

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



DESARROLLO DE GRAFENOS DOPADOS CON NITRÓGENO,  
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

TESIS

Para obtener el Grado de:

**Maestro en Ciencias de la Ingeniería química**

Presenta:

**I.Q. José Javier Martínez Galindo**

Asesor:

**Dr. José Aarón Melo Banda**

Co-Asesor:

**Dra. Nancy Patricia Díaz Zavala**

"2015, Año del Generalísimo José María Morelos y Pavón"

Cd. Madero, Tamps; a **13 de Mayo de 2015.**

OFICIO No.: U1.247/15  
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

**ING. JOSÉ JAVIER MARTÍNEZ GALINDO**  
**NO. DE CONTROL G06070112**  
**PRESENTE**

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
SECRETARIO:	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
VOCAL:	DRA. REBECA SILVA RODRIGO
SUPLENTE:	DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
DIRECTOR DE TESIS:	DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

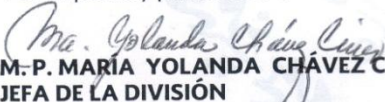
**"DESARROLLO DE GRAFENOS DOPADOS CON NITRÓGENO, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN"**

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

**ATENTAMENTE**

"Por mi patria y por mi bien"®

  
**M. P. MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO**  
**JEFA DE LA DIVISIÓN**



c.c.p.- Minuta  
Archivo  
MYCHC 'TLR' jar

Hr X



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. De la Cruz, Col. Los Mangos, C. P. 89440, Cd. Madero, Tam.,  
Tel.: (833) 3 57 48 20, Fax: (833) 3 57 48 20 Ext. 1002, Email: itcm@itcm.edu.mx,

Web: [www.itcm.edu.mx](http://www.itcm.edu.mx)



# ÍNDICE

Contenido	Página
ÍNDICE.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS .....	iii
ÍNDICE DE TABLAS.....	vi
GLOSARIO.....	vii
RESUMEN.....	x
ABSTRACT.....	xii
INTRODUCCIÓN.....	xiv
OBJETIVOS.....	xv
Objetivo General.....	xv
Objetivos Especificos .....	xv
HIPOTESIS .....	xv
CAPÍTULO I: GENERALIDADES.....	1
1.1.- Situación actual del petróleo .....	1
1.2.- Contaminación y medioambiente .....	1
1.3.- Fuentes alternas al petróleo .....	2
1.4.- Conversión de energía .....	3
1.5.- Uso de H <sub>2</sub> como combustible .....	4
1.6.- Uso de energías limpias.....	4
1.7.- Celda de combustible .....	5
1.7.1.- Tipos de celdas de combustible .....	7
1.8.- El Carbono.....	8
1.8.1.- La estructura del átomo de carbono.....	8
1.8.1.1.- Hibridación $sp^3$ del carbono.....	9
1.8.1.2.- Hibridación $sp^2$ del carbono.....	9
1.8.1.3.- Hibridación $sp$ del carbono .....	9

1.8.3.- Formas alotrópicas del carbono .....	11
1.9.- Grafeno .....	15
1.9.1.- Propiedades del grafeno .....	17
1.9.1.1.- Propiedades electrónicas del grafeno .....	17
1.9.2.- Aplicaciones del grafeno.....	19
1.9.3.- Métodos de obtención de grafeno .....	20
1.9.3.1.- Grafeno obtenido a partir de grafito oxidado.....	21
1.10.- Dopamiento de grafeno con nitrógeno .....	22
1.10.1.- Comportamiento metálico de los grafenos al ser dopados con nitrógeno .....	24
1.11.- Reacción de reducción de oxígeno (RRO) .....	25
1.12.- Caracterización en la escala nanométrica.....	26
<b>CAPITULO II : METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>27</b>
2.1.- Materiales y reactivos para la síntesis del GO.....	27
2.1.2.- Síntesis de óxido de grafeno (GO).....	28
2.2.- Materiales y reactivos para la síntesis del compuesto GO-PPy .....	30
2.2.2.- Síntesis del compuesto GO-PPy .....	31
2.3.- Pirólisis de los compuestos GO-PPy.....	31
2.4.- Diseño de experimentos .....	31
2.4.- Técnicas de caracterización .....	32
2.4.1.- FTIR.....	32
2.4.2.-WAXD .....	34
2.4.3.- SEM .....	35
2.4.5.- Espectroscopia RAMAN .....	37
<b>CAPITULO III : RESULTADOS Y DISCUSIONES .....</b>	<b>38</b>
3.1.- Difracción de rayos X (DRX).....	38
3.1.1.- DRX GO .....	38
3.1.2.- DRX GN .....	41
3.2.- Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) .....	44
3.2.1.- FTIR GO .....	44
3.3.- Espectroscopía Raman.....	45

3.3.1.- Raman GO .....	45
3.3.2.- Raman GN .....	46
3.4.- Microscopia electrónica de transmisión (TEM) .....	49
3.4.1.- TEM GO .....	49
3.4.2.- TEM GN .....	50
3.5.- Microscopia de barrido electrónico (SEM) .....	52
3.5.1.- SEM GO.....	52
3.5.2.- SEM GN.....	52
3.6.- EDS.....	53
3.6.1.- EDS GO .....	53
3.6.2.- EDS GN .....	54
CONCLUSIONES .....	56
BIBLIOGRAFIA .....	58
APÉNDICE .....	64
A.1.- Espectroscopía .....	64
A.1.1.- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier .....	64
A.1.2.- Espectroscopía Raman .....	65
A.2.- Técnicas de microscopía .....	67
A.2.1.- Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	67
A.2.2.- Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	68
A.3.- Difracción de rayos X de ángulo amplio (WAXD) .....	71

## ÍNDICE DE FIGURAS

No. Figura	Descripción	Página
1.1	Esquema de una celda de combustible .....	6
1.2	Estructura del diamante .....	11

1.3	Estructura del grafito .....	12
1.4	Estructura del Fullerenos $C_{60}$ .....	13
1.5	Imágenes de TEM de nanotubos coaxiales de paredes múltiples reportados por S. Iijima en la revista <i>Nature</i> 354 (1991) Pág 56-58. Nanotubos de: a) $N=5$ , $d_o=67 \text{ \AA}$ ; b) $N=2$ , $d_o=55 \text{ \AA}$ ; c) $N=7$ , $d_i=23 \text{ \AA}$ , $d_o=65 \text{ \AA}$ .....	14
1.6	Línea de tiempo de la investigación en alotropos de carbono .....	15
1.7	Representación de la estructura bidimensional del grafeno .....	16
1.8	Electrones deslocalizados del grafeno .....	18
1.9	Estructura de bandas electrónicas para metales, semiconductores, aislantes y grafeno. El grafeno presenta una forma de banda poco convencional que le confiere propiedades electrónicas que le permiten situarse entre los metales y los semiconductores .....	19
1.10	Representación esquemática de las diferentes funcionalidades de nitrógeno. ....	23
2.1	Resumen en imágenes del proceso de oxidación del grafito. (a) Mezcla de $H_2SO_4$ y grafito en baño de hielo. (b) Incorporación de $KMnO_4$ y reacción por 2 horas a $0^\circ C$ . (c) Reacción oxidativa a $35^\circ C$ por 2 horas. (c) Aislamiento y lavado del grafito oxidado.....	30
2.2	Espectrómetro FTIR Perkin-Elmer.....	33
2.3	Difractómetro de rayos X marca Philips X'Pert Pro .....	34
2.4	Microscopio de barrido electrónico JEOL JS-7600F .....	35
2.5	Microscopio de transmisión electrónica marca JEOL JEM-2100f.....	36
2.6	Espectroscopio RENISHAW modelo inVia.....	37
3.1	Patrón de difracción de rayos X del grafito. ....	39
3.2	Patrón de difracción de rayos X de GO en el que se observa un pico con ángulo de difracción $2\theta$ de $10.74$ grados indicando que el material ha sufrido un aumento en la distancia interplanar producto de su estado de oxidación.....	40
3.3	Difractogramas de los materiales GN105 pirolizados a diferentes temperaturas...41	
3.4	Difractogramas de los materiales GN11 pirolizados a diferentes temperaturas.....42	
3.5	Difractogramas de los materiales GN115 pirolizados a diferentes temperaturas...42	
3.6	Espectro infrarrojo de GO donde se ilustra los diversos grupos funcionales .....	44

3.7	Espectros Raman de grafito y GO .....	45
3.8	Espectros Raman de los materiales GN105.....	47
3.9	Espectros Raman de los materiales GN11.....	47
3.10	Espectros Raman de los materiales GN115.....	48
3.11	Imágenes TEM de hojas de GO. Micrografías a) y c) son hojas de GO y b) y d) sus respectivos acercamientos en HRTEM.....	49
3.12	Imágenes TEM de hojas de GN. Micrografías a) y b) muestran el composito GO-PPy antes de ser pirolizado y c) y d) es el material final después de la pirólisis...51	
3.13	Imágenes SEM de GO .....	52
3.14	Imágenes SEM de las muestras GN.....	53
3.15	Análisis EDS de GO .....	54
3.16	Análisis EDS de GN .....	55
A.1	Tipos de vibraciones de los enlaces moleculares .....	65
A.2	Diagrama energético en el que se muestran las dispersiones Rayleigh, Raman anti—Stokes y Raman Stokes.....	66
A.3	Diagrama esquemático de (a) las unidades que componen un microscopio electrónico de transmisión y (b) de la interacción haz-muestra en un espécimen delgado.....	68
A.4	Diagrama esquemático de (a) las unidades que componen un microscopio electrónico de barrido y (b) de la interacción haz—muestra en un espécimen en grueso.....	69
A.5	Generación de rayos X característicos debido a la interacción de un haz electrónico con electrones de capas profundas de átomos de la muestra. ....	71
A.6	Geometría para-enfoque y algunos puntos esenciales de un difractor de Rayos X. ....	72
A.7	Diagrama esquemático de la difracción de rayos X por un cristal (condición de Bragg).....	73

## Índice de Tablas

No. Tabla	Descripción	Página
1.1	Fuentes alternas al petróleo .....	2
1.2	Hibridación de orbitales en el átomo de carbono .....	10
1.3	Comparativo de propiedades físicas entre el grafeno y los nanotubos de carbón .	17
2.1	Diseño de Experimentos .....	31
3.1	Promedio de láminas de grafeno de los materiales GN.....	43
3.2	Intensidades y ubicaciones de las bandas D, G y 2D de los materiales GN.....	48



## GLOSARIO

<b>2D</b>	banda 2D
<b>Å</b>	angstroms
<b><math>\beta</math></b>	Valor de ancho a la altura media
<b><math>\lambda</math></b>	Longitud de onda
<b><math>\mu\text{m}</math></b>	micrómetros
<b><math>\pi</math></b>	pi
<b><math>\sigma</math></b>	sigma
<b><math>\Theta</math></b>	teta
<b><math>\tau</math></b>	tamaño de cristal
<b>°C</b>	Grados Celsius
<b>AFC</b>	Celda de combustible alcalina
<b>ATR</b>	reflectancia total atenuada
<b>C</b>	Carbono
<b><math>\text{cm}^3</math></b>	centímetro cúbico
<b>cos</b>	coseno
<b>CVD</b>	Deposición química de vapor
<b>D</b>	banda D
<b>EDS</b>	Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva
<b>DMFC</b>	Celda de combustible de metanol directo
<b>FTIR</b>	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
<b>FWHM</b>	ancho a la altura media
<b>GN105500C</b>	grafeno nitrogenado relación 0.5 pirolizado a 500 °C

<b>GN105600C</b>	grafeno nitrogenado relación 0.5 pirolizado a 600 °C
<b>GN105700C</b>	grafeno nitrogenado relación 0.5 pirolizado a 700 °C
<b>GN105800C</b>	grafeno nitrogenado relación 0.5 pirolizado a 800 °C
<b>GN105900C</b>	grafeno nitrogenado relación 0.5 pirolizado a 900 °C
<b>GN11500C</b>	grafeno nitrogenado relación 1 pirolizado a 500 °C
<b>GN11600C</b>	grafeno nitrogenado relación 1 pirolizado a 600 °C
<b>GN11700C</b>	grafeno nitrogenado relación 1 pirolizado a 700 °C
<b>GN11800C</b>	grafeno nitrogenado relación 1 pirolizado a 800 °C
<b>GN11900C</b>	grafeno nitrogenado relación 1 pirolizado a 900 °C
<b>GN115500C</b>	grafeno nitrogenado relación 1.5 pirolizado a 500 °C
<b>GN115600C</b>	grafeno nitrogenado relación 1.5 pirolizado a 600 °C
<b>GN115700C</b>	grafeno nitrogenado relación 1.5 pirolizado a 700 °C
<b>GN115800C</b>	grafeno nitrogenado relación 1.5 pirolizado a 800 °C
<b>GN115900C</b>	grafeno nitrogenado relación 1.5 pirolizado a 900 °C
<b>GPa</b>	Gigapascales
<b>gr</b>	gramo
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	Peróxido de Hidrógeno
<b>HCl</b>	ácido clorhídrico
<b>hr</b>	horas
<b>I<sub>D</sub></b>	Intensidad de la banda D
<b>I<sub>G</sub></b>	Intensidad de la banda G
<b>IR</b>	infrarrojo
<b>K</b>	Factor de forma
<b>K</b>	Kelvin

<b>KMnO<sub>4</sub></b>	Permanganato de Potasio
<b>kV</b>	Kilovolts
<b>M</b>	molaridad
<b>m<sup>2</sup></b>	metros cuadrados
<b>mA</b>	miliamperes
<b>ml</b>	mililitros
<b>N<sub>2</sub></b>	Nitrógeno
<b>nm</b>	nanómetros
<b>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub></b>	persulfato de amonio
<b>O<sub>2</sub></b>	Oxígeno
<b>pH</b>	Potencial Hidrógeno
<b>PAFC</b>	Celda de combustible de ácido fosfórico
<b>PEMFC</b>	Celda de combustible de membrana de intercambio protónico
<b>RRO</b>	Reacción de reducción de oxígeno
<b>S</b>	Siemens
<b>SEM</b>	Microscopía de Barrido Electrónico
<b>TEM</b>	Microscopía Electrónica de Transmisión
<b>SOFC</b>	Celda de combustible de óxido sólido
<b>v</b>	volumen
<b>W</b>	Watt
<b>WAXD</b>	Difracción de rayos X de ángulo amplio

## RESUMEN

La implantación de energías limpias, en caso específico la energía del hidrogeno, ha sido de especial de interés por ser una energía limpia en comparación del resto de las energías renovables, puede ser aprovechado como combustible para vehículos al emplearse en la generación de energía eléctrica a través de celdas de combustible. La principal problemática en el desarrollo de este tipo de energía es la producción del hidrogeno, almacenamiento y las celdas que procesen el mismo para el desarrollo energético. El lento desarrollo de esta energía es debido principalmente a el costo de algunos de sus componentes, principalmente platino y paladio, pero estos metales tiene la desventaja de ser sumamente escasos y por lo tanto caros.

Existen cientos de estudios con el fin de subsanar este problema, algunos de ellos se enfocan en la reducción del porcentaje utilizado, otros buscando nuevos soportes con altas áreas superficiales, tratando de alcanzar la dispersión mas optima. Otros estudios se encaminan en la utilización de metales de transición como son fierro, níquel, tungsteno y cobalto entre otros, Aun cuando se han hecho grandes avances tanto en lo económico como en el incremento de su actividad catalítica, no logrando superar el desempeño del platino.

Recientemente se han desarrollado, nuevos electrocatalizadores mediante la utilización de nanotubos de carbono y grafenos dopados con nitrógeno, alcanzando actividades muy cercanas a las obtenidas con platino, en la reacción de reducción del oxigeno en las celdas de combustible. El desarrollo de estos nuevos electrocatalizadores podría dar un nuevo panorama en la viabilidad económica de las celdas de combustibles. El dopamiento con nitrógeno se ah convertido en una forma efectiva para mejorar las propiedades del grafeno y hacer de su uso potencial para diversas aplicaciones.

Los grafenos dopados con nitrógeno fueron sintetizados por el método de pirólisis, que utiliza óxido de grafito (GO) que fue sintetizado un método por Hummers modificado y pirrol como materiales precursores. Un horno de atmosfera dinámica se utilizó para producir muestras de grafeno en atmosfera de Argón. Las muestras de grafeno se caracterizaron por

FTIR, difracción de rayos X, microscopía electrónica de transmisión, microscopía electrónica de barrido y espectroscopia Raman. Los resultados indican que la cantidad de nitrógeno introducido en la estructura de grafeno puede ser controlada mediante la variación de la cantidad inicial de pirrol en mezclas precursoras. El método de pirólisis proporciona una vía para generar nitrógeno grafeno dopado por un proceso que es rápido, barato y fácil producir a grandes escalas.

Este estudio demostró la eficacia del método de pirolisis para la inserción de nitrógeno en grafeno de una manera controlada, confirmando nuestra hipótesis. Las mezclas de pirrol con óxido de grafito promoverán la exfoliación de las capas GO mientras produce gases reductores que reducirán las cantidades de los grupos de oxígeno a niveles mínimos y también insertar nitrógeno en la estructura de grafeno.

## ABSTRACT

The clean energy introduction; in specific case of hydrogen, has been of special interest as a clean energy than the rest of renewable energies. It can be harnessed as a fuel for vehicles used in the electricity generation through fuel cells. The main problem in the development of this type of energy is hydrogen production, storage and cells that process the same for energy development. The slow development of this energy is mainly due to the cost of certain components, particularly platinum and palladium, but these metals have the disadvantage of being extremely scarce and therefore expensive.

There are hundreds of studies in order to overcome this problem, some of which focus on reducing the percentage used, others looking for new supports with high surface areas, reaching the optimum dispersion. Other studies are aimed at the use of transition metals are iron, nickel, tungsten and cobalt among others, even when they have made great advances both economically and increased catalytic activity, failing to overcome the platinum performance.

Recently developed, new electrocatalysts using graphene doped with nitrogen, reaching very close to those obtained with platinum, in the reaction of oxygen reduction in fuel cells activities. The development of these new electrocatalysts could give a new outlook on the economic viability of fuel cells. Doping with nitrogen has become an effective way to improve the properties of graphene and render its potential use for various applications.

Nitrogen-doped graphene was synthesized by pyrolysis method, which utilizes graphite oxide (GO) who was synthesized by modified Hummers method and pyrrole as precursor materials. Dynamic Atmospheric Furnace was used to produce graphene samples from GO under argon atmosphere. Graphene samples were characterized by FTIR, X-Ray Diffraction, Transmission Electron Microscopy, Scanning Electron Microscopy, and Raman Spectroscopy. Results indicate that the amount of nitrogen introduced into the graphene structure can be controlled by varying the initial amount of pyrrole in precursor mixtures. Pyrolysis method

provides a pathway to generate nitrogen doped graphene by a process that is fast, inexpensive and easy to scale up. This study proved the efficacy of the expansion-reduction method for inserting nitrogen into graphene in a controlled manner, confirming our hypothesis. Indeed, pyrrole mixtures with graphitic oxide will promote the exfoliation of the GO layers while producing reducing gases that will reduce amounts of oxygen groups to minimal levels and also insert nitrogen in the graphene structure.

## INTRODUCCIÓN

El petróleo ha sido utilizado como la principal fuente de energía alrededor del mundo desde mediados del siglo XIX. Debido a la excesiva explotación de los recursos petrolíferos alrededor del mundo, las reservas probadas existentes han sufrido un drástico decremento. Un análisis muestra que 23 de las 44 naciones productoras de petróleo en el mundo (99% de la producción global) ya pasaron por su punto de máxima producción en el año 2003. Esto ha provocado la necesidad de explorar nuevos yacimientos en aguas profundas; sin embargo, esa no ha sido la única solución al problema. Esta drástica caída en las reservas, así como una normatividad medioambiental que impone restricciones cada vez más severas al uso de combustibles fósiles en todo el mundo. Muchos centros de investigación en los últimos años han centrado su atención en el desarrollo de fuentes de energía alternas al petróleo.

La implantación de energías limpias, en caso específico la energía del hidrogeno, ha sido de especial de interés por ser una energía limpia en comparación del resto de las energías renovables, puede ser aprovechado como combustible para vehículos al emplearse en la generación de energía eléctrica a través de celdas de combustible. La principal problemática en el desarrollo de este tipo de energía es la producción del hidrogeno, almacenamiento y las celdas que procesen el mismo para el desarrollo energético. El lento desarrollo de esta energía es debido principalmente a el costo de algunos de sus componentes, principalmente platino y paladio, pero estos metales tiene la desventaja de ser sumamente escasos y por lo tanto caros.

Estudios recientes han dado un giro relacionados con electrocatalizadores, con la obtención de catalizadores libre de metales, mediante la utilización de nanotubos de carbono (NTC) dopados con nitrógeno, logrando actividades electrocatalíticas equiparables con las del platino. Esto abre un nuevo panorama en la utilización de estos catalizadores en las celdas de combustible del tipo membrana de intercambio protónico (PEM).

En el presente trabajo se sintetizara grafeno que será dopado con nitrógeno. La incorporación del nitrógeno puede ocurrir en varias formas posibles, grafitica, piridínica,



pirrolítica, en forma de óxido nítrico. Este dopado involucra un incremento de la reactividad química de los grafenos.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo General**

Sintetizar grafeno dopado con nitrógeno como electrocatalizador para reacciones de reducción de oxígeno (RRO).

### **Objetivos Específicos**

- Sintetizar óxido de grafito por medio del método de oxidación de Hummers Modificado.
- Sintetizar el compuesto óxido de grafito-polipirrol.
- Sintetizar el grafeno dopado con nitrógeno.
- Caracterizar las muestras morfología, cristalografía, área superficial composición química.

## **HIPOTESIS**

La utilización de grafenos nitrogenados obtenidos del métodos de pirolisis y utilizando un precursor de nitrógeno (pirrol) al ser evaluados como electrocatalizadores alcanzaran eficiencias en la actividad electrocatalíticas de la reducción del oxígeno, equiparables a las conseguidas mediante la utilización de platino.

# CAPÍTULO I

## GENERALIDADES

### 1.1.- Situación actual del petróleo

El petróleo, como fuente energética no renovable, ya está dando señales del agotamiento de sus reservas mundiales. A este hecho hay que añadir el preocupante aumento de su demanda. Así pues se estima que su consumo en 10 años se incrementará en 20 millones de barriles diarios, provocando una caída anual del 5 % en su tasa de producción. Esto supone que en 10 años habrá un déficit cercano a los 60 millones de barriles diarios <sup>(1,2)</sup>. Según el ritmo actual de consumo las reservas mundiales conocidas se agotarían en menos de 40.5 años <sup>(3)</sup>, es por ello que los países desarrollados han destinado parte importante de su producto interno en la búsqueda e implementación de nuevas formas de energía renovable.

### 1.2.- Contaminación y medioambiente

La contaminación, tanto en espacios interiores como al aire libre, constituye un grave problema de salud medioambiental que afecta a los países desarrollados y en desarrollo por igual. Las directrices sobre calidad del aire elaboradas por la Organización Mundial de la Salud en 2005 están concebidas para ofrecer una orientación mundial a la hora de reducir las repercusiones sanitarias de la contaminación del aire.

La contaminación atmosférica constituye un riesgo medioambiental para la salud y se estima que causa alrededor de dos millones de muertes prematuras al año en todo el mundo, debido a la emisión de una alta concentración en la atmósfera de gases de efecto invernadero principalmente ozono (O<sub>3</sub>), dióxido de nitrógeno (NO<sub>2</sub>) y dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) generados principalmente de actividades industriales y transporte.

Las Guías de calidad del aire de la Organización Mundial de la Salud constituyen el análisis más consensuado y actualizado sobre los efectos de la contaminación en la salud, y

recogen los parámetros de calidad del aire que se recomiendan para reducir de modo significativo los riesgos sanitarios. Dichas Guías señalan que una reducción de la contaminación por partículas de 20 a 70 microgramos por metro cúbico permite reducir en aproximadamente un 15% las muertes relacionadas con la calidad del aire<sup>(4)</sup>.

En México existen normas oficiales mexicanas que regulan la emisión de contaminantes a la atmosfera por diversas fuentes. Por ejemplo, las normas NOM-042-SEMARNAT-2003 y NOM-044-ECOL-1993 establecen los límites máximos permisibles de emisión de contaminantes para los vehículos nuevos en planta accionados con gasolina y diesel, respectivamente. Las emisiones de los vehículos en circulación también se regulan mediante la NOM-041-ECOL-1999 y NOM-045-ECOL-1996<sup>(5)</sup>.

### 1.3.- Fuentes alternas al petróleo

Existen diversas fuentes de energía que pueden ser utilizadas en lugar de los combustibles fósiles, en la tabla 1.1 se describen cada una de ellas así como los pros y contras.

**Tabla 1.1.- Fuentes alternas al petróleo**

Nombre	Descripción	Pros	Contras
<b>Energía Nuclear</b>	Aprovecha las reacciones nucleares espontáneas o provocadas por el ser humano. La fisión del uranio-235, es la reacción más conocida. Las plantas de energía nuclear suministran el 17% de la electricidad mundial.	Las plantas nucleares pueden generar grandes cantidades de energía, sin emitir gases de efecto invernadero.  No dependen del clima.	Los residuos de las plantas nucleares pueden seguir siendo tóxicos durante siglos y no hay una manera segura de almacenarlos.  El uranio es un recurso no renovable.
<b>Energía Hidroeléctrica</b>	Se obtiene del aprovechamiento de las energías cinética y potencial de la corriente de ríos, saltos de agua o mareas. Suministra el 10% de la	Método altamente eficiente en la generación de electricidad.  No contamina.	Sólo es aconsejable para los países que tienen climas y topografías apropiadas.  Reducción del tamaño de

	electricidad mundial.	Es renovable	los bosques.
<b>Energía Solar</b>	Es la energía obtenida directamente del Sol.	Es gratuita y renovable, no genera emisiones y es silenciosa. Son útiles en zonas remotas de difícil acceso como alternativas a las fuentes convencionales de electricidad.	
<b>Bioenergía</b>	Se produce al quemar biomasa. Suministra más del 90% del total de energía que necesitan Nepal y Malawi, y del 25% al 50% en países altamente industrializados como China, India y Brasil.	Emite muy poco dióxido de carbono. Es superior a los métodos alternativos para eliminar desechos (entierro de basura y quema al aire libre).	Alta inversión de capital y rentabilidad a largo plazo. Muchas veces implica la quema de carbón, proceso que tiene sus propios problemas.
<b>Energía Geotérmica</b>	Proviene del calor emanado del centro de la tierra. Contribuyen al suministro de electricidad en El Salvador, Filipinas, Japón, México, Italia.	Prácticamente libre de contaminación y es renovable. Reduce considerablemente el uso de electricidad.	Cuesta dos o tres veces más que el sistema de calefacción normal. Limitada a zonas con actividad tectónica.
<b>Hidrógeno</b>	Obtenido por la electrolización del agua puede almacenarse y tiene un valor agregado como combustible.	El hidrógeno está en el agua, hay una fuente inmensa de recursos El único producto es vapor de agua.	Difícil transporte y almacenamiento. No es combustible primario, se debe gastar energía para producirlo.

#### 1.4.- Conversión de energía

Desde los inicios de la era industrial, los principios de conversión de energía han tenido mínimos cambios en más de 200 años. El combustible es quemado en máquinas de

combustión interna, en donde la energía química se transforma en energía térmica, esto es, en calor, el cual se convierte en otras formas de energía, tales como energía mecánica o energía eléctrica. Debido al incremento dramático en el uso de energía eléctrica en los últimos dos siglos, se ha intensificado la investigación para convertir energía química en energía eléctrica en forma más eficiente que con la máquina de combustión. El propósito es favorecer la utilización de energías renovables tales como la solar, eólica e hidráulica y por la preocupación por la contaminación ambiental producida por las actividades humanas. Todos estos factores favorecen el desarrollo de las celdas de combustible, que funcionan a base de hidrógeno, las cuales se espera jugarán un papel cada vez más importante en diversos sectores para la obtención de energía eléctrica<sup>(6)</sup>.

### **1.5.- Uso de H<sub>2</sub> como combustible**

En 1839 William Grove demostró que es posible generar corriente eléctrica a partir de una reacción electroquímica entre hidrógeno y oxígeno<sup>(7)</sup>. Este energético tiene la particularidad de ser el elemento más abundante en el planeta.

Si se examina su uso en las celdas de combustible (FC o Fuel Cells), éste puede ser considerado como una fuente renovable de energía.

El hidrógeno puede ser considerado casi inocuo para el medio ambiente, cuando se quema, se convierte en agua, no produce monóxido de carbono, dióxido de carbono, dióxido de azufre o hidrocarburos, ni deja materia particulada.

### **1.6.- Uso de energías limpias**

La implantación de energías limpias, mediante la utilización de celdas de combustible, ha tenido una lenta introducción al mercado cotidiano, aún cuando ya se cuenta con un gran desarrollo de esta tecnología. Este retraso es debido principalmente al costo de algunos de sus componentes, entre ellos el platino, el cual a lo largo de la historia de la catálisis, junto con el paladio han sido los principales catalizadores utilizados, debido a su excelente desempeño en

diferentes síntesis industriales. Pero estos metales tienen la desventaja de ser sumamente escasos y por lo tanto caros<sup>(8)</sup>.

Existen cientos de estudios con el fin de subsanar este problema, algunos de ellos se enfocan en la reducción del porcentaje utilizado, otros buscando nuevos soportes con altas áreas superficiales, tratando de alcanzar la dispersión más óptima. Otros estudios se encaminan en la utilización de metales de transición como son fierro, níquel, tungsteno y cobalto entre otros, Aun cuando se han hecho grandes avances tanto en lo económico como en el incremento de su actividad catalítica, no logrando superar el desempeño del platino<sup>(8)</sup>.

### **1.7.- Celda de combustible**

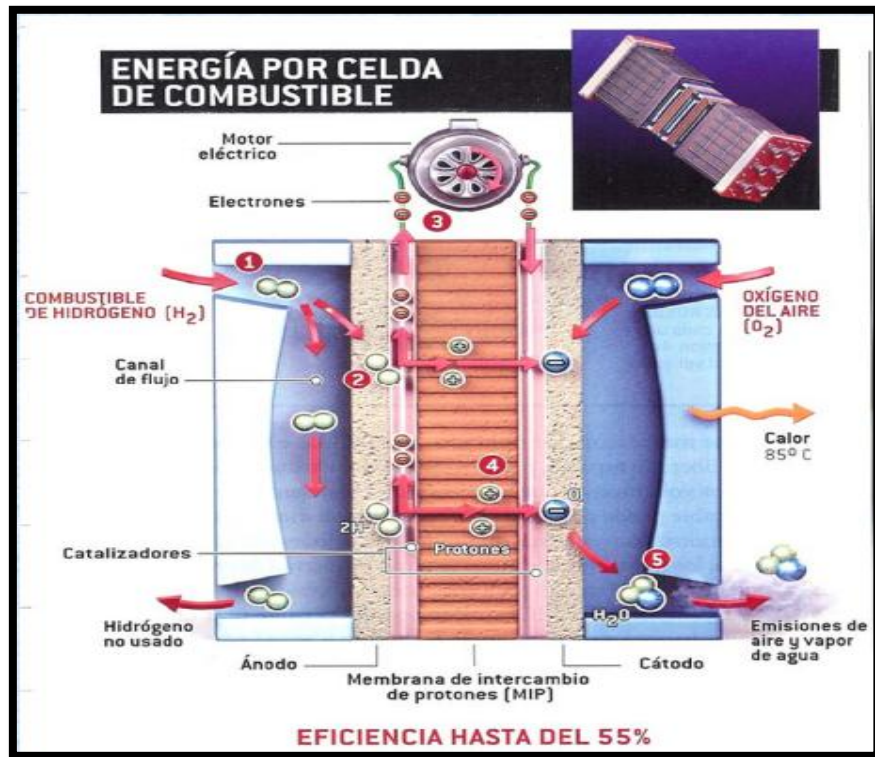
Una pila de combustible, también llamada célula o celda de combustible es un dispositivo electroquímico que transforma de forma directa la energía química en eléctrica. Es similar a una batería<sup>(9)</sup>.

Se diferencia de la batería en que puede tener alimentación continua de los reactivos y en que sus electrodos son catalíticos y relativamente estables.

Parte de unos reactivos, un combustible (generalmente hidrógeno) y de un comburente (en muchos casos oxígeno) para producir agua, electricidad en forma de corriente continua y calor.

Las celdas de combustible están compuestas principalmente por tres componentes:

- Electrodos (ánodo, donde se reduce el  $H_2$  y cátodo, donde reacciona  $H^+$  y  $O_2$ )
- Electrolito (separa los gases, permite el paso de iones  $H^+$  al cátodo y separa los  $e^-$ )
- Placas bipolares (que separan las celdas, “conducen” los gases y evacúan  $H_2O$ )



**Figura 1.1.-** Esquema de una celda de combustible<sup>(9)</sup>.

Las reacciones que tienen lugar en cada uno de los electrodos son:

- *Reacción en el ánodo:*  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
- *Reacción en el cátodo:*  $\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- *Reacción global:*  $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

En el lado del ánodo, el hidrógeno que llega se disocia en protones y electrones. Los protones son conducidos a través de la membrana al cátodo, pero los electrones están forzados a viajar por un circuito externo (produciendo energía) ya que la membrana está aislada eléctricamente. En el catalizador del cátodo, las moléculas del oxígeno reaccionan con los electrones (conducidos a través del circuito externo) y protones para formar el agua. En este caso, el único residuo es vapor de agua o agua líquida.

### 1.7.1.- Tipos de celdas de combustible<sup>(10)</sup>

**Celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC).** Actúa a temperaturas algo bajas (alrededor de 80 °C) y sus ventajas son mayor densidad de potencia y vida útil. Es la tecnología que más se usa en aplicaciones de transporte; por ejemplo, los fabricantes automotrices la utilizan en sus aplicaciones para vehículos ligeros.

**Celda de combustible de metanol directo (DMFC).** Consiste en una pequeña celda tipo PEMFC, la cual funciona con metanol sin reformar; es decir, la fuente del hidrógeno. Es utilizada para aplicaciones portátiles y de microelectrónica (cortadoras de césped, computadoras portátiles, teléfonos celulares).

**Celda de combustible de óxido sólido (SOFC).** Opera a una alta temperatura (arriba de 650 y hasta 1000 °C) y produce vapor, CO<sub>2</sub> y electricidad. No requiere metales preciosos para el catalizador, ni del proceso de reformación (obtención de H<sub>2</sub> a partir de hidrocarburos ligeros). Puede utilizarse en escalas grande y pequeña, en sistemas de alta potencia, incluyendo estaciones de generación de energía eléctrica para edificios o conjuntos habitacionales.

**Celda de combustible alcalina (AFC).** Es uno de los diseños más viejos: se usaba desde 1960 en los Estados Unidos, en programas espaciales. Su costo es muy alto y requiere hidrógeno y oxígeno puros comprimidos, por lo cual es muy poco comercial. Trabaja a temperaturas entre 150 y 200 °C. Tiene alrededor de 70% de eficiencia.

**Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC).** Se puede aplicar en pequeños sistemas de potencia o estacionarios. Trabaja a temperaturas medias (de 150 a 250 °C) por eso no es recomendable su uso en automóviles. Requiere de un reformador externo y soporta hasta 1.5% de concentración de monóxido de carbono (CO) en el cátodo.

**Celda de combustible de carbonatos fundidos (MCFC).** Es la más adecuada para grandes sistemas de potencia. Actúa a temperaturas aproximadas a 650 °C; tanto su



construcción como su operación son más económicas, ya que usa níquel como catalizador, y como combustible, hidrocarburos.

## **1.8.- El Carbono**

El carbono es quizá el elemento más importante e intrigante de la tabla periódica. Es un elemento ubicuo desde el sistema solar, hasta la estructura y función de los seres vivos. Presenta propiedades únicas, entre ellas, la capacidad de catenación, la cual le permite formar largas cadenas de átomos y, aquella de enlazamiento múltiple, que lo faculta para la formación de dobles y triples enlaces consigo mismo y con otros elementos<sup>(11)</sup>.

A partir de estas propiedades es posible construir una amplia variedad de compuestos, anillos y complicadas redes, que en conjunto con los puentes de hidrógeno, constituyen la base de la vida, al menos de la forma en la que la conocemos.

Además de poseer una química mucho más extensa que el resto de los elementos de la tabla periódica, el carbón tiene la capacidad de combinar sus átomos en diversos arreglos cristalinos o alótropos. Aunque esta propiedad no es exclusiva de este elemento, el carbono si representa una singularidad en cuanto al número y variedad de sus formas alotrópicas<sup>(12)</sup>.

Para entender la formación de los alótropos del carbono y su disparidad en comportamiento y propiedades, es necesario considerar la configuración atómica de dicho elemento y la manera en la cual éste se enlaza a otros átomos de carbono.

### **1.8.1.- La estructura del átomo de carbono**

El carbono es el primer elemento en la serie IV-A de la tabla periódica. Posee 6 electrones que se distribuyen en orbitales atómicos de acuerdo en la siguiente configuración:  $(1s)^2(2s)^2(2p_x)^1(2p_y)^1(2p_z)$ . Los electrones localizados en la capa más externa del átomo son los que se encuentran disponibles para intervenir en la formación de enlaces. Estos electrones son llamados electrones de valencia. En este caso. Los electrones de valencia son los dos electrones desapareados del orbital  $2p$  y dan lugar al carbono divalente aunque en la forma de un intermediario altamente inestable. Sin embargo, la mayoría de los compuestos formados

por el carbono y sus alótropos son tetravalentes lo cual se explica por la promoción de un electrón del orbital  $2s$  al orbital vacío  $2p_z$  generando cuatro electrones desapareados disponibles para enlazarse. La promoción de un electrón del orbital  $2s$  al orbital  $2p$  aclara la tetravalencia del carbono y permite observar que los orbitales pueden interactuar para formar orbitales nuevos dando origen al concepto de hibridación. La hibridación es la mezcla de los orbitales atómicos en un átomo para generar un conjunto de orbitales híbridos<sup>(13)</sup>. Dependiendo de la cantidad de orbitales involucrados en el proceso de mezcla son posibles tres tipos de hibridación en el carbono las cuales trataremos a continuación.

#### **1.8.1.1.- Hibridación $sp^3$ del carbono**

La hibridación denominada  $sp^3$  o tetragonal surge de la mezcla de un orbital  $s$  con tres orbitales  $p$  que originan cuatro orbitales híbridos equivalentes. Estos orbitales híbridos se orientan tan alejados como es posible ubicándose en los vértices de un tetraedro regular con ángulos de enlace de  $109.5^\circ$ . Los cuatro enlaces formados son enlaces covalentes sigma ( $\sigma$ ) que tienen por función conferir estabilidad estructural a la molécula.

#### **1.8.1.2.- Hibridación $sp^2$ del carbono**

En la hibridación  $sp^2$  del carbono se generan tres orbitales híbridos equivalentes provenientes de la mezcla de un orbital  $s$  con dos orbitales  $p$ . Estos tres enlaces híbridos  $\sigma$  se orientan en una geometría trigonal plana y el ángulo de enlace entre ellos es de  $120^\circ$ .

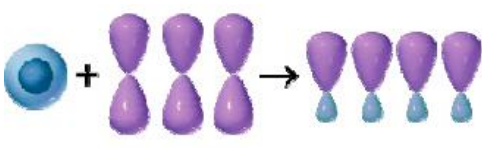

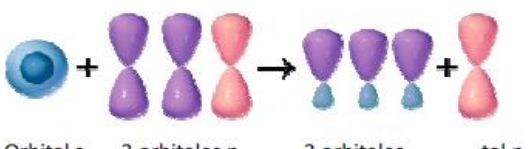
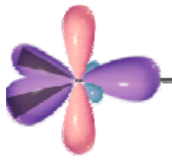
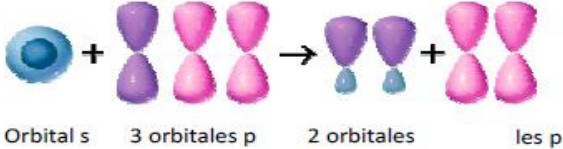

En este caso el orbital  $2p_z$  permanece sin hibridar; se sitúa de forma perpendicular al plano integrado por los orbitales hibridados  $\sigma$  y su electrón se encuentra disponible para la formación de un enlace pi ( $\pi$ ) con otros átomos.

#### **1.8.1.3.- Hibridación $sp$ del carbono**

En la hibridación  $sp$  o lineal dos orbitales híbridos son generados por la combinación de un orbital  $s$  con un orbital  $p$ . Ambos orbitales híbridos forman un ángulo de  $180^\circ$  y en consecuencia la geometría molecular es lineal. En este proceso los orbitales  $2p_y$  y  $2p_z$  no participan en la hibridación y sus electrones se encuentran débilmente ligados y disponibles para la formación de enlaces  $\pi$ .

Como puede ser observado en la tabla 1.2 la forma en que se dispone los átomos de carbono en el espacio está íntimamente ligado con el tipo de hibridación que se haya producido en sus orbitales y por ello este átomo posee una amplia variedad de formas alotrópicas con características y propiedades muy variadas.

**Tabla 1.2.-** Hibridación de orbitales en el átomo de carbono<sup>(13)</sup>.

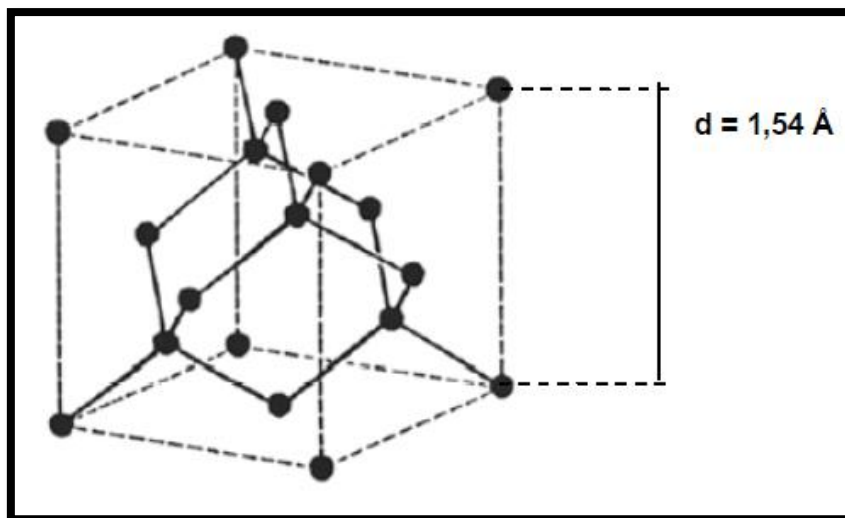
Configuración electrónica	Proceso de hibridación	Geometría										
Estado fundamental												
$C$ <table style="display: inline-table; border-collapse: collapse; margin-left: 10px;"> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑↓</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑↓</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;"> </td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; font-size: small;">1s</td> <td style="text-align: center; font-size: small;">2s</td> <td style="text-align: center; font-size: small;">2p<sub>x</sub></td> <td style="text-align: center; font-size: small;">2p<sub>y</sub></td> <td style="text-align: center; font-size: small;">2p<sub>z</sub></td> </tr> </table>	↑↓	↑↓	↑	↑		1s	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>		
↑↓	↑↓	↑	↑									
1s	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>								
Estado excitado												
$C^*$ <table style="display: inline-table; border-collapse: collapse; margin-left: 10px;"> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑↓</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; font-size: small;">1s</td> <td style="text-align: center; font-size: small;">2s</td> <td style="text-align: center; font-size: small;">2p<sub>x</sub></td> <td style="text-align: center; font-size: small;">2p<sub>y</sub></td> <td style="text-align: center; font-size: small;">2p<sub>z</sub></td> </tr> </table>	↑↓	↑	↑	↑	↑	1s	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>		
↑↓	↑	↑	↑	↑								
1s	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>								
Hibridación sp <sup>3</sup>												
$C^*$ <table style="display: inline-table; border-collapse: collapse; margin-left: 10px;"> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑↓</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; font-size: small;">1s</td> <td style="text-align: center; font-size: small;">sp<sup>3</sup></td> <td style="text-align: center; font-size: small;">sp<sup>3</sup></td> <td style="text-align: center; font-size: small;">sp<sup>3</sup></td> <td style="text-align: center; font-size: small;">sp<sup>3</sup></td> </tr> </table>	↑↓	↑	↑	↑	↑	1s	sp <sup>3</sup>	sp <sup>3</sup>	sp <sup>3</sup>	sp <sup>3</sup>	 <p style="text-align: center; font-size: small;">Orbital s      3 orbitales p</p>	 <p style="text-align: center; font-size: small;">geometría tetraédrica</p>
↑↓	↑	↑	↑	↑								
1s	sp <sup>3</sup>	sp <sup>3</sup>	sp <sup>3</sup>	sp <sup>3</sup>								
Hibridación sp <sup>2</sup>												
$C^*$ <table style="display: inline-table; border-collapse: collapse; margin-left: 10px;"> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑↓</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; font-size: small;">1s</td> <td style="text-align: center; font-size: small;">sp<sup>2</sup></td> <td style="text-align: center; font-size: small;">sp<sup>2</sup></td> <td style="text-align: center; font-size: small;">sp<sup>2</sup></td> <td style="text-align: center; font-size: small;">p</td> </tr> </table>	↑↓	↑	↑	↑	↑	1s	sp <sup>2</sup>	sp <sup>2</sup>	sp <sup>2</sup>	p	 <p style="text-align: center; font-size: small;">Orbital s      3 orbitales p      3 orbitales sp<sup>2</sup>      tal p rado</p>	 <p style="text-align: center; font-size: small;">geometría trigonal plana</p>
↑↓	↑	↑	↑	↑								
1s	sp <sup>2</sup>	sp <sup>2</sup>	sp <sup>2</sup>	p								
Hibridación sp												
$C^*$ <table style="display: inline-table; border-collapse: collapse; margin-left: 10px;"> <tr> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑↓</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑</td> <td style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">↑</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; font-size: small;">1s</td> <td style="text-align: center; font-size: small;">sp</td> <td style="text-align: center; font-size: small;">sp</td> <td style="text-align: center; font-size: small;">p</td> <td style="text-align: center; font-size: small;">p</td> </tr> </table>	↑↓	↑	↑	↑	↑	1s	sp	sp	p	p	 <p style="text-align: center; font-size: small;">Orbital s      3 orbitales p      2 orbitales sp      les p dos</p>	 <p style="text-align: center; font-size: small;">geometría lineal</p>
↑↓	↑	↑	↑	↑								
1s	sp	sp	p	p								

### 1.8.3.- Formas alotrópicas del carbono

Los sólidos del carbono pueden ser clasificados en tres grandes categorías<sup>(12)</sup>:

- Estructuras con hibridación  $sp^3$  que incluyen al diamante y la lonsdaleita.
- Estructuras con hibridación  $sp^2$  que incluyen grafito y grafeno, entre otros.
- Estructuras con hibridación  $sp$  o mezclas de hibridación como los carbinos y los fullerenos.

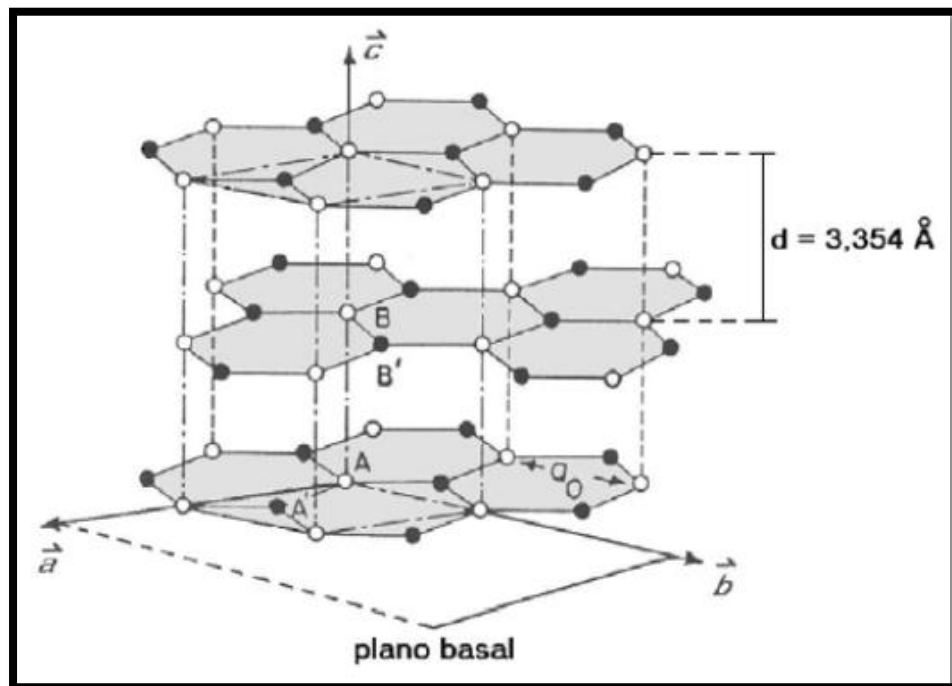
El diamante está formado por átomos de carbono con una hibridación  $sp^3$  donde cada átomo está unido a otros en una disposición tetraédrica que confirma una red tridimensional. Esta red tridimensional de enlaces covalentes es la que proporciona al diamante las propiedades de alta dureza, excelente conductividad térmica, comportamiento eléctrico aislante, transparencia óptica y elevados puntos de fusión.



**Figura 1.2.-** Estructura del diamante<sup>(12)</sup>.

La estructura del grafito es enteramente diferente a la del diamante. Presenta una hibridación  $sp^2$  lo que ocasiona que sus orbitales se encuentren distribuidos en una geometría trigonal plana, con ángulos de  $120^\circ$  entre sí. Cada átomo se encuentra unido covalentemente a otros tres átomos de carbono en una malla de distribución hexagonal. Dichas mallas se

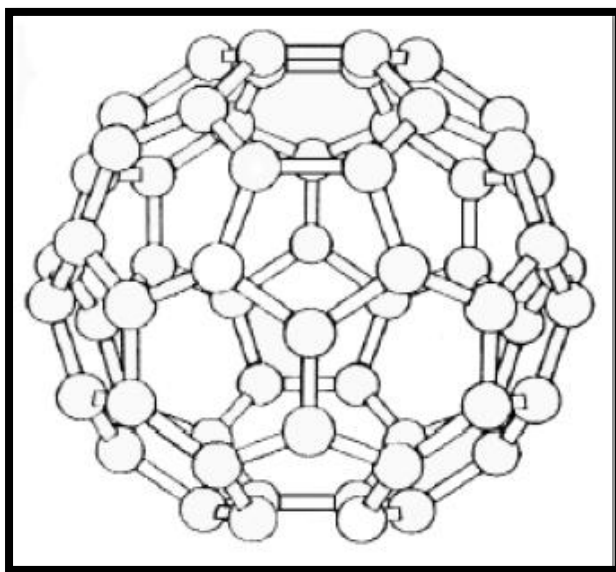
encuentran unidas por enlaces débiles de tipo Van der Waals y, en consecuencia, el grafito presenta una elevada anisotropía, por lo que algunas de sus propiedades varían considerablemente dependiendo de la dirección en la que se midan. En el plano, el grafito es un buen conductor eléctrico y térmico no así en la dirección normal a la superficie por la separación de capas relativamente elevada. Mecánicamente sus planos pueden deslizarse fácilmente unos sobre otros, pero en la dirección perpendicular presenta elevada dureza. Químicamente es un material inerte.



**Figura 1.3.-** Estructura del grafito<sup>(12)</sup>.

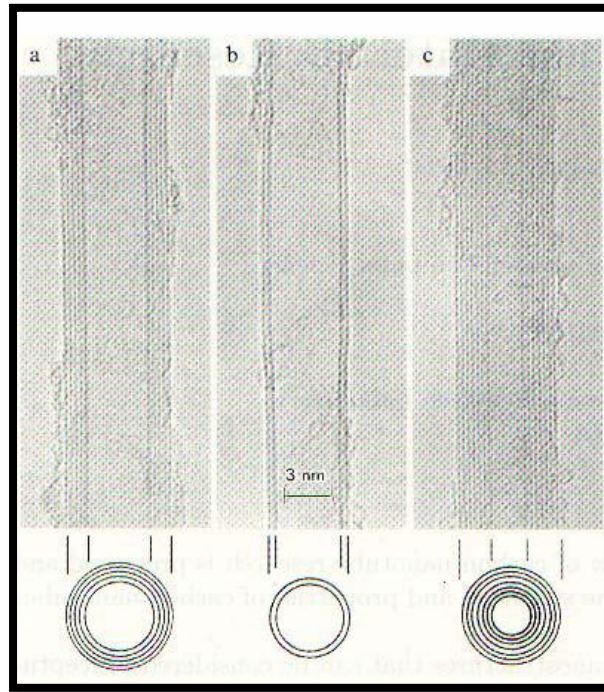
En las últimas tres décadas se ha ido descubriendo toda una nueva serie de alótropos del carbono que, aunque predichas teóricamente, no había entonces prueba alguna de su existencia. El primer elemento de esta serie lo constituye el fullereno. Los fullerenos fueron descubiertos en 1985 al estudiar la naturaleza del carbono en el espacio interestelar por Smalley y Kroto<sup>(14)</sup>. Consta de una familia de estructuras donde los átomos de carbono se organizan en conformaciones geodésicas consistentes de una red de anillos de cinco y seis

miembros que permite que dicha estructura se cierre en forma de esfera. Su hibridación es parcialmente de tipo  $sp^3$  y  $sp^2$  dependiendo del número de átomos que lo constituyan, aunque, esencialmente, es considerada  $sp^2$ . Presentan alta lubricidad y reactividad química.



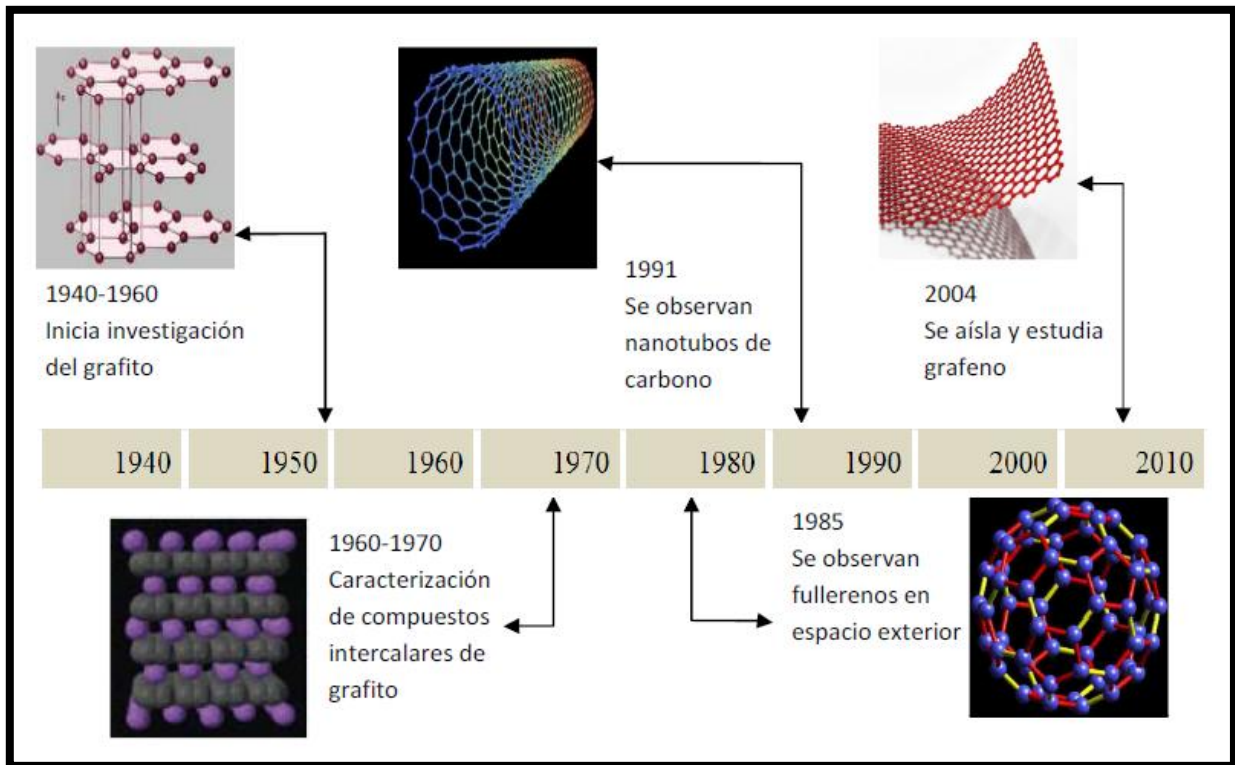
**Figura 1.4.-** Estructura del Fulleren  $C_{60}$ <sup>(14)</sup>.

En 1991 S. Ijima descubrió los nanotubos cuando estudiaba el depósito obtenido por una descarga eléctrica de grafito. Los nanotubos de carbono pueden considerarse como el resultado del enrollamiento de un plano atómico de grafito<sup>(15)</sup>. Este plano puede ser simple o múltiple lo que da lugar a nanotubos de pared sencilla o multipared. Los nanotubos se comportan como conductores eléctricos, semiconductores o aislantes dependiendo de la manera en que se enrollan respecto a la dirección de un eje específico en el plano grafitico. Dicha propiedad se conoce como quiralidad<sup>(14)</sup>. Su hibridación  $sp^2$  les provee elevada resistencia (10 veces mayor que la del acero), baja densidad, gran flexibilidad, dureza y excelente conductividad térmica.



**Figura 1.5.-** Imágenes de TEM de nanotubos coaxiales de paredes múltiples reportados por S. Iijima. Nanotubos de: a)  $N=5$ ,  $d_o=67 \text{ \AA}$ ; b)  $N=2$ ,  $d_o=55 \text{ \AA}$ ; c)  $N=7$ ,  $d_i=23 \text{ \AA}$ ,  $d_o=65 \text{ \AA}$ <sup>(15)</sup>.

Finalmente, en 2004 un grupo de científicos encabezados por Andre Geim y Kostya Novoselov lograron aislar e identificar láminas individuales del alótropo de carbono teóricamente mejor estudiado: el grafeno. Partiendo de un cristal de grafito, emplearon una técnica denominada exfoliación micromecánica (micromechanical cleavage) que se fundamenta en la debilidad de los enlaces de tipo van der Waals con los que interaccionan las láminas de grafeno que conforma el grafito y que consiste en la exfoliación repetida de la pieza de cristal gráfitico empleando una cinta adhesiva.



**Figura 1.6.-** Línea de tiempo de la investigación en alotrópos de carbono<sup>(16)</sup>.

## 1.9.- Grafeno

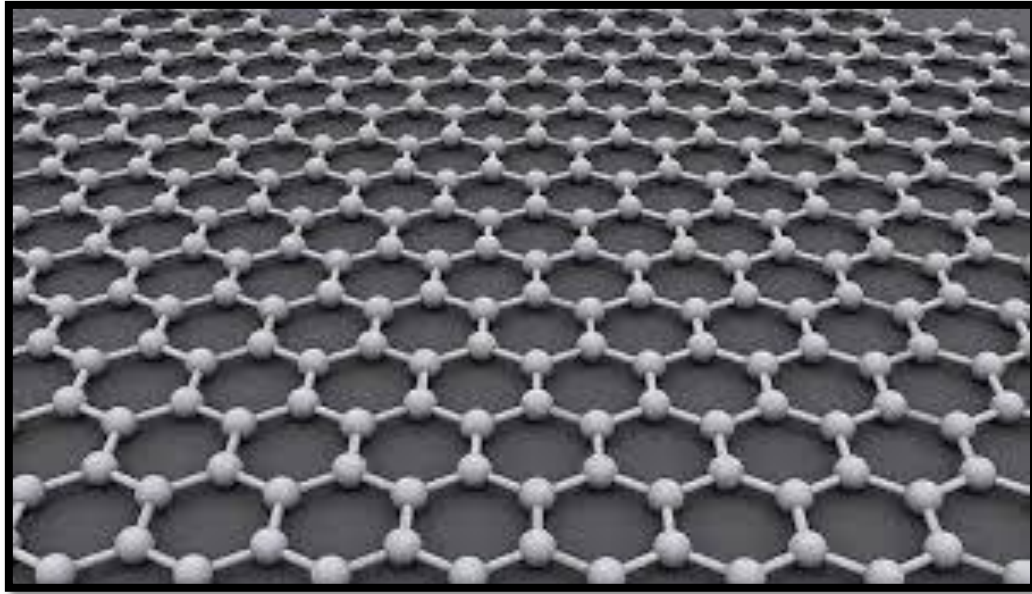
Los grafenos son estructuras laminares, alotrópos del carbono y están constituidos por átomos de carbono densamente empaquetados en una red cristalina en forma de panal, cuentan con varios átomos de grosor, sus enlaces son del tipo covalente que se forman a partir de la superposición de los enlaces de carbono con hibridación  $sp^2$ <sup>(16)</sup> (figura 1.7).

Con excepción del diamante, el grafeno puede visualizarse como el bloque constructor a partir del cual se forman todos los demás alotrópos; este plano bidimensional puede ser envuelto a manera de forro de un balón proporcionando fullerenos; enrollado cilíndricamente para formar nanotubos o superpuesto tridimensionalmente para producir grafito.

La estabilidad en su estructura laminar, el arreglo hexagonal casi libre de defectos o impurezas y las interacciones de los electrones desplazándose a través de esta planicie



bidimensional se han visto reflejadas en un conjunto de propiedades, sobre todo electrónicas, que hacen del grafeno un material único.



**Figura 1.7.-** Representación de la estructura bidimensional del grafeno<sup>(16)</sup>.

Entre sus propiedades de mayor impacto y aplicación están su alta conductividad térmica y eléctrica, soportar radiación ionizante, ligereza etc. Entre sus aplicaciones más prometedoras están en la fabricación de transistores de nueva generación y pantallas táctiles y flexibles.

El grafeno es una estructura nanométrica bidimensional, de átomos de carbono fuertemente cohesionados en una superficie uniforme, ligeramente plana, con ondulaciones, de un átomo de espesor con apariencia a una capa de panal de abejas por su configuración atómica hexagonal. De esta configuración o arreglo peculiar se desprenden propiedades electrónicas, mecánicas y químicas excepcionales<sup>(17)</sup>.

### 1.9.1.- Propiedades del grafeno

El grafeno es un material formado por capas, que comprende desde 1 hasta 10 capas superpuestas. Sus propiedades están en función de su dimensionalidad. El grafeno puede ser clasificado en tres tipos: monocapa, bicapa y aquel que se encuentra en el rango de 3 a 10 capas. Siendo el grafeno una forma alotrópica del carbono (el carbono por ser un elemento no metálico, es mal conductor de la electricidad) presenta, sin embargo, propiedades que corresponden a los metales, comportándose como un semiconductor superficial<sup>(17)</sup>.

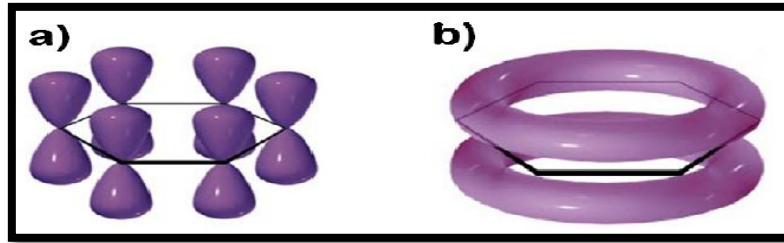
**Tabla 1.3.-** Comparativo de propiedades físicas entre el grafeno y nanotubos de carbono<sup>(18)</sup>.

Propiedad	Grafeno	Nanotubos de carbono
Resistencia a la fractura (GPa)	≈ 124 (Módulo: ≈1100 GPa)	45
Densidad (gr/cm <sup>3</sup> )	>1	1.33
Conductividad térmica (Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	≈5000	3000
Conductividad eléctrica (Scm <sup>-1</sup> )	10 <sup>6</sup>	5000
Movilidad de carga (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	200000	100000
Área específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	2630	400

#### 1.9.1.1.- Propiedades electrónicas del grafeno

El grafeno puede delinearse como una superficie plana compuesta de un arreglo hexagonal de átomos de carbono con una hibridación del tipo  $sp^2$ ; este tipo de hibridación dirige a una estructura trigonal plana en el que cada átomo de carbono forma un enlace covalente  $\sigma$  con otros tres átomos vecinos separados a 1.42 Å. El orbital  $2p_z$  remanente puede visualizarse como un par de lóbulos orientados perpendicularmente hacia el plano lo que origina un solapamiento lateral entre éstos dando lugar a un estado electrónico no localizado denominado sistema  $\pi$  (figura 1.8a). El electrón que se encuentra en estos orbitales está débilmente ligado, permitiendo saltar de orbital a orbital tomando la forma de una distribución electrónica continua por arriba y por abajo del plano del grafeno (figura 1.8b). La gran

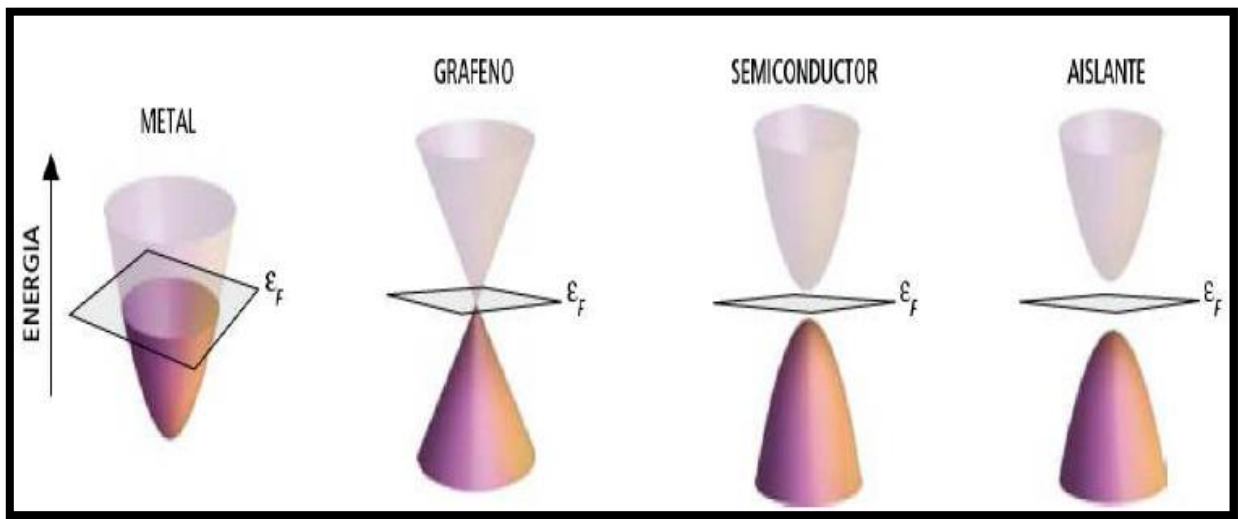
movilidad de los electrones  $\pi$  deslocalizados en las direcciones paralelas al plano es lo que determina las propiedades electrónicas de este material<sup>(19, 20)</sup>.



**Figura 1.8.-** Electrones deslocalizados del grafeno<sup>(20)</sup>

Las propiedades eléctricas de un material sólido dependen en detalle de su estructura de bandas, es decir, el arreglo de las bandas electrónicas más externas y de la forma en la cual éstas son ocupadas con electrones<sup>(21)</sup>. Con base en lo anterior, existen tres clases principales de estructuras de bandas en los sólidos: la estructura correspondiente a los materiales metálicos, a los aislantes y a los semiconductores. En la figura 1.9 se representan las estructuras de bandas de los materiales sólidos arriba puntualizados. La forma lila representa la banda de conducción y la forma morada la banda de valencia. En estos materiales metálicos la banda de conducción y la de valencia se solapan. En los aislantes aparece una banda prohibida que dificulta el libre desplazamiento de los electrones de una banda a otra. La estructura de bandas en los semiconductores es la misma que en los aislantes con la excepción de que la brecha energética es relativamente angosta<sup>(22)</sup>.

El grafeno presenta un comportamiento poco convencional. Definido como un semiconductor con banda prohibida cero al igual que lo metales. En cuanto a los materiales semiconductores, comparte con ellos ambos tipos de transportadores de carga: electrones y huecos. Este material híbrido entre metal y semiconductor debe muchas de sus propiedades a esta estructura electrónica de bandas<sup>(23)</sup>. El grafeno presenta una forma de banda poco convencional que le confiere propiedades electrónicas que le permiten situarse entre los metales y los semiconductores<sup>(22)</sup>.



**Figura 1.9.-** Estructura de bandas electrónicas para metales, semiconductores, aislantes y grafeno<sup>(22)</sup>.

### 1.9.2.- Aplicaciones del grafeno

El grafeno presenta una diversidad de propiedades excepcionales que le permiten abrir nuevas expectativas en el campo de la ciencia aplicada.

Debido a que las muestras de grafeno presentan una elevada movilidad electrónica a temperatura ambiente y una muy baja densidad de defectos en su estructura cristalina el grafeno ha sido integrado en dispositivos sensores de gases. Las ventajas que estos sensores presentan son elevada sensibilidad, tiempo de respuesta rápido y bajo consumo de energía<sup>(24)</sup>.

Otra aplicación del grafeno consiste en utilizarlo como biosensor aprovechando su elevada área superficial y la excelente conductividad eléctrica que presenta. Estas características permiten que actúe como un alambre electrónico que facilita la unión entre el centro activo de una enzima o proteína y la superficie de un electrodo, mejorando la rapidez de transferencia electrónica, por lo tanto, aumentando la detección selectiva de biomoléculas<sup>(25)</sup>.

La fiabilidad y la rapidez de los dispositivos optoelectrónicos dependen de la temperatura, por tanto, es necesario contar con materiales con conductividades térmicas muy elevadas para disipar eficientemente el calor generado en esos dispositivos. El grafeno dispone de una conductividad térmica muy elevada que lo hace un conductor de mejor calidad comparado con el silicio y esta característica permita perfilar aplicaciones en transistores o circuitos que trabajen de manera más rápida y en componentes más pequeños<sup>(26, 27)</sup>.

### **1.9.3.- Métodos de obtención de grafeno**

El grafeno en estado libre fue obtenido por vez primera en 2004 mediante exfoliación micromecánica, esta técnica consiste en someter la superficie limpia, nueva, tersa, de un cristal de grafito, a un raspado fino mediante el empleo de cualquier objeto de superficie sólida o al descascaramiento repetido utilizando una cinta adhesiva hasta que las hojuelas más delgadas son extraídas. La mayoría de las hojuelas extraídas son tridimensionales, es decir, son grafito; sin embargo entre ellas se localizan también bidimensionales (grafeno)<sup>(28)</sup>. Aunque este procedimiento provee grandes cristallitos de grafeno (hasta de 100  $\mu\text{m}$ ) de alta calidad, el rendimiento es extremadamente bajo, y al ser un proceso manual, la obtención e identificación de material es considerablemente laboriosa. Por esta razón, en la actualidad se están desarrollando y perfeccionando otros métodos que permiten obtener rendimientos redituables de grafeno. Estos métodos, a grandes rasgos, pueden clasificarse en dos grandes aproximaciones: de arriba hacia el fondo (top-down) y del fondo hacia arriba (bottom-up).

Aproximación top-down. Este método de fabricación de nanoestructuras parte de un material en bulto e involucra la remoción o reformación de átomos para crear la estructura deseada a escala nanométrica<sup>(29)</sup>. Aunque es más sencilla que la aproximación bottom-up, la principal desventaja es la imperfección de la superficie de la estructura. Estas imperfecciones generadas durante el proceso podrían tener un impacto significativo en las propiedades físicas y en la química de superficie.

Aproximación bottom-up. En este proceso, átomos, moléculas e incluso nanopartículas en sí mismas pueden ser usadas como bloques constructores para la creación de nanoestructuras complejas. Alterando el tamaño de los bloques y controlando su organización

y ensamble, dicha aproximación ofrece una mayor oportunidad de obtener estructuras con menos defectos, con composición química más homogénea y con mayor orden. El proceso es altamente controlado e involucra síntesis química compleja<sup>(30)</sup>.

Aplicando este criterio, la aproximación bottom-up para la producción del grafeno permite sintetizarlo por una amplia variedad de métodos entre los que se encuentran la deposición química de vapor (CVD), arco descarga, crecimiento epitaxial sobre carburo de silicio, cobre y níquel. La naturaleza de las hojas obtenidas por esta aproximación es de alta calidad; sin embargo, los rendimientos son muy bajos y los costos de producción elevados<sup>(31)</sup>.

En el proceso top-down hojas de grafeno u hojas de grafeno modificado son producidas por separación o exfoliación de grafito o derivados de grafito. Dado que el grafito es relativamente económico y se encuentra disponible en grandes cantidades, este proceso ha recibido la mayor atención con respecto a la producción en gran escala del grafeno<sup>(32)</sup>. La producción de grafeno por exfoliación directa de grafito comprende la exfoliación micromecánica, funcionalización electroquímica asistida con líquidos iónicos y la disolución en superácidos, sin embargo la naturaleza peligrosa de los químicos empleados, el costo de su remoción y el desafío que conlleva la separación de las hojas exfoliadas ha impulsado a que la investigación se enfoque ahora en la producción de grafeno a partir de derivados de grafito, especialmente óxido de grafito.

### **1.9.3.1.- Grafeno obtenido a partir de grafito oxidado**

La producción de grafeno a partir de la exfoliación y reducción de óxido de grafito, es al momento, el método que resulta más factible para su producción a gran escala. Dispersiones coloidales estables de cantidades considerables de material y su bajo costo son algunas de las razones que sustentan este método de síntesis.

El óxido de grafito fue preparado por primera vez en 1859 por Brodie. En la formación de este derivado el grafito es sometido a reacción con agentes oxidantes fuertes como clorato de potasio ( $\text{KClO}_3$ ) en medio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ ). Modificaciones futuras a este método fueron hechas por W.S. Hummers y R.E. Offerman<sup>(33)</sup> en 1957, quienes lo sintetizaron en tiempos más cortos y de manera más segura. Tras el proceso oxidativo se obtiene un material

que posee una estructura laminar semejante al grafito, sin embargo los planos basales que constituyen dicha estructura son hojas de óxido de grafeno que se encuentran ampliamente adornadas con funcionalidades ricas en oxígeno<sup>(34,35)</sup>. La presencia de estos grupos funcionales vuelve a las hojas altamente hidrofílicas y provoca que las interacciones van der Waals entre láminas se debiliten permitiendo la introducción de moléculas de agua en las galerías intercapa. El aumento en la distancia entre láminas y su hidrofiliidad permite que el óxido de grafito sea fácilmente exfoliado en agua y en diversos solventes orgánicos polares mediante la aplicación de energía externa tal como la vibración ultrasónica<sup>(36,37)</sup>. Las dispersiones coloidales obtenidas de esa manera están constituidas por hojas sencillas de óxido de grafeno, comúnmente etiquetadas como GO (graphene-oxide, en inglés) estabilizadas por la repulsión electrostática proveniente de la carga negativa que adquieren en dispersión debido a la ionización de los grupos hidroxilos y carboxilos localizados entre los planos y en sus bordes<sup>(38)</sup>.

### **1.10.- Dopamiento de grafeno con nitrógeno**

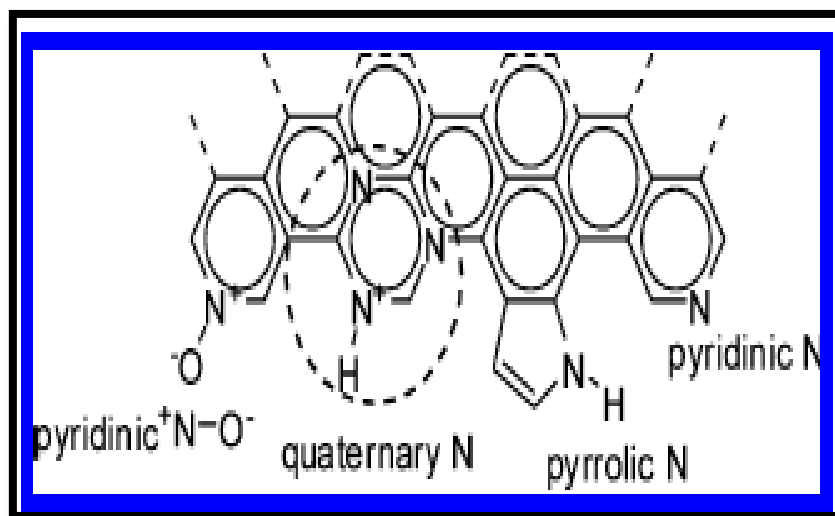
Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono, se ha despertado un gran interés por la sustitución de átomos de carbono por otros elementos. Se han preparado y caracterizado nanotubos de carbono dopados con metales. El dopado de estas estructuras carbonosas es un método eficaz para modificar sus propiedades electrónicas y superficiales<sup>(39, 40)</sup>. El dopado de los grafenos con nitrógeno afecta a la conductividad, polaridad, basicidad, y carácter hidrofílico de las nanoestructuras de carbono<sup>(41)</sup>, modificando entre si sus propiedades catalíticas y de adsorción.

Existen dos rutas principales para la incorporación de nitrógeno en las nanoestructuras de carbono. Por un lado, la modificación post-síntesis, que implica la incorporación de moléculas nitrogenadas a las estructuras de carbono ya sintetizadas<sup>(42,43,44)</sup>. Este método tiene como inconveniente el elevado número de etapas necesarias para obtener el material final, ya que tras la síntesis de la estructura de carbono suele ser necesaria una etapa de oxidación para finalmente anclar los grupos nitrogenados. Por otro lado, la incorporación de nitrógeno directamente durante la síntesis<sup>(44)</sup> se presenta como un proceso en un solo paso. Las técnicas de pulsos por láser, descarga por arco eléctrico o CVD, descritas anteriormente, son las más

utilizadas en este caso. En cualquiera de los casos, la incorporación de grandes cantidades de nitrógeno en las láminas de grafeno sigue siendo uno de los mayores retos en este campo.

La introducción de nitrógeno en las láminas de grafeno modifica el entorno electrónico del material, a causa de los cinco electrones de valencia del nitrógeno frente a los cuatro del carbono. El nitrógeno puede incorporarse de diferente manera en la red gráfica, dando lugar a diferentes funcionalidades que a su vez proporcionan propiedades diferentes al material. Las funcionalidades de nitrógeno comúnmente descritas en bibliografía se esquematizan en la figura 1.10

Cuando el grafeno es dopado con nitrógeno usualmente tiene tres formas de enlazarse en el enrejado de carbón, estas incluyen el nitrógeno cuaternario (o N gráfico), piridínico y pirrolítico<sup>(45)</sup>



**Figura 1.10.-** Representación esquemática de las diferentes funcionalidades de nitrógeno<sup>(44)</sup>.

Específicamente el nitrógeno piridínico hace referencia al nitrógeno enlazado con dos carbonos en los bordes o en los defectos del grafeno y contribuye con un electrón  $p$  en el sistema  $\pi$ . El nitrógeno pirrolítico se refiere a los átomos de nitrógeno que contribuye con dos



electrones  $p$  al sistema  $\pi$ . El nitrógeno cuaternario o grafitico hace referencia a los átomos de nitrógeno que son sustituidos en los átomos de nitrógeno en el anillo hexagonal <sup>(46)</sup>.

### **1.10.1.- Comportamiento metálico de los grafenos al ser dopados con nitrógeno**

La participación del nitrógeno contenido en los materiales nanoestructurados de carbono modificados durante las reacciones electroquímicas en catalizadores para celdas de combustible aun no se conoce completamente. Se plantea que, dependiendo del método de síntesis y del material carbonoso, la actividad electrocatalítica puede ser atribuida a los sitios de nitrógeno piridínico <sup>(46,47)</sup> (un átomo de nitrógeno enlazado con dos átomos de carbono) o al nitrógeno cuaternario <sup>(47)</sup>, presentes en la estructura del carbono. También es posible que los átomos de nitrógeno incrementen la interacción con los átomos de oxígeno mediante su función de donar electrones. En una revisión realizada por Y. Shao *et al.* (2010) se concluye que a pesar de que existen diversos estudios correspondientes al efecto que produce dopar materiales carbonosos con N, aún no existe entendimiento claro de la naturaleza del incremento de actividad catalítica en este tipo de materiales <sup>(48)</sup>.

Los catalizadores libres de metales dopados con nitrógeno han sido reportados para evaluar las reacciones de reducción de oxígeno indicando su potencial como catalizador para celdas de combustible. Sin embargo la naturaleza del centro catalítico no ha sido claramente comprendida. El grado y el tipo de dopamiento con nitrógeno puede ser modificado dependiendo de la temperatura de síntesis y del tipo de precursor de nitrógeno. La actividad electrocatalítica depende del nitrógeno grafitico contenido en el grafeno el cual determina la densidad de corriente límite, mientras que el nitrógeno piridínico promueve la aparición de la RRO.

Liangti Qu y col. <sup>(49)</sup> sintetizaron grafeno dopado con nitrógeno utilizando la técnica de deposición química de vapor, utilizando metano en presencia de amoníaco. Los resultados demostraron que este electrocatalizador actúo como un electrodo libre de metales con mucha mejor actividad electrocatalítica además de una gran estabilidad térmica. Los materiales fueron caracterizados por SEM, Raman, AFM y XPS.

Linfei Lai y col.<sup>(50)</sup> sintetizaron grafeno dopado con nitrógeno por la técnica de pirólisis utilizando anilina como fuente de nitrógeno formando un compuesto con el óxido de grafeno. El efecto de la temperatura de pirólisis y del comportamiento del precursor de nitrógeno fueron estudiados y se observó que dependiendo del tipo de enlace del átomo de nitrógeno en el grafeno tendría un efecto sobre la selectividad y la actividad catalítica para las reacciones de reducción de oxígeno.

Ruitao Lu y col.<sup>(51)</sup> sintetizaron grafeno dopado con nitrógeno por la técnica de deposición química de vapor utilizando amoníaco y metano como precursores y depositándose en placas de cobre. Demostró que la incorporación de nitrógeno a la estructura del grafeno las propiedades fisicoquímicas pudieron ser altamente alteradas significativamente dependiendo de la configuración del dopaje dentro de la estructura.

Zuoqiang Dai y col.<sup>(52)</sup> sintetizaron grafeno dopado con nitrógeno mediante el uso de microondas utilizando como precursores el óxido de grafito pre-tratado mediante el método de Hummers modificado y etilendiamina. Los resultados mostraron que el grafeno dopado con nitrógeno a través de este método se realizaron con éxito. El grafeno dopado mostró estructura arrugada y transparente.

Shao y col.<sup>(48)</sup> sintetizaron grafeno dopado con nitrógeno por exposición a plasma con nitrógeno, mostrando elevada actividad electrocatalítica alta durabilidad mayor que los catalizadores de platino en la reacción de reducción de oxígeno. El excelente rendimiento catalítico se atribuyó a los grupos funcionales de nitrógeno y las propiedades del grafeno.

### **1.11.- Reacción de reducción de oxígeno (RRO)**

Existen una gran variedad de procesos electrocatalíticos de interés tecnológico que requieren el uso de materiales de electrodo con actividad catalítica, entre ellos se encuentra la reacción de reducción de oxígeno (RRO) que es una reacción electrocatalítica considerada como una de las más importantes ya que ocurre en muchos dispositivos, tales como baterías secundarias y en pilas de combustible, entre otras.

Es necesario encontrar catalizadores catódicos con buen desempeño y costo razonable para realizar la reducción catódica de oxígeno. En virtud que los catalizadores para este tipo de reacción se basan invariablemente en el platino el cual es escaso y tiene un costo elevado.

Una prioridad en la investigación respecto a las celdas de combustible es la relativa a la reducción catódica del oxígeno. Esta es una de las reacciones electroquímicas más ampliamente estudiadas y sin embargo el mecanismo de esta reacción sigue siendo controversial.

### **1.12.- Caracterización en la escala nanométrica**

En la preparación de los catalizadores a nivel nanométrico, se manifiesta la dificultad de observar y medir lo que ocurre en tal dimensionalidad. Las propiedades exhibidas por los materiales a escala nanométrica están estrechamente vinculadas a la geometría de la estructura, tamaño, composición y la naturaleza del enlace entre los átomos. La caracterización de estas propiedades nos permite establecer una correlación entre la estructura y la función y determinar cómo estos factores influyen en el desempeño final de los nanomateriales. Diversos métodos microscópicos y espectroscópicos son requeridos para tal fin y serán descritos a continuación.

## CAPITULO 2

### METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La producción a gran escala de cualquier material naciente constituye uno de los retos más desafiantes para la investigación. Como ha quedado dicho en el capítulo precedente la obtención de grafeno a partir de derivados grafiticos, específicamente grafito oxidado, constituye, al momento, la estrategia principal para la obtención de este nanomaterial. En este trabajo de tesis nos circunscribimos primeramente a la preparación de grafeno oxidado mediante esta vía, la cual, permite obtener cantidades considerables de material y una elevada capacidad de procesamiento facilitada por la dispersión acuosa en la que el producto es obtenido.

El desarrollo experimental del proyecto se dividió en las siguientes etapas:

- Síntesis de GO por el método de Hummers Modificado (exfoliación química-mecánica).
- Síntesis del composito GO con polipirrol (PPy) a diferentes relaciones en peso.
- Pirólisis del composito GO-PPy a diferentes temperaturas.
- Determinación de las propiedades de químicas, físicas y electroquímicas de los diferentes materiales carbonosos:
  - Enlaces químicos y grupos funcionales: FTIR
  - Cristalográficas: WAXD
  - Morfológicas: SEM y TEM
  - Estructural: Espectroscopía Raman
  - Pruebas Electroquímicas: Voltametría Cíclica

#### 2.1.- Materiales y reactivos para la síntesis del GO

Para la obtención del GO por el método de Hummers modificado se emplearon diversos reactivos, los cuales se mencionan a continuación:

Grafito (C) grado reactivo (marca Aldrich), peso molecular 12.0107 g/gmol, tamaño de partícula < 20  $\mu\text{m}$ , punto de fusión 3527  $^{\circ}\text{C}$ , punto de ebullición 4827  $^{\circ}\text{C}$ , baja toxicidad.

Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) grado reactivo (marca Fermont), peso molecular 98.079 g/mol, densidad 1.84 g/cm<sup>3</sup>, pureza 98%, punto de fusión 10  $^{\circ}\text{C}$ , punto de ebullición 337  $^{\circ}\text{C}$ , solubilidad en agua miscible, altamente corrosivo.

Permanganato de Potasio ( $\text{KMnO}_4$ ) grado reactivo (Marca Fermont), peso molecular 158.034 g/mol, densidad 2.70 g/cm<sup>3</sup>, punto de fusión 240  $^{\circ}\text{C}$ , solubilidad en agua 6.38 g/100 ml a 20  $^{\circ}\text{C}$ , superoxidante.

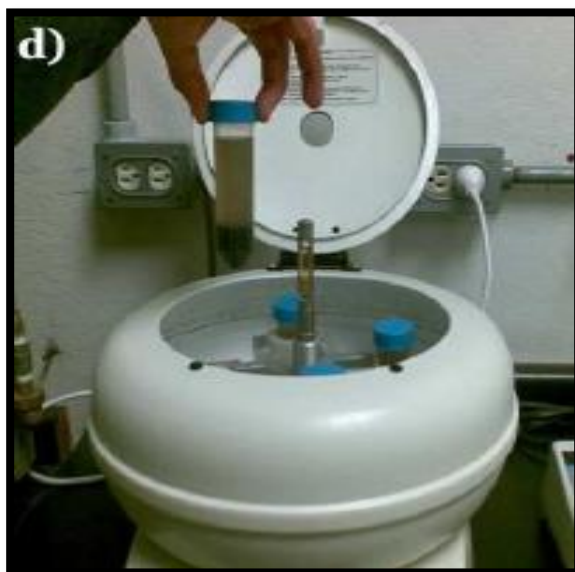
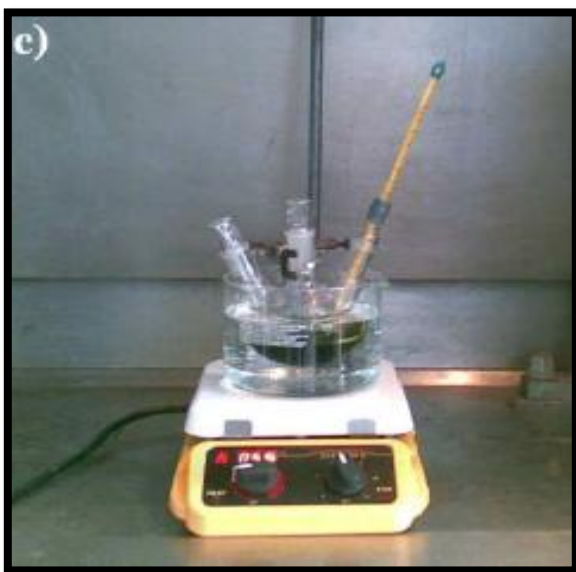
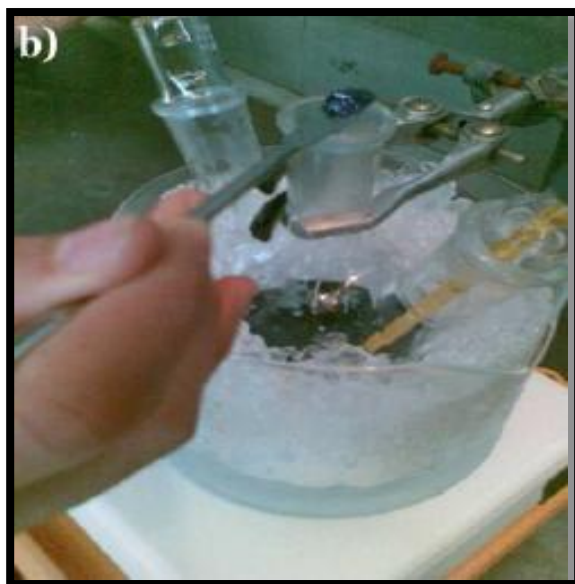
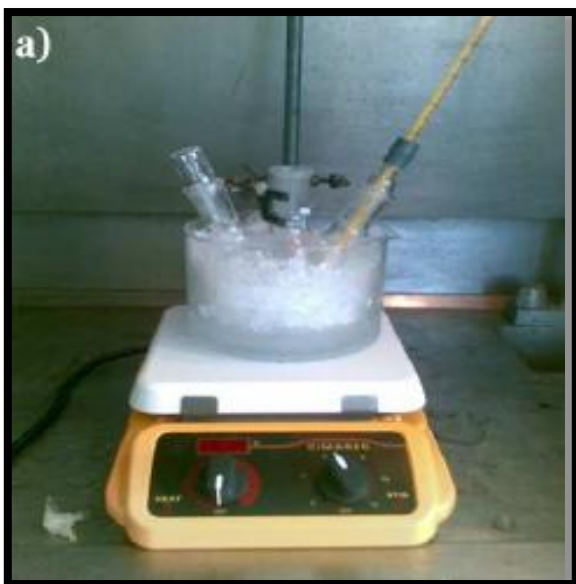
Peróxido de Hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) grado reactivo (marca Fermont), peso molecular 34.0147 g/mol, densidad 1400 kg/m<sup>3</sup>, punto de fusión -1  $^{\circ}\text{C}$ , punto de ebullición 150  $^{\circ}\text{C}$ , solubilidad en agua miscible, muy reactivo capaz de actuar como agente oxidante y reductor.

Agua ultrapura <18 m $\Omega$ , pH 5.8.

### **2.1.2.- Síntesis de óxido de grafeno (GO)**

La síntesis de GO fue llevada a cabo por el método de Hummers modificado de acuerdo con la literatura reportada por Stankovich y col.<sup>(34)</sup>. Brevemente 115 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fueron colocados en un matraz Erlenmeyer de 1 litro, previamente dispuesto en un baño de hielo. Cuando la temperatura del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  disminuyó a 0  $^{\circ}\text{C}$  el grafito en polvo (5 gr) fue adicionado. La suspensión se mantuvo en agitación y en baño de hielo mientras 15 gr de  $\text{KMnO}_4$  (figura 2.1 a) fueron gradualmente añadidos de modo que la temperatura no excediera de 20  $^{\circ}\text{C}$  (figura 2.1 b). Se mantuvo la mezcla en agitación por 2 horas manteniendo la temperatura menor a 10  $^{\circ}\text{C}$  por 2 h. Posteriormente la mezcla se retira del baño de hielo y es agitada por 2 horas a 35  $^{\circ}\text{C}$  (figura 2.1 c). En seguida 230 ml de agua ultrapura fueron incorporados provocando un aumento en la temperatura a 98  $^{\circ}\text{C}$ . La agitación se mantuvo durante 15 minutos. Después de esto, la mezcla fue vaciada a un contenedor con 700 ml de agua ultrapura y 25 ml de una solución al 30% de  $\text{H}_2\text{O}_2$  fue agregada con la finalidad de destruir el  $\text{KMnO}_4$  residual. El GO fue aislado mediante centrifugación y lavado (figura 2.1 d) hasta alcanzar un pH cercano a la neutralidad. Se diluyó en agua ultrapura y se sometió a un

proceso de sonicación durante 90 minutos para exfoliar mecánicamente las hojas de GO (figura 2.1 e). El polvo de GO fue secado en estufa a 75 °C durante 24 h (figura 2.1 f) y después pulverizado.





**Figura 2.1.-** Resumen en imágenes del proceso de oxidación del grafito. (a) Mezcla de  $H_2SO_4$  y grafito en baño de hielo. (b) Incorporación de  $KMnO_4$  y reacción por 2 h a  $0\text{ }^\circ C$ . (c) Reacción oxidativa a  $35\text{ }^\circ C$  por 2 h. (d) Aislamiento y lavado del grafito oxidado. (e) Proceso de ultrasonido. (f) Secado.

## 2.2.- Materiales y reactivos para la síntesis del compuesto GO-PPy

En la obtención del compuesto GO-PPy se utilizó el método grafting from el polímero se une a la superficie de la molécula de interés por polimerización in situ de monómeros en presencia de reactivos o iniciadores soportados. La reacción se lleva a cabo mediante la polimerización de transposición de apertura de anillo y por polimerización controlada de radicales libres.

Para la obtención del compuesto GO – PPy se emplearon diversos reactivos, los cuales se mencionan a continuación:

Pirrol ( $C_4H_5N$ ) grado reactivo (Marca Aldrich), peso molecular  $67.09\text{ g/mol}$ , densidad  $0.967\text{ g/cm}^3$ , punto de fusión  $-25\text{ }^\circ C$ , punto de ebullición  $129\text{ }^\circ C$ .

Acido clorhídrico (HCl) grado reactivo (Marca Fermont),  $36\%$  v/v, peso molecular  $36.36\text{ g/mol}$ , densidad  $1.19\text{ g/cm}^3$  ( $36\%$ ), punto de fusión  $-26\text{ }^\circ C$ , punto de ebullición  $48\text{ }^\circ C$ .

Persulfato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) grado reactivo (Marca Fermont), peso molecular 228.2 g/mol, densidad 1.98 g/cm<sup>3</sup>, punto de fusión 120 °C.

Agua ultrapura <18 mΩ, pH 5.8.

GO (sintetizado previamente).

### 2.2.2.- Síntesis del composito GO-PPy

El GO sintetizado fue sonificado en una solución de HCl 1 molar durante 90 minutos, después fue puesto en agitación y brevemente se agregó el pirrol y continuó agitando por 15 minutos. Posteriormente se agregó ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) y la reacción continuó en agitación por 24 horas a temperatura ambiente (polimerización de pirrol en medio ácido) , a continuación se lavó y se filtró repetidamente con agua ultrapura, fue secado en la estufa a 55 °C por 24 horas y finalmente pulverizado. Se vario la concentración de Pirrol.

### 2.3.- Pirólisis de los compositos GO-PPy

Para la pirólisis de los compositos se utilizó un calcinador de atmosfera dinámica marca Thermolyne , y atmosfera de Argón. La rampa de calentamiento se estableció en 10 °C/min y las temperaturas de pirólisis variaron entre 500-900 °C.

### 2.4.- Diseño de experimentos

En la tabla 2.1 se presenta el diseño de experimentos para la síntesis del oxido de grafeno y de los catalizadores y las diferentes temperaturas de pirólisis.

**Tabla 2.1.-** Diseño de experimentos

GO	Óxido de Grafeno
OG/Py 1: 0.5	GN105500C
	GN105600C
	GN105700C
	GN105800C



	GN105900C
OG/PPy 1:1	GN11500C
	GN11600C
	GN11700C
	GN11800C
	GN105900C
OG/Py 1: 1.5	GN115500C
	GN115600C
	GN115700C
	GN115800C
	GN115900C

## 2.4.- Técnicas de caracterización

La caracterización de los sólidos preparados es de suma importancia para el entendimiento del comportamiento de los mismos. La caracterización de los sólidos preparados es de suma importancia para el entendimiento del comportamiento de los mismos. Aunado a la complejidad inherente involucrada en la preparación de sistemas a nivel nanométrico, se manifiesta la dificultad de observar y medir lo que ocurre en tal dimensionalidad. Las propiedades exhibidas por los materiales a escala nanométrica están estrechamente vinculadas a la geometría de la estructura, el tamaño, la composición y la naturaleza del enlace entre los átomos. La caracterización de estas propiedades nos permite establecer una correlación entre la estructura y la función; así como determinar cómo estos factores influyen en el desempeño final de los nanomateriales. Diversos métodos microscópicos y espectroscópicos son requeridos para tal fin y serán descritos a continuación.

### 2.4.1.- FTIR

La Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés), es ampliamente utilizada para observar las vibraciones de los enlaces químicos y

determinar los grupos funcionales presentes en una muestra. Esta técnica proporciona, además, información acerca del medio ambiente que circula la entidad química y concentraciones de los diversos arreglos atómicos en la molécula.

El análisis de las muestras se llevaron a cabo mediante el método de ATR que es un modo de muestreo en el que el haz IR se proyecta en un cristal de alto índice de refracción. El haz se refleja en la cara interna del cristal y crea una onda evanescente que penetra en la muestra. Ésta debe estar en íntimo contacto con el cristal. Parte de la energía de la onda evanescente es absorbida y la radiación reflejada (con la información química de la muestra) es conducida al detector. Se trata de un método muy versátil que permite la medida de muestras líquidas y sólidas sin prácticamente preparación de las mismas.

Los análisis se llevaron a cabo en un equipo FTIR Spectrum 100 (Perkin-Elmer) con ATR punta de diamante en un intervalo de 380 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . En la figura 2.2 se muestra el equipo utilizado para esta caracterización.



**Figura 2.2.-** Espectrometro infrarrojo Spectrum 100 (Perkin-Elmer).

### 2.4.2.-WAXD

Es una técnica analítica no destructiva y de las más importantes en la caracterización de materiales cristalinos, tales como los metales, cerámicos, polímeros, intermetálicos, minerales, y otros compuestos orgánicos e inorgánicos.

El principal objetivo de la difracción de rayos X es el conocer la condición particular en el cual son dispersados los rayos X desde los átomos incidentes y los rayos X incidentes están completamente en fase y se refuerzan entre sí para producir un rayo de difracción detectable. Se trata de encontrar la relación común y las diferencias en la longitud de camino entre los rayos X dispersados desde los cristales y los rayos X incidentes como un entero múltiple de la longitud de onda  $\lambda$ .

Los análisis se efectuaron utilizando el método de polvos reduciendo el tamaño de las partículas mediante molienda. Las muestras fueron analizadas en un difractómetro de rayos X Philips X'Pert Pro (Figura 2.3), modo theta-2theta, la muestra (polvo) fue colocada en un holder. El intervalo fue de 5 a 60° en  $2\theta$ , un tubo convencional de rayos X de cobre con un generador de voltaje de 45 kV y una corriente de filamento de 40 mA.

El tratamiento de los datos se realizó en dos software diferentes, el X'Pert Data Collector para las gráficas y Origin versión 8.1 para obtener el valor de anchura a media altura (FWHM por sus siglas en inglés).



**Figura 2.3.-** Difractómetro de rayos X marca Philips X'Pert Pro.

### 2.4.3.- SEM

Esta técnica analiza la estructura de la superficie de materiales (orgánicos, inorgánicos y biológicos) a nivel micro y nanométrico, permite la determinación directa de su morfología, distribución de tamaño y localización de componentes específicos.

Las muestras fueron analizadas en un microscopio JEOL JSM-7600F (figura 2.4) equipado con un analizador de energía dispersiva. Para la preparación de las muestras se sometió a un proceso de ultrasonido en agua destilada durante 15 minutos y enseguida se depositó, mediante goteo, en una rejilla para su ulterior análisis.



**Figura 2.4.-** Microscopio de barrido electrónico JEOL JS-7600F

### 2.4.4.- TEM

Mediante el microscopio electrónico de transmisión podemos estudiar la ultraestructura de un material. El equipo proyecta imágenes con las cuales logramos obtener información relevante tal como el tipo y tamaño de arreglos porosos que presentan los materiales

preparados. La preparación de la muestra consistió en moler una pequeñísima cantidad de ésta en un mortero ágata, posterior a este paso, dentro del mismo motero, se adicionó etanol (99.99% pureza) y se realizaron algunos movimientos giratorios con el fin de homogenizar la solución, que en seguida se vació en vial de vidrio y se añadió un poco más de etanol, finalmente se introdujo en un baño ultrasónico por espacio de unos pocos minutos. Al término de lo anterior se dejó reposar la solución permitiendo de esta manera que las partículas grandes presentes se depositaran en el fondo. Con la ayuda de una pipeta pasteur, se tomó una gota de muestra y se depositó sobre una rejilla de cobre (malla 400), se dejó secar a temperatura ambiente por al menos dos horas antes de ser analizada a un voltaje de operación de 100 kV. Los análisis fueron realizados en un microscopio JEOL modelo JEM-2100f (figura 2.5).



**Figura 2.5.-** Microscopio de transmisión electrónica marca JEOL JEM-2100f.

#### 2.4.5.- Espectroscopia RAMAN

La espectroscopía Raman es una técnica de caracterización que se basa en el examen de la radiación dispersada resultante de las colisiones fotón-molécula para proveer información estructural de la muestra. Esta técnica es altamente sensible a la longitud, fuerza y arreglo de los enlaces químicos en un material.

Los análisis estructurales de las muestras fueron analizados con un espectroscopio RENISHAW modelo inVia (figura 2.6) utilizando un láser de argón de 514.5 nm una humedad relativa del 15% y el tiempo de integración de 40 segundos. Los análisis se realizaron en el intervalo de número de onda entre  $400 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 2.6.-** Espectroscopio RENISHAW modelo inVia.

## CAPITULO III

### RESULTADOS Y DISCUSIONES

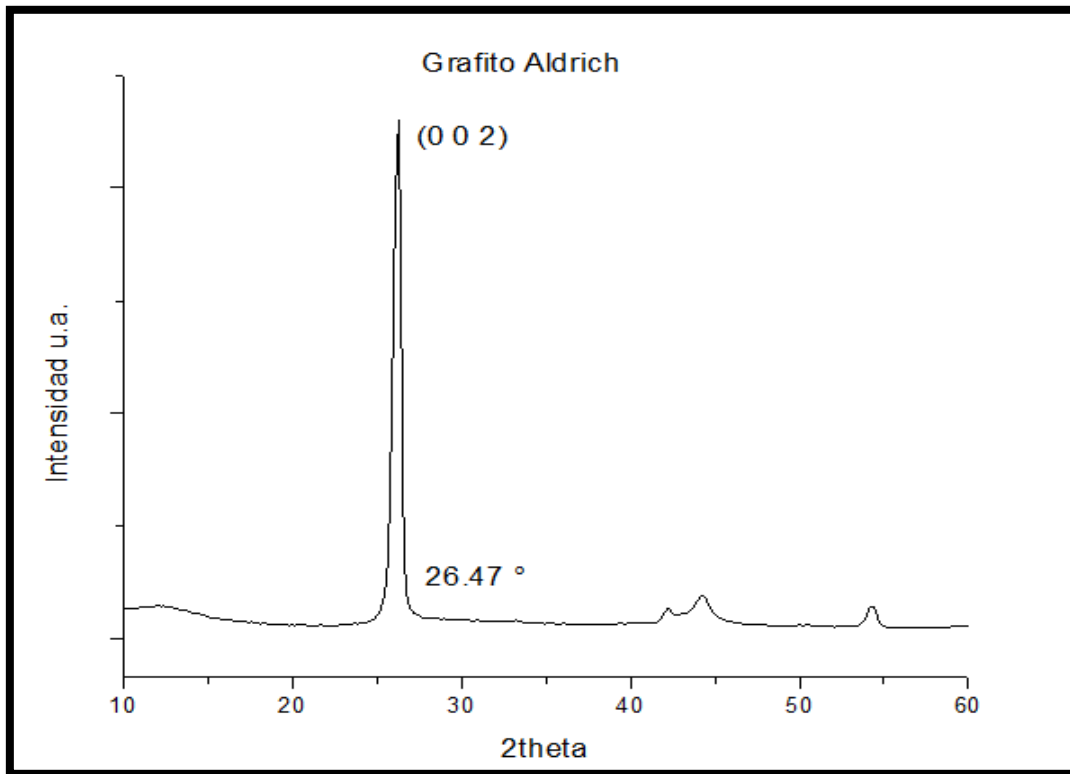
Este capítulo presenta el análisis y discusión de los resultados experimentales de este trabajo de tesis, los cuales serán expuestos en una secuencia de dos etapas. La primera etapa consiste en la preparación del grafito oxidado el cual fue caracterizado mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) , difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman, microscopia de transmisión electrónica (TEM por sus siglas en inglés) y microscopia de barrido electrónico (SEM por sus siglas en inglés). Este derivado grafítico es el material de partida para la preparación de los electrocatalizadores.

La segunda etapa estriba en la obtención de los GN's los cuales son caracterizados mediante DRX, Raman, TEM, SEM, y puestos a pruebas electroquímicas con la técnica de voltametría cíclica.

#### **3.1.- Difracción de rayos X (DRX)**

##### **3.1.1.- DRX GO**

La figura 3.1 muestra el patrón de difracción de rayos X del grafito utilizado como materia prima para la síntesis del GO y se observa un pico intenso con un ángulo de difracción  $2\theta$  de 26.32 grados que a través de la ecuación de Bragg para el cálculo de distancia interlaminar existe una separación entre los planos grafíticos de 3.4 Å característico de este material<sup>(28)</sup>.



**Figura 3.1.-** Patrón de difracción de rayos X del grafito.

Tras el proceso de oxidación se obtiene un material con una estructura similar en la que cada hoja presenta una gran cantidad de grupos funcionales que contienen oxígeno. Dichas funcionalidades se ubican sobre los planos basales y en los bordes de las hojas provocando que la distancia entre las capas aumente considerablemente.

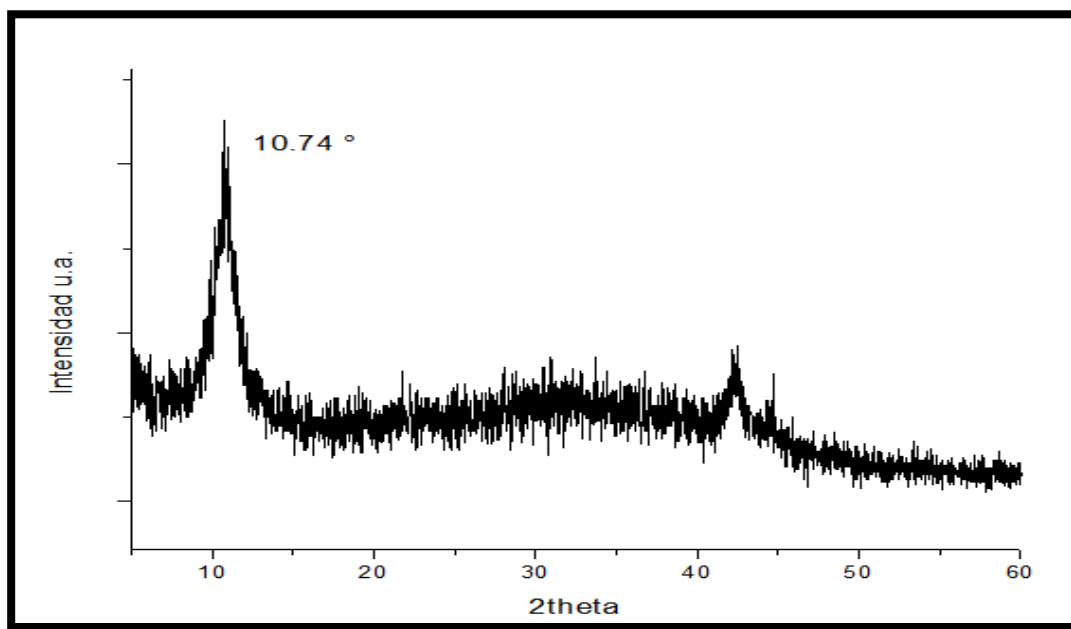
En la figura 3.2 el patrón de DRX, exhibe un pico con un ángulo de difracción  $2\theta$  de 10.74 grados que nos permite obtener, mediante la ecuación de Bragg (ecuación 3.1), una separación entre capas de 8.2 Å esto es causado por el efecto de la oxidación en el material<sup>(34)</sup>. que representa un aumento de 2.6 veces la distancia característica que separa las láminas de grafeno en el grafito, además se observa que el pico intenso a los 26.47 grados característico del grafito está completamente ausente. Mediante la ecuación de Scherrer (ecuación 3.2) y el valor de  $\beta$  (FWHM) se obtuvo un tamaño de cristal de 1.12 Å. El valor de la relación entre la



distancia interlaminar y el tamaño de cristal es el número de láminas es 7.3 que entra en el rango de 1 a 10 laminas para ser considerado grafeno<sup>(17)</sup>.

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}(\theta) \quad \text{ecuación 3.1}$$

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{ecuación 3.2}$$



**Figura 3.2.-** Patrón de difracción de rayos X de GO.

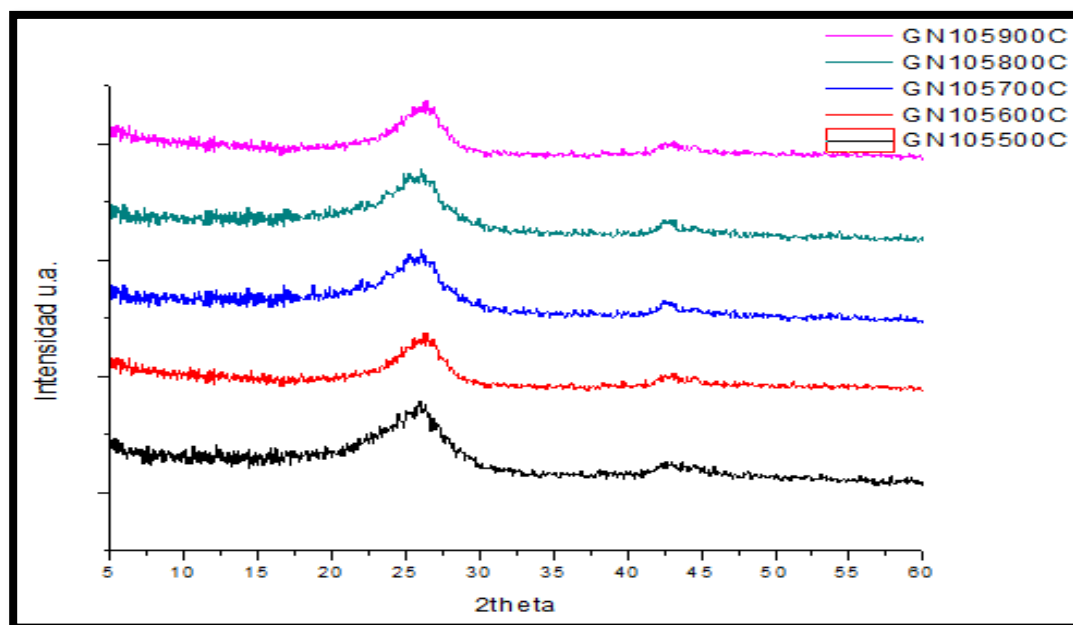
Estos resultados proporcionados por el análisis de DRX están en concordancia con los reportados previamente en literatura y son una clara indicación de una completa transformación del grafito en GO<sup>(36)</sup>.

El óxido de grafito es un material que posee una estructura laminar cuyos planos consisten de hojas de óxido de grafeno que se encuentran ampliamente adornadas con funcionalidades ricas en oxígeno. La presencia de estos grupos funcionales modifica el

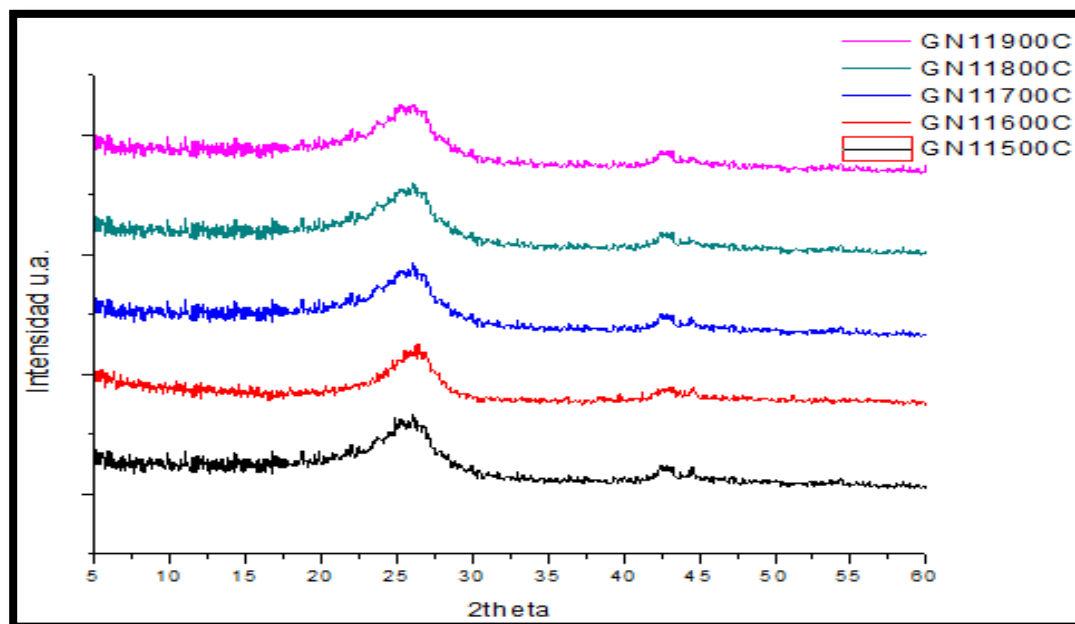
carácter de las hojas volviéndolas altamente hidrofílicas que permite que las moléculas de agua puedan fácilmente introducirse en las galerías intercapa. El aumento en la distancia interlaminar y su naturaleza hidrofílica permite que éstas sean fácilmente exfoliadas en medio acuoso mediante la aplicación de energía externa tal como el tratamiento ultrasónico.

### 3.1.2.- DRX GN

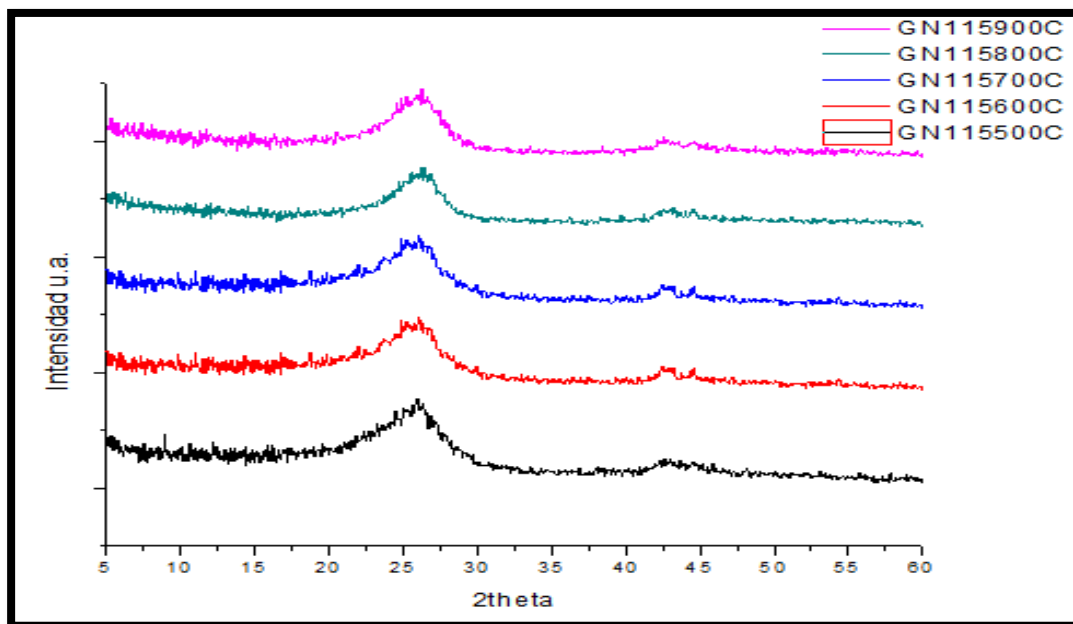
Las figuras 3.3, 3.4 y 3.5 muestra los patrones DRX de los grafenos dopados con nitrógeno. El patrón de difracción del GO mostró un pico en el ángulo de 10.74, sin embargo el pico desapareció totalmente en la difracción de los materiales GN. Los materiales GN muestran un amplio pico (002) entre 20 y 30 mostrando su valor de intensidad más alto entre 26 y 25 grados que demuestran que las láminas de material carbonoso están fuera de orden; producto del proceso de sonificación y de la introducción de átomos de nitrógeno que resultan en cambios en el parámetro de red del grafeno<sup>(53)</sup>.



**Figura 3.3.-** Patrones de difracción de los materiales GN105 pirolizados a diferentes temperaturas.



**Figura 3.4.-** Patrones de difracción de los materiales GN11 pirolizados a diferentes temperaturas.



**Figura 3.5.-** Patrones de difracción de los materiales GN115 pirolizados a diferentes temperaturas.

En la tabla 3.1 se muestra el número de láminas de grafeno utilizando la distancia interlamina y el tamaño del cristal que fue evaluado mediante la ecuación de Scherrer <sup>(54)</sup>.

Tabla 3.1.-Promedio de láminas de grafeno de los materiales GN.

<b>Muestra</b>	<b>2<math>\theta</math></b>	<b><math>\beta</math> (FWHM)</b>	<b>d<sub>002</sub> (Å)</b>	<b><math>\tau</math></b>	<b>Láminas</b>
GN105500C	25.83	4.63	3.45	0.31	11.23
GN105600C	26.39	3.17	3.37	0.45	7.51
GN105700C	26.01	3.74	3.42	0.38	8.98
GN105800C	25.82	3.50	3.45	0.41	8.47
GN105900C	25.66	3.11	3.47	0.46	7.59
GN11500C	25.08	3.81	3.55	0.37	9.53
GN11600C	26.57	3.79	3.35	0.38	8.91
GN11700C	26.01	3.26	3.42	0.44	7.85
GN11800C	25.64	3.17	3.47	0.45	7.73
GN11900C	26.54	2.96	3.36	0.48	6.98
GN115500C	25.83	3.80	3.45	0.37	9.21
GN115600C	26.10	3.29	3.41	0.43	7.89
GN115700C	25.55	3.27	3.40	0.44	7.80
GN115800C	26.58	3.16	3.48	0.45	7.75
GN115900C	26.21	2.84	3.35	0.50	6.69

En la tabla se observa que a medida que aumentó la temperatura de pirolisis el número de láminas de los materiales disminuye producto de una exfoliación térmica de los materiales.

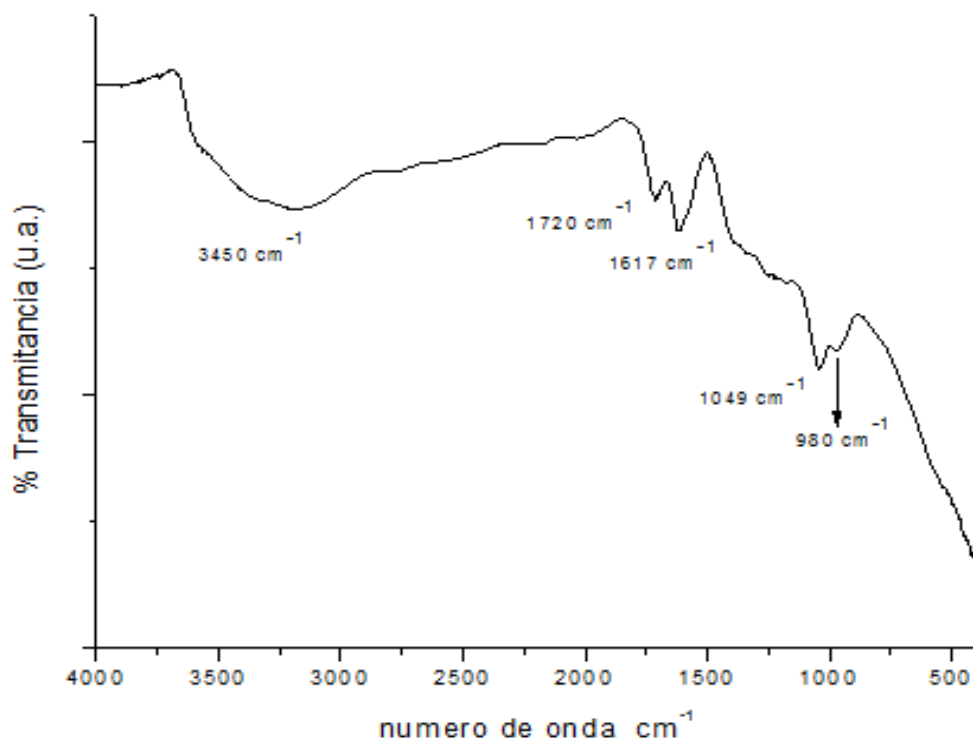
La exfoliación térmica es un proceso que requiere del calentamiento rápido de las muestras de grafeno elevadas temperaturas y en condiciones inertes. La exfoliación está asociada con la expansión térmica de los gases como el CO<sub>2</sub> que se forman por la descomposición de grupos funcionales carbonilos, carboxilos, hidroxilos y epóxicos residuales y que vencen las fuerzas que mantienen a las hojas gráficas juntas provocando su delaminación <sup>(55)</sup>.

## 3.2.- Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

### 3.2.1.- FTIR GO

FTIR fue utilizada para obtener información sobre la estructura molecular y determinar la presencia, a través de su espectro, de diversos grupos funcionales en las hojas de óxido de grafeno.

En la figura 3.6 el espectro infrarrojo de las hojas de óxido de grafeno ilustra la presencia de una banda ancha con un número de onda de  $3450\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a las vibraciones de estiramiento de los grupos hidroxilo (-OH). Los picos que aparecen en  $1720\text{ cm}^{-1}$  y  $1617\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de estiramiento de los grupos carbonilo/carboxilo (C=O) de las funcionalidades carboxílicas (COOH). Las bandas ubicadas en  $1049\text{ cm}^{-1}$  y  $980\text{ cm}^{-1}$  son asignadas a las vibraciones de estiramiento de la funcionalidad C-O de los grupos epóxidos (C-O-C).



**Figura 3.6.-** Espectro infrarrojo de GO donde se ilustra los diversos grupos funcionales.

### 3.3.- Espectroscopía Raman

#### 3.3.1.- Raman GO

En la figura 3.7 se comparan los espectros del grafito y del GO. En cada espectro se muestran tres picos principales. En el grafito la banda localizada aproximadamente a  $1358\text{ cm}^{-1}$ , denominada banda D, que es asociada al modo de respiración de los anillos aromáticos con enlaces libres en las terminaciones de los planos<sup>(28)</sup>. La banda G, localizada a  $1584\text{ cm}^{-1}$ , se origina de la vibración en el plano de los átomos de carbono con hibridación  $\text{sp}^2$  y, finalmente, el pico localizado a  $2725\text{ cm}^{-1}$  es asociado a un sobretono de la banda D (2D)<sup>(23)</sup>. La proporción de intensidades de las bandas D y G es empleada para determinar el grado de desorden de la estructura de los materiales de carbono. La banda D es atribuida a los extremos, a los defectos y al carbón desordenado; la banda G corresponde a los átomos de carbono  $\text{sp}^2$  con una estructura bien ordenada. En el grafito es posible observar una débil banda D y un pico G fuerte y bien definido que indica que el grafito posee una estructura en capas apiladas.

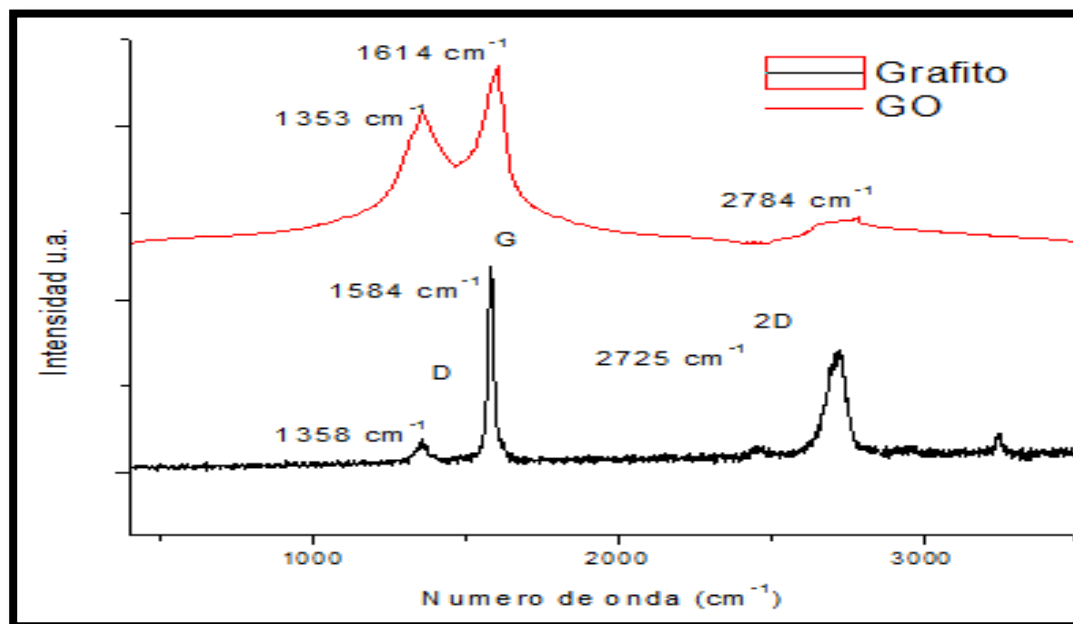


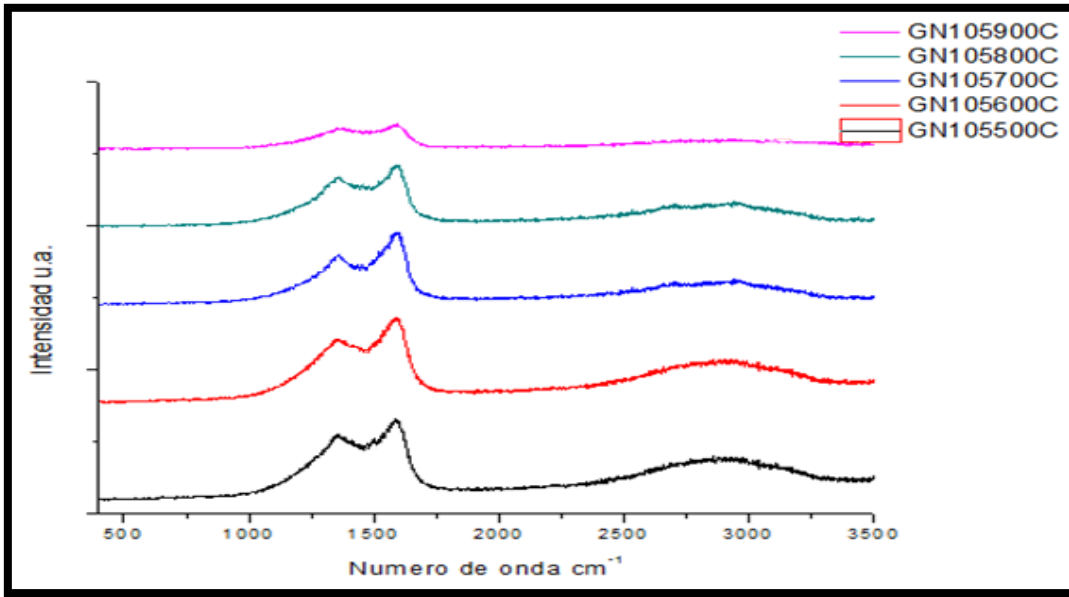
Figura 3.7.- Espectros Raman de grafito y GO

Después del proceso de oxidación la banda G es ensanchada y desplazada a un número mayor de onda ( $1614\text{ cm}^{-1}$ ) mientras que la intensidad de la banda D incrementa substancialmente. Este incremento en la intensidad de la banda D puede ser atribuida a la disminución significativa en el tamaño de los dominios  $sp^2$  en el plano, asociado a la presencia de grupos funcionales en el esqueleto de carbono de las hojas. La banda G se ensancha y es desplazada a un número de frecuencia mayor ( $1614\text{ cm}^{-1}$ ) en comparación con el grafito. Este fenómeno es atribuido a la presencia de dobles enlaces aislados sobre la hoja de grafeno, los cuales hacen resonancia a frecuencias más elevadas <sup>(34, 35)</sup>. La banda 2D, sobretono de la banda D, es muy sensible al orden de apilamiento de las hojas de grafeno, el ancho y la posición que presenta permite determinar el número de hojas. En el GO a banda 2D es ensanchada y desplazada a una frecuencia mayor ( $2784\text{ cm}^{-1}$ ) comparada con el grafito lo cual sugiere la presencia de defectos en el material y una morfología aglomerada <sup>(35)</sup>.

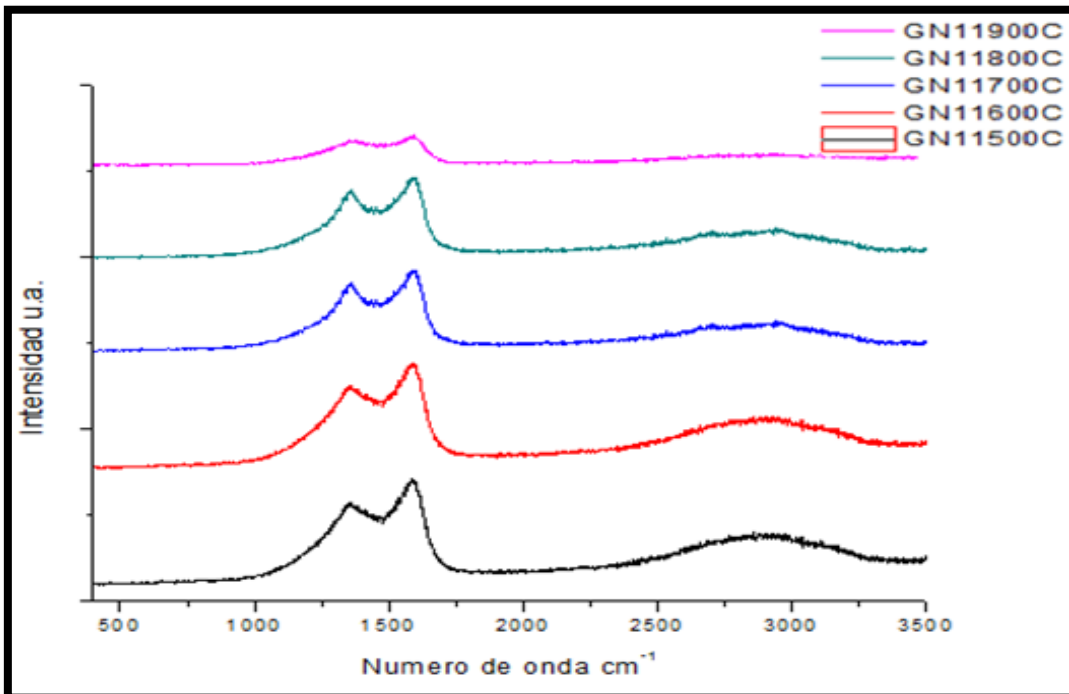
La proporción de intensidades de las bandas D y G ( $I_D/I_G$ ) es la proporción de carbono amorfo o desordenado ( $sp^3$ ) respecto del carbono grafitico ( $sp^2$ ). El grafito presenta una relación  $I_D/I_G$  de 0.16 y para OG es 0.78. Este aumento en la proporción de las intensidades D/G sugiere una reducción de los dominios de tipo  $sp^2$ . El proceso de oxidación genera algún grado de carácter amorfo sobre las hojas así como su fragmentación. Los extremos de los fragmentos así generados actúan como defectos produciendo un aumento en la intensidad de la banda D. Estos resultados son consistentes con la literatura <sup>(34, 35)</sup>.

### **3.3.2.- Raman GN**

En el espectro Raman dos picos principales son observados en los materiales carbonosos. El primero la banda D conocida como la banda de doble resonancia, es observada en los materiales GN alrededor de  $1360\text{ cm}^{-1}$ , que es similar a previas investigaciones. La segunda es la banda G que se observa aproximadamente a  $1600\text{ cm}^{-1}$  que concuerda con lo que otros investigadores han encontrado <sup>(49,50)</sup>. Investigadores han observado diferencias en la intensidad de la banda G cuando es comparada con el grafito, GO y GN. La banda D se comporta diferentemente de la banda G. A diferencia de la banda G, la banda D observa la presencia de defectos en la estructura del grafeno. Como se puede ver en las figuras 3.8, 3.9 y 3.10.

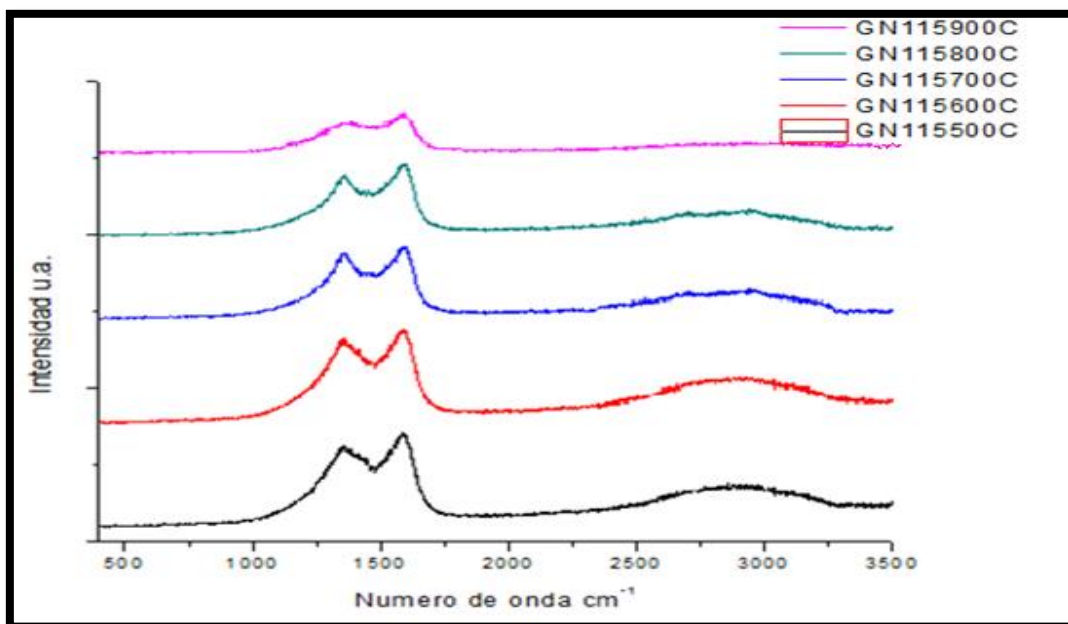


**Figura 3.8.-** Espectros Raman de los materiales GN105.



**Figura 3.9.-** Espectros Raman de los materiales GN11.





**Figura 3.10.-** Espectros Raman de los materiales GN115.

En la tabla 3.2 se muestran los valores de las intensidades de las bandas D y G. La relación de la intensidad entre la banda D y G aumenta a medida que aumenta la relación de OG/PPy usado en la preparación de las muestras evidenciando el dopamiento con la fuente nitrogenante como defectos en la red gráfica.

Tabla 3.2.- Intensidades y ubicaciones de las bandas D, G y 2D de los materiales GN

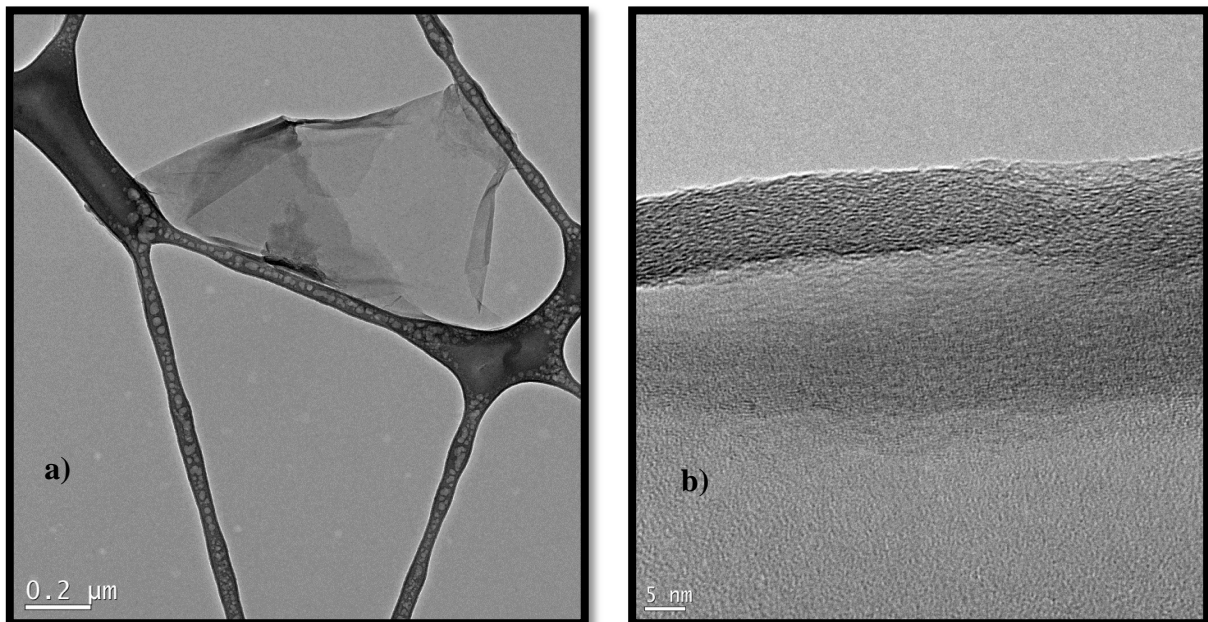
Muestra	D	G	2D	I <sub>D</sub>	I <sub>G</sub>	I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
GN105500C	1349.54	1585.83	2986.78	1708.75	2117.2	0.8070801
GN105600C	1350.64	1567.43	2990.48	1608.83	2016.6	0.7977933
GN105700C	1346.97	1594.65	2991.76	1274.83	1496.32	0.8519769
GN105800C	1350.32	1583.46	2987.65	1248.79	1469.81	0.8496268
GN105900C	1351.37	1585.78	2987.12	1233.45	1448.81	0.8513539
GN11500C	1353.65	1589.78	2915.43	1890.8	2120.5	0.8916765
GN11600C	1353.65	1589.78	2915.43	1895.4	2115.6	0.8959161
GN11700C	1353.65	1589.78	2915.43	1370.4	1515.4	0.9043157

GN11800C	1353.65	1589.78	2915.43	1350.9	1520.3	0.8885746
GN11900C	1353.65	1589.78	2915.43	1348.3	1518.9	0.8876819
GN115500C	1357.4	1583.77	2923.94	2021.5	2114.6	0.9559728
GN115600C	1357.4	1594.15	2923.94	1987.3	2030.65	0.9786522
GN115700C	1357.4	1594.08	2967.15	1409.5	1529.4	0.9216032
GN115800C	1357.4	1594.08	2945.4	1403.5	1504.5	0.9328681
GN115900C	1357.4	1594.08	2920.34	1398.7	1450.5	0.9642882

### 3.4.- Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

#### 3.4.1.- TEM GO

La figura 3.11 ilustra imágenes típicas de las hojas de GO las cuales se muestran translúcidas, con algunas regiones arrugadas en su superficie y con dobleces en los extremos. Las hojas presentan dimensiones laterales en un rango de 1 a 2  $\mu\text{m}$ . Imágenes semejantes han sido previamente reportadas <sup>(34)</sup>.

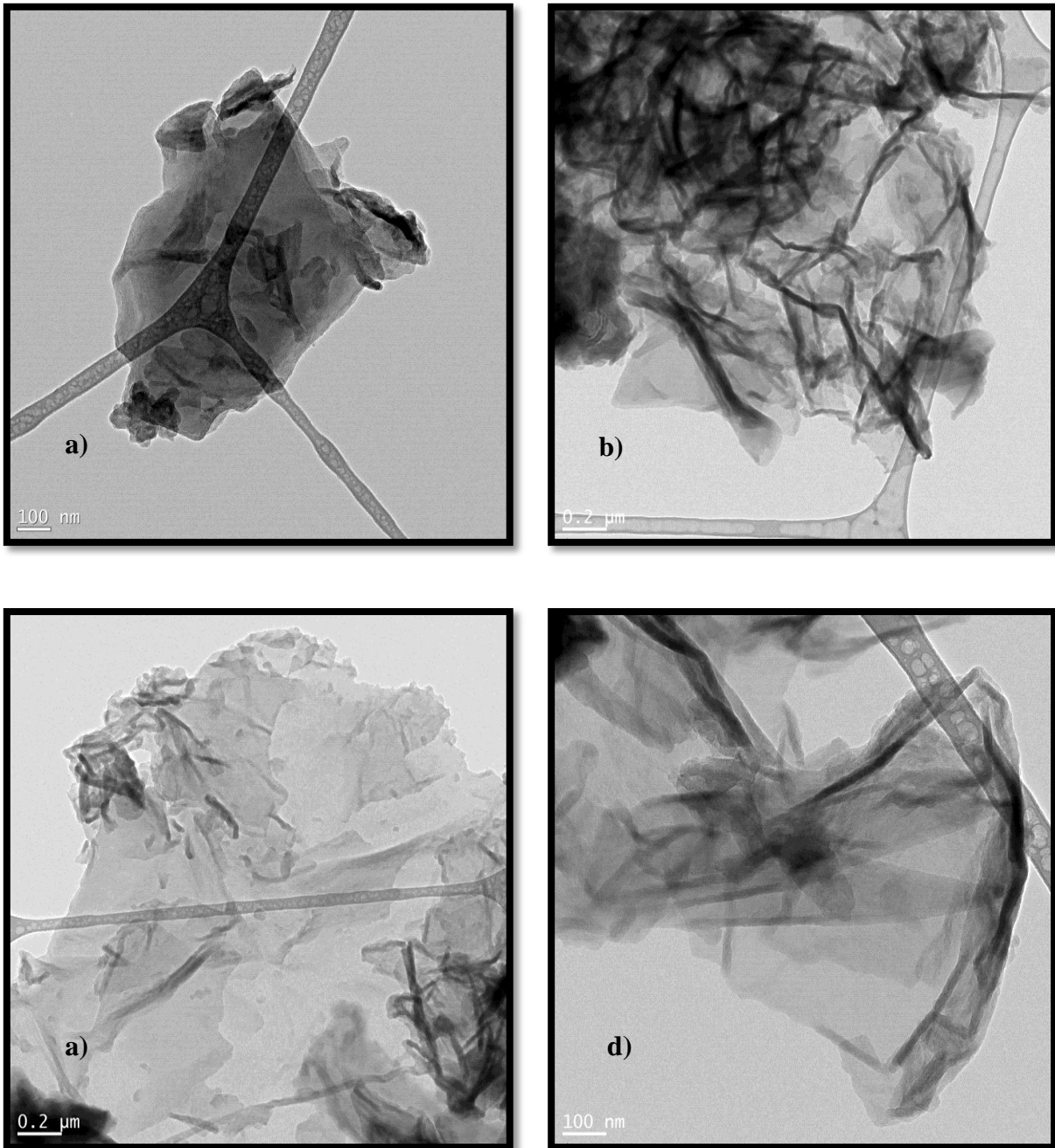




**Figura 3.11.-** Imágenes TEM de hojas de GO. Micrografías a) y c) son hojas de GO y b) y d) sus respectivos acercamientos en HRTEM.

### 3.4.2.- TEM GN

En la figura 3.12 ilustra imágenes típicas de las muestras GN en donde se muestra el crecimiento del PPy en la superficie del GO debido a la interacción electrostática entre la carga positiva del pirrol y la carga negativa del GO. Como resultado de esta fuerte interacción, el GO actúa como un agente estructurante que hace al PPy forme una capa fina sobre el GO<sup>(56)</sup>.



**Figura 3.12.-** Imágenes TEM de hojas de GN. Micrografías a) y b) muestran el composito GO-PPy antes de ser pirolizado y c) y d) es el material final después de la pirólisis.

### 3.5.- Microscopia de barrido electrónico (SEM)

#### 3.5.1.- SEM GO

La figura 3.13 muestra un cumulo de hojas de oxido de grafito cuya morfología luce densa y se presenta arrugada y con dobleces. En el inciso b es posible apreciar varias hojas de GO dobladas sobre sí mismas y arrugadas que muestran un material voluminoso, esto se espera debido a los grupos de oxígeno que están presentes entre las láminas de grafito<sup>(35,36)</sup>.

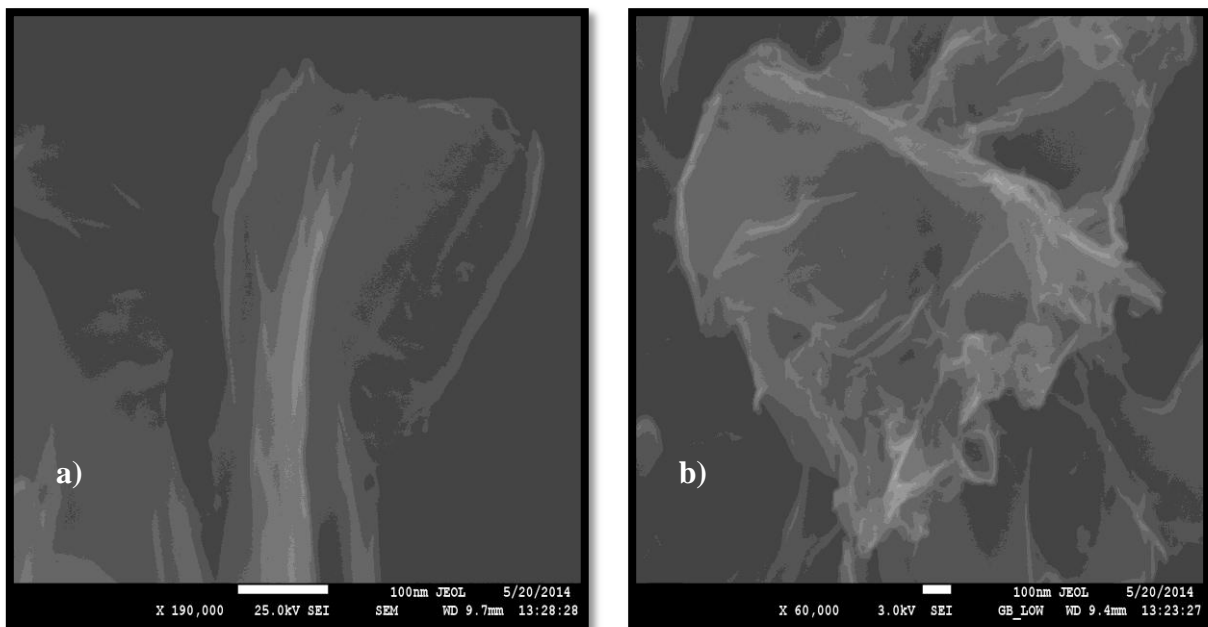
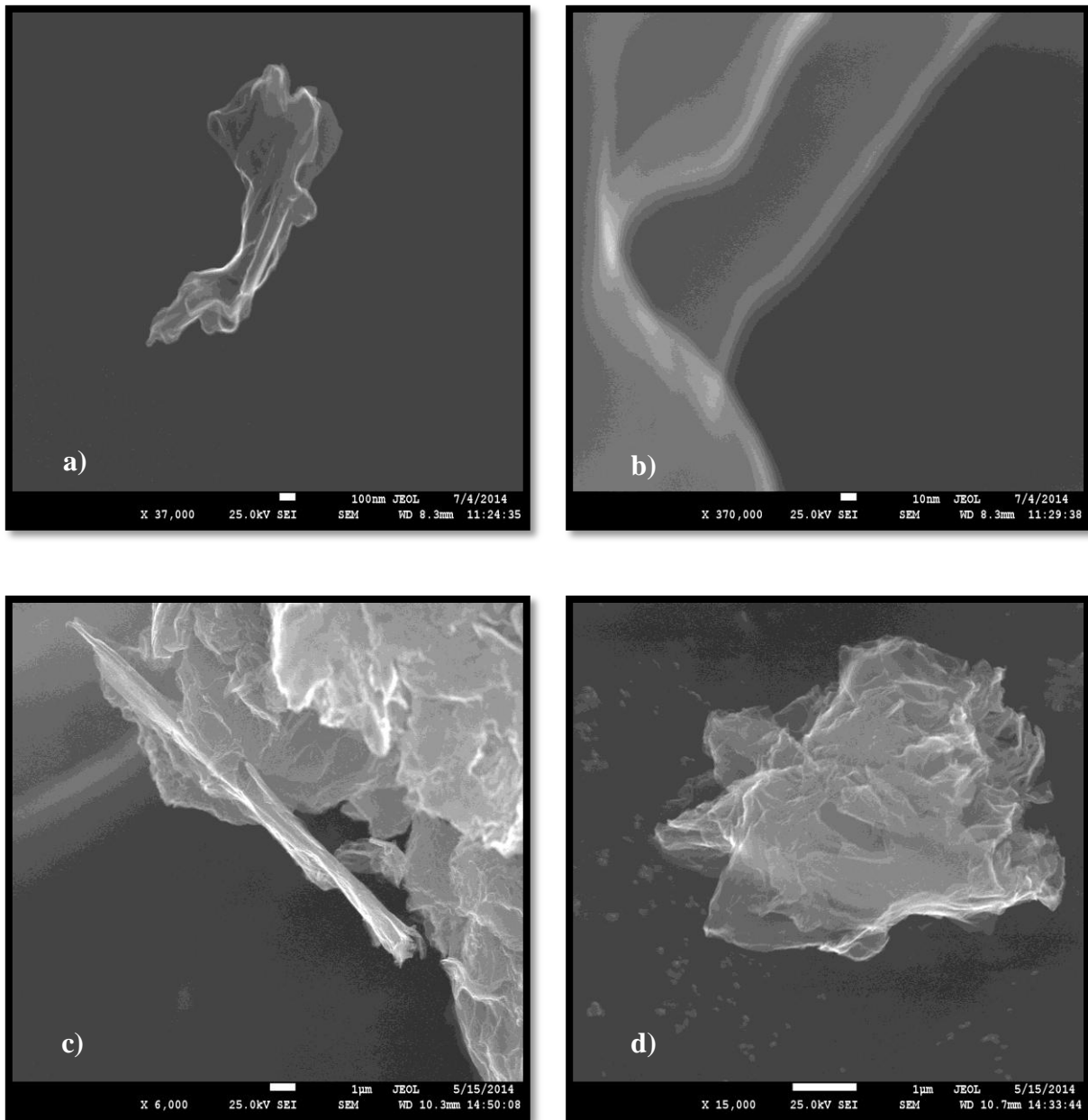


Figura 3.13.- Imágenes SEM de GO

#### 3.5.2.- SEM GN

En la figura 3.7 se muestran las imágenes típicas de los GN's, en la imagen 3.14a se aprecia una lamina de GN la cual muestra apariencia corrugada producto de los defectos por la introducción del nitrógeno. La introducción de nitrógeno en el enrejado de grafeno hace que las laminas de grafeno compactarse entre sí produciendo una imagen de nanoplatelets, esto es, varias laminas de grafeno (figura 3.7d). Las imágenes SEM muestran un agrupamiento más apretado para las muestras con una mayor proporción de PPy utilizado en su preparación.



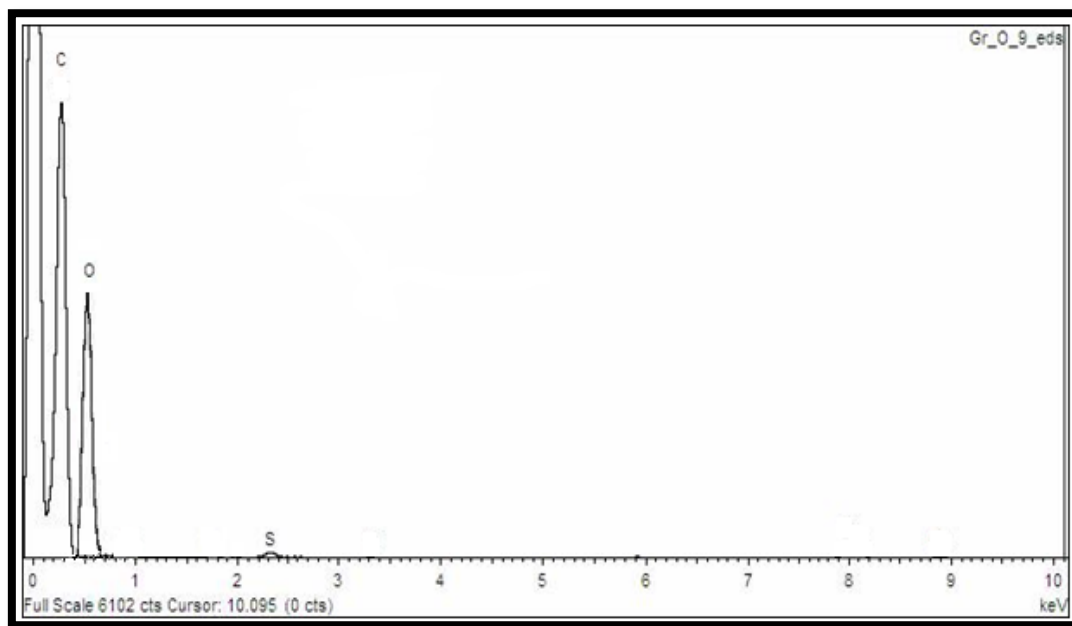
**Figura 3.14.-** Imágenes SEM de las muestras GN

### 3.6.- EDS

#### 3.6.1.- EDS GO

Tras el proceso oxidativo el análisis elemental del producto muestra importantes cambios. El análisis elemental del GO (figura 3.15) indica que el carbono se presenta en un porcentaje de 65.46 y el oxígeno de 33.35. El elemento azufre aparece como producto residual

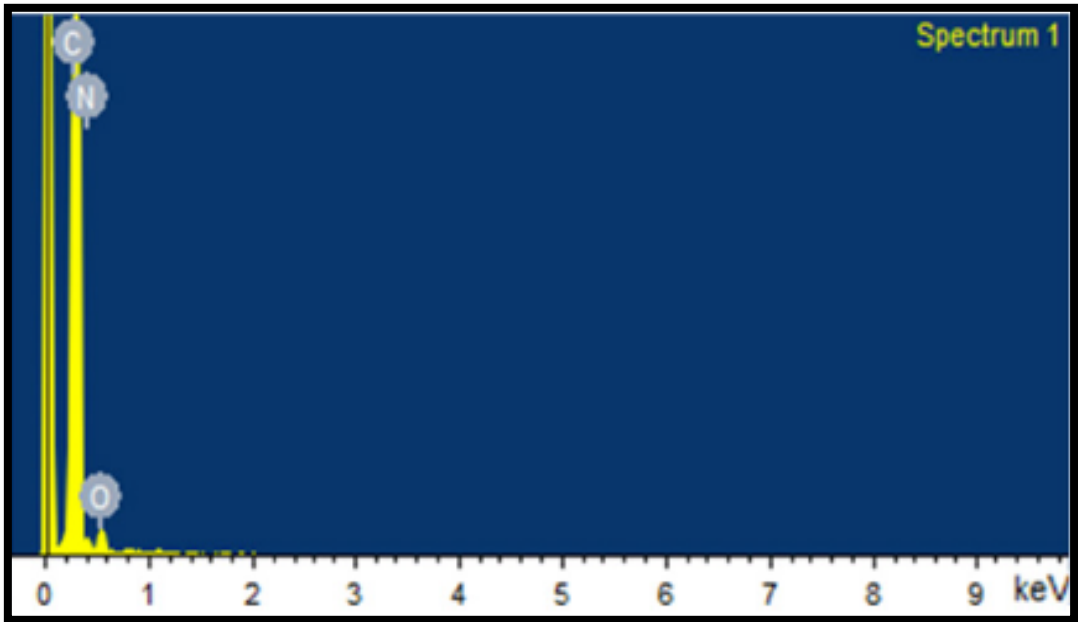
proveniente del ácido sulfúrico concentrado utilizado en la reacción de oxidación. Los porcentajes en peso de carbono y oxígeno obtenidos se encuentran muy cercanos con lo reportado previamente por Stankovic y colaboradores <sup>(34)</sup> donde se indica que el grafito se encuentra completamente oxidado.



**Figura 3.15.-** Análisis EDS de GO.

### 3.6.2.- EDS GN

Después del proceso de pirolisis de los composites de GO-PPy se realizó el análisis de EDS correspondiente para saber si, efectivamente el material final tenía incrustada cantidad de nitrógeno logrando un dopamiento 2.2% en volumen



**Figura 3.16.-** Análisis EDS de GO.



## CONCLUSIONES

Las hojas de óxido de grafeno fueron sintetizadas exitosamente a partir de grafito oxidado mediante el método de Hummers modificado y utilizando exfoliación mecánica a través de sonificación por ultrasonido. El proceso de exfoliación mecánica utilizando sonificación fue llevado a cabo exitosamente logrando obtener GO con espesor de menos de 10 laminas.

La espectroscopia infrarroja del óxido de grafeno ilustra la presencia de bandas asociadas grupos carbonilo, carboxilo, hidroxilo y epóxicos que son correspondientes con el grado de oxidación.

La espectroscopia Raman muestra cambios en las bandas asociadas con la hibridación  $sp^2$  en los materiales de carbono que, conjuntamente es producto de la oxidación. Rayos X demuestra que hubo un aumento en la distancia interlaminar en las galerías intercapa del grafito producto de la oxidación.

Para el caso de oxidación del GO se pudo comprobar también por la técnica de TEM en el cual se mostró que las láminas están completamente exfoliadas y presentaron corrugación y dobleces, producto de un fuerte proceso oxidativo.

Las hojas de óxido de grafeno fueron modificadas añadiendo nitrógeno (PPy) y pirolizadas a un intervalo de temperaturas y añadiendo distintas concentraciones de la fuente nitrogenante.

Los análisis de rayos X permitieron observar un pico amplio debido al desorden en la estructura de los GN's producto de la introducción de nitrógeno al GO alterando su estructura.

El análisis de espectroscopia Raman demuestran un aumento en los defectos de la red gráfrica debido a la introducción de nitrógeno. El aumento en la relación de  $I_D/I_G$  es proporcional a la concentración de la fuente nitrogenante.

El análisis TEM demostró el crecimiento de PPy en la superficie del GO es debido a la interacción electrostática entre la carga positiva del pirrol y la carga negativa del GO de esta manera el GO actúa como un agente estructurante permitiendo la formación de capas finas entre el PPy y el GO

En el análisis EDS se confirmó la adición de oxígeno a la superficie de grafeno producto de un fuerte proceso de oxidación con fuentes ultraoxidantes, esto también se corroboró con los análisis de rayos X en donde el proceso de oxidación aumentó la distancia interlaminar entre las capas de grafeno .

Se demostró la eficacia del método de pirólisis para la inserción de nitrógeno en grafeno de una manera controlada, confirmando nuestra hipótesis. Las mezclas de pirrol con óxido de grafito promoverán la exfoliación de las capas GO mientras produce gases reductores que reducirán las cantidades de los grupos de oxígeno a niveles mínimos y también insertar nitrógeno en la estructura de grafeno.

## BIBLIOGRAFIA

1. - M. Mariano y British Petroleum Las reservas de petróleo en el mundo . Disponible en internet: [http://www.sindominio.net/singuerra/reserves\\_petroli.html](http://www.sindominio.net/singuerra/reserves_petroli.html). año (2004)
2. - Reservas de petróleo: ¿Cuántas reservas de petróleo quedan en el mundo? Disponible en internet: <http://revista.consumer.es/web/es/20040101/medioambiente/>. año (2006)
- 3.- Asociación Española de Operadores de Productos Petrolíferos. Tema 10: La importancia del petróleo en la economía mundial. <http://elpetróleo.aop.es/Tema10/Index2.asp>.
- 4.- Calidad del aire y salud, 2011, Organización mundial de la salud.
- 5.-Secretaría del Medio Ambiente del gobierno del Distrito Federal. Normas de la calidad del aire en el Distrito Federal disponible en línea: [http://www.sma.df.gob.mx/sma/download/archivos/sedesol\\_nom\\_045\\_ecol\\_1996](http://www.sma.df.gob.mx/sma/download/archivos/sedesol_nom_045_ecol_1996). año 1996.
- 6.- García Contreras Miguel Ángel, "Electrocatalizadores a base de platino, cobalto y níquel preparados por aleado mecánico y CVD para la reacción de reducción de oxígeno", Tesis M.C.I.Q. Instituto Politécnico Nacional, año 2007.
- 7.- Revista Consumer.es. Eroski. Medio ambiente. No. 84. Año 2005.
8. - P. Ayala,R. Arenal,M. Rummeli,A. Rubio, T. Pichler, “ The doping of carbon nanotubes with nitrogen and their potencial applications” Carbon, (2010).
- 9.-La celda de combustible como una alternativa eficiente y económica. <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/315/A7.pdf> Año 2007.
- 10.-Salvador Landeros: Tecnología del Hidrógeno; tipos de celdas de combustibles, <http://www.cyd.conacyt.gob.mx/194/Articulos/Tecnologiadelhidrogeno/Tiposdeceldas03> año 2006
11. - Canham,G.R., “Química Inorgánica descriptiva”, Prentice Hall, 2.a ed., 257-258, 2000.

- 12.- Pierson, H. O., "Handbook of carbón, graphite, diamond and fullerenes properties, processing and applications", Noyes Publications, 11-13, 1993.
- 13.- Chang, R., "Química", Mc Graw Hill, 7.a ed., 385-396, 2002.
- 14.- Poole, C. P., & Owens, F. J., "Introducción a la nanotecnología", Reverté, 118-120, 2003.
- 15.- O'Connell, M. J., "Carbon nanotubes properties and applications", Taylor & Francis, 1-7, 2006.
- 16.- Novoselov, K. S., A. K. Geim, "Electric field effect in atomically thin carbon films", Science (UK and Russia), 306, 666-669, 2004.
17. - Novoselov, K. S., D. Jiang, "Two dimensional atomic crystals, PNAS (United Kindom and Russia), No. 102, 10451-10453, 2005.
- 18.- Dai, L., Wook Chang Dong, Baek Jong-Beom, Lu Wen, "Carbon nanomaterials for advanded energy conversion and storage", Small journal, no. 8, 1130-1166, 2012.
19. - Castro, Neto A. H., Guinea , F., Peres N. M., Novoselov K., Geim A., "The electronic properties of graphene", Reviews of modern physics, no. 81, 109-111, 2009.
20. - Cooper, D. R., D'Anjou B., Massicotte M., "Experimental review of graphene", ArXIV, 1110-1115.
21. - Callister, W. D., "Materials science and engineering: an introduction", Jhon Wiley & sons inc., 665-715, 2007.
22. - Carmona, J. G., Vozmediano M. A., "Electrónica del grafeno", Investigación y ciencia, 42-49, 2010.
23. - Castro Neto, "The carbon age", Materials today, no. 13, 12-17, 2010.
- 24.- Yoona H. J., Junb D. H., Yanga J. H., Zhouc Z., Yangb S. S., Chenga M. M., "Carbon dioxide gas sensor using a graphene sheet", Sensors and Actuators, no. 157, 310-313, 2011.

25. - Kuilaa T., Bosea S., Khanraa P., “recent advances in graphene-based biosensors”, *Biosensors and Bioelectronics*, no. 26, 4637-4648, 2011.
26. - *The graphene challenge*, Materials, Chemistry world, 2008.
27. - Prasher R., “Graphene spreads the heat”, *Science*, no.328, 185-186, 2010.
28. - Rodríguez Gonzalez C., Kharissova O., “Propiedades y aplicaciones del grafeno”, *Ingenierías*, no.11, 17-23, 2008.
29. - Kelsall R., Hamley I., “Nanoscale science and technology”, Wiley, 32-33, 2005.
30. - Cao G., “Nanostructures and nanomaterials Ssynthesis, properties and applications”, Imperial college press, 7-9, 2006.
- 31.- Kim H., Abdala A. A., Macosko C. W., “Graphene/Polymer Nanocomposites”, *Macromolecules perspective*, no.43, 6515-6530, 2010.,
32. - Li D., Kaner B., “Graphene-based materials”, *Science*, no.320, 1170-1171, 2008.
- 33.- Hummers W. S., Offerman R. E., “Preparation of graphitic oxide. Contribution from the broid division”, *National lead company*, 1339, 1958.
- 34.- Stankovich S., Piner R. D., Chen X., Wu N., “Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via reduction of exfoliates graphite oxide in presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate)”, *J. Mater. Chem.*, no.16, 155-158, 2006.
- 35.- Stankovich S., Piner S., Nguyen S. T., Ruoff R. S., “Synthesis and exfoliation of isocyanate-trated graphene oxide nanoplatelets”. *Carbon*, no. 44, 3342-3347, 2006.
- 36.- Stankovich S., Piner R. D., Dikin D. A., Klienhammes A., Jia Y., Wu Y., “Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide”, *Carbon*, no. 45, 1558-1565, 2007.
- 37.- Paredes J. I., Rodil S. V., Alonso A. M., Tascóm M. D., “Graphene oxide dispersions in organic solvents”, *Langmuir*, no. 24, 10560-10564, 2008.

- 38.- Li D., Mülller M. B., Gilje S., Kaner R. B., “Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets”, *Nature nanotechnology*, no. 3, 101-105, 2008.
- 39.- Stephan O., Ajayen P. M., Colliex C., Redlich P., Lambert J.M., “Doping graphitic and carbon nanotube structures with boron and nitrogen”, *Science*, no. 266, 1683-1685, 2004.
40. - Glerup M., Castignoles M., Holzinger M., Hug G., Loiseau A., Bernier P., “synthesis of highly nitrogen-doped, multiwalled carbon nanotubes”, *Chem. Commun*, 2542-2543, 2003.
41. - Maiyalagan T., Viswanathan B., “Template synthesis and characterization of well-aligned nitrogen containing carbon nanotubes”, *Mater. Chem. Phys.*, no. 93, 291-295, 2005.
- 42.- Li J., Vergne M. J., Mowles E. D., Zhong W. H., “Surface functionalization and characterization of graphitic carbon nanofibers (GCNFs)”, *Carbon*, no.43, 2883-2893, 2005.
43. - Konyushenko E. N., Stejskal J., Trchová M., Hradil J., “Multiwall carbon nanotubes coated with polyaniline”, *Polymer*, no. 47, 5715-5723, 2006.
44. - van Dommele S., Romero-Izquierdo A., Brydson R., de Jong K. P., “Tuning nitrogen functionalities in catalytically grown nitrogen-containing carbon nanotubes, *Carbon*, no. 46, 138-148, 2008.
45. - Haibo Wang, Thandavarayan Maiyalagan, Xing Wang, "Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: Synthesis, Characterization, and its potential applications", *American Chemical Society*, No. 2, 781-794, 2012.
46. - Czerw, R., M. Terrones, J-C. Charlier, X. Blase, B. Foley. r. Kamalkaran, N. Grobert, H.Terrones, P.M.Ajayan, W.Blau, D.Tekleab, "Identification of electron donor states in N-doped carbon nanotubes". *Nano Letters*, 1,457, 2001.
47. - Yang, S.; Feng, X.; Wang, X.; Müllen, K. "Graphene-Based Carbon Nitride Nanosheets as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reactions". *Angew. Chem.,Int.,No. 50*, 5339–5343, 2011.

48. - Yuyan S., Sheng Zhang, Mark H. Engelhard, Guosheng Li, Guocheng Shao, Yong Wang, Jun Liu, "Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications", *Journal of Materials Chemistry*, 20, 7491-7496, 2010.
49. - Liangti Qu, Yong Liu, Jong-Beom Baek, and Liming Dai, "Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells", *American Chemical Society*, 4, NO. 3, 1321–1326,(2010)
50. - Linfei L., Jeffrey R. Potts, Da Zhan,Liang Wang, "Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction", *Energy and Environmental Science*, 5, 7936–7942, (2012)
51. - Ruitao L., Qing Li, Andres R. Botello-Mendez, Takuya Hayashi, Bei Wang, "Nitrogen-doped graphene: beyond single substitution and enhanced molecular sensing", *Scientific Reports*, 2, 586, 2012.
52. - Zuoqiang D., Kai Wang, Liwei Li, Tiezhu Zhang, "Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene with Microwave", *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, 9384 - 9389, 2013..
53. - Dongsheng G., Songlan Yanga, Yong Zhang, Jinli Yang, "Nitrogen doping effects on the structure of graphene", *Applied Surface Science*, No. 257, 9193-9198, 2011.
54. - Saikia BK, Boruah RK, Gogoi PK, "An X-ray diffraction analysis on graphene layers of Assam coal", *Journal Chemical Science*, No. 121, 103-106, 2009.
55. - Subrahmanyam, K. S.; Vivekchand, S. R. C.; Govindaraj, A.; Rao, C. N. R. "A study of graphenes prepared by different methods: characterization, properties and solubilization", *J. Mater. Chem.*, No. 18, 1517-1523, 2008.
- 56.-Wenpeng O., Dongrong Z., Xiang Y., "Exploring the active sites of nitrogen-doped graphene as catalyst for the oxygen reduction reaction", *Hydrogen energy*, No. 39, 15996-16005, 2015.

57. - Cao G., "Nanostructures and nanomaterials; synthesis,, properties and applications", Imperial college press, 347-348, 2006.
58. - Silverstein, R. M., Webster, F. X., & Kiemle, D. J., "Spectrometric identification of organic compounds", John Wiley, no. 7, 72-77, 2005.
59. - Pelletier, M. J., "Analytical Applications of Raman Spectroscopy", Blackwell Science, 1-8, 1999.
60. - Nin, G. V., & Martinez, O. M. E., "Introducción a la microscopia electrónica aplicada a las ciencias biológicas", Fondo de cultura economica, 17-53, 2000.
61. - Bozzola, J. J., & Russell, L. D., "Electron Microscopy Principles and Techniques for Biologists", Jones and Bartlett publishers", 2<sup>da</sup> Edicion, 163, 1992.
- 62.- Kelsall, R. W., Hamley, I. W., & Geoghegan, M., "Nanoscale Science and Techonology", Wiley, 69-90, 2005.
63. - Zhou, W., & Wang, Z. L., "Scanning Microscopy for Nanotechnology Techniques and Applications", Springer, 1-9, 2006.
64. - Waseda Y., Matsubara E., Shinoda K., "X-ray Diffraction Cristallography, Introduction, examples and solved problems", Springer, 73-75, 107-108, 2011.



## APÉNDICE

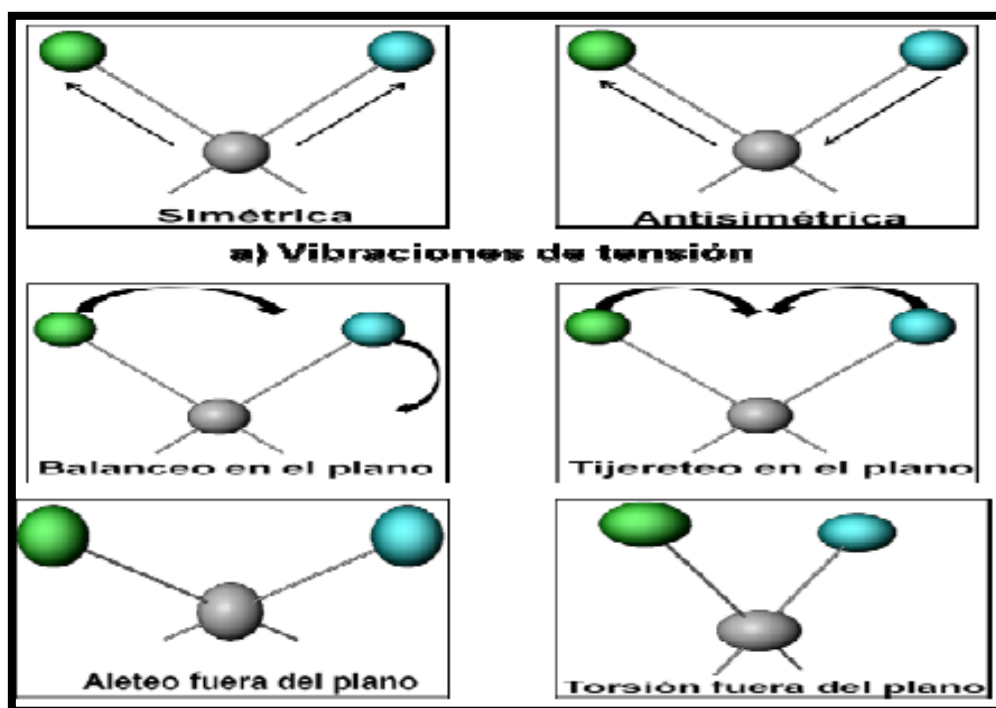
### A.1.- Espectroscopía

La espectroscopía es una familia de procedimientos que utiliza las interacciones de los fotones con la materia para caracterizarlos. De esta familia de técnicas, las que nos compete es la espectroscopia vibracional, concretamente la espectroscopía infrarroja y la Raman.

#### A.1.1.- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

La Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés), es ampliamente utilizada para observar las vibraciones de los enlaces químicos y determinar los grupos funcionales presentes en una muestra. Esta técnica proporciona, además, información acerca del medio ambiente que circula la entidad química y concentraciones de los diversos arreglos atómicos en la molécula<sup>(57)</sup>.

Cuando una molécula absorbe radiación infrarroja el enlace químico que mantiene unidos sus átomos vibra. La vibración del enlace molecular puede caracterizarse en dos grandes grupos: tensión y flexión. Una vibración supone un movimiento rítmico a lo largo del eje del enlace tal que la distancia interatómica aumenta o disminuye. La vibración de flexión se caracteriza por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y puede ser de tijereteo, balanceo, aleteo y de torsión<sup>(58)</sup>. Los distintos tipos de vibraciones moleculares se presentan en la figura 2.9.



**Figura A.1.-** Tipos de vibraciones de los enlaces moleculares

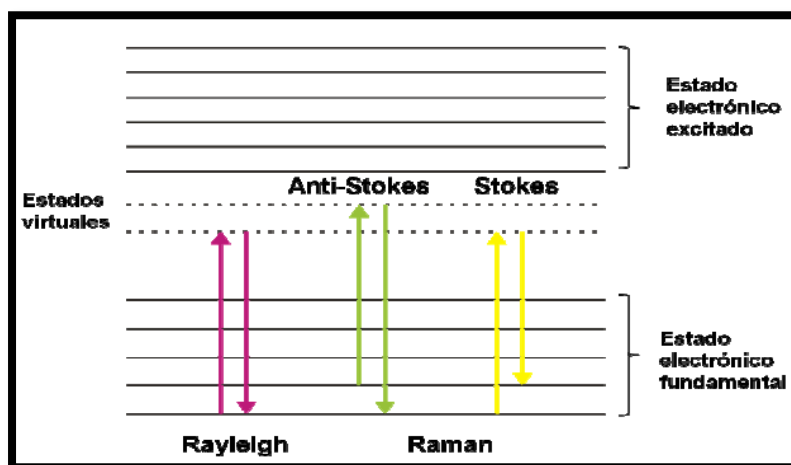
La mayoría de las moléculas absorben radiación infrarroja en su región media la cual es encontrada en el espectro electromagnético entre  $4000$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ . Los grupos funcionales presentan frecuencias de vibración características que se manifiestan como bandas o picos en un espectro infrarrojo y que se relacionan directamente con la estructura química de la muestra.

### **A.1.2.- Espectroscopía Raman**

La espectroscopía Raman es una técnica de caracterización que se basa en el examen de la radiación dispersada resultante de las colisiones fotón-molécula para proveer información estructural de la muestra. Esta técnica es altamente sensible a la longitud, fuerza y arreglo de los enlaces químicos en un material<sup>(59)</sup>.

Cuando un haz de luz monocromática interactúa con una muestra, la energía de la molécula es elevada de un estado basal a un “estado virtual” localizado entre el estado

fundamental y el primer estado electrónico excitado. Posteriormente, cuando la molécula se relaja regresa a un nivel más bajo de energía por emisión de un fotón. Si la molécula regresa al estado electrónico original la frecuencia del fotón emitido es igual a la del fotón inicial y da lugar a la dispersión Rayleigh (figura 1.12). Cuando el fotón emitido tiene una mayor frecuencia que el fotón incidente existe una transferencia de energía de la molécula al fotón, es decir, la molécula se encuentra en un nivel superior al basal y tras la emisión la entidad química regresa al estado fundamental. Este evento se denomina dispersión Raman anti-Stokes. Si la molécula regresa a un nivel vibracional más alto que el fundamental. El fotón emitido tiene una frecuencia menor que la de la luz láser y la energía de la molécula se incrementa. Esto se conoce como dispersión Raman Stokes<sup>(59)</sup>.



**Figura A.2.-** Diagrama energético en el que se muestran las dispersiones Rayleigh, Raman anti—Stokes y Raman Stokes.

La dispersión Raman Stokes de una serie es representada por un espectro o gráfica usando la intensidad de la radiación Raman versus número de onda. Por lo general algunas vibraciones inactivas en infrarrojo son activas en Raman que las hace técnicas complementarias.

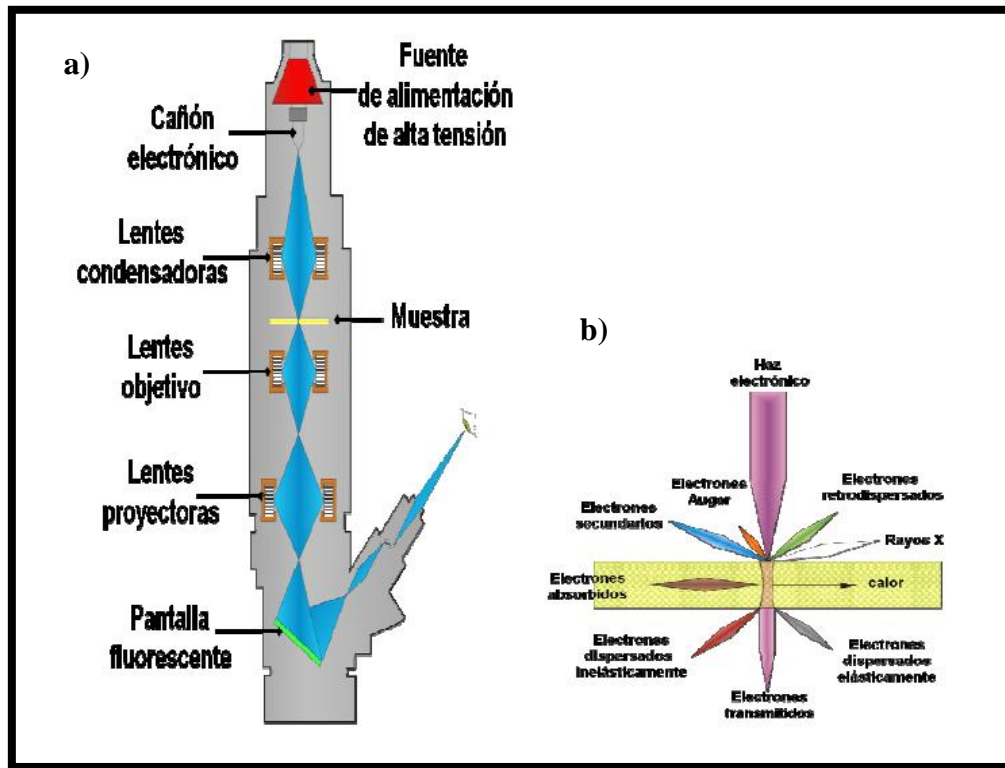
## **A.2.- Técnicas de microscopía**

Con la sustitución de la luz visible como fuente de iluminación por un haz electrónico se alcanzaron poderes de resolución adecuados para la obtención de imágenes de nanoestructuras. A estos microscopios se les denomina electrónicos y dentro de éstos existen dos tipos fundamentales: el microscopio electrónico de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) y el microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés).

### **A.2.1.- Microscopia electrónica de transmisión (TEM)**

La microscopia electrónica de transmisión es una de las herramientas clave para la caracterización de nanomateriales donde un haz de electrones acelerados es utilizado para irradiar una muestra delgada con la finalidad de obtener imágenes de detalles estructurales extremadamente finos de una muestra<sup>(60)</sup>.

La instrumentación de un microscopio de transmisión electrónica es compleja pero puede ser abreviada en sus componentes básicos tal como lo muestra la figura 1.13a). Los electrones se originan en un cañón compuesto por un filamento de tungsteno y son acelerados a 100 kV o más. Posteriormente el haz electrónico converge sobre el objeto de estudio con la ayuda de un sistema de lentes condensadores. Los electrones transmitidos a través del espécimen son enfocados en una primera imagen y magnificados, primero, por las lentes objetivo. La segunda lente o lente proyectora permite magnificar la imagen del objeto creada por el objetivo y proyectarla sobre una pantalla fluorescente donde se hace visible al ojo humano. Las lentes utilizadas en este microscopio son electromagnéticas y un sistema de vacío es necesario para remover cualquier traza de moléculas de aire que pueden interferir con el flujo de electrones<sup>(61)</sup>.



**Figura A.3.-** Diagrama esquemático de (a) las unidades que componen un microscopio electrónico de transmisión y (b) de la interacción haz-muestra en un espécimen delgado.

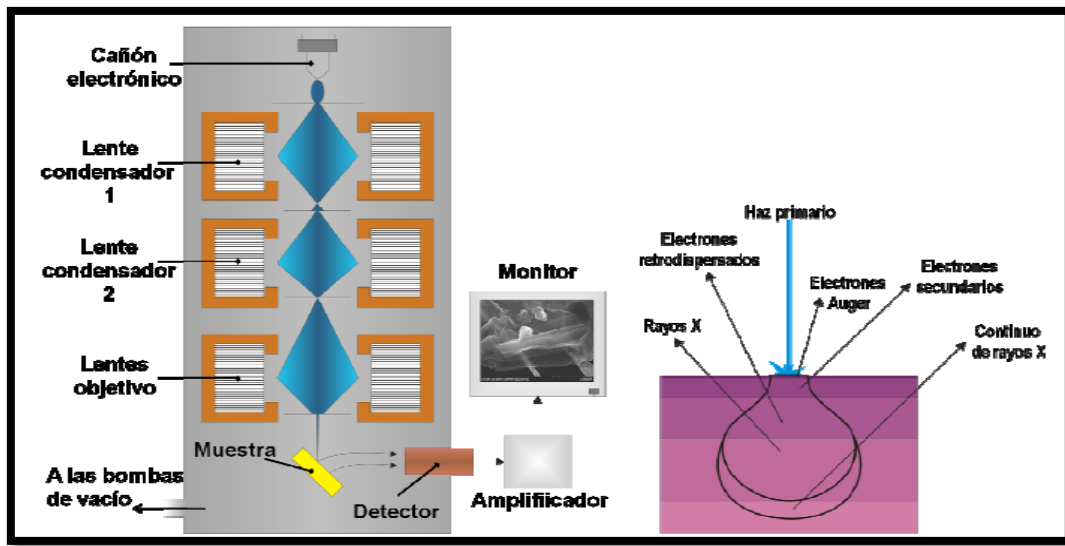
La interacción del haz de electrones con la superficie del espécimen provoca que éstos sufran una variedad de procesos dispersivos que modifican su energía y orientación angular. Estos tipos de señales, indicados en la figura 1.13b, determinan la clase de información obtenida. En el caso de las imágenes TEM son los electrones transmitidos a través de la muestra los que permiten la proyección bidimensional del material<sup>(62)</sup>.

### A.2.2.- Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Es una técnica útil para analizar la morfología de las nanoestructuras y obtener información detallada sobre la composición química cercana a la superficie y distribución<sup>(59)</sup>.

Un microscopio electrónico de barrido típico (figura 1.14a), consta de un cañón electrónico consistente de un filamento de tungsteno que tiene por función generar y acelerar electrones. En el cañón los electrones son enfocados en un haz y acelerados con voltajes que

varían usualmente entre 1 y 30 kV. Dos o más lentes condensadoras son usadas para reducir la sección cruzada de la imagen generada en la fuente de emisión. La última de las lentes o apertura objetiva tiene por función graduar el diámetro de la sección de la muestra y por tanto tener una mayor nitidez. Los dispositivos de barrido se sitúan por encima de la apertura objetiva y permiten que el haz enfocado barra una sección cruzada de la superficie de la muestra. Posteriormente se localiza un detector de las señales emitidas por cada zona del material y la imagen es producida coleccionando los electrones emitidos en un tubo de rayos catódicos<sup>(63)</sup>.



**Figura A.4.-** Diagrama esquemático de (a) las unidades que componen un microscopio electrónico de barrido y (b) de la interacción haz—muestra en un espécimen en grueso.

La figura 1.14 b) esquematiza los tipos de señales producidas como resultado de la interacción del haz electrónico con la muestra. Esta interacción puede ser elástica, cuando la trayectoria de los electrones se modifica pero no se altera significativamente su energía; o inelástica, cuando existe una transferencia total o parcial de energía a los electrones de la

muestra. Para el SEM las señales de interés pueden categorizarse en tres grupos: electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X.

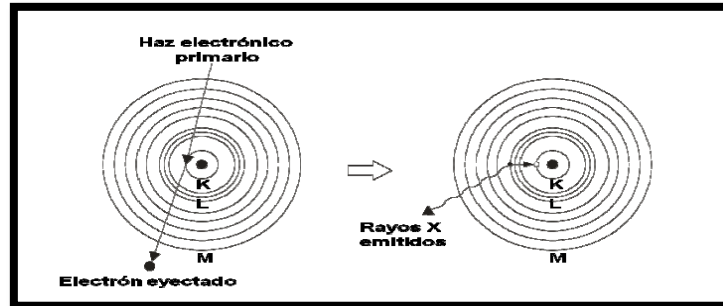
Los electrones secundarios son el resultado de colisiones inelásticas y son convencionalmente definidos como aquellos que poseen energías de menos de 50 V. Estos electrones han ganado una pequeña cantidad de energía cinética y han escapado de una región con una profundidad de pocos nanómetros de la superficie de la muestra. Los electrones secundarios son atraídos por un colector que tiene una pequeña carga positiva y su uso principal es para el contraste topográfico. La señal de electrones secundarios tiene un poder de resolución por debajo del orden de 10 nm.

Los electrones retrodispersados resultan de colisiones elásticas y esencialmente poseen la misma energía que el haz incidente de electrones. Proviene de una profundidad mayor que aquella que origina a los electrones secundarios y se producen en menores cantidades que éstos. La probabilidad de obtener una señal retrodispersa aumenta con el incremento de elementos con mayor número atómico en la muestra. Los electrones retrodispersados proveen información topográfica y de composición aunque para la formación de imágenes de superficie tienen menor poder de resolución. En cuanto a la composición son útiles para contrastar regiones del espécimen que difieren ampliamente en número atómico<sup>(62)</sup>.

La última de las señales producidas por el material son los rayos X y ésta da origen a la técnica conocida como espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés) la cual será tratada en el siguiente apartado.

La espectroscopía de rayos X de energía dispersiva o microanálisis permite determinar cuáles elementos están presentes en el área seleccionada de la muestra. Como fue descrito con anterioridad, las señales de rayos X son producidas cuando un haz de electrones primarios causa la eyección de un electrón de la capa más profunda de la muestra como se esquematiza en la figura 1.15. La remoción del electrón provoca una ionización temporal en el átomo el cual es estabilizado por el llenado de la vacancia con electrón de las capas más externas del mismo. El electrón que ha llenado la vacancia proviene de un nivel más alto de energía y la

diferencia de energía entre la capa interna y la externa de la cual proviene el electrón es liberada en forma de rayos X.



**Figura A.5.-** Generación de rayos X característicos debido a la interacción de un haz electrónico con electrones de capas profundas de átomos de la muestra.

La ocupación de las vacancias por electrones de capas más externas es un proceso que le es característico a cada tipo de elemento y es lo que permite identificarlos<sup>(61)</sup>.

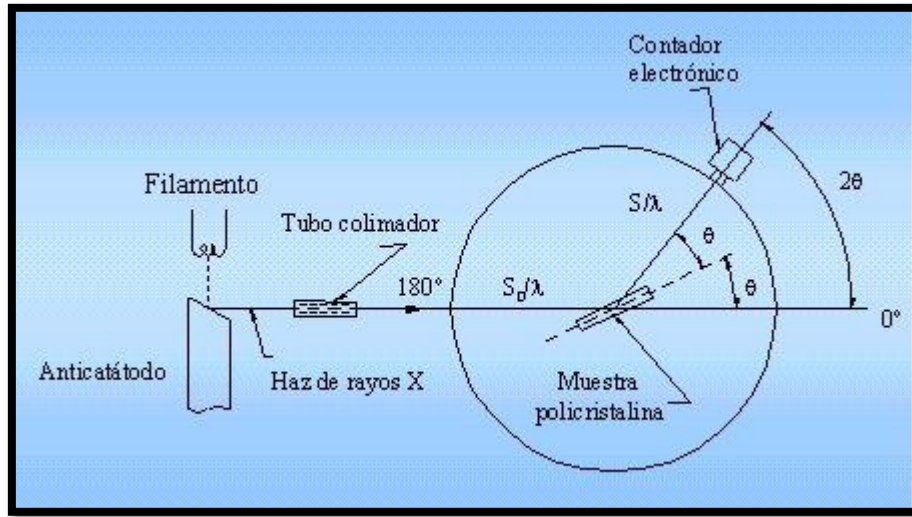
### **A.3.- Difracción de rayos X de ángulo amplio (WAXD)**

Es una técnica analítica no destructiva y de las más importantes en la caracterización de materiales cristalinos, tales como los metales, cerámicos, polímeros, intermetálicos, minerales, y otros compuestos orgánicos e inorgánicos.

La ocupación de las vacancias por electrones de capas más externas es un proceso que le es característico a cada tipo de elemento y es lo que permite identificarlos<sup>(64)</sup>.

El equipo de rayos X posee un difractómetro, figura 1.16, instrumento con dos ejes de rotación independiente. Este componente permite obtener los valores de la intensidad o el haz de rayos X difractado como función del ángulo. Los tres componentes, la fuente de rayos X, posición de la muestra y detector permanece, sobre la circunferencia conocida como ángulo de enfoque. Durante el curso de la medición, los ejes  $2\theta$  rotan dos veces así como los ejes  $\omega$ , por eso se le conoce frecuentemente el barrido theta-dos-theta.





**Figura A.6.-** Geometría para-enfoque y algunos puntos esenciales de un difractor de Rayos X.

El principal objetivo de la difracción de rayos X es el conocer la condición particular en el cual son dispersados los rayos X desde los átomos incidentes y los rayos X incidentes están completamente en fase y se refuerzan entre sí para producir un rayo de difracción detectable. Se trata de encontrar la relación común y las diferencias en la longitud de camino entre los rayos X dispersados desde los cristales y los rayos X incidentes como un entero múltiple de la longitud de onda  $\lambda$ .

Si los rayos X de longitud de onda ( $\lambda$ ) golpean un cristal donde los átomos son colocados en un arreglo periódico regular con espaciado interplanar  $d'$ , el rayo de difracción de suficiente intensidad es detectado solamente cuando la condición de Bragg o ley de Bragg es satisfecha.

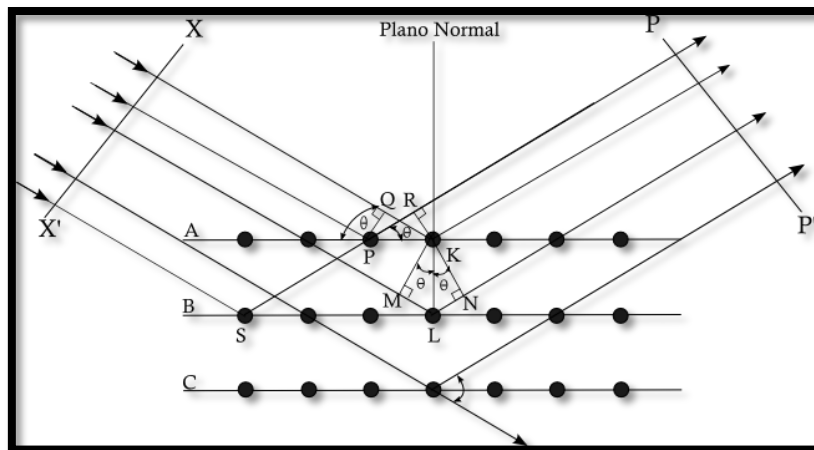
$$2d' \sin \Theta = n\lambda$$

Donde  $n$  es llamado el orden de reflexión y es igual al número de longitudes de onda en la diferencia de los caminos entre los rayos X difractados desde planos cristalinos adyacentes.

Para los valores de  $\lambda$  y  $d'$ , la difracción ocurre en varios ángulos de incidencia como  $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3, \Theta_n$ , correspondiente a  $n= 1, 2, 3$ , etc. Los rayos X difractados (figura 1.17) de todos los átomos en todos los planos son considerados completamente en fase así como producir los rayos X difractados con apreciable intensidad en una particular dirección lo cual satisface la ley de Bragg, reescrita como:

$$2d\sin \Theta=\lambda$$

Donde  $d=d'/n$ . Esta forma de la ley de Bragg es frecuentemente usada.



**Figura A.7.-** Diagrama esquemático de la difracción de rayos X por un cristal (condición de Bragg).

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\Theta$  es el ángulo entre los rayos X y estos planos atómicos,  $n$  representa el orden de difracción, un número entero. La longitud de los rayos X y la distancia entre los planos de los cristales  $d$ , son del orden de  $1\text{\AA}^{(64)}$ .