

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

OBTENCIÓN DE GRAFENO MONODISPERSO MEDIANTE EXFOLIACIÓN ELECTROQUÍMICA Y CENTRIFUGACIÓN EN CASCADA Y SU USO PARA LA FABRICACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

TRABAJO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE FÍSICO

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

JIMMY SEBASTIÁN NARVÁEZ ORDOÑEZ

`jimmy.narvaez@epn.edu.ec`

Director: HENRRY OSORIO CALVOPÍÑA, PH.D.

`henrry.osorio@epn.edu.ec`

QUITO, NOVIEMBRE 2019

DECLARACIÓN

Yo, JIMMY SEBASTIÁN NARVÁEZ ORDOÑEZ, 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.

JIMMY SEBASTIÁN NARVÁEZ ORDOÑEZ

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por JIMMY SEBASTIÁN NARVÁEZ ORDOÑEZ, bajo mi supervisión.

Henry Osorio Calvopiña, Ph.D.
Director del Proyecto

AGRADECIMIENTOS

Primeramente agradezco a mis padres, José Narváez y Melina Ordoñez, y a mis hermanas, Ena y María, que me brindan su apoyo en todo momento y me alegran la vida. Gracias a sus enseñanzas me han hecho crecer como ser humano y me hacen comprender lo valioso de pertenecer a una familia.

Al Dr. Henry Osorio y a los integrantes del laboratorio de Materia Condensada por todo su esfuerzo y apoyo para el desarrollo de este proyecto, solventando problemas y dificultades que se presentaron.

A Cristhian, Fernando, Ernesto, Gaby, Albita, Erika, Orlando, Ronny, José y Vanessa, que gracias a su apoyo y compañía hicieron de mi época universitaria la experiencia más grandiosa y fabulosa de mi vida.

DEDICATORIA

*A mis padres, hermanas y profesores.
A las personas que se dedican todos días al desarrollo de la ciencia.*

Índice general

Lista de figuras	VIII
Lista de tablas	XII
Resumen	XIII
Abstract	XIV
1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Grafeno	1
1.1.1 Propiedades electrónicas	2
1.1.2 Propiedades electrónicas del grafeno de pocas capas	4
1.2 Métodos de obtención de grafeno	5
1.2.1 Exfoliación electroquímica de grafito	6
1.2.2 Exfoliación de grafito en fase líquida	8
1.3 Centrifugación en cascada en fase en líquida	8
1.4 Objetivos del trabajo de investigación	10
1.4.1 Objetivo General	10
1.4.2 Objetivos Específicos	10
2 MATERIALES Y MÉTODOS	12
2.1 Obtención de grafeno	12
2.1.1 Exfoliación electroquímica del grafito	12
2.1.2 Centrifugación en cascada en fase líquida	14
2.2 Técnicas de caracterización	16
2.2.1 Microbalanza de cristal de cuarzo	16

2.2.2	Espectroscopia Ultravioleta Visible	17
2.2.3	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier	18
2.2.4	Espectroscopia Raman	18
2.2.5	Microscopia de Fuerza Atómica	21
2.2.6	Voltametría Cíclica	22
2.2.7	Método Van der Pauw	24
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
3.1	Caracterización de las tintas de grafeno	27
3.2	Caracterización Eléctrica	35
3.2.1	Caracterización mediante voltametría cíclica	35
3.2.2	Caracterización mediante el método Van der Pauw	40
4	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	42
4.1	Conclusiones	42
4.2	Recomendaciones	43
	Referencias	48
	Anexos	49

Índice de figuras

1.1	Configuración electrónica del carbono: (a) en el estado fundamental, (b) con hibridación sp^2	2
1.2	(a) Enlace covalente tipo σ y formación del orbital π . (b) Red de Bravais del grafeno con los vectores primitivos \vec{a}_1 y \vec{a}_2 . (c) Red recíproca con sus vectores primitivos \vec{b}_1 y \vec{b}_2 , además se ilustran puntos de alta simetría K_- , K_+ , M y Γ (el centro de la zona). Adaptado de las referencias.[5, 9]	3
1.3	Bandas electrónicas de grafeno π y π^* . Y la relación dispersión lineal cerca en los puntos K_- y K_+ en la zona de Brillouin da lugar a los “conos de Dirac”. Adaptado de la referencia.[5]	4
1.4	Propiedades electrónicas del grafeno de pocas capas: estructura de bandas en la vecindad de K y cerca el nivel de Fermi, para: (a) grafeno bicapa apilamiento AB , (b) grafeno tricapa apilamiento ABA y (c) grafeno tricapa apilamiento ABC . Adaptado de la referencia.[5]	5
1.5	Esquema de los métodos “ <i>Bottom-Up</i> ” y “ <i>Top-Down</i> ” en la síntesis de grafeno. Adaptado de la referencia.[7]	6
1.6	Proceso de intercalación en el grafito. Adaptado de la referencia.[23]	7
1.7	Esquema de centrifugación en cascada en fase líquida, en la selección de las nonohojas de WS_2 . Adaptado de la referencia.[18]	9
2.1	Proceso experimental: (a) diferencia de voltaje, (b) láminas de grafito después de la exfoliación, (c) lavado por filtración al vacío, (d) proceso de sonicación, (e) proceso de centrifugación y (f) tinta de grafeno polidisperso.	13
2.2	Esquema del proceso de exfoliación electroquímica. Modificado de la referencia.[7]	13
2.3	Cambio de solvente del grafeno de agua 60% y 40% etanol a totalmente en etanol.	14

2.4	(a) Técnica centrifugación en cascada en fase líquida. Modificado de la literatura.[20] (b) Imágenes de la recolección de precipitados y sobrenadante final.	15
2.5	a)Perdidas por reflexión y dispersión. Adaptado de la referencia.[37] b) Proceso de absorción.	17
2.6	(a) Esquema de los tipos de dispersión de y (b) procesos de dispersión Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes.	19
2.7	(a) Modos de vibración en la celda unitaria del grafeno y (b) relación de dispersión de los fonones iLO , iTO , oTO , iLA , iTA y oTA a lo largo de los puntos de simetría ΓM y ΓK . Adaptado de la referencia.[42]	20
2.8	(a) Espectro Raman del grafeno donde se muestran los principales picos. Procesos de resonancia involucrado: (b) en el pico D , (c) en el pico G , (d) pico D' y (e) pico $2D$. Adaptado de las referencias.[42, 44]	21
2.9	Esquema ilustrativo del microscopio de fuerza atómica.	22
2.10	(a) Señal de excitación para la voltametría cíclica con un potencial de forma de onda triangular de 0,8 a $-0,2 V$ versus SCE y (b) voltamperograma cíclica de $6 mM K_3Fe(CN)_6$ en $1 M KNO_3$. Escaneo inicial a $0,8 V$ versus SCE en dirección negativa a $50 mV/s$. Usando electrodo de platino. Adaptado de la referencia.[30]	23
2.11	Forma arbitraria de la muestra para el método Van der Pauw, donde se envía corriente en el sentido $2 \rightarrow 1$ y se mide el voltaje $4 \rightarrow 3$	25
2.12	Configuraciones de voltaje y corriente para la adquisición de datos con la técnica Van der Pauw.	26
3.1	(a) Imagen de AFM del grafeno polidisperso tamaño $10 \mu m \times 10 \mu m$, al lado derecho se encuentra imagen del perfil de una nanohoja de grafeno. Para la elaboración de los histogramas se tomaron 220 datos: (b) histograma de longitud del grafeno polidisperso. (c) Histograma de número de capas del grafeno polidisperso. Y las curvas en los histogramas son el ajuste a una función gaussiana.	28
3.2	Imágenes del AFM con tamaños de $10 \mu m \times 10 \mu m$ cuales corresponde a las muestras P1:(a), P2:(d), P3:(g) y P4:(j); histogramas de longitud a P1:(b), P2:(e), P3:(h) y P4:(k); e histogramas de número de capas a P1:(c), P2:(f), P3:(i) y P4:(l). Para la elaboración de los histogramas se tomaron 125 datos de nanohojas de grafeno de cada muestra.	30

3.3	(a) Espectros de absorbancia vs longitud de onda del grafeno polidisperso a diferentes concentraciones. (b) Regresión lineal para el calculo del coeficiente de extinción molar para el grafeno polidisperso, tomando datos de concentración y absorbancia a $\lambda = 660 \text{ nm}$	31
3.4	(a) Espectros de absorbancia vs longitud de onda del grafeno monodisperso a diferentes concentraciones. (b) Regresión lineal para el calculo del coeficiente de extinción molar para el grafeno monodisperso, tomando datos de concentración y absorbancia a $\lambda = 660 \text{ nm}$	32
3.5	Espectro de absorción UV-Vis de las muestras P1, P2, P3 y P4	32
3.6	Espectros infrarrojo mediante transmitancia del grafeno polidisperso (línea verde) y monodisperso (línea anaranjada). Y se señalan la ubicación de los grupos funcionales del material.	33
3.7	Espectros Raman del grafeno polidisperso (línea azul) del grafeno monodisperso (línea verde), en ambos espectros se muestran los picos <i>D</i> , <i>G</i> y <i>2D</i> correspondientes al grafeno. En los recuadros se muestran la ampliación del pico <i>2D</i> de ambos materiales.	34
3.8	Esquema de la deposición del material en la placa de vidrio mediante la técnica <i>drop-casting</i> y <i>spray-coating</i>	36
3.9	Imágenes del AFM con tamaños de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ de las películas de: (a) oro desnudo, (b) película depositada por <i>dpc</i> del material polidisperso, (c) película depositada por <i>dpc</i> del material monodisperso, (d) película depositada por <i>spc</i> del material polidisperso y (e) película depositada por <i>spc</i> del material monodisperso. Bajo cada imagen se muestra el dato de rugosidad de cada película.	37
3.10	(a) Esquema de la celda electroquímica para la voltametría cíclica. (b) Montaje experimental de la celda electroquímica.	38
3.11	Voltamperogramas de 1 mM de $K_3[Fe(CN)_6]$ y $0,1 \text{ M}$ de KCl . El escaneo inicial es $0,8 \text{ V}$ en dirección negativa a $0,1 \text{ V/s}$. El electrodo de trabajo son las películas de grafeno monodisperso, polidisperso y oro.	39
3.12	Sustratos y muestras usadas para la caracterización mediante la técnica van der Pauw. (a) circuito virgen, (b) fabricación de electrodos y (c) deposición del material.	40
3.13	Material depositado sobre la baquelita.	40
1	Imagen de AFM de una nanohoja de grafeno analizada. La línea verde corresponde el perfil de la nanohoja. La línea roja representa la altura de escalones para determinar el número de capas.	49

2	Datos de voltaje vs corriente de las películas elaboradas sobre la baquelita: (a) película de grafeno polidisperso depositado mediante <i>dpc</i> , (b) película de grafeno polidisperso depositado mediante <i>spc</i> , (c) película de grafeno monodisperso depositado mediante <i>dpc</i> y (d) película de grafeno monodisperso depositado mediante <i>spc</i>	50
---	---	----

Índice de tablas

3.1	Longitudes y número de capas promedio de las nanohojas de grafeno obtenidos de ajustar los datos de los histogramas a funciones gaussianas.	29
3.2	Porcentaje del número de capas en cada muestra tomando 125 nanohojas de cada muestra como datos. Excepto para el material polidisperso que fueron 220 nanohojas.	29
3.3	Datos de los voltamperogramas de las películas de grafeno polidisperso, monodisperso y oro.	39
3.4	Datos de la resistencia por cuadrado de las películas	41

Resumen

Actualmente, el grafeno es un material importante debido a sus propiedades mecánicas, eléctricas y ópticas únicas. Sin embargo, estudios teóricos han demostrado que la conductividad eléctrica en el grafeno tiene una fuerte dependencia del espesor de las nanohojas. En este contexto, es importante desarrollar algunas estrategias tanto para confirmar los resultados teóricos, así como para obtener nanohojas de grafeno de igual espesor para futuras aplicaciones electrónicas. En este estudio, se obtuvieron nanohojas de grafeno dispersas en etanol (material polidisperso) a partir de una exfoliación electroquímica de grafito. Además, se usó la técnica de centrifugación en cascada en fase líquida (LCC) para lograr una dispersión de nanohojas de tamaños seleccionados (material monodisperso). Ambos materiales se estudiaron utilizando diferentes técnicas microscópicas y espectroscópicas. La microscopía de fuerza atómica junto con las espectroscopias UV-Vis, FTIR y RAMAN confirmaron que la exfoliación electroquímica produce nanohojas de grafeno de diferentes tamaños con algunos defectos. Es importante destacar que la microscopía de fuerza atómica confirmó la selección en espesores utilizando la técnica LCC. Finalmente, se elaboraron películas de grafeno a través de los métodos “*drop-casting*” y “*spray-coating*”. Las caracterizaciones electroquímica y eléctrica de las películas revelaron que el transporte de carga aumenta cuando se usa material monodisperso, confirmando que la conductividad eléctrica en el grafeno depende del espesor de las nanohojas.

Palabras Clave: Nanohojas de grafeno, exfoliación electroquímica, centrifugación en cascada en fase líquida, voltimetría cíclica, técnica Van der Pauw.

Abstract

Nowadays, graphene is an important material because of its unique mechanical, electrical and optical properties. However, theoretical studies have shown that electrical conductivity have strong dependence on the thickness of graphene nanosheets. In this context, it is important to develop some strategies in order to confirm the theoretical results, as well as obtaining graphene nanosheets of equal thickness for future electronical applications. In this study, nanosheets of graphene dispersed in ethanol (polydisperse material) was obtained from electrochemical exfoliation of bulk graphite. In addition, liquid phase cascade centrifugation (LCC) technique was used to achieve a nanosheet size-selection obtaining thickness-selected nanosheets (monodisperse material). Both materials were studied using diferent microscopic and spectroscopy techniques. Atomic force microscopy together with UV-Vis, FTIR and RAMAN spectroscopies confirmed that electrochemical exfoliation produce graphene nanosheets of diferent sizes with some defects. Importantly, atomic force microscopy confirmed the thickness-selection using the LCC technique. Finally, graphene films were obtained through drop-casting and spray-coating methods. Electrochemical and electrical characterizations of films revealed that charge transport increase when monodisperse material is used, confirming that electrical conductivity in graphene depends on the thickness of the nanosheets.

Keywords: Graphene nanosheets, electrochemical exfoliation, Liquid phase cascade centrifugation, cyclic voltammetry, Van der Pauw technique.

Lista de acrónimos

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

BU. Acrónimo del inglés "*Bottom-Up*" (Métodos De abajo hacia arriba).

CE. Contraelectrodo.

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

dpc. "*drop-casting*".

ER. Electrodo de referencia.

EW. Electrodo de trabajo.

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

LCC. Acrónimo del inglés "*Liquid Centrifugation Cascade*" (Centrifugación en cascada en fase líquida).

QCM. Acrónimo del inglés "*Quartz crystal microbalance*" (Microbalanza de cristal de cuarzo)

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

SCE. Electrodo de calomelano saturado.

spc. "*spray-coating*".

TD. Acrónimo del inglés "*Top-Down*" (Métodos De arriba hacia abajo).

UV-Vis. Ultravioleta-visible.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los nanomateriales, estructuras con al menos una dimensión entre 1 y 100 nm , han recibido bastante interés debido al avance tecnológico en numerosas aplicaciones.[1] Por ejemplo, para la elaboración de dispositivos electrónicos de menor tamaño, lo que minimiza el costo de fabricación y la energía requerida para su funcionamiento,[2] para la detección de genes relacionados con enfermedades,[3] etc. Por lo tanto, el desarrollo de nanomateriales con novedosas propiedades es de relevancia actual. Así, uno de los nanomateriales que ha tomado importancia en los últimos años es el grafeno debido a que posee excelentes propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas.[4]

1.1. Grafeno

El carbono es un elemento muy peculiar, ya que puede formar compuestos con diferentes tipos de enlaces: simple, doble y triple. Cuando el carbono se encuentra en su estado fundamental su configuración electrónica es la siguiente: $1s^2 2s^2 2p^2$ (figura 1.1 (a)). Sin embargo, el carbono puede formar distintas estructuras mediante hibridación de orbitales.[5]

El grafeno es una monocapa de átomos de carbono con hibridación sp^2 (figura 1.1 (b)) que están dispuestos en una estructura hexagonal formando enlaces σ en el plano y un gran orbital π sobre el plano (figura 1.2 (a)).[4, 5] Debido a esta estructura, el grafeno posee excelentes propiedades como por ejemplo: dureza mecánica (aproximadamente 100 veces mas fuerte que el acero),[5] alta conductividad térmica (aproximadamente de $5000 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$), alta conductividad electrónica (con una movilidad electrónica de aproximadamente de $200000 cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$)

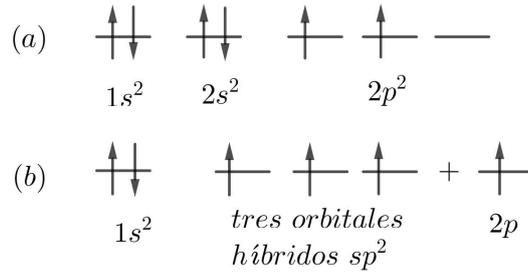


Figura 1.1: Configuración electrónica del carbono: (a) en el estado fundamental, (b) con hibridación sp^2

y la capacidad de absorber únicamente un 2,3% de la luz blanca (prácticamente transparente).[4, 6, 7] Estas propiedades convierten al grafeno en un potencial candidato para usarse en distintas aplicaciones.[4]

1.1.1. Propiedades electrónicas

El grafeno (una red hexagonal) puede ser representado por una red de Bravais triangular, con una base de dos átomos A y B (figura 1.2 (b)); en la cual los átomos de carbono se encuentran en los vértices de los hexágonos de la red y los vectores primitivos \vec{a}_1 y \vec{a}_2 están definidos de la siguiente manera:

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

donde $a_{cc} = 1,42 \text{ \AA}$ es la distancia entre carbono-carbono en el grafeno.[5, 8] Para encontrar los vectores primitivos de la red recíproca \vec{b}_1 y \vec{b}_2 se puede usar la condición $\vec{a}_i \cdot \vec{b}_j = 2\pi\delta_{ij}$, donde $\delta_{ij} = 1$ si $i = j$ y $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$. Por lo tanto, los vectores \vec{b}_1 y \vec{b}_2 son:

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

Debido a los enlaces σ entre los átomos de carbono se llega a formar la banda σ , que es la responsable de la rigidez de la red, pero no contribuye a la conductividad eléctrica. Por otro lado, el orbital p_z forma la banda π . Como cada orbital p_z tiene un electrón extra, la banda π está medio llena.[8]

En la red recíproca del grafeno (figura 1.2 (c)) existen dos puntos importantes para la física, K_+ y K_- , llamados puntos de Dirac. Las posiciones en el espacio recí-

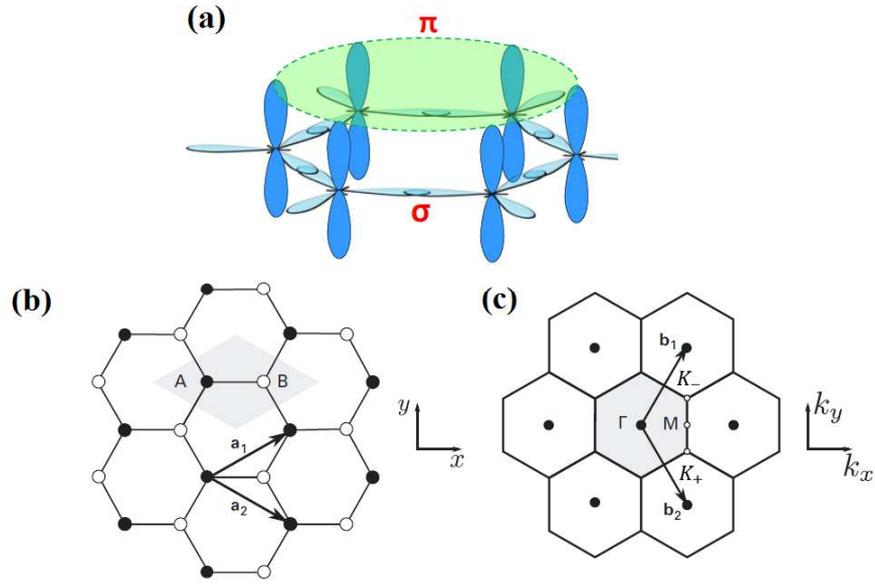


Figura 1.2: (a) Enlace covalente tipo σ y formación del orbital π . (b) Red de Bravais del grafeno con los vectores primitivos \vec{a}_1 y \vec{a}_2 . (c) Red recíproca con sus vectores primitivos \vec{b}_1 y \vec{b}_2 , además se ilustran puntos de alta simetría K_- , K_+ , M y Γ (el centro de la zona). Adaptado de las referencias.[5, 9]

proco están definidos de la siguiente manera:[5]

$$\vec{K}_- = \frac{2\pi}{3a_{cc}} \left(1, \frac{1}{\sqrt{3}} \right), \quad \vec{K}_+ = \frac{2\pi}{3a_{cc}} \left(1, -\frac{1}{\sqrt{3}} \right). \quad (\text{Ec. 1.3})$$

Al grafeno se lo considera un semiconductor de gap electrónico cero, ya que, las bandas de valencia y de conducción convergen en los puntos de Dirac, ver figura 1.3. Usando el modelo "Tight-Binding", el cual considera solo la interacción de los electrones mas cercanos, la relación de dispersión es la siguiente:[6]

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm t \sqrt{1 + 4 \cos \frac{3k_x a_{cc}}{2} \cos \frac{\sqrt{3}k_y a_{cc}}{2} + 4 \cos^2 \frac{\sqrt{3}k_y a_{cc}}{2}}, \quad (\text{Ec. 1.4})$$

donde t es aproximadamente de $2,8 \text{ eV}$. El signo menos aplica a la banda de valencia (π), completamente ocupada y el signo más corresponde a la banda de conducción, vacía (π^*). Al expandir la Ec. 1.4 cerca de los puntos de Dirac la dispersión puede ser obtenida como:[6]

$$E_{\pm}(\vec{q}) \approx \pm \hbar v_F |\vec{q}| \quad (\text{Ec. 1.5})$$

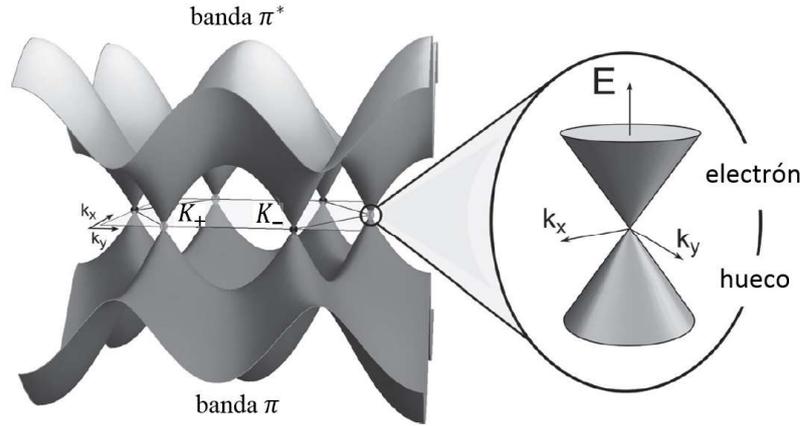


Figura 1.3: Bandas electrónicas de grafeno π y π^* . Y la relación dispersión lineal cerca en los puntos K_- y K_+ en la zona de Brillouin da lugar a los “conos de Dirac”. Adaptado de la referencia.[5]

donde \vec{q} es el momento relativo medido, \hbar la constante de Planck normalizada y v_F la velocidad de Fermi dada por $v_F = 3ta_{cc}/2\hbar$, con un valor aproximado $1 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. [5, 6] Estas características con llevan a que el grafeno tenga una movilidad electrónica de aproximadamente $200000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

1.1.2. Propiedades electrónicas del grafeno de pocas capas

Se conoce como grafeno de pocas capas al material apilado de capas de grafeno entre 2 a 10 capas. Si se excede de las 10 capas se lo conoce como grafito. La interacción entre capas es débil, tipo de Van der Waals.[10] Existen dos posibles apilamientos: modelo Bernal (apilamiento *ABA*) (figura 1.4 (b)) y el romboédrico (apilamiento *ABC*) (figura 1.4 (c)). En ambos casos la forma de la superficie de Fermi y por ende el movimiento de los portadores de carga son fuertemente dependientes de la geometría.[5, 11]

En el grafeno bicapa (apilamiento *AB*) (figura 1.4 (a)) la relación de dispersión pierde su forma lineal. De hecho, la estructura de bandas presenta una forma parabólica ($E \propto k^2$). La brecha de energía (E_{gap}) entre las bandas es de aproximadamente de 3 meV , lo cual es difícil ver experimentalmente. Sin embargo, estudios recientes muestran que el grafeno bicapa exhibe un espacio de banda sintonizable eléctricamente.[5, 8] Por su parte, el grafeno tricapa es construido ya sea por el apilamiento Bernal o por el apilamiento romboédrico. Al añadir esta tercera capa, las propiedades electrónicas cambian. La estructura de bandas de la tricapa *ABA* está caracterizada por el cruce de bandas en la vecindad del nivel de Fermi (figura 1.4 (b)).[5] Las dos bandas simétricas exhiben una dispersión cuasilineal (fermio-

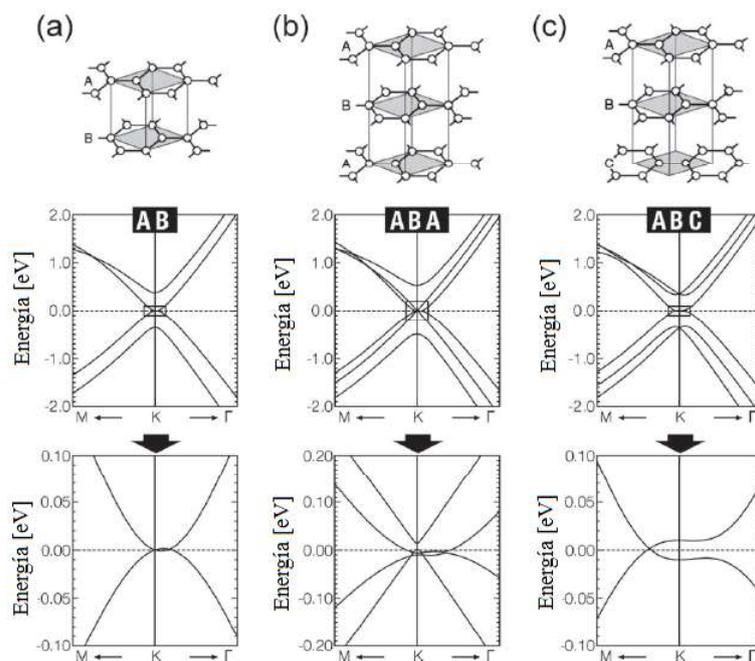


Figura 1.4: Propiedades electrónicas del grafeno de pocas capas: estructura de bandas en la vecindad de K y cerca el nivel de Fermi, para: (a) grafeno bicapa apilamiento AB , (b) grafeno tricapa apilamiento ABA y (c) grafeno tricapa apilamiento ABC . Adaptado de la referencia.[5]

nes sin masa); sin embargo, a diferencia del grafeno monocapa, la brecha de energía es aproximadamente 12 meV . En el segundo caso, apilamiento romboédrico, al desplazar la capa superior con respecto a la segunda capa se tiene una dispersión cúbica ($E \propto k^3$).[5, 11] La estructura de bandas de la tricapa ABC exhibe un único punto de cruce entre las bandas de valencia y conducción, ubicadas a lo largo del eje K - M (figura 1.4 (c)). Sin embargo, una dispersión de grafeno casi sin masa se conserva y limita con un pseudogap de aproximadamente 18 meV . La velocidad de grupo varía de $1,9 \times 10^5$ a $2,6 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. [5, 11] Para N capas de grafeno se tiene aproximadamente $2^{(N-2)}$ posibles arreglos. Se predice que la dispersión de tales multicapas tendrá una energía cinética aún menor ($E \propto k^N$), por lo cual, el comportamiento altamente conductor del material se pierde a medida que aumenta el número de capas (grafito).[5, 12]

1.2. Métodos de obtención de grafeno

En general existen dos estrategias para obtener grafeno: Los métodos De abajo hacia arriba (BU, de las siglas en inglés "*Bottom-Up*") y De arriba hacia abajo (TD, de las siglas en inglés "*Top-Down*") (ver figura 1.5).[7] Los métodos BU consisten en

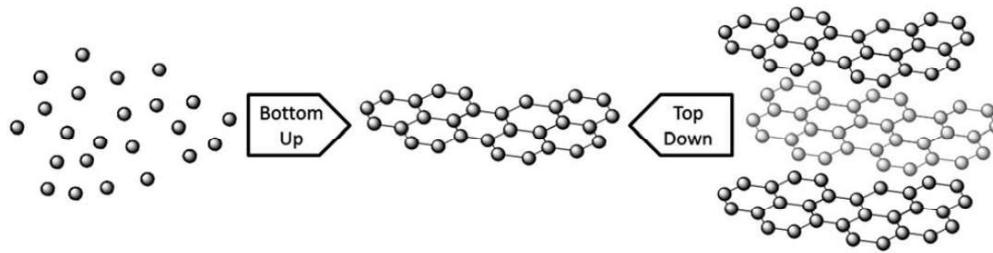


Figura 1.5: Esquema de los métodos “*Bottom-Up*” y “*Top-Down*” en la síntesis de grafeno. Adaptado de la referencia.[7]

el ensamblaje del grafeno a partir de átomos de carbono generados por la descomposición de precursores moleculares u orgánicos. Un ejemplo de esta estrategia es la deposición química en fase de vapor (CVD).[7] Mediante esta técnica se obtiene grafeno de buena calidad, depositado sobre un sustrato sólido; pero este proceso es costoso en energía y precio.[13] Por su parte, en los métodos TD el grafeno es obtenido a partir de la separación de capas en el grafito, método llamado exfoliación. Las técnicas más desarrolladas de exfoliación de grafeno son: exfoliación líquida y exfoliación electroquímica.[7, 14] Estas dos últimas técnicas permiten obtener nanohojas de grafeno de distintos tamaños y espesores, dispersas en distintos disolventes, llamado material polidisperso. Este nanomaterial polidisperso ha demostrado ser de mucha utilidad en distintas aplicaciones como por ejemplo sensores de presión,[15] tintas conductoras,[16] dispositivos de desalinización de agua,[17] dispositivos optoelectrónicos,[18] entre otros. Sin embargo, estudios recientes han mostrado que el tamaño de las nanohojas afecta fuertemente las propiedades tales como: la afinidad con el agua,[19] la transmitancia óptica y la conductividad eléctrica;[20, 21] propiedades que se deben tomar en cuenta en las aplicaciones antes mencionadas.

1.2.1. Exfoliación electroquímica de grafito

El método de exfoliación electroquímica de grafito es uno de los más empleados en la producción de grafeno. Este método utiliza la intercalación de iones entre las capas de grafeno.[22] La intercalación en el grafito consiste en la inserción de iones, átomos o moléculas (intercalante) entre las capas de grafeno. Esta intercalación provoca la expansión del grafito (separación entre capas), dando como resultado la exfoliación del material (figura 1.6).[23] En general, tanto las afinidades químicas como las restricciones geométricas asociadas con el tamaño del intercalante y las distancias de unión entre las capas determinan si una especie química intercalará o

no. Es importante comprender como actúan estos factores para favorecer el proceso de exfoliación.[23]

En el grafito las capas de grafeno se encuentran unidas por interacciones tipo Van der Waals y estas fuerzas pueden ser superadas por fuerzas externas. Las fuerzas pueden debilitarse aumentando la distancia entre capas de grafito ya que la fuerza de Van der Waals es aproximadamente proporcional a $-r^{-6}$, donde r es la distancia entre moléculas.[23] Los cálculos teóricos de la densidad funcional de la densidad local aproximada (DFT-LDA) predicen que la fuerza de van der Waals del grafito del apilamiento AB se aproxima a cero para un espacio entre capas mayor a 5 \AA . Sin embargo, si la intercalación no es suficiente para separar las capas, entonces es necesario una sonicación suave para completar el proceso de exfoliación.[23] Como la exfoliación no es ideal (monocapas de grafeno) el material que se obtiene son nanohojas de grafeno de distintos espesores (distinto número de capas) y longitudes llamado material polidisperso.

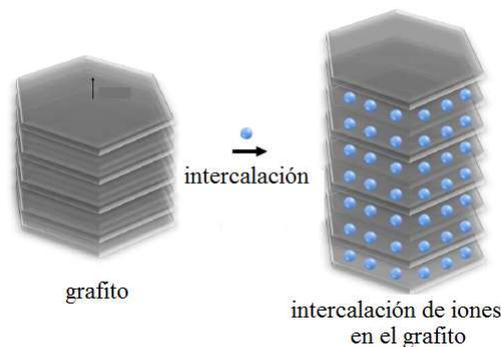


Figura 1.6: Proceso de intercalación en el grafito. Adaptado de la referencia.[23]

Para la exfoliación electroquímica se necesita un electrodo de trabajo (grafito) y un contraelectrodo (cátodo) sumergidos en una solución electrolítica. Se aplica una diferencia de potencial entre el ánodo y cátodo. Como se requiere que el grafito sea exfoliado, el potencial que se aplica es anódico. Esto implica que el ánodo (grafito) se le imparte una carga positiva y atrae iones negativos (aniones), mientras que el cátodo atraerá iones positivos (cationes). Por lo tanto, si los aniones tienen tamaños menores a la distancia entre capas en el grafito, estos ingresarán dentro de ellas; produciendo la intercalación y la separación del material (figura 1.6).[22]

La exfoliación electroquímica tiene varias ventajas; entre las cuales tenemos: (i) facilidad de operación y control sobre el proceso de obtención (proceso a temperatura ambiente y control de exfoliación al ajustar los parámetros de electrólisis); (ii) proceso relativamente rápido y producción escalable (gran cantidad de material

exfoliado en minutos); (iii) es amigable con el ambiente (eliminación de la contaminación al reciclar el electrolito).[24] Además, la exfoliación electroquímica es una opción para la producción de pocas capas con requisitos mínimos de energía.[23]

1.2.2. Exfoliación de grafito en fase líquida

La exfoliación en fase líquida (LPE) consiste en exfoliar directamente al grafito dentro de un líquido.[10, 22] La LPE consiste fundamentalmente en tres pasos: (i) la dispersión de grafito en un solvente, (ii) exfoliación y (iii) purificación. La exfoliación de grafeno se produce por ultrasonificación en solventes orgánicos.[25] Durante esta sonicación, fuerzas de cizallamiento y cavitación; es decir, el crecimiento y el colapso de burbujas de tamaño de un micrómetro formadas por las fluctuaciones de presión sobre el grafito, induce la exfoliación.[25] Después de la exfoliación, la interacción solvente grafeno necesita equilibrar las fuerzas atractivas entre nanohojas.[25] La elección de un solvente es crucial, ya que la solubilidad determina la efectividad de la exfoliación de grafito y su estabilidad. Los solventes de mayor eficiencia tienen un alto punto de ebullición como el N-metil-pirrolidona (NMP), pero la desventaja es que son tóxicos y se requiere tiempos de sonicación prolongados (24 a 80 horas);[10] así como también necesitan un lavado adicional después incorporarlo a los dispositivos.[22]

Tanto la exfoliación líquida como la exfoliación electroquímica pueden ser usadas para obtener grandes cantidades de nanohojas bidimensionales (2D), de distintos tamaños, dispersas en un solvente.

1.3. Centrifugación en cascada en fase en líquida

La centrifugación en cascada en fase líquida (LCC), es un procedimiento de clasificación que permite separar nanohojas grandes y gruesas de las pequeñas y delgadas. Esta técnica se basa en el hecho de que una vez que se completa un ciclo de centrifugación, el material más grande se sedimenta dirigiéndose al fondo del tubo de centrifugado; mientras que, los más pequeños quedan en el sobrenadante (parte superior). Sin embargo, una de las desventajas significativas de este método es que se pierde material durante el procedimiento.[18, 20]

Esta técnica ha sido usada por Backes y colaboradores para la selección de nanohojas de disulfuro de tungsteno (WS_2), (material 2D), en un surfactante acuoso

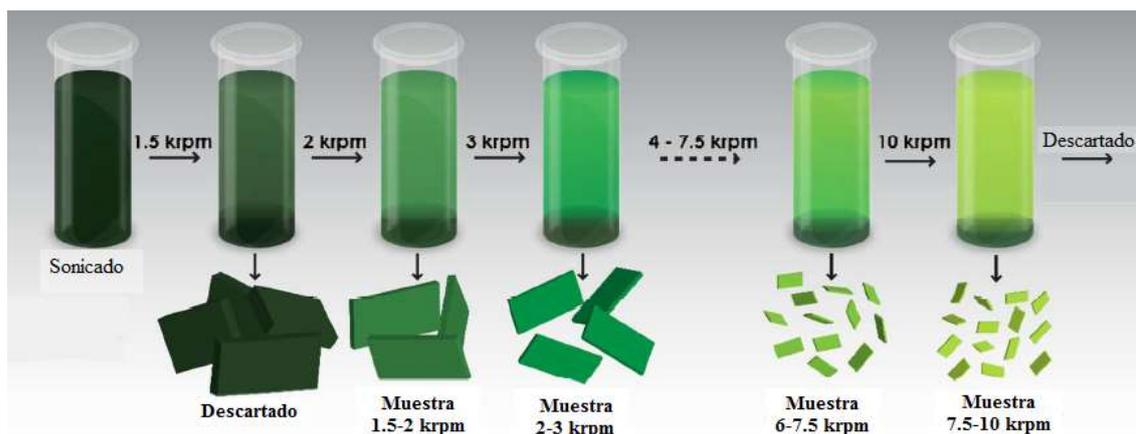


Figura 1.7: Esquema de centrifugación en cascada en fase líquida, en la selección de las nanohojas de WS_2 . Adaptado de la referencia.[18]

donde se obtuvieron buenos resultados.[18, 19] El proceso se describe a continuación. Primero, se exfolió el WS_2 en fase líquida luego se centrifugó a 1,5 $Krpm$ (240 g, 2 h) para separar el WS_2 no exfoliado. El sobrenadante fue sujeto a una centrifugación a 2 $Krpm$ (426 g, 2 h). El sedimento fue recolectado, mientras que el sobrenadante fue centrifugado a 3 $Krpm$ (958 g, 2 h). Otra vez, el sedimento fue recolectado y el sobrenadante fue centrifugado a altas velocidades. Este procedimiento fue repetido con las siguientes velocidades: 4 $Krpm$ (1700 g, 2 h), 5 $Krpm$ (2660 g, 2 h), 6 $Krpm$ (3506 g, 2 h), 7,5 $Krpm$ (5480 g, 2 h), 10 $Krpm$ (9740 g, 2 h). El procedimiento se ilustra en la figura 1.7.[18] Con este método, partiendo de una dispersión con menos del 10% de nanohojas de una única capa se logró conseguir una dispersión con el 75% de monocapas.[18]

Como se mencionó anteriormente, la polidispersidad (diferente número de capas) de la tinta de grafeno puede conducir a un comportamiento impredecible y aleatorio una vez que se incorpora el grafeno a los dispositivos. Esto debido a que las propiedades del grafeno varían en función de sus parámetros estructurales; en este caso el número de capas. Así, como se mencionó anteriormente, se predice que la relación de dispersión en este tipo de materiales depende del número de capas (N) como: $E \propto k^N$. Por estas diferencias es necesario desarrollar métodos que permitan obtener suspensiones con nanohojas de grafeno de un número determinado de capas para determinadas aplicaciones.

1.4. Objetivos del trabajo de investigación

En el presente trabajo se obtuvieron dispersiones de grafeno polidisperso y monodisperso en etanol de una manera fácil y eficiente, para posteriormente ser usados en la fabricación de películas delgadas. Para esto, se usó la exfoliación electroquímica para obtener material polidisperso. Posteriormente, se utilizó la técnica LCC para separar el grafeno en distintos espesores (material monodisperso). Las películas fueron depositadas mediante “*drop-casting*” y “*spray-coating*”, y finalmente fueron caracterizadas tanto a nivel morfológico como eléctrico.

A continuación, se presentan los objetivos del trabajo.

1.4.1. Objetivo General

Obtener grafeno monodisperso mediante exfoliación electroquímica de grafito y LCC para la fabricación de películas delgadas.

1.4.2. Objetivos Específicos

- Obtener grafeno mediante exfoliación electroquímica.
- Caracterizar morfológicamente el grafeno obtenido.
- Implementar y determinar los parámetros óptimos de la técnica LCC para la obtención de grafeno monodisperso.
- Fabricar películas delgadas de grafeno mediante “*drop-casting*” y “*spray-coating*”.
- Caracterizar morfológica y eléctricamente las películas de grafeno tanto monodisperso como polidisperso.

El presente trabajo se divide en 3 partes: la obtención de grafeno polidisperso, la obtención de grafeno monodisperso y su caracterización. En la obtención de grafeno polidisperso se utilizó el procedimiento ya desarrollado anteriormente bajo la modificación de ciertos parámetros.[26] El material polidisperso fue caracterizado mediante: Espectroscopia ultravioleta (UV-Vis), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman y microscopia de fuerza atómica (AFM). Con el material obtenido se aplicó la técnica LCC para la obtención del

grafeno monodisperso. Por último, se fabricaron y caracterizaron películas delgadas de grafeno polidisperso y monodisperso mediante la técnica de Van der Pauw [27, 28, 29] y voltametría cíclica.[30, 31]

Capítulo 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Obtención de grafeno

2.1.1. Exfoliación electroquímica del grafito

El procedimiento de exfoliación electroquímica del presente trabajo se realizó en base a la literatura.[26] El procedimiento usado se describe brevemente a continuación. Primero se construyó una celda electroquímica con dos láminas de grafito (ánodo y cátodo) de $2\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 1,2\text{ mm}$ sumergidas en una solución $0,1\text{ M}$ de ácido sulfúrico (H_2SO_4) en agua ultra pura. Se aplicó un voltaje de 2 V durante 10 min . Después, se elevó el voltaje a 10 V durante 60 min , lo que produce la expansión del material y separación (exfoliación) de las láminas (figura 2.1 (a)). Posteriormente, el material se recolectó en un filtro y se lavó con abundante agua ultra pura (aproximadamente $1,5\text{ L}$) por filtración al vacío, con el fin de eliminar el ácido (figura 2.1 (c)). Una vez terminado el proceso de lavado, al material se lo dispersó en $12,5\text{ mL}$, 40% etanol y 60% agua ultra pura. La dispersión se sonicó durante 120 min (figura 2.1 (d)). Finalmente, la dispersión se centrifugó a 2200 rpm durante 30 min con el fin de separar el sobrenadante (figura 2.1 (e)), el cual corresponde a la tinta de grafeno polidisperso (figura 2.1 (f)), del precipitado, grafito no exfoliado.

En el proceso de exfoliación se utilizaron láminas de grafito tanto en el electrodo como el contraelectrodo, para que en el proceso de electrólisis no haya contaminación en la exfoliación. Como el electrolito usado fue ácido sulfúrico (H_2SO_4) en agua ultra pura, al aplicar una diferencia de potencial se forman los iones OH^- y SO_4^{2-} ;[32] durante los 10 min a 2 V los iones (OH^-) cuyo tamaño es de $0,25\text{ nm}$ pueden ingresar entre las capas de grafito ya que el espacio entre capas es de $0,335\text{ nm}$

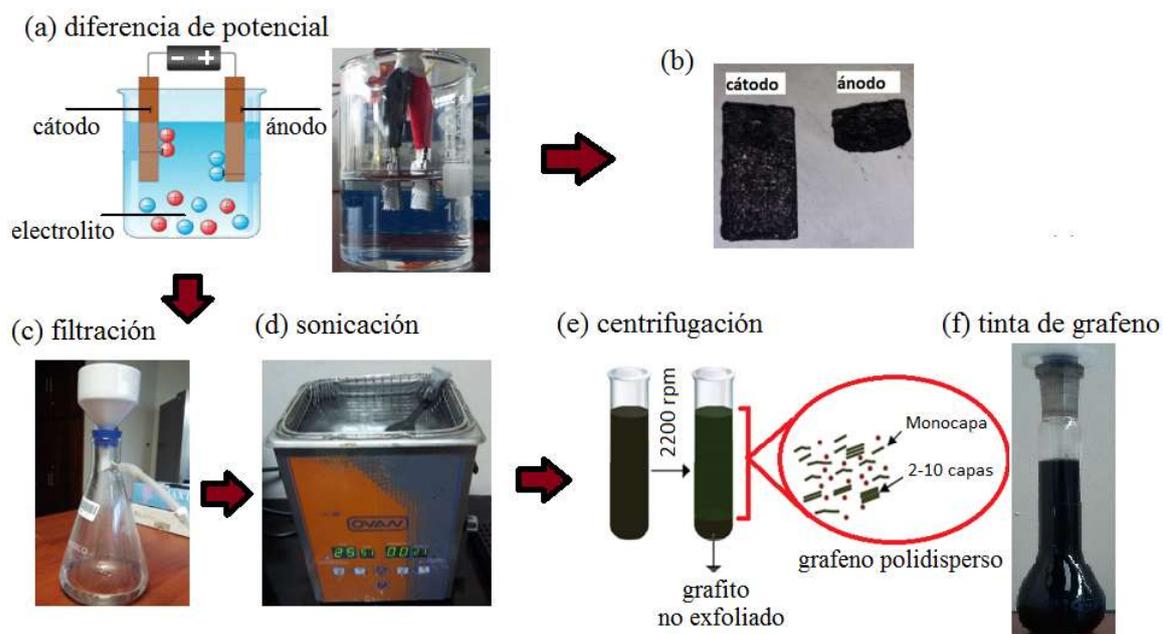


Figura 2.1: Proceso experimental: (a) diferencia de voltaje, (b) láminas de grafito después de la exfoliación, (c) lavado por filtración al vacío, (d) proceso de sonicación, (e) proceso de centrifugación y (f) tinta de grafeno polidisperso.

y generan un espacio igualitario entre todas las capas.[33] Al aumentar el voltaje a 10 V , los iones SO_4^{2-} cuyo tamaño es de $0,460\text{ nm}$,[34] y también posiblemente moléculas de agua, son los responsables de aumentar aún más la distancia interplanar hasta un valor aproximado de $0,5\text{ nm}$. Esto conduce al debilitamiento de las fuerzas de van der Waals y finalmente se produce la exfoliación.[23] Además, se forman especies gaseosas como SO_2 , CO , O_2 , entre otros que ayudan al proceso de expansión.[32] En la figura 2.2 se ilustra el proceso de exfoliación.

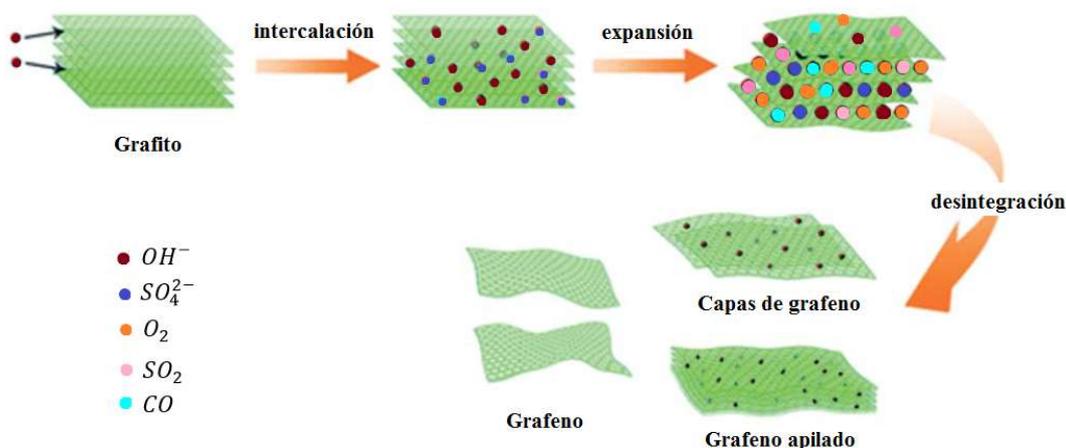


Figura 2.2: Esquema del proceso de exfoliación electroquímica. Modificado de la referencia.[7]

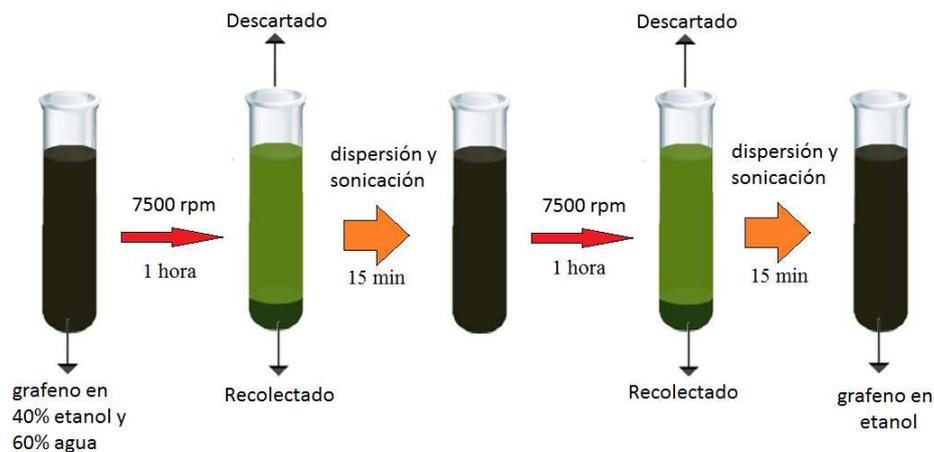


Figura 2.3: Cambio de solvente del grafeno de agua 60 % y 40 % etanol a totalmente en etanol.

Debido a que en la técnica se obtiene cierto porcentaje de material expandido, pero no exfoliado, posteriormente se somete al material a un proceso de sonicación. Durante la sonicación, las ondas ultrasónicas transmiten la energía necesaria para superar las fuerzas atractivas entre las capas de grafeno, y así separar capas que no hayan estado completamente aisladas. Finalmente, se obtiene una dispersión de grafeno polidisperso. Los equipos usados en la exfoliación fueron: Sonicador marca Fisher Scientific modelo FS-28 y centrifugadora marca HERMLE Labortechnik GmbH modelo Z 32 HK.

Los reactivos usados fueron los siguientes:

- Láminas de grafito, marca Alfa-Aesar de espesor 1,2 mm, 97 %.
- Ácido sulfúrico marca Sigma-Aldrich, 98 %.
- Agua ultra pura (Milli-Q), resistividad 18,2 MΩ · cm.
- Etanol marca la casa de los químicos Laquin CIA. Ltda, 96 %.

2.1.2. Centrifugación en cascada en fase líquida

Primero es necesario que el grafeno se disperse en etanol debido a su mayor estabilidad en este disolvente.[35] Para esto se realizó lo siguiente: Se sonicó 10 min el grafeno polidisperso. Luego se centrifugó a 7500 rpm (6480 rcf) durante 1 hora para descartar el sobrenadante y recoger el precipitado, ver figura 2.3. El precipitado fue dispersado y sonicado en etanol durante 15 min. Finalmente, se realizó otro proceso de centrifugación a la misma velocidad y tiempo y el precipitado recolectado se

lo dispersó en etanol; llegando así a la obtención de grafeno polidisperso en etanol con una mínima cantidad de agua. Con estos procesos de centrifugación el grafeno precipita, permitiendo retirar el agua (sobrenadante) y cambiarlo por etanol.

Una vez disperso el grafeno en etanol, se lo diluyó a una concentración de $0,041 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ y se lo sonicó durante 15 min . Luego, se colocó 3 mL del material en cada tubo (6 tubos) y se lo centrifugó a 1500 rpm (260 rcf) por 30 min . Después, se recolectó el precipitado, **P1**, mientras que el sobrenadante fue centrifugado a 2500 rpm (720 rcf) por 30 min y de igual manera se recolectó el precipitado, **P2**. Este procedimiento fue repetido a la velocidad de 3000 rpm (1040 rcf) y 3500 rpm (1410 rcf) y se recolectó los precipitados **P3** y **P4** respectivamente. Finalmente, se descartó el sobrenadante de 3500 rpm . Un esquema de este proceso se muestra en la figura 2.4 (a).

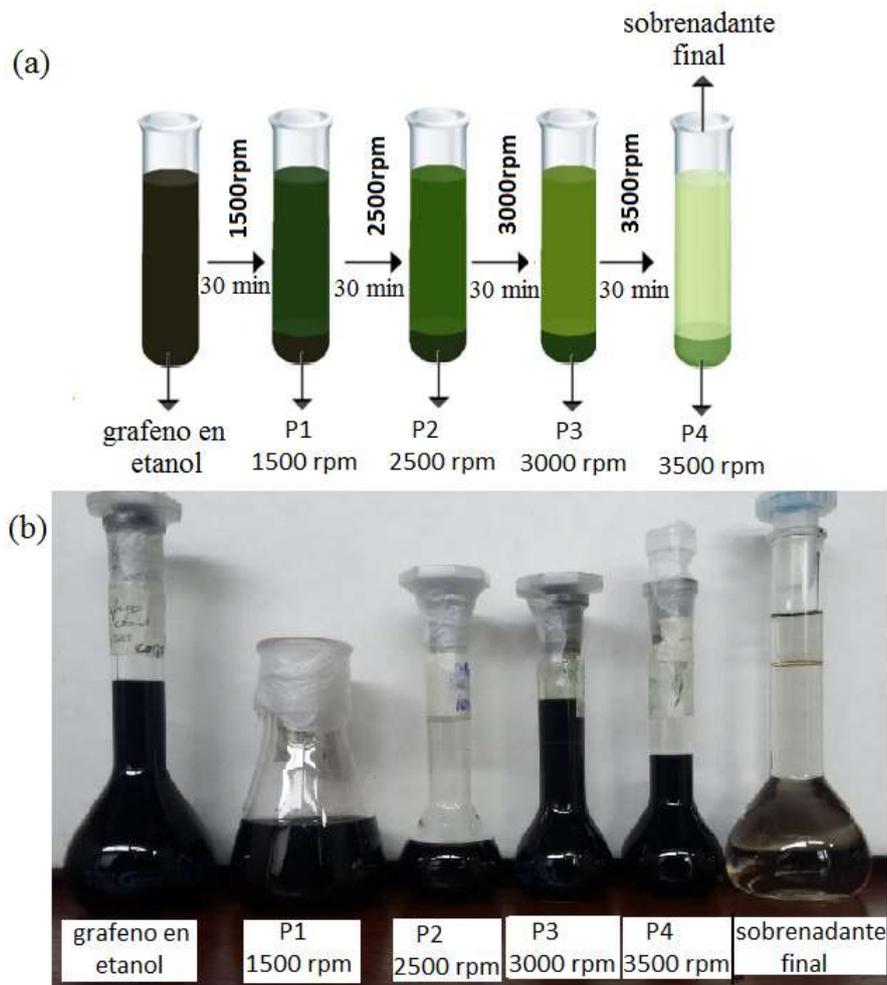


Figura 2.4: (a) Técnica centrifugación en cascada en fase líquida. Modificado de la literatura.[20] (b) Imágenes de la recolección de precipitados y sobrenadante final.

En un proceso de LCC, el volumen recolectado promedio de cada precipitado

es de P1: 516 μL , P2: 456 μL , P3: 372 μL y P4: 330 μL . Después de varios procesos de LCC, los precipitados fueron recolectados y envasados en varios recipientes, ver figura 2.4 (b).

2.2. Técnicas de caracterización

2.2.1. Microbalanza de cristal de cuarzo

La microbalanza de cuarzo (QCM) es un equipo que permite medir variaciones de masa debido a la propiedad de los piezoeléctricos, que consiste en la deformación del material al aplicar una diferencia de voltaje en sus extremos. En el presente trabajo se utilizó la QCM200, marca Stanford Research Systems, que consta de un disco delgado de cuarzo de 5 MHz (cuarzo AT-cut) con dos electrodos de oro circulares en ambos lados y puede medir variación de masa desde el rango de los nanogramos $\cdot cm^{-2}$ hasta los 100 $\mu g \cdot cm^{-2}$. [36]

Sauerbrey reconoció la utilidad de los piezoeléctricos hacia la medición de los cambios de masa en la superficie de los electrodos de la QCM mediante la siguiente ecuación: [36]

$$\Delta f = -C_f \cdot \Delta m \quad (\text{Ec. 2.1})$$

donde:

Δf es el cambio de frecuencia en Hz,

Δm es el cambio de masa por unidad de área en $g \cdot cm^{-2}$,

C_f es el factor de sensibilidad del cristal (56,6 Hz $\cdot \mu g^{-1} \cdot cm^2$ para el cristal de cuarzo AT-cut 5 MHz a temperatura ambiente).

Para tomar una medida, primero se limpia el cuarzo de la microbalanza con etanol, se seca con nitrógeno y se toma la medida de la frecuencia, f_0 (frecuencia inicial). Después, se deposita 0,5 μL de la dispersión de grafeno sobre el electrodo de oro, y se espera a que se evapore el disolvente y nuevamente se mide la frecuencia, f_1 . Así, se calcula la variación de frecuencia ($\Delta f = f_0 - f_1$). Finalmente usando la Ec. 2.1 se puede conocer la masa depositada.

2.2.2. Espectroscopia Ultravioleta Visible

La espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis) se basa en la absorción de la radiación electromagnética en el rango de longitud de onda (λ) entre 160 y 780 nm.[37]

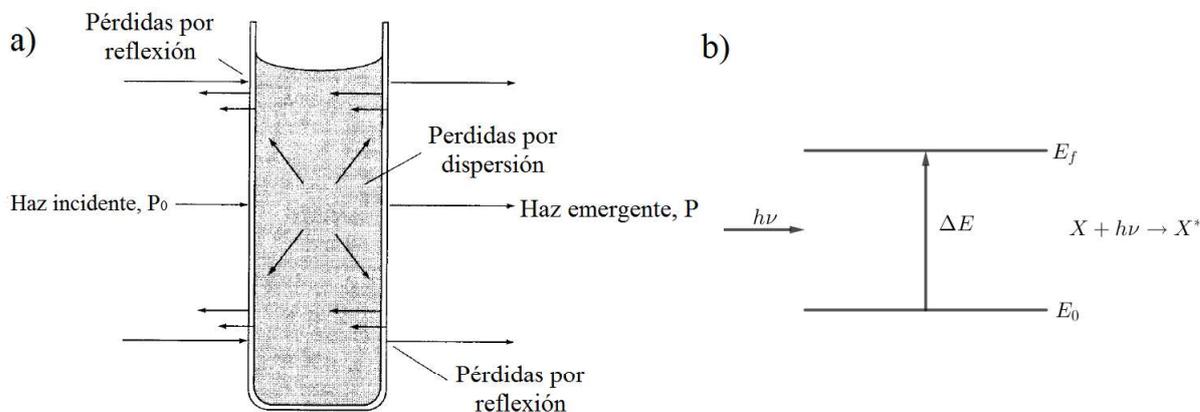


Figura 2.5: a) Pérdidas por reflexión y dispersión. Adaptado de la referencia.[37] b) Proceso de absorción.

Si tenemos como potencia de un haz de luz monocromática, P_0 , que pasa a través de un material de espesor, l , la disminución de la potencia de luz transmitida, P , será proporcional al camino recorrido y a la concentración de la sustancia absorbente, c (figura 2.5 (a)). [37, 38] La relación de estos parámetros está dada por la Ec. 2.2, donde ϵ se denomina absorptividad molar (coeficiente de extinción molar) y está relacionado con la probabilidad de absorción de radiación por parte del analito.[37]

$$P = P_0 \exp(-\epsilon l c) \quad (\text{Ec. 2.2})$$

La absorbancia (A) se debe a que la radiación es absorbida por la sustancia, produciéndose una transición entre niveles energéticos de la sustancia X hacia un estado excitado X^* (figura 2.5 (b)). La diferencia de energía ($\Delta E = E_f - E_0$) es igual a la energía del fotón absorbido, característico de una sustancia, lo que nos permite realizar un análisis cualitativo de un analito. Así, el valor de la absorbancia experimental se define como:[37]

$$A = \log \frac{P_0}{P} \quad (\text{Ec. 2.3})$$

reorganizando la Ec. 2.2, y utilizando la Ec. 2.3 tenemos que:

$$A = \epsilon l c \quad (\text{Ec. 2.4})$$

a la cual se la conoce como la ecuación de Lambert-Beer. Para calcular la concentración usando la ecuación de Lambert-Beer, en el caso específico del grafeno, se usa frecuentemente la absorbancia a 660 nm . [39] Esto se debe a que en esta región la variación de concentración en función de la absorbancia es prácticamente nula. En el presente trabajo se usó un equipo marca Perkin Elmer modelo UV/VIS Lambda 365 con cubetas de cuarzo.

2.2.3. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier

La región del infrarrojo se encuentra en el rango del número de onda entre 12800 y 10 cm^{-1} , se divide en tres regiones infrarrojo cercano (12800 a 4000 cm^{-1}), medio (4000 a 200 cm^{-1}) y lejano (200 a 10 cm^{-1}). [37] Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo de especies moleculares es el resultado de diferentes cambios energéticos producidos en las transiciones de moléculas de unos estados de energía vibracionales a otros. [37] Para absorber radiación en el rango del infrarrojo, la molécula sufre un cambio neto en el momento dipolar debido de su movimiento de vibración. Sólo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos, generándose la absorción de la radiación. [37]

Para realizar las medidas se fabricó una pastilla del grafeno usando cloruro de potasio (KCl). Para esto se necesito 2 mL del grafeno al que se evaporó el solvente a la temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas. Una vez secado el material se mezcló con 50 mg de KCl y se fabricó la pastilla mediante una prensa. Para el presente trabajo se usó un equipo marca JASCO modelo FT/IR-4700.

2.2.4. Espectroscopia Raman

La teoría de la dispersión Raman está relacionado con el cambio de vibración cuantizado que se produce en la absorción infrarroja. De hecho, la dispersión Raman y el espectro de absorción infrarrojo suelen ser similares. Sin embargo, existe diferencias entre los grupos funcionales que son activos en el infrarrojo y no lo son en el Raman, por lo cual la espectroscopia FTIR y Raman se complementan. [37]

La espectroscopia Raman consiste en incidir una haz de luz monocromática de frecuencia ν sobre la muestra que se quiere determinar su composición molecular. La variación de frecuencia entre la luz incidente y la frecuencia de dispersión es característica de cada molécula irradiada. Los fotones incidentes pueden experimentar

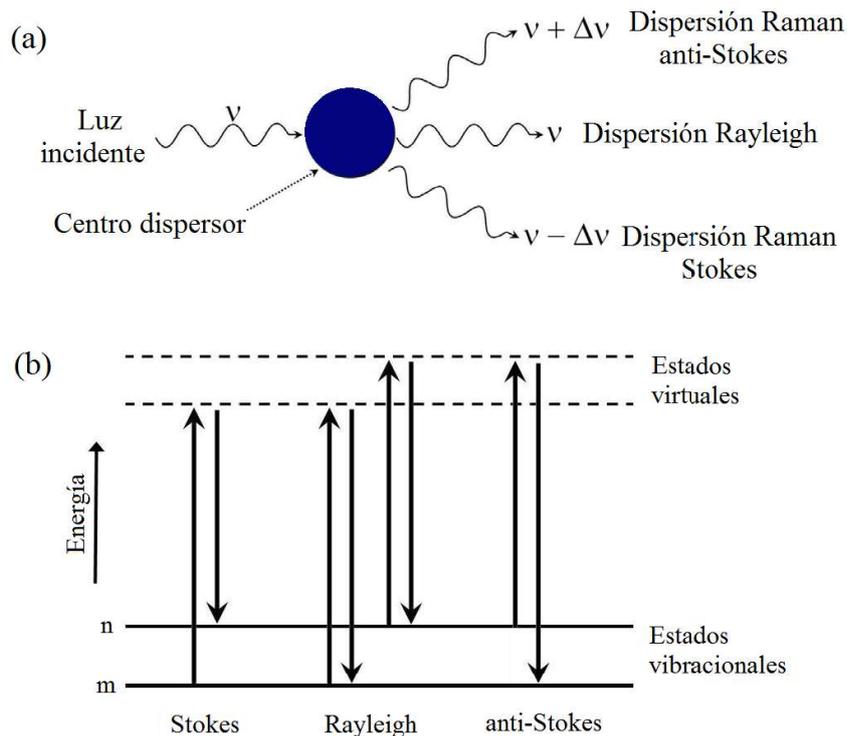


Figura 2.6: (a) Esquema de los tipos de dispersión de y (b) procesos de dispersión Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes.

colisiones elásticas e inelásticas (ver figura 2.6 (a)).[40] Cuando la colisión es elástica indica que no hay pérdida de energía. La luz incidente induce a que las moléculas vuelvan al mismo nivel de energía por lo cual no aporta información, este fenómeno es conocido como dispersión Rayleigh (figura 2.6 (b)). En cuanto a la colisión inelástica se tiene dos posibilidades: (i) El fotón incidente transmite energía, induciendo vibraciones a menor frecuencia, la cual es conocida como dispersión Raman Stokes (figura 2.6 (b)) y (ii) el fotón absorbe energía al chocar con moléculas excitadas por lo cual incrementa su energía y por lo tanto su frecuencia, la cual es conocida como dispersión Raman anti-Stokes (figura 2.6 (b)).[40] La diferencia de energía entre los fotones incidentes y disipados se analizan en un espectrómetro, el cual genera un espectro vibracional único y sirve como “huella digital”. [37, 41]

Para el análisis del grafeno la técnica Raman es útil debido a que su diferencia de energía entre las bandas de valencia y conducción es cero, y provoca que las longitudes de onda incidentes resuenen, de modo que el espectro Raman contiene información sobre la estructura atómica y las propiedades electrónicas.[43] La espectroscopia Raman funciona para todas las muestras de grafeno. Además, es capaz de identificar subproductos no deseados, daños estructurales, grupos funcionales y modificaciones químicas introducidas durante la preparación, el procesamiento o

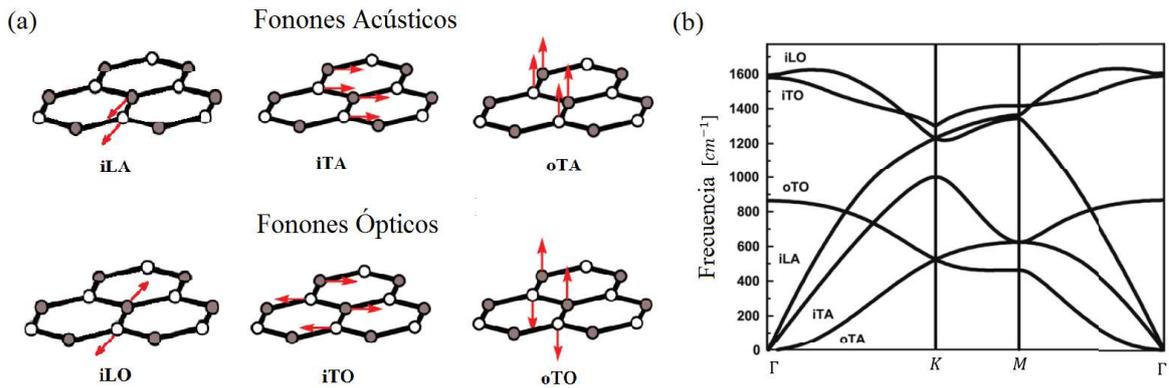


Figura 2.7: (a) Modos de vibración en la celda unitaria del grafeno y (b) relación de dispersión de los fonones iLO , iTO , oTO , iLA , iTA y oTA a lo largo de los puntos de simetría ΓM y ΓK . Adaptado de la referencia.[42]

colocación del grafeno. Por lo cual, el espectro Raman es invaluable para el control de calidad del grafeno.[43] La celda unitaria como se muestra en la figura 1.2 (b) posee dos átomos los cuales pueden vibrar en fase (fonones acústicos) y fuera de fase (fonones ópticos) como se ilustran en la figura 2.7 (a). Dentro de las vibraciones acústicas se tienen las siguientes: la longitudinal dentro del plano (iLA), la transversal dentro del plano (iTA) y la transversal fuera del plano (oTA). Mientras que, para las vibraciones ópticas se tiene: la longitudinal dentro del plano (iLO), la transversal dentro del plano (iTO) y la transversal fuera del plano (oTO). Por lo tanto, existen seis dispersiones de grafeno como se ve en la figura 2.7 (b).[42]

El espectro Raman del grafeno (figura 2.8 (a)) muestra tres picos característicos (D , G y $2D$) y un hombro D' . La banda D aproximadamente a 1350 cm^{-1} es debido a la dispersión Raman de doble resonancia (DR) que involucra un fonón iTO y un defecto cristalino cerca del punto K (figura 2.8 (b)). La banda G aproximadamente a 1580 cm^{-1} se da debido a la degeneración de los modos iTO y iLO en la zona central (Γ) (figura 2.8 (c)) por un proceso de dispersión Raman de primer orden.[42, 44] El pico D' aproximadamente se encuentra a 1620 cm^{-1} surge también de la DR y requiere de un defecto y un fonón iLO (figura 2.8 (d)). El pico $2D$ aproximadamente a 2700 cm^{-1} (doble del número de onda del pico en D) (figura 2.8 (e)).[42, 44]

Para las mediciones se depositó $40 \mu\text{L}$ de grafeno mediante "drop-casting" sobre un sustrato de vidrio y se lo seco durante 30 min a una temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Para esta investigación se usó un microscopio marca HORIBA Scientific modelo LabRAM HR Evolution usando un láser de 532 nm .

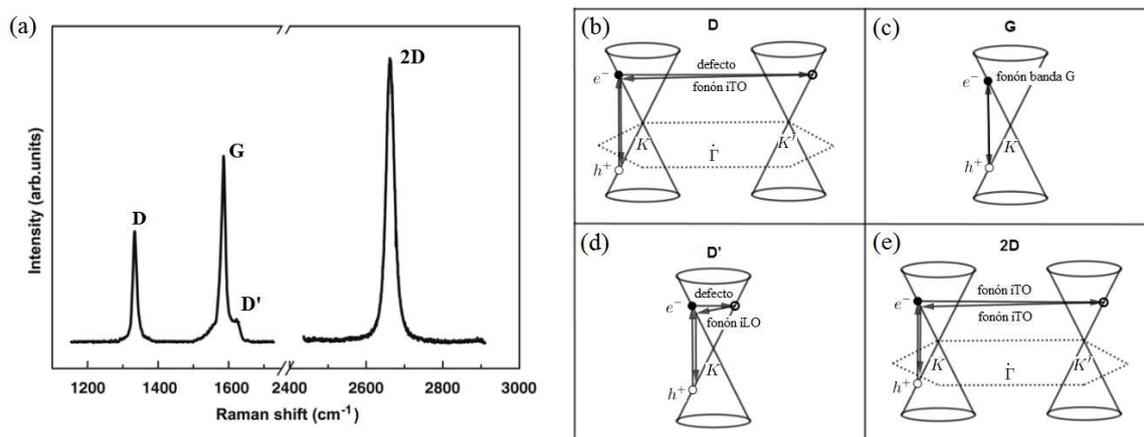


Figura 2.8: (a) Espectro Raman del grafeno donde se muestran los principales picos. Procesos de resonancia involucrado: (b) en el pico *D*, (c) en el pico *G*, (d) pico *D'* y (e) pico *2D*. Adaptado de las referencias.[42, 44]

2.2.5. Microscopia de Fuerza Atómica

La microscopia de fuerza atómica (AFM) permite obtener imágenes de la morfología de una muestra; es decir, proporciona imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución espacial. Las principales partes del AFM son: el cantilever, la punta, el láser, el escáner y el fotodetector como se muestra en la figura 2.9. En esta microscopia, la punta interactúa con la muestra, cuya interacción principal es de origen electromagnético. Sin embargo, por defectos intermoleculares, superficiales y macroscópicos se dan interacciones con dependencia de la distancia. En ausencia de campos externos, las fuerzas dominantes son las interacciones de van der Waals, repulsivas de corto alcance, la adhesión y las fuerzas capilares.[45] Debido a que la punta está sujeta al cantilever, ver figura 2.9, la punta, al sentir una fuerza en el eje *z* se flexiona. Dicha flexión se digitaliza por el haz del láser enfocado en el cantilever cuya señal llega al fotodetector, generándose así la imagen de la superficie en la muestra.

La fuerza neta que ejerce la muestra sobre la punta a una distancia de separación punta-muestra definida da lugar a los dos principales modos de operación del AFM. Si la fuerza neta es de tipo repulsivo, la curvatura del cantilever será convexa a la superficie de la muestra, y en este caso el modo de operación del microscopio se conoce con el nombre de modo de contacto. Por el contrario, si la fuerza neta que actúa sobre la punta es de tipo atractivo, la curvatura del cantilever es cóncava respecto a la superficie analizada, y en este caso el modo de operación se conoce como modo de no contacto.[46] Desafortunadamente, estos modos de operación no son muy

útiles para el estudio de muestras que no están fijadas sobre el sustrato; donde el arrastre continuo de la punta puede mover las partículas analizadas. Como alternativa a estos modos de operación se ha implementado un modo de operación dinámico, conocido como “tapping”, en el cual el cantilever vibra sobre la muestra de tal forma que el tiempo de contacto entre la muestra y la punta es mínimo.[45, 46] En este caso la frecuencia de oscilación del cantilever se mantiene constante (a su frecuencia de resonancia o cerca de ella), y la imagen se obtiene a través del análisis de su amplitud de vibración. La imagen registrada al aplicar este método está relacionada con la homogeneidad de la superficie, de tal forma que se puede extraer información no solo de la altura de la superficie, sino también de los materiales que la componen.[45, 46]

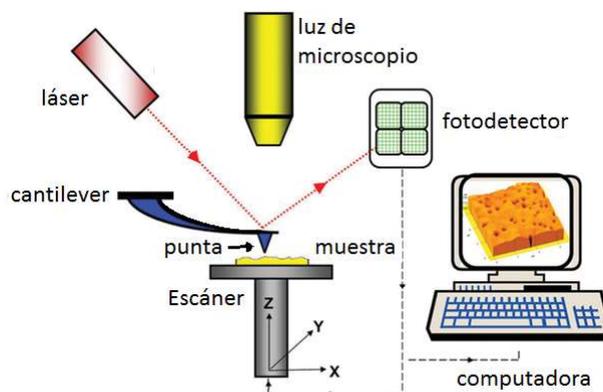


Figura 2.9: Esquema ilustrativo del microscopio de fuerza atómica.

Para realizar el análisis, se deposita la muestra por “*drop-casting*” (15 μL) sobre una mica. Para el grafeno polidisperso la muestra se diluyó a 1:50, mientras que las muestras **P1**, **P2**, **P3** y **P4** se diluyó 1:20. Después, la mica se secó en una placa calefactora a una temperatura de 120 $^{\circ}\text{C}$ durante 30 *seg*. En este trabajo se usó un AFM marca Nanosurf, modelo NaioAFM. Se utilizó en modo tapping usando un cantilever Tap190Al-G. Para el análisis de imágenes (rugosidad, espesor y longitud) se utilizó el software WSxM 5.0.[47]

2.2.6. Voltametría Cíclica

La voltametría cíclica es una de las técnicas más usadas en el estudio de especies electroactivas. La efectividad de la técnica es la rapidez de observar el comportamiento redox de una especie en una ventana de potencial.[30] Así, con esta técnica se puede tener información cualitativa del proceso de transferencia de electrones.[31] El equipo de trabajo consta de una celda electroquímica con 3 electrodos:[31]

- Electrodo de trabajo (EW) que es el electrodo donde tiene lugar las reacciones de interés.
- Electrodo de referencia (ER) que tiene un potencial conocido. Los más usados son el calomelano saturado (SCE) ó de $Ag/AgCl$.
- Electrodo auxiliar o contraelectrodo (CE) que generalmente es un material inerte y sirve como fuente de electrones.

Los tres electrodos son conectados a un potenciostato. El potencial entre el EW y el CE es aplicado y es medido versus el ER, y la corriente fluye entre el ER y el CE. El potenciostato permite controlar el potencial generando una forma de onda triangular (figura 2.10 (a)) y mide la corriente.[31] El resultado es un voltamperograma. El voltamperograma de la figura 2.10 (b) es de un EW de platino en una solución de 6 mM $K_3Fe(CN)_6$ (especie electroactiva) en 1 M KNO_3 (electrolito) en agua. Desde el voltaje inicial (E_i) de 0,80 V se escanea negativamente para reducir el $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$, debido al proceso en el electrodo:

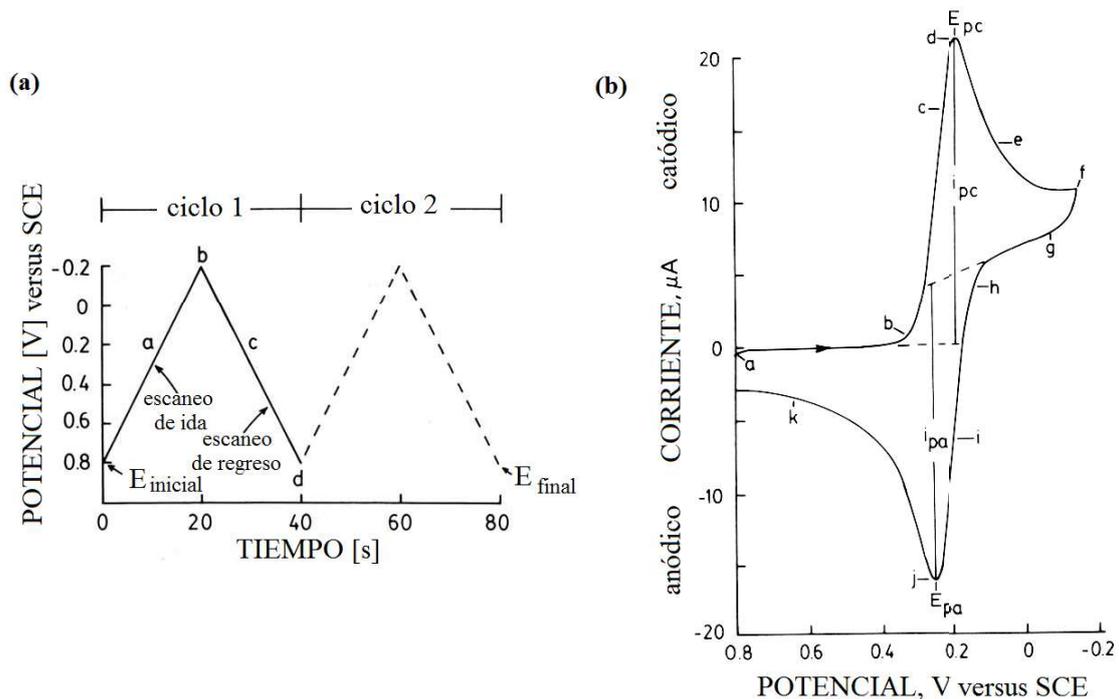
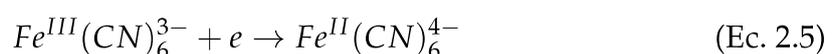
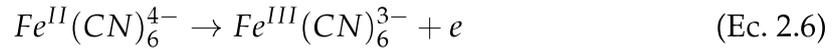


Figura 2.10: (a) Señal de excitación para la voltametría cíclica con un potencial de forma de onda triangular de 0,8 a $-0,2$ V versus SCE y (b) voltamperograma cíclica de 6 mM $K_3Fe(CN)_6$ en 1 M KNO_3 . Escaneo inicial a 0,8 V versus SCE en dirección negativa a 50 mV/s. Usando electrodo de platino. Adaptado de la referencia.[30]



Debido a este proceso de reducción en el EW, la corriente tiende a crecer (b-c) hasta llegar a E_{pc} (potencial de pico catódico) (d). Después, la corriente decae (d-f) debido a que la especie $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ se agota en la superficie del EW.[30, 31] A partir de (g) el sentido del barrido del potencial se invierte, la sustancia reducida en la superficie del EW empieza a oxidarse en el electrodo:



hasta llegar a E_{pa} (potencial de pico anódico) (j). Por último, cuando la concentración de $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ es agotada la corriente decae (j-k) y regresa hacia el valor inicial.[30, 31]

Los parámetros importantes de un voltamperograma son las magnitudes del pico de corriente anódico (I_{pa}) y catódico (I_{pc}), y el pico de potencial catódico (E_{pc}) y anódico (E_{pa}). Estos parámetros se muestran en la figura 2.10 (b).

El número de electrones transferidos en el electrodo de reacción (n) para un proceso reversible se puede determinar de la diferencia de potenciales

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \cong \frac{0,059}{n} [V] \quad (\text{Ec. 2.7})$$

Asimismo, para un proceso reversible los valores de I_{pa} y I_{pc} deberían ser idénticos. Así:

$$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} = 1 \quad (\text{Ec. 2.8})$$

Si esto no se cumple, se dice que hay irreversibilidad electroquímica. Esto se da cuando hay un bajo intercambio de electrones de la especie electroactiva con el EW y en este caso Ec. 2.7 no es aplicable.[30] En este trabajo se usó un potenciostato marca DY2100 Series Potentiostat.

2.2.7. Método Van der Pauw

El método Van der Pauw permite determinar la resistividad de una película delgada de un material semiconductor mediante el conocimiento de su resistencia por cuadrado y el espesor de la película con la siguiente ecuación:[48]

$$R_s = \frac{\rho}{t} \quad (\text{Ec. 2.9})$$

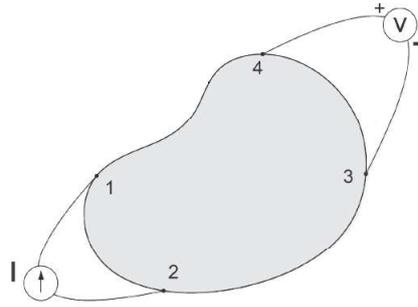


Figura 2.11: Forma arbitraria de la muestra para el método Van der Pauw, donde se envía corriente en el sentido $2 \rightarrow 1$ y se mide el voltaje $4 \rightarrow 3$.

donde ρ es la resistividad, R_s es la resistencia por cuadrado y t es el espesor de la película.

La R_s se mide en ohmios por cuadrado (Ω/\square), aunque dimensionalmente está en ohmios. Sin embargo, se utiliza la notación que se encuentra entre paréntesis para hacer énfasis a que se trata de una película. En el cálculo de la resistencia por cuadrado hay que considerar las siguientes condiciones:[27, 28, 29]

- Los contactos deben estar en la periferia de la muestra.
- Los contactos deben ser lo suficientemente pequeños.
- La muestra no debe tener agujeros aislados.
- La muestra debe ser plana, homogénea e isotrópica.

Una vez elaborada la película se realiza los contactos con los electrodos en el borde de la muestra. Se nombró a los contactos 1,2,3 y 4 como se muestra en la figura 2.11, y se calculan las resistencias $R_{vertical}$ y $R_{horizontal}$ definidas a continuación:[48]

$$R_{vertical} = \frac{R_{1243} + R_{2134} + R_{4312} + R_{3421}}{4} \quad (\text{Ec. 2.10})$$

$$R_{horizontal} = \frac{R_{1423} + R_{4132} + R_{2314} + R_{3241}}{4} \quad (\text{Ec. 2.11})$$

donde $R_{abcd} = \frac{V_{cd}}{I_{ab}}$ para a, b, c y $d \in \{1, 2, 3, 4\}$, I_{ab} es el sentido de corriente $a \rightarrow b$ y V_{cd} es el voltaje medido en el sentido $c \rightarrow d$. En total son 8 configuraciones (figura 2.12).

Finalmente, para calcular R_s se resuelve la siguiente ecuación:[27, 28, 29]

$$R_s = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{R_{vertical} + R_{horizontal}}{2} f \left(\frac{R_{horizontal}}{R_{vertical}} \right) \quad (\text{Ec. 2.12})$$

llamada ecuación de Van der Pauw, donde $f = f \left(\frac{R_{horizontal}}{R_{vertical}} \right)$ es un factor de corrección, el cual se lo puede obtener mediante la siguiente ecuación:[27]

$$\frac{R_{horizontal} - R_{vertical}}{R_{horizontal} + R_{vertical}} = \frac{f}{\ln 2} \operatorname{arccosh} \left(\frac{1}{2} \exp(\ln 2 / f) \right) \quad \text{si } R_{horizontal} > R_{vertical} \quad (\text{Ec. 2.13})$$

$$\frac{R_{vertical} - R_{horizontal}}{R_{horizontal} + R_{vertical}} = \frac{f}{\ln 2} \operatorname{arccosh} \left(\frac{1}{2} \exp(\ln 2 / f) \right) \quad \text{si } R_{vertical} > R_{horizontal} \quad (\text{Ec. 2.14})$$

Para aplicar esta técnica, en el presente trabajo se usó una fuente Keithley modelo 2400.

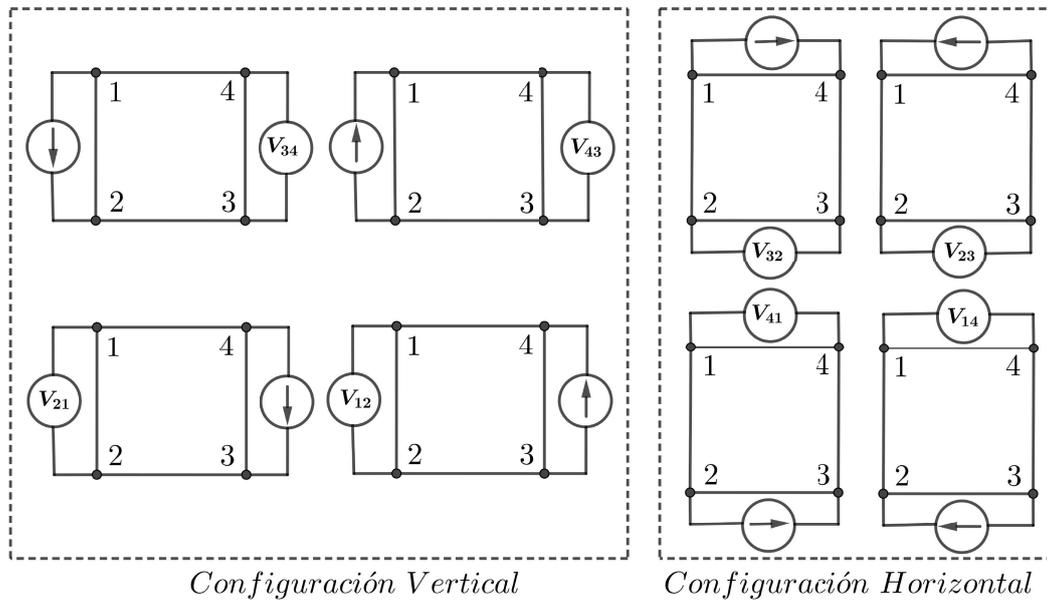


Figura 2.12: Configuraciones de voltaje y corriente para la adquisición de datos con la técnica Van der Pauw.

Todo el equipo usado en el desarrollo de este trabajo, a excepción del equipo de espectroscopia Raman, se encuentran ubicados en el laboratorio de Materia Condensada del Departamento de Física de la Escuela Politécnica Nacional. Por su parte, el equipo de espectroscopia Raman se encuentra ubicado en el laboratorio de Nuevos materiales de la Facultad de Ingeniería Mecánica de la Escuela Politécnica Nacional.

Capítulo 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las tintas de grafeno obtenidas mediante exfoliación electroquímica (material polidisperso) y usando la técnica LCC (material monodisperso) dispersas en etanol (según lo descrito en el apartado 2.1) fueron caracterizadas mediante diferentes técnicas microscópicas y espectroscópicas.

3.1. Caracterización de las tintas de grafeno

La morfología de las nanohojas de grafeno obtenidas mediante exfoliación electroquímica según lo descrito en el apartado 2.1.1 se estudió mediante AFM. En la figura 3.1 (a) se muestra una imagen de AFM del material polidisperso. Con los datos obtenidos se realizó un análisis estadístico usando datos de longitud y espesor de 220 nanohojas. En la figura 3.1 (b) se muestra el histograma de longitud de las nanohojas de grafeno, la cual se ajustó a una función gaussiana, dando un valor promedio de $745,1 \text{ nm}$ para el grafeno polidisperso.

Por otra parte, debido al proceso de exfoliación del grafito la distancia de separación entre capas no es la teórica de $0,335 \text{ nm}$ ya que, durante el proceso de expansión se incrementa la distancia entre capas.[33] Esto se determinó analizando 70 escalones (distancias entre capa y capa) (Anexo I), dando como resultado una distancia entre capas de $0,852 \text{ nm}$. Con ese dato y el espesor de las nanohojas medido se realizó un histograma en función del número de capas (número de monocapas por nan hoja, N), ver figura 3.1 (c). Este histograma muestra que el número de capas promedio es 5, pero su desviación estándar es bastante amplia con ± 4 capas. Esto indica que el material obtenido mediante exfoliación electroquímica es polidisperso en cuanto al número de capas se refiere.

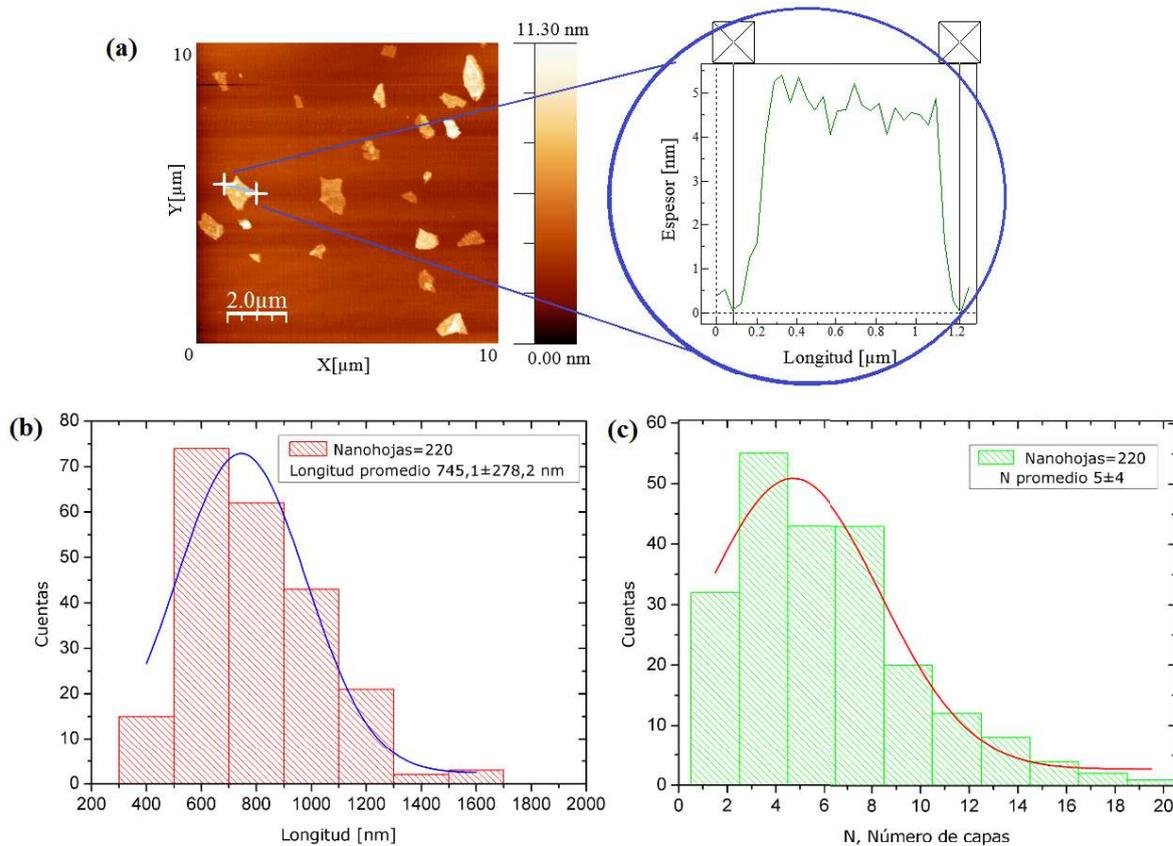


Figura 3.1: (a) Imagen de AFM del grafeno polidisperso tamaño $10 \mu m \times 10 \mu m$, al lado derecho se encuentra imagen del perfil de una nanohoja de grafeno. Para la elaboración de los histogramas se tomaron 220 datos: (b) histograma de longitud del grafeno polidisperso. (c) Histograma de número de capas del grafeno polidisperso. Y las curvas en los histogramas son el ajuste a una función gaussiana.

Un análisis similar se realizó para las muestras **P1**, **P2**, **P3** y **P4** (figura 3.2), provenientes de la técnica LCC, dando como resultado lo tabulado en las tablas 3.1 y 3.2.

Se puede observar que **P1** posee una gran cantidad de nanohojas de grafeno con un número de capas mayor a 10; lo que indica que el material más grande en espesor se precipita a 1500 rpm , tanto en longitud y espesor. Para la muestra **P2** se observa que el número de capas por nanohoja se reduce considerablemente respecto a **P1** (tabla 3.1), su desviación estándar es pequeña, lo que indica que su espesor es más uniforme. Realizando un análisis mas detallado (tabla 3.2) se puede ver que **P2** tiene un mayor porcentaje de nanohojas comparado con **P1** (32,8 %) entre 5-6 capas.

Para la muestra **P3** el pico de la distribución del número de capas se traslada un poco hacia la derecha en comparación a **P2** es decir que se encuentran las nanohojas con un espesor mas grande; pero también se observa que la distribución en cuanto a la longitud se traslada a la izquierda. En esta muestra, la distancia de la longitud de

las nanohojas se reduce aproximadamente 100 nm. Por lo tanto, se tienen nanohojas con un espesor más grande que **P2**, pero con una longitud más pequeña.

Por último, para la muestra **P4** el pico de la distribución tanto de longitud como de número de capas se traslada al lado izquierdo (figura 3.2). Lo que demuestra que se tiene material con una longitud y espesor más pequeños. Como se puede ver en la tabla 3.2 el mayor porcentaje se encuentra entre 3-4 capas. Además, se puede apreciar que el porcentaje del grafeno de más de 10 capas es bastante bajo. Debido a que para las distintas aplicaciones se requieren nanohojas de un número de capas definido, de pocas capas, y de la mayor longitud posible; se eligió a la muestra **P2** como el material monodisperso a ser estudiado.

	Longitud [nm]	Número de capas
Muestra Polidispersa	745,1 ± 278,2	5 ± 4
Muestra P1	811,5 ± 195,5	10 ± 5
Muestra P2	930,4 ± 282,9	6 ± 3
Muestra P3	825,0 ± 272,6	7 ± 3
Muestra P4	767,4 ± 192,4	5 ± 3

Tabla 3.1: Longitudes y número de capas promedio de las nanohojas de grafeno obtenidos de ajustar los datos de los histogramas a funciones gaussianas.

	Material Polidisperso [%]	Muestra P1 [%]	Muestra P2 [%]	Muestra P3 [%]	Muestra P4 [%]
1-2 capas	14,5	0	2,4	2,4	4,9
3-4 capas	25,0	4,0	22,4	17,0	38,7
5-6 capas	19,6	13,6	32,8	27,4	22,6
7-8 capas	19,6	24,0	23,2	33,9	21,8
9-10 capas	9,1	21,6	12,8	16,9	11,2
>10 capas	12,2	36,8	6,4	2,4	0,8

Tabla 3.2: Porcentaje del número de capas en cada muestra tomando 125 nanohojas de cada muestra como datos. Excepto para el material polidisperso que fueron 220 nanohojas.

Con ayuda de una QCM se determinaron las concentraciones de las tintas de grafeno obtenidas según lo descrito en el apartado 2.2.1. Para el material polidisperso se obtuvo una variación de frecuencia de -10 Hz y aplicando la Ec. 2.1 se obtuvo una variación de masa de $0,177 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$. Si consideramos el área efectiva del electrodo

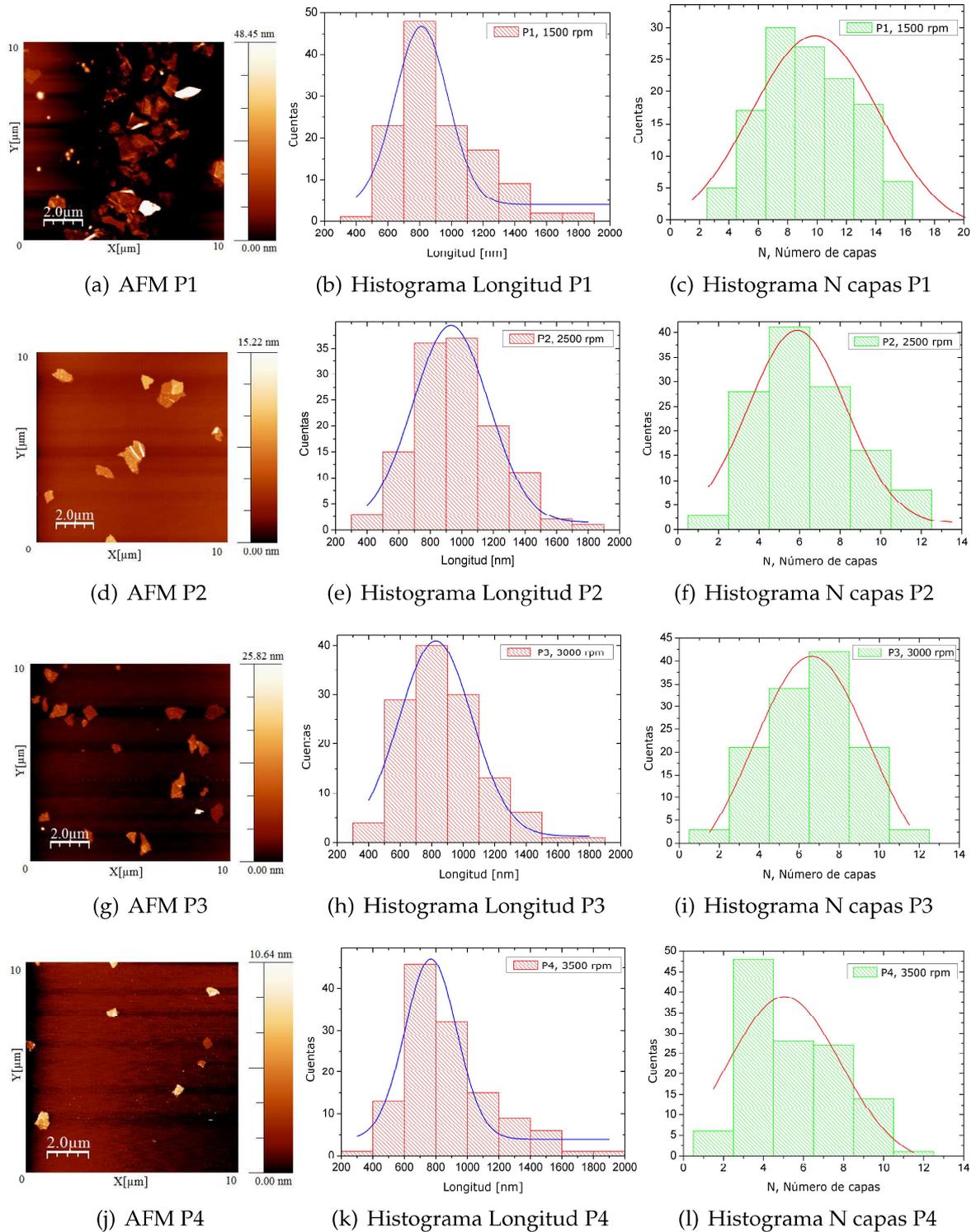


Figura 3.2: Imágenes del AFM con tamaños de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ cuales corresponde a las muestras P1:(a), P2:(d), P3:(g) y P4:(j); histogramas de longitud a P1:(b), P2:(e), P3:(h) y P4:(k); e histogramas de número de capas a P1:(c), P2:(f), P3:(i) y P4:(l). Para la elaboración de los histogramas se tomaron 125 datos de nanohojas de grafeno de cada muestra.

aproximadamente de $0,40 \text{ cm}^2$ y sabiendo que el volumen depositado en el electrodo fue $0,5 \mu\text{L}$; entonces, la concentración del material obtenido fue de $0,141 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$. Con la ayuda del equipo de espectroscopia UV-Vis se realizaron siete diluciones y se obtuvieron los espectros mostrados en la figura 3.3 (a). Asimismo se obtuvo una gráfica concentración vs absorbancia (figura 3.3 (b)) a una longitud de onda de 660 nm . Con los datos se realizó una regresión lineal (figura 3.3 (b)) para determinar ϵ , según la ley de Lambert-Beer (Ec. 2.4), tomando como ancho de la celda 1 cm . El valor de ϵ obtenido por el grafeno polidisperso a 660 nm es de $1390 \text{ mL} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. Hay que mencionar que el coeficiente de extinción molar se encuentra dentro del intervalo reportado en la literatura,[39] donde se menciona un intervalo entre 1390 a $6600 \text{ mL} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.

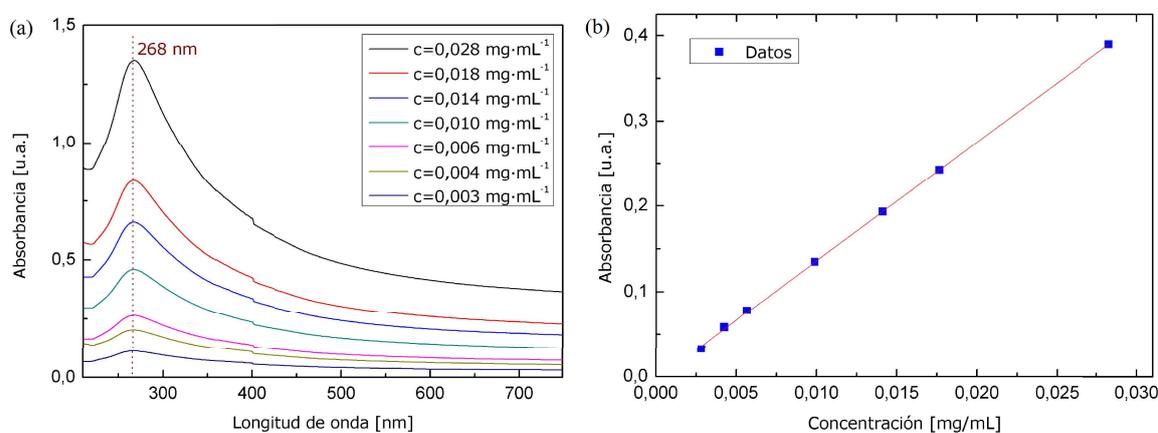


Figura 3.3: (a) Espectros de absorbancia vs longitud de onda del grafeno polidisperso a diferentes concentraciones. (b) Regresión lineal para el cálculo del coeficiente de extinción molar para el grafeno polidisperso, tomando datos de concentración y absorbancia a $\lambda = 660 \text{ nm}$.

Para el material monodisperso se obtuvo con la QCM una variación de frecuencia de -15 Hz , lo que corresponde a una variación de masa depositada de $0,265 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$. Por lo tanto, la concentración de este material es de $0,212 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$. De igual manera que con el material polidisperso se realizaron siete diluciones y se obtuvo una gráfica concentración vs absorbancia a una longitud de onda de 660 nm (figura 3.4 (a)). Usando la ecuación de Lambert-Beer (Ec. 2.4), el valor de ϵ calculado para el grafeno monodisperso a la longitud de onda de 660 nm es $1831 \text{ mL} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. Se observa claramente que los coeficientes de extinción molar son diferentes para los distintos materiales. Esto implica que la distribución de nanohojas cambia el coeficiente de extinción molar. Esto es lo esperado ya que la absorbancia depende del número de capas de las nanohojas de grafeno.[6, 7] Finalmente, en los espectros UV-Vis de las muestras polidispersas y monodispersas (figuras 3.3 (a)

y 3.4 (a)) se observa una banda centrada a 268 nm correspondiente al grafeno, específicamente debido a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de los enlaces aromáticos C – C.[49]

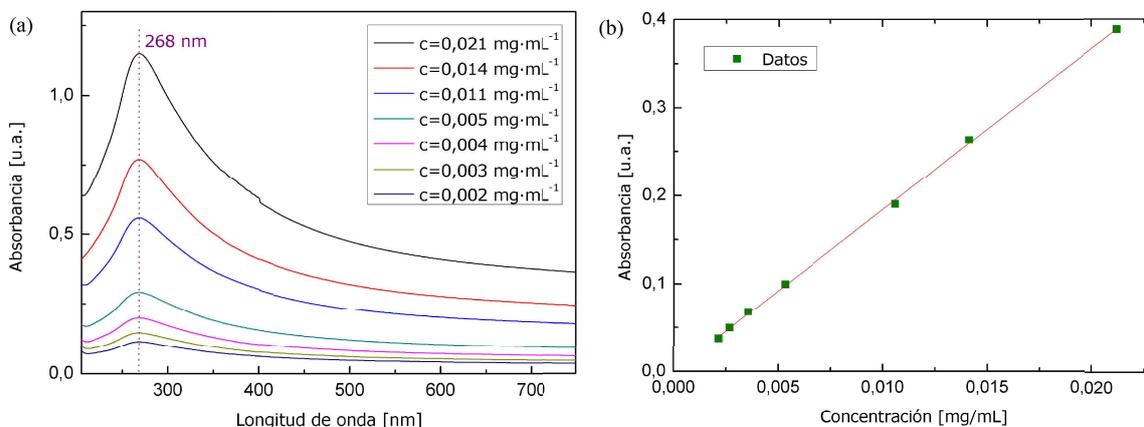


Figura 3.4: (a) Espectros de absorbancia vs longitud de onda del grafeno monodisperso a diferentes concentraciones. (b) Regresión lineal para el cálculo del coeficiente de extinción molar para el grafeno monodisperso, tomando datos de concentración y absorbancia a $\lambda = 660 \text{ nm}$.

Por su parte, las muestras **P1**, **P2** (grafeno monodisperso), **P3** y **P4** obtenidos de la técnica LCC también fueron analizados mediante espectroscopia UV-Vis. Para esto las muestras obtenidas fueron diluidas en proporción 1:20 en etanol. Los espectros de absorción se muestran en la figura 3.5, donde se puede observar que el pico de absorbancia del grafeno se conserva en el valor de 268 nm ; lo que indica que el grafeno mantuvo sus propiedades ópticas durante el proceso LCC.

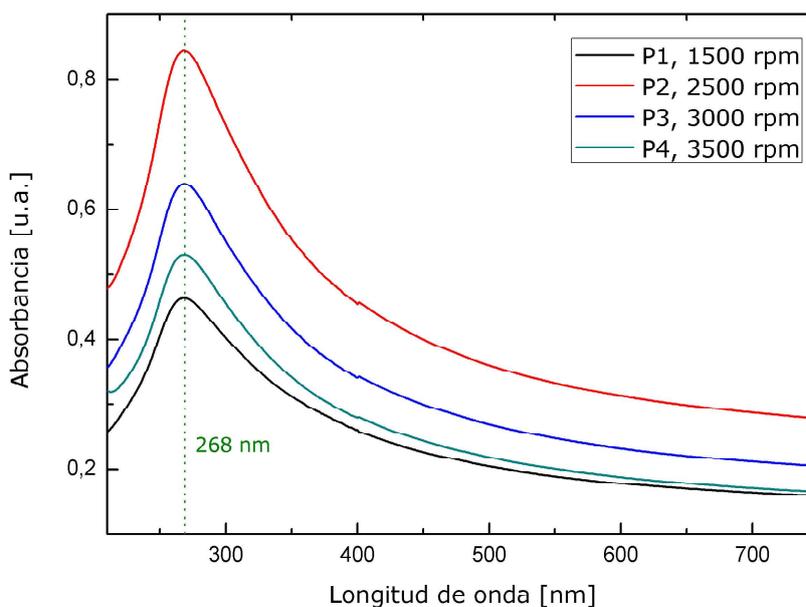


Figura 3.5: Espectro de absorción UV-Vis de las muestras **P1**, **P2**, **P3** y **P4**

Cabe mencionar que los espectros UV-Vis mostrados en la figura 3.3 (a), 3.4 (a) y

3.5 presentan un artefacto en 400 nm correspondiente al cambio de lámpara visible a ultravioleta del equipo usado.

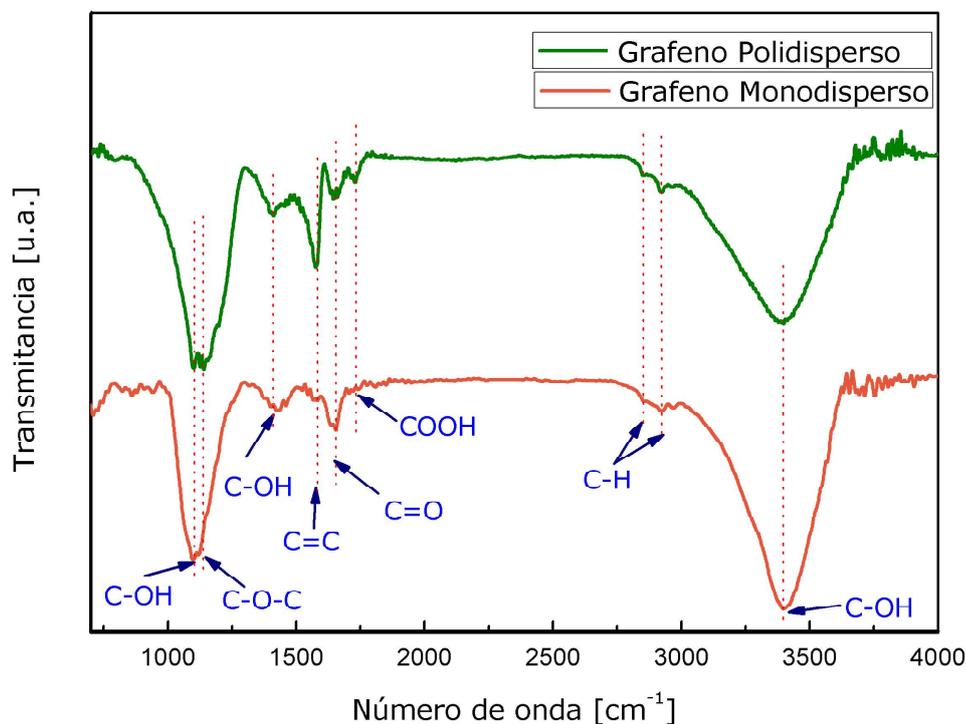


Figura 3.6: Espectros infrarrojo mediante transmitancia del grafeno polidisperso (línea verde) y monodisperso (línea anaranjada). Y se señalan la ubicación de los grupos funcionales del material.

Para estudiar la estructura química de nuestro material, tanto el material polidisperso como monodisperso fueron analizados mediante espectroscopias FTIR y RAMAN. En la figura 3.6 se muestra el espectro FTIR para el grafeno polidisperso y monodisperso, donde se observan diferentes bandas. Las bandas centradas a 1070 cm^{-1} , 1407 cm^{-1} y 3382 cm^{-1} corresponden a las diferentes vibraciones del grupo hidroxilo (C-OH).[50, 51] También se observan la banda a 1142 cm^{-1} correspondiente al epóxido (C-O-C), la banda a 1570 cm^{-1} correspondiente al enlace aromático C=C propio del grafeno, la banda a 1648 cm^{-1} correspondiente a la cetona (C=O) y centrada a 1725 cm^{-1} la banda correspondiente a grupo carboxilo (COOH).[33, 50] Finalmente se tienen dos pequeños picos centrados a 2845 y 2925 cm^{-1} que corresponden al enlace C-H.[50] Así, el apareamiento de grupos funcionales que incluyen átomos de oxígeno indican la presencia de defectos (puntos de oxidación) formados en el proceso de exfoliación.[33] Se puede apreciar en la figura 3.6 que ambas muestras (polidisperso y monodisperso) poseen los mismos grupos funcionales adheridos a los átomos de carbono.[49] Esto indica que la clasificación de las nanohojas (técnica LCC) es un proceso físico y no involucra la eliminación de defectos.

Para un análisis mas detallado de la estructura de las nanohojas se usó la espectroscopia Raman. En la figura 3.7 se muestra el espectro Raman del material polidisperso (línea azul) y monodisperso (línea verde). Ambos espectros muestran picos a 1355 cm^{-1} , 1599 cm^{-1} y 2705 cm^{-1} denominados *D*, *G* y *2D*, respectivamente. La banda *D* pronunciada es atribuida a la oxidación del ácido sulfúrico y al voltaje eléctrico positivo en la exfoliación.[33] La alta intensidad de esta banda muestra la existencia de varios puntos de oxidación.[33] La banda *G* se debe a una vibración dentro del plano de los átomos de carbono sp^2 propia del grafeno.[35] Conforme a Coleman y colaboradores,[35, 52] los defectos se encuentran localizados en los bordes de las nanohojas de grafeno, mientras que en el plano basal de las nanohojas estan relativamente libre de defectos.[35] Una manera de cuantificar los defectos es mediante la razón entre las intensidades de las bandas *D* y *G* ($\frac{I_D}{I_G}$). En el presente trabajo se obtuvo una relación de 1,2. Este es un valor bastante alto, lo que indica una gran cantidad de defectos,[49] aunque tiene un valor un tanto menor al óxido de grafeno reducido (RGO) aproximadamente 1,3.[33] Este resultado es consistente con los resultados de espectroscopia FTIR.

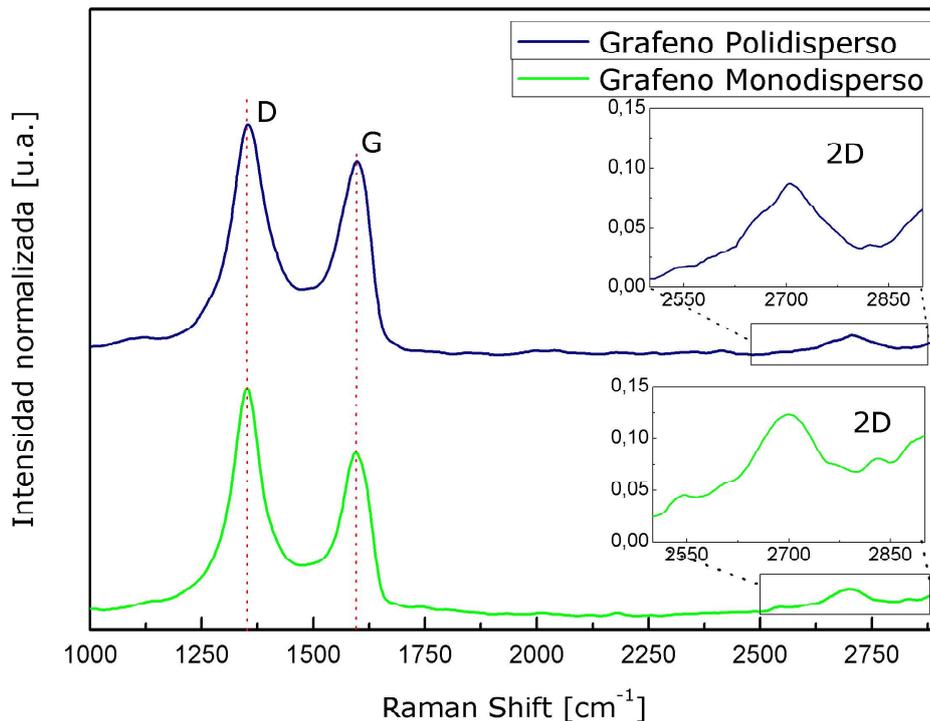


Figura 3.7: Espectros Raman del grafeno polidisperso (línea azul) del grafeno monodisperso (línea verde), en ambos espectros se muestran los picos *D*, *G* y *2D* correspondientes al grafeno. En los recuadros se muestran la ampliación del pico *2D* de ambos materiales.

Por su parte, la banda *2D* exhibe la evolución de las bandas electrónicas con el

número de capas. En ambos espectros mostrados, el pico $2D$ tiene una intensidad baja en comparación de las bandas D y G . Esto se debe a que las nanohojas del grafeno obtenido son multicapa, tanto para el material monodisperso como para el polidisperso; lo que fue observado mediante AFM. Asimismo se puede notar que para el material polidisperso se observa que la banda $2D$ es mas ancha y menos intensa que en el material monodisperso. Esto es consistente con el hecho de que el material monodisperso presenta un número pequeño y definido de capas comparado al material polidisperso. [6, 42, 49]

La caracterización microscópica y espectroscópica realizada muestra que el material monodisperso esta formado por nanohojas de similar espesor (número de capas). Por su parte, el material polidisperso está formado por nanohojas de variados espesores. Esto confirma que la técnica LCC permite una eficaz clasificación de las nanohojas según sus propiedades morfológicas.

3.2. Caracterización Eléctrica

3.2.1. Caracterización mediante voltametría cíclica

En primer lugar con el material obtenido se fabricaron distintos tipos de películas para su caracterización eléctrica. Se utilizaron placas de vidrio como sustratos, con dimensiones de $1,2\text{ cm} \times 1\text{ cm}$, las cuales se recubrieron de oro en espesor de 40 nm mediante “*sputtering*” (vaporización de átomos de oro). Posteriormente, se los sometió a un “*annealing*” durante 15 seg , con el objetivo de formar terrazas de orientación $[111]$. [53] Finalmente, se depositó el grafeno sobre el sustrato (figura 3.8) mediante dos técnicas diferentes: “*drop-casting*” (*dpc*) y “*spray-coating*” (*spc*). En ambas técnicas la deposición se realizó con el sustrato sobre una placa calefactora a una temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$ para favorecer la evaporación al disolvente. La técnica *dpc* consiste en depositar por goteo (gotas de $40\text{ }\mu\text{L}$) del material sobre el sustrato y esperar la evaporación del disolvente. La técnica *spc* consiste en pintar la superficie del sustrato con la tinta mediante un aerógrafo y esperar la evaporación del disolvente. En ambos casos se usaron $325\text{ }\mu\text{L}$ de tinta de grafeno a una concentración de $0,323\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$. Posterior a la deposición, los sustratos fueron sometidos a una temperatura de $200\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas.

Las películas depositadas fueron analizadas mediante AFM. Como se puede ver en la figura 3.9 (a), la rugosidad de la película del oro desnudo es menor comparada

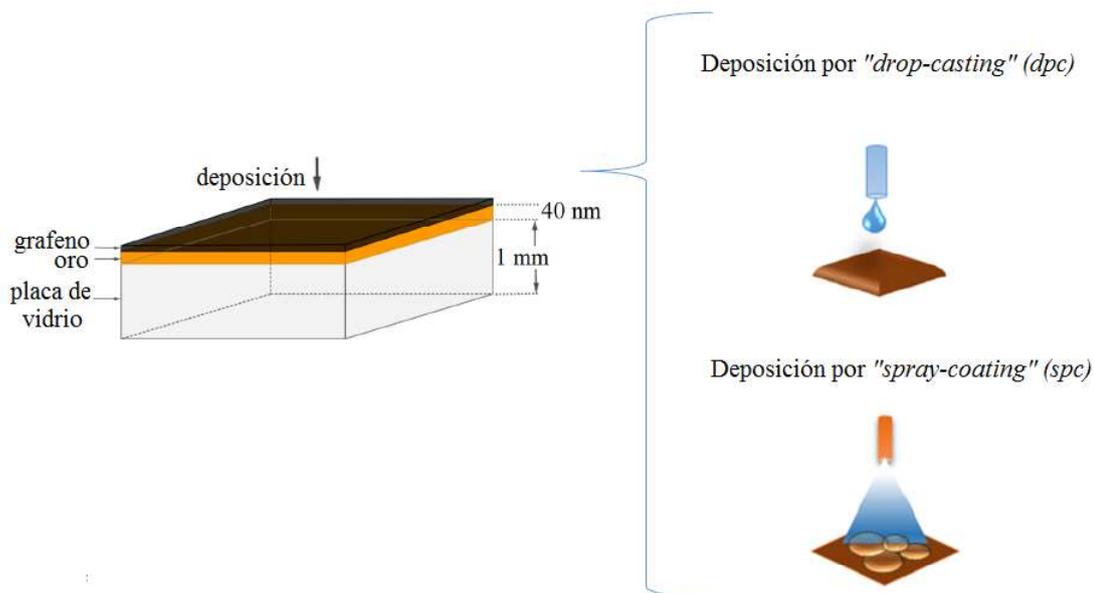
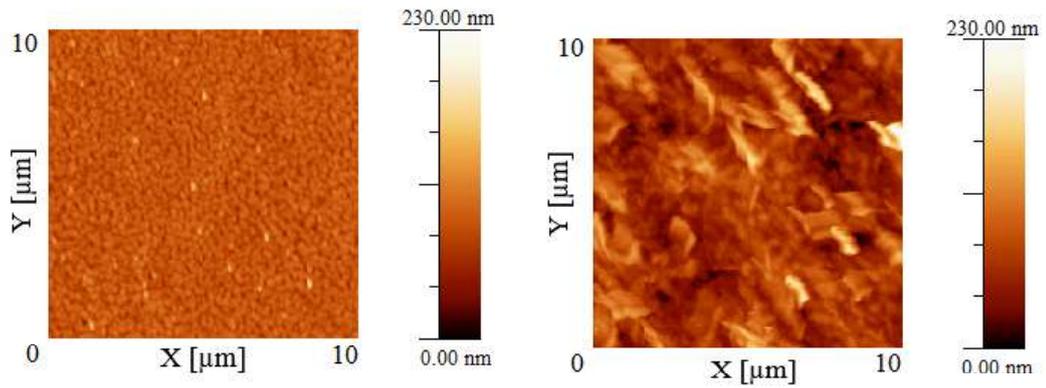


Figura 3.8: Esquema de la deposición del material en la placa de vidrio mediante la técnica *drop-casting* y *spray-coating*.

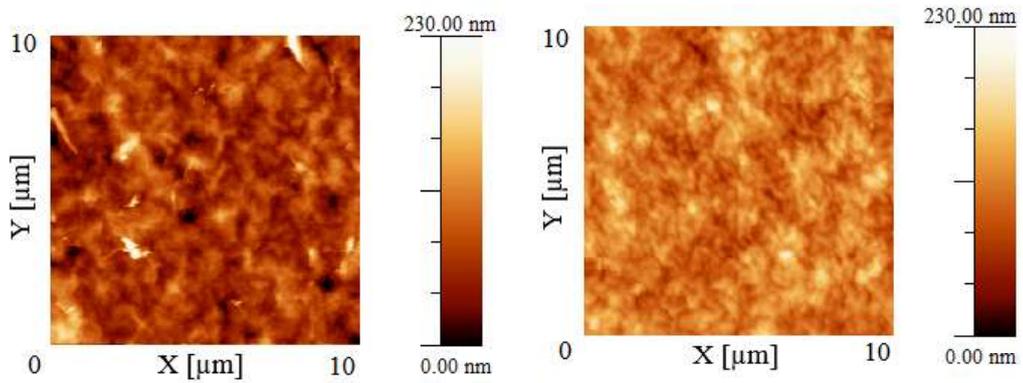
a las otras, esto debido a la presencia del grafeno depositado (figura 3.9). Asimismo, se puede notar la rugosidad de las películas depositadas mediante *spc* es menor. Esto confirma que la técnica *spc* deposita películas más uniformes que el *dpc*. Por otro lado, se puede notar que el uso del grafeno monodisperso disminuye la rugosidad de la película depositada por *dpc*. Esto es coherente con el hecho de que el material monodisperso tiene grafeno de un similar número de capas (espesor) y no como el grafeno polidisperso, donde las nanohojas tienen espesores de entre 1 a 20 capas. Finalmente, se puede notar que la rugosidad de las películas depositadas mediante *spc* es similar para el grafeno monodisperso y el polidisperso (figura 3.9 (d) y (e)). Esto es concordante con el hecho de que la técnica *spc* deposita películas homogéneas; y que en este caso la diferencia morfológica de las nanohojas no influye en la rugosidad de la película.

Para estudiar la actividad electroquímica de estos sustratos, se hizo uso de voltametría cíclica. Para esto se preparó una solución acuosa con 1 mM de $K_3[Fe(CN)_6]$ y 0.1 M de KCl . Se utilizó una celda electroquímica con 3 electrodos conectados a un potenciostato. Como contraelectrodo se usó una lámina de grafito, como electrodo de referencia el calomelano (Hg_2Cl_2) y como electrodo de trabajo las películas de grafeno y oro (figura 3.10).



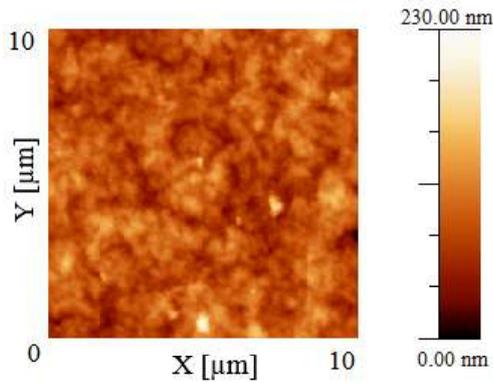
(a) Rugosidad: 11,1540 *nm*

(b) Rugosidad: 38,4217 *nm*



(c) Rugosidad: 30,8738 *nm*

(d) Rugosidad: 22,0453 *nm*



(e) Rugosidad: 22,4943 *nm*

Figura 3.9: Imágenes del AFM con tamaños de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ de las películas de: (a) oro desnudo, (b) película depositada por *dpc* del material polidisperso, (c) película depositada por *dpc* del material monodisperso, (d) película depositada por *spc* del material polidisperso y (e) película depositada por *spc* del material monodisperso. Bajo cada imagen se muestra el dato de rugosidad de cada película.

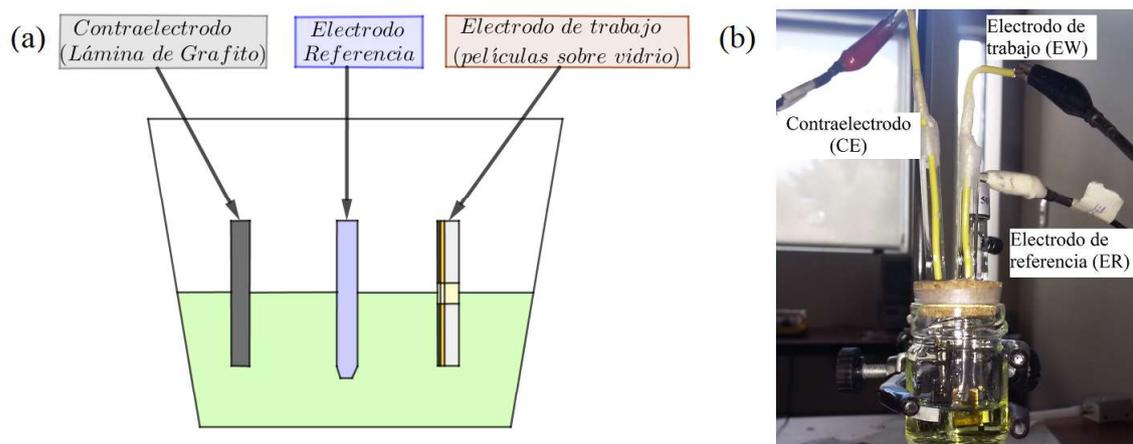


Figura 3.10: (a) Esquema de la celda electroquímica para la voltametría cíclica. (b) Montaje experimental de la celda electroquímica.

Como resultado de la voltametría cíclica de las películas se obtuvieron los voltamperogramas mostrados en la figura 3.11. En la voltametría se utilizó como especie electroactiva el $K_3Fe(CN)_6$, por lo cual, el proceso de reducción y oxidación es el mismo el cual fue descrito en la sección 2.2.6. Se puede apreciar que el voltamperograma de la película de oro tiene una forma ideal con picos de corriente anódica y catódica bastante pronunciados. Esto era de esperarse ya que el oro es un buen conductor y su transferencias de carga es rápida. Por su parte, las películas de grafeno muestran picos menos pronunciados; indicativo de que con el grafeno existe una menor transferencia de carga a pesar de tener una mayor área superficial, debido a su mayor rugosidad.

En la tabla 3.3 se muestran las características más importantes de los voltamperogramas obtenidos. De acuerdo con la relación I_{pa}/I_{pc} , para las películas elaboradas por *dpc* se presenta un comportamiento cuasireversible ($I_{pa}/I_{pc} < 1$). Por su parte, las películas depositadas por *spc* muestran una relación I_{pa}/I_{pc} cercano a 1; indicativo de que estos electrodos conducen a un proceso de oxidación-reducción reversible. Asimismo, analizando la diferencia entre potencial de oxidación y reducción, se puede notar que los valores menores se obtienen usando la técnica *spc*. Estos resultados son consistentes con nuestros resultados anteriores; es decir, mostrando que esta técnica permite obtener películas más homogéneas, con mejores propiedades de transferencia y transporte de carga.

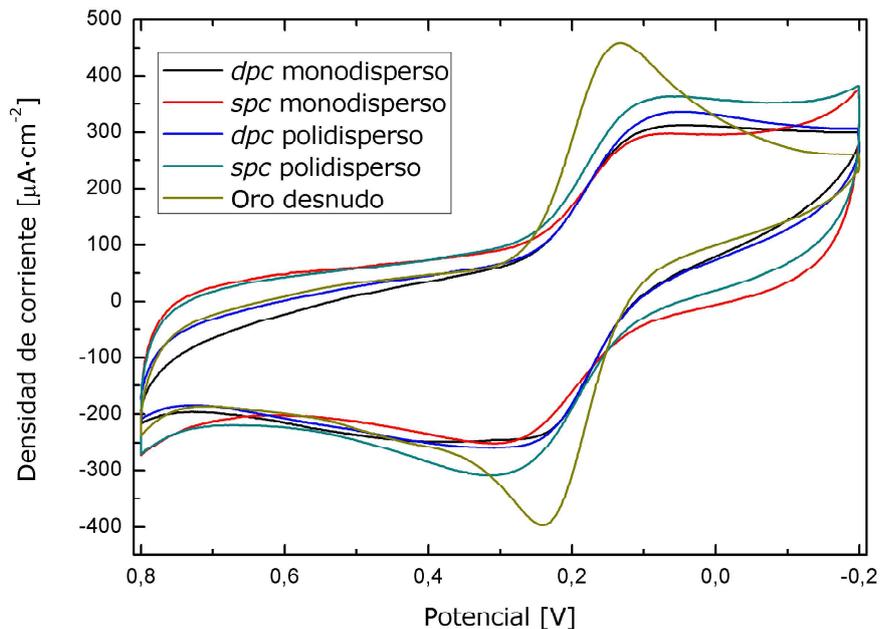


Figura 3.11: Voltamperogramas de 1 mM de $K_3[Fe(CN)_6]$ y 0,1 M de KCl . El escaneo inicial es 0,8 V en dirección negativa a 0,1 V/s. El electrodo de trabajo son las películas de grafeno monodisperso, polidisperso y oro.

Finalmente, se puede ver que la mayor transferencia electrónica se obtiene usando el material monodisperso depositado mediante *spc*. Esto muestra que la dispersión en tamaños, sobre todo espesor de las nanohojas de grafeno afecta las propiedades eléctricas del material; siendo mejor el material con un bajo, pero definido, número de capas; en nuestro caso 6 ± 3 capas.

	Películas				
	Oro	polidisperso		monodisperso	
Técnica de deposición		<i>dpc</i>	<i>spc</i>	<i>dpc</i>	<i>spc</i>
I_{pa} (Corriente Anódica) [μA]	393,909	177,831	201,628	116,955	153,798
I_{pc} (Corriente Catódica) [μA]	376,187	209,744	218,132	189,638	170,949
E_{pa} (Potencial Anódico) [V]	0,242	0,309	0,312	0,368	0,306
E_{pc} (Potencial Catódico) [V]	0,132	0,046	0,059	0,043	0,066
$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc}$ [V]	0,110	0,263	0,253	0,325	0,240
I_{pa}/I_{pc} (razón de corrientes)	1,047	0,848	0,924	0,617	0,900

Tabla 3.3: Datos de los voltamperogramas de las películas de grafeno polidisperso, monodisperso y oro.

3.2.2. Caracterización mediante el método Van der Pauw

En el presente trabajo, para determinar la resistencia eléctrica (resistencia por cuadrado, R_s) del grafeno polidisperso y monodisperso se fabricaron películas de grafeno sobre baquelita mediante las dos técnicas usadas en la voltametría cíclica, *dpc* y *spc*. Para la elaboración de los sustratos, en circuito virgen se retiró el cobre sobre la superficie exceptuando 4 líneas de cobre (contactos), los cuales, se encuentran posicionados a 90° uno del otro, ver figura 3.12 (b). Después, se depositó tanto el grafeno polidisperso como el monodisperso cubriendo un área circular cuyo radio es de $0,6\text{ cm}$. El área de contacto de cada electrodo con el material es de $0,01\text{ cm}^2$, por lo que se puede considerar como contacto puntual. La cantidad de grafeno depositado fue igual al de las películas de voltametría cíclica, es decir, $325\ \mu\text{L}$ y a una concentración de $0,323\text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$. Finalmente, se realizó un tratamiento térmico a $200\ ^\circ\text{C}$ durante 2 horas.

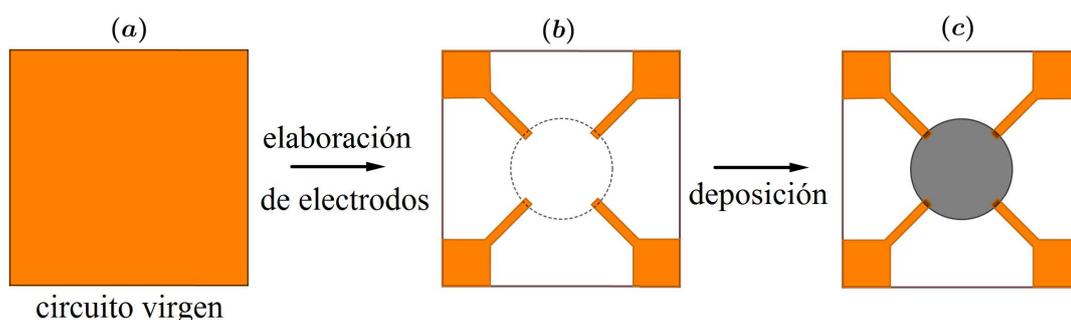


Figura 3.12: Sustratos y muestras usadas para la caracterización mediante la técnica van der Pauw. (a) circuito virgen, (b) fabricación de electrodos y (c) deposición del material.

Para la caracterización se nombró a los contactos 1,2,3 y 4, como se muestra en la figura 3.13. Para la adquisición de datos se realizaron las configuraciones de la figura 2.12, se utilizó como fuente de corriente el equipo Keithley 2400 y se midió el voltaje con un multímetro digital, según lo descrito en el apartado 2.2.7.

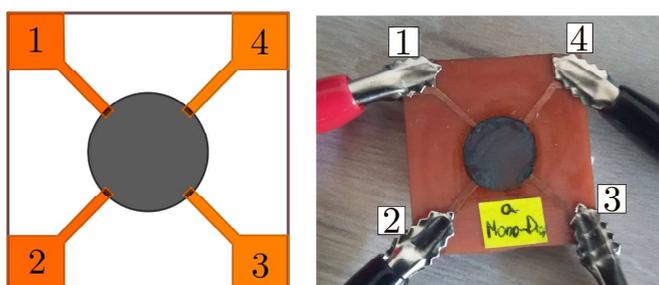


Figura 3.13: Material depositado sobre la baquelita.

Después de tomar los datos de corriente y voltaje, ver anexo II, se determinó las resistencias $R_{horizontal}$ y $R_{vertical}$ (Ec. 2.10 y Ec. 2.11) y por ende la resistencia por cuadrado con la Ec. 2.12. A continuación, en la tabla 3.4, se muestran la resistencia por cuadrado de los dos materiales con diferente técnica de deposición.

Película	Técnica	R_s (Resistencia por cuadrado) [$K\Omega/\square$]
Polidisperso	<i>dpc</i>	10,031
Polidisperso	<i>spc</i>	10,304
Monodisperso	<i>dpc</i>	7,581
Monodisperso	<i>spc</i>	5,809

Tabla 3.4: Datos de la resistencia por cuadrado de las películas

En base a los resultados mostrados en la tabla 3.4 se puede apreciar que independientemente de la técnica de deposición, el material polidisperso tiene mayor resistencia por cuadrado que el material monodisperso. Esto indica que el material monodisperso presenta mayor conductividad eléctrica que el material polidisperso, algo que se puso de manifiesto con los resultados obtenidos mediante voltametría cíclica. Finalmente, se puede ver que depositando tinta de grafeno monodisperso sobre un sustrato mediante *spc* se obtienen películas altamente conductoras; consistente de este resultado con los experimentos de voltametría cíclica.

De la caracterización eléctrica se puede concluir que estos resultados demuestran lo obtenido teóricamente, que el número de capas limita las propiedades eléctricas del grafeno. Asimismo, los resultados no son tan buenos como lo esperado ya que hay que tomar en cuenta que las películas depositados no forman una película de grafeno continuo en toda la superficie; si no mas bien son la superposición de nanohojas de grafeno.

Capítulo 4

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. Conclusiones

- La exfoliación electroquímica es un método sencillo y rápido para la obtención de grafeno y dispersarlo en etanol permite obtener grafeno disperso a concentraciones aproximadamente de $0,323 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$.
- El material obtenido de la exfoliación electroquímica, al ser caracterizado mostró estar formado por nanohojas de distintos tamaños; es decir, una gran dispersión tanto en longitud como en número de capas; y con defectos propios del proceso de exfoliación.
- La técnica LCC es efectiva para separar las nanohojas en función de sus propiedades morfológicas; en nuestro caso por número de capas. Así el material más grande (mayor número de capas) va quedando en el precipitado y el pequeño en el sobrenadante (menor número de capas).
- Las muestras **P1**, **P2**, **P3** y **P4** obtenidas con la técnica LCC, mostraron claramente diferencias en la distribución de tamaños de longitud y número de capas de las nanohojas de grafeno. Así, **P1** mostró una longitud de $745,1 \pm 195,5 \text{ nm}$ y número de capas de 10 ± 5 , **P2** una longitud de $930,4 \pm 282,9 \text{ nm}$ y número de capas de 6 ± 3 , **P3** una longitud de $825,0 \pm 272,6 \text{ nm}$ y número de capas de 7 ± 3 y **P4** una longitud de $767,4 \pm 192,4 \text{ nm}$ y número de capas de 5 ± 3 . De este estudio se concluye que la muestra con mayor longitud y menor dispersión, en lo que a espesor de nanohoja se refiere, es **P2**.

- El coeficiente de extinción molar del grafeno polidisperso y monodisperso presenta valores diferentes. Esto indica que el número de capas de las nanohojas influyen en este parámetro.
- La espectroscopia UV-Vis de las dispersiones obtenidas muestran que nuestro grafeno presenta una banda de absorción en 268 nm ; a la cual corresponde a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de los enlaces aromáticos $C - C$.
- Mediante la espectroscopia Raman y FTIR se encontró que el grafeno obtenido posee una gran cantidad de defectos ya que su banda D es bastante pronunciada. Los defectos se encuentran en los bordes de las nanohojas debido al proceso de exfoliación; formándose en estos sitios ciertos grupos funcionales, los cuales fueron determinados por FTIR.
- Los resultados de rugosidad muestran que la técnica “*spray-coating*” permiten depositar películas más homogéneas que la técnica “*drop-casting*”. Asimismo, el uso de material monodisperso permite obtener películas menos rugosas.
- La caracterización eléctrica mostró que las mejores propiedades eléctricas se obtiene usando grafeno monodisperso y depositándolo mediante “*spray-coating*”. Asimismo, el estudio de las propiedades eléctricas de las películas permiten concluir que la conductividad eléctrica en el grafeno depende del número de capas de las nanohojas.

4.2. Recomendaciones

- Se recomienda realizar estudios similares con nanohojas que contengan menos defectos. Una posibilidad para disminuir estos defectos, según la literatura,[7] es utilizar el H_2SO_4 con KOH ya que puede reducir los niveles de oxidación durante el proceso.
- Se recomienda explorar nuevas técnicas de exfoliación que permitan obtener mayor porcentaje de nanohojas de grafeno de una sola capa. Asimismo, se recomienda combinar estas nuevas técnicas con la LCC para aislar las monocapas de grafeno y estudiar sus propiedades eléctricas.

Referencias

- [1] Younan Xia, Peidong Yang, Yugang Sun, Yiying Wu, Brian Mayers, Byron Gates, Yadong Yin, Franklin Kim, and Haoquan Yan. One-dimensional nanostructures: synthesis, characterization, and applications. *Advanced materials*, 15(5):353–389, 2003.
- [2] Jonathan D Linton and Steven T Walsh. A theory of innovation for process-based innovations such as nanotechnology. *Technological Forecasting and Social Change*, 75(5):583–594, 2008.
- [3] Xiaoqian Zhu, Jiao Li, Hanping He, Min Huang, Xiuhua Zhang, and Shengfu Wang. Application of nanomaterials in the bioanalytical detection of disease-related genes. *Biosensors and Bioelectronics*, 74:113–133, 2015.
- [4] Sekhar Ray. *Applications of graphene and graphene-oxide based nanomaterials*. William Andrew, 2015.
- [5] Luis EF Foa Torres, Stephan Roche, and Jean-Christophe Charlier. *Introduction to graphene-based nanomaterials: from electronic structure to quantum transport*. Cambridge University Press, 2014.
- [6] Yanwu Zhu, Shanthi Murali, Weiwei Cai, Xuesong Li, Ji Won Suk, Jeffrey R Potts, and Rodney S Ruoff. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced materials*, 22(35):3906–3924, 2010.
- [7] Rebecca S Edwards and Karl S Coleman. Graphene synthesis: relationship to applications. *Nanoscale*, 5(1):38–51, 2013.
- [8] AH Castro Neto, Francisco Guinea, Nuno MR Peres, Kostya S Novoselov, and Andre K Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, 81(1):109, 2009.
- [9] Guillermo López-Polín Peña. Propiedades mecánicas de membranas de grafeno: consecuencias de la inducción controlada de defectos. 2016.

- [10] Jason Stafford, Andrius Patapas, Nwachukwu Uzo, Omar K Matar, and Camille Petit. Towards scale-up of graphene production via nonoxidizing liquid exfoliation methods. *AIChE Journal*, 64(9):3246–3276, 2018.
- [11] Sylvain Latil and Luc Henrard. Charge carriers in few-layer graphene films. *Physical Review Letters*, 97(3):036803, 2006.
- [12] Amir Yacoby. Graphene: Tri and tri again. *Nature Physics*, 7(12):925, 2011.
- [13] Andrea C Ferrari, Francesco Bonaccorso, Vladimir Fal'Ko, Konstantin S Novoselov, Stephan Roche, Peter Bøggild, Stefano Borini, Frank HL Koppens, Vincenzo Palermo, Nicola Pugno, et al. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems. *Nanoscale*, 7(11):4598–4810, 2015.
- [14] Marta Skoda, Ilona Dudek, Anna Jarosz, and Dariusz Szukiewicz. Graphene: one material, many possibilities—application difficulties in biological systems. *Journal of Nanomaterials*, 2014:190, 2014.
- [15] RM Hodlur and MK Rabinal. Self assembled graphene layers on polyurethane foam as a highly pressure sensitive conducting composite. *Composites Science and Technology*, 90:160–165, 2014.
- [16] Lu Huang, Yi Huang, Jiajie Liang, Xiangjian Wan, and Yongsheng Chen. Graphene-based conducting inks for direct inkjet printing of flexible conductive patterns and their applications in electric circuits and chemical sensors. *Nano Research*, 4(7):675–684, 2011.
- [17] David Cohen-Tanugi and Jeffrey C Grossman. Water desalination across nanoporous graphene. *Nano letters*, 12(7):3602–3608, 2012.
- [18] Claudia Backes, Beata M Szydłowska, Andrew Harvey, Shengjun Yuan, Victor Vega-Mayoral, Ben R Davies, Pei-liang Zhao, Damien Hanlon, Elton JG Santos, Mikhail I Katsnelson, et al. Production of highly monolayer enriched dispersions of liquid-exfoliated nanosheets by liquid cascade centrifugation. *ACS nano*, 10(1):1589–1601, 2016.
- [19] Claudia Backes, Ronan J Smith, Niall McEvoy, Nina C Berner, David McCloskey, Hannah C Nerl, Arlene O'Neill, Paul J King, Tom Higgins, Damien Hanlon, et al. Edge and confinement effects allow in situ measurement of size and thickness of liquid-exfoliated nanosheets. *Nature communications*, 5:4576, 2014.

- [20] Zahra Gholamvand, David McAteer, Andrew Harvey, Claudia Backes, and Jonathan N Coleman. Electrochemical applications of two-dimensional nanosheets: The effect of nanosheet length and thickness. *Chemistry of Materials*, 28(8):2641–2651, 2016.
- [21] Alexander A Green and Mark C Hersam. Emerging methods for producing monodisperse graphene dispersions. *The journal of physical chemistry letters*, 1(2):544–549, 2009.
- [22] Yu Lin Zhong, Zhiming Tian, George P Simon, and Dan Li. Scalable production of graphene via wet chemistry: progress and challenges. *Materials Today*, 18(2):73–78, 2015.
- [23] Intak Jeon. *Synthesis of functionalized few layer graphene via electrochemical expansion*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, 2015.
- [24] Khaled Parvez, Sheng Yang, Xinliang Feng, and Klaus Müllen. Exfoliation of graphene via wet chemical routes. *Synthetic Metals*, 210:123–132, 2015.
- [25] Artur Ciesielski and Paolo Samorì. Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation. *Chemical Society Reviews*, 43(1):381–398, 2014.
- [26] Cristhian Sumba. Obtención de grafeno mediante exfoliación electroquímica de grafito para fabricar sensores de presión usando esponjas de poliuretano. B.S. thesis, Quito, 2018.
- [27] Leo J van der Pauw. A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. *Philips technical review*, 20:220–224, 1958.
- [28] C Kasl and MJR Hoch. Effects of sample thickness on the van der pauw technique for resistivity measurements. *Review of scientific instruments*, 76(3):033907, 2005.
- [29] David C Look. Electrical characterization of gaas materials and devices. 1989.
- [30] Peter T Kissinger and William R Heineman. Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 60(9):702, 1983.
- [31] Elena Flores. Voltametría cíclica: la espectroscopía electroquímica. parte i. *Revista de Química*, 9(2):165–172, 1995.

- [32] Khaled Parvez, Zhong-Shuai Wu, Rongjin Li, Xianjie Liu, Robert Graf, Xinliang Feng, and Klaus Mullen. Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts. *Journal of the American Chemical Society*, 136(16):6083–6091, 2014.
- [33] 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.
- [34] Prashant Tripathi, Ch Patel, Ravi Prakash, MA Shaz, and ON Srivastava. Synthesis of high-quality graphene through electrochemical exfoliation of graphite in alkaline electrolyte. *arXiv preprint arXiv:1310.7371*, 2013.
- [35] Xiaoyan Zhang, Anthony C Coleman, Nathalie Katsonis, Wesley R Browne, Bart J Van Wees, and Ben L Feringa. Dispersion of graphene in ethanol using a simple solvent exchange method. *Chemical Communications*, 46(40):7539–7541, 2010.
- [36] Quartz Crystal Microbalance. Qcm200. 2004.
- [37] Douglas Arvid Skoog, F James Holler, and Timothy A Nieman. *Principios de análisis instrumental*. Number 543.4/. 5. McGraw-Hill Interamericana de España,, 2001.
- [38] Carlos Brunatti and A Martín. Introducción a la espectroscopía de absorción molecular ultravioleta, visible e infrarrojo cercano. *Recuperado el*, 24, 2010.
- [39] Rui Su, Shao Fen Lin, Dan Qing Chen, and Guo Hua Chen. Study on the absorption coefficient of reduced graphene oxide dispersion. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(23):12520–12525, 2014.
- [40] Eugene D Olsen. *Métodos ópticos de análisis*. Reverté, 1990.
- [41] John A Dean, Lynne L Merritt, Frank A Settle, and Hobart H Willard. *Métodos instrumentales de análisis*. Compañía Editorial Continental,, 1990.
- [42] LM Malard, MAA Pimenta, G Dresselhaus, and MS Dresselhaus. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5-6):51–87, 2009.
- [43] Andrea C Ferrari and Denis M Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature nanotechnology*, 8(4):235, 2013.
- [44] Ali Mohsin. Graphene synthesis and characterization on copper. 2012.

- [45] Ricardo Garcia and Ruben Perez. Dynamic atomic force microscopy methods. *Surface science reports*, 47(6-8):197–301, 2002.
- [46] Andreea Trache and Gerald A Meininger. Atomic force microscopy (afm). *Current protocols in microbiology*, 8(1):2C–2, 2008.
- [47] Ignacio Horcas, Rs Fernández, JM Gomez-Rodriguez, JWSX Colchero, JWSXM Gómez-Herrero, and AM Baro. Wsxm: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of scientific instruments*, 78(1):013705, 2007.
- [48] Maria P Gutiérrez, Haiyong Li, and Jeffrey Patton. Thin film surface resistivity. *Materials Engineering*, pages 0–24, 2002.
- [49] Mahbub Hassan, Kakarla Raghava Reddy, Enamul Haque, Andrew I Minett, and Vincent G Gomes. High-yield aqueous phase exfoliation of graphene for facile nanocomposite synthesis via emulsion polymerization. *Journal of colloid and interface science*, 410:43–51, 2013.
- [50] N Kumar, S Das, C Bernhard, GD Varma, et al. Effect of graphene oxide doping on superconducting properties of bulk mgb2. *Superconductor Science and Technology*, 26(9):095008, 2013.
- [51] Zafer Çiplak, Nuray Yildiz, and Ayla Çalimli. Investigation of graphene/ag nanocomposites synthesis parameters for two different synthesis methods. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 23(4):361–370, 2015.
- [52] Mustafa Lotya, Yenny Hernandez, Paul J King, Ronan J Smith, Valeria Nicolosi, Lisa S Karlsson, Fiona M Blighe, Sukanta De, Zhiming Wang, IT McGovern, et al. Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 131(10):3611–3620, 2009.
- [53] W Haiss, D Lackey, JK Sass, and KH Besocke. Atomic resolution scanning tunneling microscopy images of au (111) surfaces in air and polar organic solvents. *The Journal of chemical physics*, 95(3):2193–2196, 1991.

Anexos

Anexo I. Cálculo de la distancia de separación entre capas en el grafeno exfoliado electroquímicamente y disperso en etanol

Para determinar la distancia entre capas se analizaron 70 escalones con ayuda del equipo AFM y el software WSxM 5.0.[47] En base al proceso realizado en la literatura,[26] el cual consiste en lo siguiente: medir distancias entre escalones, tomar un nivel referencial de distancia y agrupar los datos a una distancia que no supera los $0,335 \text{ nm}$ (distancia entre capas de grafeno en el grafito).[33] Finalmente, se determina el valor promedio dentro de cada grupo. La diferencia de dichos promedios corresponde a la separación entre capas, dando como resultado en nuestro caso $0,852 \text{ nm}$.

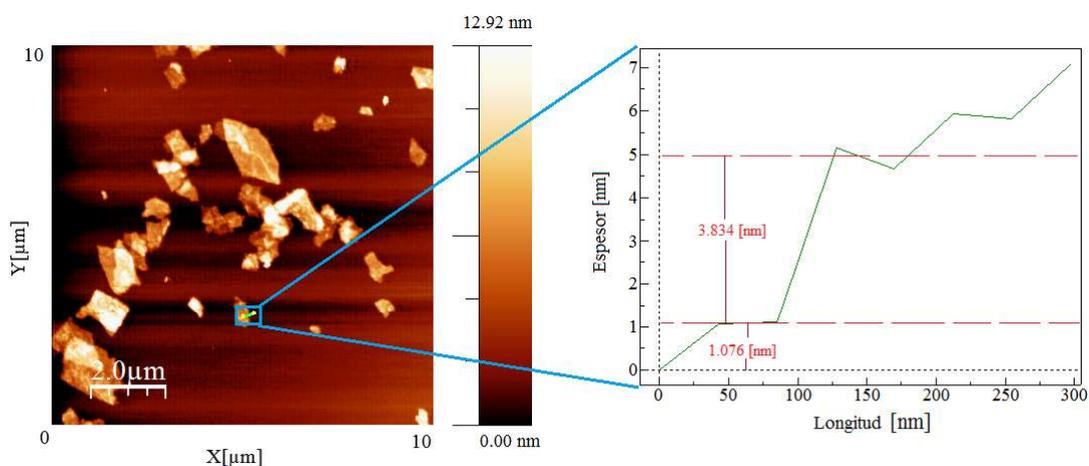


Figura 1: Imagen de AFM de una nanohoja de grafeno analizada. La línea verde corresponde el perfil de la nanohoja. La línea roja representa la altura de escalones para determinar el número de capas.

Anexo II. Cálculo de las resistencias mediante las mediciones de corriente y voltaje.

En la figura 2 se muestran los datos de corriente y voltaje para las películas de grafeno, representados por diferentes símbolos correspondientes a cada configuración de la figura 2.12. Una vez obtenidos los datos se realizaron regresiones lineales (líneas de color rojo) para determinar las resistencias mediante la pendiente. Finalmente, las resistencias ayudan a determinar tanto la resistencia vertical ($R_{vertical}$) como horizontal ($R_{horizontal}$), Ec. 2.10 y Ec. 2.11.

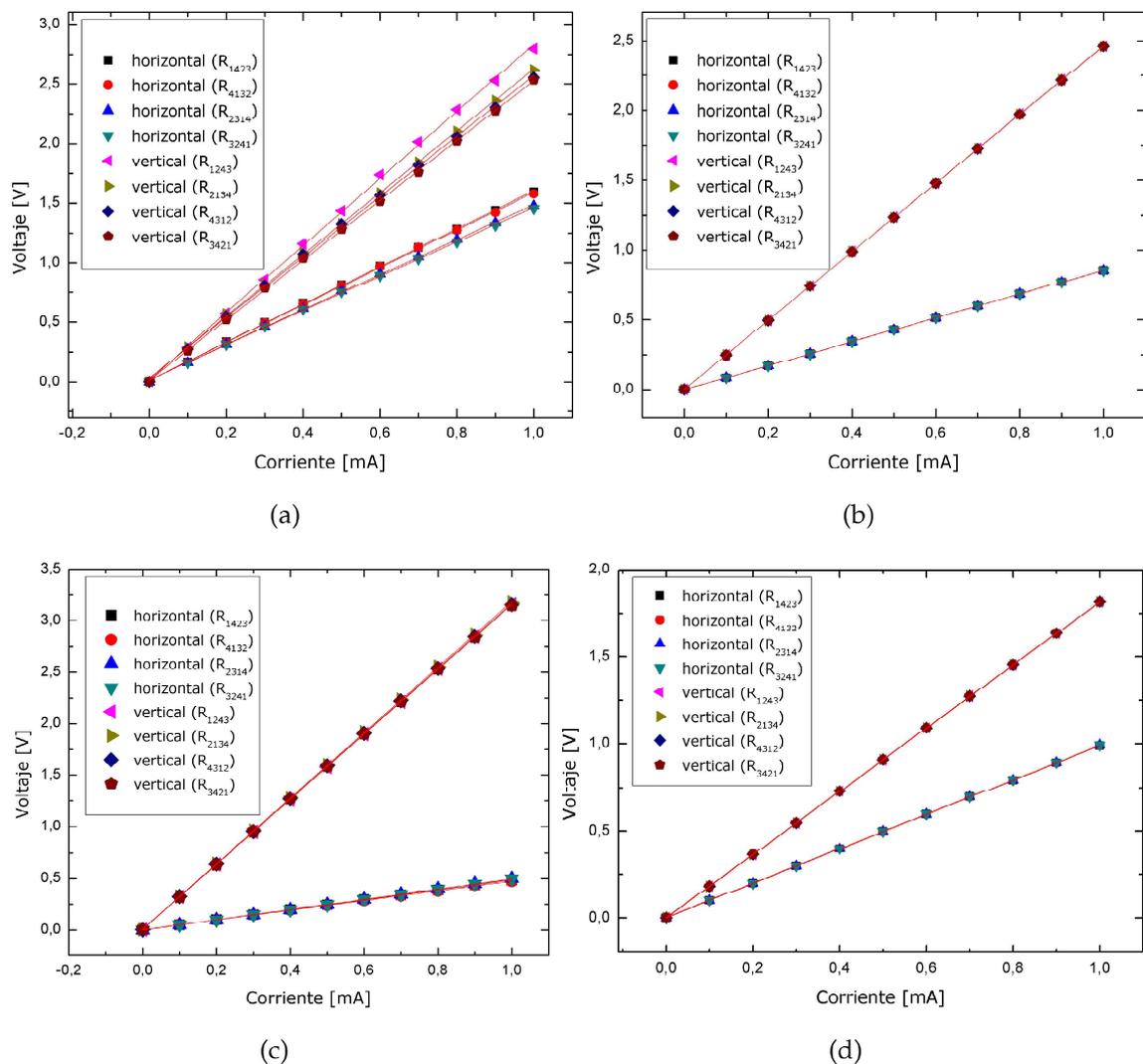


Figura 2: Datos de voltaje vs corriente de las películas elaboradas sobre la baquelita: (a) película de grafeno polidisperso depositado mediante dpc , (b) película de grafeno polidisperso depositado mediante spc , (c) película de grafeno monodisperso depositado mediante dpc y (d) película de grafeno monodisperso depositado mediante spc .