

UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



**Síntesis de Grafeno por medios químicos y construcción
de supercondensadores basados en grafeno**

Carlos Eugenio

Profesor Guía: DINESH PRATAP SINGH

**Trabajo de Titulación presentado en conformidad a los requisitos
para obtener el título profesional de Ingeniero Físico.**

Santiago - Chile

2017

© 2017, Carlos Eugenio

**Algunos derechos reservados. Esta obra está bajo una Licencia
Creative Commons Atribución-NoComercial-Compartir Igual 3.0.**

Sus condiciones de uso pueden ser revisadas en:

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/cl/>.



Dedicado a...

Agradecimientos

Índice general

Introducción	1
Resumen	1
I Marco teórico	2
1. Nanomateriales	3
1.1. Nanomateriales	4
1.2. Síntesis	4
1.3. Caracterización	5
1.4. Aplicaciones	5
2. Grafeno	6
2.1. Óxido reducido de grafeno (RGO)	7
2.2. Síntesis de RGO	7
2.3. Síntesis	8
2.4. Aplicaciones	8
3. Supercondensadores	9

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	<i>v</i>
3.1. El condensador ideal	10
3.2. El condensador real	11
3.3. ¿Qué hace a un supercondensador super?	14
3.4. Mediciones en supercondensadores	14
II Cuerpo de la tesis	16
4. Síntesis de óxido de grafeno	17
4.1. Procedimiento experimental	17
4.2. Resultados	18
5. Reducción del óxido de grafeno	19
5.1. Materiales	19
5.2. Procedimiento	19
5.3. Resultados	19
6. Construcción de supercondensadores	20
6.1. Armado del dispositivo	20
6.2. Celda de prueba de supercondensador	22
6.3. Resultados	22
III Conclusiones	23
Anexo	24
Índice Analítico	25

Índice de cuadros

Índice de figuras

3.1. Carga y descarga de un condensador ideal a corriente constante.	11
3.2. Carga y descarga de un condensador evidenciando el efecto de una ESR.	13
3.3. Esquema de un supercondensador mostrando una doble capa electrónica de Helmholtz en cada electrodo.	15
6.1. Armado de un supercondensador para realizar pruebas de concepto.	21

Resumen

Introducción

Parte I

Marco teórico

Capítulo 1

Nanomateriales

"There's Plenty of Room at the Bottom."

Richard Feymann

1.1. Nanomateriales

Generalmente la denominación nano es atribuida a materiales en que algunas de sus dimensiones estén en la escala nanométrica, entre 1-100 nm [1]. Ésta definición es práctica pero poco precisa en el sentido que algunos materiales exhiben características propias de los nanomateriales fuera de este rango (> 100 nm). Por esta razón es preferible hablar de nanomateriales cuando se comienzan a mostrar éstas nuevas características. El momento en cual aparecen estos cambios, es propia de cada material, y está asociado a alguna longitud característica de éste. Algunos ejemplos, el camino libre medio de un electrón,

1.2. Síntesis

Dependiendo de la vía de aproximación a la nanoescala, se distinguen dos formas de síntesis, por un lado, si partimos de la forma macro de un material y de algún modo se reducen sus dimensiones hacia la nanoescala, se habla de un proceso *top-down*. Por ejemplo, la exfoliación del grafito (*bulk material*) para obtener grafeno (nanomaterial) [2]. Por otro lado, sintetizar un nanomaterial a partir de átomos o moléculas es un proceso *bottom-up*, un ejemplo, es la síntesis de nanopartículas de oro a partir de un precursor como el ácido tetracloroaúrico [3].

1.3. Caracterización

1.4. Aplicaciones

Capítulo 2

Grafeno

“What is important about graphene is the new physics it has delivered.”

Andre Geim

El grafeno es un nanomaterial 2-dimensional, formados por átomos de carbono hibridizados sp^2 , en una estructura de panal de abeja. El primero tratar con este material fue probablemente Brodie en 1859. Al exponer grafito a ácidos fuertes, creyó descubrir una nueva forma de carbono a la que llamó grafon, ahora se sabe que lo que observó fue óxido de grafeno, esto es, laminas de grafeno recubiertas por grupos epóxi e hidroxilo[4]. Wallace en 1947, dio con los primeros estudios teóricos sobre el grafeno al estudiar la estructura de bandas del grafito [5], pero como una

simplificación de la estructura del grafito, fue Boehm quien en 1986 le dio el nombre al crear la nomenclatura y terminología para compuestos de grafito intercalado [6]. No fue hasta 2004 que Novoselov, Geim y otros, lograron aislar grafeno por medios mecánicos [2], por lo que les fue otorgado el Premio Nobel de Física en 2010.

2.1. Óxido reducido de grafeno (RGO)

Para producir grandes cantidades de grafeno, con el objetivo de utilizarlo en dispositivos que requieran una cantidad considerable de este, como aditivo en materiales compuestos, baterías, supercondensadores, etc. se hace necesario buscar nuevos métodos que entreguen suficiente material utilizable, y a su vez, de bajo costo, e idealmente amigable con el medio ambiente. Una de las formas de obtener grandes cantidades de grafeno es mediante la llamada ruta del "óxido de grafeno".

2.2. Síntesis de RGO

El precursor con más disponibilidad y menor precio, es el grafito en estado natural que se obtiene directamente de la mina.

Para producir grafeno que sea utilizable en aplicaciones que requieran grandes cantidades de este, como recubrimientos, baterías, supercondensadores, etc. se hace necesario buscar nuevos métodos que entreguen volúmenes grandes de material utilizable, y a su vez, de bajo costo, e idealmente amigable con el medio ambiente. La vía que puede cumplir con

estos requisitos, es mediante la oxidación del grafito para exfoliarlo, y su posterior reducción.

2.3. Síntesis

2.4. Aplicaciones

Capítulo 3

Supercondensadores

"The force is strong with this one."

Darth Vader

El almacenar energía eléctrica es uno de los mayores problemas a la hora de diseñar sistemas electrónicos tanto móviles como estacionarios, los requerimientos varían de acuerdo a las necesidades de cada uno, en general es un *trade-off* entre densidad de energía (cuánta energía se puede almacenar) y densidad de potencia (que tan rápido puede ser entregada la energía almacenada). Las celdas de combustible (*Fuel Cells*), entregan la mayor densidad de energía, pero son complicadas, mientras que las baterías poseen mayor densidad de potencia, pierden capacidad con los ciclos de carga y descarga. Los supercondensadores van un

paso más allá, aumentado la densidad de potencia y aportando mayor vida útil, entregando una nueva posibilidad a la hora de diseñar sistemas eléctricos, ya como fuente de energía por sí mismo, o en sistemas híbridos combinados con otras tecnologías[7].

3.1. El condensador ideal

Generalmente un condensador se modela como un par de placas paralelas separadas por un dieléctrico, es definido por su capacitancia, la que refleja la capacidad de almacenar energía. Del modelo de placas paralelas se desprende la definición de capacitancia C como la razón entre la magnitud de carga en cada placa Q y el voltaje entre los terminales V :

$$C = \frac{Q}{V} \quad (3.1)$$

Para fines prácticos, el condensador ideal como componente electrónico es modelado por la ecuación que relaciona la corriente con el voltaje, considerando que $i = dq/dt$:

$$i(t) = C \frac{dv(t)}{dt} \quad (3.2)$$

Para corrientes constantes, el voltaje varía linealmente como en la carga y descarga de la figura 3.1.

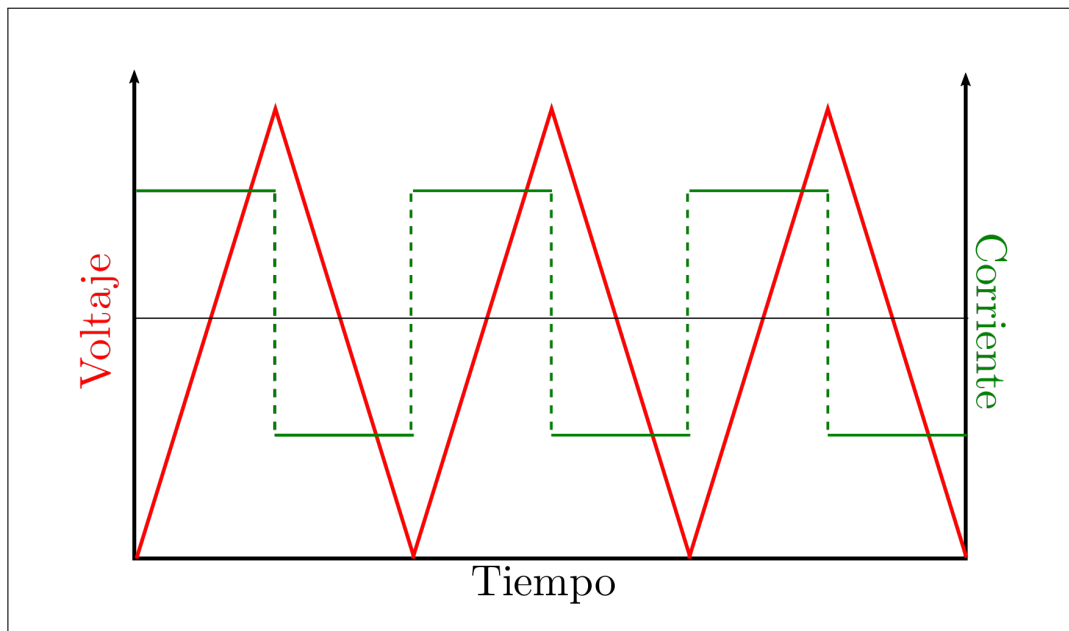


Figura 3.1: Carga y descarga de un condensador ideal a corriente constante.

3.2. El condensador real

Un condensador ideal almacenaría energía al cargarse y la entregaría al descargarse sin ninguna disipación, es decir, su eficiencia sería del 100 %, podría soportar cualquier voltaje aplicado o cargarse y descargarse por una corriente cuan grande se desee. En realidad, los condensadores sí disipan energía, poseen voltajes de operación y corrientes máximas de carga y descarga. Todo esto depende de como fue construido y qué materiales se utilizaron, pensando en su propósito.

3.2.1. Breakdown voltage

Los condensadores convencionales contruidos con materiales dieléctricos están sujetos a un voltaje máximo de operación determinado por la tensión de ruptura (*Breakdown voltage*), voltaje al cual se pierden las propiedades dieléctricas del material ocasionando cortocircuito al interior del dispositivo, determinado por la fuerza dieléctrica del material y el espesor de este. En los condensadores electrolíticos la tensión de ruptura es determinada por otros mecanismos[8]. En lo que respecta a los supercondensadores, el voltaje máximo de carga depende fundamentalmente de electrolito usado, principalmente por las reacciones que ocurren a ciertos potenciales, este tema será abordado con más detalle en la sección correspondiente.

3.2.2. Circuito equivalente

El comportamiento de los condensadores reales son modeladas por un circuito equivalente, donde se introducen componentes que representan las imperfecciones del funcionamiento del condensador real.

3.2.3. Resistencia en serie equivalente (ESR)

Las imperfecciones en la construcción de los electrodos, y la naturaleza de los materiales utilizados (e.g. resistencia no cero), disipan energía durante la carga y descarga como si se tratase de una resistencia en serie

al condensador, esto se ve reflejado como una caída de voltaje en los terminales del dispositivo (figura 3.2), y disminuye la eficiencia de éste.

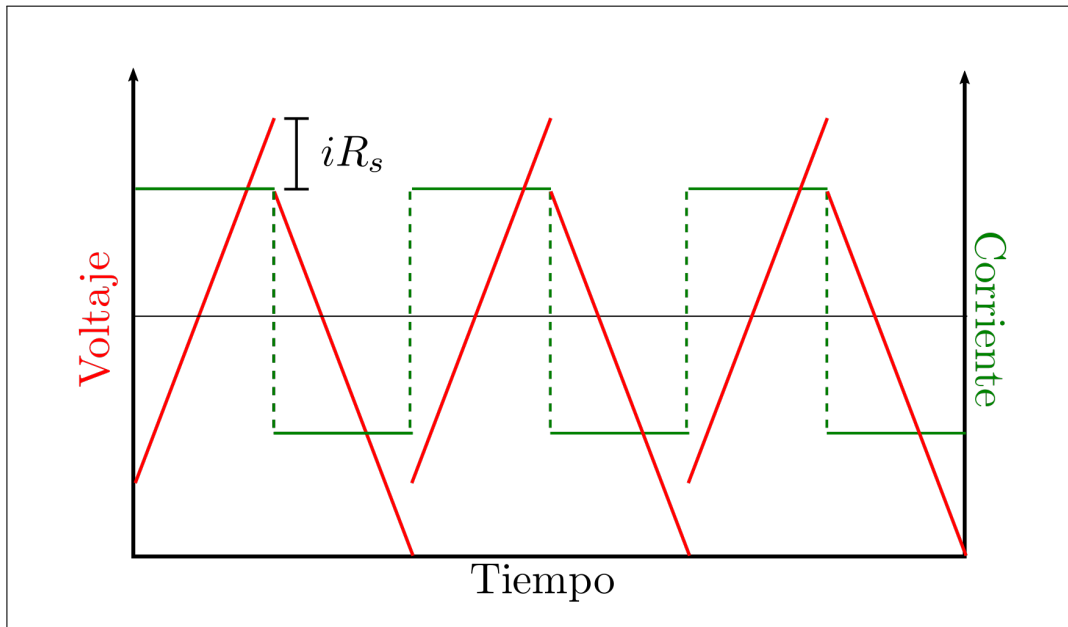


Figura 3.2: Carga y descarga de un condensador evidenciando el efecto de una ESR.

3.2.4. Corriente de fuga (*leakage current*)

Entre los electrodos del condensador fluye una corriente no deseada cuando existe una diferencia de potencial entre los electrodos, esta corriente

3.3. ¿Qué hace a un supercondensador super?

La densidad de energía de un supercondensador comparada a la de un condensador convencional es varios órdenes de magnitud superior, como comparación, generalmente se utilizan microfaradios (10^{-6} Faradios) para medir la capacidad de un condensador convencional, mientras que en un supercondensador es común ver capacidades de cientos de Faradios. Esta característica le otorga el grado de super a los supercondensadores.

3.3.1. Doble capa electrostática de Helmholtz

La gran densidad de energía de un supercondensador tiene que surgir de algún mecanismo de almacenamiento de cargas, a diferencia de las baterías, este mecanismo es puramente físico, pues no hay reacciones químicas en los electrodos, las cargas son separadas en lo que Helmholtz llamó *Doble capa electrónica*.^[9]

3.3.2. Pseudocapacitancia

3.4. Mediciones en supercondensadores

3.4.1. Voltametría cíclica

3.4.2. Espectroscopía de impedancia electroquímica

3.4.3. Carga y descarga cíclica

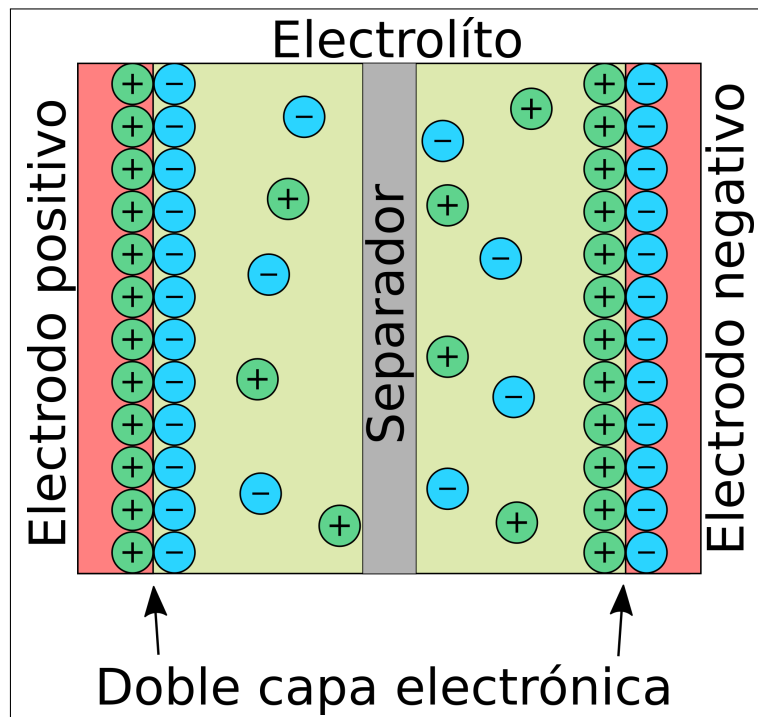


Figura 3.3: Esquema de un supercondensador mostrando una doble capa electrónica de Helmholtz en cada electrodo.

Parte II

Cuerpo de la tesis

Capítulo 4

Síntesis de óxido de grafeno

“asd”

asd

El método de síntesis utilizado está basado en el propuesto por Hummers [10], y es descrito en [11].

4.1. Procedimiento experimental

En una síntesis normal 3g de grafito en polvo (Sigma-Aldrich ¿99 %) o en hojuelas (Superior Graphite ¿80 %),

4.2. Resultados

Capítulo 5

Reducción del óxido de grafeno

5.1. Materiales

Como precursor se usa el óxido de grafeno sintetizado con anterioridad,

5.2. Procedimiento

El proceso de reducción se lleva a cabo a diferentes temperaturas

5.3. Resultados

Capítulo 6

Construcción de supercondensadores

6.1. Armado del dispositivo

Un supercondensadores es armado simplemente haciendo un sandwich electrodo-separador-electrodo, siendo los electrodos con material el componente más crítico. Los electrodos son placas metálicas que cumplen el rol de colectores de corriente, recubiertos con el materiales que se desea utilizar, en este caso, RGO.①

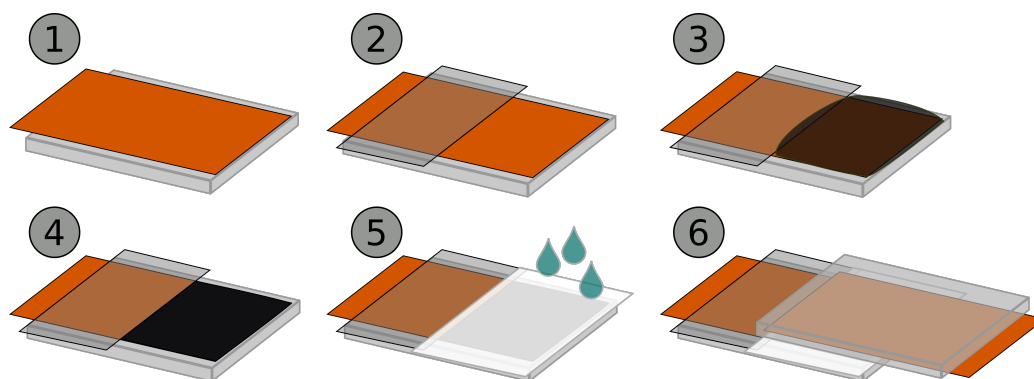
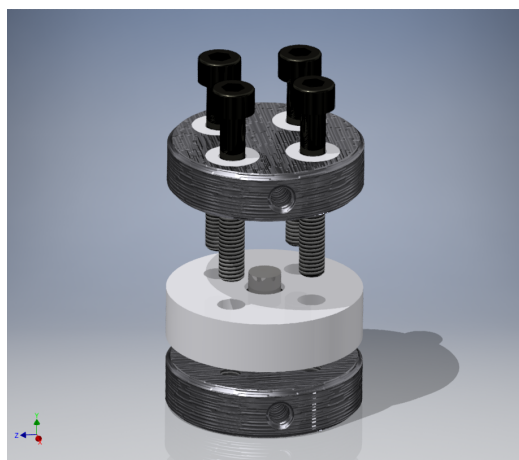


Figura 6.1: Armado de un supercondensador para realizar pruebas. ① Lámina metálica de 1 cm de ancho sobre un trozo de vidrio. ② Cinta auto adhesiva para limitar el área a 1 cm².



6.2. Celda de prueba de supercondensador

6.3. Resultados

Los supercondensadores son sometidos a pruebas electroquímicas estudiar su desempeño, estas pruebas incluyen: voltametría cíclica (CV), ciclos de carga y descarga a corriente constante, espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

Parte III

Conclusiones

Anexo

Bibliografía

1. Greßler, S. y Gazsó, A. Definition of the term “nanomaterial”. *ITA Nanotrust Dossiers*. doi:[10.1553/ita-nt-039en](https://doi.org/10.1553/ita-nt-039en) (2013).
2. Novoselov, K. S. y col. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **306**, 666-669. ISSN: 1095-9203 (2004).
3. Daniel, M. C. M. y Astruc, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size Related Properties and Applications toward Biology, Catalysis and Nanotechnology, *Chemical Reviews* **104**, 293-346. ISSN: 00092665 (2004).
4. Geim, A. K. Graphene prehistory. *Physica Scripta* **T146**, 014003. ISSN: 0031-8949 (2012).
5. Wallace, P. R. The band theory of graphite. *Physical Review* **71**, 622-634. ISSN: 0031899X (1947).
6. Boehm, H. P., Setton, R. y Stumpp, E. Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. *Carbon* **24**, 241-245. ISSN: 00086223 (1986).

7. Thounthong, P., Raissi, S. y Davat, B. Energy management of fuel cell/battery/supercapacitor hybrid power source for vehicle applications. *Journal of Power Sources* **193**, 376-385. ISSN: 03787753 (2009).
8. Yahalom, J. y Zahavi, J. Experimental evaluation of some electrolytic breakdown hypotheses. *Electrochimica Acta* **16**, 603-607. ISSN: 00134686 (1971).
9. Frackowiak, E. y Béguin, F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon* **39**, 937-950. ISSN: 00086223 (2001).
10. Hummers, W. S. y Offeman, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society* **80**, 1339-1339. ISSN: 0002-7863 (1958).
11. Abdolhosseinzadeh, S., Asgharzadeh, H. y Seop Kim, H. Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide. *Scientific Reports* **5**, 10160. ISSN: 2045-2322 (2015).