elásticos e inducidos por la interacción del electrón con dos fonones de onda igual y opuesta como se muestra en



**Figura 3.6:** (a)-(d) Procesos que dan origen a los picos del espectro Raman del grafeno.

la Figura 3.6(c). Es interesante notar que el nombre del pico 2D viene del hecho que ocurre aproximadamente al doble del número de onda que del pico D, pero como se explicó anteriormente ya que no requiere ningún defecto en el cristal para su activación, este pico siempre está presente incluso si el pico D es insignificante. Hay otro pico a aproximadamente  $1620 \text{ cm}^{-1}$  que se denomina  $D'$  que también surge debido al proceso doblemente resonante. Pero en este caso el electrón es dispersado al estado vecino en el mismo círculo alrededor del punto del valle de K o de  $K'$ . El proceso doblemente resonante para  $D'$  requiere un defecto y un fonón iLO para su activación como se muestra en la Figura 3.6(d).

Es decir, los picos del espectro Raman del grafeno de una capa y sin defectos son el G y 2D correspondientes a  $1580 \text{ cm}^{-1}$  y  $2700 \text{ cm}^{-1}$  respectivamente [37]. La presencia de picos D ( $1350 \text{ cm}^{-1}$ ) y  $D'$  (aparece como un hombro en el lado derecho de la banda G a  $1620 \text{ cm}^{-1}$ ) están asociados a la presencia defectos.

En este estudio, el análisis por la espectroscopia Raman se llevó a cabo sobre grafito y una película formada de láminas exfoliadas. Esta película se elaboró usando el método de "drop casting", que consiste en depositar una gota sobre un sustrato, y secada a condiciones ambientales durante dos días. El equipo utilizado para el

análisis de las muestras fue un espectrómetro Raman marca Horiba, modelo Scientific LabRam HR Evolution, con un láser de 532 nm, una rejilla de 1800 g/mm. Los espectros se registraron con una lente de 100x.

## Resultados y Discusión

Los espectros del grafito y de las láminas exfoliadas se muestran en la Figura 3.7(a) y 3.7(c), respectivamente. En las láminas exfoliadas observamos el pico D localizado en  $1348\text{ cm}^{-1}$ , el pico G en  $1579\text{ cm}^{-1}$ , el pico D' en  $1612\text{ cm}^{-1}$  y el pico 2D en  $2700\text{ cm}^{-1}$  correspondiente con el espectro del grafeno. Por lo tanto, determinamos que las láminas exfoliadas corresponden a grafeno con presencia de defectos.

### Análisis de defectos

Una forma de cuantificar los defectos es calcular la razón de la intensidad de la banda D a la banda G  $\left(\frac{I_D}{I_G}\right)$ , puesto que la intensidad de la banda D es más grande cuando existe una mayor presencia de defectos. En el caso de grafeno sin defectos esta relación es igual a cero y a medida que aumente su valor los defectos se incrementan [38].

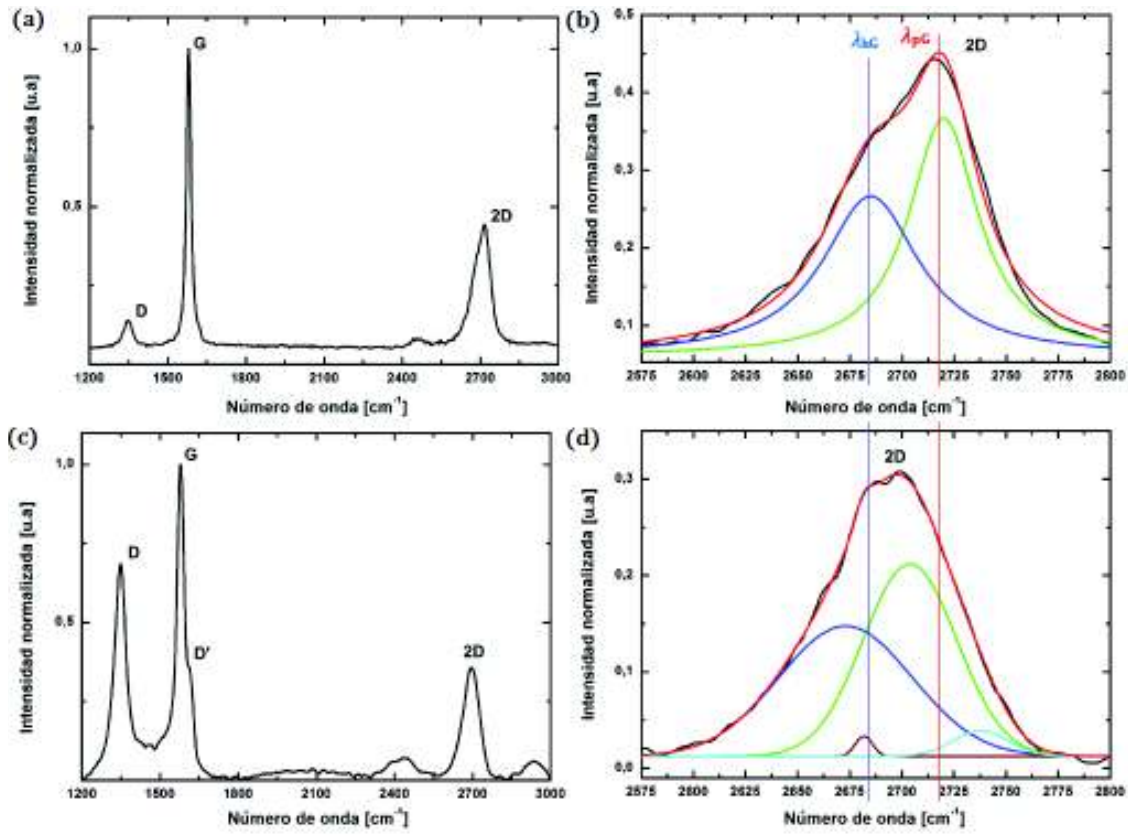
En nuestro estudio se obtuvo un valor igual a 0.6. Si bien es un valor alto y no deseable, determina que las láminas exfoliadas presentan una cantidad de defectos menor que en el GO ( $> 0.8$ ) y RGO químicamente ( $\sim 1.3$ ) [10, 13]. Esto es de suma importancia ya que el método utilizado es más sencillo y rápido que los anteriores y con esto se comprueba que genera láminas de mejor calidad.

Para determinar el tipo de defectos introducidos por el método de exfoliación electroquímica, se utilizó un estudio publicado recientemente por Eckmann et al [14], el cual demuestra que la naturaleza de los defectos en el grafeno puede ser probada por la relación de intensidades de las bandas D y D'  $\left(\frac{I_D}{I_{D'}}\right)$ . Esta relación depende de la naturaleza de los defectos; los defectos de borde se caracterizan por  $\frac{I_D}{I_{D'}} \sim 3.5$ , mientras que las vacancias en el plano basal  $\frac{I_D}{I_{D'}} \sim 7$  y defectos  $sp^3$  conducen a  $\frac{I_D}{I_{D'}} \sim 13$ .

En nuestro caso, se calculó un valor igual a 1.903 (más cercano a 3.5) y dado que este artículo no contiene un rango de error para estas relaciones, esto podría implicar que los defectos en el grafeno son de tipo borde. Defectos que se originan durante el primer paso del proceso electroquímico (anclaje de iones  $\text{OH}^-$  en los bordes de las capas del grafito y/o los límites de grano). Este resultado que concuerda con los anteriores porque demuestra presencia de iones  $\text{OH}^-$  y otros grupos funcionales.



## Análisis de espesor



**Figura 3.7:** (a) Espectro Raman de la lámina de Grafito. (b) Pico 2D de la lámina de Grafito. (c) Espectro Raman de las láminas exfoliadas. (d) Pico 2D de las láminas exfoliadas.

El pico 2D permite conocer el número de capas mediante su ubicación y grosor. El corrimiento hacia longitudes de onda mayores y el ensanchamiento del pico denota aumento del número de capas.

En este análisis, encontramos que el pico 2D puede ser ajustado con 4 funciones gaussianas, Figura 3.7(d), en contraste con el grafeno monocapa que en la literatura se ajusta por una curva lorentziana [13], estableciendo la presencia de grafeno de pocas capas debido al ensanchamiento del pico.

El grupo de investigación de J. Coleman [38] propuso que la forma del pico 2D del grafeno se puede utilizar para estimar cuantitativamente el grosor de las láminas mediante la siguiente fórmula:

$$N_G = 10^{0,84M+0,45M^2} \pm 1,5 , \quad (\text{Ec. 3.1})$$

donde  $N_G$  es el número de capas y  $M$  un parámetro definido como: la relación de la intensidad de la banda 2D, medida en el número de onda asociado con el pico de

la banda 2D de grafito ( $\lambda_{pG}$ , línea roja en las Figuras 3.7(b) y 3.7(d) ), a la intensidad en la longitud de onda asociada con el hombro de la banda 2D del grafito ( $\lambda_{hG}$ , línea azul en las Figuras 3.7(b) y 3.7(d)) dividido para la misma relación en el grafito,

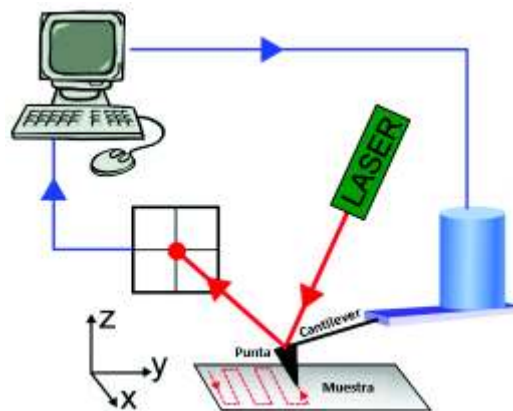
$$M = \frac{\frac{I_{\text{grafeno}}(\lambda=\lambda_{pG})}{I_{\text{grafeno}}(\lambda=\lambda_{hG})}}{\frac{I_{\text{grafito}}(\lambda=\lambda_{pG})}{I_{\text{grafito}}(\lambda=\lambda_{hG})}}. \quad (\text{Ec. 3.2})$$

En nuestro estudio, tenemos que  $N_G = 5.78 \pm 1.5$ . Este resultado establece que las láminas exfoliadas electroquímicamente a partir de grafito corresponden a grafeno de pocas capas con un número de capas entre  $4 < N_G < 8$ .

Una posible causa de esto es: en el proceso de exfoliación, la intercalación de los iones no se produce entre 2 capas sino que se lleva a cabo entre un conjunto de ellas.

### 3.2.4. Microscopía de Fuerza Atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es un método que permite obtener imágenes de la superficie de un material a escala nanométrica. Posibilita caracterizar la morfología de la muestra con información cuantitativa de sus propiedades, como la distribución de tamaños o rugosidad. El método se aplica a materiales duros y blandos, así como a estructuras biológicas (tejidos, células, biomoléculas), independientemente de su opacidad o conductividad. En esta microscopía una punta de prueba sujeta a un cantilever recorre la muestra [39]. En respuesta a la fuerza entre la punta y la muestra, el cantilever se flexiona y dicha flexión es digitalizada por medio de un láser para adquirir la imagen como se muestra en la Figura 3.8.

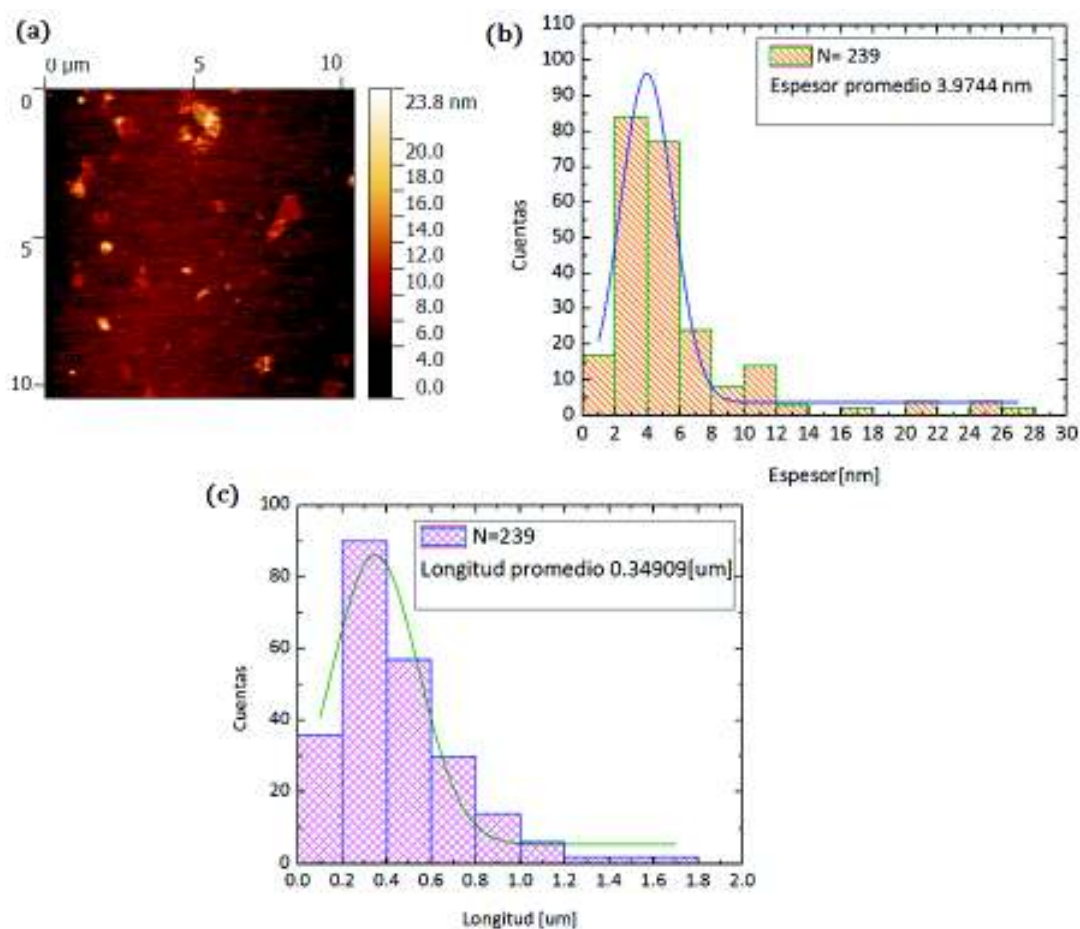


**Figura 3.8:** Esquema ilustrativo del funcionamiento de un microscopio de fuerza atómica [39]

Para la caracterización mediante AFM se elaboraron muestras por "drop cast"(10  $\mu\text{l}$  de la dispersión) sobre mica y se secó a temperatura ambiente durante dos día. Se utilizó un microscopio de fuerza atómica marca Nanosurf, modelo NaioAFM, en modo de tapping. Los tamaños de imagen para la adquisición de datos fueron de  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ .

## Resultados y Discusión

La Figura 3.9(a) muestra una imagen de AFM de las láminas de grafeno. Se adquirieron los datos de espesor y longitud (distancia más grande en el plano xy) de un total de 239 láminas obteniéndose una longitud y espesor promedio de  $0.35 \mu\text{m}$  y de  $3.97 \text{ nm}$ , respectivamente. Los histogramas de tales mediciones se observan en las Figuras 3.9(b) y 3.9(c) demostrando que la dispersión de grafeno está formada por láminas con una distribución de tamaños.

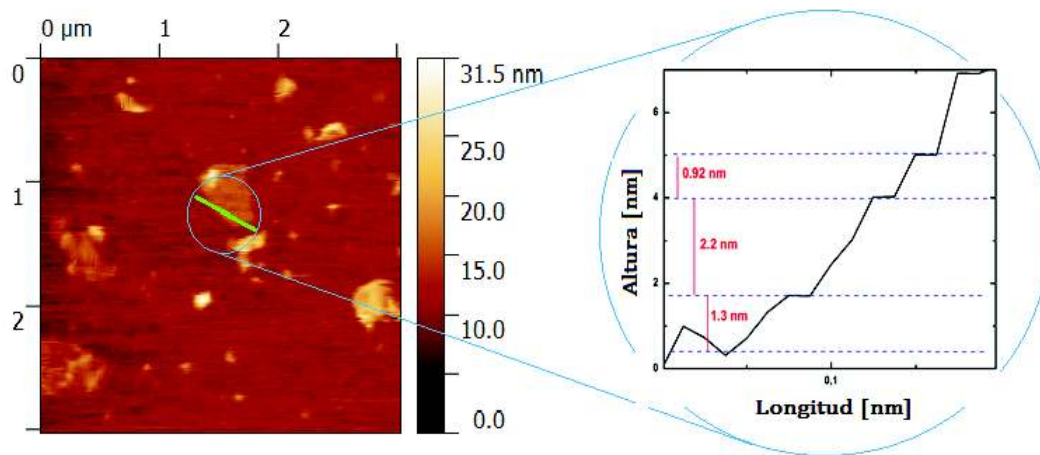


**Figura 3.9:** (a) Imagen de AFM de las láminas exfoliadas en un recuadro de  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ . (b) Histograma del espesor. (c) Histograma de longitud

Al utilizar este método de obtención de grafeno, la conversión de la altura me-

didada por AFM en número de capas puede ser difícil porque la distancia entre capas de grafeno en una lámina exfoliada no es la del grafito (0.335 nm), puesto que se llevó a cabo el proceso de intercalación (la presencia de los intercalantes aumentan la distancia entre capas).

Para resolver este inconveniente, utilizamos el hecho que las láminas exfoliadas de forma incompleta a menudo exhiben terrazas separadas por escalones, Figura 3.10. Se analizó la altura de un gran número de escalones (60) sobre muchas láminas revelando la altura del escalón es un múltiplo de  $\sim 0.76$  nm (Anexo 1). Con esto determinamos que la dispersión está formada por un 6 % de grafeno de una y dos capas, 35 % de tres, cuatro y cinco capas, 32 % de seis y siete capas y el resto mayor a 7. Este resultado demuestra que la espectroscopia Raman y AFM están en perfecto acuerdo.



**Figura 3.10:** Imagen de AFM de una lámina exfoliada de forma incompleta con su perfil de altura en el que se observa escalones.

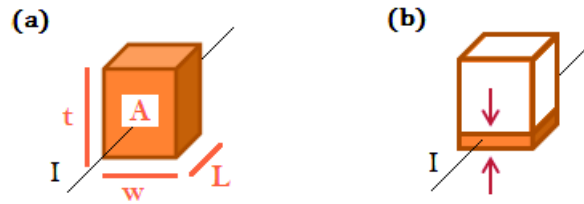
### 3.3. Caracterización Eléctrica

#### 3.3.1. Método de Van der Pauw

El método de Van der Pauw mide la resistencia eléctrica por cuadrado ( $R_s$ ) de una película delgada y de espesor uniforme. Para entender que es la resistencia por cuadrado, partimos de la definición de resistencia eléctrica en un material tridimensional:

$$R = \rho \frac{L}{A} = \rho \frac{L}{tw} = \frac{\rho}{t} \frac{L}{w} \quad (\text{Ec. 3.3})$$

con  $\rho$  igual a la resistividad,  $L$  la longitud,  $A$  el área transversal,  $t$  el espesor y  $w$  el ancho como se observa en la Figura 3.11(a).



**Figura 3.11:** (a) Corriente circulando por un material tridimensional en el que podemos distinguir su longitud ( $L$ ), ancho ( $w$ ), espesor ( $w$ ) y área transversal ( $A$ ). (b) Corriente a través de una capa del material tridimensional [40]

Si consideramos que, el espesor del material puede ser visto como una estructura de capas, Figura 3.11(b), la resistencia por cuadrado se puede definir como la resistividad por unidad de longitud (por capa) y está dada por:

$$R_s = \frac{\rho}{t} \quad (\text{Ec. 3.4})$$

Se mide en ohmios por cuadrado ( $\Omega/\square$ ) dimensionalmente igual a un ohmio, pero de uso exclusivo para la resistencia de una lámina. La razón del nombre ohmios por cuadrado es por la invarianza con respecto al tamaño del cuadrado. Esto se observa claramente al expresar  $R_s$  en función de  $L$  y  $w$  de la siguiente manera :

$$R_s = R \frac{w}{L}, \quad (\text{Ec. 3.5})$$

cuando se trata de un cuadrado  $w$  siempre será igual a  $L$  y por lo tanto  $R_s = R$ , independientemente del tamaño del cuadrado y por lo tanto se puede utilizar para comparar las propiedades eléctricas de los dispositivos que son significativamente diferentes en tamaño.

Las mediciones de la resistencia por cuadrado usando el método de Van der Pauw se puede llevar a cabo en diferentes tipos de geometría, por ejemplo, un cuadrado, un círculo, una línea, etc. Para esto se deben tomar en cuenta las siguientes condiciones [41]:

- El espesor de la muestra debe tener dimensiones menores al ancho y al largo de la misma.
- La muestra debe ser homogénea en espesor. Esto es necesario para asegurar que la geometría 3D puede reducirse a una geometría plana simplemente dividiendo por el espesor  $t$ .

- La muestra no tiene orificios aislados.
- Los contactos deben estar en el borde de la muestra.
- Los contactos deber ser lo suficientemente pequeños (puntuales en una muestra muy delgada o tener una sección despreciable para muestras más gruesas).

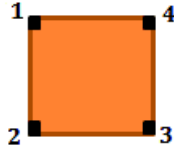
### Adquisición de datos

Sobre la película se colocan cuatro contactos en la periferie (1, 2, 3, 4) ubicados de forma arbitraria, como se observa en la Figura 3.12. A continuación, se calculan tanto las resistencias medias verticales como horizontales definidas como [42]:

$$R_{\text{vertical}} = \frac{R_{1243} + R_{4312}}{2}, \quad (\text{Ec. 3.6})$$

$$R_{\text{horizontal}} = \frac{R_{1423} + R_{2314}}{2}, \quad (\text{Ec. 3.7})$$

donde  $R_{ijkl} = \frac{V_{kl}}{I_{ij}}$  para  $i, j, k, l \in \{1, 2, 3, 4\}$ ,  $I_{ij}$  es la corriente directa positiva que ingresa por el contacto  $i$  y sale por  $j$  y  $V_{kl}$  es el voltaje medido entre los contactos  $k$  y  $l$ .



**Figura 3.12:** Película delgada con los contactos en la periferie

Finalmente, para encontrar  $R_s$  se resuelve la siguiente ecuación [43]:

$$R_s = \frac{\pi}{2 \ln 2} \frac{R_{\text{vertical}} + R_{\text{horizontal}}}{2} f \left( \frac{R_{\text{horizontal}}}{R_{\text{vertical}}} \right), \quad (\text{Ec. 3.8})$$

donde  $f \left( \frac{R_{\text{horizontal}}}{R_{\text{vertical}}} \right)$  es un factor de corrección y se obtiene de la ecuación trascendental [43]:

$$\frac{R_{\text{horizontal}} - R_{\text{vertical}}}{R_{\text{horizontal}} + R_{\text{vertical}}} = f \operatorname{arc} \cosh \left( \frac{\exp(\ln 2 / f)}{2} \right) \quad \text{si} \quad R_{\text{horizontal}} > R_{\text{vertical}} \quad (\text{Ec. 3.9})$$

$$\frac{R_{\text{vertical}} - R_{\text{horizontal}}}{R_{\text{horizontal}} + R_{\text{vertical}}} = f \operatorname{arc} \cosh \left( \frac{\exp(\ln 2 / f)}{2} \right) \quad \text{si} \quad R_{\text{vertical}} > R_{\text{horizontal}} \quad (\text{Ec. 3.10})$$

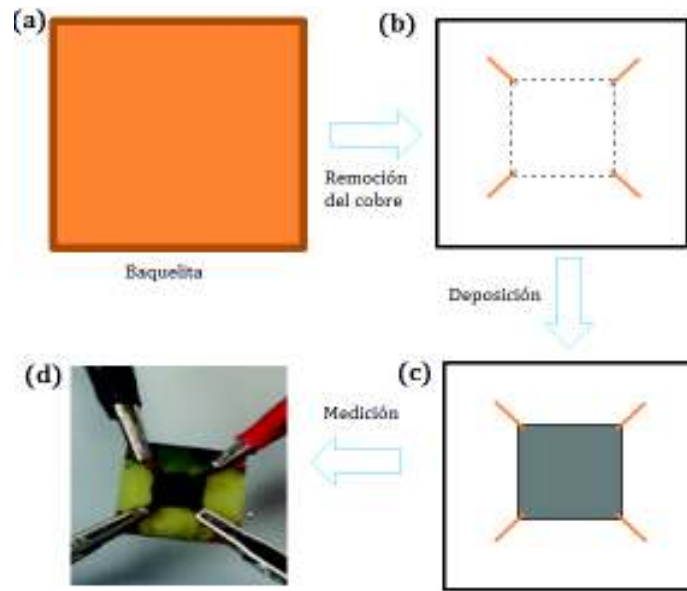
En este trabajo, se utilizó esta técnica para determinar la resistencia por cuadrado de una película formada por las láminas exfoliadas sobre baquelita. La película se depositó mediante "spray coating" con un aerógrafo marca Ventus Basic 0.3 mm. Se usó baquelita como sustrato porque presenta una capa de cobre en su superficie que se aprovechó para realizar buenos contactos óhmicos lo más puntuales posible, que no dañaran la película.

Esto se efectuó de acuerdo al procedimiento mostrado en la Figura 3.13. En primer lugar, se retiró el cobre de toda la superficie de la baquelita excepto en 4 líneas de longitud 3 mm, tal como si iniciaran en los vértices de un cuadrado, Figura 3.13(b). A continuación, se depositó las láminas exfoliadas en un cuadrado de 1 cm  $\times$  1 cm permitiendo que la película se encuentre en tan solo un punto con las líneas de cobre, Figura 3.13(c). El objetivo de este paso es garantizar que el área sea mayor al espesor y los contactos parezcan puntuales respecto a tales dimensiones. La cantidad de grafeno depositado, se estimó tomando la diferencia de peso en la baquelita de antes y después de la deposición, obteniéndose aproximadamente 4 mg. Por último, la medición se realizó utilizando una fuente Keithley 2400 como fuente de corriente y un multímetro digital para medir el voltaje, ambos conectados a los contactos de cobre con cables lo más semejantes posibles para minimizar errores, Figura 3.13(d).

Se realizaron dos procedimientos debido a que en inicio las películas depositadas mostraban una alta resistencia por cuadrado. En el primero la película se mantuvo a temperatura ambiente y en el segundo se sometió un tratamiento térmico a 240°C durante 30 minutos, para luego adquirir las medidas a temperatura ambiente (Anexo II). En total se analizaron 4 muestras.

## Resultados y Discusión

A temperatura ambiente la resistencia por cuadrado promedio es igual a 10337.95  $\Omega/\square$ , que se debe a la presencia de defectos, mientras que un cambio significativo se observa (cerca de dos órdenes de magnitud) al realizarse el tratamiento térmico, encontrándose que el valor promedio se reduce a 515.38  $\Omega/\square$  producido principalmente por dos causas: (1) A temperatura de 240 °C los defectos causados por los grupos funcionales son menores porque estos se desprenden de la red del grafeno, como lo muestra el análisis termogravimétrico (Figura 3.2); y (2) la temperatura ayuda al reacomode de las láminas permitiendo que se distribuyan homogéneamente sobre el sustrato.



**Figura 3.13:** a)-d) Procedimiento para la fabricación de una película depositada sobre baquelita para la medición de la resistencia por cuadrado de la misma

A pesar que las medidas se encuentran dispersas como se observa en el Anexo II, por lo menos se observa que la resistencia por cuadrado tiene el mismo orden de magnitud en todas las muestras. La variación de las medidas puede darse debido a que la técnica utilizada para la deposición de una película no es la más adecuada, ya que no se garantiza que la película tenga espesor uniforme y que no posea orificios, consideraciones de suma importancia en la técnica.



# Capítulo 4

## SENSOR DE PRESIÓN

### 4.1. Introducción

Después de haber exfoliado electroquímicamente grafito y comprobado que las láminas producidas en su gran mayoría corresponden a grafeno de pocas capas que a pesar de los defectos tienen buena conductividad, se buscó una aplicación de las mismas a través de la funcionalización de un material con el fin de elaborar un sensor.

Las propiedades del grafeno hacen de este un material interesante que puede mezclarse adecuadamente con otros, por ejemplo, recientemente, el interés del grafeno ha crecido en el campo de los polímeros debido a su capacidad de formar compuestos conductores con excelentes propiedades estructurales [21].

Se puede obtener un compuesto polimérico conductor cuando se insertan aleatoriamente partículas de buenos conductores (carbón negro, partículas de metálicas, etc.) en una matriz polimérica aislante [21]. A partir de esto, colocar grafeno en un polímero es un aspecto interesante porque mejora dramáticamente las propiedades de los compuestos poliméricos con una cantidad muy baja. Los compuestos resultantes pueden ser utilizados en diversas aplicaciones como dispositivos nanoelectrónicos, celdas de combustible, sensores químicos y biológicos, almacenamiento de energía, placas bipolares para pilas de combustible, etc. [21].

Actualmente, todos los compuestos poliméricos conductores son relativamente incompresibles y su conductividad sólo se ajusta por composición (cantidad de partículas conductoras) [21]. Por tal motivo, una idea atractiva es producirlos como materiales altamente compresibles de modo que su conductividad pueda ajustarse también con la presión aplicada.

En este trabajo, las láminas de grafeno fueron impregnadas en esponjas de poliuretano (PU) para la fabricación de esponjas conductoras de poliuretano-grafeno (PU-G) con una concentración fija, cambiando su conductividad al presionarlas y así utilizarlas como sensores de presión electromecánicos.

## **4.2. Procedimiento Experimental**

### **4.2.1. Método de Fabricación de Esponjas Conductoras**

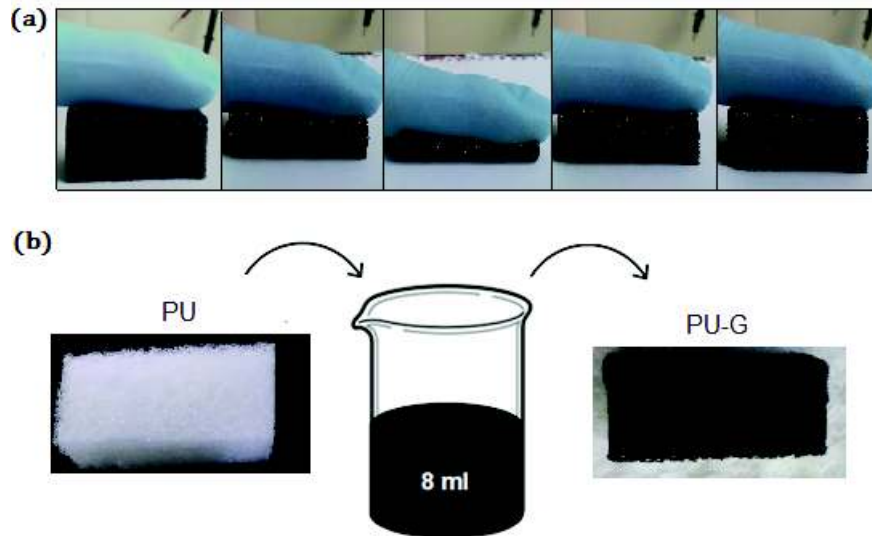
La fabricación de esponjas conductoras de PU-G se llevó a cabo mediante un método sencillo y eficiente de inmersión controlada de la esponja de PU en tinta de grafeno. La razón principal que justifica su utilización es contar con láminas de grafeno dispersas en agua. Este hecho es de gran ventaja porque la esponja absorbe fácilmente la tinta y el solvente es relativamente fácil de remover a través de un proceso térmico que no causa mayores alteraciones a la estructura de la esponja.

### **4.2.2. Procesamiento**

Primero, se sumergió la esponja de poliuretano de dimensiones 32 mm × 15 mm × 13 mm en 8 ml tinta de grafeno durante 1 minuto y se la comprime. A continuación, se retira de la solución y se la vuelve comprimir sobre el mismo recipiente. Se repitió el mismo proceso 8 veces con intervalos de 5 minutos. Después, la esponja con grafeno se secó a 120 °C durante 3 horas en el horno (Horno Thermolyne Furnace 1300).

### **Análisis y discusión**

En primer lugar, se eligieron esponjas de PU porque: (1) son materiales no conductores y moldeables, que pueden ser comprimidos reversiblemente bajo una presión pequeña sin la pérdida de su compresibilidad original (Figura 4.1(a)); (2) poseen una gran porosidad; y (3) las láminas de grafeno obtenidas por exfoliación electroquímica tienen grupos funcionales remanentes que pueden interactuar con grupos uretano, carboxilo e isocianato de cadenas poliuretano para formar fuerte adhesión [44].



**Figura 4.1:** (a) Proceso de compresión y relajación de la esponja PU-G, mostrando excelente compresibilidad. (b) Esquema ilustrativo del proceso de inmersión.

Se estimó la porosidad de esponjas de PU usando la ecuación [10]:

$$P = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{solid}}, \quad (\text{Ec. 4.1})$$

en donde  $P$  es porosidad,  $\rho_{app}$  es la densidad aparente determinada a partir de la masa medida y el volumen de esponja de PU con tamaño conocido,  $\rho_{solid}$  es la densidad de esponja de PU sólida que es igual a  $1.2 \text{ g/cm}^3$  [10]. Para estimar el valor adecuado de la porosidad promedio, la densidad aparente de muchas esponjas (más de 15) de tamaño típico  $32 \times 15 \times 13 \text{ mm}^3$  fueron medidas y finalmente la porosidad media estimada de nuestras esponjas se encontró igual a 97.5%. Nótese que es un valor bastante alto. Esto les permite absorber agua en más de 30 veces su propio peso [10] y poseer gran área superficial interna y buena compresibilidad. Estos factores son importantes para que gran cantidad de láminas se adhieran al esqueleto de la esponja.

Al sumergir la esponja de PU en tinta de grafeno y comprimirla su color cambió de blanco a negro (Figura 4.1(b)) en tan solo unos instantes. A continuación, se retiró de la tinta y se comprimió sobre el mismo recipiente para expulsar el agua y lograr que tan solo las láminas permanezcan en la esponja. Posteriormente, se secó momentáneamente a temperatura ambiente por 5 minutos y se volvió a sumergir y comprimir para lograr que más láminas ingresen en la estructura. Se repitió varias veces (ocho) este procedimiento para obtener una mayor cantidad de láminas en la esponja.

El proceso de secado a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  conduce a la evaporación del agua tanto de la

esponja como de las láminas y al autoensamblaje del grafeno sobre la superficie de los esqueletos de la esponja, dando lugar a la formación de una capa delgada de grafeno distribuida por toda la esponja.

Con el fin de comprobar que las láminas de grafeno se distribuyeron por la esponja se realizaron diferentes cortes a lo largo de la misma, Figura 4.2, observando características iguales en toda su estructura.



**Figura 4.2:** Fragmentos de la esponja de PU-G, demostrando que por cualquier sección se tiene una distribución igual de láminas de grafeno

La cantidad de grafeno cargada en las esponjas se estimó tomando la diferencia de peso entre la esponja inicial y la esponja de PU-G y es cercana al 7 % en peso.

Se investigó el efecto del porcentaje en peso del grafeno en la esponja. Cuando el porcentaje en peso fue menor al 7 %, el rendimiento la esponja no fue el esperado, en la caracterización eléctrica tan solo se pudo detectar ruido. Esto se debe a que la cantidad de grafeno no es la suficiente para producir un camino por donde puedan circular los electrones [21], indicando que una cantidad mínima de grafeno debe estar presente en la esponja para que se convierta en una esponja conductora. Al colocar un mayor volumen de la tinta de grafeno y realizando el mismo procedimiento, su porcentaje en peso no presentó ninguna variación. Razón por la cual, se decidió fijar el porcentaje de peso en 7 % para todo el estudio.

Para comprobar que la tinta de grafeno es responsable de las propiedades de conducción a la esponja de PU, elaboramos una esponja con grafito en polvo (Sigma-Aldrich). El grafito en polvo fue colocado en agua para obtener una concentración similar a la de nuestra tinta de grafeno. A continuación, se colocó a la mezcla en sonicación durante 2 horas con el fin de lograr una distribución uniforme. Posteriormente se realizó el mismo procedimiento con la tinta de grafeno. Esta esponja de poliuretano-grafito adquirió un color café además la adherencia del grafito no era la adecuada debido que al comprimirla el polvo de grafito se desprendía fácilmente y al realizar las medidas de conductividad se logró medir solamente ruido. Esto se explica porque el grafito es relativamente inerte [45] mientras que de acuerdo a la caracterización realizada sobre las láminas de grafeno, estas contienen grupos fun-

cionales a través de su superficie que pueden formar enlaces hidrógeno con grupos de la esponja de PU [45] permitiendo que se adhieran y por lo tanto adquieran una influencia sustancialmente mayor sobre las propiedades de la esponja [44].

## **4.3. Caracterización**

### **4.3.1. Caracterización Estructural**

Una vez realizado el proceso de fabricación de esponjas de PU-G por el método de inmersión, es primordial caracterizar su estructura interna. Esto nos permite determinar si el grafeno se adhiere a su esqueleto y le otorga propiedades de conducción eléctrica. En este trabajo, se utilizó Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), FTIR y TGA.

#### **Microscopía Electrónica de Barrido**

SEM utiliza un haz enfocado de electrones de alta energía para generar una variedad de señales en la superficie de la muestra que se desea analizar. Las señales que se derivan de las interacciones electrón-muestra revelan información sobre la muestra incluyendo: morfología externa (textura), composición química y estructura cristalina así como la orientación de los materiales que la componen.

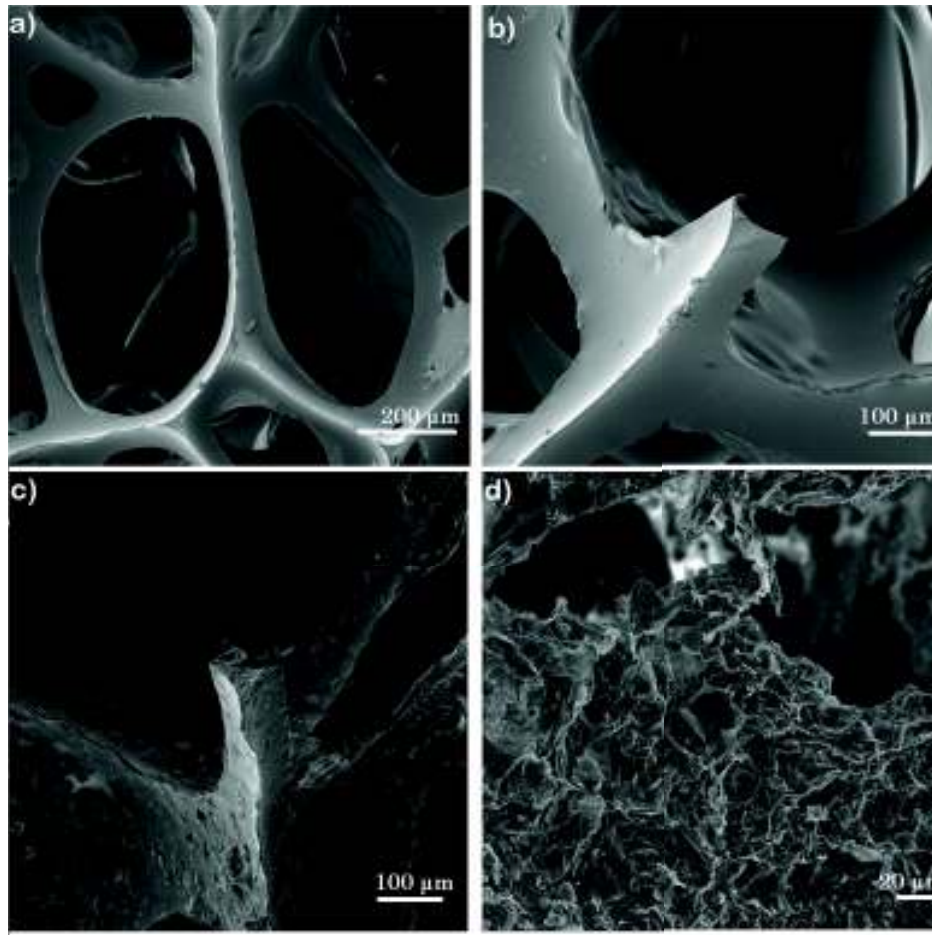
Se utilizó SEM para la caracterización de una esponja representativa de PU y PU-G. Las imágenes fueron adquiridas con un microscopio marca Tescan, modelo MIRA3 con un voltaje de 5.0 kV [46].

#### **Resultados y discusión**

Las Figuras 4.3(a) y 4.3(b) muestran imágenes de la esponja de PU sin grafeno. Se observa una estructura porosa 3D-jerárquica y una superficie muy lisa con algunas franjas en su esqueleto.

Al incorporar grafeno se obtiene como resultado la formación de muchas protuberancias irregulares distribuidas por toda la superficie del esqueleto, Figura 4.3(c). Esto comprueba lo establecido previamente al realizar los cortes en las esponjas, Figura 4.2, es decir, existe una distribución de las láminas por toda la esponja.

En sitios donde las láminas se adhieren a la esponja se observa que se recubren densamente, Figura 4.3(d), indicando fuertes interacciones entre la esponja y el grafeno sin necesidad de complicados procesos de funcionalización del grafeno que



**Figura 4.3:** (a) y (b) Imagen en microscopía electrónica de barrido de esponja de PU (c) y (d) Imagen en microscopía electrónica de barrido de esponja de PU-G.

a menudo tienen que realizarse [47, 48]. Además, el tamaño medio de poro en las esponjas de PU-G se redujo en un 7% respecto a la esponja de PU [46].

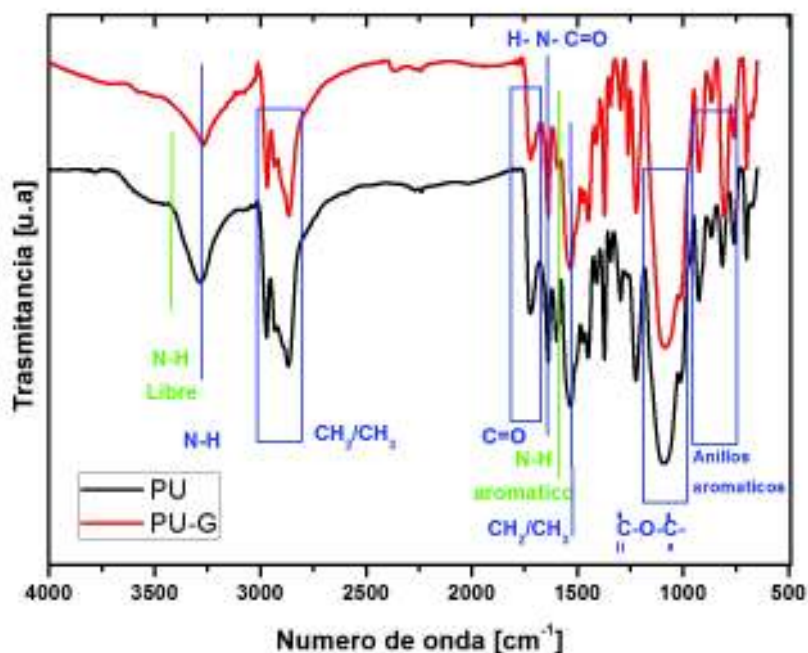
Las láminas de grafeno se adhieren a la esponja por la rugosidad a nanoescala de su superficie, Figura 4.3(d). La rugosidad hace que se establezca un mejor anclaje mecánico con cadenas de polímero y, en consecuencia, una mejor adherencia. Tal efecto ha sido sugerido por estudios recientes de dinámica molecular que muestran una alteración de movilidad del polímero debido a restricciones geométricas en las superficies de nanopartículas [45, 49].

### **Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier**

Se utilizó un espectrómetro PERKIN ELMER Spectrum One para realizar el análisis de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier. La adquisición de datos se realizó mediante reflectancia total atenuada horizontal (HATR). Se analizó una esponja de PU y una de PU-G.

## Resultados y Discusión

Se espera una fuerte interacción entre poliuretano y láminas de grafeno debido a la presencia de grupos polares, tales como uretano y carboxilo en el esqueleto de las esponjas de PU, así como grupos oxigenados remanentes en las láminas exfoliadas electroquímicamente. La presencia de tales interacciones se confirman con la espectroscopia FTIR, Figura 4.4.



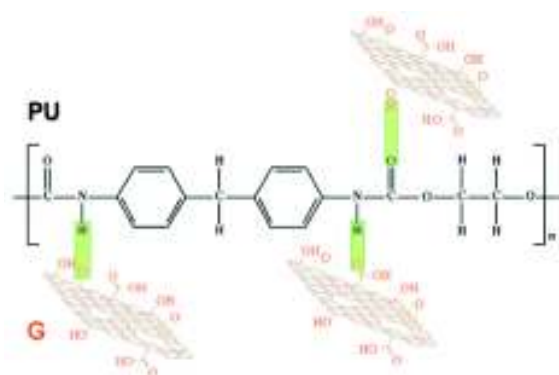
**Figura 4.4:** Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier de la esponja de PU y PU-G

El espectro de FTIR de la esponja PU, muestra las bandas características de este tipo de esponjas reportadas en la literatura [50]: grupos uretano con pico de vibración de estiramiento N-H a  $3286\text{ cm}^{-1}$  con un hombro a  $3420\text{ cm}^{-1}$ , el cual es muy sensible al enlace hidrógeno. Se observa la vibración de estiramiento no simétrica y simétrica de  $\text{CH}_2$  a  $2970\text{ cm}^{-1}$  y  $2866\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Los picos a  $1723$  y  $1638$ ,  $1223$  y  $1079\text{ cm}^{-1}$  se deben a la vibración de estiramiento de C=O (banda de amida I) del poliuretano, la vibración de estiramiento de C-O aromático y la vibración de estiramiento no simétrica de C-O-C, respectivamente. La combinación de las deformaciones de N-H (banda de amida II) se producen a  $1533\text{ cm}^{-1}$ . Estos picos se observan claramente en espectros FTIR de la esponja PU así como en la esponja de PUG.

En contraste, cuando se añadió grafeno al polímero el hombro del pico a  $3420$

$\text{cm}^{-1}$  y la banda en  $1597 \text{ cm}^{-1}$  (modo aromático de N-H) se desvanecen por completo (líneas de color verde de la Figura 4.4 ). Estos resultados indican que tanto los grupos libres N-H como los grupos C=O del PU se involucran en enlaces hidrógeno con los grupos oxígeno restantes de láminas de grafeno electroquímico. Esto quiere decir que existe una buena interacción química entre la superficie de la esponja de PU y el grafeno que le permite permanecer adherido a la esponja.

Las estructuras químicas de la esponja de PU y el grafeno electroquímico, así como el posible mecanismo de enlace hidrógeno entre sus grupos funcionales se ilustran en la Figura 4.5.



**Figura 4.5:** La estructura química de PU y el grafeno, así como el posible mecanismo de enlace de hidrógeno entre sus grupos funcionales [50]

### Análisis Termogravimétrico

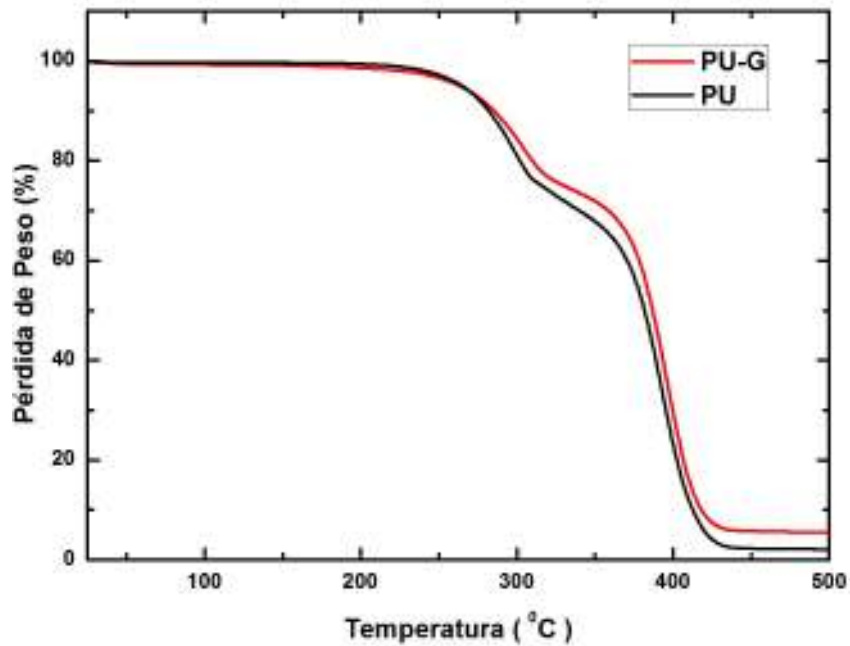
En este estudio, las curvas TGA se registran para una velocidad de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  entre  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , bajo atmósfera de nitrógeno. Se utilizó un equipo Shimadzu TGA-50.

### Resultados y Discusión

La Figura 4.6 muestra las curvas de TGA para la esponja de PU y esponja de PU-G. La esponja de PU es estable hasta  $225 \text{ }^\circ\text{C}$  y presenta dos transiciones distintas, una a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  y otra a  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pierde alrededor del 30 % de su peso en el primer caso y del 69 % de su peso en el segundo caso y finalmente el 1 % del peso permanece como una constante por encima de  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Esto corresponde con la literatura existente sobre tales mediciones [51].

La curva TGA de esponja PU-G es bastante similar y cercana a la curva de esponja de PU. Se observa una leve mejora en los pasos de descomposición (reducción del % de pérdida de peso durante todo el proceso). El porcentaje de pérdida de





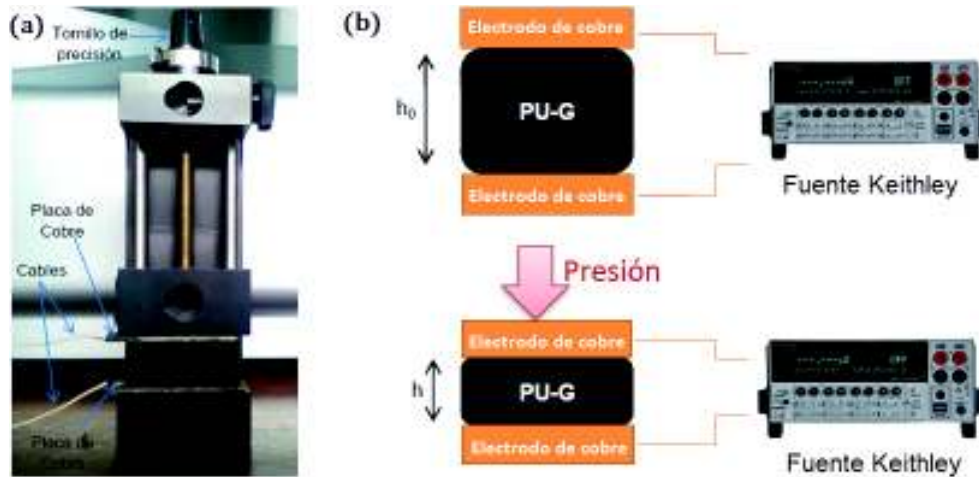
**Figura 4.6:** Curvas de TGA para la esponja de PU y esponja de PUG

peso en la esponja de PU y esponja de PU-G con respecto a su peso original es de 99% y 95%, respectivamente. Reducción que se atribuye a la adhesión interfacial entre el PU y grafeno debido a la interacción de los grupos funcionales oxigenados remanentes de exfoliación electroquímica con grupos uretano del PU, mencionados en la sección FTIR. La presencia de grafeno en la matriz polimérica funciona como un recubrimiento aumentando su estabilidad térmica.

### 4.3.2. Caracterización Eléctrica

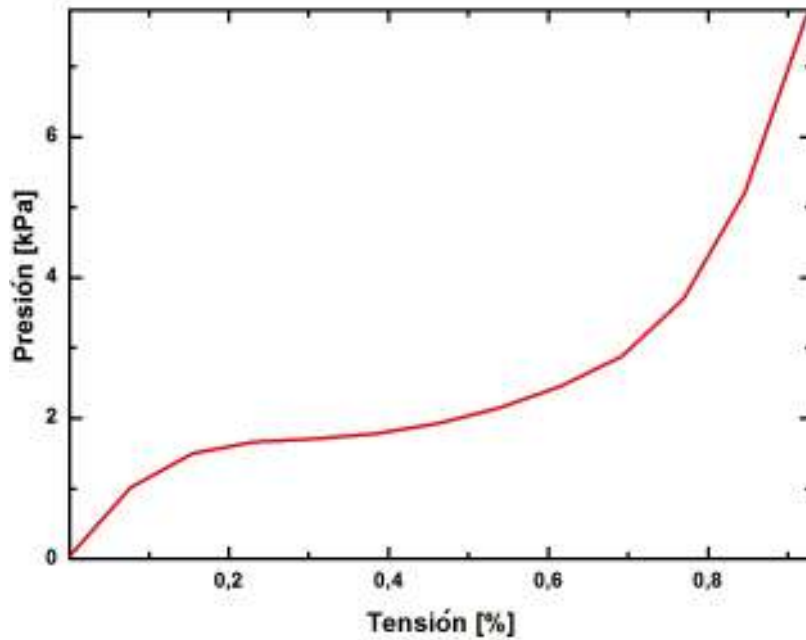
Una vez determinada la adherencia de láminas a la esponja, se realizaron las medidas del transporte de carga dependientes de la presión usando un arreglo experimental, construido para este propósito, mostrado en la Figura 4.7(a).

El sistema se realizó para medir directamente la compresión precisa de la esponja. Brevemente la configuración consiste en un soporte metálico equipado con dos placas horizontales, un tornillo de precisión de buena calidad ajusta la placa horizontal superior de tal manera que al girar su cabeza graduada, el eje puede ser movido hacia arriba o hacia abajo y así alcanzar diversos niveles de compresibilidad. Además, el tornillo de precisión consta de dos fases, con la una se obtiene precisión pero se pierde velocidad y con la otra fase se obtiene lo contrario. La esponja de PU-G, aproximadamente  $32 \times 15 \times 13 \text{ mm}^3$ , se encuentra entre las dos placas de cobre limpiadas previamente que tienen dimensiones exactamente igual al tamaño de la



**Figura 4.7:** (a) Arreglo experimental para la caracterización eléctrica. (b) Representación esquemática del arreglo experimental para llevar a cabo medidas de corriente-voltaje dependientes de la presión.

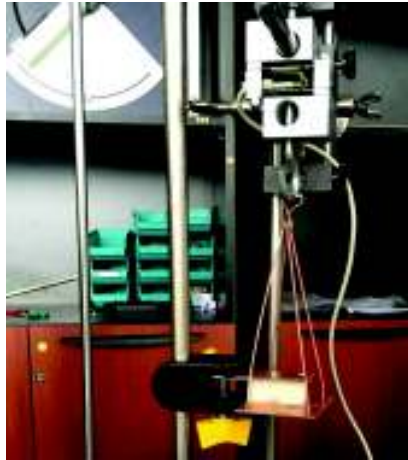
superficie de la esponja y están soldadas con cables de cobre que se extienden a una fuente Keithley 2400, utilizada para medir curvas de corriente-voltaje para diferentes valores de presión, Figura 4.7(b).



**Figura 4.8:** Curva de Presión-Tensión para la esponja de PU.

Antes de adquirir las curvas de corriente-voltaje, se genera una curva de calibración para determinar la tensión de la esponja como una función de presión aplicada, Figura 4.8. Aquí la tensión y presión cero significan que no hay variación en el espesor de la esponja, es decir 13 mm (espesor inicial) a 0 Pa y esta se comprime hasta 1 mm (espesor final) con una presión aplicada de 7.8 kPa. Estos datos se adquiere-

ron con el arreglo de la Figura 4.9, con 3 esponjas de PU con resultados similares y corresponde a los datos reportados en la literatura para este tipo de esponjas [10]. En esta configuración, se registra la fuerza aplicada sobre la esponja para cada compresión. Se midió la fuerza con un Newtometro digital. Se usó el programa CASSY Lab 2 para la adquisición de datos. Posteriormente, la fuerza se convirtió en presión real.



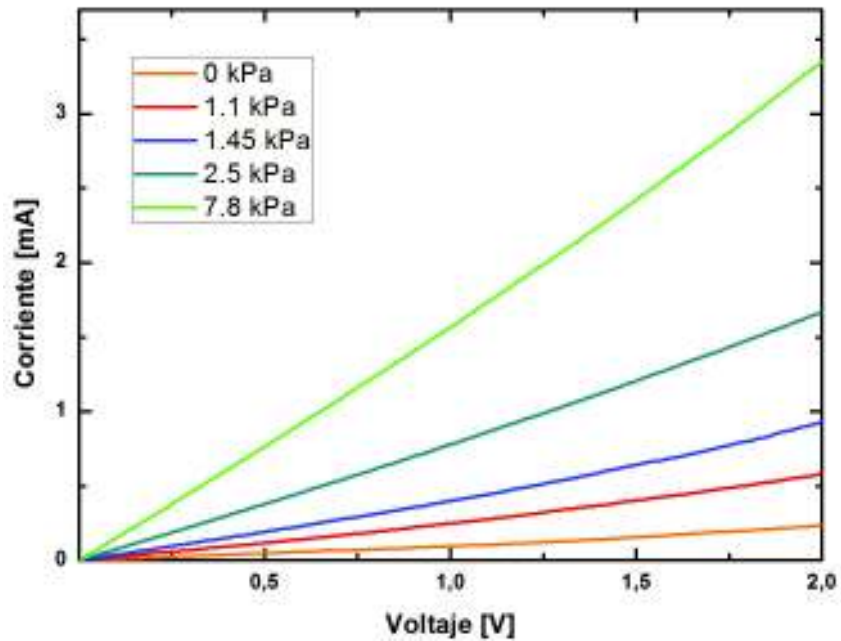
**Figura 4.9:** Montaje experimental para la adquisición de datos para la curva de calibración.

## Resultados y Discusión

Se realizaron curvas corriente-voltaje (I-V) para cada valor de presión según la curva de calibración (Figura 4.9 en más de 15 esponjas. En la Figura 4.10 se muestran curvas para valores de presión de 0, 1.1, 1.45, 2.5 y 7.8 [kPa] para una esponja de PU-G representativa ya que el resto de esponjas mostraron características idénticas.

La pendiente de curvas I-V ( $\frac{1}{R}$ ) aumenta con la presión aplicada debido a la correspondiente disminución de resistencia. El cambio de resistencia en función de la presión puede explicarse por un fenómeno que ocurre dentro de la estructura interna de la esponja de PU-G: las láminas separadas a una distancia de 1 a 10 nm producirán una corriente por efecto túnel y cuanto menor sea la separación mayor corriente circulará [21].

Las curvas I-V para diferentes presiones demuestran características lineales. Estos resultados denotan un comportamiento puramente óhmico. La conducción óhmica supone que las vías conductoras activas dentro de la esponja PU-G están hechas de láminas de grafeno en contacto [52]. También observamos la corriente a un voltaje fijo (2V) cambia cerca de un orden de magnitud para un cambio de presión



**Figura 4.10:** Curvas corriente-voltaje para diferentes valores de presión aplicados

de sólo 0 a 7.8 kPa, Figura 4.10.

El comportamiento anterior de la esponja de PU-G sugiere que se pueda usar como sensor de presión. Para esto, la relación de variación de resistencia dada por:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{R_0 - R_p}{R_0}, \quad (\text{Ec. 4.2})$$

donde  $R_0$  y  $R_p$  denotan la resistencia sin y con presión aplicada respectivamente, se representó como una función de la presión aplicada como se muestra en la Figura 4.11.

En un sensor de presión, la sensibilidad se define como la relación entre el cambio cuantitativo de señales de salida y el cambio de presión aplicada. La sensibilidad a la presión ( $S$ ) puede definirse como la pendiente de curva de la Figura 4.11,

$$S = \frac{\frac{\Delta R}{R_0}}{\Delta P}, \quad (\text{Ec. 4.3})$$

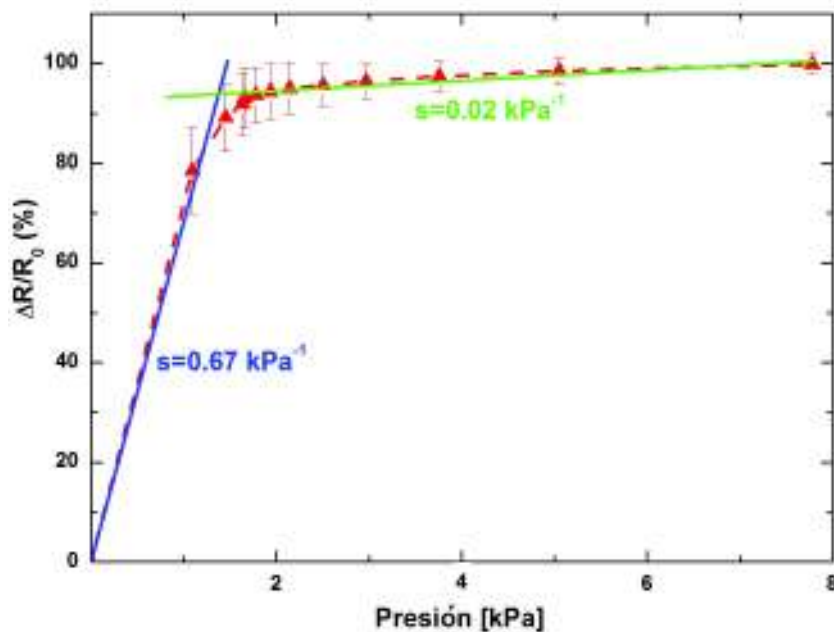
donde  $P$  indica la presión aplicada.

En la Figura 4.11, se puede observar que el sensor de presión tiene dos intervalos lineales: el primero de 0 a 1.46 kPa, donde por las limitaciones del equipo tan solo se pudo obtener dos datos. A pesar de esto, el comportamiento corresponde al reportado en otros trabajos [10, 23]. En este intervalo se tiene que la variación porcentual de resistencia aumenta un 89 %; y en el segundo, de 1.46 a 7.8 kPa, tan solo aumenta

un 1 %.

Con estos datos se puede concluir que el sensor de presión tiene una sensibilidad de  $0.67 \text{ kPa}^{-1}$  en el primer intervalo; es una sensibilidad que supera el valor de  $0.26 \text{ kPa}^{-1}$  obtenido con una esponja de PU y RGO mediante un diseño complejo en la estructura de la esponja [23], aproximadamente en el mismo intervalo de presión, demostrando que la tinta de grafeno obtenida por medios electroquímicos es de buena calidad.

Las mediciones se realizaron en más de 15 esponjas. En la Figura 4.11 se muestran las barras de error. En esta gráfica se observa claramente que la sensibilidad a la presión de estas esponjas es bastante reproducible.



**Figura 4.11:** Curvas de presión-respuesta para esponjas de PU-G

Para ir más allá en la comprensión del origen del comportamiento electromecánico representado en la Figura 4.11, es necesario distinguir tres intervalos de deformación en la esponja. En el primer intervalo, de 0 a 1.46 kPa,  $\frac{\Delta R}{R_0}$  aumenta linealmente con la presión aplicada debido a los efectos combinados de disminución de espaciamiento entre el grafeno, y formación de nuevas conexiones. En el segundo intervalo de deformación, de 1.46 a 3 kPa, se observa un aumento no lineal de  $\frac{\Delta R}{R_0}$ . En este estado, la tasa de creación de nuevas conexiones está disminuyendo a medida que la distancia promedio entre el grafeno y volúmenes comprimibles libres son cada vez más pequeños. En el tercer intervalo de deformación, de 3 a 7.8 kPa, cualquier aumento adicional de presión resultará en casi ninguna reducción de resistencia, y por consiguiente, en una respuesta débil que tiende a una meseta. El sistema ha al-

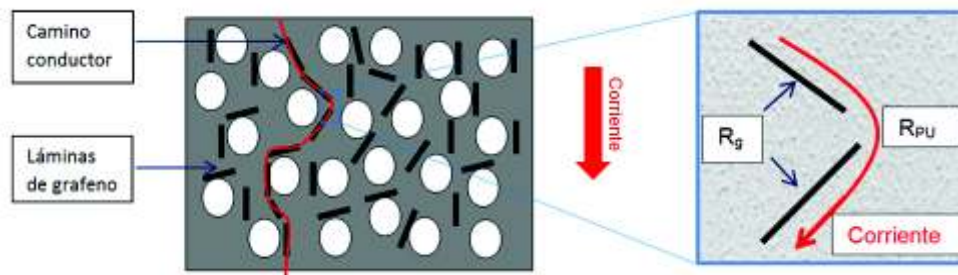
canzado su límite de compresibilidad; ningún cambio estructural puede resultar en alguna modificación de la circulación de los electrones. Además, se observa que el comportamiento de la variación porcentual de la resistencia en todo el intervalo de presión puede ser exponencial.

#### 4.4. Modelo Teórico

Con el fin de poder explicar las propiedades eléctricas observadas en el sensor de presión, a continuación se describe un modelo basado en el cambio de la distancia de las partículas conductoras (grafeno) dentro de la matriz polimérica (esponja de PU) cuando se ejerce presión [53].

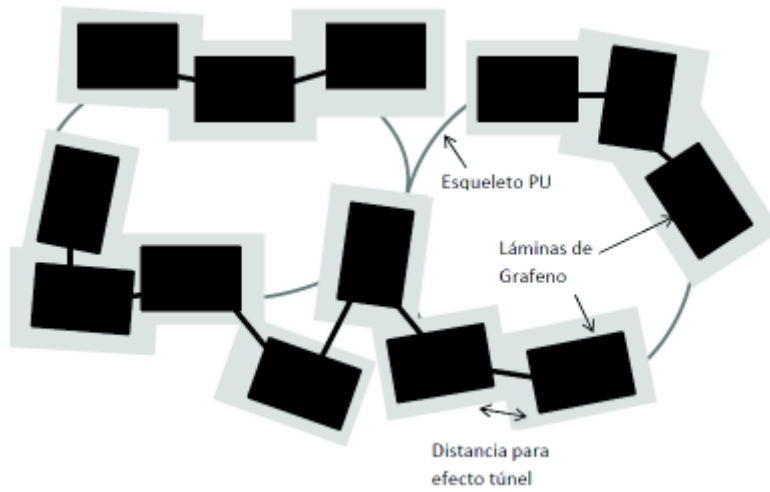
La conducción eléctrica se asocia a un proceso de efecto túnel de los electrones al saltar de una lámina de grafeno a otra a través del poliuretano, Figura 4.12. Para el desarrollo del modelo se tomaron en cuenta las siguientes suposiciones:

- La resistencia de la esponja de PU es la misma en todos lados. Entonces, se puede despreciar la resistencia de los caminos perpendiculares a la dirección de circulación de la corriente y por lo tanto, solo los caminos que conecten los electrodos serán de importancia.
- Se asume que la distribución de las láminas de grafeno es homogénea en toda la esponja y así todos los caminos para la circulación de la corriente tienen las mismas propiedades. Sobre cada camino existe un determinado número de láminas de grafeno ( $N_L$ ).



**Figura 4.12:** Esquema del proceso de conducción eléctrica en la esponja de PU-G

A partir de estas suposiciones la resistencia de un camino ( $R_c$ ) depende tanto de las láminas de grafeno como de la matriz aislante. Esta resistencia se puede expresar como un conjunto de resistencias en serie, una resistencia de una lámina de grafeno



**Figura 4.13:** Láminas de grafeno distribuidas en el esqueleto de la esponja. Las distancias entre las más cercanas representan la distancia efectiva para que se lleve a cabo el efecto túnel. En las láminas de grafeno que se produce el efecto túnel se representa una línea negra continua.

$(R_g)$  seguida por una resistencia de la esponja de PU ( $R_{PU}$ ) correspondiente a la parte que separa a dos láminas y así sucesivamente hasta completar el camino conductor, Figura 4.12 ,por tal motivo, está dada por:

$$R_c = N_L R_g + (N_L - 1) R_{PU}. \quad (\text{Ec. 4.4})$$

En la estructura de la esponja existen  $M$  caminos que se encuentran conectados en paralelo, por lo que la resistencia total de la esponja conductora ( $R$ ) es:

$$R = \frac{R_c}{M}. \quad (\text{Ec. 4.5})$$

Reemplazando Ec. 4.4 en Ec. 4.5 se tiene:

$$R = \frac{N_L R_g + (N_L - 1) R_{PU}}{M} \approx \frac{N_L R_g + N_L R_{PU}}{M}. \quad (\text{Ec. 4.6})$$

Cuando la separación entre láminas es muy grande, no circula corriente a través del esqueleto de la esponja correspondiente a la parte que separa las láminas. Pero si la separación es bastante pequeña, una corriente de túnel puede fluir a través de la separación, Figura 4.13. De acuerdo con los análisis de Simmons [54], la corriente de túnel ( $J$ ) que circula por una película aislante delgada bajo un voltaje aplicado está dada por:

$$J = \frac{3\sqrt{2m\phi}}{2s} \left(\frac{e}{h}\right)^2 V \exp\left(-\frac{4\pi}{h}\sqrt{2m\phi}\right), \quad (\text{Ec. 4.7})$$

donde  $m$  y  $e$  son la masa y carga del electrón respectivamente,  $h$  la constante de Planck,  $V$  el voltaje aplicado,  $s$  el espesor de la película aislante, y  $\phi$  la altura de la barrera potencial entre las partículas adyacentes que puede obtenerse mediante la sustracción de la función de trabajo de la partícula conductora de la función de trabajo del polímero. En este caso, el espesor de la película aislante delgada es igual a la separación entre dos láminas de grafeno adyacentes, que es la menor distancia entre las mismas, Figura 4.14(a).

Suponiendo que  $a^2$  es el área efectiva de la sección transversal, donde se produce el efecto túnel, entonces la resistencia  $R_{\text{PU}}$  se da de la siguiente manera:

$$R_{\text{PU}} = \frac{V}{a^2 J} = \frac{8\pi h s}{3a^2 \gamma e^2} \exp(\gamma s), \quad (\text{Ec. 4.8})$$

donde:

$$\gamma = \frac{4\pi}{h} \sqrt{2m\phi}. \quad (\text{Ec. 4.9})$$

La resistencia de las láminas de grafeno es muy pequeña comparada con la del PU, por tal razón se la puede despreciar ( $R_g \sim 0$ ). Entonces reemplazando la ecuación Ec. 4.8 en Ec. 4.6, se obtiene:

$$R = \frac{N_L}{M} \left( \frac{8\pi h s}{3a^2 \gamma e^2} \exp(\gamma s) \right) \quad (\text{Ec. 4.10})$$

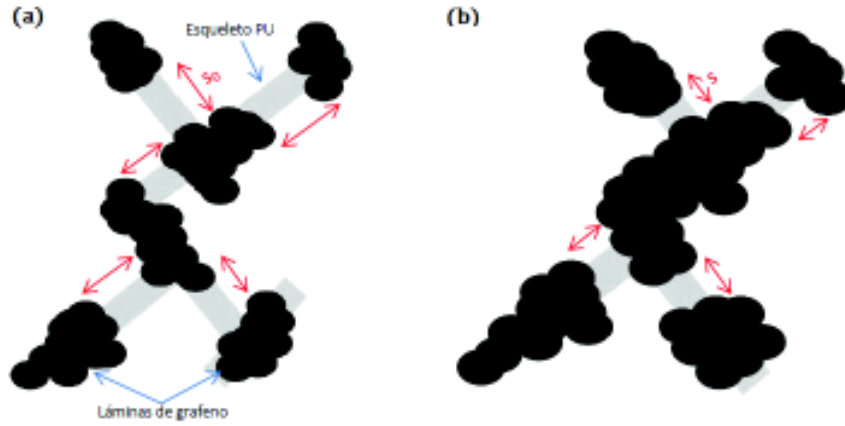
Si se aplica presión en la esponja, la resistencia se verá alterada debido al cambio de separación entre partículas, que es causado por la diferencia de compresibilidad entre la partícula de relleno (grafeno) y la matriz (PU). Suponiendo que la separación entre partículas cambia de  $s_0$  a  $s$  por debajo del esfuerzo aplicado, Figura 4.14, la resistencia relativa ( $R/R_0$ ) puede calcularse mediante:

$$\frac{R}{R_0} = \frac{s}{s_0} \exp(-\gamma(s_0 - s)), \quad (\text{Ec. 4.11})$$

donde  $R_0$  y  $s_0$  son la resistencia y separación entre partículas cuando la esponja está en su estado original.

Como el módulo de Young del grafeno es muy grande comparado con la esponja de PU, la deformación de las láminas de grafeno puede ser despreciada. Por lo tanto, el cambio en la distancia entre las láminas de grafeno es solamente debido a la deformación de la esponja. La distancia de separación ( $s$ ), Figura 4.14(b), entonces





**Figura 4.14:** (a) Estructura de la esponja de PU-G al inicio. (b) Estructura de la esponja PU-G cuando se ha ejercido presión

puede ser calculada a partir de:

$$s = s_0(1 - \epsilon), \quad (\text{Ec. 4.12})$$

donde  $\epsilon$  es la tensión ejercida sobre la esponja. Utilizando esta última ecuación en Ec. 4.11:

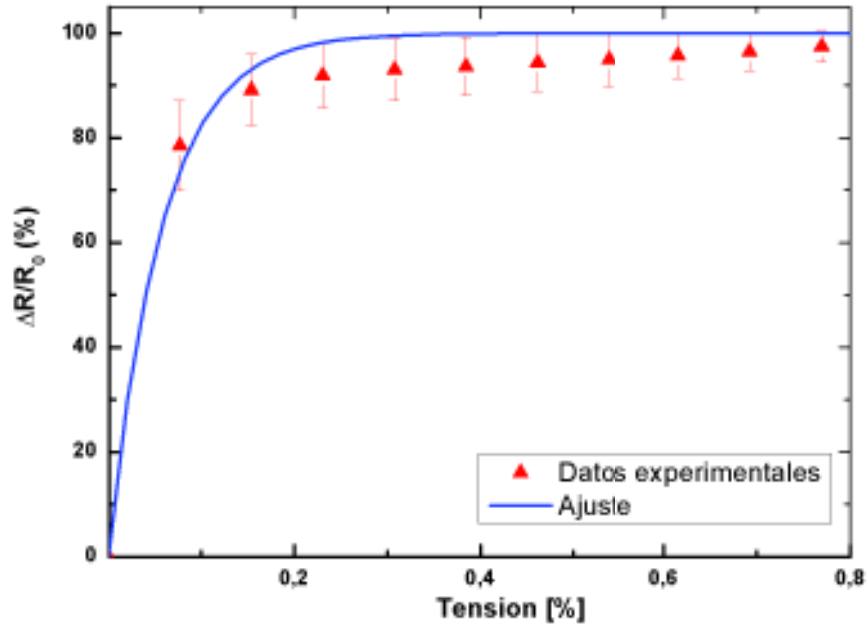
$$\frac{R}{R_0} = (1 - \epsilon) \exp(-\gamma s_0 \epsilon), \quad (\text{Ec. 4.13})$$

a partir de esta ecuación puede predecirse la resistencia relativa, en función de la tensión ( $\epsilon$ ), la distancia original de las láminas de grafeno ( $s_0$ ) y del alto de la barrera de potencial ( $\gamma$ ).

Desafortunadamente, no se conoce la distancia entre las láminas de grafeno en un inicio, ni las funciones de trabajo tanto del PU como del grafeno. Por lo tanto, los datos experimentales se ajustaron a través de la ecuación Ec. 4.13 mediante mínimos cuadrados como lo muestra la Figura 4.15.

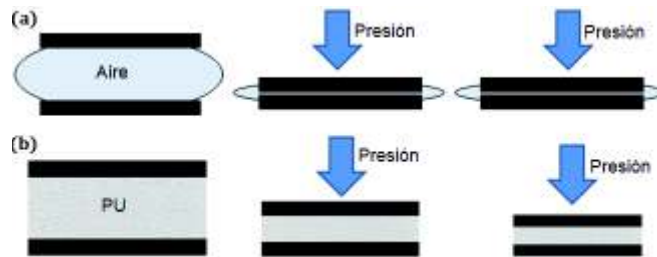
Se encontró que  $\gamma s_0$  es igual a 16.32, con este valor y mediante futuros estudios en el cambio de resistencia de la esponja conductora en función de la concentración de grafeno se podría calcular la distancia inicial entre láminas de grafeno así como la función de trabajo del PU.

En la región de tensión de 0.27 a 0.9 (%) se observa que el ajuste excede a los datos experimentales. Esto se puede producir debido a que en esta región el tamaño de los poros en la esponja se reducen lo suficiente para provocar que las láminas de grafeno en las paredes de los mismos se lleguen a tocar y a medida que aumente la



**Figura 4.15:** Curva de respuesta-tensión. La línea continua es el resultado del modelo teórico.

presión ya no se produzcan mayores cambios como lo muestra la Figura 4.16(a). En cambio, en el modelo no se toma en cuenta este proceso y por lo tanto, se considera que estos rangos siempre habrá una capa de PU entre las láminas de grafeno que disminuya su espesor y por lo tanto al ejercer cada vez más presión producirá un mayor cambio en la resistencia, este proceso se observa en la Figura 4.16(b).



**Figura 4.16:** Posible causa de la diferencia entre datos teóricos y experimentales. (a) Láminas de grafeno separadas por aire que se encuentra dentro del poro. (b) Láminas de grafeno separadas por PU.

# Capítulo 5

## Conclusiones y Recomendaciones

### 5.1. Conclusiones

1. La exfoliación electroquímica de grafito es un método efectivo para la obtención de grafeno en solución mediante el control de parámetros como el voltaje y concentración del electrolito.
2. Con las condiciones establecidas, la dispersión contiene láminas de grafeno con diversos número de capas, en su mayoría corresponde a grafeno de pocas capas.
3. Las láminas de grafeno obtenidas contienen defectos, grupos funcionales en los bordes (defectos de borde). Si bien en el caso ideal se desea que no existan defectos, el valor obtenido determina que las láminas presentan una cantidad de defectos menor que la del óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido químicamente, lo cual es de suma importancia debido a que el método utilizado es más sencillo y rápido que los anteriores.
4. Las láminas de grafeno mejoran su conductividad al realizarse a un tratamiento térmico por encima de los 200 °C, ya que varios grupos funcionales se desprenden.
5. El grafeno en solución permite la fabricación de esponjas conductoras mediante un método sencillo de inmersión para elaboración del sensor de presión.
6. Las láminas exfoliadas se adhieren a la esponja de poliuretano por medio de sus grupos funcionales y rugosidad.

7. La presencia de grafeno en la esponja de poliuretano funciona como un recubrimiento induciendo propiedades de conducción y aumentando la estabilidad térmica.
8. De acuerdo al modelo teórico, el transporte de carga eléctrica en las esponjas conductoras puede efectuarse por efecto túnel cuando la distancia entre las láminas de grafeno se reduce a medida que la presión aumenta.

## 5.2. Recomendaciones

1. Se recomienda para futuras investigaciones, en el proceso electroquímico aumentar el tiempo de aplicación del voltaje de 2V para facilitar la intercalación de iones  $\text{OH}^-$  entre capas. Debido a que si aumentamos dicho tiempo una mayor cantidad de iones  $\text{OH}^-$  ingresarán entre las capas de grafeno y si el espacio entre 2 capas está completamente lleno los iones comenzarán a ingresar entre el resto y así la separación se llevará a cabo con un menor número de capas.
2. Se recomienda aplicar una exfoliación anódica y catódica a en intervalos muy cortos de tiempo.
3. Se propone realizar un estudio detallado del efecto de la temperatura en la conductividad de la tinta obtenida así como cambiar el método de deposición y el sustrato.
4. Al elaborar la esponjas conductoras, se sugiere variar su resistencia en función de la concentración de grafeno ya que en este trabajo se mantuvo tan solo a una concentración. A partir de este estudio se puede calcular la distancia inicial entre las láminas de grafeno y con el modelo planteado encontrar la función de trabajo del poliuretano.
5. Se recomienda realizar un estudio de la variación de la resistencia en la esponja de PU-G en con esponjas con diferente tamaño de poro.

# Referencias

- [1] Sylvain Latil and Luc Henrard. Charge carriers in few-layer graphene films. *Phys. Rev. Lett.*, 97:036803, Jul 2006.
- [2] Andrea C. Ferrari, Francesco Bonaccorso, Vladimir Fal'ko, Konstantin S. Novoselov, Stephan Roche, Peter Boggild, Stefano Borini, Frank H. L. Koppens, Vincenzo Palermo, Nicola Pugno, Jose A. Garrido, Roman Sordan, Alberto Bianco, Laura Ballerini, Maurizio Prato, Elefterios Lidorikis, Jani Kivioja, Claudio Marinelli, Tapani Ryhanen, Alberto Morpurgo, Jonathan N. Coleman, Valeria Nicolosi, Luigi Colombo, Albert Fert, Mar Garcia-Hernandez, Adrian Bachtold, Gregory F. Schneider, Francisco Guinea, Cees Dekker, Matteo Barbone, Zhipei Sun, Costas Galiotis, Alexander N. Grigorenko, Gerasimos Konstantatos, Andras Kis, Mikhail Katsnelson, Lieven Vandersypen, Annick Loiseau, Vittorio Morandi, Daniel Neumaier, Emanuele Treossi, Vittorio Pellegrini, Marco Polini, Alessandro Tredicucci, Gareth M. Williams, Byung Hee Hong, Jong-Hyun Ahn, Jong Min Kim, Herbert Zirath, Bart J. van Wees, Herre van der Zant, Luigi Occhipinti, Andrea Di Matteo, Ian A. Kinloch, Thomas Seyller, Etienne Quesnel, Xinliang Feng, Ken Teo, Nalin Rupesinghe, Pertti Hakonen, Simon R. T. Neil, Quentin Tannock, Tomas Lofwander, and Jari Kinaret. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*, 7:4598–4810, 2015.
- [3] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306(5696):666–669, 2004.
- [4] Valeria Nicolosi, Manish Chhowalla, Mercouri G. Kanatzidis, Michael S. Strano, and Jonathan N. Coleman. Liquid exfoliation of layered materials. *Science*, 340(6139), 2013.

- [5] Jonathan N. Coleman, Mustafa Lotya, Arlene O'Neill, Shane D. Bergin, Paul J. King, Umar Khan, Karen Young, Alexandre Gaucher, Sukanta De, Ronan J. Smith, Igor V. Shvets, Sunil K. Arora, George Stanton, Hye-Young Kim, Kangho Lee, Gyu Tae Kim, Georg S. Duesberg, Toby Hallam, John J. Boland, Jing Jing Wang, John F. Donegan, Jaime C. Grunlan, Gregory Moriarty, Aleksey Shmeliov, Rebecca J. Nicholls, James M. Perkins, Eleanor M. Grieveson, Koenraad Theuwissen, David W. McComb, Peter D. Nellist, and Valeria Nicolosi. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. *Science*, 331(6017):568–571, 2011.
- [6] L.E.F.F. Torres, S. Roche, and J.C. Charlier. *Introduction to Graphene-Based Nanomaterials: From Electronic Structure to Quantum Transport*. Introduction to Graphene-based Nanomaterials: From Electronic Structure to Quantum Transport. Cambridge University Press, 2014.
- [7] P. Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review (Series I)*, 71, 1947.
- [8] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nat Mater*, 6(3):183–191, Mar 2007.
- [9] Ching-Yuan Su, Ang-Yu Lu, Yanping Xu, Fu-Rong Chen, Andrei N. Khlobystov, and Lain-Jong Li. High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation. *ACS Nano*, 5(3):2332–2339, 2011. PMID: 21309565.
- [10] R.M. Hodlur and M.K. Rabinal. Self assembled graphene layers on polyurethane foam as a highly pressure sensitive conducting composite. *Composites Science and Technology*, 90:160 – 165, 2014.
- [11] Jesse D. Fowler, Matthew J. Allen, Vincent C. Tung, Yang Yang, Richard B. Kaner, and Bruce H. Weiller. Practical chemical sensors from chemically derived graphene. *ACS Nano*, 3(2):301–306, 2009. PMID: 19236064.
- [12] Yuanhong Xu and Jingquan Liu. Graphene as transparent electrodes: Fabrication and new emerging applications. *Small*, 12(11):1400–1419, 2016.
- [13] Jeon Intak. Synthesis of functionalized few layer graphene via electrochemical expansion. Master's thesis, Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts Institute of Technology, 2015.
- [14] Axel Eckmann, Alexandre Felten, Artem Mishchenko, Liam Britnell, Ralph Krupke, Kostya S. Novoselov, and Cinzia Casiraghi. Probing the nature of de-

- fects in graphene by raman spectroscopy. *Nano Letters*, 12(8):3925–3930, 2012. PMID: 22764888.
- [15] James M. Tour. Top-down versus bottom-up fabrication of graphene-based electronics. *Chemistry of Materials*, 26(1):163–171, 2014.
- [16] María Fernandez. *Grafenos preparados por métodos químicos: características y aplicaciones*. PhD thesis, Universidad de Oviedo, Julio 2013.
- [17] Filipe Vargas Ferreira, Luciana De Simone Cividanes, Felipe Sales Brito, Beatriz Rossi Canuto de Menezes, Wesley Franceschi, Evelyn Alves Nunes Simonetti, and Gilmar Patrocínio Thim. *Functionalizing Graphene and Carbon Nanotubes: A Review*. SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology. Springer International Publishing, 1 edition, 2016.
- [18] Ying Wei and Zhenyu Sun. Liquid-phase exfoliation of graphite for mass production of pristine few-layer graphene. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 20(5):311 – 321, 2015.
- [19] Artur Ciesielski and Paolo Samori. Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation. *Chem. Soc. Rev.*, 43:381–398, 2014.
- [20] A. Capasso, A.E. Del Rio Castillo, H. Sun, A. Ansaldo, V. Pellegrini, and F. Bonaccorso. Ink-jet printing of graphene for flexible electronics: An environmentally-friendly approach. *Solid State Communications*, 224:53 – 63, 2015.
- [21] Kishor Kumar Sadasivuni, Deepalekshmi Ponnamma, Jaehwan Kim, and Sabu Thomas. *Graphene-Based Polymer Nanocomposites in Electronics*. Springer International Publishing, 1 edition, 2015.
- [22] Ingrid Graz, Markus Krause, Simona Bauer-Gogonea, Siegfried Bauer, Stephanie P. Lacour, Bernd Ploss, Martin Zirkl, Barbara Stadlober, and Sigurd Wagner. Flexible active-matrix cells with selectively poled bifunctional polymer-ceramic nanocomposite for pressure and temperature sensing skin. *Journal of Applied Physics*, 106(3):034503, 2009.
- [23] Hong-Bin Yao, Jin Ge, Chang-Feng Wang, Xu Wang, Wei Hu, Zhi-Jun Zheng, Yong Ni, and Shu-Hong Yu. A flexible and highly pressure-sensitive graphene-polyurethane sponge based on fractured microstructure design. *Advanced Materials*, 25(46):6692–6698, 2013.

- [24] Pei Yu, Sean E. Lowe, George P. Simon, and Yu Lin Zhong. Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 20(5–6):329 – 338, 2015.
- [25] Khaled Parvez, Sheng Yang, Xinliang Feng, and Klaus Müllen. Exfoliation of graphene via wet chemical routes. *Synthetic Metals*, 210(Part A):123 – 132, 2015. Reviews of Current Advances in Graphene Science and Technology.
- [26] Chen Zhang, Wei Lv, Xiaoying Xie, Daiming Tang, Chang Liu, and Quan-Hong Yang. Towards low temperature thermal exfoliation of graphite oxide for graphene production. *Carbon*, 62:11 – 24, 2013.
- [27] Khaled Parvez, Zhong-Shuai Wu, Rongjin Li, Xianjie Liu, Robert Graf, Xinliang Feng, and Klaus Müllen. Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts. *Journal of the American Chemical Society*, 136(16):6083–6091, 2014. PMID: 24684678.
- [28] P. Tripathi, C. R. P. Patel, M. A. Shaz, and O. N. Srivastava. Synthesis of High-Quality Graphene through Electrochemical Exfoliation of Graphite in Alkaline Electrolyte. *ArXiv e-prints*, October 2013.
- [29] Khaled Parvez, Rongjin Li, Sreenivasa Reddy Puniredd, Yenny Hernandez, Felix Hinkel, Suhao Wang, Xinliang Feng, and Klaus Müllen. Electrochemically exfoliated graphene as solution-processable, highly conductive electrodes for organic electronics. *ACS Nano*, 7(4):3598–3606, 2013. PMID: 23531157.
- [30] L. Basile. Comunicación Privada, 2015.
- [31] Tao Wu, Xingrui Wang, Haixia Qiu, Jianping Gao, Wei Wang, and Yu Liu. Graphene oxide reduced and modified by soft nanoparticles and its catalysis of the knoevenagel condensation. *J. Mater. Chem.*, 22:4772–4779, 2012.
- [32] Youwei Zhang, Hui-Ling Ma, Qilu Zhang, Jing Peng, Jiuqiang Li, Maolin Zhai, and Zhong-Zhen Yu. Facile synthesis of well-dispersed graphene by [gamma]-ray induced reduction of graphene oxide. *J. Mater. Chem.*, 22:13064–13069, 2012.
- [33] Xialie Wang, Xiaohong Wen, Zhanpeng Liu, Yi Tan, Ye Yuan, and Ping Zhang. Rapid and efficient synthesis of soluble graphene nanosheets using n -methyl-p -aminophenol sulfate as a reducing agent. *Nanotechnology*, 23(48):485604, 2012.



- [34] Jyothirmayee Aravind and Ramaprabhu Sundara. Top down method for synthesis of highly conducting graphene by exfoliation of graphite oxide using focused solar radiation. *Journal of Materials Chemistry*, 21:6800–6803, 01 2011.
- [35] Nan Wu, Xilin She, Dongjiang Yang, Xiaofeng Wu, Fabing Su, and Yunfa Chen. Synthesis of network reduced graphene oxide in polystyrene matrix by a two-step reduction method for superior conductivity of the composite. *J. Mater. Chem.*, 22:17254–17261, 2012.
- [36] Ali Mohsin. Graphene synthesis and characterization on copper. Master’s thesis, The University of Iowa, Iowa City, Iowa, 2012.
- [37] Andrea C. Ferrari and Denis M. Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat Nano*, 8(4):235–246, Apr 2013.
- [38] Keith R Paton, Eswaraiah Varrla, Claudia Backes, Khan Umar Smith, Ronan J., Arlene O’Neill, Conor Boland, Mustafa Lotya, Oana M. Istrate, Paul King, Tom Higgins, Sebastian Barwich, Peter May, Pawel Puczkarski, Iftikhar Ahmed, Matthias Moebius, Henrik Pettersson, Edmund Long, João Coelho, Sean E. O’Brien, Eva K. McGuire, Beatriz Mendoza Sanchez, Georg S. Duesberg, Niall McEvoy, Timothy J. Pennycook, Clive Downing, Alison Crossley, Valeria Nicolosi, and Jonathan N. Coleman. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nature Materials*, 13(6):624 – 630, 2014.
- [39] Cellular and Molecular Biomechanics Laboratory. Atomic force microscopy. <http://biomechanicalregulation-lab.org/afm/>. 2017-09-10.
- [40] Keithley Instruments Inc. *Performing van der Pauw Sheet Resistance Measurements Using the Keithley S530 Parametric Tester*, 2012. Application Note Series, No 3180.
- [41] Víctor Manuel Freire Soler. *Fabrication and Characterization of Macroscopic Graphene Layers on Metallic Substrates*. PhD thesis, Universitat de Barcelona, Julio 2014.
- [42] Keithley Instruments Inc. *van der Pauw Measurement using Keithley 2400 and LabTracer*.
- [43] A.A. Ramadan, R.D. Gould, and A. Ashour. On the van der pauw method of resistivity measurements. *Thin Solid Films*, 239(2):272 – 275, 1994.

- [44] Jaber Nasrollah Gavvani, Hossein Adelnia, and Mohsen Moazzami Gudarzi. Intumescent flame retardant polyurethane/reduced graphene oxide composites with improved mechanical, thermal, and barrier properties. *Journal of Materials Science*, 49(1):243–254, Jan 2014.
- [45] Ramanathan T., Abdala A. A., Stankovich S., Dikin D. A., Herrera-Alonso M., Piner R. D., Adamson D. H., Schniepp H. C., Chen X., Ruoff R. S., Nguyen S. T., Aksay I. A., Prud'Homme R. K., and Brinson L. C. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites. *Nat Nano*, 3(6):327–331, Jun 2008.
- [46] L. Basile and C. Ramírez. Comunicación Privada, 2017-08-13.
- [47] J. Li, P.C. Ma, W.S. Chow, C.K. To, B.Z. Tang, and J.-K. Kim. Correlations between percolation threshold, dispersion state, and aspect ratio of carbon nanotubes. *Advanced Functional Materials*, 17(16):3207–3215, 2007.
- [48] Peng-Cheng Ma, Naveed A. Siddiqui, Gad Marom, and Jang-Kyo Kim. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(10):1345 – 1367, 2010.
- [49] Francis W. Starr, Thomas B. Schröder, and Sharon C. Glotzer. Molecular dynamics simulation of a polymer melt with a nanoscopic particle. *Macromolecules*, 35(11):4481–4492, 2002.
- [50] Nariman Yousefi, Mohsen Moazzami Gudarzi, Qingbin Zheng, Xiuyi Lin, Xi Shen, Jingjing Jia, Farhad Sharif, and Jang-Kyo Kim. Highly aligned, ultralarge-size reduced graphene oxide/polyurethane nanocomposites: Mechanical properties and moisture permeability. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 49:42 – 50, 2013.
- [51] Jaber Nasrollah Gavvani, Hossein Adelnia, Davood Zaarei, and Mohsen Moazzami Gudarzi. Lightweight flexible polyurethane/reduced ultralarge graphene oxide composite foams for electromagnetic interference shielding. *RSC Adv.*, 6:27517–27527, 2016.
- [52] T.T. Tung, C. Robert, M. Castro, J.F. Feller, T.Y. Kim, and K.S. Suh. Enhancing the sensitivity of graphene/polyurethane nanocomposite flexible piezoresistive pressure sensors with magnetite nano-spacers. *Carbon*, 108:450 – 460, 2016.

- [53] Xiang-Wu Zhang, Yi Pan, Qiang Zheng, and Xiao-Su Yi. Time dependence of piezoresistance for the conductor-filled polymer composites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 38(21):2739–2749, 2000.
- [54] John G. Simmons. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film. *Journal of Applied Physics*, 34(6):1793–1803, 1963.
- [55] Muge Acik and Yves J. Chabal. Nature of graphene edges: A review. *Japanese Journal of Applied Physics*, 50(7R):070101, 2011.
- [56] K S. Novoselov, S V. Morozov, Tariq Mohiuddin, L A. Ponomarenko, Daniel Cunha Elias, R Yang, Irina Barbolina, P Blake, Timothy Booth, Dingde Jiang, A Giesbers, Ernie Hill, and A K. Geim. Electronic properties of graphene. 244:4106 – 4111, 11 2007.
- [57] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 81:109–162, Jan 2009.
- [58] Florian Banhart, Jani Kotakoski, and Arkady V. Krasheninnikov. Structural defects in graphene. *ACS Nano*, 5(1):26–41, 2011. PMID: 21090760.
- [59] Sukang Bae, Hyeongkeun Kim, Youngbin Lee, Xiangfan Xu, Jae-Sung Park, Yi Zheng, Jayakumar Balakrishnan, Tian Lei, Hye Ri Kim, Young Il Song, Young-Jin Kim, Kwang S. Kim, Barbaros Ozyilmaz, Jong-Hyun Ahn, Byung Hee Hong, and Sumio Iijima. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes. *Nat Nano*, 5(8):574–578, Aug 2010.
- [60] Ruben Mas-Balleste, Cristina Gomez-Navarro, Julio Gomez-Herrero, and Felix Zamora. 2d materials: to graphene and beyond. *Nanoscale*, 3:20–30, 2011.
- [61] Xin Wang, Yuan Hu, Lei Song, Hongyu Yang, Weiyi Xing, and Hongdian Lu. In situ polymerization of graphene nanosheets and polyurethane with enhanced mechanical and thermal properties. *J. Mater. Chem.*, 21:4222–4227, 2011.
- [62] Dongyu Cai, Jie Jin, Kamal Yusoh, Rehman Rafiq, and Mo Song. High performance polyurethane/functionalized graphene nanocomposites with improved mechanical and thermal properties. *Composites Science and Technology*, 72(6):702 – 707, 2012.
- [63] Yu Pang, He Tian, Luqi Tao, Yuxing Li, Xuefeng Wang, Ningqin Deng, Yi Yang, and Tian-Ling Ren. Flexible, highly sensitive, and wearable pressure and strain

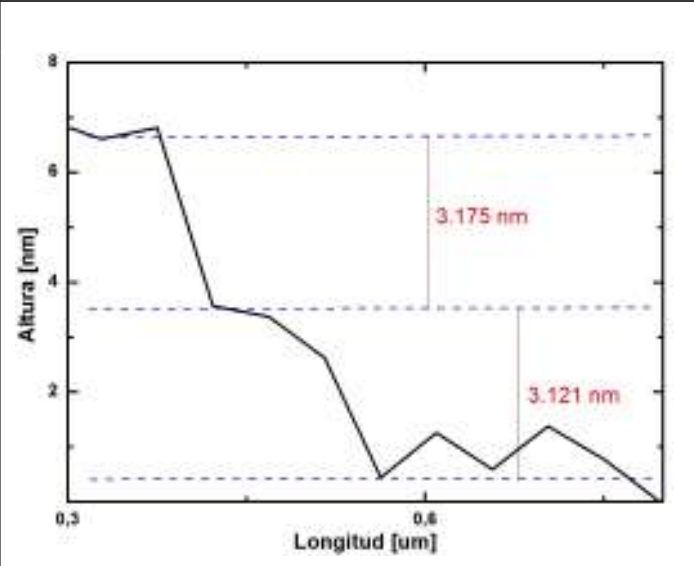
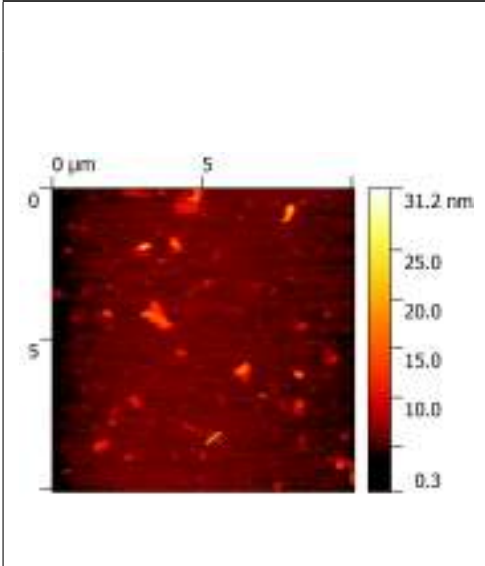
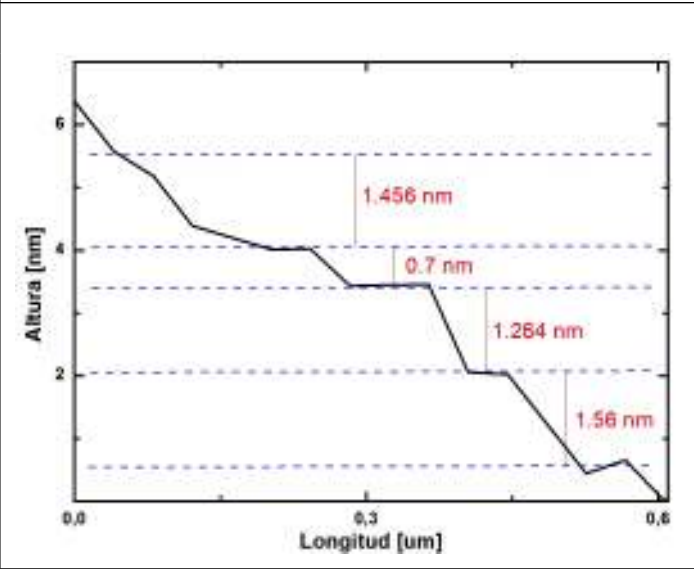
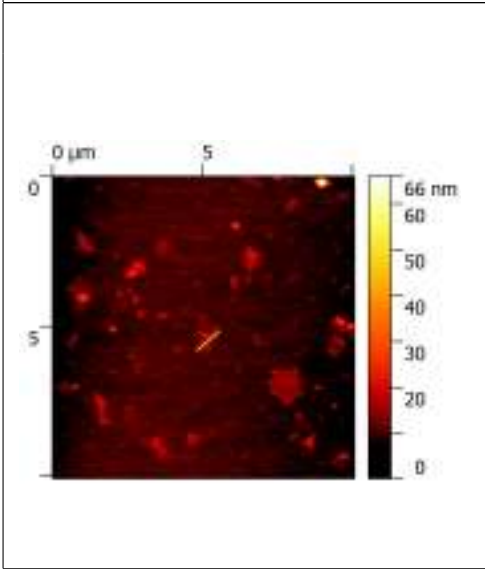
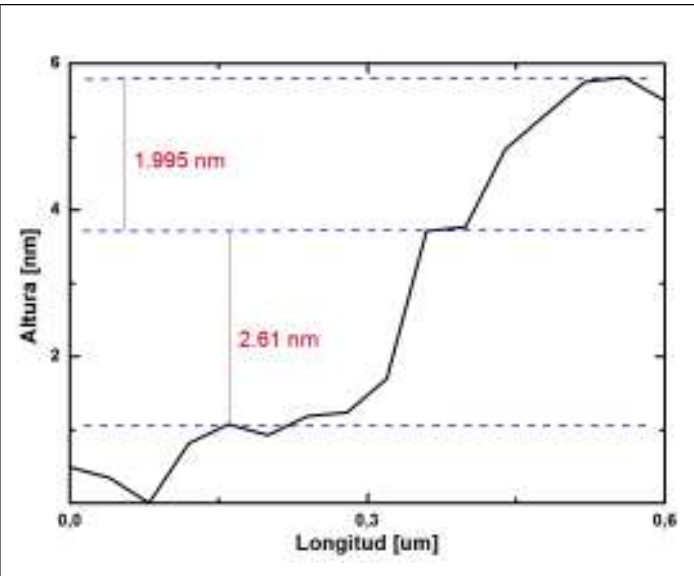
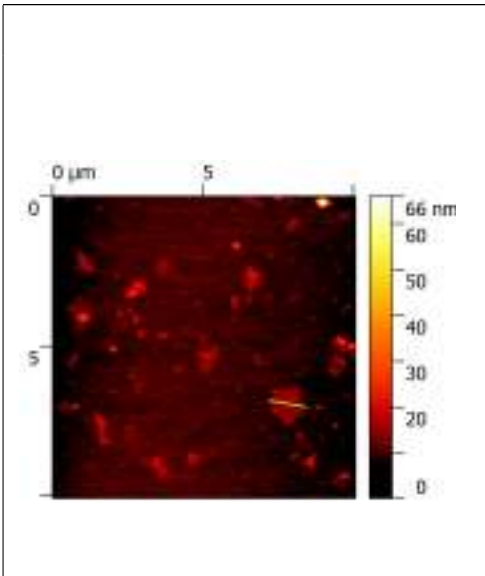
sensors with graphene porous network structure. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(40):26458–26462, 2016. PMID: 27684520.

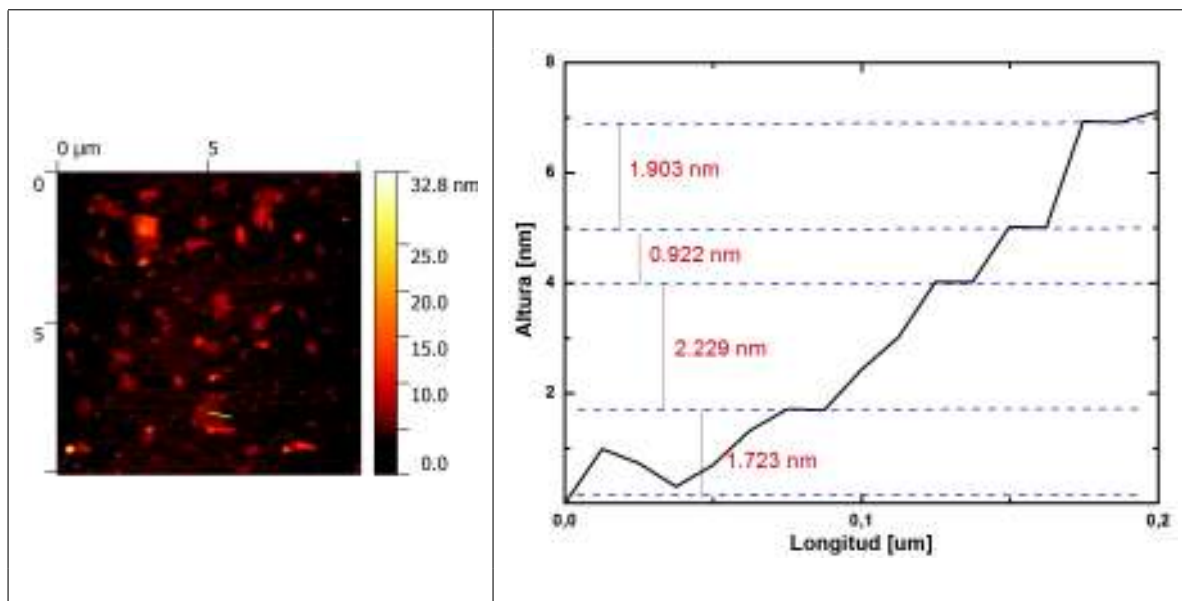
- [64] Darren J. Lipomi, Michael Vosgueritchian, Benjamin C-K Tee, Sondra L. Hellstrom, Jennifer A. Lee, Courtney H. Fox, and Zhenan Bao. Skin-like pressure and strain sensors based on transparent elastic films of carbon nanotubes. *Nat Nano*, 6(12):788–792, Dec 2011.

# Anexos

## **Anexo I. Determinación de la distancia de separación entre capas en el grafeno exfoliado electroquímicamente.**

Para encontrar el valor de separación entre capas, se analizaron 60 escalones a través del siguiente proceso: primero, se determinó la distancia entre cada escalón, como se puede observar en la Tabla A.1 . Segundo, como existen datos muy cercanos entre sí que podrían corresponder al mismo alto de escalón se agrupo los datos considerando que si la distancia desde un valor referencial supera los 0.335 nm ya corresponde a otro escalón (el valor referencial se lo elige arbitrariamente del conjunto de valores). En cada grupo de datos se realizó el promedio y por último se restó el valor menor del valor inmediato superior dando como resultado que entre cada valor existe una diferencia de  $\sim 0.76$  nm. Este valor corresponde a la distancia de separación entre capas.

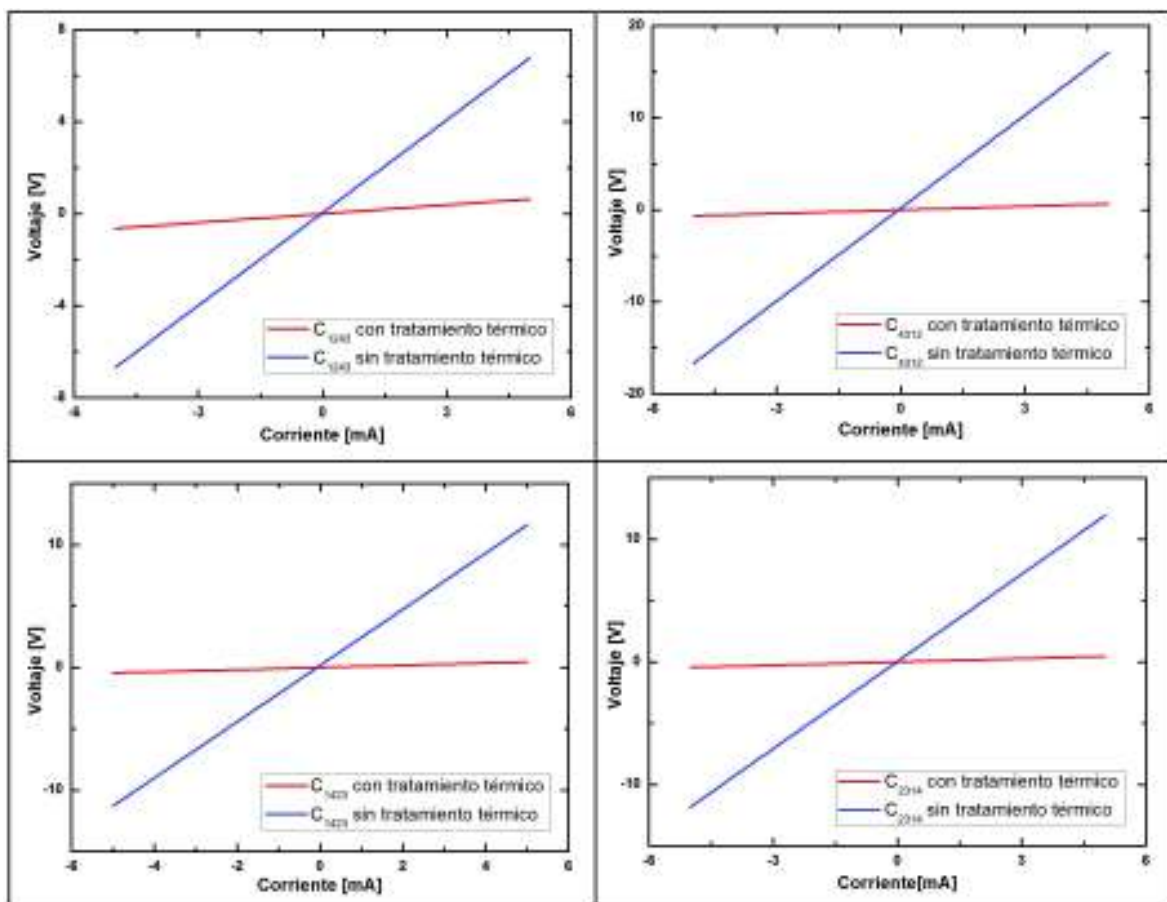




**Tabla A.1** : Imágenes de AFM de las láminas de grafeno analizadas (aquellas que tienen una línea verde) con su correspondiente perfil de altura donde se observa la presencia de escalones.

## Anexo II. Curvas de Voltaje-Corriente para el cálculo de la resistencia por cuadrado

La Tabla A.2 muestra las curvas de Voltaje-Corriente para una película de grafeno (muestra 1) antes y después del tratamiento térmico en cada una de las configuraciones necesarias para el cálculo de la resistencia superficial por el método de Van der Pauw ( $C_{ijkl}$  corresponde a la configuración para medir  $R_{ijkl}$ ).



**Tabla A.2 :** Curvas Voltaje-Corriente de una película de grafeno para cada configuración.



A continuación, en la tabla A.3 se presentan los datos obtenidos para las 4 muestras sin tratamiento térmico.

	$R_{1234}$	$R_{4312}$	$R_{1423}$	$R_{2314}$	$R_{vertical}$	$R_{horizontal}$	$R_s$
Muestra 1	1345.49	3371.29	2291.59	2373.05	2358.39	2332.32	10629.92
Muestra 2	2569.74	2688.52	1978.89	1834.39	2629.13	1906.640	10088.02
Muestra 3	2013.64	2182.49	2804.24	2584.43	2098.065	2694.335	10738.11
Muestra 4	2089.66	1982.43	2568.49	2124.67	2036.045	2346.580	9895.75

**Tabla A.3 :** Datos obtenidos para el cálculo de la resistencia por cuadrado las muestras sin tratamiento térmico

En la tabla A.4 se presentan los datos obtenidos para las 4 muestras con tratamiento térmico.

	$R_{1234}$	$R_{4312}$	$R_{1423}$	$R_{2314}$	$R_{vertical}$	$R_{horizontal}$	$R_s$
Muestra 1	127.57	129.60	88.45	88.56	128.589	88.51	486.18
Muestra 2	101.25	101.57	150.87	152.56	101.41	151.72	556.91
Muestra 3	117.35	115.32	137.78	142.74	116.33	140.26	577.78
Muestra 4	89.73	77.67	111.44	116.89	83.70	114.17	440.63

**Tabla A.4 :** Datos obtenidos para el cálculo de la resistencia por cuadrado las muestras con tratamiento térmico