

**EFFECTO DEL SOLVENTE EN LA PREPARACIÓN ELECTROQUÍMICA EN UN
PASO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO: LÍQUIDOS IÓNICOS Y AGUA**

JESSICA TRIANA PINEDA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2018**

**EFFECTO DEL SOLVENTE EN LA PREPARACIÓN ELECTROQUÍMICA EN UN
PASO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO: LÍQUIDOS IÓNICOS Y AGUA**

JESSICA TRIANA PINEDA

**Trabajo de grado de investigación para optar al título de
QUÍMICO**

Director

RAFAEL CABANZO HERNÁNDEZ

MSc. Física

Codirector

ÁNGEL MANUEL MELÉNDEZ REYES

PhD. Ciencias Químicas

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2018

DEDICATORIA

A Dios por todas las oportunidades brindadas en este proceso y por darme la fortaleza de atravesar los momentos difíciles que viví mientras realizaba este proyecto.

Esta tesis se la dedico especialmente a mi papá, Luis Hernán Triana, quien desde niña me enseñó el mundo de los números y me apoyo a seguir estudiando, me ha dejado el legado más grande que es la educación.

A mi mamá, Martha Elena Santis, por haber luchado por mi eres y serás mi mayor motivación aunque ya no estés en este plano físico conmigo siempre estarás en mi mente y mi corazón.

También a mi hermano Sebastián por su incondicional apoyo y ayuda a pesar de no saber nada de este tema, tus palabras fueron lo más importante en los meses decisivos.

Sasha por ser el motor de mi vida, darme compañía, fortaleza y apoyo durante estos 10 años y los que vendrán.

“DALE BUENA EDUCACIÓN AL NIÑO DE HOY, Y EL VIEJO DE MAÑANA
JAMÁS LA ABANDONARA” PROV. 22:6

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a todas las personas que conocí en esta etapa de mi vida desde mis compañeros de carrera, laboratorios, profesores, amigos de otras carreras y mi familia porque cada una de ustedes aportó en mi formación como profesional y como persona. Especialmente a mis amigos Isidro, Fabia, Sergio, Jose, Wendy, Andrés y Laura que siempre estuvieron ahí para apoyarme, regañarme, y sobretodo impulsarme a seguir adelante para alcanzar mis metas esto es obra de ustedes también y a Alexander por ser parte importante en mi vida personal, un apoyo emocional único en toda esta experiencia y llegar en el momento adecuado de mi vida.

A mis directores él Dr. Ángel Meléndez y él Dr. Rafael Cabanzo, por toda la paciencia, orientación y enseñanzas al dirigir mi proyecto de grado, la ayuda para poder llevarlo a culminación con éxito, también por darme la oportunidad de trabajar con ustedes y el poder participar en los diferentes eventos de divulgación. A Ximena Calderón por su ayuda en toda la parte de caracterización.

El Laboratorio de Microscopia, Laboratorio de rayos X, Laboratorio de Espectroscopia, Laboratorio central de la VIE, los laboratorios del Centro de Investigación Científica y Tecnológico, al Centro de Materiales y Nanociencias (CMN): Laboratorio de Electroquímica, laboratorio de espectroscopia atómica molecular, LEAM, todos mis compañeros de investigación por su ayuda en todo el proceso.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. ANTECEDENTES	18
1.1 ÓXIDO DE GRAFENO Y TÉCNICAS DE SÍNTESIS	18
1.2 LÍQUIDOS IÓNICOS	19
1.3 SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA	20
2. OBJETIVOS	23
2.1 OBJETIVO GENERAL	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	24
3.1 LIMPIEZA DEL ELECTRODO DE PLATINO	24
3.2 REALIZACIÓN DE VOLTAMPEROGRAMAS LINEALES	24
3.3 CRONOAMPEROMETRÍA Y PURIFICACIÓN, DISPERSIÓN DEL GO	25
3.4 CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO	25
3.4.1 Espectroscopia ultravioleta – visible	25
3.4.2 Espectroscopia infrarrojo	26
3.4.3 Dispersión dinámica de luz	26
3.4.4 Espectroscopia Raman	27
3.4.5 Microscopia electrónica de barrido	27
3.4.6 Difracción de Rayos X	28

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
4.1 COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE GRAFITO EN DIFERENTES SOLVENTES	30
4.2 FORMACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ÓXIDO DE GRAFENO EN UN SOLO PASO	33
4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS SINTETIZADOS ELECTROQUÍMICAMENTE	35
4.3.1. Morfología y composición elemental	35
4.3.2. Identificación de los materiales carbonosos	38
4.3.3. Determinación espectroscópica de las características del GO.	39
4.3.4. Identificación de grupos funcionales	40
4.3.5. Ordenamiento de los óxidos de grafeno	41
4.3.6. Diámetro promedio de las partículas	43
5. CONCLUSIONES	45
6. RECOMENDACIONES	46
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	47
BIBLIOGRAFÍA	51
ANEXO	53

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Condiciones de medición del análisis por XRD	28
Tabla 2. Etiquetas, composición de las soluciones electrolíticas y potencial usados para sintetizar electroquímicamente óxido de grafeno.	31
Tabla 3. Composición elemental de cada una de las muestras carbonosas sintetizadas.	37
Tabla 4. Valores de distancia interlaminar y tamaño de partícula para los GO	39
Tabla 5. Identificación de las bandas de absorción para los GO en infrarrojo.	41
Tabla 6. Ordenamiento de los óxidos de grafeno.	42
Tabla 7. Diametro promedio de las partículas de óxido de grafeno.	43

LISTA DE ESQUEMAS

	Pág.
Esquema 1. Mecanismo de reacción en la formación del óxido grafeno por [BMIm][BF ₄]	21
Esquema 2. Mecanismo de reacción de la formación electroquímica del grafeno en H ₂ SO ₄ .	21
Esquema 3. Reacción de reducción del carbono	32

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Espectrofotómetro UV- Vis.	26
Figura 2. Espectrofotómetro FT – IR/ATR.	26
Figura 3. Zetasizer Nano ZS	27
Figura 4. Espectrofotómetro Raman	27
Figura 5. Microscopio electrónico de barrido.	28
Figura 6. Difractómetro de Rayos X	29
Figura 7. Metodología seguida en esta investigación	29
Figura 8. Voltamperogramas lineales ($v=0.04\text{ mVs}^{-1}$) de grafito en las soluciones electrolíticas: (1) I-S, (2) h-S, (3), IL-BF ₄ y (4) IL-Cl.	30
Figura 9. Modelo estructural propuesto del óxido de grafito	32
Figura 10. Exfoliaciones representativas de la barra de grafito al finalizar experimentos de voltamperometría.	33
Figura 11. Transitorios de corriente obtenidos sobre barras de grafito en las soluciones electrolíticas: (1) I-S, (2) h-S, (3), IL-BF ₄ y (4) IL-Cl.	34

Figura 12. Electrólisis del medio electrolítico usando IL-Cl.	34
Figura 13. Cambios de color observados en el proceso de exfoliación de la barra de grafito en el medio electrolítico IL-BF ₄ .	35
Figura 14. Imágenes de FESEM obtenidas a distintas magnificaciones de las muestras carbonosas sintetizadas electroquímicamente en: (1) I-S, (2) h-S, (3), IL-BF ₄ y (4) IL-Cl.	36
Figura 15. Espectros de EDS de las muestras carbonosas sintetizadas electroquímicamente en: (1) I-S, (2) h-S, (3), IL-BF ₄ y (4) IL-Cl.	37
Figura 16. Difractogramas de las muestras carbonosas sintetizadas electroquímicamente en: (1) I-S, (2) h-S, (3), IL-BF ₄ y (4) IL-Cl.	39
Figura 17. Espectros Uv- Vis de las muestras carbonosas sintetizadas electroquímicamente en: (1) I-S, (2) h-S, (3), IL-BF ₄ y (4) IL-Cl.	40
Figura 18. Espectros FT-IR/ATR de las muestras carbonosas sintetizadas electroquímicamente en: (1) I-S, (2) h-S, (3), IL-BF ₄ y (4) IL-Cl.	41
Figura 19. Espectros Raman de las muestras carbonosas sintetizadas electroquímicamente en: (1) I-S, (2) h-S, (3), IL-BF ₄ y (4) IL-Cl.	43
Figura 20. DLS muestras carbonosas sintetizadas electroquímicamente en: (1) I-S, (2) h-S, (3), IL-BF ₄ y (4) IL-Cl.	44
Figura 21. Voltamperograma ciclico del platino en 0.5 M H ₂ SO ₄ (V=100 mV.S ⁻¹). (1) Primer ciclo. (2) Último ciclo	53

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Limpieza del electrodo de platino	53

ABREVIATURAS

BMIM	1-metil-3-butylimidazolio
CVD	Chemical Vapor Deposition
DLS	Dynamic Light Scattering
DMF	N,N-dimethylformamide
FTIR	Fourier- Transform Infrared Spectroscopy
GO	Graphene Oxide
h-S	High Sulphuric
IL-BF4	Ionic Liquid – BF4
IL-Cl	Ionic Liquid – Cl
I-S	Low Sulphuric
LEAM	Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular
SEM	Scanning Electron Microscopy
Uv-Vis	Ultraviolet – Visible Spectroscopy
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-Ray Diffraction

RESUMEN

TÍTULO: EFECTO DEL SOLVENTE EN LA PREPARACIÓN ELECTROQUÍMICA EN UN PASO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO: LÍQUIDOS IÓNICOS Y AGUA*

AUTORA: Triana Pineda, Jessica**

PALABRAS CLAVES: Óxido de grafeno, exfoliación electroquímica, líquidos iónicos, nanomateriales

DESCRIPCIÓN:

La síntesis de óxido de grafeno a gran escala se convirtió en un reto en los últimos años ya que además es necesario desarrollar un método amigable con el ambiente, que produzca un material con pocos defectos estructurales y que su producción sea viable económicamente. Por esta razón, se propone la síntesis electroquímica de óxido de grafeno a partir de barras de grafito grado espectroscópico y dos tipos de electrolitos: ácido sulfúrico y líquidos iónicos. En el primer caso se varió su concentración (0.1 M y 1.0 M de H₂SO₄) y en el segundo caso se usaron dos líquidos iónicos: [BMIM][BF₄]/H₂O 40:60 p/p [BMIM] Cl/H₂O 80:20 p/p. Así, se determinó por voltamperometría de barrido lineal los potenciales para llevar a cabo la intercalación de los aniones y la correspondiente exfoliación de grafito. Las muestras de óxido de grafeno fueron obtenidas potencioestáticamente y fueron caracterizadas por espectroscopia Raman, infrarrojo, ultravioleta visible, dispersión dinámica de la luz, difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Se presentó un corrimiento característico en UV-Vis para estos compuestos y la morfología se observó por microscopía electrónica de barrido. Por tanto, se obtuvo una metodología adecuada para la síntesis electroquímica de óxido de grafeno, los electrolitos 1.0 M de H₂SO₄ y [BMIM][BF₄] fueron los de mejor rendimiento con bajas corrientes y potenciales de síntesis, así mismo como buenas características físicas y químicas.

*Proyecto de investigación

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química

Director: MSc. Física Rafael Cabanzo Hernández. Codirector Dr. Ángel M. Meléndez

ABSTRACT

TITLE: EFFECT OF SOLVENT ON ONE-STEP ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF FUNCTIONALIZED GRAPHENE: IONIC LIQUIDS AND WATER*

AUTHORS: Triana Pineda, Jessica**

KEYWORDS: Graphene, electrochemical exfoliation, ionic liquids, nanomaterial, voltammetry

DESCRIPTION:

The synthesis of graphene oxide on a large scale has become a challenge in recent years, as it is also necessary to develop an environmentally friendly method that produces a material with few structural defects and that its production is economically viable. For this reason, the electrochemical synthesis of graphene oxide is proposed from spectroscopic grade graphite rods and two types of electrolytes: sulfuric acid and ionic liquids. In the first case, its concentration was varied (0.1 M and 1.0 M H₂SO₄) and in the second case two ionic liquids were used: [BMIM][BF₄] / H₂O 40:60 p/p [BMIM]Cl / H₂O 80:20 p/p. Thus, the potentials to carry out the intercalation of the anions and the corresponding exfoliation of graphite were determined by linear sweeping voltammetry. The graphene oxide samples were obtained potentiostatically and were characterized by Raman spectroscopy, infrared, visible ultraviolet, dynamic scattering of light, X-ray diffraction and scanning electron microscopy. There was a characteristic UV-Vis shift for these compounds and the morphology was observed by scanning electron microscopy. Therefore, a suitable methodology was obtained for the electrochemical synthesis of graphene oxide, the 1.0 M electrolytes of H₂SO₄ and [BMIM][BF₄] were the best performance with low currents and synthesis potentials, as well as good physical and chemical characteristics.

* Research Project

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química

Adviser: MSc. Física Rafael Cabanzo Hernández. Co-adviser: PhD. Ángel M. Meléndez

INTRODUCCIÓN

El grafeno es el material del nuevo siglo con aplicaciones potenciales en casi todos los campos de la ciencia y la tecnología. Desde su descubrimiento se han buscado alternativas de síntesis amigables con el medio ambiente, que produzcan un alto rendimiento. Aquí se utiliza la síntesis electroquímica de óxido de grafeno, ya que este material tiene similitud de propiedades con el grafeno y el método utilizado elimina el uso de agentes oxidantes, no requiere varias etapas de síntesis y además es de bajo costo en comparación con los métodos existentes [1].

Con el objetivo de estudiar el efecto del solvente en la síntesis electroquímica de óxido de grafeno, se estudia un medio acuoso ácido (0.1 M y 1.0 M H₂SO₄) y dos líquidos iónicos 1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato [BMIm][BF₄] y 1-butil-3-metilimidazolio clorato [BMIm] Cl disueltos en agua. El propósito principal de esta investigación es establecer una metodología para elegir las condiciones de síntesis y obtener óxido de grafeno, evaluando el efecto del electrolito.

Las características fisicoquímicas de los óxidos de grafeno fueron determinadas por difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM), Dispersión Dinámica de Luz (DLS) y las espectroscopias UV-Vis, Raman y FTIR.

1. ANTECEDENTES

El grafeno es el material revolucionario de las últimas décadas gracias a sus numerosas propiedades con aplicaciones potenciales y prometedoras en la nanoelectrónica, sensores, nanocompuestos, baterías, supercondensadores, y el almacenamiento de hidrógeno, pero debido a la complejidad de obtenerlo se tiene como alternativa el óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido aprovechando la similitud en las propiedades eléctricas y físicas con él. Es por esto que la investigación en los últimos tiempos se ha centrado en encontrar un método para la producción a gran escala de óxido de grafeno u óxido de grafeno reducido de alta calidad, pero a su vez que la síntesis sea amigable con el medio ambiente. Lamentablemente, los métodos desarrollados hasta ahora en el laboratorio involucran el uso de agentes oxidantes fuertes, altos costos por el uso de diversos reactivos, o condiciones que requieren del uso de altas temperaturas o alto vacío [4].

1.1. EL ÓXIDO DE GRAFENO Y SUS TÉCNICAS DE SÍNTESIS

El carbono tiene diversas formas alotrópicas como el diamante, fullereno, nanotubos de carbón, grafito, óxido de grafeno y grafeno, siendo este último descubierto recientemente, aproximadamente, hace una década. Este material está constituido por átomos de carbono en hibridación sp^2 unidos entre sí bidimensionalmente en una monocapa de apariencia hexagonal y empaquetados dando una forma de panal de abejas [5].

EL óxido de grafeno presenta atractivas propiedades electrónicas gracias al par electrónico libre que lo hace comportarse como conductor o semiconductor dependiendo del estímulo eléctrico aplicado y el tipo de dopante. Dentro de sus propiedades mecánicas sería una 100 veces más fuerte que una lámina de acero

bidimensional en una comparación hipotética, además de presentar una flexibilidad y estiramiento del 10% [5].

El óxido de grafeno se puede sintetizar por deposición química de vapor (CVD), requiriendo de altas temperaturas y bajas presiones para su fabricación. Por otra parte, el crecimiento epitaxial en superficie de carburo silicio presenta un bajo rendimiento y necesita de condiciones de alto vacío, mientras que el método más conocido es el de Hummers, en el cual se utilizan agentes oxidantes y reductores fuertes además de requerir un tiempo de preparación largo [6].

1.2. LÍQUIDOS IÓNICOS

Los líquidos iónicos han tenido un impacto en la ciencia al ser una alternativa verde en las técnicas de síntesis. Una de las características de estos compuestos es que los cationes son orgánicos y poseen gran volumen, por lo que tienen bajas interacciones intermoleculares y baja densidad de carga; los aniones por su parte pueden ser polinucleares (por ejemplo, Al_2Cl_7^- , $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$, Au_2Cl_7^- , FeCl_4^-) o ser constituidos de una sola especie iónica (por ejemplo, BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , entre otros)[7].

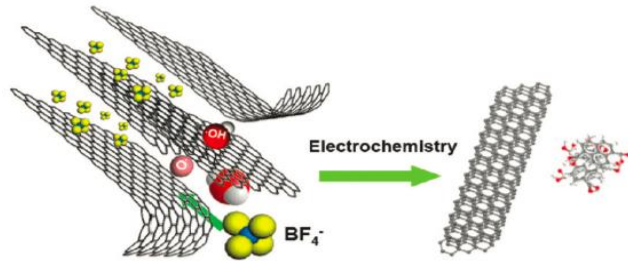
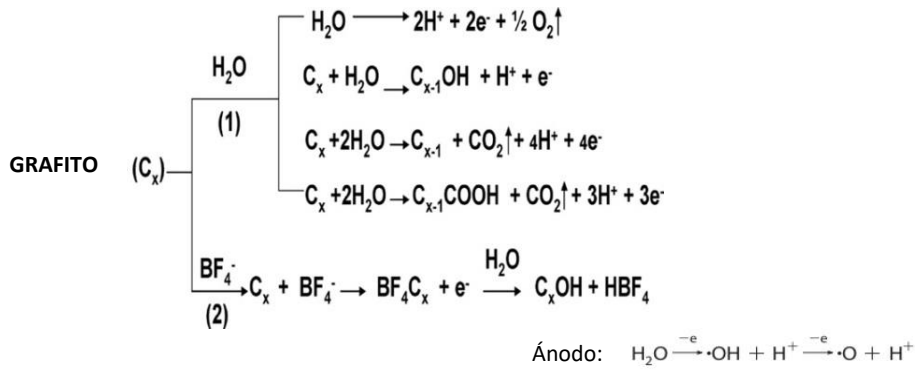
Entre las propiedades de estos líquidos se encuentra que son: incoloros, viscosos, de baja volatilidad, altamente estables, buenos solventes con un rango amplio de compuestos orgánicos, inorgánico y organometálicos, son muy polares, sus puntos de fusión son menores a 100 °C, y tienen la ventaja adicional que pueden ser reutilizados. Por todas estas características fueron escogidos para esta investigación los líquidos iónicos 1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato [BMIm][BF₄] (IL-BF₄) y 1-metil-3-metilimidazolio clorato [BMIm] Cl (IL-Cl), como electrolitos de alternativa verde en la síntesis electroquímica de óxido de grafeno [7].

1.3. SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA

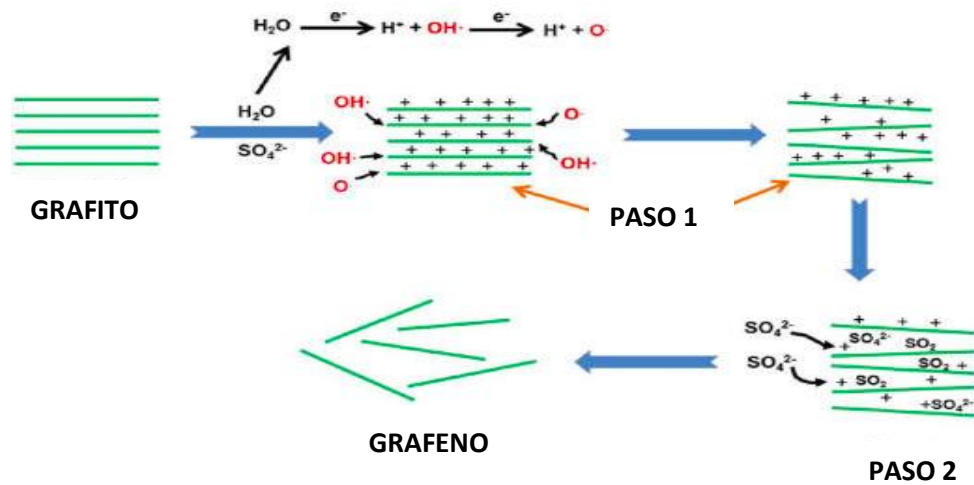
Este tipo de síntesis involucra la transferencia de electrones a través de los electrodos producto de una reacción química originada por la polarización del electrodo. Con la finalidad de controlar el potencial aplicado al electrodo se utiliza una celda con tres electrodos, en la cual el electrodo de trabajo es grafito de alta pureza que actúa como ánodo, el electrodo auxiliar es un alambre de platino que hace la función de cátodo y como electrodo de referencia se utiliza un electrodo idealmente no polarizable cuyo potencial permanece constante [8].

La síntesis electroquímica ha llamado la atención gracias a las ventajas que ofrece en la industria frente a las demás técnicas de síntesis, como son el bajo costo y el fácil proceso de producción. El proceso químico ocurre en el cátodo en donde la exfoliación electroquímica consiste en la intercalación de los aniones del electrolito venciendo las fuerzas de van der Waals, gracias a que los protones H^+ provenientes del agua separaran las capas hexagonales del grafito permitiendo así su entrada y se lleva a cabo su exfoliación, por lo que la expansión en el grafito es visible [2]. En el caso del ácido sulfúrico ocurre el mismo proceso, solo que es el ion hidroxilo (OH^-) y el radical oxígeno (O^*) quienes facilitan la exfoliación ya que se generan como producto de la oxidación del agua y los aniones que ingresan en las capas del grafito son los iones sulfato [9]. El mecanismo de reacción involucrado en la exfoliación del grafito se presenta en el esquema 1, para el $IL-BF_4$ y en el esquema 2 para el ácido sulfúrico.

Esquema 1. Mecanismo de reacción en la formación del óxido grafeno por [BMIm][BF₄]. Adaptado de la referencia [2].



Esquema 2. Mecanismo de reacción de la formación electroquímica del grafeno en H₂SO₄. Adaptado de la referencias [3].



La voltamperometría es la técnica electroquímica utilizada para conocer el comportamiento electroquímico de cualquier sistema en la interface electrodo/solución, esta consiste en variar el potencial del electrodo de trabajo en el tiempo y la respuesta que se obtiene es en corriente [10]. Una técnica muy útil para realizar transformaciones en condiciones de macroelectrólisis es la cronoamperometría, la cual se basa en la medición de la corriente en función del tiempo tras aplicar un potencial fijo en el electrodo de trabajo [11].

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar las características físicas y químicas de óxido de grafeno obtenido electroquímicamente utilizando los líquidos iónicos [BMIm] [BF₄], ([BMIm] Cl) y ácido sulfúrico.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar el efecto del solvente en los parámetros de síntesis usando una celda de tres electrodos.
- Establecer una metodología para elegir las condiciones de síntesis para obtener óxido de grafeno, evaluando el efecto del electrolito.
- Evaluar el óxido de grafeno obtenido en líquidos iónicos y en un medio acuoso ácido por diferentes técnicas físicas y químicas de caracterización.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Todas las soluciones empleadas fueron preparadas con agua desionizada (18.2 MΩcm) obtenida de un equipo Milli – Q y reactivos de alta pureza. Todos los experimentos se realizaron por duplicado.

3.1. LIMPIEZA DEL ELECTRODO DE PLATINO

El electrodo de platino se sumergió en una solución de ácido sulfúrico 0.5 M para realizar una limpieza electroquímica por voltamperometría cíclica, con una ventana de potencial desde -0.2 a 1.26 V vs Ag/AgCl (3.0 M) y una velocidad de barrido de 100 mV/s. Luego de 20 ciclos se obtuvo el perfil característico del platino [12]. Con este procedimiento se garantizó que la superficie del electrodo está limpia al iniciar cada ensayo.

3.2. REALIZACIÓN DE LOS VOLTAMPEROGRAMAS LINEALES

Las mediciones electroquímicas se realizaron en una celda de tres electrodos usando un Potenciostato Autolab 302N. Se utilizó como electrodo auxiliar un alambre de platino, como electrodo de referencia Ag/AgCl/(3.0 M KCl) y como electrodo de trabajo barras de grafito grado espectroscópico Alfa Aesar (pureza 99.9995%). Se realizaron voltamperogramas lineales en cada electrolito sumergiendo la barra de grafito a nivel de la superficie de la solución, y se inició el barrido desde el potencial de circuito abierto (OCP) a una velocidad de barrido de 0.04 mV/s. Para las soluciones de ácido sulfúrico 0.1 y 1.0 M se utilizaron 25 mL de la solución y un límite de potencial en 2.5 V; mientras que para los IL-BF₄ y IL-Cl se empleó una proporción agua/líquido iónico 60:40 y 80:20, respectivamente. El límite de potencial se llevó hasta 3.2 V. En cada experimento se determinó visualmente el potencial y la corriente a la cual se inició la conversión de grafito en óxido de grafeno.

3.3. CRONOAMPEROMETRÍA, DISPERSIÓN Y PURIFICACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO

Después de determinar las condiciones de potencial para formar el óxido de grafeno en cada electrolito, se sintetizó el óxido de grafeno utilizando la técnica de cronoamperometría por 3 h, con el fin de obtener suficiente cantidad de óxido de grafeno para su caracterización.

Una vez terminado este proceso se separó el óxido de grafeno por decantación eliminando la mayor parte de sobrenadante y luego se centrifugó a 8.000 rpm para eliminar cualquier residuo de la solución. Cada muestra se puso en contacto con N,N-dimetilformamida (DMF) por 30 min, para separarlo nuevamente por decantación y centrifugación en una solución de lavado, 1:5 agua/metanol o agua/etanol. La centrifugación se realizó a 15.000 rpm a 5 °C, cada 30 min se eliminó el sobrenadante y se agregó nueva solución de lavado hasta completar 10 centrifugaciones, finalmente las muestras se liofilizaron para eliminar cualquier residuo de agua [13,14].

3.4. CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO

Las muestras fueron caracterizadas por difracción de rayos X, espectroscopia UV-Vis, espectroscopia infrarroja (FTIR - ATR), DLS, espectroscopia Raman y FESEM-EDS.

3.4.1 Espectroscopia ultravioleta – visible. Las muestras se dispersaron en agua desionizada en un baño de ultrasonido. El barrido espectral se realizó en el intervalo de 200 – 700 nm en una espectrofotómetro UV – Vis (Shimadzu UV – 2600 PC), empleando una celda de cuarzo con paso óptico de 1 cm. La corrección de línea base se efectuó con agua desionizada.

Figura 1. Espectrofotómetro UV- Vis.



3.4.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR-ATR). La muestra se situó en el portamuestra del accesorio ATR del equipo y se realizó un barrido de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, usando un espectrofotómetro Thermo Scientific Nicolet iS50 FTIR/ATR en modo de transmitancia.

Figura 2. Espectrofotómetro FTIR/ATR.



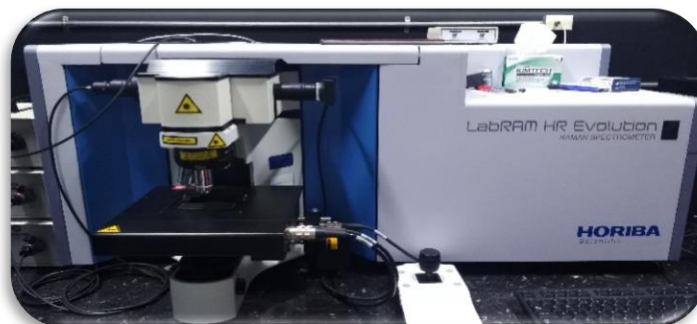
3.4.3 Dispersión dinámica de luz. Se realizó la misma preparación de la muestra que para el análisis por UV-Vis, y se utilizó un equipo Malvern Zetasizer Nano ZS con sistema de dispersión dinámica de luz, se empleó una cubeta de poliestireno y el láser estándar de 633 nm.

Figura 3. Zetasizer Nano ZS



3.4.4 Espectroscopia Raman. Se empleó un porta muestra adaptado al equipo con rendijas circulares y la medición se realizó en un equipo Raman con microscopio confocal HORIBA LabRAM HR Evolution con láser de longitud de onda de 532 nm, potencia sobre la muestra de 343 μW , tiempo de integración de 2 segundos y objetivo 100X. Los espectros se adquirieron en el rango 500 – 4000 cm^{-1} .

Figura 4. Espectrofotometro Raman



3.4.5 Microscopia electrónica de barrido. Las muestras fueron depositadas en una cinta adhesiva de carbono y la toma de imágenes se realizó con un microscopio electrónico de barrido FEG (Field Emission Gun). Para el análisis de morfología las condiciones que se utilizaron fueron de alto vacío, con un voltaje de aceleración 25kV, un spot de 3,5 y detector de electrones secundarios Everhart Thornley Detector (ETD). Para el análisis semi-cuantitativo por EDS se usó un detector EDAX APOLO X resolución de 126.1 eV (Mn $K\alpha$). Se utilizó el software EDX Génesis y un voltaje de aceleración 20kV.

Figura 5. Microscopio electrónico de barrido.



3.4.6 Difracción de Rayos X. Las muestras fueron molturadas en un mortero de ágata y montadas en un portamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA) con centro de silicio mediante la técnica de “zerobackground”. Al portamuestra se le adicionó una capa delgada de parafina para ayudar a sostener la muestra. Se utilizó un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría Da Vinci bajo las condiciones presentadas en la tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de medición del análisis por XRD

Voltaje (kV)	40
Corriente (mA)	40
Rendija de Divergencia (mm)	0.6
Rendijas Soller Primario (°)	2.5
Rendijas Soller Secundario (°)	2.5
Tamaño de paso (°2 Theta)	0.02035
Tiempo por paso (s)	0.6
Rango de registro (°2 Theta)	3.5 a 70
Radiación	Cu K α 1
Filtro	Níquel
Uso de Anti-dispersor de Aire	Si
Detector	Lineal LynxEye
Tipo de Barrido	A pasos
Observaciones	No Aplica

Figura 6. Difractometro de Rayos X

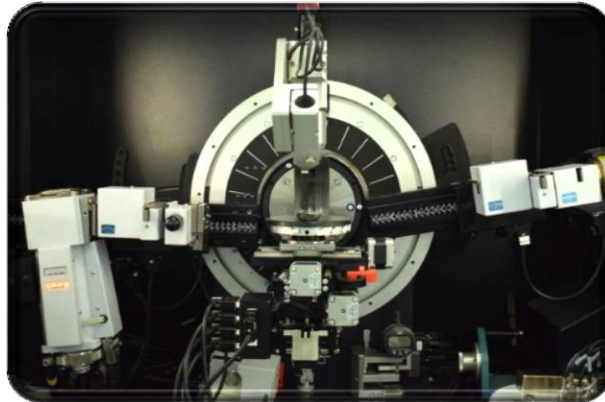
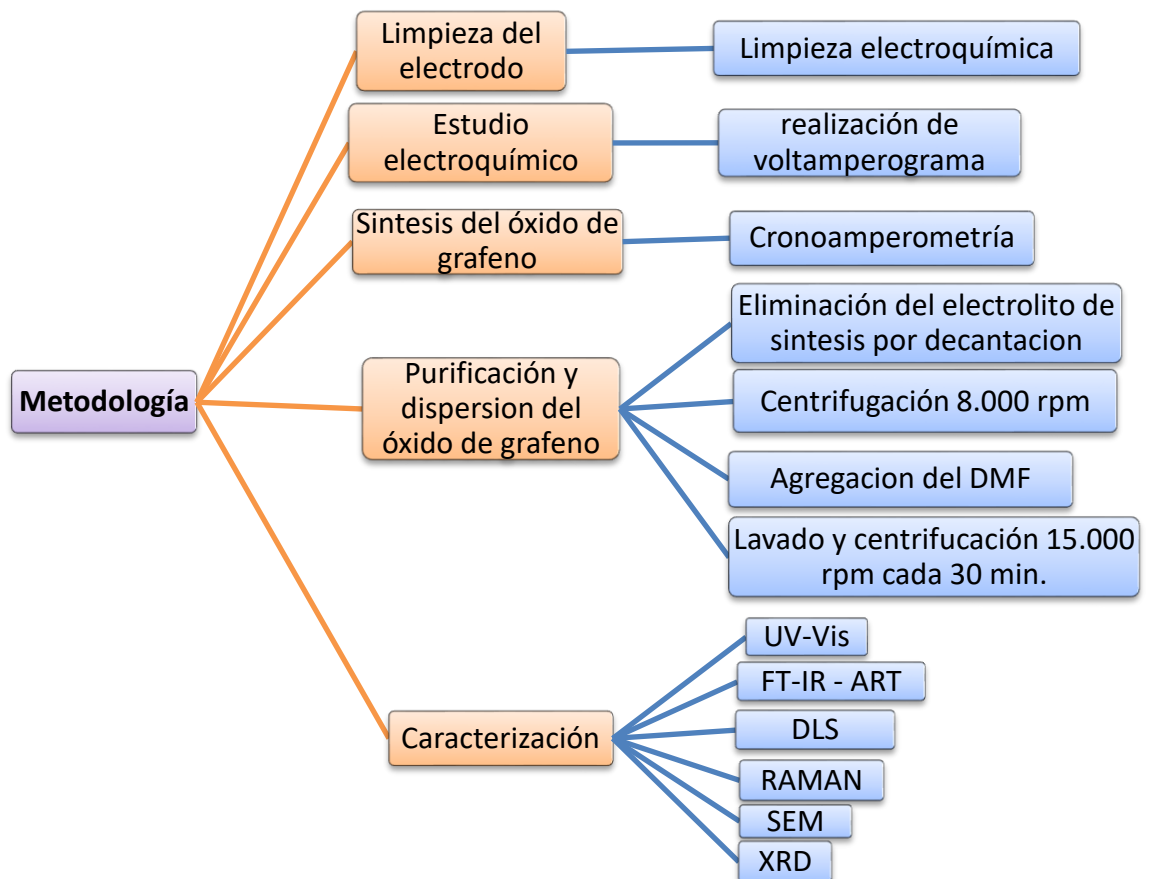


Figura7. Metodología seguida en esta investigación.



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE GRAFITO EN DIFERENTES SOLVENTES

Las técnicas electroquímicas son una alternativa atractiva para obtener GO en un solo paso sin la adición de agentes oxidantes; sin embargo, es necesario establecer las condiciones para lograr sintetizarlo a partir de una barra de grafito. Por tanto, es necesario determinar el comportamiento electroquímico del grafito en el medio electrolítico que aporta los aniones que favorecen el proceso de intercalación y separación de las láminas de grafito. En la Fig. 8 se muestran los voltamperogramas en cada uno de los medios electrolíticos estudiados (Tabla 2). El potencial de inicio del proceso de oxidación en las soluciones de ácido sulfúrico fue aproximadamente 1.5 V, mientras que para los líquidos fue 1.6 V para IL-BF₄ y 1.1 V para IL-Cl.

Figura 8. Voltamperogramas lineales ($v=0.04 \text{ mVs}^{-1}$) de grafito en las soluciones electrolíticas: (1) I-S, (2) h-S, (3) IL-BF₄ y (4) IL-Cl, como se indican en la tabla 1.

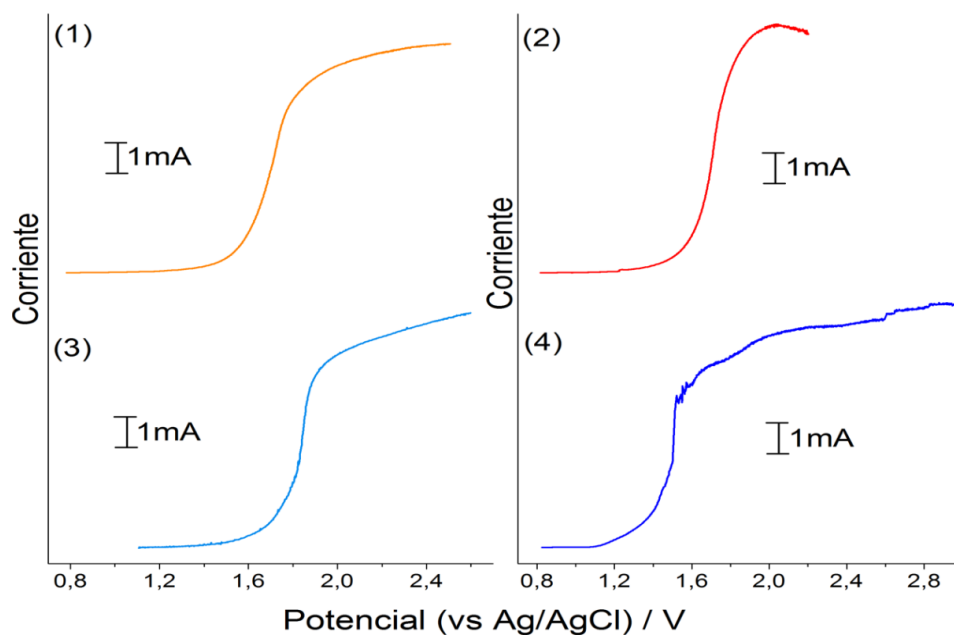


Tabla 2. Etiquetas, composición de las soluciones electrolíticas y potencial usados para sintetizar electroquímicamente óxido de grafeno.

Etiqueta	Solución electrolítica	Proporción agua: líquido iónico	Potencial vs Ag/AgCl) / V
I-S	0.1 M H ₂ SO ₄	--	2.2
h-S	1.0 M H ₂ SO ₄	--	2.0
IL-BF ₄	1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato	60:40	2.5
IL-Cl	1-metil-3-metilimidazolio clorato	80:20	2.9

El aumento en corriente en los voltamperogramas de la Fig. 8 se deben por un lado a la oxidación del agua (ecu. 1)

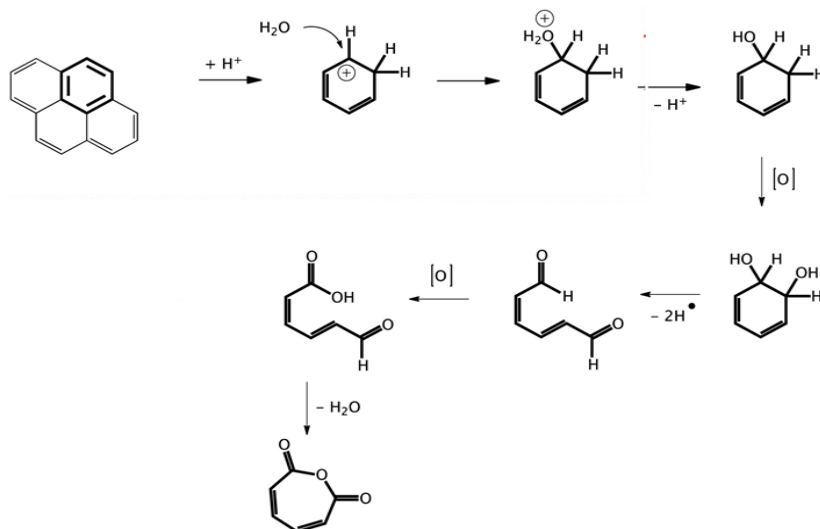


Y por el otro, a la intercalación de los aniones de los distintos electrolíticos (ecu. 2) [18]



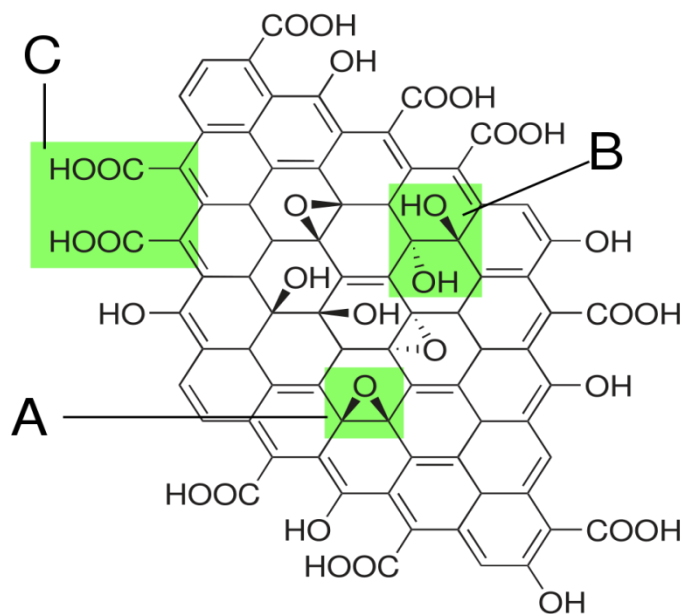
Donde X es el anión que es insertado en el espacio interlaminar del grafito; además, debe ocurrir la oxidación del carbono [19], como se muestra en el siguiente esquema.

Esquema 3. Reacción de reducción del carbono



Fuente: Yi, y; Weinberg, G; Prenzel, M; Greiner, M; Heumann, S; Becker, S; Schlögl, R. Electrochemical corrosion of a glassy carbon electrode, *Catalysis Today*, (2017). 295:32.

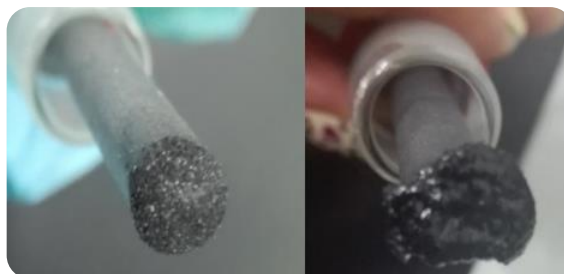
Figura 9. Modelo estructural propuesto del óxido de grafito.



Fuente: He, H; Klinowski, J; Forster, M; Lerf, A. A new structural model for graphite oxide. *Chemical Physics Letters*. (1998). 287: 53.

Los últimos dos procesos favorecen la formación de GO, así, se eligieron los potenciales indicados en la Tabla 1, donde la corriente es máxima para sintetizar este material; ciertamente, la superficie del electrodo queda exfoliado al finalizar cada medida (Fig. 9).

Figura 10. Exfoliaciones representativas de la barra de grafito al finalizar los experimentos de voltamperometría.



4.2. FORMACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ÓXIDO DE ÓXIDO DE GRAFENO EN UN SOLO PASO

Varias exfoliaciones de grafito fueron obtenidas en cuatro distintas soluciones, manteniendo un potencial constante durante 3h, como se presenta en la Tabla 1. A partir de la solución IL-Cl se obtuvo la menor cantidad de producto; sin embargo, los resultados de la Fig. 11 muestran que las corrientes registradas fueron más altas en esta solución, y por tanto este proceso involucraría una mayor transformación [20]. Esto se debe a que en este medio electrolítico ocurrió una mayor evolución del medio, este término se asocia cuando ocurre la electrólisis del agua desprendiendo como productos de las reacciones de óxido-reducción hidrogeno y oxígeno gaseoso [20], haciéndose evidente por la disminución del volumen de la solución (Fig. 12). Comparativamente, en el otro líquido iónico (IL-BF₄) se produjo la mayor cantidad de producto. Es importante mencionar que en este medio se observó un cambio de coloración en la solución durante el transcurso de la síntesis (Fig. 13), debido

posiblemente al cambio de la especiación química del líquido iónico, HBF_4 , [2] atribuido a los cambios de acidez por la electrólisis del agua en el líquido iónico.

Figura 11. Transitorios de corriente obtenidos sobre barras de grafito en las soluciones electrolíticas: (1) I-S, (2) h-S, (3) IL- BF_4 y (4) IL-Cl, como se indican en la tabla 1.

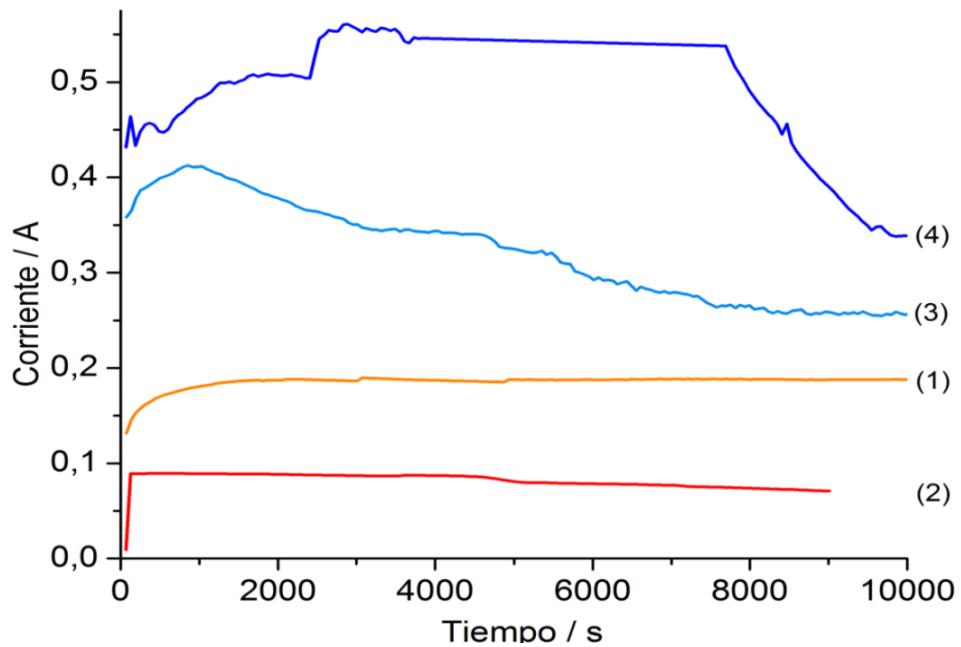
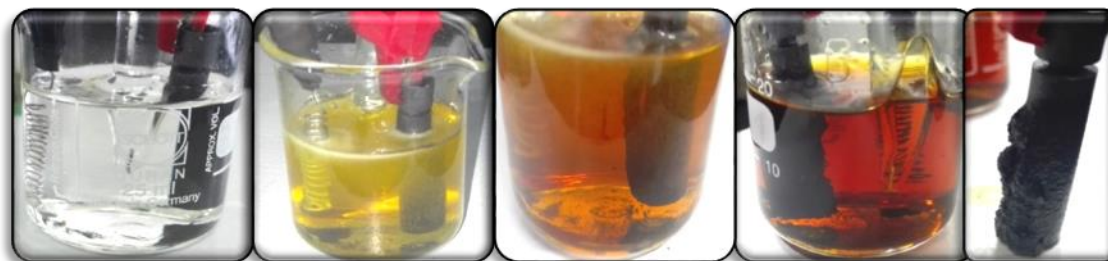


Figura 12. Electrólisis del medio electrolítico usando IL-Cl.



Figura 13. Cambios de color observados en el proceso de exfoliación de la barra de grafito en el medio electrolítico IL-BF₄.



Para las soluciones de ácido sulfúrico 0.1 M y 1.0 M, en los primeros 20 min la corriente aumentó hasta alcanzar una corriente estable. Similar a lo que sucedió en los líquidos iónicos, en la solución 0.1 M H₂SO₄ hubo mayor evolución del medio y por tanto se registró una mayor corriente; ciertamente, los transitorios de corriente en la solución de ácido sulfúrico 1.0 M presentaron las menores corrientes pero se obtuvo comparativamente la mayor cantidad de producto de los cuatro medios electrolíticos. Con el fin de desaglomerar los productos obtenidos, estos fueron mezclados con DMF [2], y posteriormente fueron decantados, centrifugados, lavados y liofilizados para su caracterización.

4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS SINTETIZADOS ELECTROQUÍMICAMENTE

4.3.1. Morfología y composición elemental. En la Fig. 14 se muestran las micrografías SEM de las muestras carbonosas sintetizadas electroquímicamente. Con los mayores aumentos se observan láminas exfoliadas con regiones plegadas, las cuales son características del GO [17]; sin embargo, a menores aumentos se observan partículas formadas por láminas apiladas de múltiples capas, con forma irregular y tamaños de partícula heterogéneos. Los análisis químicos por EDS (Fig. 15) muestran la presencia de S, Cl y F, lo que sugiere la inserción de los aniones de los electrolitos entre las láminas. La tabla 3 se muestra los porcentajes en peso

de cada uno de los elementos presentes en el compuesto y su relación con su masa total.

Figura 14. Imágenes de SEM obtenidas a distintas magnificaciones de las muestras carbonosas sintetizadas electroquímicamente en: (1) I-S, (2) h-S, (3), IL-BF4 y (4) IL-Cl.

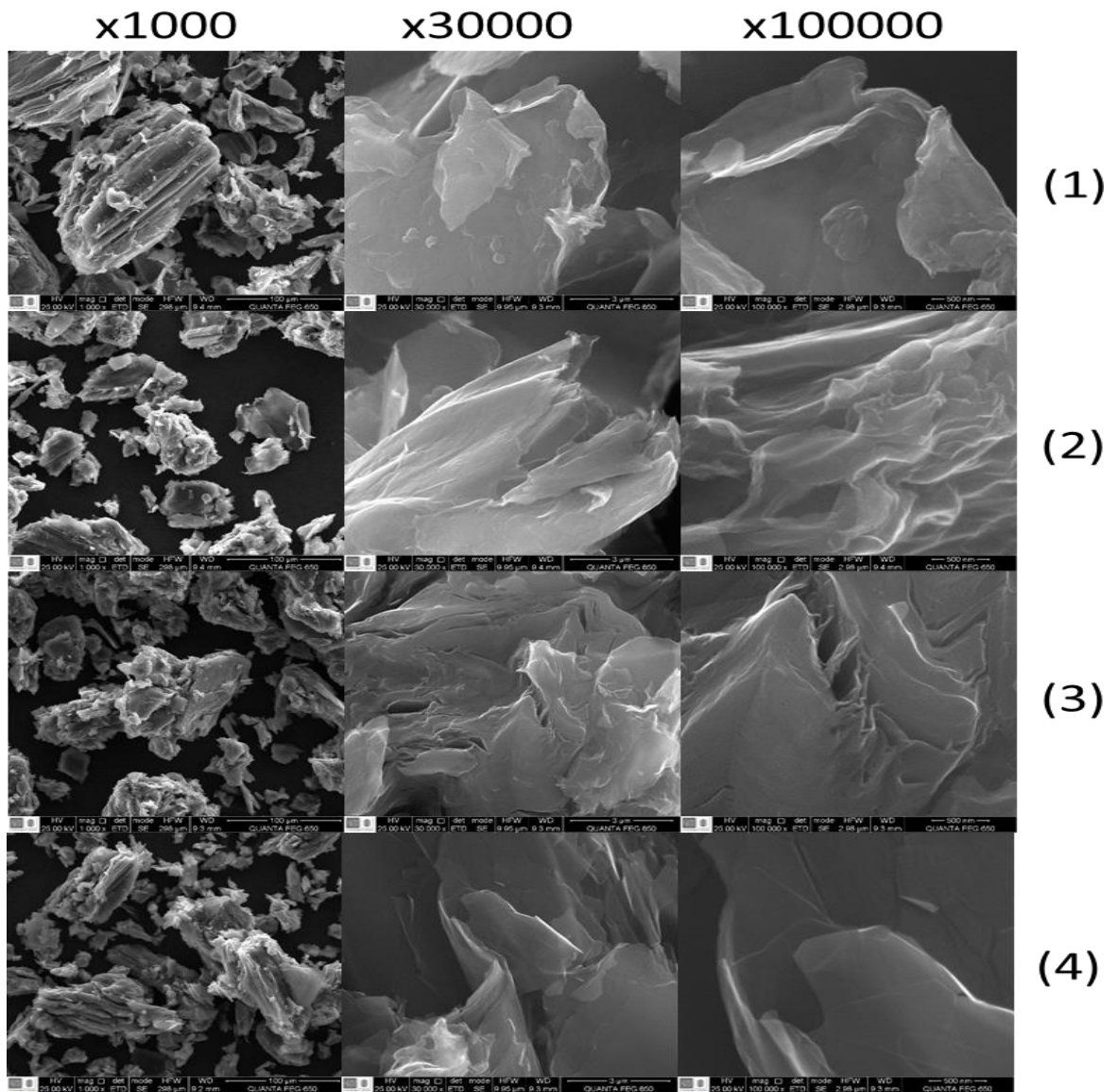


Figura 15. Espectros de EDS de las muestras carbonosas sintetizadas electroquímicamente en: (1) I-S, (2) h-S, (3) IL-BF₄ y (4) IL-Cl.

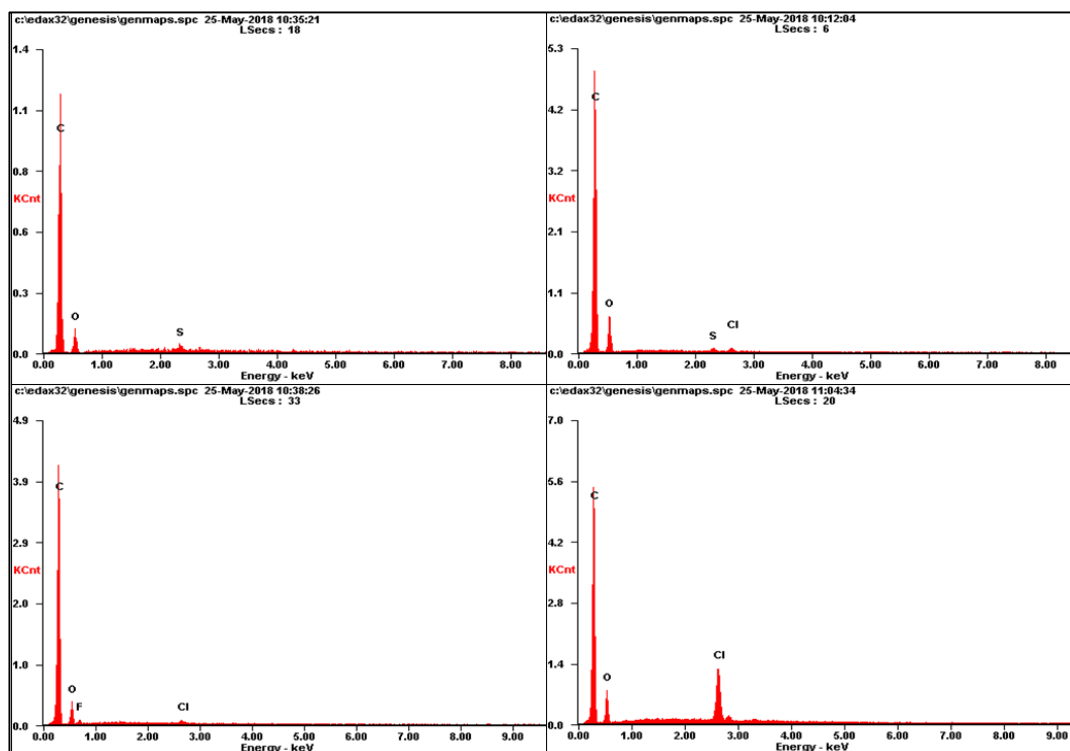


Tabla 3. Composición elemental de cada una de las muestras carbonosas sintetizadas.

EDS I-S		
Elemento	Wt%	At%
C	79.61	84.12
O	19.65	15.59
S	0.74	0.29

EDS h-S		
Elemento	Wt%	At%
C	74.56	80.04
O	24.16	19.47
S	0.57	0.23
Cl	0.71	0.26

EDS IL-BF ₄		
Elemento	Wt%	At%
C	79.72	84.38
O	17.56	13.95
F	2.24	1.50
Cl	0.48	0.17

EDS IL-Cl		
Elemento	Wt%	At%
C	77.41	83.97
O	17.29	14.08
Cl	5.29	1.94

4.3.2. Identificación de los materiales carbonosos. Con la finalidad de identificar la naturaleza química de los materiales carbonosos sintetizados, se realizó una caracterización por XRD. En todos los difractogramas de la Fig. 16 se identificaron los picos correspondientes a la reflexión (002) del grafito, siendo significativamente mayor la intensidad del primero para la muestra obtenida en 0.1 M H₂SO₄; además, para esta muestra también aparecen las reflexiones características (101) y (004) del grafito (JCPDS 75-1621). Esto se atribuye a que la concentración de iones sulfato no es suficiente para que el proceso de intercalación produzca una exfoliación importante del grafito [2]. Sin embargo, en general se observa para todas las muestras un pico ancho localizado alrededor de 10.86° correspondiente a la reflexión (001) del espaciamiento basal del óxido de grafito (JCPDS 75-207) [19].

En la tabla 4 se presentan los de grado de reflexión (001), la distancia interlaminar basal determinada por la ley de Bragg y el tamaño de partícula del cristal determinada por la ecuación de Scherrer [23]. La distancia entre laminas promedio es de 0.930 nm, es más amplia que la reportada para el grafito (0.34 nm) [24] esto se debe a la presencia de los oxígenos en la estructura. Los tamaños de los cristales dieron relativamente cercanos entre todos excepto I-S que era de esperar porque tal y como se explicó antes en este electrolito no hace una transformación completa de grafito a óxido de grafito, por esto su tamaño de partícula es mayor. Las

variaciones para los demás tamaños de partícula se deben a la presencia de los átomos de los aniones presentes en la composición elemental.

Figura 16. Difractogramas de las muestras carbonosas sintetizadas electroquímicamente en: (1) I-S, (2) h-S, (3) IL-BF₄ y (4) IL-Cl.

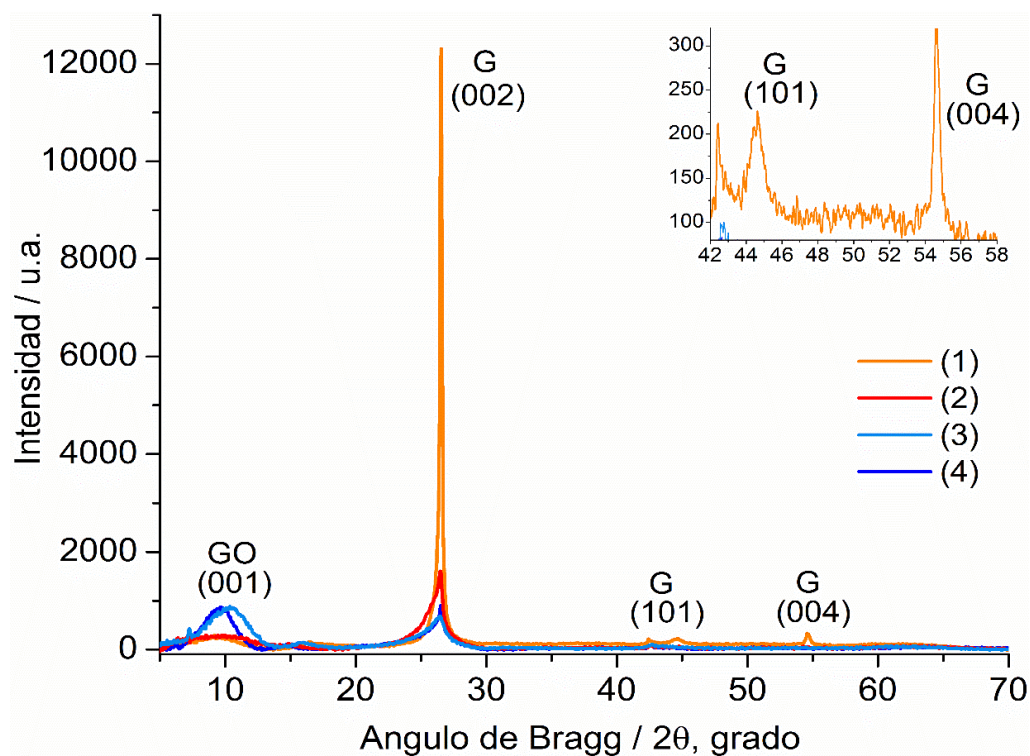


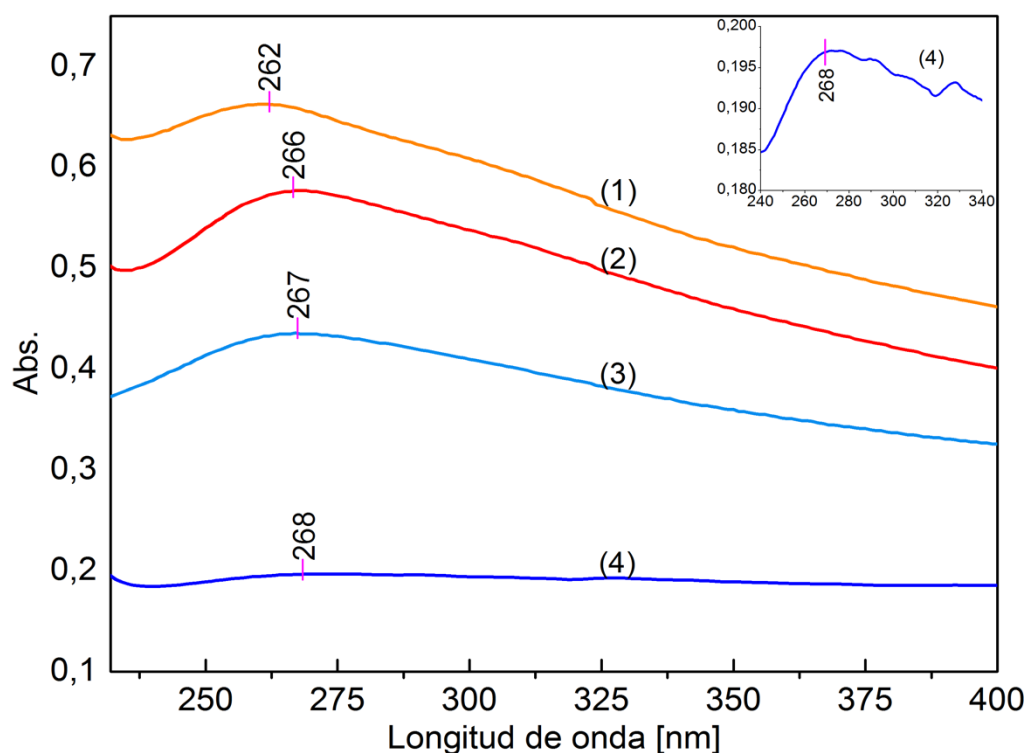
Tabla 4. Valores de distancia interlaminar y tamaño de partícula para los GO.

Etiqueta	Angulo de difracción (2θ)	Distancia interlaminar d (nm)	Tamaño de partícula D (nm)
I-S	9.224	0.958	3.69
h-S	9.256	0.954	1.21
IL-BF ₄	10.09	0.876	2.13
IL-Cl	9.495	0.931	2.96

4.3.3. Determinación espectroscópica de las características del GO. En la fig. 17 se presentan los espectros UV-Vis para las dispersiones acuosas de las diferentes exfoliaciones de grafito realizadas, cabe aclarar que estos resultados corresponde a las partícula más pequeñas, se evidencia en ellas una banda de

absorción correspondiente a la transición $\pi - \pi^*$ proveniente del enlace C-C del anillo aromático, para los óxidos de grafeno no reducidos se presenta en 231 nm conforme avanza la reducción esta se desplaza en el espectro visible hacia el rojo [15], para los electrolitos utilizados el corrimiento esta entre 262 – 268 nm lo que puede inferir al cambio de estructura debido a un mayor nivel de desoxigenación del GO [16].

Figura 17. Espectros Uv- Vis de las muestras carbonosas sintetizadas electroquímicamente en: (1) I-S, (2) h-S, (3), IL-BF₄ y (4) IL-Cl

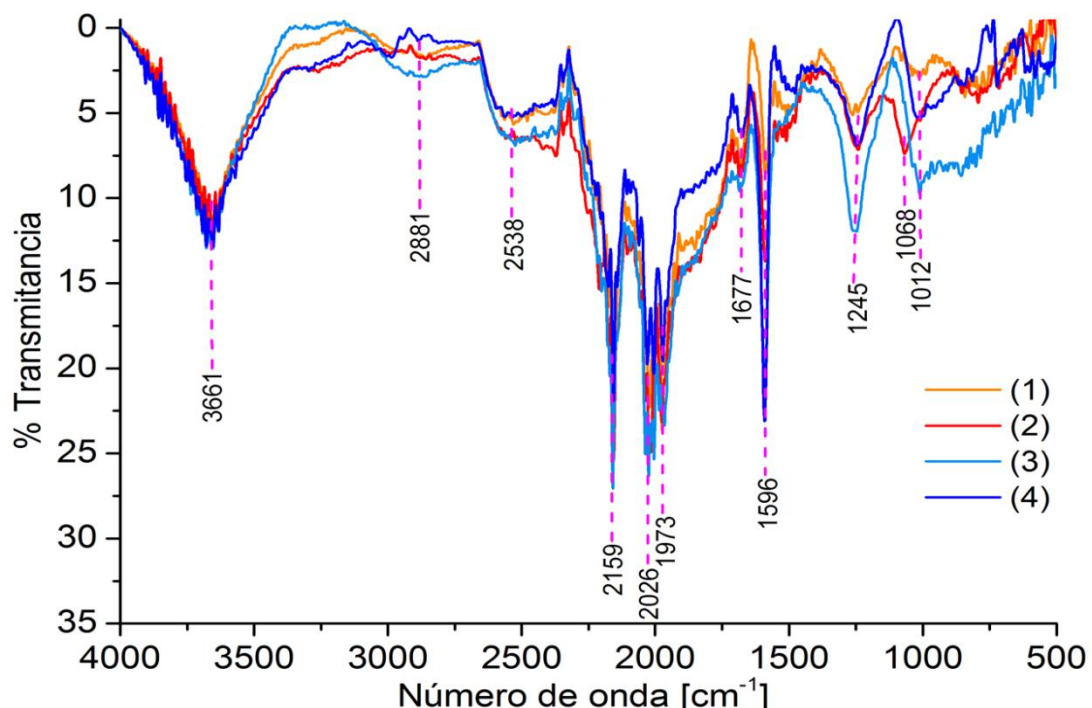


4.3.4. Identificación de grupos funcionales. Para determinar los grupos funcionales presentes en la estructura y sus cambios estructurales todas las muestras fueron analizadas por FTIR acoplado con ATR los espectros son presentados en la fig. 18 y sus bandas características para el GO presentes en la tabla 5.

Tabla 5. Identificación de las bandas de absorción para los GO en infrarrojo [14, 15].

Posición (cm ⁻¹)	Modo Vibracional
3667	Estiramiento del enlace –OH
2881, 2538, 2159 y 2026	Tensiones de los enlaces –CH y –CH ₂
1973	Tensión en el enlace C=O
1677	Estiramiento para C=C
1596	Flexión enlace –OH
1245	Tensión grupo epoxi
1068 y 1012	Tensión del enlace C-O

Figura 18. Espectros FT-IR/ATR de las muestras carbonosas sintetizadas electroquímicamente en: (1) I-S, (2) h-S, (3) IL-BF₄ y (4) IL-Cl



4.3.5. Ordenamiento de los óxidos de grafeno. La espectroscopía Raman se utiliza para la identificación, caracterización estructural y la evolución cristalográfica teniendo en cuenta las bandas características de los compuestos. La banda 1339 cm⁻¹ correspondiente a la banda D, es presentada por los defectos estructurales por el movimiento de los carbonos en el anillo aromático, se presenta un pequeño

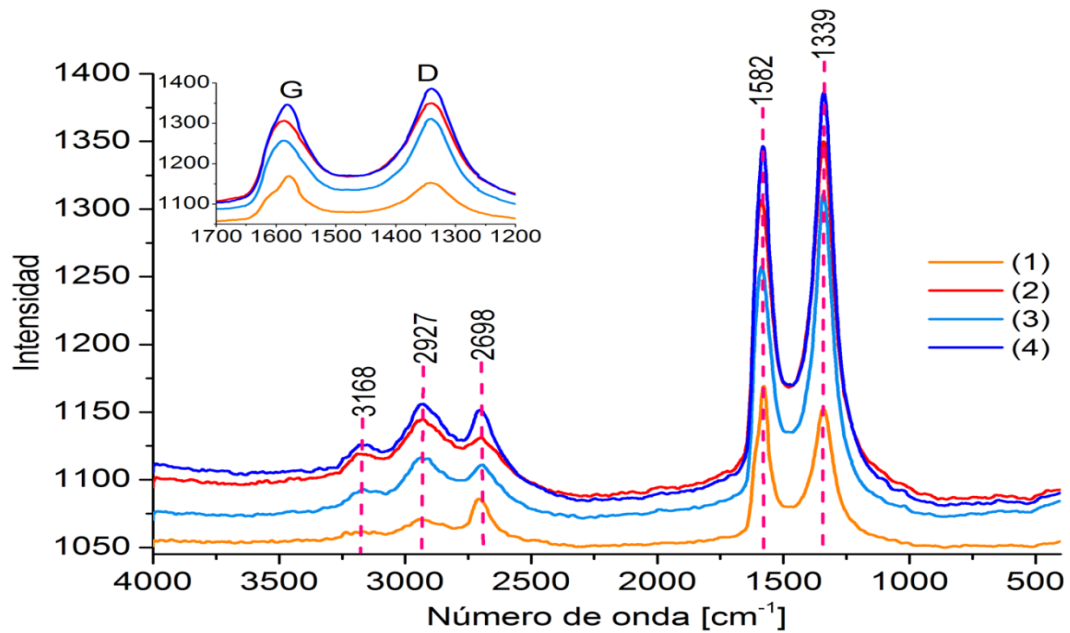
hombro más evidente en I-S en 1620 cm^{-1} de la banda D' [21]. La banda G que es generada por los carbonos sp^2 está ubicada en 1582 cm^{-1} , la banda 2D está a 2698 cm^{-1} es el sobretono de la banda D asociada al desorden estructural del óxido de grafeno o a efectos de borde y en relación con la banda G se podría estimar el número de capas del óxido de grafeno [21]. También aparecen la banda 2D' en 2927 cm^{-1} y en 3168 cm^{-1} que es la banda para el sobretono de la banda 2D' sobre la D' [21]. Los espectros son presentados en la figura 19.

Para determinar el ordenamiento del GO se emplea la observación de las bandas D y G esperando que la banda D tenga una mayor intensidad que la banda G, también por la fórmula I_D/I_G (tabla 6) [22]. El menor valor de la relación de intensidades lo presenta I-S esto evidencia una menor cantidad de defectos estructurales en la superficie comparados con los demás esto se debido a la poca exfoliación del grafito con este electrolito.

Tabla 6. Ordenamiento de los óxidos de grafeno

Etiqueta	I_D	I_G	I_D/I_G
I-S	1152	1167	0.987
h-S	1349	1306	1.033
IL-BF ₄	1306	1254	1.041
IL-Cl	1386	1344	1.031

Figura 19. Espectros Raman de las muestras carbonosas sintetizadas electroquímicamente en: (1) I-S, (2) h-S, (3), IL-BF₄ y (4) IL-Cl

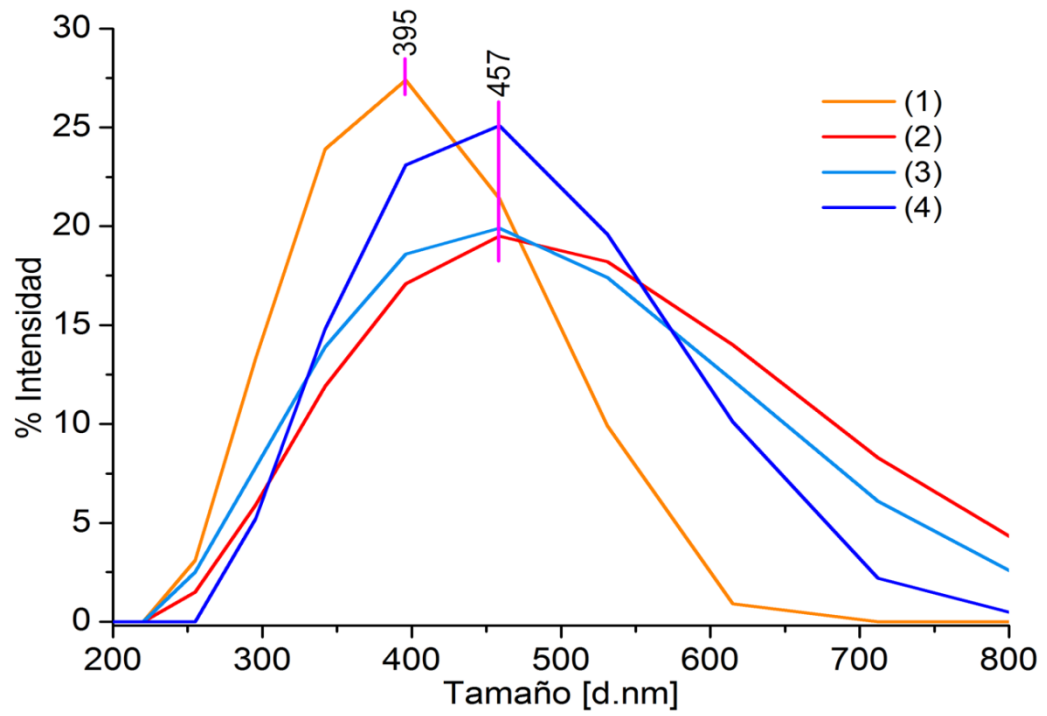


4.3.6 Diámetro promedio de las partículas. En la tabla 7 y la figura 20 se muestran los resultados obtenidos para determinar el diámetro promedio de partícula de cada una de las dispersiones acuosas de los óxidos de grafeno obtenidos, cabe aclarar que estos resultados corresponde a las partícula más pequeñas, se obtuvieron unos promedios de diámetro similar para h-S, IL-BF₄ y IL-Cl, mientras que para I-S tiene un tamaño distinto teniendo en cuenta los analisis anteriores se sabe que la mayoría del grafito no se transformo en óxido de grafeno

Tabla 7. Diametro promedio de las partículas de óxido de grafeno.

Etiqueta	Diámetro promedio (d. nm)
I-S	395
h-S	457
IL-BF ₄	457
IL-Cl	457

Figura 20. DLS muestras carbonosas sintetizadas electroquímicamente en: (1) I-S, (2) h-S, (3) IL-BF₄ y (4) IL-Cl



5. CONCLUSIONES

Se determinaron las condiciones para sinterizar electroquímicamente óxido de grafeno a través de medidas de voltamperometría.

Las soluciones que contienen una gran proporción de agua presentan una rápida electrolisis del agua en el proceso de síntesis impidiendo así el tener óxidos de grafeno con adecuadas características y su rendimiento es bajo.

Las soluciones electrolíticas de ácido sulfúrico presentan los potenciales más bajos para la síntesis, siendo la concentración 1.0 M la que lleva a obtener el material con las mejores características físicas y químicas mientras que la solución IL-BF₄ es la más adecuada dentro de los líquidos iónicos por su proporción de agua para la conversión y exfoliación del grafito al óxido de grafeno

Es posible reutilizar los electrolitos y las barras de grafito una vez terminada la síntesis después de limpiar la barra de grafito y de eliminar el precipitado en la solución, estos cumplen con el objetivo de ser un método más amigable al ambiente.

6. RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar estudios de voltamperometría lineal del 1.0 M H₂SO₄ en una ventana de potencial más amplia, con el objetivo de disminuir los tiempos de síntesis.

Se propone pausar la síntesis a diferentes tiempos para poder observar mediante caracterización de espectrometría el avance de la síntesis, sobretodo en IL-Cl que tiene un espectro IR diferente a los demás.

Realizar análisis de XPS a las muestras obtenidas con el fin de obtener información de la superficie y análisis de composición elemental, complementando así su caracterización.

Determinar el rendimiento de la síntesis y realizar varias preparaciones para saber cuántas veces pueden ser reutilizadas las soluciones electrolíticas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Randviir, Edward; Brownson, Dale; Banks, Craig. A Decade Of Graphene Research: Production, Applications And Outlook, En: *Materials Today*. 2014, vol. 17., p. 426 – 432.
- [2] Lu, Jiong; *et al.* One-Pot Synthesis Of Fluorescent Carbon Nanoribbons, Nanoparticles, And Graphene By The Exfoliation Of Graphite In Ionic Liquids. En: *ACS Nano*. 2009, vol. 3., p. 2367-2375.
- [3] Parvez, Khaled; *et al.* Electrochemically Exfoliated Graphene As Solution-Processable, Highly Conductive Electrodes For Organic Electronics. En: *ACS Nano*. 2013. vol. 7., p. 3598 – 3606.
- [4] Guo, Hui-Lin; *et al.* A Green Approach To The Synthesis Of Graphene Nanosheets. En: *ACS Nano*. 2009, vol. 3., p. 2653 – 2659.
- [5] Terrones, Mauricio; *et al.* Graphene And Graphite Nanoribbons: Morphology, Properties, Synthesis, Defects And Applications. En: *Nano Today*. 2010, vol. 5., p. 351—372.
- [6] Benítez, Sandra. Contribuciones Del Grafeno A La Nanociencias Y Nanotecnología Analítica. Tesis de Doctorado en Ciencias. Córdoba. Universidad de Córdoba. Departamento de Química Analítica. Febrero 2015, p. 20-55.
- [7] Díaz, Juan Carlos; Martínez, Ramiro; Barrero, Rigoberto. Líquidos Iónicos: Propiedades Fisicoquímicas Y Aplicación Potencial En El Mejoramiento De Crudos Pesados. En: revista ion. 2012, vol. 25., p. 61-87.

- [8] Kim, Kyoung Hwan; *et al.* High Quality Reduced Graphene Oxide Through Repairing With Multi-Layered Graphene Ball Nanostructures. En: *Cientific reports* 2013, vol. 3., p. 3251.
- [9] Mikhail I. Katsnelson. Graphene: Carbon In Two Dimensions. En: *Materials Today*. 2007, vol. 10., p. 20 – 27.
- [10] Profesor Luis Miranda: Tema 14: Técnicas Voltamperométricas. [En línea]. Universidad de Murcia. Murcia: UM, (Recuperado en 25 agosto 2018). Disponible en: <http://slideplayer.es/slide/4386937/#>
- [11] Tema 9: Métodos voltamperométricos. [En línea]. Universidad de Salamanca. Salamanca: USAL (Recuperado en 25 julio 2018). Disponible en: http://ocw.usal.es/ciencias-experimentales/analisis-aplicado-a-la-ingenieria-quimica/contenidos/course_files/Tema_9.pdf.
- [12] Doña, José M; Herrera, José A; Pérez, Jesús. Determination Of The Real Surface Area Of Pt Electrodes By Hydrogen Adsorption Using Cyclic Voltammetry. En: *Journal of Chemical Education*. 2000, vol. 77., p. 1195 – 1197.
- [13] Ang, Priscilla; *et al.* High-Throughput Synthesis Of Graphene By Intercalation Exfoliation Of Graphite Oxide And Study Of Ionic Screening In Graphene Transistor. En: *ACS Nano*. 2009, vol. 3., p. 3587 – 3594.
- [14] Gómez, Iván. Síntesis Y Caracterización De Grafeno Químicamente Reducido (CGR), Empleando Técnicas Espectroscópicas Y Microscopía Electronica De Barrido. Tesis de Pregrado como químico. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Febrero 2012.
- [15] Castro, Andrés; Sepúlveda, Selene; De la Cruz, Wencel; Cruz, Rodolfo. Castro,

Andrés; Sepúlveda, Selene; De la Cruz, Wencel; Cruz, Rodolfo. Obtención De Grafeno Mediante La Reducción Química Del Óxido De Grafito. En: *ingenierías*. 2011, vol. 14., p. 34 – 42.

[16]Lopez, Juan D; Cuenca, Juan P; Producción De Óxido De Grafeno Directamente Desde Un Blanco De Grafito Sin Catalizador Usando Láser Pulsado. Tesis de Pregrado como Ingenieros Físicos. Pereira. Universidad Tecnológica de Pereira. Facultad de Ingeniería Eléctrica, Electrónica, Física, Ciencias de la Computación. 2017.

[17]Agrawal, R; Chen, C; Wang, C. Lithium-Ion Capacitor Based On Electrodes Constructed Via Electrostatic Spray Deposition. En: *ECS Transactions*, 2016, vol.72., p. 45-53.

[18]Xu, Jiantie; *et al.* Recent Progress In Graphite Intercalation Compounds For Rechargeable Metal (Li, Na, K, Al)-Ion Batteries. En: *Advanced. Scence*. 2017, vol. 4., p. 1700146

[19]Carreño, Carlos. Evaluación De La Respuesta Capacitiva De Un Material De Electrodo Preparado A Base De Materiales Carbonosos Y Zeolita MZ10 Modificado Superficialmente Para La Construcción De Supercapacitores. Tesis de Pregrado como Físico. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Octubre 2018.

[20]Bard, Allen J; Faulkner, Larry R. Electrochemical Methods Fundamentals And Applications. 2 ed. United States of America. JOHN WILEY & SONS, INC. 2001

[21]Ferrari, Andrea C. Raman Spectroscopy Of Graphene And Graphite: Disorder, Electron–Phonon Coupling, Doping And Nonadiabatic Effects. En: *Solid State Communications*. 2007, vol. 143., p. 47-57

- [22]Cuesta, Ana; *et al.* Raman Microprobe Studies On Carbon Materials. En: *Carbon*. 1994, vol. 32., p. 1523-1532.
- [23]Aparicio, Martha E.; Carbajal, Greforio G. Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias. En: *Mundo Nano*. 2010, vol. 3., p. 62-72.
- [24]Vargas, Daniela R. Síntesis de óxido de grafeno reducido y aminado químicamente y su influencia en las propiedades eléctricas y mecánicas de nanocompósitos a base de caucho natural. Tesis de Pregrado como Química. Santiago de Chile. Universidad de Chile. Facultad de Ciencias químicas y farmacéuticas. 2017.

BIBLIOGRAFÍA

ALLEN, Matthew.; TUNG, Vincent.; KANER, Richard. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chem. Rev.* 2010, vol.110., p. 132-145.

BAUTISTA, Claudia.; SATO, Roberto.; MENDOZA, Doroteo. Observación de capas de grafeno mediante contraste óptico y dispersión Raman. *Mundo Nano.* 2013, vol.6., p. 29-39.

CASTILLO, John.; ORDUZ, Angie.; ROZO, Ciro. Caracterización del conjugado no covalente de grafeno y ácido fólico mediante espectroscopía Raman y métodos computacionales. *Revista de la academia colombiana de ciencias exactas, físicas y naturales.* 2018, vol. 42., p. 96-103.

CHOI, Wonbong. *et al.* Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences.* 2010, vol. 35., p. 52-71.

EKIMOV, A.I.; ONUSHCHENKO, Alexey. Quantum Size Effect in Three-dimensional Microscopic Semiconductor Crystals. *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 1981, vol. 34., p. 363-366.

LIU, Na, *et al.* One-step Ionic Liquid Assisted Electrochemical Synthesis of Ionic Liquid Functionalized Graphene Sheets Directly from Graphite. *Adv. Funct. Mater.* 2008, vol. 18., p. 1518-1525.

MARQUINA, Jesus, *et al.* Espectroscopía Raman del grafeno monocapa y el grafito acoplamiento electrón y efectos no adiabáticos. *Revista Tumbaga.* 2010, vol. 5, p. 183-194.

MERINO, Maria Jesus. Grafenos Preparados Por Métodos Químicos: Características Y Aplicaciones. Tesis Doctoral. Oviedo. Universidad de Oviedo. Doctorado de Ciencia y Tecnología de Materiales. Julio 2013, p. 45-56.

PATRA, Nitish Kumar.; CHHATRIA, Paramananda. Electrochemical Exfoliation of Graphene and Its Characterization. Trabajo de grado Licenciatura en Ingeniería Metalúrgica y de Materiales. Rourkela. Instituto Nacional de Tecnología. Departamento de Ingeniería Metalúrgica y Materiales. Mayo 2015, p. 12–15.

SUBRAHMANYAM, Krishnaswamy. *et al.* Simple Method of Preparing Graphene Flakes by an Arc-Discharge Method. *J. Phys. Chem. C.* 2009, vol. 113., p. 4257-4259.

SU, Ching Yuan. *et al.* High-Quality Thin Graphene Films from Fast Electrochemical Exfoliation. *ACS Nano.* 2011, vol. 5., p. 2332–2339.

TRIPATHI, Prashant, *et. al.* Synthesis of High-Quality Graphene through Electrochemical Exfoliation of Graphite in Alkaline Electrolyte. 2013, vol. arXiv., p. 1310 – 7371.

ANEXO A

LIMPIEZA DEL ELECTRODO DE PLATINO

Para poder garantizar que el electrodo auxiliar, es decir el alambre de platino se encontrara optimo en toda su superficie, se realizó una limpieza inicial con H_2SO_4 al 0.5 M, durante el desarrollo de la metodología experimental también se realizaron limpiezas con soluciones 1M y 2M en los casos que fueron necesarios. En la fig. 21(1) se observa el primer ciclo voltamperométrico del platino y la fig. 21(2) corresponde al último ciclo el cual concuerda con el perfil del platino establecido en la literatura [24].

Figura 21. Voltamperograma ciclico del platino en 0.5 M H_2SO_4 ($V=100 \text{ mV}\cdot\text{S}^{-1}$). (1) Primer ciclo. (2) Último ciclo

