

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 Javier Eugenio Herrera

**Tesis para optar al Título Profesional de
Ingeniero Físico
Profesor Guía: DINESH PRATAP SINGH**

**Santiago - Chile
2017**

© Carlos Javier Eugenio Herrera, 2017

Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial Chile 3.0

Dedicado a...

Agradecimientos

Índice general

Resumen	VIII
1. Introducción	1
1.1. Nanociencia	1
1.2. Grafeno	6
1.3. Supercondensadores	10
2. Síntesis de óxido de grafeno	18
2.1. Procedimiento experimental	18
2.2. Resultados	19
3. Reducción del óxido de grafeno	20
3.1. Materiales	20
3.2. Procedimiento	20
3.3. Resultados	20
4. Construcción de supercondensadores	22
4.1. Celda de pruebas de supercondensador	22
4.2. Construcción de electrodos	23
4.3. Caracterización electroquímica	24
4.4. Resultados	27
Conclusiones	36

Índice de cuadros

4.1. Muestras	24
4.2. Parámetros de medición	26

Índice de figuras

1.1. Comparativa de ódenes de magnitud desde metros hasta picometros	2
1.2. Alótropos del carbono mostrando las diferentes dimensionalidades de los nanomateriales	3
1.3. Densidad de estados en diferentes dimensionalidades	3
1.4. Subdivisiones de un cubo demostrando el aumento de área superficial total	4
1.5. Izquierda: Red de grafeno en espacio real. Derecha: Red en espacio recíproco.	6
1.6. Hibridización sp ₂ de los átomos de carbono del grafeno. Dos orbitales 2p, junto con el orbital 2s forman tres orbitales sp ₂ que se disponen de forma planar con un ángulo de 120° entre ellos. Estos orbitales forman enlaces σ entre átomos de carbono.	7
1.7. Formación de un orbital π_{p-p} entre dos átomos de carbono. Junto con el orbital σ forman un elace doble entre átomos de carbono.	7
1.8. Estructuras propuestas para el óxido de grafeno (Dreyer et al., 2010).	9
1.9. Diagrama de Ragone	11
1.10. Carga y descarga de un condensador ideal a corriente constante.	12
1.11. Carga y descarga de un condensador evidenciando el efecto de una ESR.	14
1.12. Izquierda: Circuito equivalente sencillo. Derecha: Circuito equivalente complejizado (Fletcher et al., 2014).	15

1.13. Esquema de un supercondensador mostrando una doble capa electrónica de Helmholtz en cada electrodo y el perfil del potencial eléctrico en él.	16
3.2. Espectro óxido de grafeno.	21
4.1.	22
4.2. Celda de pruebas de supercondensador.	23
4.3. Electrodos utilizados en la celda de pruebas de supercondensador.	25
4.4. Resultados: Disco de acero sin material.	28
4.5. Resultados: Polvo en disco de acero. Masa = 0.4 mg.	29
4.6. Resultados: Polvo + PMMA en disco de acero. Masa = 2.8 mg. .	30
4.7. Resultados: Papel en disco de acero. Masa = 0.6 mg.	31
4.8. Resultados: Material liofilizado en disco de acero. Masa = 0.6 mg.	32
4.9. Resultados: Espuma de níquel sin material.	33
4.10. Resultados: Polvo en espuma de níquel. Masa = 0.9 mg.	34
4.11. Resultados: Polvo + PMMA en espuma de níquel. Masa = 0.8 mg.	35

Resumen

asdasdasdasddddddddd

1 Introducción

1.1 Nanociencia

El prefijo nano deriva del griego *nanos*, que significa literalmente “enano”. En el sistema internacional de unidades, el prefijo nano representa un factor de 10^{-9} , o una mil millonésima parte. Al añadir este prefijo a la unidad de longitud, obtenemos “nanómetro” (nm), o una mil millonésima parte de un metro. Así la nanotecnología es, a grandes rasgos, la ciencia, tecnología, e ingeniería que trata sistemas en el rango aproximado de 1-100 nanómetros. (Haick, 2013; Greßler and Gázsó, 2013). Se ha de tener claro en qué rango de dimensiones se encuentra la escala nanométrica, los seres humanos estamos acostumbrados a escalas grandes, se nos hace fácil entender las comparaciones de kilómetros con metros, o milímetros con metros, pero al reducir el tamaño a micrómetros o nanómetros nos cuesta, pues son escalas que se escapan de nuestros sentidos. Para ponerlo en perspectiva, un nanómetro es a un metro como un metro es a un millón de kilómetros. La figura 1.1 muestra una escala de tamaños con varios ejemplos desde la escala humana hasta la atómica.

La idea de la nanotecnología fue vislumbrada, entre otros, por el físico Richard Feynman y expuesta en su charla “*There is plenty room at the bottom*” (Feynman, 1960). Feynman plantea que no existen barreras físicas que impidan manipular sistemas nanométricos, moléculas, o incluso átomos. La era moderna de la nanotecnología comienza con el desarrollo del microscopio de efecto túnel por Binning y Rohrer en 1981 (Binnig and Rohrer, 1982), que les hizo ganar el Premio Nobel de Física en el año 1986. Un microscopio de efecto túnel (STM por sus siglas en inglés *Scanning Tunneling Microscope*), puede superar

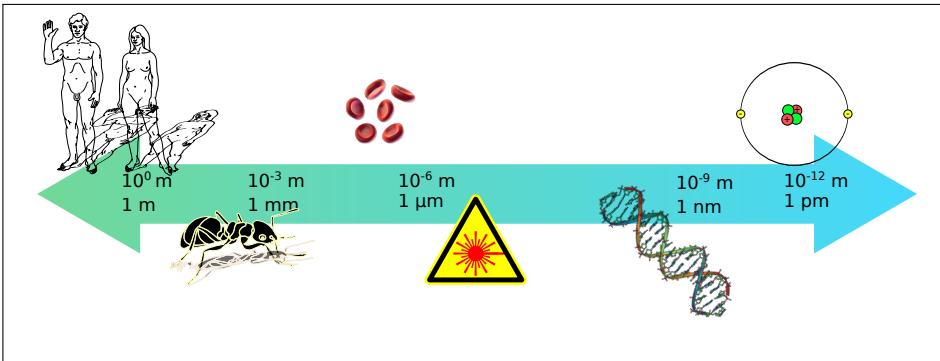


Figura 1.1: Comparativa de órdenes de magnitud. De izquierda a derecha: Escala humana 1-2 m. Insectos 10 cm - 1 mm. Glóbulos rojos 6 μm . Longitud de onda de luz visible 780-380 nm. Doble hélice de ADN 2 nm. Radio atómico de un átomo de helio 31 pm.

resoluciones de 0,1 nm de resolución lateral, 0,01 nm en profundidad, y trabajar en variadas condiciones, sin necesidad de alto vacío o bajas temperaturas. Además de poder resolver átomos, el STM también puede manipularlos (Chen, 2008).

Una forma simple de clasificar los nanomateriales surge del número de dimensiones del material que no están en la nanoescala (ver figura 1.2). Un material que no posee ninguna dimensión en la nanoescala (material *bulk*), se denomina material 3D y no se considera un nanomaterial¹. Si una dimensión del material está en la nanoescala, se habla de material 2D, análogamente, con dos dimensiones en la nanoescala se trata de un nanomaterial 1D, y por último, si todas las dimensiones están en la nanoescala se denomina nanomaterial 0D.

¹A veces se les llama nanomateriales 3D a materiales formados por nanomateriales (2D, 1D, o 0D), que forman estructuras tridimensionales macroscópicas y muestran propiedades de nanomateriales, como por ejemplo, los aerogeles.

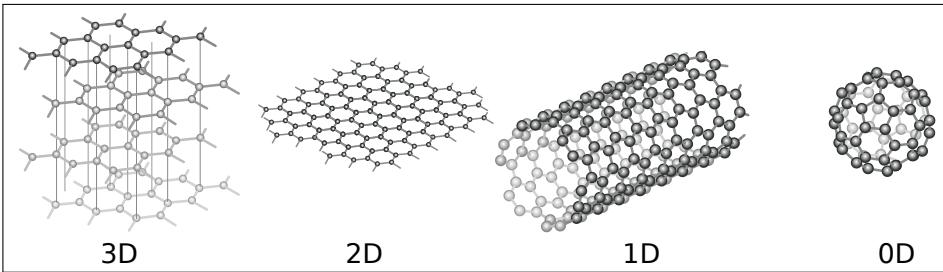


Figura 1.2: Alótropos del carbono como representación de las diferentes dimensionalidades en los nanomateriales. De izquierda a derecha: Grafito, no es un material nanoestructurado, a pesar de estar formado por varios capas de grafeno. Grafeno, solo un átomo de espesor, es un material 2D. Nanotubo de carbono, es un material 1D. Fulereno, es un material 0D.

1.1.1 La física de sistemas nanométricos

Al reducir las dimensiones a escalas nanométricas, surgen efectos de confinamiento cuántico, pues se restringe el movimiento de los electrones en el material, esto conlleva a la discretización de los niveles de energía de los electrones y al cambio de la densidad de estados del material. Dependiendo de cuantas dimensiones son llevadas a la nanoescala, es como se ve afectada la densidad de estados.

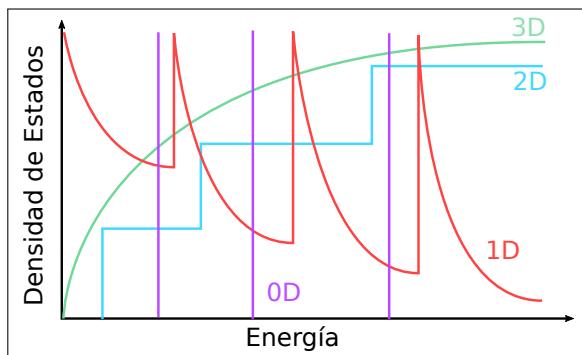


Figura 1.3: Densidad de estados diferentes dimensiones. Para materiales 3D (no nanoestructurados), la densidad de estados es continua. En nanomateriales 2D, la densidad de estado forma escalones. Para materiales 1D, ésta es

Por otra parte, si un determinado volumen es dividido en partículas más pequeñas, el área superficial aumenta. Por ejemplo, como se muestra en la secuencia de la figura 1.4, el volumen total, o cantidad de material en cada división no cambia, pero el área superficial se duplica ², siguiendo está lógica, al fragmentar un cubo de lado 1 cm a cubos de lado 100 nm, el área total habrá aumentado 100.000 veces. El aumento del área superficial aumenta la reactividad del material, ya que hay más lugar para reacciones químicas. Otra forma de verlo, es considerar la proporción de átomos en la superficie, con la cantidad de átomos del interior (proporción de área superficial al volumen), esta proporción aumenta al disminuir el tamaño de las partículas.

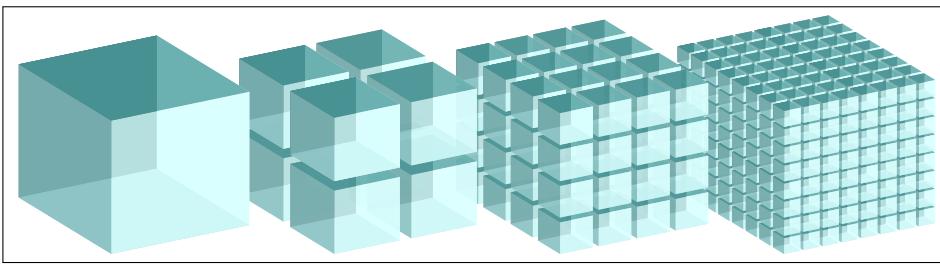


Figura 1.4: Secuencia de divisiones de un cubo conservando el volumen total. Si se comienza con un cubo de 1 cm de lado y se subdivide hasta tener cubos de 100 nm de lado, el área superficial total pasaría de 6 cm^2 a 60 m^2 . En este caso, el lado de un cubo disminuye 100.000 veces, aumentando el área superficial total por el mismo factor.

1.1.2 Síntesis de nanomateriales

Dependiendo de la vía de aproximación a la nanoescala, se distinguen dos formas de síntesis, por un lado, si partimos de la forma macroscópica 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*

²Si en la secuencia de la figura 1.4 el cubo más grande tiene lado l , su área superficial es $6 \times l^2$, en la primera división, el lado de cada cubo es $l/2$ y el área de cada uno es $6(l/2)^2$, que en total hacen $6(l/2)^2 \times 8$, en la segunda división el área total es $6(l/4)^2 \times 8 \times 8$, así, en la n -ésima división el área es $6l^2(1/2^n)^2 \times 8^n$ o $6l^2 \times 2^n$. Así, el área superficial se dobla con cada división.

material) para obtener grafeno (nanomaterial) (Novoselov et al., 2004). 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 (Daniel and Astruc, 2004).

1.1.3 Caracterización de nanomateriales

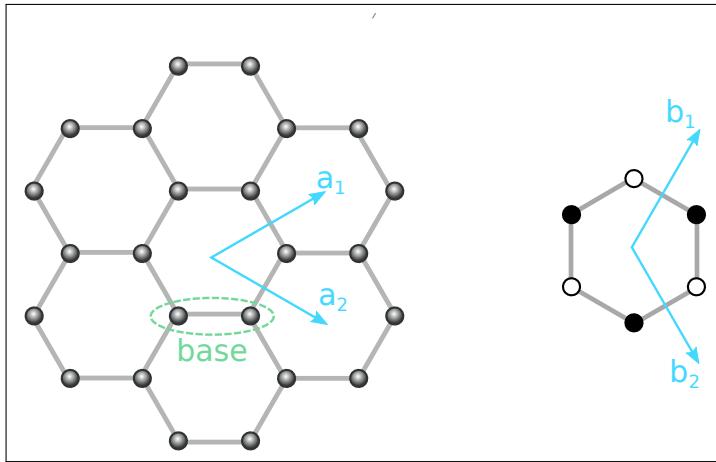


Figura 1.5: Izquierda: Red de grafeno en espacio real. Derecha: Red en espacio recíproco.

1.2 Grafeno

El grafeno es un nanomaterial 2-dimensional formado por átomos de carbono en hibridización sp^2 , dispuestos en una estructura de panal de abeja, esta estructura no es una red de Bravais pero puede ser descrita por una red hexagonal con una base de dos átomos de carbono (ver figura 1.5). En la hibridización sp^2 , los orbitales $2s$, $2px$ y $2py$ del carbono, se combinan para formar 3 orbitales sp^2 dispuestos en un plano con un ángulo de 120° entre ellos (ver figura 1.6), dejando solo un orbital $2p$ fuera del plano. Los orbitales sp^2 forman enlaces $\sigma_{sp^2-sp^2}$ entre átomos de carbono, mientras que los orbitales $2pz$ fuera del plano forman orbitales π_{p-p} por sobre el plano (ver figura 1.7).

El primero en tratar con este material fue probablemente Brodie (Brodie, 1859) que al exponer grafito a ácidos fuertes, creyó descubrir una nueva forma de carbono a la que llamó grafón, ahora se sabe que lo que observó fue óxido de grafeno, esto es, láminas de grafeno recubiertas por grupos epóxi e hidroxilo (Geim, 2012). Wallace, dio con los primeros estudios teóricos sobre el grafeno al estudiar la estructura de bandas del grafito, pero como una simplificación de tal estructura (Wallace, 1947). Fue Boehm quien le dio el nombre al crear la

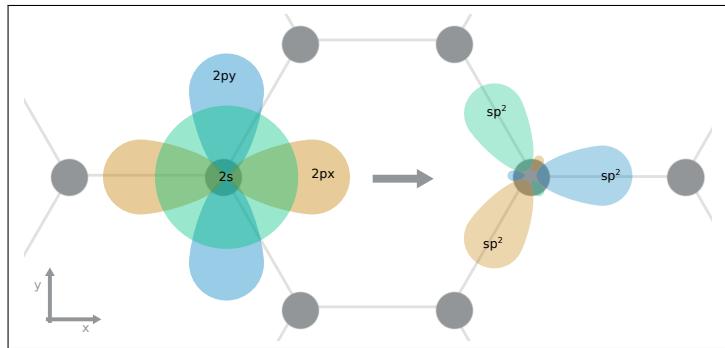


Figura 1.6: Hibridación sp^2 de los átomos de carbono del grafeno. Dos orbitales $2p$, junto con el orbital $2s$ forman tres orbitales sp^2 que se disponen de forma planar con un ángulo de 120° entre ellos. Estos orbitales forman enlaces σ entre átomos de carbono.

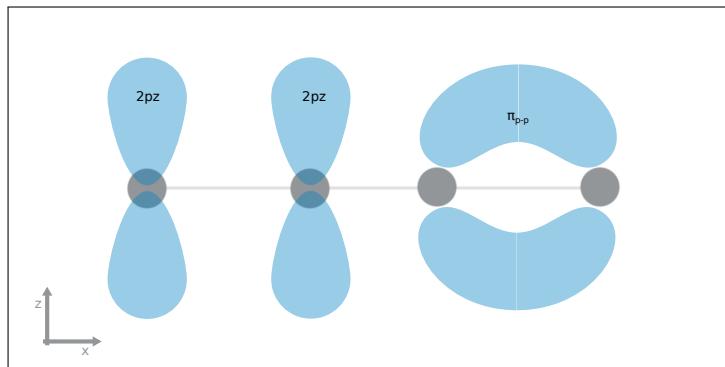


Figura 1.7: Formación de un orbital π_{p-p} entre dos átomos de carbono. Junto con el orbital σ forman un elace doble entre átomos de carbono.

nomenclatura y terminología para compuestos de grafito intercalado (Boehm et al., 1986). No fue hasta 2004 que Novoselov, Geim y otros, lograron aislar grafeno por medios mecánicos (Novoselov et al., 2004), por lo que les fue otorgado el Premio Nobel de Física en el año 2010.

El grafeno presenta propiedades extraordinarias, como ha sido demostrado en numerosos experimentos: movilidad electrónica de $200.000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Bolotin et al., 2008), tensión de ruptura de 130 GPa, y módulo de Young de 1.0 TPa (Lee et al., 2008), conductividad térmica entre 600 a 5000 W mK^{-1} (Balandin, 2011), opacidad de 2,3 % y reflectancia menor al 0,1 % (Nair et al., 2008), impermeable totalmente a gases estándar (Bunch et al., 2008), resistir densidades de corriente muy grandes de hasta 10^8 A cm^{-2} sin sufrir daños (Moser et al., 2007), y puede ser funcionalizado fácilmente (Chen et al., 2013). Tiene un área superficial específica calculada de $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Peigney et al., 2001). Es importante notar que estos resultados se han obtenido en muestras muy puras de grafeno exfoliado mecánicamente (Novoselov et al., 2004) y están lejos de ser replicables a gran escala. Es por esto que, se hace necesario encontrar métodos de síntesis de producción de grafeno con propiedades similares a las citadas anteriormente bajo procesos de alta escalabilidad industrial (Novoselov et al., 2012).

1.2.1 Óxido de grafeno (GO)

Una de las formas de obtener grandes cantidades de grafeno es mediante la llamada ruta de "óxido de grafeno", en la cual el grafeno es decorado densamente por grupos epóxi, hidroxilo, y carboxilo (Dreyer et al., 2010). Estos grupos ricos en oxígeno presentes en la red del grafeno se presentan como defectos en la red cristalina, cambiando sus propiedades drásticamente. Varias estructuras han sido propuestas para el óxido de grafeno (figura 1.8). Entre las propiedades del óxido de grafeno encontramos El óxido de grafeno es sintetizado a partir de grafito natural, exponiéndolo a agentes oxidantes fuertes. Esto introduce grupos funcionales ricos en oxígeno en entre los planos de grafeno del grafito,

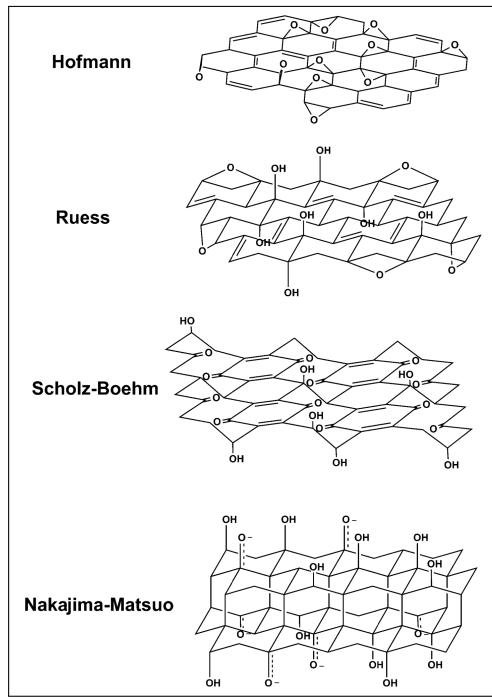


Figura 1.8: Estructuras propuestas para el óxido de grafeno (Dreyer et al., 2010).

aumentado la distancia interplanar, y disminuyendo la fuerza de atracción entre monocapas, facilitando la separación de capas de grafeno (ahora óxido de grafeno). La mayoría de los métodos de síntesis de óxido de grafeno se basan en alguno de los tres siguientes: método de Brodie (Brodie, 1859), método de Staudenmaier (Staudenmaier, 1898), o método de Hummers (Hummers and Offeman, 1958).

1.2.2 Reducción del óxido de grafeno

Los grupos funcionales presentes en el óxido de grafeno pueden ser removidos para volver a la estructura del grafeno como tal. Existen muchas formas de reducir el óxido de grafeno, por medios químicos, térmicos, o electroquímicos. El método de reducción química consiste en exponer al óxido de grafeno a un agente reductor, como es el caso de la hidrazina (citep), o el ácido ascórbico (ci-

tep), cuyos poderes de reducción son bien conocidos y ampliamente difundidos en la literatura científica (Chua and Pumera, 2015). Por otro lado, la reducción térmica contempla la exposición del óxido de grafeno a altas temperaturas, lo que produce... . Esta reducción puede llevarse a cabo en un horno convencional, por microondas en un horno microondas comercial (Zhu et al., 2010), por láser (El-Kady and Kaner, 2013), por plasma (Lee et al., 2012), o por luz solar concentrada (Mohandoss et al., 2017). En el caso del proceso electroquímico, la reducción se realiza en presencia de un solvente, donde el óxido de grafeno puede estar disperso en el solvente (Liu et al., 2011), depositado en un electrodo (Harima et al., 2011; Toh et al., 2014), o bien conformar un electrodo por sí mismo (Feng et al., 2016). La ventaja del método electroquímico, es la facilidad de realizar electrodeposición del óxido reducido de grafeno en él y la combinación con otros nanomateriales, como por ejemplo, una síntesis *in-situ* de nanocompuestos (Liu et al., 2011; Xie et al., 2014).

1.2.3 Aplicaciones

El óxido reducido de grafeno encuentra su lugar en aplicaciones que requieren gran cantidad de material, en donde los métodos para obtener grafeno de alta calidad simplemente no dan abasto para

1.3 Supercondensadores

Almacenar energía eléctrica es uno de los mayores problemas a la hora de diseñar sistemas electrónicos móviles o estacionarios, los requerimientos varían de acuerdo a las necesidades de cada uno, en general es una competencia entre la densidad de energía (cuánta energía se puede almacenar) y la densidad de potencia (que tan rápido puede ser entregada la energía almacenada). Para poner en perspectiva las tecnologías de almacenamiento de energía, existe el diagrama de Ragone (ver figura 1.9). 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

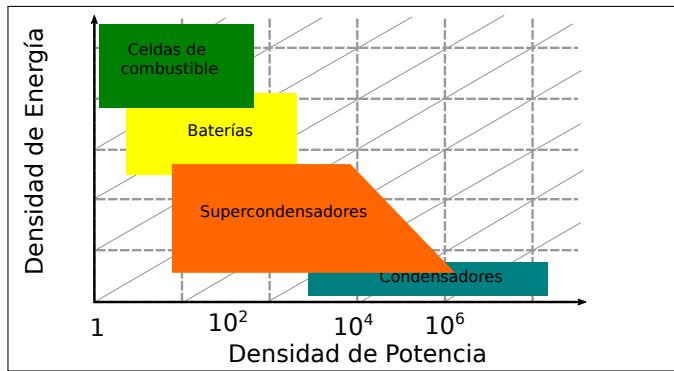


Figura 1.9: El diagrama de Ragone compara diferentes tecnologías de almacenamiento de energía de acuerdo a su densidad de potencia y densidad de energía.

ciclos de carga y descarga. Los supercondensadores van un paso más allá, aumentando la densidad de potencia y aportando mayor vida útil, entregando una nueva posibilidad a la hora de diseñar sistemas eléctricos, ya sea como fuente de energía por sí mismo, o en sistemas híbridos combinados con otras tecnologías (Thounthong et al., 2009).

La densidad de energía de un supercondensador comparada a la de un condensador convencional es varios órdenes de magnitud superior, a modo de 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.

1.3.1 El condensador ideal

Generalmente un condensador se modela a través de dos placas paralelas separadas por un dieléctrico. Éste es definido por su capacitancia, la que refleja, *grossó modo*, su 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 :

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1.1)$$

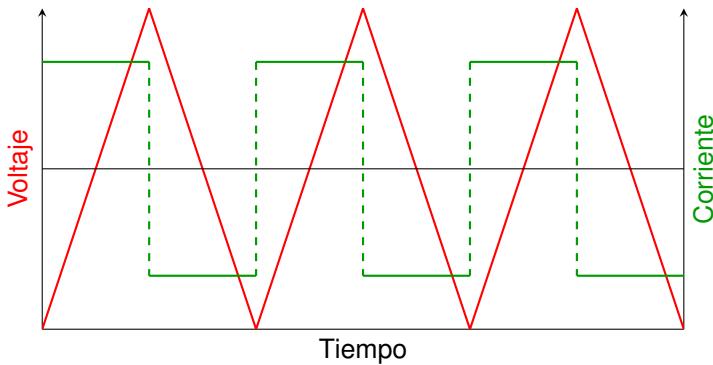


Figura 1.10: Carga y descarga de un condensador ideal a corriente constante.

La magnitud C es constante y depende de la construcción del condensador. Para fines prácticos, el condensador ideal como componente electrónico es modelado por la ecuación que relaciona la corriente³ con el voltaje entre los terminales del dispositivo. Considerando que $i = dq/dt$, entonces:

$$i(t) = C \frac{dv(t)}{dt}. \quad (1.2)$$

Esto quiere decir que la corriente es proporcional a la variación del voltaje en el tiempo. En el caso de un proceso de carga y descarga a corriente constante, el voltaje variará linealmente, como lo muestra el gráfico de la figura 1.10.

1.3.2 El condensador real

Un condensador ideal almacenaría una cierta cantidad de energía al cargarse y la entregaría totalmente en la descarga sin ninguna disipación, es decir, tendría una eficiencia del 100 %. Éste podría soportar cualquier amplitud de voltaje aplicado, o cargarse y descargarse por una corriente cuan grande se deseé. Sin embargo, en la vida real, los condensadores sí disipan energía, poseen voltajes de operación acotados y corrientes máximas de carga y descarga.

³En estricto rigor, no hay corriente en el condensador, pues los electrones no “saltan” de una placa a otra, sólo se acumulan en una y se remueven en la otra, aparentando una corriente a través del dispositivo. La corriente en el condensador, es más bien una corriente de desplazamiento.

Todo esto depende del diseño de construcción y de los materiales empleados. El voltaje máximo de operación de un condensador convencional dieléctrico, es determinado por la tensión de ruptura del material⁴. En el caso de los supercondensadores, el voltaje máximo de carga depende fundamentalmente del electrolito empleado, el que está limitado por potenciales límites de descomposición, como por ejemplo la descomposición del agua a 1.23 V en electrolitos acuosos.

1.3.3 Resistencia en serie equivalente (ESR)

Las imperfecciones en la construcción de los electrodos, y la resistencia intrínseca de los materiales utilizados, disipan energía durante la carga y descarga que se modela como una resistencia en serie con el condensador. Esto se ve reflejado como una caída de voltaje en los terminales del dispositivo (figura 1.11), disminuyendo la eficiencia de éste.

1.3.4 Corriente de fuga (*leakage current*)

Entre los electrodos del condensador fluye una corriente no deseada cuando existe una diferencia de potencial (cuando el condensador está cargado), esta corriente descarga al condensador incluso si está desconectado. Esta imperfección es modelada como una resistencia en paralelo al condensador.

1.3.5 Circuito equivalente

El comportamiento de los condensadores reales (convencionales o electroquímicos), son modelados por un circuito equivalente, donde se introducen componentes que representan las imperfecciones del funcionamiento del condensador real.

⁴Voltaje en el cual se pierden las propiedades dieléctricas del material, provocando cortocircuito al interior del dispositivo. Este está determinado por la fuerza dieléctrica y el espesor del material. En condensadores electrolíticos, la tensión de ruptura está determinada por otros mecanismos (Yahalom and Zahavi, 1971).

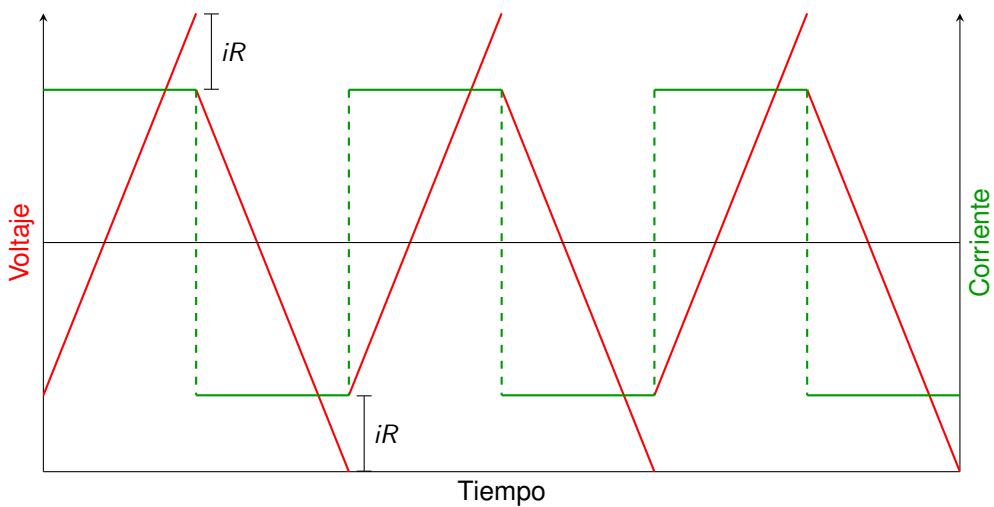


Figura 1.11: Carga y descarga de un condensador evidenciando el efecto de una ESR.

Como lo muestra la figura 1.12, el modelo de circuito equivalente más sencillo para un supercondensador, incluye una resistencia en paralelo al condensador, que represente la corriente de fuga, y una resistencia en serie que representa al resistencia intrínseca de los materiales.

1.3.6 Supercondensadores

Un supercondensador es un condensador que exhibe una capacitancia mucho mayor a la de un condensador normal (fácilmente 1000 veces mayor). No utilizan un material dieléctrico, si no un electrolito donde se forma una doble capa electrostática. Estos dispositivos están compuestos por dos electrodos de un material de gran área superficial específica, separados por una membrana permeable empapada en electrolito (ver figura 1.13). Si la capacidad del dispositivo surge de la separación de cargas en una doble capa electrostática de Helmholtz, se habla de condensadores de doble capa. Por otro lado, si la capacitancia surge de reacciones redox en los electrodos, se denominan pseudocondensadores, más aún, si la capacitancia surge de una doble capa y de reacciones redox, se tienen supercondensadores híbridos, donde generalmente,

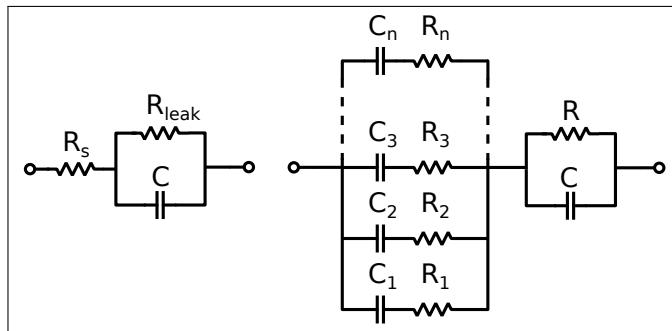


Figura 1.12: Izquierda: Circuito equivalente sencillo. Derecha: Circuito equivalente complejizado (Fletcher et al., 2014).

cada electrodo es de un material diferente.

1.3.7 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 H. Helmholtz llamó *Doble capa electrónica* (Frackowiak and Béguin, 2001), así, los supercondensadores también son llamados EDLCs (del inglés *Electric Double Layer Capacitor*), la cual consiste en

1.3.8 Pseudocapacitancia

Cuando en un supercondensador existe intercambio de electrones entre los electrodos y el electrolito (reacciones redox), se habla de pseudocapacitancia. El intercambio de electrones

1.3.9 Mediciones en supercondensadores

1.3.10 Voltametría cíclica

En una voltametría cíclica convencional, se varía el potencial entre los electrodos de manera lineal mientras se mide la corriente. Típicamente el

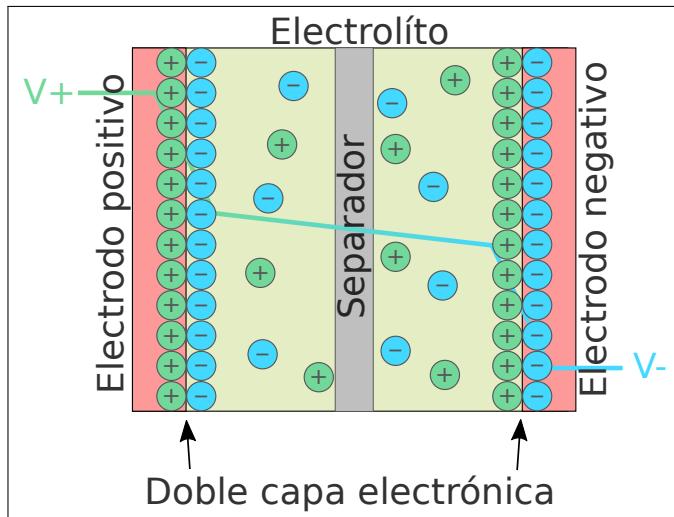


Figura 1.13: Esquema de un supercondensador mostrando una doble capa electrónica de Helmholtz en cada electrodo y el perfil del potencial eléctrico en él.

barrido de voltaje se realiza entre dos voltajes fijos, y el recorrido se hace de ida y vuelta. Los parámetros importantes en la voltametría cíclica son: voltajes límite inferior y superior, velocidad de barrido.

La capacitancia específica C_s , puede ser calculada de la voltametría cíclica según la ecuación 1.3,

$$C_s = \frac{\int_{V_1}^{V_2} i(v) dv}{2 \Delta V m \nu}, \quad (1.3)$$

donde i y v son la corriente y voltaje instantáneos, V_1 y V_2 los potenciales límite inferior y superior respectivamente, $\Delta V = V_2 - V_1$, m es la masa total del material activo en ambos electrodos, y ν la tasa de barrido. Esta ecuación corresponde a la carga total ($\int i dv / \nu$), dividida por la ventana de potencial ΔV y la masa, el factor 2 surge de que la voltametría cíclica comprende tanto un ciclo de carga como uno de descarga.

1.3.11 Espectroscopía de impedancia electroquímica

Una señal sinusoidal (corriente o voltaje), de determinada amplitud y frecuencia, es aplicada en los terminales del dispositivo midiendo la respuesta de fase y corriente o voltaje según corresponda. La impedancia del sistema es caracterizada en un espectro de frecuencia, la que comúnmente es estudiado entre los mHz y los MHz. Una representación de los datos obtenidos es el gráfico de Nyquist, el cual consiste en un gráfico paramétrico de la frecuencia como parámetro, donde el eje de las abscisas corresponde a la parte real de la impedancia y las ordenadas a la parte imaginaria. Cualitativamente la forma de la curva obtenida sirve para asignar un circuito equivalente al dispositivo estudiado, sin embargo, también es posible calcular algunas cantidades, como por ejemplo la resistencia en serie equivalente.

1.3.12 Carga y descarga cíclica

En este proceso la corriente es aplicada de forma constante para cargar el condensador hasta un potencial preestablecido, cuando dicho potencial es alcanzado, se aplica una corriente en sentido contrario para descargar el condensador hasta un potencial inferior predefinido. De las curvas de carga y descarga se puede determinar la capacitancia del condensador, y la resistencia en serie equivalente. Extendiendo la medición a miles de ciclos (hasta 10.000 ciclos), se puede determinar cómo será el comportamiento del dispositivo al pasar el tiempo. De esta medición se puede calcular la capacitancia y la resistencia en serie equivalente.

2 Síntesis de óxido de grafeno

El método de síntesis utilizado está basado en el propuesto por Hummers para la síntesis de óxido de grafito (Hummers and Offeman, 1958), y es descrito por Abdolhosseinzadeh (Abdolhosseinzadeh et al., 2015), la principal diferencia con el procedimiento original de Hummers, es la introducción de etapas de sonicación para asistir en la exfoliación del óxido de grafito.

2.1 Procedimiento experimental

En una síntesis normal 1 g de grafito en polvo (Sigma-Aldrich >99 %) o en hojuelas (Superior Graphite >80 %), tal como viene envasado, se añaden a 50 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Baker 97.8 %) en un vaso precipitado de 250 ml previamente puesto en un baño de hielo sobre un agitador magnético, la mezcla se deja agitar por 5 minutos. Una vez el grafito se ha dispersado en el ácido sulfúrico se agregan 3 g de permanganato de potasio ($KMnO_4$, Chemix 99.44 %), lentamente, manteniendo la temperatura de la mezcla bajo los 10 C y así evitar la explosión del heptaóxido de manganeso (M_2O_7) (Dreyer et al., 2010). Luego de 15 minutos de agitación, se quita del baño de hielo y se agita 25 minutos más a temperatura ambiente, seguido de 5 minutos en un baño ultrasónico (99 % de potencia, SB-3200DTD Ultrasonic Cleaner), este proceso de agitación-sonicación es repetido 12 veces, tomando un total de 6 horas en completarse. Una vez completado este proceso, se agregan 200 ml de agua destilada rápidamente, esto produce una reacción exotérmica con evolución de gases, la solución se vuelve marrón, color característico del óxido de grafeno. En general, la solución se divide en dos partes iguales, y se vuelven a sonicar

por dos horas más, una de las partes es reducida posteriormente, mientras que la otra se trata con agua oxigenada (H_2O_2) tal como lo menciona Hummers en su escrito original, para reducir el permanganato y dióxido de manganato restante en la solución (Hummers and Offeman, 1958), 20 ml de H_2O_2 al 30 % se añaden lentamente mientras se continúa la agitación, la solución se vuelve de color amarillo brillante al agregar el peróxido de hidrógeno y libera gases. Cuando la evolución de gases cesa, se remueve del agitador magnético y se deja a temperatura ambiente, transcurrido un día de reposo, el material precipita al fondo del vaso, y se procede a remover el resto de la solución acuosa que contiene restos de la reacción para luego llenar el vaso con agua destilada, este proceso de lavado es realizado al menos cuatro veces y por último se remueve la mayor cantidad de agua, para dejarlo secar a temperatura ambiente.

2.2 Resultados

El óxido de grafeno lavado con H_2O_2 es de color marrón claro y una vez seco se oscurece con el pasar del tiempo.

El óxido de grafeno es caracterizado por espectroscopia de rayos x (XRD), y microscopía SEM.

3 Reducción del óxido de grafeno

El método de reducción también es adaptado del presentado por Abdolhosseinzadeh (Abdolhosseinzadeh et al., 2015). Éste es un método de reducción química, y se realiza en solución acuosa.

3.1 Materiales

Como precursor se usa el óxido de grafeno sintetizado con anterioridad mediante el método modificado de Hummers. Como agente reductor se utiliza ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$, Sigma-Aldrich >95 %).

3.2 Procedimiento

En primer lugar, 30 g de ácido ascórbico se disuelven en 300 ml de agua destilada, para ser agregados a una de las parte de óxido de grafeno obtenido anteriormente bajo agitación (aproximadamente 300 ml de solución). Al añadir el ácido ascórbico ya en solución, la mezcla se vuelve negra gradualmente, esta es señal de que la reducción se está llevando a cabo, además, la mezcla deja de ser heterogénea, signo de la hidrofobicidad del rGO. La mezcla es llevada a 90 °C y se mantiene por 1 hr dentro del rango de temperatura 85-95 °C.

3.3 Resultados

Los materiales obtenidos son caracterizados por espektroscopia de rayos x (XRD), UV-Vis, y microscopía SEM.



(a) RGO

(b) GO

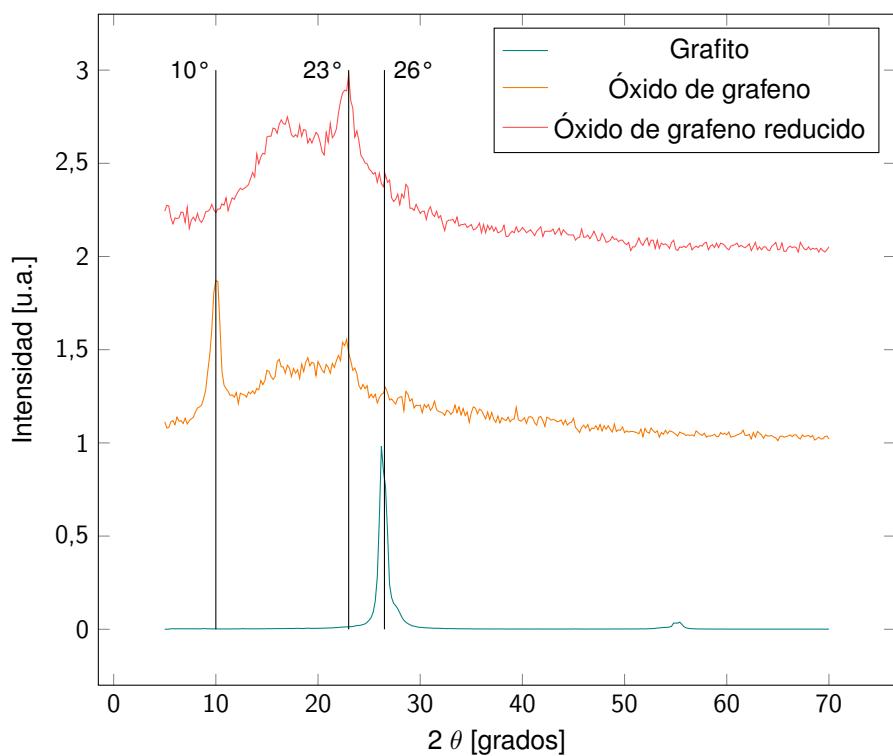


Figura 3.2: Espectro óxido de grafeno.

4 Construcción de supercondensadores

Un supercondensador es construido simplemente haciendo un sándwich electrodo-separador-electrodo. El electrodo es una lámina del material activo, este puede estar depositado en un colector de corriente, o ser una lámina libre. Por otro lado, el separador es una membrana permeable al electrolito, como puede ser una membrana microporosa o papel filtro de celulosa. Como primera aproximación se procede como la secuencia de la figura 4.1.

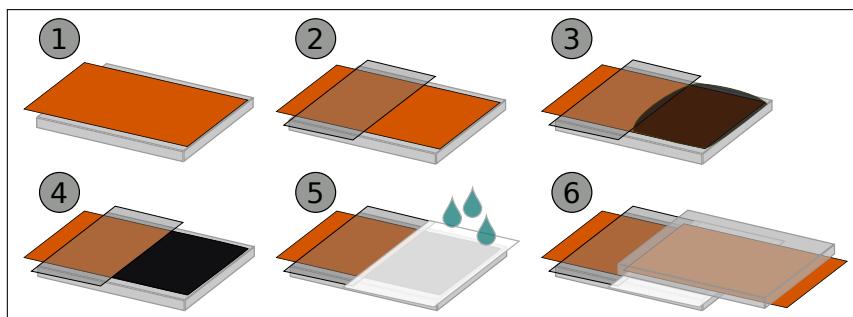


Figura 4.1

4.1 Celda de pruebas de supercondensador

La construcción de supercondensadores como se detalla anteriormente, presenta varios inconvenientes: (1) la deposición de material en los colectores de corriente no es homogénea, (2) el agua del electrolito se evapora rápidamente, (3) el cierre del dispositivo no es estable, y por consiguiente (4) la conexión a los terminales no es segura. Por estas razones, se diseña una celda que de pruebas que solucione estos problemas. La celda diseñada y construida (ver

figura 4.2) consta de dos colectores de corriente de acero inoxidable, entre los que se ubica el condensador como tal. Los colectores de corriente tienen sellos que impiden la fuga del electrolito o la evaporación del agua en él, permitiendo una operación estable en el tiempo. Los colectores de corriente se apoyan en bloques de acero que cierran la celda con pernos y permiten conectar los terminales del potenciómetro a la celda de pruebas.

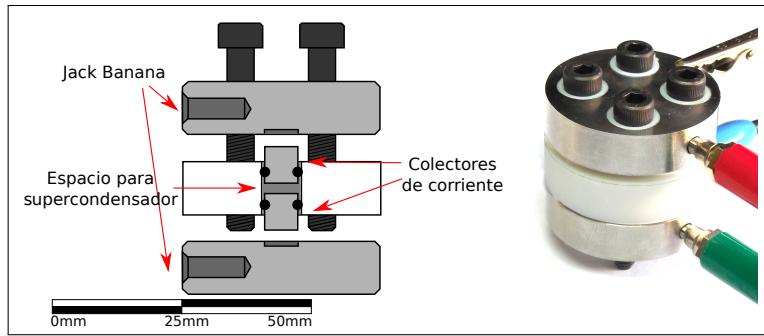


Figura 4.2: Izquierda: Vista longitudinal de la celda de pruebas, mostrando los componentes más importantes. Derecha: Fotografía de la celda armada y conectada al potenciómetro.

4.2 Construcción de electrodos

Se fabrican seis pares de electrodos utilizando el mismo material sintetizado, pero diferentes sustratos y diferentes métodos de deposición. Se utilizan dos tipos de sustratos, el primero es un disco de acero 316 de 7 mm de diámetro, el segundo es un disco de espuma de níquel también de 7 mm de diámetro. Para fabricar el primer par de electrodos, el material en forma de polvo es dispersado en etilenglicol por medio de ultrasonido, y depositado por goteo en el sustrato de acero previamente calentado a 150 °C hasta recubrir el sustrato completamente. Para añadirle PMMA, este se disuelve en acetona a una concentración de 10 mg/ml, solución donde se dispersa el óxido reducido de grafeno por medio de ultrasonido y luego es depositada por goteo en el sustrato de acero a 50 °C. De forma análoga, se deposita el material en el sustrato de níquel. Los electrodos

de rGO en forma de papel son fabricados mediante filtración por vacío. En este método, se dispersa el rGO en agua, la que se pasa por un filtro de celulosa en un embudo Büchner conectado a un kitasato y una bomba de vacío, el filtro con el material atrapado se deja secar a temperatura ambiente formando una lámina, la que es desprendida con facilidad del filtro de celulosa y luego recortada al tamaño apropiado para la celda de pruebas. El material dispersado en agua puede ser liofilizado, obteniendo una espuma de rGO que es utilizada como electrodo en la celda. La masa del material depositado se mide en una balanza analítica () masando los sustratos antes y después de depositado el material, teniendo la precaución que el solvente se haya evaporado totalmente. Para los electrodos en forma de papel, se masan 20 discos similares y se calcula la masa promedio de cada uno, mientras que el material liofilizado se masa directamente la cantidad a utilizar en la celda de pruebas.

Cuadro 4.1: Muestras

Sustrato	Forma	Binder	Masa [mg]	Gráficos
Acero	-	-	-	Figura 4.4
Acero	Polvo	-	0,4 ± 0,2	Figura 4.5
Acero	Polvo	PMMA	2,8 ± 0,2	Figura 4.6
Acero	Papel	-	0,6 ± 0,1	Figura 4.7
Acero	Liofilizado	-	0,6 ± 0,1	Figura 4.8
Nickel	-	-	-	Figura 4.9
Nickel	Polvo	-	0,9 ± 0,2	Figura 4.10
Nickel	Polvo	PMMA	0,8 ± 0,2	Figura 4.11

4.3 Caracterización electroquímica

Los electrodos son sometidos a pruebas electroquímicas para estudiar su desempeño, estas pruebas incluyen: voltametría cíclica (CV), ciclos de carga y descarga a corriente constante, espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Todas las mediciones electroquímicas son hechas con un



Figura 4.3: Electrodos utilizados en la celda de pruebas de supercondensador. De izquierda a derecha: Electrodo sin material depositado. Electrodo con material depositado mediante goteo (*drop-casting*). Electrodo con material en forma de papel descentrado. Electrodo con material en forma de papel bien centrado sobre el metal.

potenciómetro/galvanómetro (Interface 5000E, Gamry). Además de los electrodos construidos con rGO, también se mide el comportamiento de los sustratos sin agregados. La metodología de medición para cada muestra es como sigue: la celda de pruebas se limpia con etanol para eliminar cualquier residuo de mediciones anteriores, después que la masa del material depositado es medida, el supercondensador es armado al interior de la celda agregando una gota de electrolito al separador de papel (6M KOH) y se cierra la celda cuidando que las juntas tóricas sellen bien el interior de la celda, inmediatamente se prosigue con las mediciones electroquímicas. Primero se realizan ciclos de voltametría a diferentes velocidades de barrido: 25, 50, 100, 200, y 400 mV/s, tres ciclos para cada una, y solo se tomará la última curva (esto para remover la carga acumulada en el dispositivo bajo prueba). Luego de la voltametría cíclica, el espectro de impedancia es obtenido y se procede con los ciclos de carga y descarga a corriente constante. Una vez finalizados los ciclos de carga y descarga, se vuelve a realizar la voltametría cíclica finalizando las mediciones electroquímicas. Los parámetros utilizados para cada prueba se detallan en la tabla 4.2.

Cuadro 4.2: Parámetros de medición

Voltametría cíclica

Voltaje inicial [V]	0
Límite inferior [V]	-0,8
Límite superior [V]	0,8
Número de ciclos	3
Velocidad de barrido [mV/s]	25, 50, 100, 200, 400

Carga y descarga cíclica

Densidad de corriente [A/g]	1
Número de ciclos	1000
Límite inferior [V]	0
Límite superior [V]	1

Espectroscopía de impedancia electroquímica

asd	123
-----	-----

4.4 Resultados

Los resultados son presentados en una serie de gráficos para cada muestra de la tabla 4.1 y para los sustratos sin material depositado.

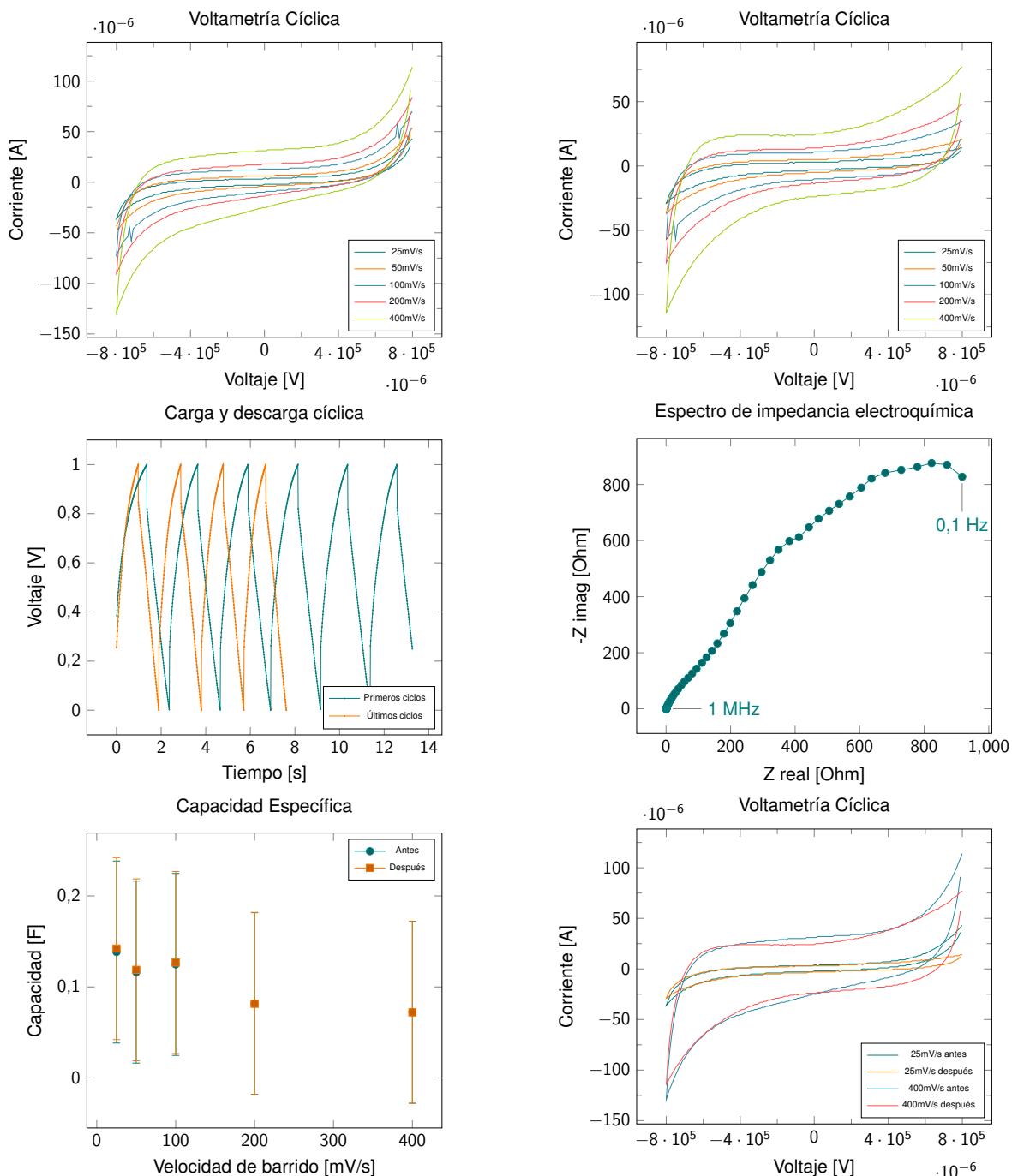


Figura 4.4: Disco de acero sin material.

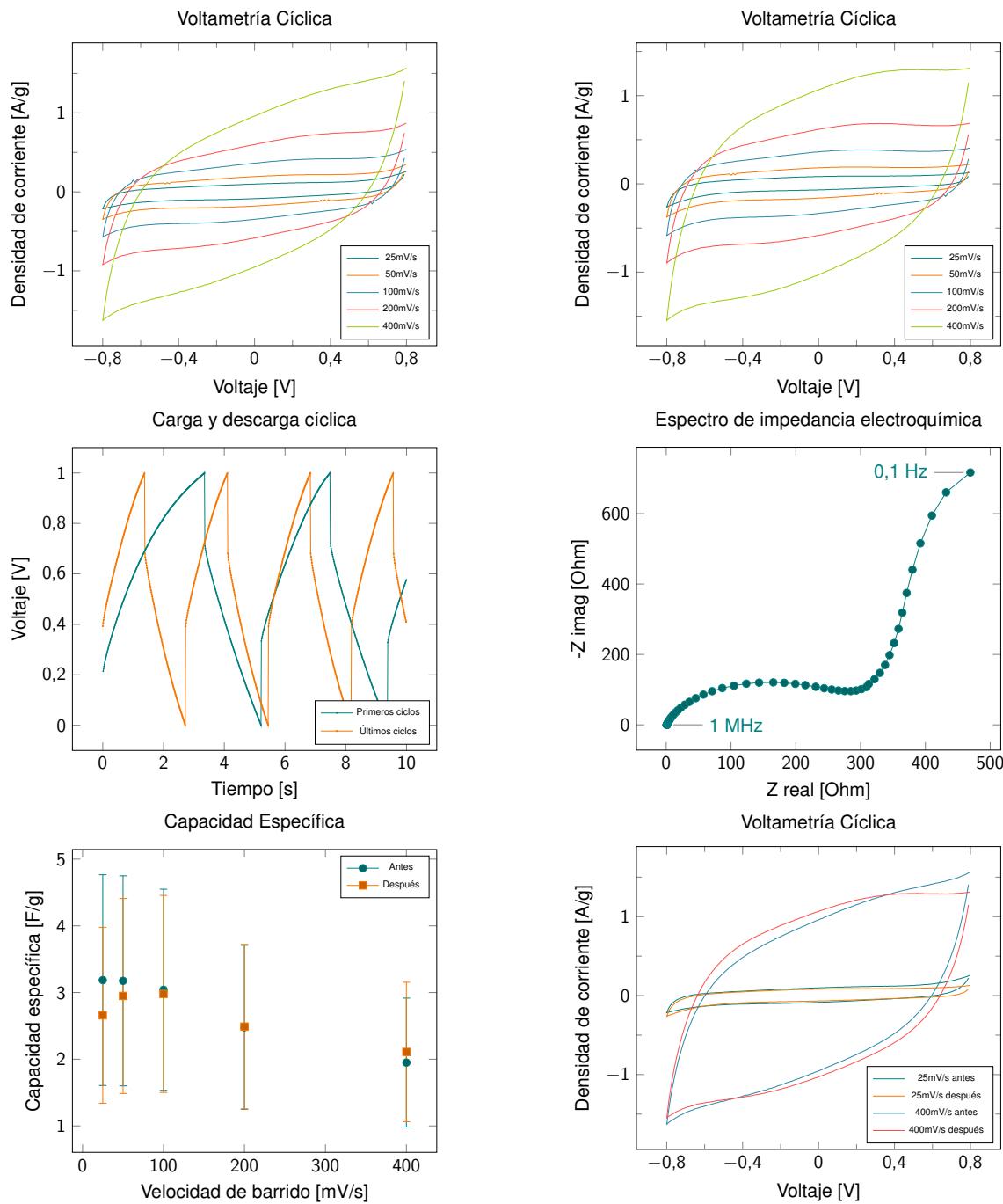


Figura 4.5: Polvo en disco de acero. Masa = 0.4 mg.

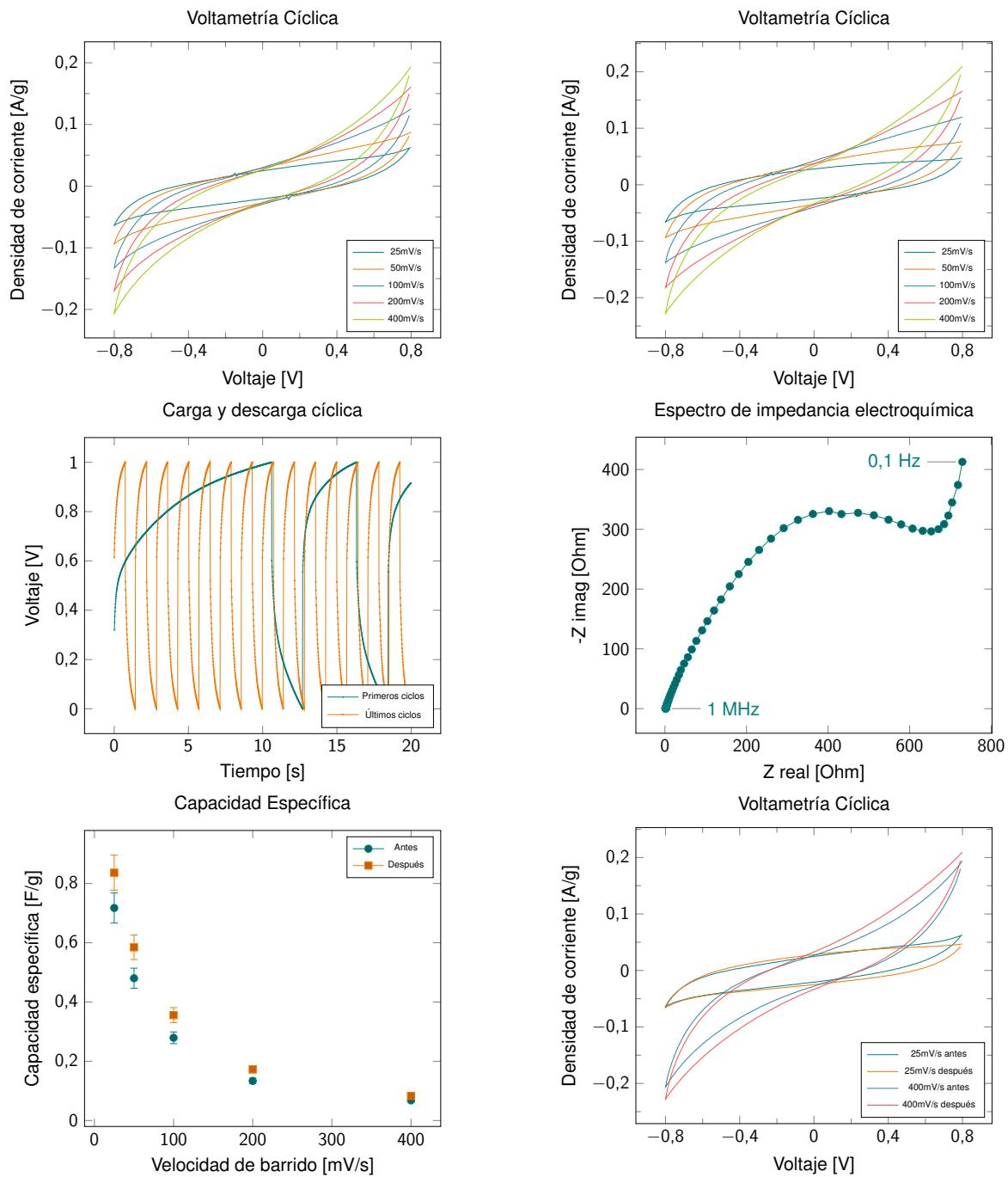


Figura 4.6: Polvo + PMMA en disco de acero. Masa = 2.8 mg.

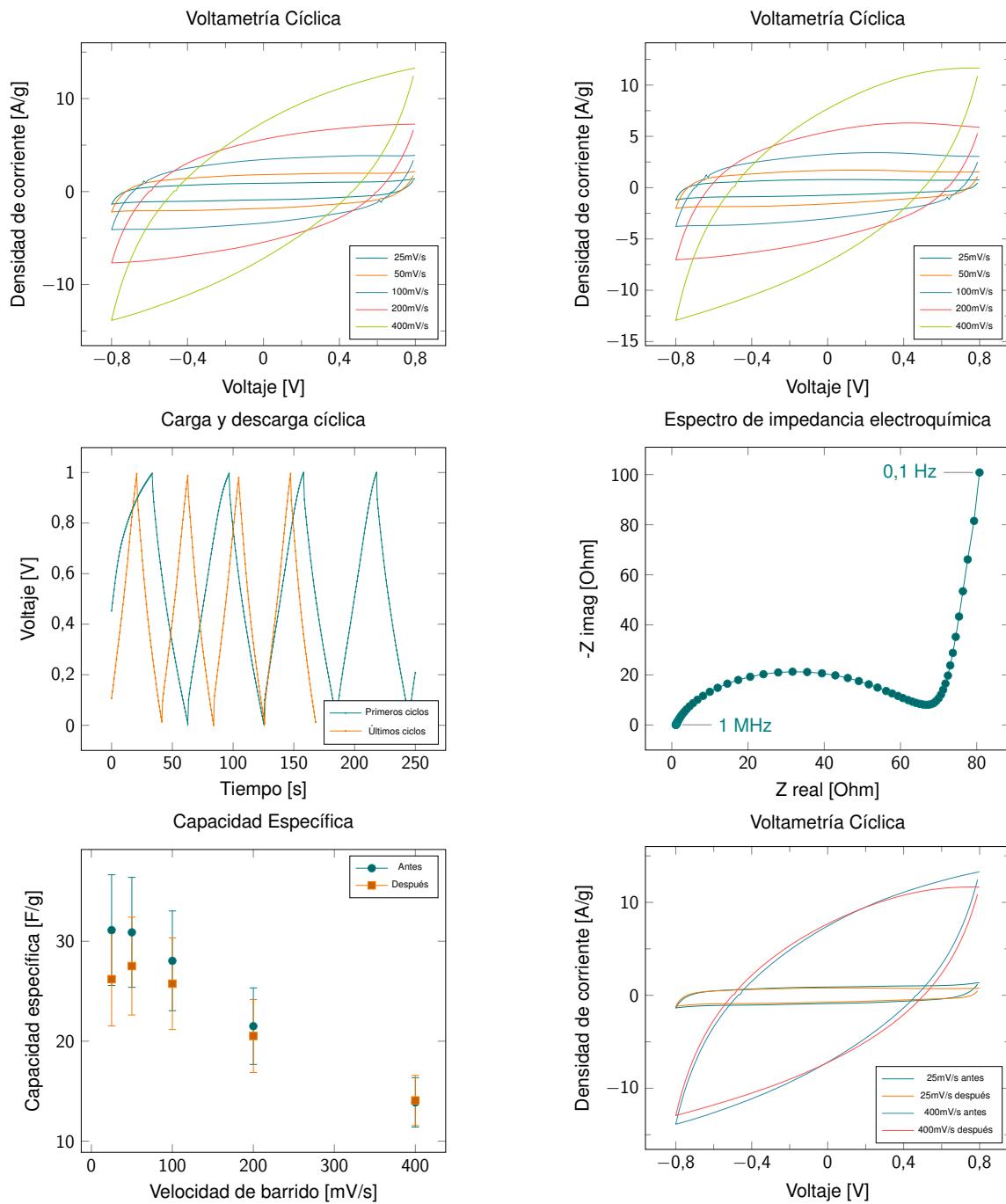


Figura 4.7: Papel en disco de acero. Masa = 0.6 mg.

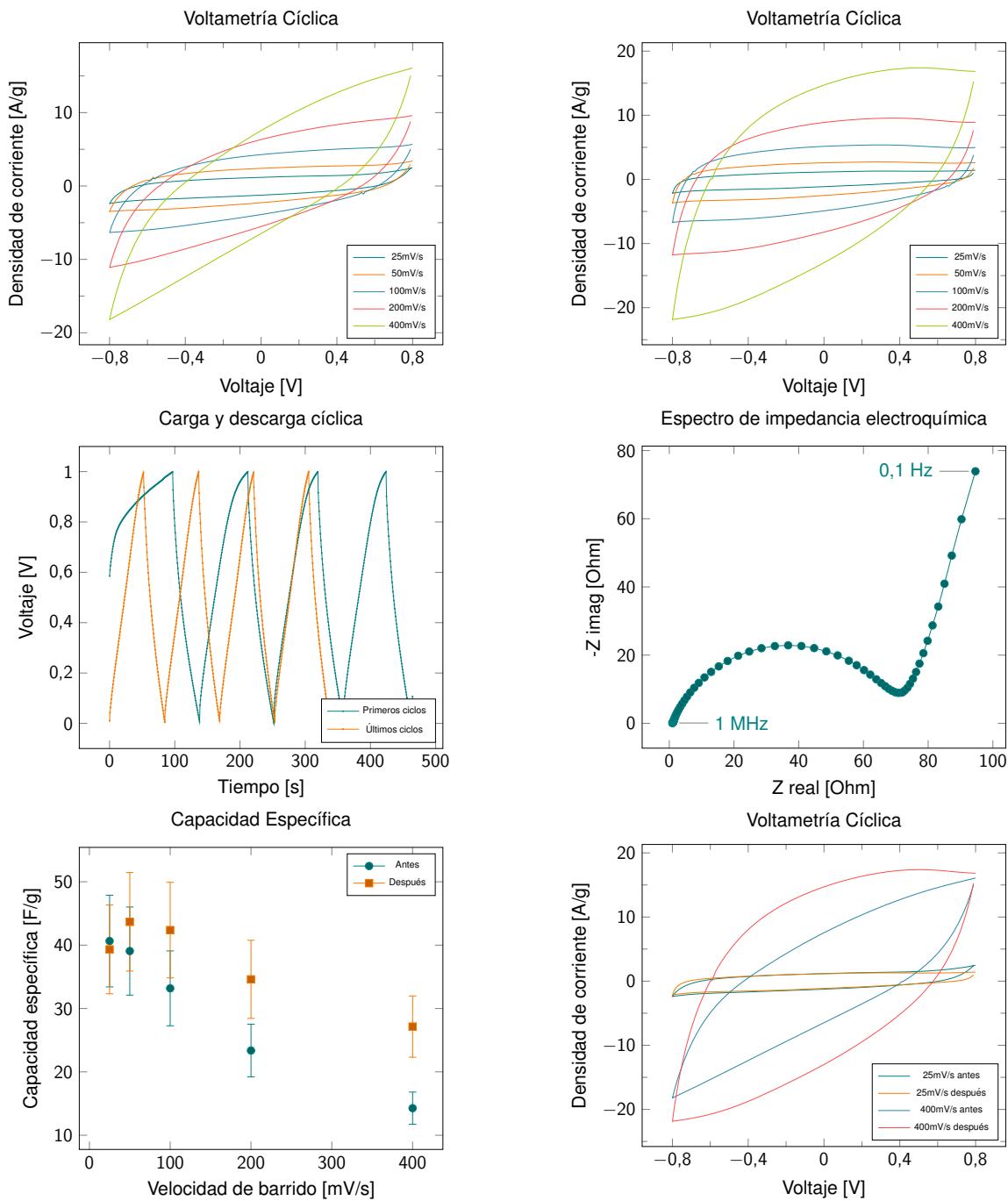


Figura 4.8: Material liofilizado en disco de acero. Masa = 0.6 mg.

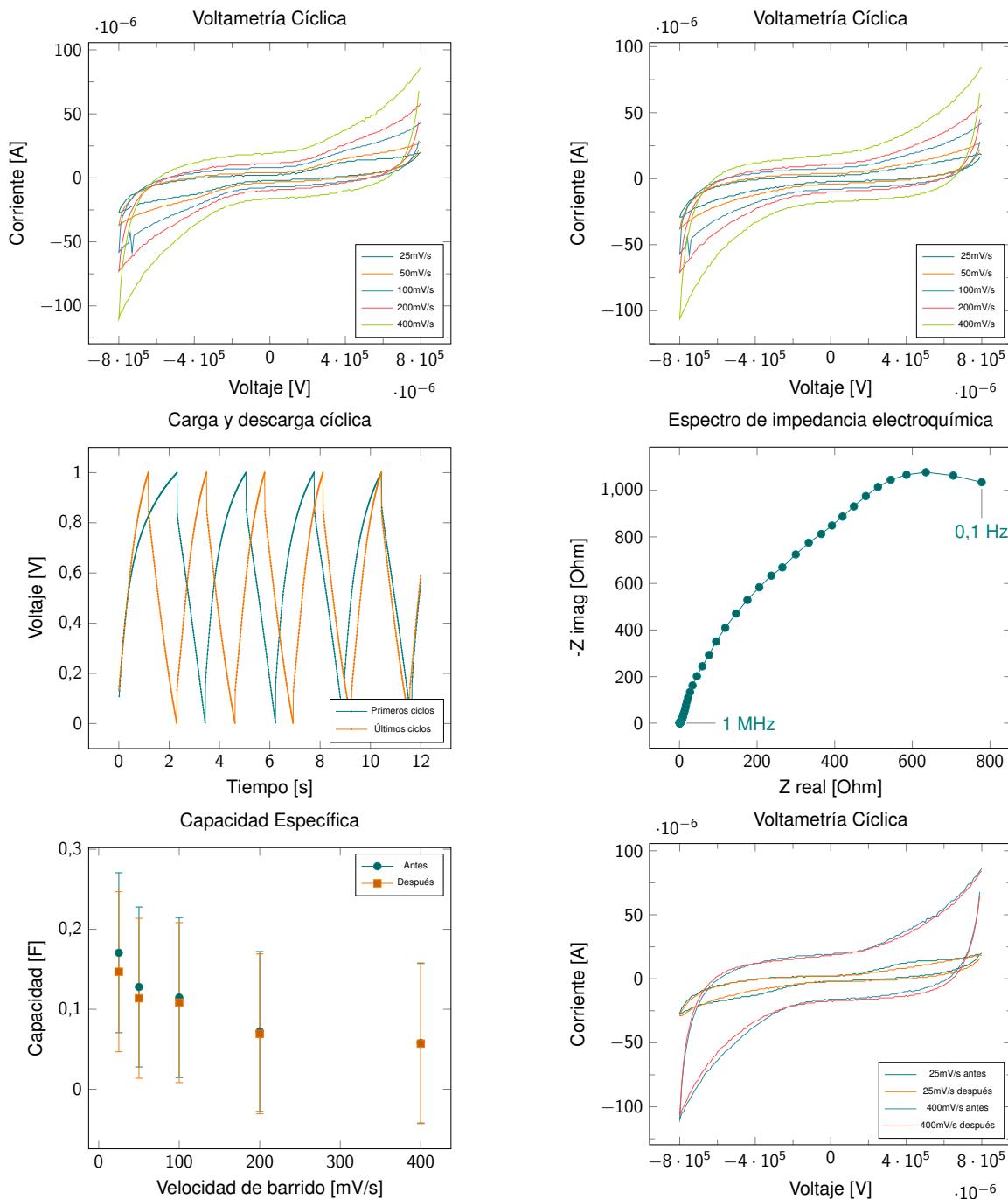


Figura 4.9: Espuma de níquel sin material.

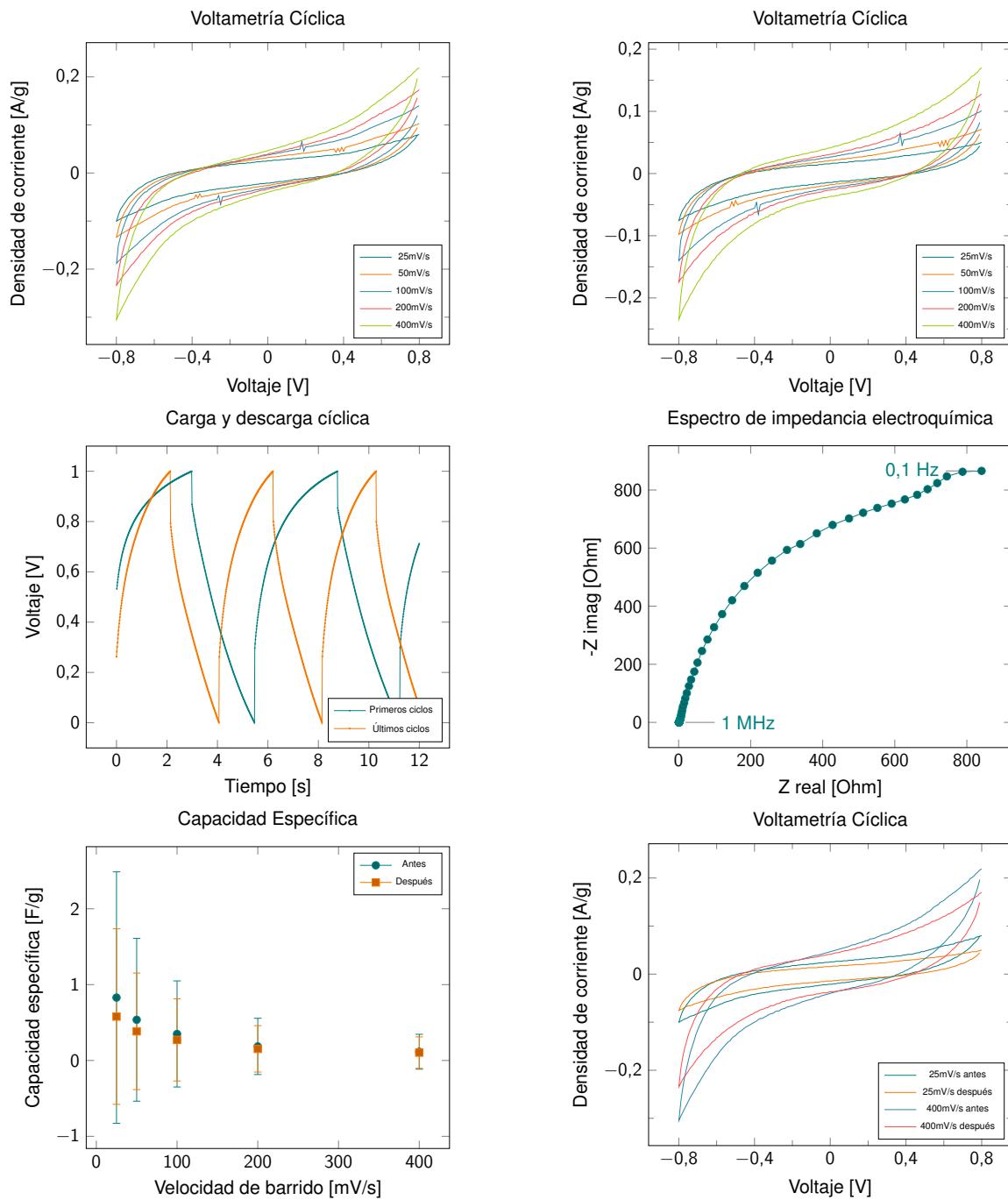


Figura 4.10: Polvo en espuma de níquel. Masa = 0.9 mg.

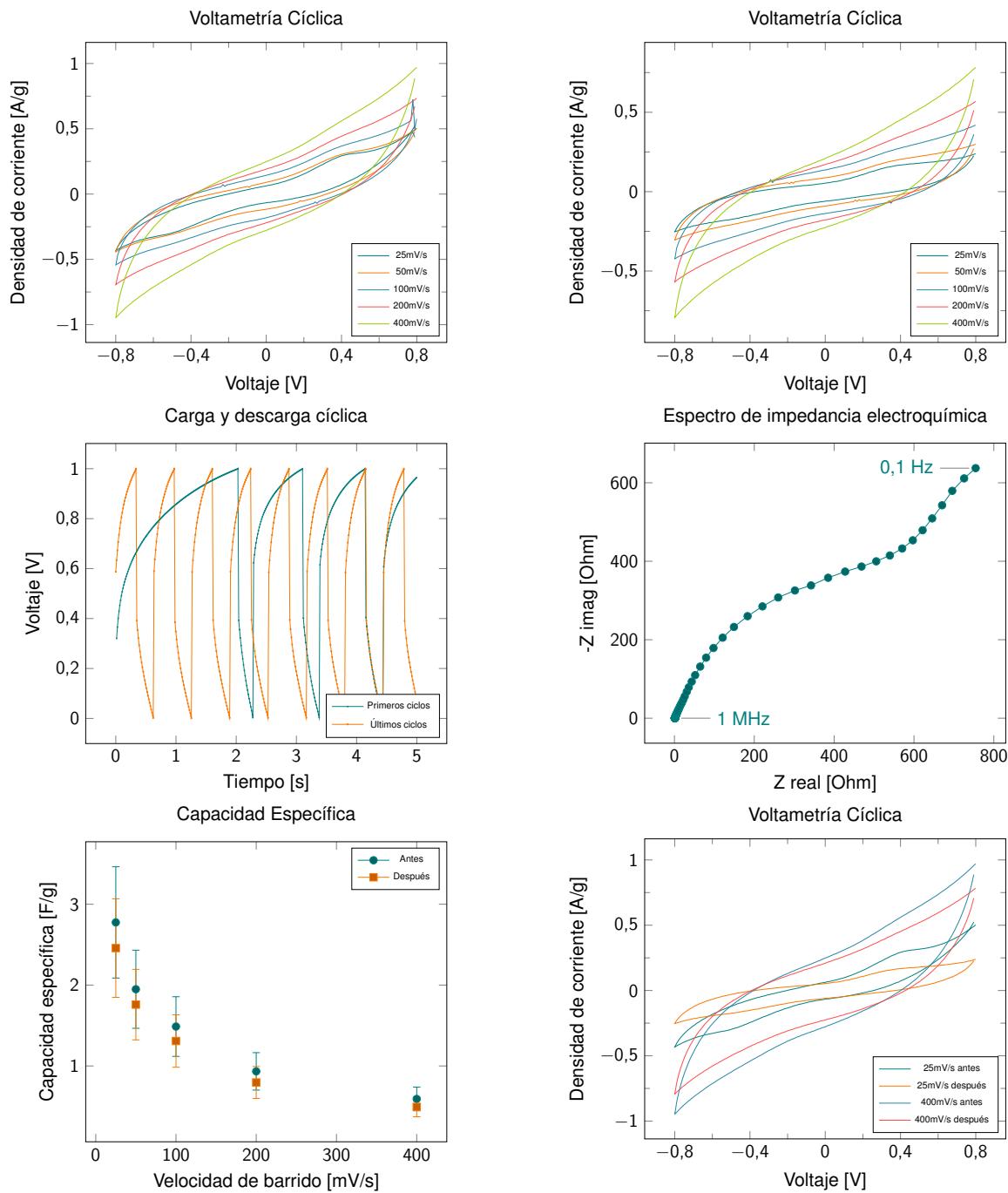


Figura 4.11: Polvo + PMMA en espuma de níquel. Masa = 0.8 mg.

Conclusiones

Bibliografía

- Abdolhosseinzadeh, S., Asgharzadeh, H., and Seop Kim, H. (2015). Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide. *Scientific Reports*, 5:10160.
- Balandin, A. A. (2011). Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nature Materials*, 10(8):569–581.
- Binnig, G. and Rohrer, H. (1982). Scanning tunneling microscopy. *Surface Science*, 126(126):236–244.
- Boehm, H. P., Setton, R., and Stumpp, E. (1986). Nomenclature and terminology of graphite intercalation compounds. *Carbon*, 24(2):241–245.
- Bolotin, K. I., Sikes, K. J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kim, P., and Stormer, H. L. (2008). Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, 146(9-10):351–355.
- Brodie, B. C. (1859). On the Atomic Weight of Graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149(9):249–259.
- Bunch, J. S., van der Zande, A. M., Verbridge, S. S., Parpia, J. M., Craighead, H. G., and McEuen, P. L. (2008). Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets. *Nano Letters*, 8(8):2458–2462.
- Chen, C. J. (2008). *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy Second Edition*. Oxford.
- Chen, J., Yao, B., Li, C., and Shi, G. (2013). An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, 64(12):225–229.

- Chua, C. K. and Pumera, M. (2015). Monothiolation and Reduction of Graphene Oxide via One-Pot Synthesis: Hybrid Catalyst for Oxygen Reduction. *ACS Nano*, 9(4):4193–4199.
- Daniel, M. C. M. and Astruc, D. (2004). Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size Related Properties and Applications toward Biology, Catalysis and Nanotechnology,. *Chemical Reviews*, 104(1):293–346.
- Dreyer, D., Park, S., Bielawski, C., and Ruoff, R. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, 39:228–240.
- El-Kady, M. F. and Kaner, R. B. (2013). Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage. *Nature communications*, 4:1475.
- Feng, X., Chen, W., and Yan, L. (2016). Electrochemical reduction of bulk graphene oxide materials. *RSC Adv.*, 6(83):80106–80113.
- Feynman, R. (1960). There's plenty of room at the bottom. *Engineering and Science*, pages 22–36.
- Fletcher, S., Black, V. J., and Kirkpatrick, I. (2014). A universal equivalent circuit for carbon-based supercapacitors. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 18(5):1377–1387.
- Frackowiak, E. and Béguin, F. (2001). Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, 39(6):937–950.
- Geim, A. K. (2012). Graphene prehistory. *Physica Scripta*, T146:014003.
- Greßler, S. and Gazsó, A. (2013). Definition of the term “nanomaterial”. *ITA Nanotrust Dossiers*.
- Haick, H. (2013). *Nanotechnology and Nanosensors*. Technion.
- Harima, Y., Setodoi, S., Imae, I., Komaguchi, K., Ooyama, Y., Ohshita, J., Mizota, H., and Yano, J. (2011). Electrochemical reduction of graphene oxide in organic solvents. *Electrochimica Acta*, 56(15):5363–5368.

- Hummers, W. S. and Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6):1339–1339.
- Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., and Hone, J. (2008). Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, 321(18 July 2008):385–388.
- Lee, S. W., Mattevi, C., Chhowalla, M., and Sankaran, R. M. (2012). Plasma-assisted reduction of graphene oxide at low temperature and atmospheric pressure for flexible conductor applications. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(6):772–777.
- Liu, C., Wang, K., Luo, S., Tang, Y., and Chen, L. (2011). Direct electrodeposition of graphene enabling the one-step synthesis of graphene-metal nanocomposite films. *Small*, 7(9):1203–1206.
- Mohandoss, M., Gupta, S. S., Nelleri, A., Pradeep, T., and Maliyekkal, S. M. (2017). Solar mediated reduction of graphene oxide. *RSC Adv.*, 7(2):957–963.
- Moser, J., Barreiro, A., and Bachtold, A. (2007). Current-induced cleaning of graphene. *Applied Physics Letters*, 91(163513).
- Nair, R. R., Blake, P., Grigorenko, A. N., Novoselov, K. S., Booth, T. J., Stauber, T., Peres, N. M. R., and Geim, A. K. (2008). Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene. *Science*, 320(5881):1308–1308.
- Novoselov, K. S., Fal'ko, V. I., Colombo, L., Gellert, P. R., Schwab, M. G., and Kim, K. (2012). A roadmap for graphene. *Nature*, 490(7419):192–200.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., and Firsov, A. A. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696):666–669.
- Peigney, A., Laurent, C., Flahaut, E., Bacsa, R. R., and Rousset, A. (2001). Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon*, 39(4):507–514.

- Staudenmaier, L. (1898). Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 31(2):1481–1487.
- Thounthong, P., Raël, S., and Davat, B. (2009). Energy management of fuel cell/battery/supercapacitor hybrid power source for vehicle applications. *Journal of Power Sources*, 193(1):376–385.
- Toh, S. Y., Loha, K. S., Kamarudin, S. K., and Dauda, W. R. W. (2014). Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterisation. *Chemical Engineering Journal*, 251:422–434.
- Wallace, P. R. (1947). The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9):622–634.
- Xie, G., Forslund, M., and Pan, J. (2014). Direct electrochemical synthesis of reduced graphene oxide (rGO)/copper composite films and their electrical/electroactive properties. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(10):7444–7455.
- Yahalom, J. and Zahavi, J. (1971). Experimental evaluation of some electrolytic breakdown hypotheses. *Electrochimica Acta*, 16(5):603–607.
- Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M. D., Velamakanni, A., Piner, R. D., and Ruoff, R. S. (2010). Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors. *Carbon*, 48(7):2118–2122.