

UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



“OBTENCIÓN DE GRAFENOS BICAPA POR CIZALLAMIENTO
ESTABILIZADOS CON BROMURO DE CETILTRIMETILAMONIO Y
ESTUDIO EXPERIMENTAL DE PROPIEDADES DE DISPERSIÓN
INELÁSTICA”

EL SABER DE MIS HIJOS
HARA MI GRANDEZA

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

LICENCIADA EN FÍSICA

PRESENTA:

ROSELA YESENIA GUADALUPE SILVA MOLINA

Hermosillo, Sonora, México

Diciembre de 2016.

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

“Soy de los que piensan que la ciencia tiene una gran belleza.
Un científico en su laboratorio no es sólo un técnico: es también un
niño colocado ante fenómenos naturales que le impresionan como
un cuento de hadas”
-Marie Curie

Agradecimientos

Quiero expresar un agradecimiento muy grande a la universidad de sonora por ser mi alma mater a lo largo de mi carrera. Al todo el departamento de Física por el apoyo recibido. Al taller de máquinas de Física, a Felipe y al Beto por su ayuda en todo el desarrollo y diseño de materiales de esta tesis.

A mi familia que me ha apoyado en todos mis proyectos, a mi hermana Amanda por ser cómplice en mis locuras y a su computadora porque no me dejó abajo en ningún momento, a mi hermano Ramón por ser un alhuate que siempre trata de sacar lo mejor de mí, a mis padres Rosela y Nemesio por su paciencia y amor y a mi manina y todas mis tías por siempre estar echando porras.

Pero, ¿Qué es la vida sin amigos y sin compañeros? Por esto también quiero agradecer a todos aquellos compañeros con los que compartimos aula, pero en especial a las fisiquitas, Nadia, Mayté, Jaqueline, Bianca y Sandra, sin duda mientras estuvimos juntas fuimos geniales.

Quiero agradecer infinitamente a Sofía y a Palmira por estar en la parte más difícil de la carrera, riendo y soportando toda clase penurias por la que pasé. A Lupita la bibliotecaria que siempre está al pie del cañón con todo lo que se ofrezca.

Mi sueño siempre fue ser física experimental y al menos estoy culminado una etapa de mi preparación, pero no sería nada sin la ayuda, tutoría y asesoramiento del Dr. Rogelio Gámez Corrales quien siempre creyó en mi capacidad, en mi inteligencia y mi dominio a veces más que yo, y a los chicos del laboratorio al Profe, Roldán, Chito, Alan, triste, Peña, Yumerly, Keren y todas las demás personas que pasaron por ese laboratorio.

Muchas Gracias.

ÍNDICE

Capítulo 1	1
Objetivos	4
• Objetivo general.	4
• Objetivos específicos.....	4
Capítulo 2	5
Marco Teórico	5
2.1 Carbono	5
2.1.1 Grafeno.....	6
2.1.2 Grafito.....	8
2.2 Tensoactivos	9
2.2.1 Anfífilos y Tensoactivos.....	10
2.3 Espectroscopia Raman.....	11
Capítulo 3	16
Desarrollo Experimental	16
3.1 Método de exfoliación por cizallamiento de grafito	16
3.1 Protocolo.....	17
3.2.1 Preparación de disoluciones.....	17
3.2.2 Diseño	19
3.2.3 Tratamiento de muestras.....	20
3.3 Caracterización	21
Capítulo 4 Resultados y Análisis	22
4.2 Análisis	31
Capítulo 5 Conclusiones	42
Capítulo 6 Bibliografía	44

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	6
Figura 2.2 Panal de abejas	7
Figura 2.3 Representación esquemática y fotografía de una hoja de grafeno. ...	8
Figura 2.4.- a) Grafito natural, b) Estructura laminar del grafito	9
Figura 2.5 Moléculas anfifílica y métodos de estabilización.	10
Figura 2.6 Chandrashekhara Venkata Raman descubridor del efecto Raman de dispersión inelástica	12
Figura 2.7 Diagrama de Jablosky representando transiciones de energía cuántica para dispersión Rayleigh y Raman.	13
Figura 3.1 a) Mezcladora IKARW 16 Basic modelo 2551000, b) aspas de la mezcladora.....	18
Figura 3.2 a) Diseño en acrílico de caja con tapa, b) soporte metálico con dos brazos, c) Montaje final	20
Figura 3.3 a) Tapa para vasos de 500 ml, b) tapa para vasos de 250 ml, c) base adaptadora para vasos de 250 ml.....	20
Figura 3.4 Espectrómetro MicroRaman Horiba Jobin Yvon	21
Figura 4.1 Espectrograma de las bandas características del grafito y grafeno .	23
Figura 4.2 a) Comparación de la banda G de grafito con grafeno, b) comparación de la banda 2D de grafito con la de grafeno	24
Figura 4.3 Esquema de velocidades y tiempo de cizallamiento	25
Figura 4.4 Comparación de los espectros tomados de la primera corrida de la muestra A.....	26
Figura 4.5 Comparación de los espectros tomados de la segunda corrida de la muestra A.....	27
Figura 4.6 a) Comparación de los espectros del grafito y grafeno monocapa con los espectros de la tercera y cuarta corrida de la muestra A.	28
Figura 4.6 b) Comparación de los espectros del grafito y grafeno monocapa con los espectros de la tercera y cuarta corrida de la muestra A.	29
Figura 4.7 Comparación de las bandas G de grafito y grafeno con las bandas G de los espectros de las corridas de la muestra A.....	30
Figura 4.8 Comparación de las bandas 2D de grafito y grafeno con las bandas 2D de las cuatro corridas de la muestra A.	32
Figura 4.9 Comparación de dos espectros de la primera corrida de la muestra A con los diferentes espectros de las corridas de la Primera corrida de la muestra C.	33

Figura 4.10 Comparación de dos espectros de la tercera y cuarta corrida de la muestra A con los diferentes espectros de la tercera y cuarta corrida de la muestra C.....	34
Figura 4.11 Comparación de la banda g de la primera y segunda corrida de la muestra A con la primera y segunda corrida de la muestra C	35
Figura 4.12 Comparación de la banda 2D de la muestra A con la banda 2D de la muestra C.....	35
Figura 4.14 Comparación de la banda 2D de la primera y segunda corrida de la muestra A con la primera y segunda corrida de la muestra C.....	36
Figura 4.13 Comparación de la banda 2D de la muestra A con las bandas 2D de la muestra D.....	36
Figura 4.15 Comparación de la banda 2D de la primera corrida de la muestra A con las bandas 2D del grafito y del grafeno.	37
Figura 4.16 Relación entre el número de capas y el número de onda de la banda G.	39
Figura 4.17 a) Evolución de la banda 2D según cambia el número de capas, b) Forma deconvolucionada de la banda 2D del grafeno bicapa.	40

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 Disoluciones de 100 ml mostrando su contenido en peso, tiempo y velocidad de mezclado.....	19
--	----

Capítulo 1

Introducción

En el estudio de la física de materiales son muy importantes los materiales basados en el carbono, ya que es el elemento básico de la mayoría de materiales poliméricos. A la par con el hidrógeno, el oxígeno y el nitrógeno, el carbono es uno de los elementos básicos para la formación de biomoléculas (proteínas, carbohidratos, ácidos nucleicos entre otros), es decir, es un elemento fundamental para la vida. Esto es debido a que una de sus principales características es la gran facilidad para formar enlaces químicos entre sí o con otros elementos. Sin embargo, la importancia del carbono como esqueleto de estructuras no se restringe únicamente a las moléculas orgánicas, sino que también lo podemos encontrar formando parte de estructuras tales como el grafito. Este último es una estructura que, desde su descubrimiento, ha sido sujeta a estudios y análisis y la incorporación de nuevas técnicas y metodologías para poder estudiarla. A escala nanométrica y a partir del carbono se consigue el grafeno, el cual es una lámina del grosor de un átomo de carbono organizada en celdas hexagonales (tipo panal de abejas). Existen distintos materiales hechos de carbono: grafeno, nanotubos, fullerenos, los cuales son formados a partir de enrollar un grafeno en forma de

tubo, mientras que los fullerenos son arreglos cuasiesféricos de átomos de carbono organizados en celdas hexagonales y pentagonales.

Durante la última década, el grafeno se ha convertido en el material más estudiado debido a su estructura de dos dimensiones y al conjunto único de propiedades físicas y químicas que presenta. Pese a que el grafeno se conoce desde la década de 1930, fue abandonado por considerarlo demasiado inestable. Aunado al hecho de que la teoría de Lev Davidovich Landáu predice que es imposible, termodinámicamente hablando, que se pueda tener un material bidimensional de un solo átomo de grosor. Sin embargo, en 2004, los científicos de origen ruso Novoselov y Geim consiguieron aislarlo a temperatura ambiente. Gracias a él obtuvieron el Premio Nobel en 2010. A partir de 2004, una gran parte de la comunidad científica se ha dedicado a comprender la física y química del grafeno.

El grafeno puede servir como material en la fabricación de aviones, satélites espaciales o automóviles debido a su flexibilidad, ligereza y alta dureza, haciéndolos más seguros. También en la construcción de edificios, pues los convertiría en más resistentes. Pero, sobre todo, destacan sus aplicaciones en el campo de la electrónica, donde a través de su capacidad para almacenar energía puede dotar a las baterías de una mayor duración y un menor tiempo de carga, establecer conexiones más rápidas e incluso contribuir a mejorar el medio ambiente sustituyendo a materiales contaminantes que hoy en día usamos. No hay que olvidar su relevancia en el ámbito de la salud. Las prótesis de grafeno podrían sustituir a las actuales, de diversos materiales. O incluso se podría aplicar para mejorar el tratamiento de algunas enfermedades.

Por todo esto, no es de extrañar que se diga que su utilidad es prácticamente ilimitada y que las barreras a su aplicación únicamente son las de la creatividad humana [1].

Con el propósito de obtener de una manera barata y fácil se hace un estudio a profundidad en la obtención de grafeno bicapa, y así también de sus propiedades vibracionales inelásticas, para esto último se utiliza la técnica experimental de dispersión micro Raman. Para ello el presente trabajo se organiza en 5 capítulos

en donde la introducción se desarrolla en el capítulo 1, mientras que el marco teórico se describe en el capítulo 2. En el capítulo 3 se describe el método de estudio y la síntesis de grafeno bicapa. El capítulo 4 se compone de los resultados y análisis principales obtenidos en este trabajo y las conclusiones se muestran en el capítulo 5.

Objetivos

Objetivo general.

Síntesis y producción de grafenos bicapas y estudio de los modos normales de dispersión Raman

Objetivos específicos

Obtención de grafenos bicapas en disolución acuosa estabilizados con tensoactivos catiónicos

Determinación experimental de los modos de dispersión inelásticos.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1 Carbono

En el estudio de materiales el carbono es muy importante, ya que es el elemento básico de la mayoría de materiales tales como células vivas, proteínas, poliméricos, o tales como grafenos, nanotubos, fullerenos, etc. Esto es debido, a que el carbono presenta la capacidad de compartir cuatro electrones de valencia y con esto formar cuatro enlaces covalentes, que al unirse con otros átomos de carbono pueden formar cadenas largas de átomos, agruparse en forma de anillos, etc.

En el carbono se presentan tres tipos de interacciones entre átomos posibles, es decir tres tipos de hibridaciones características:

- Hibridación sp . En este tipo de hibridación se forman enlaces entre átomos en ángulos de 180° por lo que tienen una forma lineal o alargada. Y está presente de modo más fuerte en la familia de los alquinos por su triple enlace carbono-carbono.

- Hibridación sp^2 . Aquí se forman tres ángulos de 120° entre átomos y queda un átomo desapareado perpendicular a ellos, debido a esto los átomos con esta hibridación presentan una forma tetraédrica. Tienden a formar anillos.
- Hibridación sp^3 . En esta hibridación se forman enlaces entre átomos en ángulos de 109.5° . Esto permite que los cuatro átomos permitidos queden apareados por lo que forman una estructura sólida muy fuerte, por ejemplo el diamante. Pero a su vez, esto permite que se puedan formar una cantidad enorme de estructuras [2].

2.1.1 Grafeno

El grafeno se obtiene a partir de una sustancia abundante en la naturaleza, el grafito. Éste, forma parte de nuestra vida cotidiana, ya que se emplea para fabricar

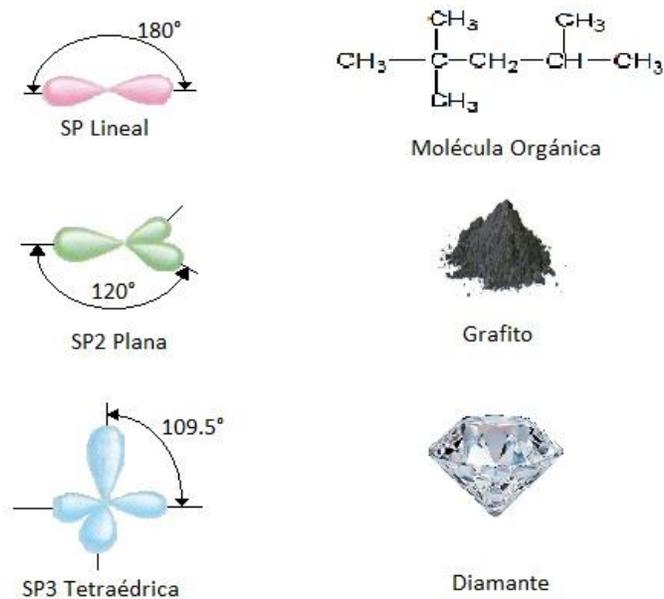


Figura 2.1 Hibridaciones del carbono

muy variados objetos, desde la mina de los lápices hasta algunos ladrillos, lubricantes, reforzar materiales, entre otros usos.

El grafito presenta una hibridación tipo sp^2 por lo que los átomos de carbono se agrupan de forma muy densa en finas láminas de dos dimensiones conformadas por celdas hexagonales (Figura 2.3). Su estructura es similar a la de un corte



Figura 2.2 Panal de abejas

vertical de un panal de abejas. (Figura 2.2).

Aunado al hecho de que presenta excelentes propiedades físicas y químicas, debido al tipo de hibridación de enlaces entre los átomos de carbono que forman el anillo por lo que es un material muy fuerte, aproximadamente 100 veces más fuerte que el acero. Como se trata de una estructura del tamaño de un átomo es completamente transparente y ligero, es flexible y es un excelente conductor de la electricidad y el calor.

Las propiedades de las estructuras cristalinas del grafito dependen en gran medida al número de capas, por lo cual se pueden distinguir tres distintos tipos de materiales bidimensionales con diferentes propiedades: 1) grafito monocapa; 2) grafito bicapa y 3) grafito multicapa. En el grafito monocapa, la estructura electrónica presenta bandas lineales y ausencia de un gap entre banda de valencia y conducción; en el grafito bicapa, las bandas son lineales y puede existir la apertura del gap mediante la aplicación de un campo eléctrico externo. A partir de diez capas apiladas de grafito empezamos hablar de grafito, es decir una estructura cristalina tridimensional compuesta por un apilamiento ordenado de planos de grafenos con una distancia interplanar de 3.42 \AA [1, 3]

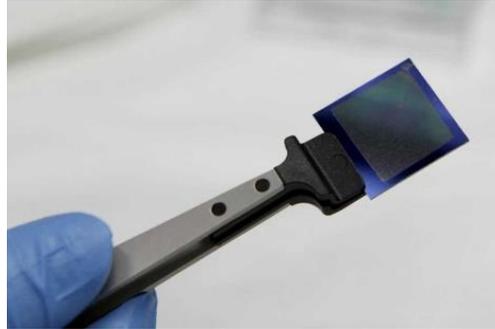
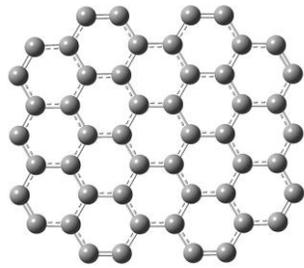


Figura 2.3 Representación esquemática y fotografía de una hoja de grafeno (<http://www.elmundo.es/blogs/elmundo/elporquedelascosas/2016/07/17/por-que-el-grafeno-sera-el-material-del.html>)

1.1.2 Grafito

Se encuentra en la naturaleza en pequeños cristales hexagonales en forma de agregados compactados entre sí, escamosos, terrosos y esféricos (Figura 2.4 a)). Se encuentra formado por capas de anillos en tres dimensiones, que interactúan por enlaces covalentes, mientras que la interacción entre capa y capa, es de tipo van der Waals siendo esta propiedad, la responsable de que pueda escribirse con un lápiz. Los enlaces de Van der Waals unen moléculas o grupos de átomos mediante una atracción electrostática débil. Son un enlace secundario, aunque los átomos dentro de la molécula o grupo de átomos siguen unidos mediante fuertes enlaces covalentes o iónicos [4].

Debido a la estructura laminar del grafito y, a que entre las láminas de grafenos que forman el grafito, existe una débil interacción, posee un alto grado de anisotropía, por lo que algunas de sus propiedades varían considerablemente dependiendo del plano en el que estas son medidas (Figura 2.4 b)).

El grafito natural contiene numerosas impurezas e imperfecciones, debido a esto, aunque es muy abundante no es de alta calidad para ciertas aplicaciones en donde se necesitaba un grafito de mayor cristalinidad, fue necesaria la producción de grafito sintético, el cual fue preparado por primera vez a principios del siglo XX. Éste es un material constituido por carbón grafitico, lo que contribuyó notablemente a ampliar el campo de aplicaciones del grafito ya que es empleado como lubricante, electrodos de baterías y para fabricación de aceros.

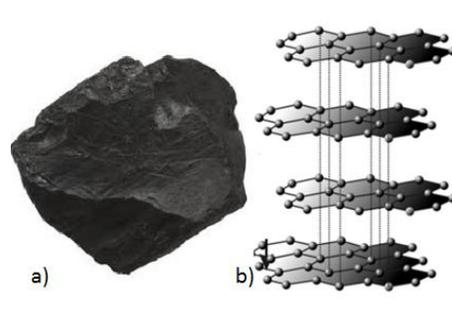


Figura 2.4.- a) Grafito natural, b) Estructura laminar del grafito.

1.2 Tensoactivos

Los tensoactivos, también llamados surfactantes son moléculas anfífilas que influyen por medio de la tensión superficial en la superficie de contacto entre dos fases. El término *surfactante* es un anglicismo, tomado de la palabra surfactant, que a su vez es un término que proviene de "**Surface active agent**" o agente activo de superficie [5]. Cuando se utilizan en la tecnología doméstica se denominan como emulsionantes; esto es, sustancias que permiten conseguir o mantener una emulsión. En función de su mayor o menor dispersión en agua, y su mayor o menor estabilización de las micelas o coloides, los tensoactivos se emplean como emulsionantes, humectantes, detergentes o solubilizantes.

Entre los tensoactivos se encuentran las sustancias sintéticas que se utilizan regularmente en nuestros hogares, entre las que se incluyen productos como detergentes para lavar la ropa, lavavajillas, productos para eliminar el polvo de superficies, gel de ducha y champús. Fueron desarrollados en la primera mitad del siglo XX, y han suplantado ampliamente al jabón tradicional. Hoy día también se producen tensoactivos a partir de fuentes naturales por extracción, siendo algunos ampliamente aceptados en cosmética natural y biológica. También se usan en la industria alimentaria y en la industria minera entre otras.

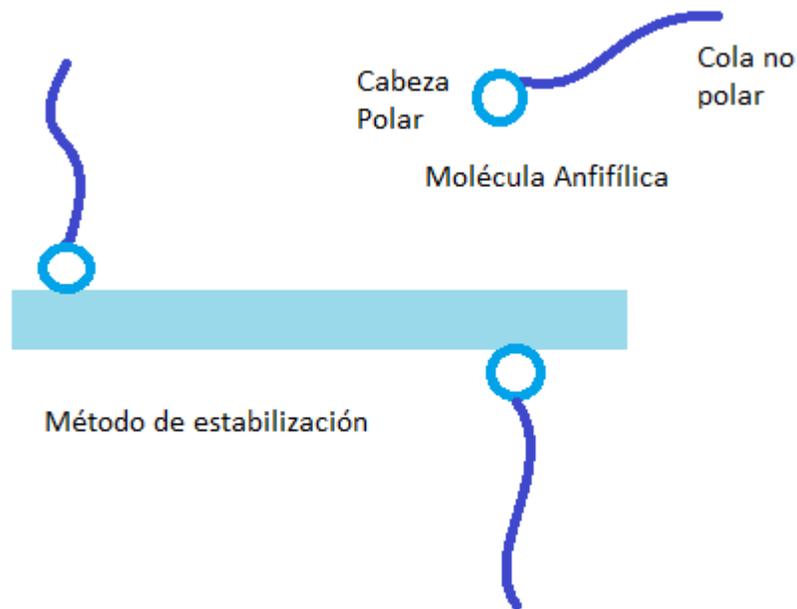


Figura 2.5 Moléculas anfifílica y métodos de estabilización.

Para que una sustancia sea tensoactivo se requiere que tenga dos grupos: uno polar (hidrófilo) y uno no polar (Hidrófobo).

2.2.1 Anfífilos y Tensoactivos

Una sustancia anfifílica exhibe una doble afinidad, la cual puede ser definida desde al punto de vista físico-químico como una dualidad polar-no polar. Una molécula anfifílica típica consiste de dos partes: de un lado un grupo polar que contiene heteroátomos como O, S, P o N, incluidos en grupos funcionales como alcoholes, tioles, éteres, ésteres, ácidos, sulfatos, sulfonatos, fosfatos, aminas, amidas, etc. Del otro lado, se encuentra un grupo esencialmente no polar el cual en general es una cadena hidrocarbonada del tipo de alquilos o alquilbencenos, algunas veces con átomos de alógenos o algunos átomos de oxígeno no ionizado.

La porción polar exhibe una fuerte afinidad por los solventes polares, particularmente agua, y comúnmente se le conoce como hidrófila. La parte no polar es llamada hidrófoba o lipófila. Un tensoactivo designa a una sustancia que exhibe una actividad superficial o interfacial. Es importante mencionar que no

todos los Anfífilos muestran dicha actividad; de hecho, solo los Anfífilos con partes polares - no polares más o menos equilibradas son propensas a migrar a la superficie. Esto no sucede si alguna parte de la molécula es muy hidrófila o muy hidrófoba, en este caso la molécula se mantiene en una de las fases [5].

En disoluciones acuosas, las moléculas anfifílicas forman micelas en las que los grupos polares están en la superficie y las partes no polares quedan inmersas en el interior de la micela, en una disposición que elimina los contactos desfavorables entre el agua y las zonas hidrófobas y permite la solvatación de los grupos de las cadenas polares. En otro tipo de medios, las moléculas anfifílicas se pueden organizar como micelas inversas. Se denomina micela al conjunto de moléculas que constituye una de las fases de los coloides. Es el mecanismo por el cual el jabón solubiliza las moléculas insolubles en agua, como las grasas. Este mecanismo es la razón por la cual se usa tensoactivos como estabilizantes [6].

El bromuro de hexadeciltrimetilamonio o bromuro de cetiltrimetilamonio es una sal de amonio cuaternario ($(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$), uno de cuyos grupos alquilo es de gran longitud, con actividad detergente. Se le conoce también por las siglas CTAB, del inglés CetylTrimethyl Ammonium Bromide

Como cualquier otro surfactante forma micelas en solución acuosa. A 303 K (30 °C) forma micelas con un número de agregación de 75-120 (según el método de determinación, normalmente con una media de ~95) y un grado de ionización α (carga fraccional) de 0,2 - 0,1 (de baja a alta concentración) [7].

1.3 Espectroscopia Raman

Un requerimiento clave para la investigación y aplicación del carbono es la habilidad de identificar y caracterizar a todos los miembros de la familia del carbono, para producciones en laboratorio o de tipo industrial. Para que sea atractiva, una herramienta de caracterización debe ser no destructiva, rápida, de alta resolución y dar la máxima información tanto estructural como electrónica. La espectroscopia Raman provee todo esto.

El efecto Raman descubierto por C. V. Raman y K. S. Krishnan en líquidos, y por Grigory Landsberg en cristales. El efecto fue predicho en 1923 por Adolf



Figura 2.6 Chandrashekhara Venkata Raman descubridor del efecto Raman de dispersión inelástica.

Smekal. Es la dispersión inelástica de un fotón en su interacción con la materia.

Cuando los fotones son dispersados a un átomo o molécula, la mayoría de los fotones son elásticamente dispersados, esto quiere decir que el fotón que incide es el mismo que cede. A este efecto se le conoce como dispersión Rayleigh. Una pequeña fracción de los fotones dispersados, aproximadamente 1 en 10 millones, son dispersados con una excitación, es decir con una frecuencia usualmente más baja que la del fotón incidente.

Las frecuencias de las vibraciones moleculares van desde menos de 10^{12} hasta aproximadamente 10^{14} Hz. Estas frecuencias corresponden a la radiación en la región infrarroja el espectro electromagnético. A cierto instante dado, cada molécula en una muestra tiene una cierta cantidad de energía vibracional. Sin embargo, la cantidad de energía vibracional que tiene una molécula cambia continuamente debido a colisiones y algunas otras interacciones con otras moléculas en la muestra.

Es posible observar vibraciones moleculares por un proceso de dispersión inelástica. En la dispersión inelástica o dispersión Raman, un fotón es absorbido y reemitido con una energía menor; la diferencia de energía entre los fotones incidentes y los fotones dispersados corresponden a la energía requerida para excitar una molécula a un modo vibracional más elevado. (Figura 2.7)

Pueden darse los siguientes casos:

- Si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que hace que al pasar de un estado de energía no permitido vuelva a un estado de energía mayor al que tenía inicialmente, esta dispersión es llamada dispersión Raman-Stokes.
- Si después de la interacción el fotón dispersado tiene energía más alta que la absorbida se le conoce como dispersión Raman-Anti Stokes.

El costo de la simplicidad de las mediciones Raman es pagado cuando se tienen que interpretar los espectros. Los espectros Raman de todos los sistemas

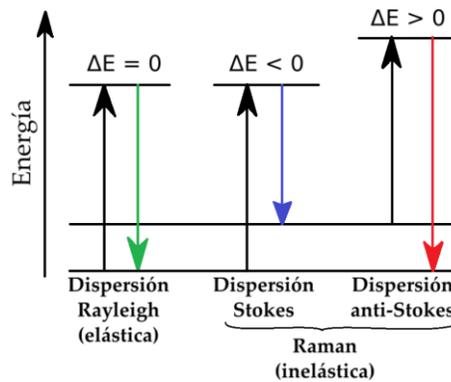


Figura 2.7 Diagrama de Jablonsky representando transiciones de energía cuántica para dispersión Rayleigh y Raman.

carbonosos muestran sólo algunas características prominentes, sin importar la estructura final, ya sea un polímero conjugado o un fullereno. Este espectro parece simple pues consta de algunos picos intensos en la región de 1000 - 2000 cm^{-1} y algunas cuantas modulaciones de segundo orden. Sin embargo, su forma, intensidad y posiciones nos permiten distinguir a un fuerte carbón amorfo, de un nanotubo metálico, dándonos tanta información solamente de la combinación de otros conocimientos. La peculiar dispersión de los electrones Pi en el grafeno es la razón principal de por qué la espectroscopia Raman en materiales carbonosos es siempre resonante y así, una prueba poderosa y eficiente de sus propiedades electrónicas, nos sólo de sus vibraciones. Esto explica por qué la interpretación del

espectro Raman de materiales grafitosos se ha investigado a lo largo de cuarenta años [8].

Normalmente, en la espectroscopia Raman radiación laser de alta intensidad con longitudes de onda ya sea en el visible o en el espectro infrarrojo se pasa a través de la muestra. Los fotones del haz del láser producen una polarización oscilante en las moléculas, excitándolas a un estado virtual, la cual es un estado cuántico inobservable de corto periodo de vida, por lo que lo convierte en un estado intermedio o imaginario. La polarización oscilante de la molécula se puede acoplar con otras polarizaciones posibles de la molécula, excitaciones vibracionales y electrónicas. Si la polarización en la molécula no se acopla a estas otras posibles polarizaciones, entonces no cambiará el estado vibracional que la molécula tenía inicialmente y el fotón dispersado tendrá la misma energía que el fotón dispersado saldrá con la energía requerida para excitar la molécula, la cual usualmente es más alta.

El espectro Raman del Grafito varía dependiendo del láser incidente y el grado de cristalinidad en el que se encuentra la muestra estudiada. A pesar de esto, está caracterizado por distintas bandas y se divide en dos regiones: la primera, llamada región de primer orden, corresponde a un rango de frecuencia localizado entre 100 cm^{-1} y 1800 cm^{-1} . En esta región se encuentran algunas bandas de gran relevancia. La segunda región, llamada región de segundo orden, corresponde a frecuencias entre 2000 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} y en ella también aparecen bandas significantes [9].

En la primera región se encuentra la banda G a una frecuencia de 1580 cm^{-1} , nos dice el grado de cristalinidad que tienen las muestras, mientras más intensa y delgada sea la muestra es más cristalina. Esta banda es característica de todos los materiales grafiticos por eso recibe el nombre de G. También en la primera región se encuentra la banda D a una frecuencia de 1350 cm^{-1} a esta se le atribuyen los defectos del material como lo son la pérdida de simetría, el tamaño finito de los materiales o impurezas en la muestra. En el caso del grafito altamente cristalino su intensidad es muy baja o casi no apreciable. En la misma región, aparecen otras dos bandas la llamada banda D_3 en 1500 cm^{-1} y la banda D_2 en 1620 cm^{-1} . La banda D_2 aparece como un hombro de la banda G y la banda D_3

aparece muy ancha en materiales mal ordenados y se atribuye a los defectos fuera del plano aromático.

En la segunda región se encuentra la banda 2D a una frecuencia de 2700 cm^{-1} , a esta banda se le considera como un sobre tono de la banda D; le aparece un “hombro” de menor tamaño dirigido hacia desplazamientos menores de onda, que corresponden a un material carbonoso altamente cristalino. Cuando se presenta esta banda de gran intensidad con este “hombro” y existe ausencia de la banda D se puede considerar que el material no contiene defectos y es altamente cristalino [8].

Capítulo 3

Desarrollo Experimental

En el este capítulo se hará una descripción del método experimental y los materiales grafitosos que se utilizaron para sintetizar grafenos bicapa, así como una explicación del protocolo para realizar las disoluciones y la toma y caracterización de muestras.

3.1 Método de exfoliación por cizallamiento de grafito

Existen diversos métodos para la obtención de grafenos como el método de cribado micro mecánico, método de desdoblamiento de nanotubos de carbono, método de exfoliación química de grafito, método de deposición química de vapor, método de reducción química de óxido de grafeno y método electroquímico, quienes cuentan con una producción de grafeno de baja a moderada.

Sin embargo para el uso de grafenos en aplicaciones la mayoría requiere de grafenos procesados en solución. Para esto existe el método de sonicación de polvos de grafito, que ha demostrado ser eficiente al obtener grafenos de capa simple sin defectos, pues las aplicaciones que últimamente se han desarrollado necesitan de grafenos sin defectos para un buen desempeño. No obstante, el uso

de la sonicación como fuente de energía para la exfoliación es limitado pues este método tiende a exhibir una baja producción de grafenos sin defectos o viceversa [10].

Recientemente se ha demostrado que el grafeno puede ser exfoliado si se encuentra en un líquido bajo flujo turbulento, más aún se ha demostrado que utilizando un método de exfoliación de corte de grafito da grafeno industrialmente escalable. Esto implica usar una mezcladora de rotor y estator de aspas de alto cizallamiento para producir grafeno estabilizados en solventes como soluciones poliméricas o soluciones de tensoactivo [11].

El método que se usa para la obtención de grafeno de esta tesis utiliza una disolución de grafito en una solución de tensoactivos en una mezcladora de alto cizallamiento.

3.2 Protocolo

3.2.1 Preparación de disoluciones

Las muestras de grafito y Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio (CTAB) en solución acuosa fueron realizadas en peso/peso. Para ellos se llevaron a cabo diferentes muestras a cuatro valores diferentes de velocidad y tiempo de cizallamiento, como se presenta en la tabla 3.1. La concentración de CTAB de la tabla 3.1 se llevó a cabo en molalidades y aforado a 100ml para pasar a molaridad. El volumen total de la muestra se fijó a 100 ml para después calcular la cantidad de CTAB necesaria para llegar a la CMC1. Una vez definido el peso de ambos (el agua y el tensoactivo) se determinó concentración de grafito considerando un rango de optimización entre la concentración de grafito y la concentración de la disolución de tensoactivo de 8 ($C_i/C_{FL} = 8$), donde C_i es la concentración de grafito y C_{FL} es la concentración de la disolución de tensoactivo utilizando como base el trabajo de Eswaraiah Varrla et al [10].

Para estudiar la dependencia que existe entre las concentraciones y los tiempos de cizallamiento así como de la velocidad de rotación de las aspas. En una primera instancia se fijó el rango de optimización ($C_i/C_{FL} = 8$) y se variaron las velocidades de rotación y los tiempos de mezcla para la muestra A ($t = 35$, $N = 960$ rpm) y la muestra B ($t = 55$, $N = 960$ rpm). Para la muestras siguientes, de igual manera, se tomó como fijo el rango de optimización ($C_i/C_{fl} = 8$) y se variaron las velocidades de rotación y los tiempos de mezcla. Para la muestra C ($t=35$, $N=1200$ rpm) y la muestra D ($t=55$, $N=1200$ rpm).

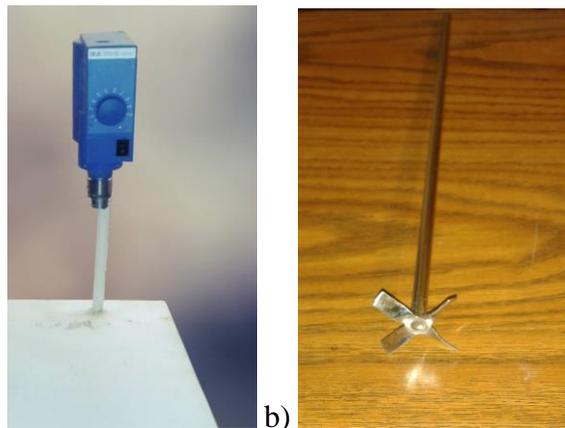


Figura 3.1.a) Mezcladora IKARW 16 Basic modelo 2551000,
b) aspas de la mezcladora

Una vez preparadas las muestras, estas se sumergieron en agua corriente, para termalizarlas, siendo la temperatura del baño térmico mantenida constante a 33.4°C bajo flujo, esto para homogeneizar la temperatura del agua. Cabe resaltar que las muestras se mantuvieron en todo momento por encima de la temperatura de Krafft del tensoactivo, la cual es de 26°C , para el caso del CTAB.

La aplicación de la velocidad de cizallamiento de las muestras se llevaron a cabo utilizando un equipo de mezclado marca IKARW 16 Basic modelo 2551000 (Figura 3.1). Como se muestra en la tabla 3.1, se llevaron a cabo 4 procedimientos diferentes, controlando la velocidad.

El protocolo que se implementó en este trabajo consistió en aplicar una velocidad cizallamiento controlado y constante por un periodo constante, como se presenta en la tabla 3.1 y en el cual se identificaron con las letras A, B, C, y D.

Muestra	Peso (g)			Tiempo de mezcla (min)	Tiempo de sonicación (min)	Velocidad de cizallamiento (rpm)
	Grafito	CTAB	Agua			
A	0.292	0.0365	99.6715	35	35	960
B	0.292	0.0365	99.6715	55	55	960
C	0.292	0.0365	99.6715	35	35	1200
D	0.292	0.0365	99.6715	55	55	1200

Tabla 3.1. Disoluciones de 100 ml mostrando su contenido en peso, tiempo y velocidad de mezclado.

Posteriormente se aplicó sonicación mecánica por un periodo de tiempo similar al periodo aplicado en la etapa de cizallamiento.[12] En cada una de las etapas se recolectó una gota de la muestra para ir monitoreando si se va obteniendo material de 1, 2 o más capas de grafeno. Este procedimiento se repitió por 4 veces. Las diferentes condiciones experimentales que se presentan en la tabla 3.1 se llevaron a cabo con el objetivo de estudiar la dependencia que existe entre las concentraciones y los tiempos de cizallamiento así como de la velocidad de rotación de las aspas. En una primera instancia se fijó el rango de optimización ($C_i/C_{FL} = 8$) y se variaron las velocidades de rotación y los tiempos de mezcla para la muestra A ($t = 35$, $N = 960$ rpm) y la muestra B ($t = 55$, $N = 960$ rpm). Para las muestras siguientes, de igual manera, se tomó como fijo el rango de optimización ($C_i/C_{fl} = 8$) y se variaron las velocidades de rotación y los tiempos de mezcla. Para la muestra C ($t=35$, $N=1200$ rpm) y la muestra D ($t=55$, $N=1200$ rpm).

3.2.2 Diseño

Debido a la temperatura de Krafft del CTAB (debajo de los 25 °C) es necesario mantener la temperatura de las muestras arriba de los 25°C. Para esto fue necesario realizar un diseño especial para el mezclado de disoluciones. Poder hacer un óptimo manejo del CTAB se tuvo que modificar la estructura original de la mezcladora. En principio se localizó la necesidad principal; había que sumergir en agua a las muestras a una temperatura constante (mayor 25°C y menor de 40° C)

durante se producía el cizallamiento. Para esto se diseñó en acrílico una cuba en forma caja con tapa horadada que pudiera contener un mínimo de 20 litros de agua (Figura 3.2 a)), la caja posee un soporte para vasos de precipitado de 500 ml. Después para mantener el agua a temperatura constante se diseñó un soporte metálico con dos brazos (Figura 3.2 b)) para sostener el circulador y calentador de agua Cole Parmer Polytstat modelo 12112-10 así como soporte para la mezcladora (Figura 3.2 c)).

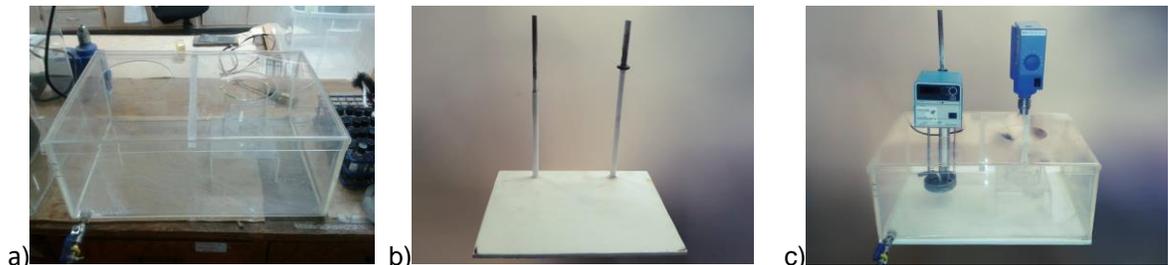


Figura 3.2. a) Diseño en acrílico de caja con tapa, b) soporte metálico con dos brazos, c) Montaje final

Con el objetivo de minimizar el efecto de la espuma del tensoactivo, se fabricó una tapa especial para vasos de 500 ml, para contener la espuma y que esta no se derramara (Figura 3.3 a)). Una base para sujetar el vaso de precipitado le fue adicionado al diseño de la caja del baño de recirculación que controla la temperatura, una base como adaptador (Figura 3.3 c)) para vasos de volúmenes más pequeños (200 ~250 ml) y de igual manera se diseñó una tapa para vasos de 200 ml. (Figura 3.3 b))

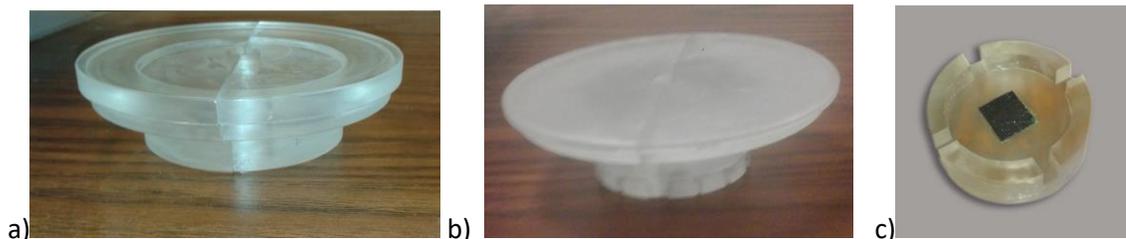


Figura 3.3. a) Tapa para vasos de 500 ml, b) tapa para vasos de 250 ml, c) base adaptadora para vasos de 250 ml.

3.2.3 Tratamiento de muestras

Para poder determinar los efectos de la concentración de grafito y grafeno en la muestra entre corridas, se tomaba una cantidad de la parte de en medio de la

muestra con una micropipeta VWR se colocaba en un portaobjetos previamente esterilizado y se ponía en una placa caliente Corning PC 4200.

3.3 Caracterización

En la obtención de los espectros Raman se utilizó un Espectrómetro MicroRaman Horiba Jobin Yvon, con una fuente de excitación láser y un detector de 1024 píxeles con un CCD de alta sensibilidad, montados en un microscopio Olympus BX41TF con resolución espacial $<1 \mu\text{m}$ (Figura 3.4). El instrumento mencionado anteriormente se encuentra montado en el laboratorio de espectroscopia MicroRaman del Departamento de Física, Edificio 3R planta baja, de la Universidad de Sonora.

Los datos el análisis de los datos se llevó a cabo con el software Sigma Plot 11, utilizando un ajuste de tipo pseudo voigt, este ajuste se describirá con mayor detalle en el capítulo 4 de resultados.



Figura 3.4 Espectrómetro MicroRaman Horiba Jobin Yvon

Capítulo 4

Resultados y Análisis

En este capítulo se presentan los principales resultados y análisis obtenidos, en este trabajo de tesis, de los materiales grafitosos (grafenos, grafenos bicapa y grafito) donde se hace uso de la técnica experimental de espectroscopia micro Raman como herramienta para asegurar el tipo de material. Cabe resaltar que en este trabajo se utilizó la técnica de cizallamiento mecánico para la obtención de diferentes materiales grafitosos en solución acuosa, partiéndose de grafito de calidad analítica y estabilizados con tensoactivo catiónica, en particular el Bromuro de hexadeciltrimetilamonio, a una concentración inferior a la CMC1 (valor mM) [13].

El análisis de los resultados experimentales obtenidos de las bandas G y 2D, una vez llevada a cabo la deconvolución de los espectros Raman, fueron correlacionados con el número de capas de los grafenos, empleando las teorías de Wang Hui et al [3] y de A. Ferrari et al [2], respectivamente.

4.1 Resultados

La figura 4.1 presenta las bandas características de grafito y grafeno de mediciones llevadas a cabo en este trabajo de tesis. Una descripción más a profundidad será realizada más adelante en este capítulo. Como puede apreciarse en la figura 4.1, en el eje horizontal son valores de vector de onda en unidades de

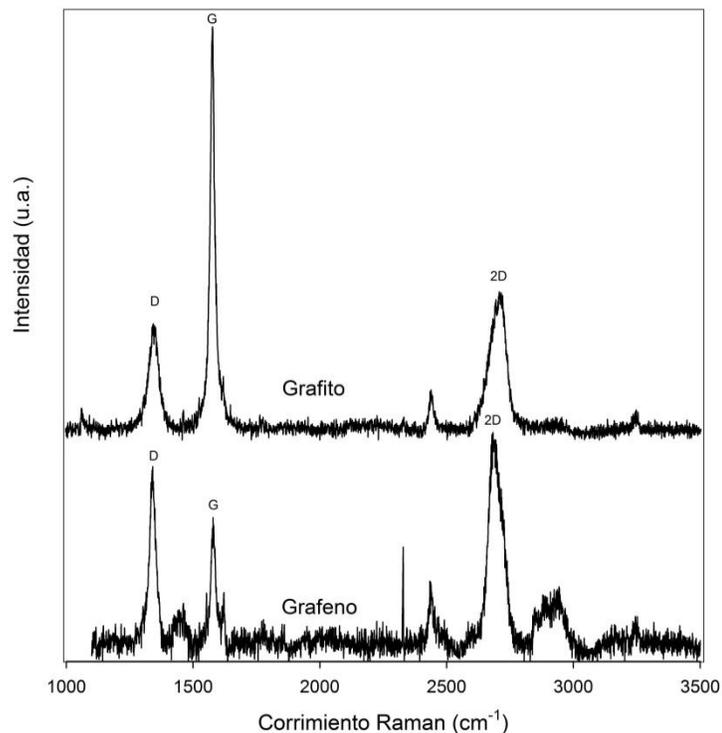


Figura 4.1 Espectrograma de las bandas características del grafito y grafeno.

cm^{-1} , mientras que el eje vertical corresponde a la intensidad, es decir, el número de fotones dispersados inelásticamente, esto es, en unidades arbitrarias. En este trabajo se maneja de manera indistinta el termino número de onda y desplazamiento Raman, a sabiendas que este último término es originario debido a que no existe un sistemas o material que pueda utilizarse como material de calibración, por lo que se utiliza la banda principal de dispersión Raman del silicio, y a partir de este valor se hace la calibración para las demás bandas de nuestros sistemas o materiales.

En todo este trabajo las mediciones de dispersión Raman se llevaron a cabo en el rango de 100 a 3600 cm^{-1} con el objetivo que estuviera cubierta la información proveniente de los principales fenómenos de primer (100 a 2000 cm^{-1}) y segundo orden (2000 a 4000 cm^{-1}) de nuestros materiales (grafeno, grafenos bicapa, grafeno tricapa, y grafito). En particular el objetivo es de determinar, en trabajo, como se aprecia en la figura 4.1, las bandas D, G y 2D del grafito y del grafeno respectivamente. Los valores obtenidos son en acuerdo con los resultados obtenidos para el grafito mineral por J.R. Aragón [8] y de grafeno sintetizado a partir de grafito mineral y desarrollado por J.R. González [4].

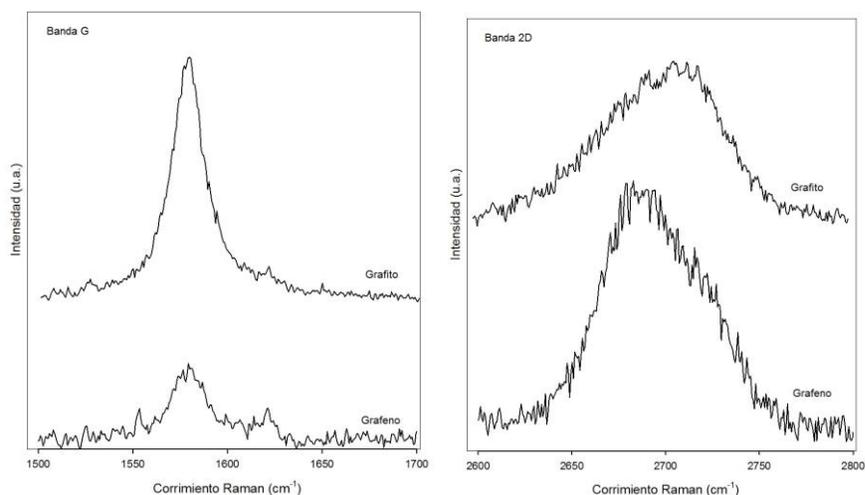


Figura 4.2 a) Comparación de la banda G de grafito con grafeno, b) comparación de la banda 2D de grafito con la de grafeno

La figura 4.1 presenta un comparativo de los espectros Raman de las muestras de grafeno y de grafito, en donde se pueden apreciar tanto la primera como la segunda región. En la primera región o región de primer orden se encuentra la banda D. Centrada en 1350 cm^{-1} , el origen de ésta es debido a defectos en la red o que se encuentre dopada (que presente impurezas). En materiales como el grafito con alta pureza la banda D no está presente. En la misma región, se encuentra la banda G centrada en 1580 cm^{-1} y está presente en todos los materiales grafitosos. La posición de esta banda es altamente sensible al número de capas presente en la muestra. Como se observa en la figura 4.2 a) la banda G del grafeno se centra 1580 cm^{-1} y la del grafito en 1578.5 cm^{-1} , lo que nos hace pensar que existe un corrimiento hacia la izquierda conforme aumenta el número

de capas, esto hecho podría estar en concordancia con la teoría de Huang Hui [3] (se estudiará más adelante en la sección 4.2 con más profundidad). Por otra parte se tiene que en la segunda región o en la región de segundo orden se encuentra la banda 2D. Para el caso del grafito, la banda del espectro Raman se encuentra centrada en 2700 cm^{-1} , razón por la cual se le considera como un sobre tono de la banda D. En el grafeno, se encuentra en 2680 cm^{-1} . Conforme se varía el número de capas de grafeno la banda 2D presenta un corrimiento hacia valores de vectores de onda mayores, sin embargo a diferencia de la banda G, no sólo varía la posición sino también la forma. Así la figura 4.2b) nos muestra las variaciones en posición y en forma de las diferentes bandas 2D para el caso particular del grafito y del grafeno monocapa, bicapa y tricapa.

Para hacer una comparación entre las muestras de este trabajo se presenta en la figura 4.3 un esquema de velocidades y tiempos de cizallamiento de las muestras. Cada muestra se realizó un número de corridas diferentes para cada uno de los puntos descritos en el protocolo y descrito en el capítulo 3. Con el

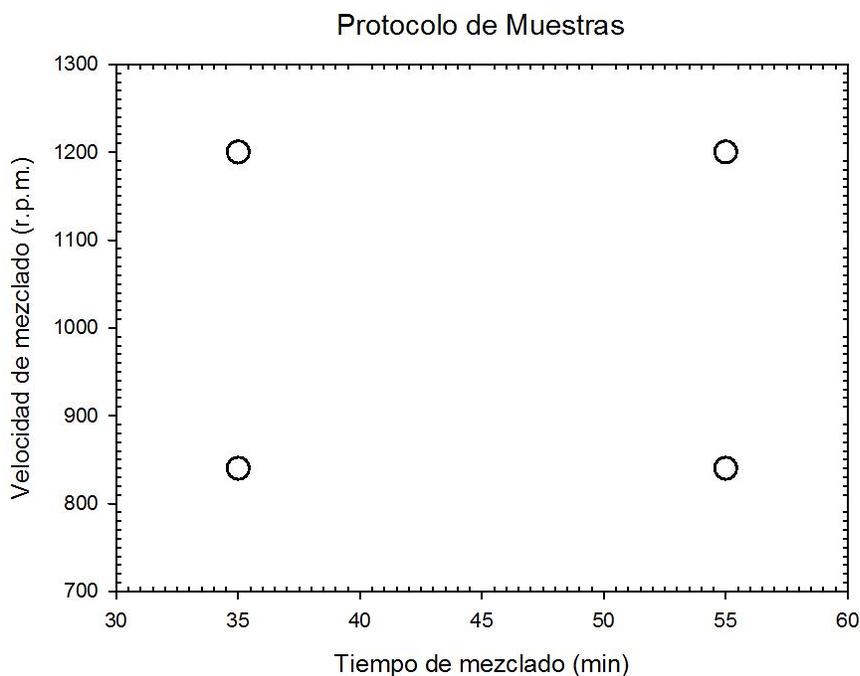


Figura 4.3 Esquema de velocidades y tiempo de cizallamiento.

objetivo de poder determinar que las muestras estudiadas fueran homogéneas, se

llevaron a cabo mediciones de espectroscopia Raman en distintos lugares del espacio, como se muestra en las figura 4.4, 4.5 y 4.6.

La figura 4.4 exhibe diferentes espectrogramas de igual número de puntos en el espacio alrededor de la muestra grafitosa, tal y como se manifiesta. Se puede

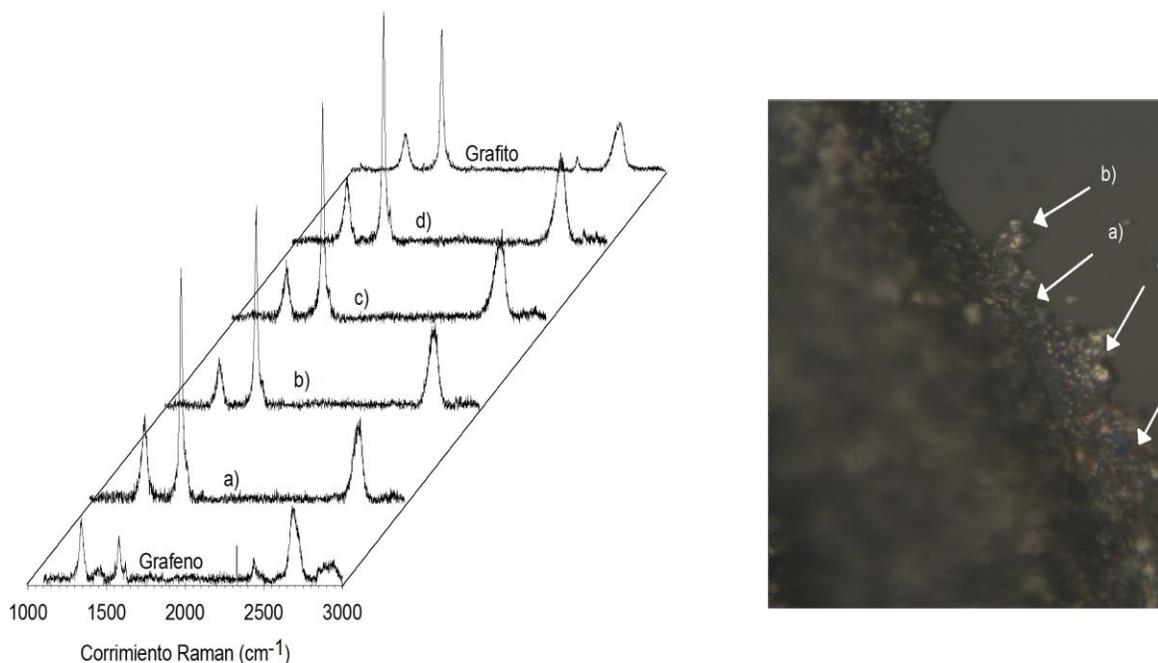


Figura 4.4 Comparación de los espectros tomados de la primera corrida de la muestra A.

observar en la figura 4.4 las diferentes señales Raman (a, b, c y d) comparados con mediciones de espectros de grafito de grado analítico y grafeno monocapa (ambos espectros mencionados fueron obtenidos en este trabajo de tesis), cabe señalar que la figura 4.4 corresponde al punto A que aparece en la figura 4.3. Los cuatro espectros fueron tomados en diferentes lugares del espacio de la primera muestra (ver microfotografía óptica a 40X, de la figura 4.4). Los espectros Raman de la muestra A que se presentan en la figura 4.4 no cambian considerablemente en ninguno de ellos por lo que se puede considerar que las muestras características de la muestra A, son la homogeneidad de la muestra. Del mismo modo, en la figura 4.5 y 4.6 no se observa diferencias importantes en los espectros de las corridas dos, tres y cuatro, por lo que también se confirma la homogeneidad.

En la figura 4.7 se puede observar una comparación de los espectros de la banda G del grafito y la banda G de las cuatro corridas de la muestra A. Los diferentes espectros fueron desplazados hacia valores más grandes en el eje de las y con el propósito de hacer más visibles, sin detrimento en la señal Raman. Aquí se puede observar como existe un ligero cambio de la banda G del grafeno con respecto a los espectros de la muestra A, sin embargo aunque llegan a parecerse a la banda G del grafito se observa que la posición se encuentra desplazada un poco hacia la derecha, es decir a valor de vectores de onda más grandes. Concordando en la forma con la banda G del grafito, pero en posición es más parecido a los valores de la banda del grafeno, lo cual es muy importante debido a que la banda G es sensible a la posición. Por otro lado, en la figura 4.8 se muestra la comparación de espectros de la banda 2D del grafito y el grafeno en comparación con los espectros de esa misma banda pero de la muestra A. En el caso de la banda 2D que es sensible a la posición y la forma podemos observar como en comparación con la posición del grafeno la banda 2D de los espectros de la muestra A se desplazan a la derecha sin embargo mantiene un poco la altura y la forma del grafeno. Como podemos observar los espectros no cambian mucho

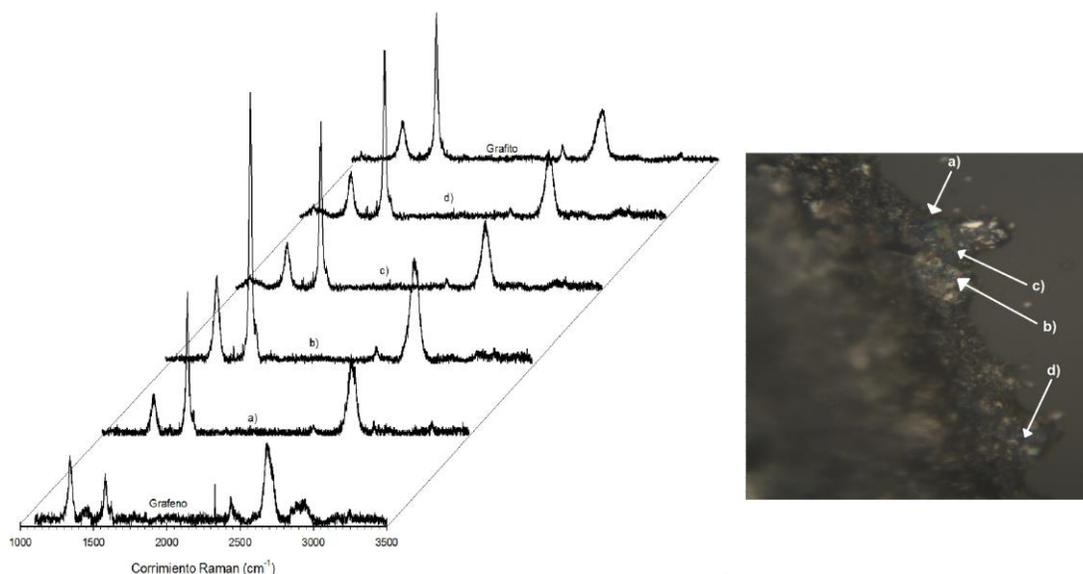


Figura 4.5 Comparación de los espectros tomados de la segunda corrida de la muestra A.

conforme pasa el tiempo, sin embargo en el muestreo se observa que estadísticamente tenemos más cantidad de grafeno.

Si se mantiene constante el tiempo de mezclado pero aumenta la velocidad nos ayuda a conocer cómo se comportan los espectros. En la figura 4.9 se ve como el espectro no ha variado considerablemente con respecto al espectro de la muestra A, sin embargo se aprecia que la muestra C es más homogénea, es decir se encuentra mayor número de espectros iguales.

Los aumentos presentados en las bandas D de las muestras A, B y C (ver figuras 4.4, 4.5 y 4.6) se deben a la disminución en el tamaño de la oblea, lo que ocasiona que el detector CCD detecte la señal dispersada inelásticamente, proveniente de la frontera o borde. Esto también puede ser el origen del aumento de las bandas D_2 , y D_3 , estas se presentan como pequeños hombros contiguas a la banda G.

En la figura 4.10 y 4.11 se observa una comparación entre los espectros de la muestra A y la muestra C. En el inciso a) de la figura 4.11 se hace una comparación entre los espectros de la tercera corrida de la muestra C y en el inciso b) la comparación es entre los espectros de la cuarta corrida del muestra C

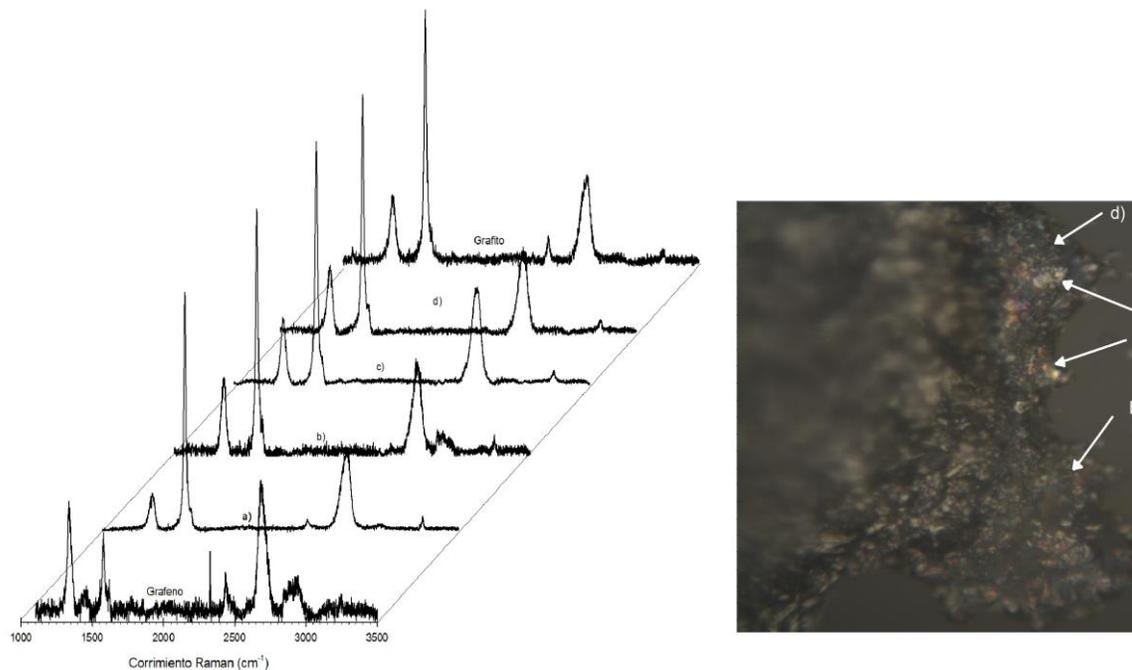


Figura 4.6 a) Comparación de los espectros del grafito y grafeno monocapa con los espectros de la tercera y cuarta corrida de la muestra A.

y dos espectros de la cuarta corrida de muestra A. En las figura mencionadas (figura 4.9, 4.10, 4.11) se observa que los espectros de la muestra C se mantienen

muy parecidos y a la vez son muy similares a los espectros de la muestra A. Lo anterior dice que a pesar de que la muestra C es diferente en tiempo de mezclado que la muestra A, los espectros obtenidos son iguales por lo tanto se confirma la homogeneidad en la muestra C.

Sin embargo, para confirmar de manera más específica, del mismo modo que se hizo con la muestra A, es necesario comparar más a fondo las bandas G y 2D de cada una de las muestras. La figura 4.12 muestra un acercamiento a la banda G de la primera corrida y la segunda corrida de la muestra A y C. Aquí se observa de modo más amplificado que la banda G de la muestra A de la primera y segunda

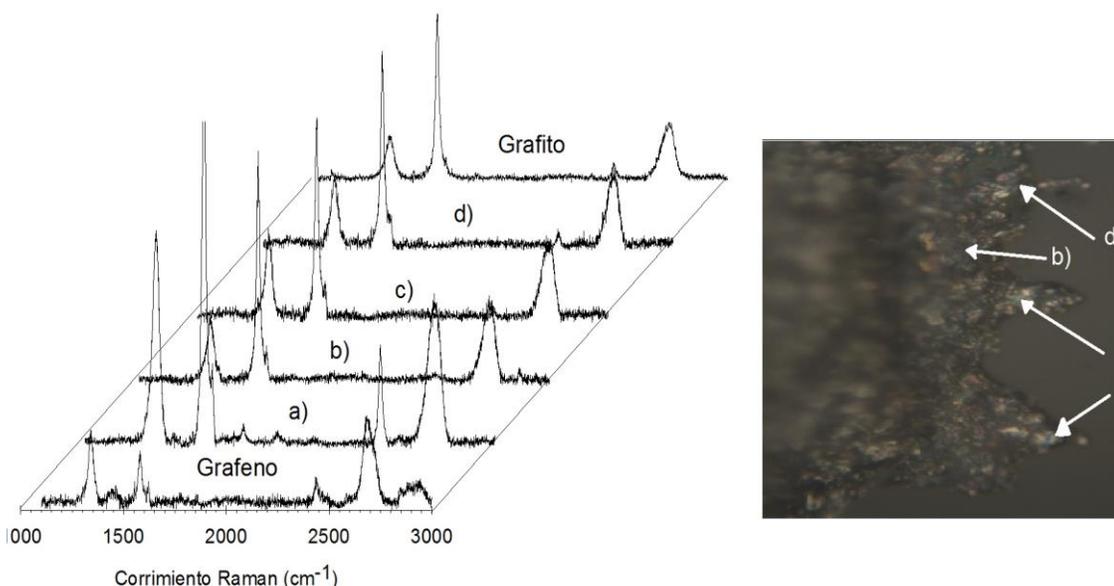


Figura 4.6 b) Comparación de los espectros del grafito y grafeno monocapa con los espectros de la tercera y cuarta corrida de la muestra A.

corrida no varían considerablemente respecto a la banda G de la primera y segunda corrida de la muestra C. La figura 4.13 muestra una comparación entre la banda 2D de la primera y segunda corrida de la muestra A y la banda 2D de la primera y segunda corrida de la muestra C. Aquí se observa una variación pequeña en lo que respecta a forma pues cambia la anchura y altura de las gráficas en comparación con las de la muestra A no obstante, se conserva la tendencia a tomar la forma mucho más similar a la de la muestra A.

Si partimos de la muestra C y aumentamos el tiempo de mezclado obtenemos la muestra B como se esquematiza en la figura 4.3. La figura 4.14 hace una comparación entre los espectros de las bandas G de la muestra A con la muestra D. Se observa que las bandas G de la muestra D son muy parecidas entre si y a

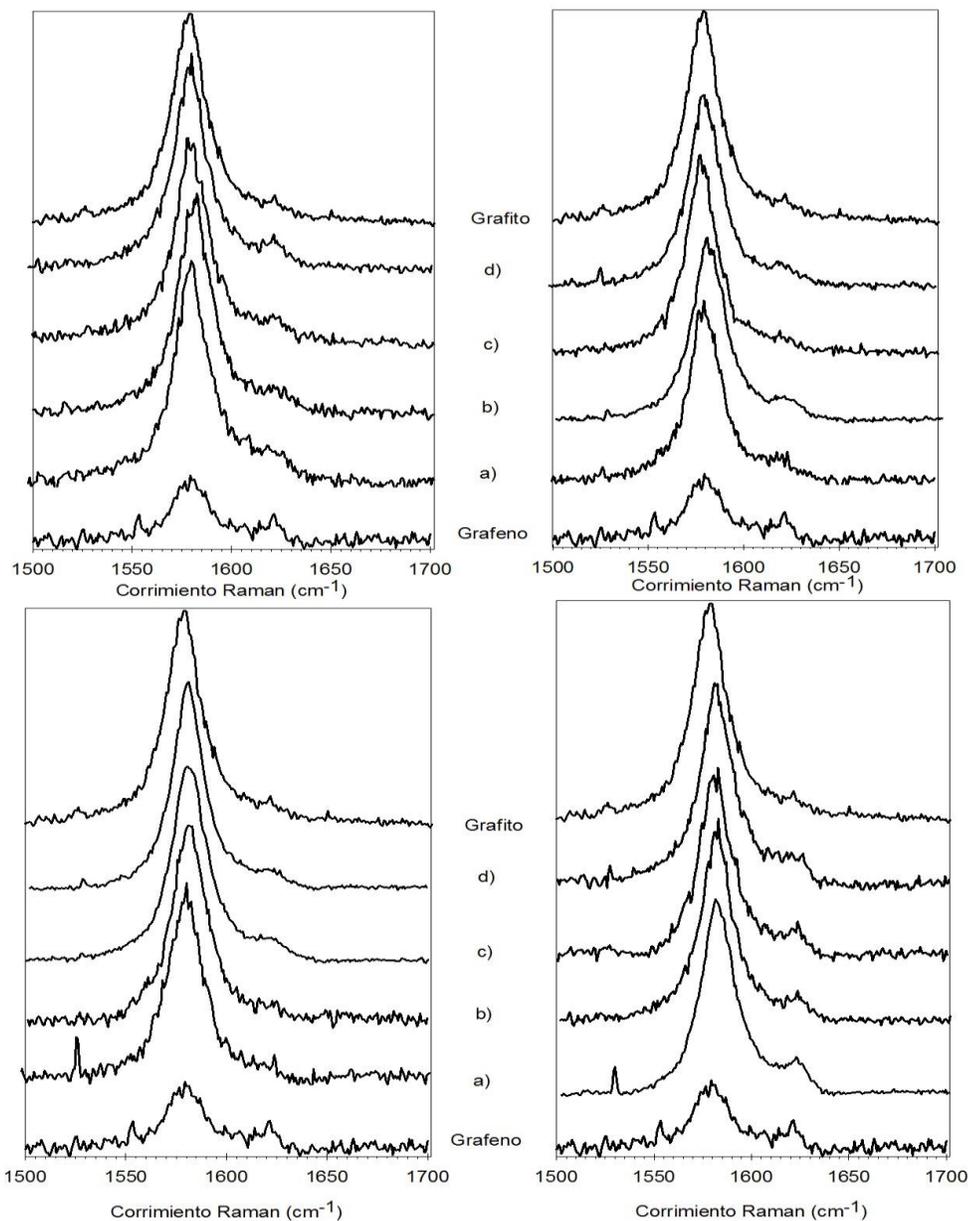


Figura 4.7 Comparación de las bandas G de grafito y grafeno con las bandas G de los espectros de las corridas de la muestra A.

su vez muy parecidas a las bandas de la muestra A. En la figura 4.14 se comparan

las bandas 2D del mismo modo que en la figura 4.15 y también se aprecia una similitud muy grande entre bandas así como en las bandas de la muestra A.

Todo lo anterior nos asegura que a pesar de cambiar los valores ya sea de velocidad o de tiempo de mezclado los espectros son muy similares lo que confirma la homogeneidad del sistema. Es decir, lo que se obtiene se encuentra esparcido de manera pareja en la superficie.

4.2 Análisis

Como se ha descrito anteriormente en las figuras de la sección 4.1 y se mencionó con anterioridad, una manera de determinar el grosor de la muestra ya sea grafeno mono capa, bicapa o grafito, es utilizando no solamente la posición de las bandas sino también el número de dispersores inelásticos que se obtienen en cada espectro proveniente de las muestras estudiadas.

De esta manera y en acuerdo con A. Ferrari [2] y de M. Dresselhaus [14] la razón de intensidades de la banda 2D respecto a la banda G nos dice que si los valores son mucho menores a 2 el sistema presenta un material gráfitico multicapas o grafito, para valores del orden de 2 se obtiene que la razón de las intensidades de las bandas $I(2D)/I(G)$ está asociada a un material de grafeno bicapa y para valores de 2, y superiores corresponde a un material de grafeno mono capa.

La figura 4.16 presenta los resultados experimentales de dispersión Raman de la muestra A, con deconvoluciones de las 4 diferentes sub bandas. Todas las deconvoluciones con las que se analizaron las bandas Raman en este trabajo de tesis fueron llevadas a cabo utilizando una función pseudo Voigt, esto es una mezcla ponderada entre una función gaussiana y una de tipo Cauchy. En la figura 4.16 se puede observar que en el caso de las muestras correspondientes al sistema de la muestra A, los valores obtenidos son los mostrados en la tabla 4.1 los cuales tienen esos valores porque son mezclas de grafito con grafeno. Por esto, ésta razón de intensidades puede estar asociada a grafeno bicapa.

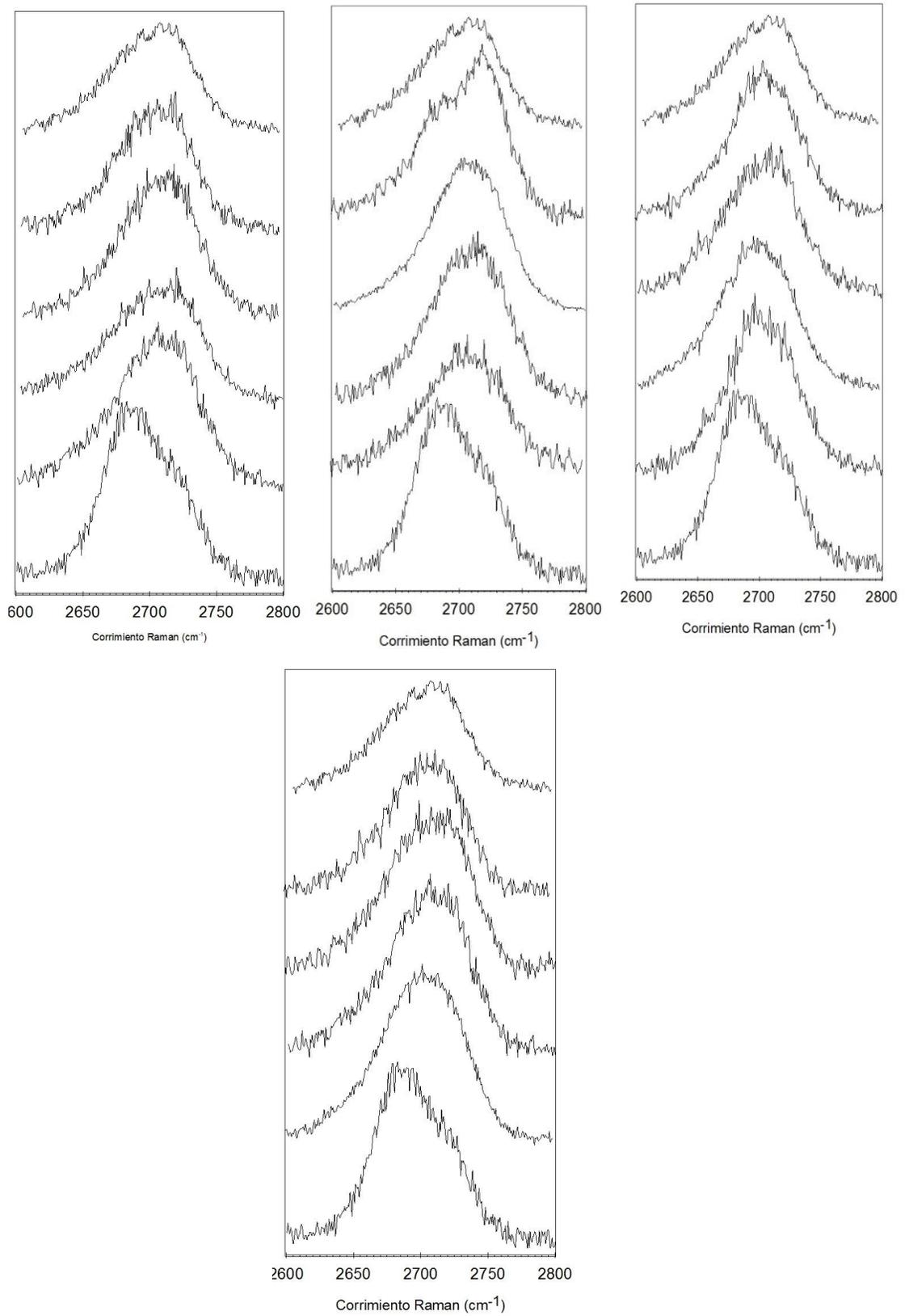


Figura 4.8 Comparación de las bandas 2D de grafito y grafeno con las bandas 2D de las cuatro corridas de la muestra A.

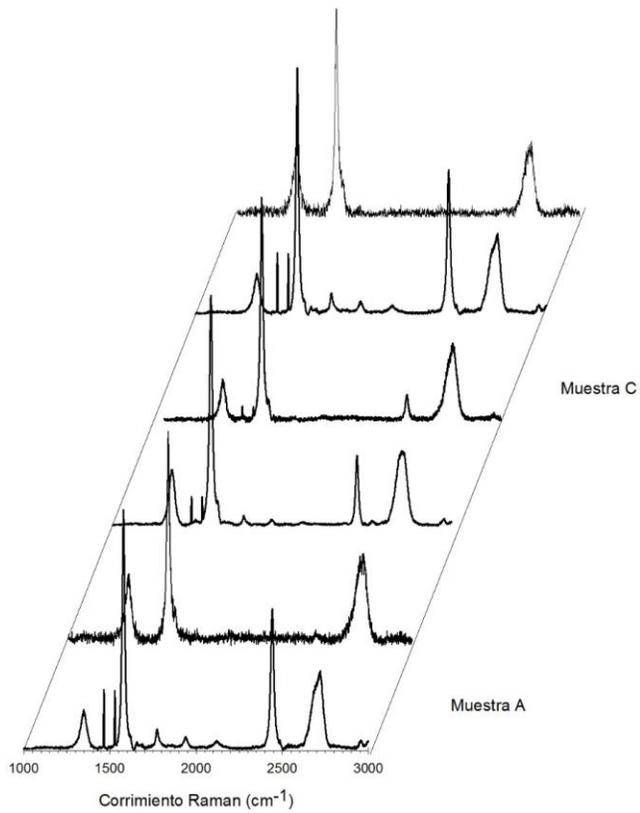
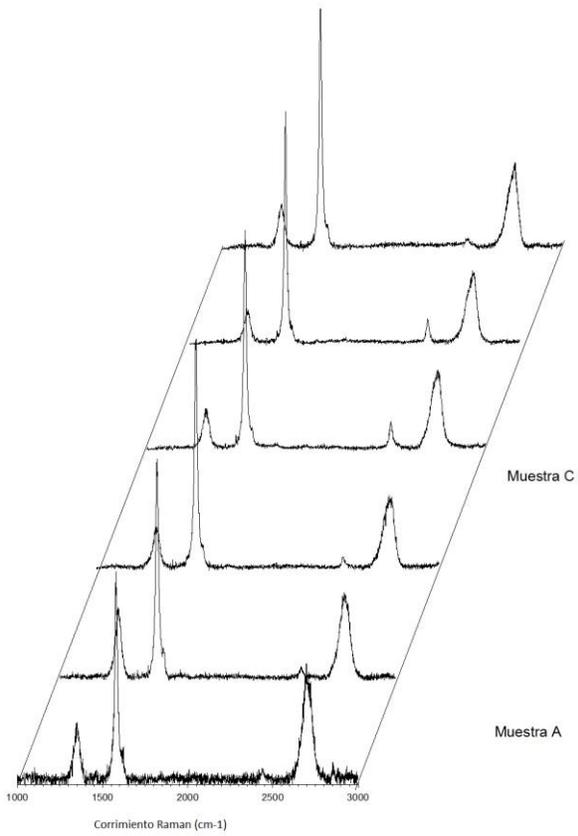


Figura 4.9 Comparación de dos espectros de la primera corrida de la muestra A con los diferentes espectros de las corridas de la Primera corrida de la muestra C.

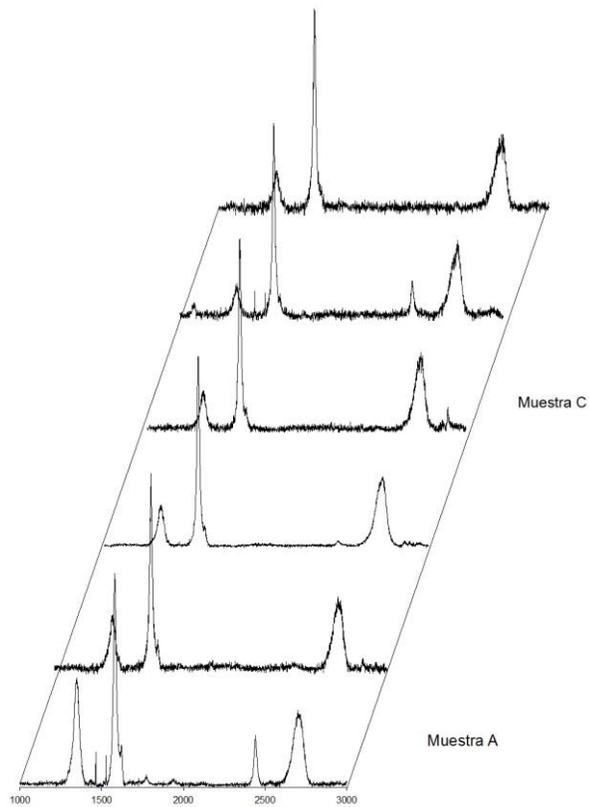
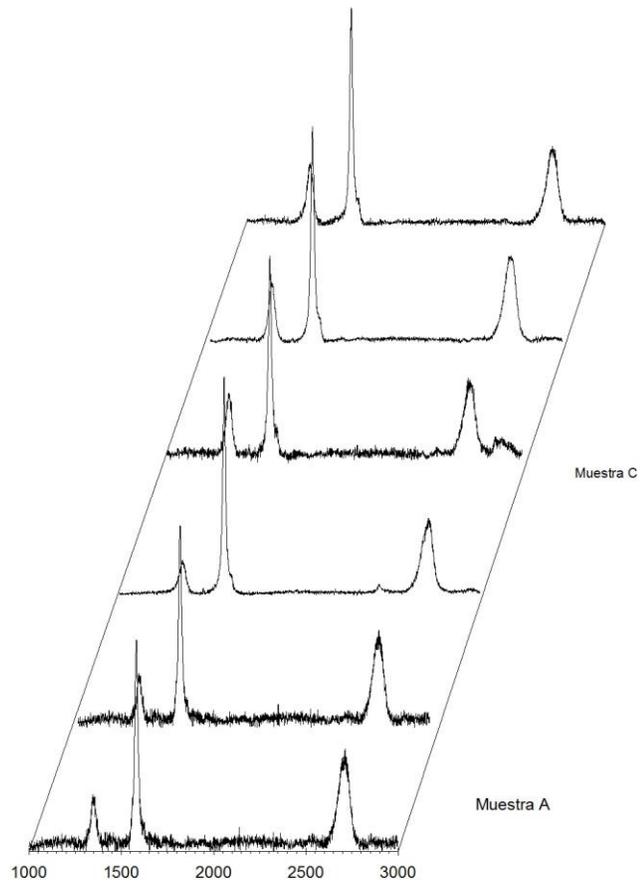


Figura 4.10 Comparación de los espectros de la muestra A con los espectros de la tercera y cuarta corrida de la muestra C

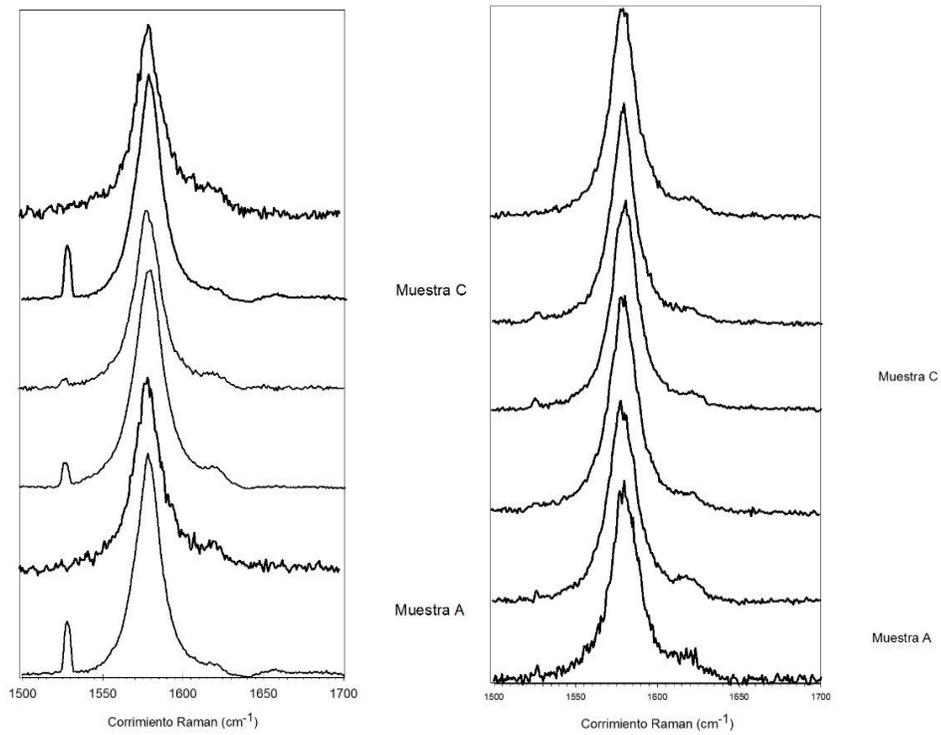


Figura 4.11 Comparación de la banda g de la primera y segunda corrida de la muestra A con la primera y segunda corrida de la muestra C.

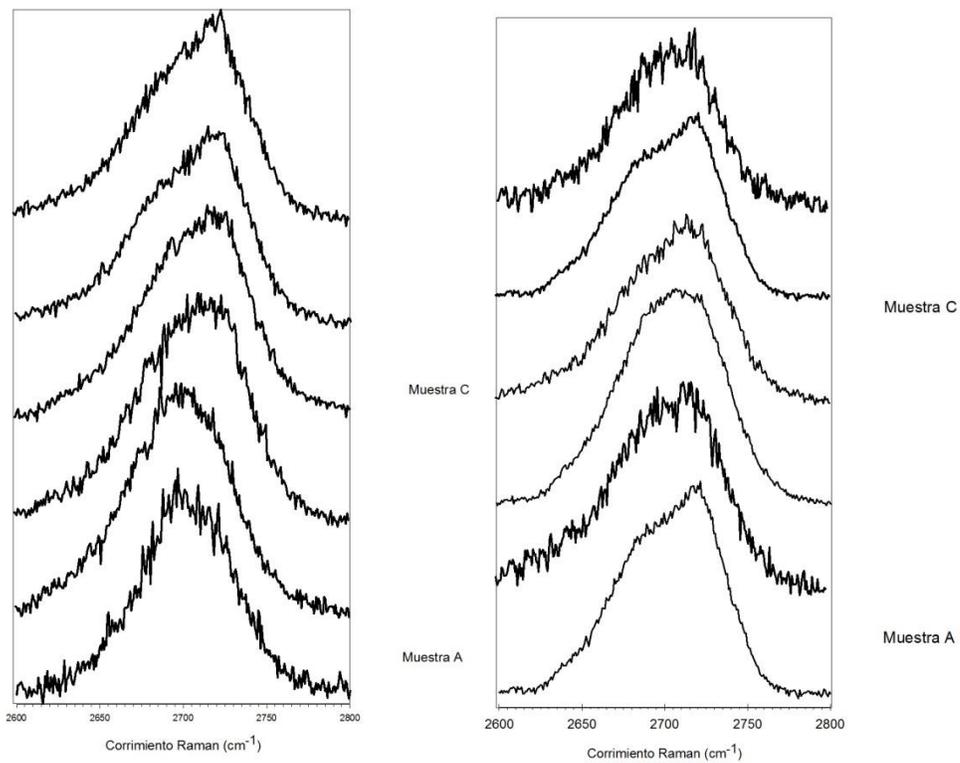


Figura 4.12 Comparación de la banda 2D de la muestra A con la banda 2D de la muestra C.

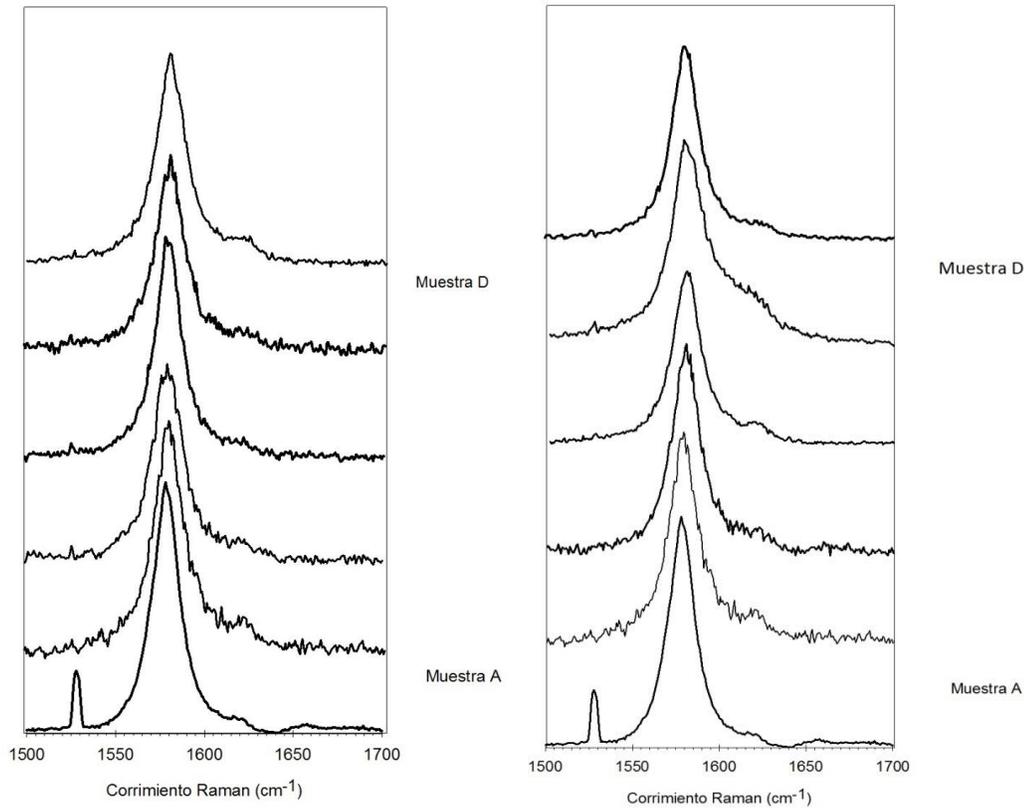


Figura 4.13 Comparación de la banda 2D de la muestra A con las bandas 2D de la muestra D.

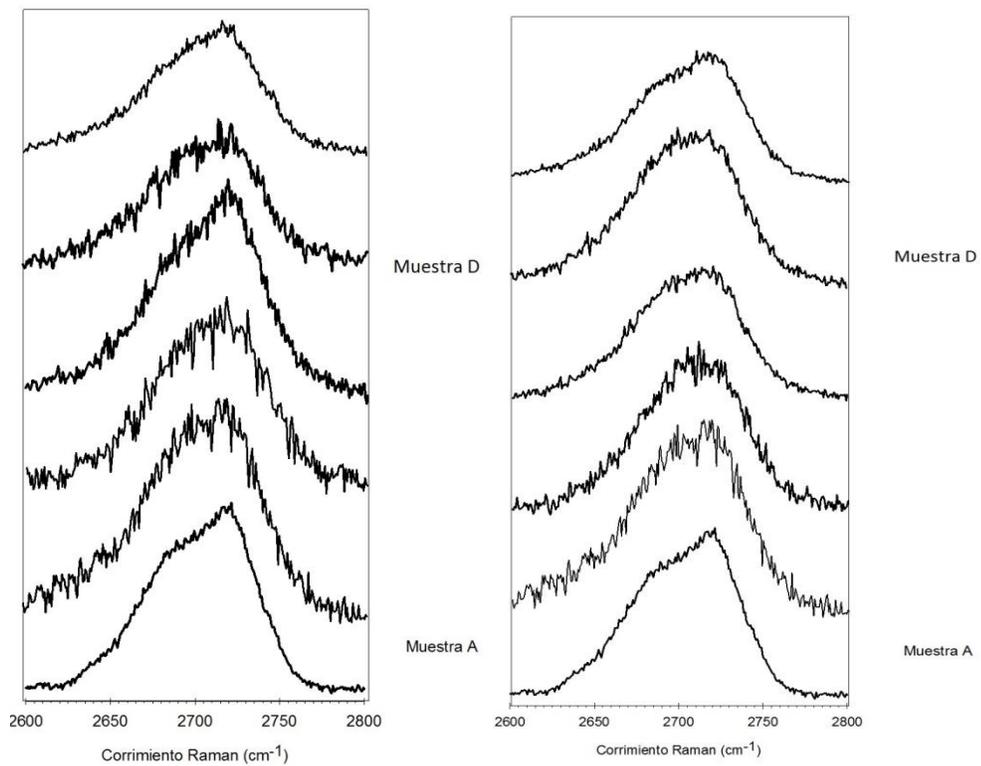


Figura 4.14 Comparación de la banda 2D de la primera y segunda corrida de la muestra A con la primera y segunda corrida de la muestra C.

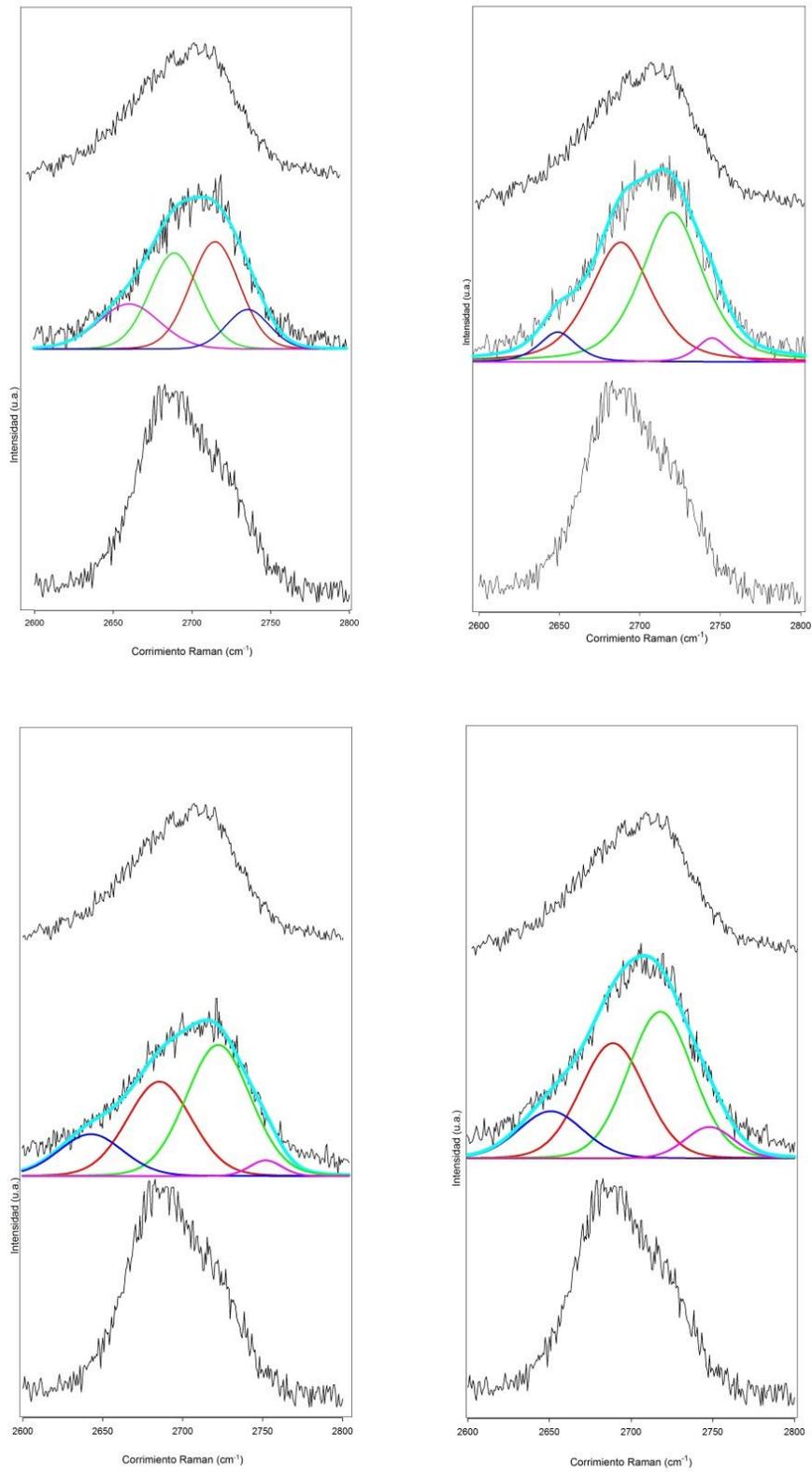


Figura 4.15 Comparación de la banda 2D de la primera corrida de la muestra A con las bandas 2D del grafito y del grafeno.

a)

I2D1/I(G)	I2D2/I(G)	I2D3/I(G)	I2D4/I(G)
0.236264	0.23077	0.071429	0.04396
0.252525	0.20202	0.050505	0.06061
0.261905	0.2381	0.071429	0.11905
0.202381	0.28571	0.071429	0.09524

b)

I2D1/I(G)	I2D2/I(G)	I2D3/I(G)	I2D4/I(G)
0.274194	0.19355	0.096774	0.064516
0.631579	0.4	0.2	0.105263
0.142857	0.17033	0.027473	0.032967
0.09596	0.11111	0.035354	0.015152

c)

I2D1/I(G)	I2D2/I(G)	I2D3/I(G)	I2D4/I(G)
0.40909	0.30303	0.07576	0.04545
0.21094	0.15625	0.11719	0.07813
0.2	0.24211	0.07368	0.03158
0.28571	0.17857	0.05952	0.05952

d)

I2D1/I(G)	I2D2/I(G)	I2D3/I(G)	I2D4/I(G)
0.20238	0.27381	0.09524	0.08333
0.24096	0.3012	0.06024	0.08434
0.26506	0.33735	0.10843	0.07229
0.16327	0.18367	0.07143	0.09184

Tabla 4.1 Razones de intensidades de la figura 4.16.

Por otro lado, dado que la banda G es muy sensible a la posición, su comportamiento nos ayuda a conocer el número de capas presentes en la muestra. Experimentalmente, la posición de esta banda se relaciona con el número de capas presentes mediante la siguiente expresión:

$$\omega_G = 1581.6 + 11(1 + n^{1.6}) \quad (4.1)$$

Donde ω_G es la posición del banda G, n el número de capas y 1581.6 es la posición de la banda G en el espectro del grafito analítico. Lo anterior lo obtuvo *Wang Hui et al* [3] mediante un cálculo de fuerza constante. Si consideramos que la posición de la banda G del espectro de grafito analítico experimental utilizado en este trabajo está en 1578.5 cm^{-1} , la expresión que se utilizará es la siguiente

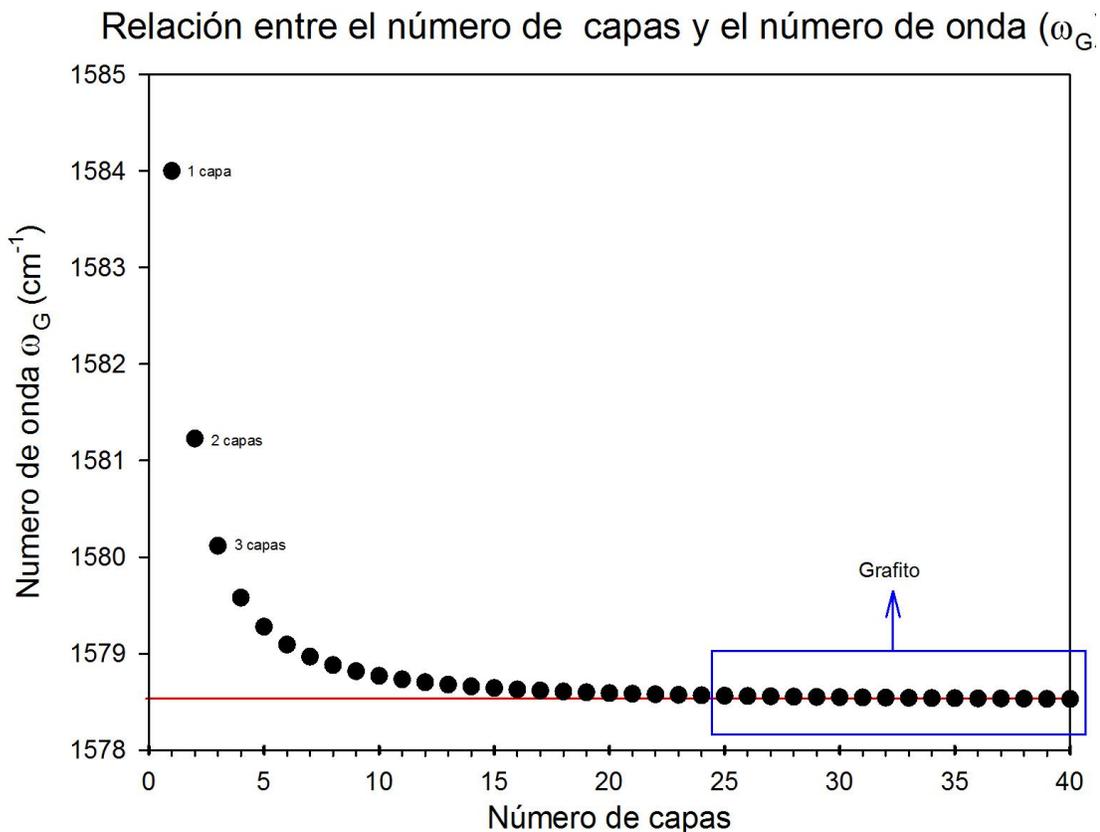


Figura 4.16 Relación entre el número de capas y el número de onda de la banda G.

$$\omega_G = 1578.5 + 11(1 + n^{1.6}) \tag{4.2}$$

De aquí, tomando en cuenta los resultados para la banda G mostrados en la tabla 4.1 y graficando la expresión 4.2 se obtiene la figura 4.17. En esta figura podemos observar como en promedio en ambas muestras obtuvieron aproximadamente 2 capas (del orden de 2). Esto sería una segunda confirmación a lo que obtuvimos.

La banda 2D también se utiliza para conocer el número de capas presentes en la muestra. Sin embargo, no podemos conocer el número de bandas del mismo modo que la banda G debido a que en la banda 2D, aparte de cambiar la posición también importa cómo cambia la forma de la banda.

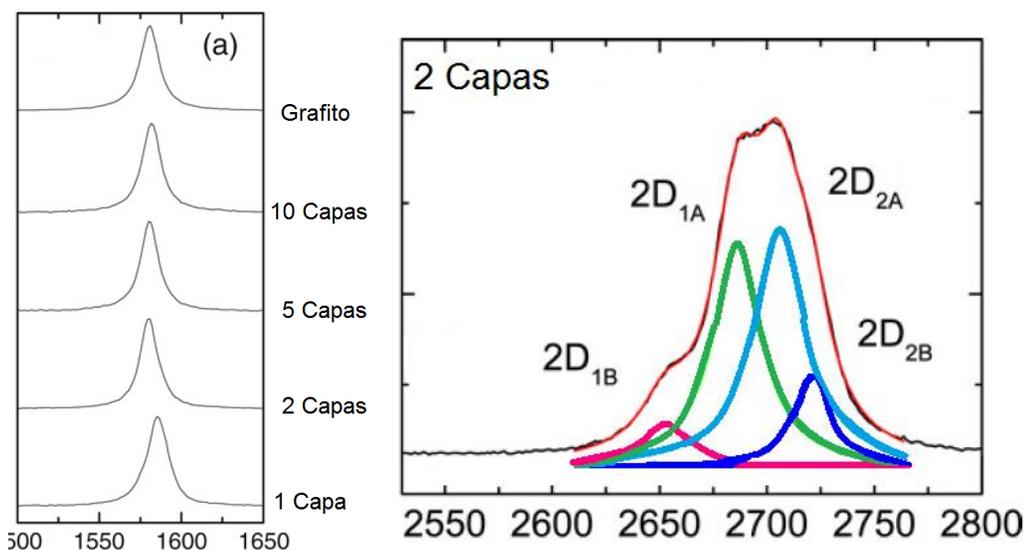


Figura 4.17 a) Evolución de la banda 2D según cambia el número de capas, b) Forma deconvolucionada de la banda 2D del grafeno bicapa.

Para conocer cómo se comporta la banda 2D es importante hacer un proceso de deconvolución que nos ayuda a descomponer el espectro para conocer las gráficas que la conforman.

El método de deconvolución consiste en recuperar datos que hayan sido degradados por un proceso, en términos matemáticos es la resolución de la ecuación de convolución anterior. Para este caso se utilizó una aproximación Pseudo-Voigt en donde se usa una combinación lineal de una curva Gaussiana y una curva Lorentziana. La evolución de la banda 2D como función del número de capas se muestra en la figura 4.18 a). Al agregar varias capas sucesivas de grafeno podemos ver como la banda se separa y cambia en su forma. Conforme se le agregan más y más capas podemos observar como el espectro comienza a tomar la forma del grafito analítico.

De aquí se puede ver que la forma del grafeno bicapa es mucho más ancha y levantada respecto a la del grafeno y la del grafito. Esta banda del grafeno bicapa tiene cuatro componentes, 2D_{1B}, 2D_{1A}, 2D_{2A}, 2D_{2B}, de los cuales 2D_{1A} Y 2D_{2A}, tienen intensidades relativas mucho más grandes que las otras dos, como se muestra en la figura 4.18 b). Comparando esto con los espectros obtenidos para

esta tesis, se puede decir como primera impresión que lo obtenido fue grafeno bicapa.

Capítulo 5

Conclusiones

En este trabajo de tesis se llevó a cabo un estudio experimental a profundidad de espectroscopia micro Raman de grafenos bicapas estabilizados con el tensoactivo Bromuro de Hexadeciltrimetilamonio, en solución acuosa. Los materiales son obtenidos a partir de grafito de calidad analítica, utilizando la técnica experimental de exfoliación por cizallamiento y se utilizó el método para la obtención de grafenos bicapa estabilizados con tensoactivos. Se creó un protocolo de obtención de muestras para incrementar la producción y facilitar el muestreo; el protocolo consiste en mezclar cada muestra por espacios de tiempos y velocidades iguales. Estas muestras provenientes de cada corrida fueron analizadas en un espectrómetro micro Raman en distintos lugares de la muestra.

Las muestras se analizaron comparando los espectros del grafito y del grafeno, donde se observó que cada espectrograma entre corridas era similar por lo que se confirmó que la muestra poseía alta homogeneidad en la zona. Es decir, el material que se obtuvo estaba distribuido homogéneamente en la muestra. Al mismo tiempo las bandas G y 2D fueron comparadas con las de las distintas muestras.

La banda G de cada una de las muestras se comparó con las muestras de grafito y se hizo un análisis del comportamiento de la posición de esta banda. Según *Wang Hui et al [3]* ajustada para un el uso de un grafito analítico (figura 4.17) se obtuvieron materiales gráfiticos del orden de dos capas o grafeno bicapa. Se reforzó el análisis de los materiales al implementar la teoría de A. Ferrari [1] como forma de constatar, utilizando una comparación entre la banda 2D teórica y

experimental. Muy buenas concordancias con bicapas de grafeno fueron obtenidas entre teoría y experimento, esta comparación fue posible al implementarla al realizar deconvoluciones de las bandas 2D con funciones pseudo Voigt.

Capítulo 6

Bibliografía

1. Andrea C. Ferrari, J.C.M., 2 V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, 3 S. Piscanec, D. Jiang, and S.R. K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Raman spectrum of graphene and graphene layers*. PRL, 2006. **97**(187401).
2. Ferrari, A.C., *Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*. ssc Elsevier, 2007. **143**: p. 47-57.
3. Hui Wang, Y.W., Xuwei Cao, Min Feng, Guoxiang Lan, *Vibrational properties of graphene and graphene layers*. Journal of Raman spectroscopy, 2009. **40**: p. 1791-1796.
4. Martínez, J.R.G., *Obtención de grafeno a partir de grafito mineral y su caracterización mediante espectroscopia Raman.*, in *Departamento de Física*. 2013, Univesidad de Sonora: Hermosillo, Sonora, México.
5. Rosen, M.J.K., J.T. , *Surfactants and interfacial phenomena*. Vol. 1. 2012, Hoboken, New Jersaey, USA.: John Wiley and sons.
6. M. J. Fernández-Merino, J.I.P., S. Villar-Rodil, L. Guardia, P. Solís-Fernández, D. Salinas-Torres, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón, A. Matínez- Alonso, J. M. D. Tascón, *Investigating the influence of surfactants on the stabilization of aqueous reduced graphene oxide dispersions and teh characteristics of their composite films*. carbon elsevier, 2011. **50**: p. 3184-3194.
7. Ingrid Cabrera, E.E., Olga Esteban, José Luis Corchero, Marta Melgarejo, Daniel Pulido, Alba Córdoba, Evelyn Moreno, Ugutz Unzueta, Esther Vazquez, Ibane Abasolo, Simó Schwartz Jr., Antonio Villaverde, Fernando Albericio, Miriam Royo, Maria F. García-Parajo, Nora Ventosa, and Jaume Veciana, *Multifunctional nanovesicle-bioactive conjugates prepares by a one-step scalable method using CO2-expanded solvents*. Nano lett, 2013. **13**(8): p. 3766-3774.
8. Guajardo, J.R.A., *Espectroscopia micro Raman de segundo orden del grafito mineral*, in *Departamento de Física*. 2013, Universidad de Sonora: Hermosillo, Sonora, México.

9. Stephanie Reich, C.T., *Raman spectroscopy of graphite*. the royal society, 2004. **362**: p. 2271-2288.
10. Varrla, E., et al., *Turbulence-assisted shear exfoliation of graphene using household detergent and a kitchen blender*. Royal Society of Chemistry, 2014.
11. Paton, K.R., et al., *Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids*. Nature Materials, 2014. **13**: p. 7.
12. Notley, S.M., *Highly concentrated aqueous suspensions of graphene through ultrasonic exfoliation with continuous surfactant addition*. Langmuir Letters, 2012. **28**: p. 14110-14113.
13. Y. Hernandez, V.N., M. Lotya, F.M. Blighe, Z. Sun, S. De, I. T. McGovern, *High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite*. nature nanotechnology, 2008. **3**: p. 563-568.
14. L.M. Malard, M.A.P., G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Raman spectroscopy in graphene*. Physics Reports, 2009. **473**(5): p. 51-87.