



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS
INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA
Y CIENCIAS APLICADAS**

**“OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDO
DE GRAFENO POR MÉTODOS FÍSICOQUÍMICOS”**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

I.Q. SIMEI DARINEL TORRES LANDA

DIRECTORES:

DR. DIEGO SEURET JIMÉNEZ

DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS

SINODALES:

DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN

DR. MYKOLA KAKAZYEY

DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ

CUERNAVACA, MOR.

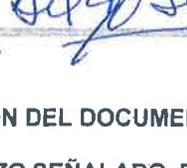
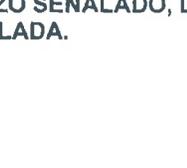
MAYO, 2019

Cuernavaca, Morelos, 17 de mayo de 2019.

DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ
COORDINADOR DE POSGRADO
EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la tesis titulada **“OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDO DE GRAFENO POR MÉTODOS FÍSICOQUÍMICOS”** que presenta el alumno **SIMEI DARINEL TORRES LANDA**, para obtener el título de **MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DR. JOSÉ GONZALO GONZÁLEZ RODRÍGUEZ	Aprobado	
DR. JORGE URUCHURTU CHAVARÍN	Aprobado	
DR. MYKOLA KAKAZYEY	Aprobado	
DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS	Aprobado	
DR. DIEGO SEURET JIMÉNEZ	Aprobado	

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.

Resumen

Se estudiaron diferentes métodos de fabricación para generar películas delgadas con óxido de grafeno (GO). El GO se sintetizó por un método químico de Hummers modificado, este material se caracterizó por SEM, XRD, FTIR. Fueron realizados depósitos sobre sustratos de cobre y se analizaron las propiedades y características de las películas obtenidas mediante las técnicas SEM, FTIR, XRD y Raman, así como técnicas electroquímicas de curvas potenciodinámicas y espectroscopia de impedancia electroquímica.

Las películas obtenidas no presentaron una superficie morfológica homogénea de acuerdo con lo observado en microscopía SEM. Algunas de las películas fueron reducidas químicamente, lo cual se pudo constatar con los resultados obtenidos con la técnica espectroscópica de Raman y difracción de rayos X.

Conforme a las pruebas electroquímicas, se observa que las películas depositadas aportan un grado protección que podría ser optimizado, bajo diferentes condiciones de depósito a la analizadas en este estudio, para emplearse como barrera de protección contra la corrosión.

Abstract

Different methods for manufacturing thin films of graphene oxide (GO) were studied. GO was synthesized by a modified Hummers method and was characterized by SEM, XRD and FTIR. Films deposition on copper substrate were made. Films properties and features were analyzed by SEM, RAMAN, FTIR, XRD and electrochemical techniques such as potentiodynamic and electrochemical impedance spectroscopy.

Obtained films exhibited a non-homogenous superficial morphology in harmony with results observed in SEM. Some films were chemically reduced; this was verified with Raman spectroscopy technique and X ray dispersion.

In agree with electrochemical tests it was determined that deposited films present a protection degree which can be optimized by testing different conditions to those analyzed in this study, to be used as protective barrier against corrosion.

Agradecimientos

Al Todopoderoso Dios,

A mi familia,

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado por medio de la beca asignada.

Al Centro de Investigaciones en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp)-IICBA- UAEM, por generar opciones para estudio de posgrado.

A mis directores de tesis y sinodales por su revisión a este trabajo.

A investigadores y compañeros que facilitaron equipos y recursos, ideas y sugerencias en apoyo a esta investigación.

A pencil and a dream can take you anywhere

Joyce A. Meyers

Carbon, carbon, carbon everywhere

and without the element carbon (C),

life as we know would be nowhere.

Janet Kuypers

Índice

1	Capítulo I. Introducción	14
1.1	Conceptos generales	14
1.2	Justificación	17
1.3	Objetivo general.....	18
1.4	Objetivos específicos.....	19
1.5	Hipótesis.....	20
2	Capítulo II. Marco Teórico	21
2.1	Carbono.....	21
2.2	Grafito.....	21
2.3	Tipos de grafito y formas cristalográficas.....	22
2.4	Grafeno.....	23
2.4.1	Propiedades	23
2.4.2	Método de obtención de grafeno a partir de grafito oxidado	24
2.4.3	Reducción del GO.....	25
2.5	Técnicas de caracterización	26
2.5.1	Espectroscopia de Infrarrojo	26
2.5.2	Espectroscopia Raman	27
2.5.3	Difracción de rayos X (XRD)	30
2.5.4	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	31
2.5.5	Curvas potenciodinámicas o de polarización	33
2.5.6	Impedancia electroquímica	37
3	CAPÍTULO III. Metodología Experimental	50
3.1	Metodología general	50
3.2	Caracterización del grafito	50
3.3	Síntesis de Óxido de grafeno.....	51
3.4	Preparación de probetas de cobre y aluminio.....	53
3.5	Formación de películas de GO	53
3.5.1	Deposición por electroforesis.....	53
3.5.2	Método químico autocatalítico.....	54

3.5.3	Drop coating	54
3.5.4	Sping coating	55
3.5.5	Concentraciones de GO para depositar películas	55
3.6	Métodos de reducción.....	55
3.7	Equipos para caracterización.....	56
3.7.1	Caracterización con SEM.....	56
3.7.2	Caracterización FTIR	56
3.7.3	Caracterización con XRD	57
3.7.4	Caracterización con Raman	57
3.8	Técnicas Electroquímicas	57
4	Capítulo IV. Resultados y discusión	58
4.1	Caracterización de grafito con XRD.....	58
4.2	Caracterización de GO con FTIR.....	58
4.3	Caracterización de GO con XRD	59
4.4	Caracterización de cobre con XRD.....	60
4.5	Deposición por método de deposición electroforética	61
4.5.1	Deposición electroforética GO 1 mg/ml sobre cobre	61
4.5.2	Deposición electroforética GO 10 mg/ml sobre cobre	63
4.5.3	Deposición electroforética GO 1 mg/ml sobre acero inoxidable.64	
4.5.4	Deposición electroforética GO 10 mg/ml sobre acero inoxidable. 65	
4.6	Deposición por método químico autocatalítico	66
4.6.1	Deposición química de GO 1 mg/ml sobre cobre	66
4.6.2	Deposición química de GO 10 mg/ml sobre cobre con polianilina 67	
4.6.3	Deposición química de GO 1 mg/ml sobre cobre con hipofosfito de sodio.....	68
4.6.4	Deposición química de GO 10 mg/ml sobre cobre con hipofosfito de sodio.....	69
4.7	Deposición por drop coating de GO sobre cobre con reducción de hidracina.....	70
4.7.1	Análisis de depósitos por tratamiento a sustrato.....	70

4.7.2	Análisis de depósitos por concentración	72
4.8	GO de grafito comercial. Deposición por spin coating más reducción autocalítica.	77
4.8.1	Deposición por spin coating de GO en cobre rayado.	78
4.8.2	Deposición por spin coating de GO en cobre pulido.	80
4.8.3	Espesor de la película	82
4.8.4	FTIR de GO comercial sobre cobre pulido y rayado	83
4.8.5	XRD de GO comercial sobre cobre pulido	83
4.9	Caracterización electroquímica.....	84
4.9.1	Curvas de polarización.....	84
4.9.2	Espectroscopia de Impedancia electroquímica	88
5	Capítulo V. Conclusiones	97
6	Apéndice del capítulo 2	109

Índice de figuras

Figura 1.1 Diagrama ternario de fases de alótopos de carbono. (Gupta 2018).....	15
Figura 1.2 Métodos de preparación de grafeno (Mahmood Aliofkhazraei 2016).....	16
Figura 1.3 Procesos de deposición química (Lado Filipovic 2014).....	18
Figura 2.1 Representación de átomo de Carbono	21
Figura 2.2 <i>Esquemas de carbonos grafitizables (izquierda) y no grafitizables (derecha). Imagen tomada de Science Direct, 2017.</i>	22
Figura 2.3 Grafito alfa. Imagen tomada de https://ru.wikipedia.org	22
Figura 2.4 Grafito beta o romboédrico. (a) Imagen tomada de https://ru.wikipedia.org (b) imagen tomada de (Graphite, Graphene, and their polymer Nanocomposites 2013).	23
Figura 2.5 Procedimiento para la obtención de hojas de GO (adaptado de Shen, et al., 2010).....	24
Figura 2.6 Representación esquemática de láminas de GO con grupos hidroxilo y epoxi (Graphene Chemistry 2013).....	25
Figura 2.7 Tipos de vibraciones moleculares. Imagen tomada de www.quimicaorganica.org	26
Figura 2.8 Regiones según el tipo de enlace y masa atómica	27
Figura 2.9 Regiones de análisis.....	27
Figura 2.10 Niveles energéticos en la espectroscopia Raman. Imagen tomada de https://www.geo.arizona.edu/xtal/geos306/geos306-12.htm	28
Figura 2.11 Identificación esquemática de la luz dispersada después de exponer una muestra la luz monocromática de un láser. Imagen tomada de www.nature.com	29
Figura 2.12 Microscopio electrónico de barrido. Imagen tomada de (Solomon, Berg y Martin 2013).	32
Figura 2.13 Señales generadas por la incidencia de un haz de electrones sobre una muestra.	33
Figura 2.14 Curva de polarización. Evolución de Hidrógeno y reducción de agua en zona catódica. Tomada de (Techniques for corrosion monitoring 2008).....	35
Figura 2.15 Extrapolación de pendientes de Tafel en curvas de polarización (Nam, et al. 2014)	36
Figura 2.16 Ángulo de fase como función de la frecuencia	40
Figura 2.17 Representación de un fasor.....	42
Figura 2.18 Ángulo de fase.....	42

Figura 2.19 Voltaje en fase con corriente	43
Figura 2.20 Corriente adelanta al voltaje	44
Figura 2.21 Voltaje adelanta a la corriente	45
Figura 2.22 Diagrama de Nyquist de un sistema electroquímico simple (Bard y R.Faulkner 2001).	46
Figura 2.23 Diagrama de Bode de un sistema electroquímico simple. Tomada de www.princetonappliedresearch.com	48
Figura 2.24 Diagrama de Bode en serie	48
Figura 2.25 Diagramas de bode en paralelo.....	49
Figura 2.26 Representación de combinación de resistencias.....	49
Figura 3.1 Diagrama general de metodología empleada	50
Figura 3.2 Método de Síntesis de GO por el Método de Hummers	51
Figura 3.3 Método de Síntesis de GO por el Método de Hummers Modificado	52
Figura 3.4 Esquema de arreglo celda para depositar por electroforesis (Wang, y otros 2015)	54
<i>Figura 3.5 Imágenes de depósito por spin coating</i>	<i>55</i>
Figura 4.1 Caracterización de grafito de barra con equipo de XRD.....	58
Figura 4.2 Espectro de FTIR de GO de barra	59
Figura 4.3 Caracterización de GO por XRD.....	60
Figura 4.4 Caracterización de cobre por XRD	61
Figura 4.5 a) Imágenes de SEM GO en cobre por deposición electroforética [500X] b) Misma imagen [5000X].....	62
Figura 4.6 Análisis cuantitativo en porcentaje.....	62
Figura 4.7 a) Imagen de SEM [500x] de GO de 10 mg/ml en cobre b) Imagen de SEM [5000x] de GO de 10 mg/ml en cobre.	63
Figura 4.8 Análisis cuantitativo en porcentaje.....	63
Figura 4.9 a) Imagen de SEM de GO 1 mg/ml en acero inoxidable [500X] b) misma imagen [5000X]	64
Figura 4.10 Análisis cuantitativo GO 1 mg/ml en acero inoxidable	65
Figura 4.11 Imagen de SEM GO 10 mg/ml en acero inoxidable [500X] b) misma imagen a [5000X]	65
Figura 4.12 Análisis cuantitativo GO 10 mg/ml en acero inoxidable	66
Figura 4.13 a) Imagen de SEM de GO/PANI en cobre [500X] b) Imagen de SEM GO/PANI en cobre [5000x].....	66
Figura 4.14 Análisis cuantitativo	67
Figura 4.15 a) Imagen de SEM de GO/PANI en cobre [500X] b) misma imagen [5000x]	67
Figura 4.16 Análisis cuantitativo GO 1 mg/ml sobre cobre con polianilina....	67
Figura 4.17 Imagen de SEM de GO/Hipofosito en cobre [500X] b) Misma imagen [5000x]	68

Figura 4.18 Análisis cuantitativo GO 1 mg/ml sobre cobre con hipofosfito ...	69
Figura 4.19 a) Imagen de SEM de GO/Hipofosfito en cobre [500X] b) Misma imagen [5000x]	69
Figura 4.20 Análisis cuantitativo GO 10 mg/ml sobre cobre con hipofosfito .	70
Figura 4.21 Espectros de infrarrojo a diferentes concentraciones en cobre sin pulir.	71
Figura 4.22 Espectros de infrarrojo a diferentes concentraciones en cobre electropulido.....	71
Figura 4.23 Espectros de infrarrojo a diferentes concentraciones en cobre rayado.....	72
Figura 4.24 a) Imagen de SEM de 0.12 mg/ml de GO en cobre sin pulir [1000X] b) Misma imagen [5000X].....	72
Figura 4.25 Imágenes de SEM de 0.12 mg/ml GO en cobre electropulido [1000X] b) Misma imagen [5000X].....	73
Figura 4.26 Imágenes de SEM de 0.12 mg/ml GO en cobre rayado [1000X] b) Misma imagen [5000X].....	73
Figura 4.27 Imágenes de SEM de 1 mg/ml GO en cobre sin pulir [1000X] b) Misma imagen [5000X]	74
Figura 4.28 Imágenes de SEM de 1 mg/ml GO en cobre electropulido [1000X] b) Misma imagen [5000X].....	74
Figura 4.29 Imágenes de SEM de 12 mg/ml GO en cobre rayado [5000] ...	74
Figura 4.30 Imágenes de SEM de 10 mg/ml GO en cobre rayado [1000X] b) Misma imagen [5000X]	75
Figura 4.31 Espectros de infrarrojo concentración 10 mg/ml en cobre diferentes tratamientos	75
Figura 4.32 Imágenes de SEM de 100 mg/ml GO en cobre rayado [1000] b) Misma imagen [5000X]	76
Figura 4.33 Espectros de infrarrojo concentración 100 mg/ml en cobre diferentes tratamientos	76
Figura 4.34 Imagen fotográfica de probeta con 100 mg/ml.....	77
Figura 4.35 a) Imágenes de SEM de GO [1000X] b) Misma imagen [30 000 X]	77
Figura 4.36 análisis cuantitativo de GO con grafito comercial	78
Figura 4.37 a) Imágenes de SEM de GO en cobre rayado por deposición con sping coating [1000 X] b) Misma iagen [5000X] c) Misma imagen [30 000X]	79
Figura 4.38 Análisis cuantitativo	79
<i>Figura 4.39 Espectro de análisis de Raman de GO sobre cobre.</i>	79
Figura 4.40 Imágenes de SEM a) GO en cobre rayado por deposición sping coating [5000 X] b) [30 000X].....	80
Figura 4.41 Análisis cuantitativo sobre cobre rayado.....	81

Figura 4.42 Imagen fotográfica de microscopio óptico.....	81
Figura 4.43 Imágenes de SEM a) Extremo de película de GO en cobre pulido por deposición sping coating [500 X] b) [1 000X].....	81
Figura 4.44 Espectro de Raman de GO y GOr	82
Figura 4.45 a) Imágenes de SEM de GO en cobre pulido espesor de película [20 000X] b) Misma imagen sin cotas [20 000X].....	83
Figura 4.46 FTIR de GO comercial sobre cobre rayado y pulido	83
Figura 4.47 XRD de GO comercial sobre cobre pulido	84
Figura 4.48 curvas de polarización potenciodinámicas.....	86
Figura 4.49 Diagramas de Nyquist a) cobre b) cobre con GO c) cobre con GO reducido d) cobre con GO reducido inmersión 24 h.....	89
Figura 4.50 Bode de frecuencia contra impedancia.....	89
<i>Figura 4.51 Bode de frecuencia contra ángulo de fase.....</i>	90
Figura 4.52 Diagramas de Bode	91
Figura 4.53 Comparativo de diagramas de Nyquist.....	92
Figura 4.54 Simulación en Zview para cobre.....	93
Figura 4.55 Figura del circuito propuesto para el ajuste	93
Figura 4.56 Ajuste a diagramas de Nyquist y bode.....	94
Figura 4.57 Circuito propuesto.....	94
Figura 4.58 Ajuste a diagramas de Nyquist y bode.....	95
Figura 4.59 Circuito propuesto.....	95
Figura 4.60 Ajuste a diagramas de Nyquist y bode.....	96
Figura 4.61Circuito propuesto.....	96

Abreviaturas y simbología

A	Área superficial, cm^2
β_a	Coeficiente de tafel anódico
β_c	Coeficiente de tafel catódico
B	Constante de Tafel, mV/mA
C	Concentración de la solución, mol/cm^3
Cdl	Capacitancia de doble capa
ΔE	Diferencia de potencial, V, mV
ΔI	Diferencia de corriente, A, mA
n	Número de electrones compartidos
E	Potencial, V
f	frecuencia, hertz
F	Faraday, C mol^{-1}
i_a	Densidad de corriente anódica, A/cm^2 , mA/cm^2
i_c	Densidad de corriente catódica, A/cm^2 , mA/cm^2
I	Corriente, en miliamperes, mA
Z	Impedancia electroquímica
I_{corr}	Densidad de corriente de corrosión, A/cm^2 , mA/cm^2
K	Constante de velocidad de reacción
Q	Carga, coulombs
R	Constante de los gases, $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
R_p	Resistencia de polarización lineal, $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$

R_s	Resistencia del electrolito/solución, Ohm
R_t	Resistencia de transferencia de carga, Ohm
t	Tiempo, en segundos
θ/ϕ	Ángulo de fase en grados.
ω	Frecuencia angular máxima en radianes/s
E_{corr}	Potencial de corrosión en mV
X_C	Reactancia para un capacitor
X_L	Reactancia para un inductor
X_R	Reactancia para un resistor
Y''	Admitancia imaginaria, Ohm ⁻¹
Z'	Componente real de impedancia, expresada en $\Omega\text{-cm}^2$
Z''	Componente imaginaria de impedancia, $\Omega\text{-cm}^2$
$ Z $	Módulo de impedancia, Ohm

1 Capítulo I. Introducción

El grafeno un material bidimensional formado por una sola capa de átomos de carbono acomodados en una estructura tipo panal. El cual ha atraído el interés de muchos grupos de investigación debido a sus propiedades únicas como grandes áreas superficiales, baja densidad, transparencia, ser inactivo a químicos, entre otras. Este nuevo material tiene dos derivados que se han empleado principalmente, el óxido de grafeno (GO) y el óxido de grafeno reducido; este último se considera hidrofóbico, esto es, tiene alta repelencia al agua mientras que el GO es hidrofílico debido a los grupos funcionales presentes en su estructura (Ghauri, y otros 2017). Debido a dichas propiedades, el GO y el GO reducido se han empleado en múltiples aplicaciones, por ejemplo, como capacitores o como capa protectora de superficies metálicas. Por lo anterior, se considera de interés científico estudiar los métodos y parámetros a fin perfeccionar la obtención de películas, ya que métodos como el CVD son de costos elevados. (Gadipelli, y otros 2019)

1.1 Conceptos generales

La química del carbono en la corteza terrestre está dominada por el contenido de componentes en forma de cadenas o anillos de carbono (William J. Vining 2016).

Los alótropos son diferentes formas de una sola fase carbono, (Yihong Wu 2014). Los alótropos de carbono bien conocidos son diamante, grafito, carbono amorfo y fulerenos (Zhifeng Ren 2013). En la *Figura 1.1*, se observa que el grafeno es un alótropo del carbono con configuración sp^2 .

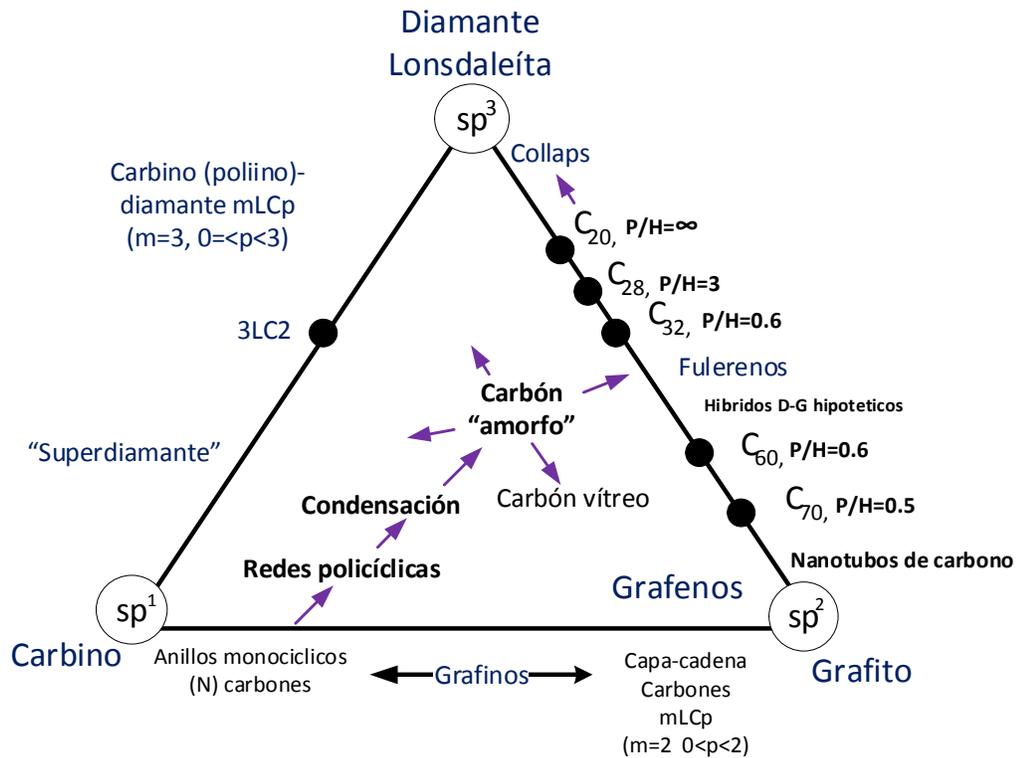


Figura 1.1 *Diagrama ternario de fases de alótropos de carbono.* (Gupta 2018).

De acuerdo con la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), una capa de grafeno es una sola capa de carbono de la estructura de grafito, describiendo su naturaleza por analogía a hidrocarburos aromáticos policíclicos de tamaño casi infinito (IUPAC 2014).

El grafeno y el grafeno químicamente modificado tal como el óxido de grafeno (GO) tienen especial interés, así como muchas características atractivas debido a sus únicas propiedades eléctricas, mecánicas, térmicas y de superficie (Daud, Kamal y Shehzad 2016).

La producción de GO a partir de grafito por diferentes rutas de oxidación ha atraído considerablemente la atención por ser un material potencial para uso en varias aplicaciones industriales como en sistemas fotovoltaicos, capacitores, sensores y electrodos transparentes. El grafeno producido por

reducción del óxido de grafeno (rGO) tiene algunas características importantes, así como tiene su producción mediante el grafito por métodos químicos rentables en gran escala (Rajesh Kumar Singh 2016).

En la Figura 1.2 se muestran los principales métodos de obtención de grafeno de acuerdo con lo mencionado por Mahmood Aliofkhazraei (2016). En la figura antes citada se observan los métodos considerados de orden ascendente, los cuales, se encuentran orientados a la producción de grafeno con aplicaciones electrónicas. Sin embargo, estos métodos no son considerados para producir nanocompositos dado que las cantidades de material que se obtienen son muy pequeñas. Los métodos de aproximación descendente permiten generar mayores cantidades de grafeno. Un método de aproximación descendente es el método indirecto, donde el grafito se oxida y posteriormente se reduce para obtener un óxido de grafeno reducido (rGO), (Mahmood Aliofkhazraei 2016).

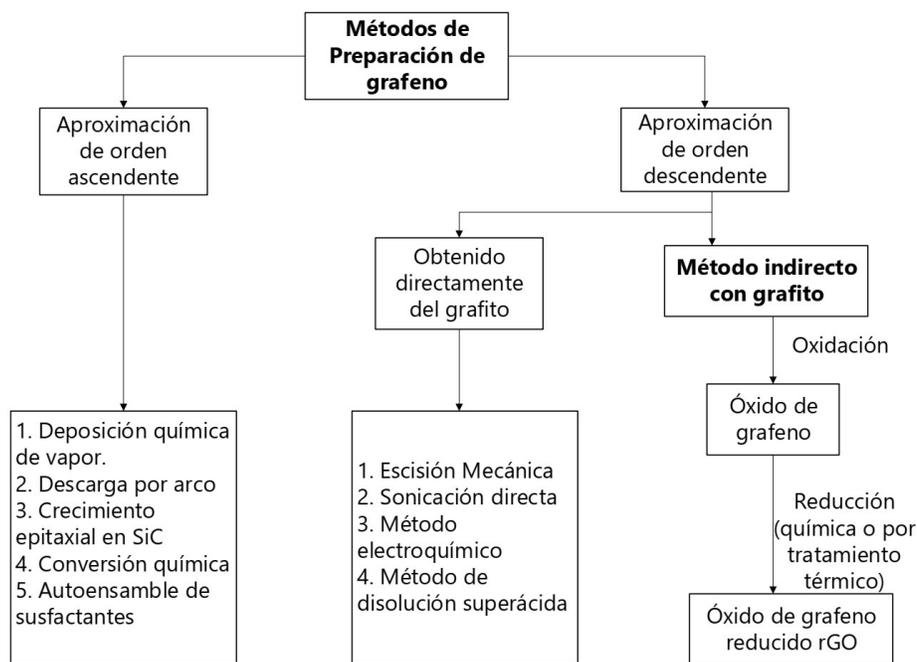


Figura 1.2 *Métodos de preparación de grafeno (Mahmood Aliofkhazraei 2016).*

1.2 Justificación

Este trabajo busca contribuir en la investigación de deposición de películas de GO sobre sustratos conductores metálicos estudiando las características y propiedades físicas de los depósitos.

Asimismo, se busca generar información para estudiar posibles aplicaciones, por ejemplo, la protección contra la corrosión en metales, área en la que existen trabajos publicados como el realizado por Ji Hoon Park (2014), en el que se utiliza el GO como una capa barrera contra la corrosión. Investigaciones recientes muestran que existe un amplio campo de aplicaciones en relación a las propiedades eléctricas y electroquímicas del grafeno, (Adriano Ambrosi 2016).

Durante décadas las técnicas de deposición han ganado atención considerable debido a que se han enfocado a la generación tecnologías de recubrimientos de películas delgadas ya que poseen ventajas funcionales sobre materiales con grosor mayor, debido a su flexibilidad en el procesamiento y a las consideraciones de costos (A. Nakaruk 2010).

Existen diferentes procesos de deposición química, mismos que se presentan en la *Figura 1.3*.

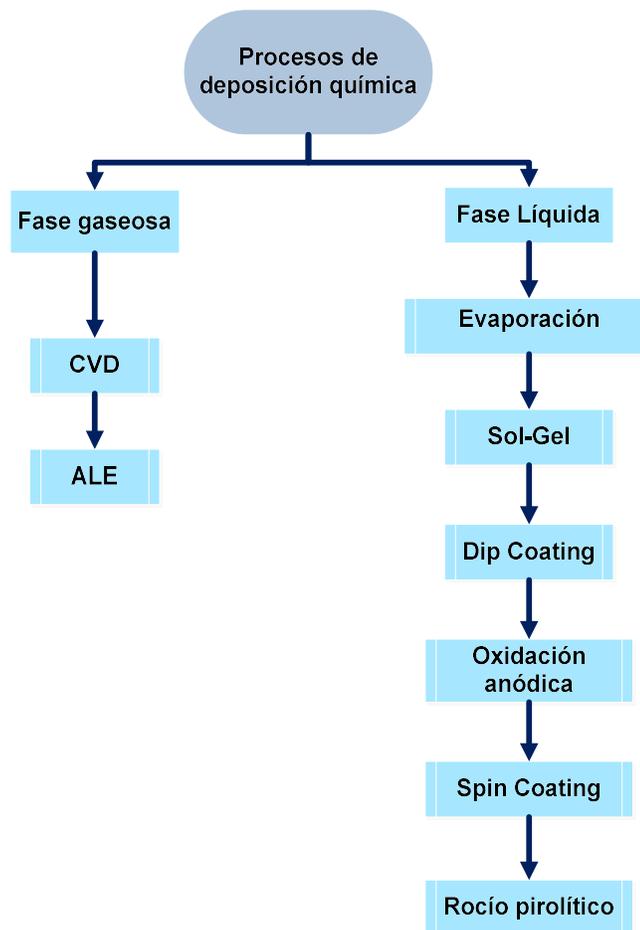


Figura 1.3 *Procesos de deposición química (Lado Filipovic 2014)*

En esta investigación se trabajó para obtener películas delgadas de GO. Una capa delgada, según Donald R. Askeland (2011), es definida como un recubrimiento o capa pequeña o delgada en una dimensión. El rango de espesor típico es de 10 Å a unos pocos micrones dependiendo de la aplicación.

1.3 Objetivo general

Determinar parámetros de crecimiento, caracterizar e identificar propiedades de películas delgadas de óxido de grafeno depositadas sobre sustratos metálicos.

1.4 Objetivos específicos

1. Determinación de parámetros fisicoquímicos en las distintas técnicas de depósito: Temperatura de depósito, voltajes, tiempo de aplicación, concentración de las soluciones, etc.
2. Caracterización de las películas obtenidas, determinando sus propiedades estructurales y morfológicas, con técnicas tales como FTIR, SEM, Difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía de Raman.
3. Evaluar el desempeño de la película con las técnicas electroquímicas de espectroscopia de impedancia electroquímica y curvas potenciodinámicas (curvas de polarización).
4. Simular en Zview los resultados obtenidos para proponer un circuito equivalente que describa el carácter capacitivo o resistivo de las películas generadas.

1.5 Hipótesis

Es posible obtener películas delgadas de capas de óxido de grafeno por métodos fisicoquímicos tales como deposición electroforética, drop coating, proceso químico autocatalítico y spin coating en sustratos metálicos y realizar la caracterización de las mismas.

2 Capítulo II. Marco Teórico

2.1 Carbono

Un átomo de carbono tiene 4 electrones en su capa más externa, ver Figura 2.1, con una configuración electrónica en su estado fundamental de $1s^2 2s^2 2p^2$ (Kenneth W. Whitten 2015).

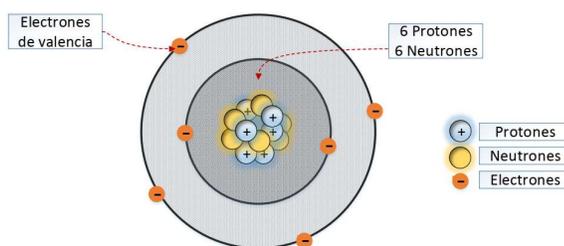


Figura 2.1 Representación de átomo de Carbono

2.2 Grafito

Según Pierson (1993) se define al grafito cómo un grupo de átomos de carbono que forman un sistema de anillos condensados que dan lugar a láminas paralelas entre sí. Los enlaces químicos entre los carbonos son covalentes (sigma), mientras que los enlaces entre las láminas son por fuerzas de Van der Waals, generadas entre electrones deslocalizados de cada plano.

La IUPAC ha adoptado el criterio de considerar que el grafito o los materiales grafíticos de carbono (grafitizables) son grafenos con un arreglo paralelo cada uno en una red cristalina tridimensional, en caso contrario, se consideran no grafitizables aquellos que no tienen dicho orden tridimensional, aun cuando han pasado por un proceso de grafitización (Adsorption by Carbons 2008). Ver Figura 2.2.

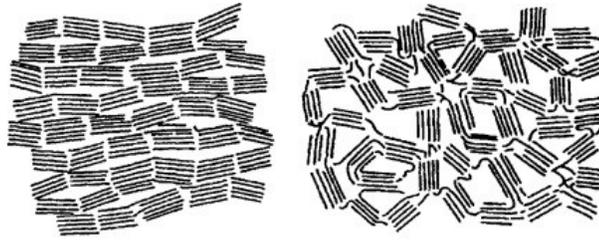


Figura 2.2 Esquemas de carbonos grafitizables (izquierda) y no grafitizables (derecha). Imagen tomada de Science Direct, 2017.

2.3 Tipos de grafito y formas cristalográficas

Dependiendo del apilamiento de las láminas existen dos formas alotrópicas diferentes: el grafito hexagonal o alfa, que es la forma termodinámicamente estable en la que la secuencia de apilamiento de las láminas es ABAB. (Pierson 1993). Ver Figura 2.3.

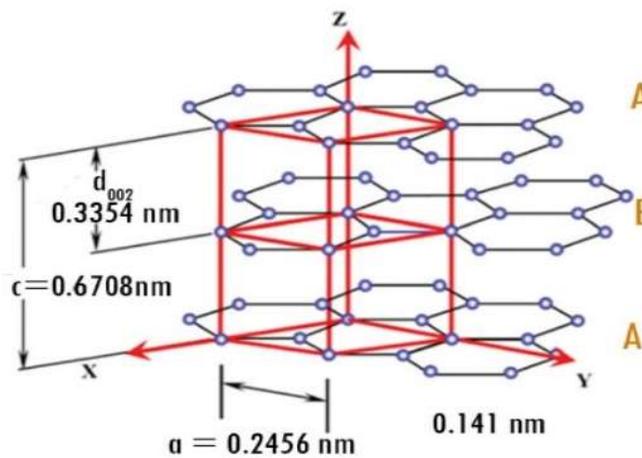


Figura 2.3 Grafito alfa. Imagen tomada de <https://ru.wikipedia.org>

El grafito romboédrico o beta, que es una forma termodinámicamente inestable, y mucho menos abundante, tiene una secuencia de apilamiento ABC. Los planos A y B presentan diferente orden uno con respecto a otro, mientras que los planos A son colineales con respecto a los A, también los B lo son con respecto a los B (Pierson 1993). Ver Figura 2.4.

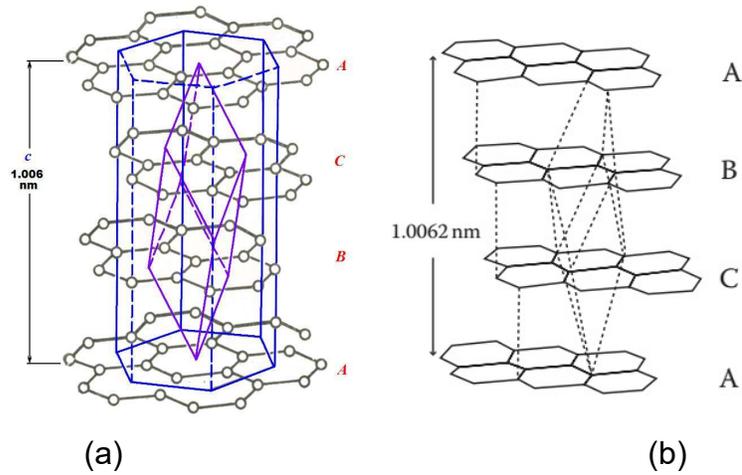


Figura 2.4 Grafito beta o romboédrico. (a) Imagen tomada de <https://ru.wikipedia.org> (b) imagen tomada de (Graphite, Graphene, and their polymer Nanocomposites 2013).

2.4 Grafeno

La definición de grafeno se presenta en la sección 1.1.

2.4.1 Propiedades

El grafeno puro posee alta movilidad de portadores de cargas ($200\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), (Novoselov, et al. 2005); esa movilidad de electrones π deslocalizados en las direcciones paralelas al plano es lo que determina las propiedades electrónicas de este material (Castro, y otros 2009). Tiene alta conductividad térmica ($5000\text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) (Balandin, y otros 2008), tiene una extensa superficie activa ($2630\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) (Stoller, y otros 2008), un alto módulo de Young (1TPa) (Lee, et al., 2008), lo que lo revela como un material altamente rígido, es decir, admite tensiones muy elevadas antes de romperse y, sin embargo, simultáneamente presenta elevada flexibilidad (Geim 2009).

El grafeno se caracteriza por una alta transparencia óptica (90% en el espectro visible) (Geim 2009), entre otras propiedades.

Para describir la estructura del GO se emplea el modelo de Lerf Klinowski, basado en espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) (He H. 1998). En este se describe al GO como un material no estequiométrico formado por regiones aromáticas prístinas separadas entre sí mediante regiones alifáticas que contienen grupos hidroxilo y epoxi fijados en gran proporción sobre los planos basales junto con una pequeña cantidad de grupos carbonilo y carboxilo que se hayan presentes en los bordes de las láminas (Figura 2.6).

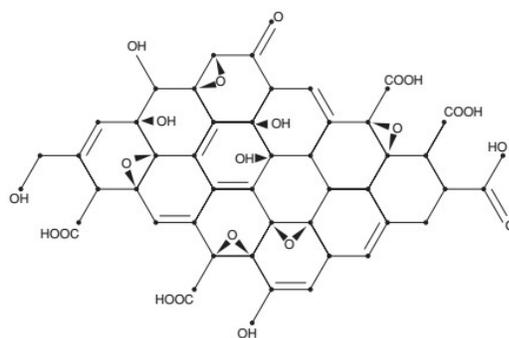


Figura 2.6 Representación esquemática de láminas de GO con grupos hidroxilo y epoxi (*Graphene Chemistry 2013*)

2.4.3 Reducción del GO

Debido a la presencia de grupos funcionales, el GO resulta eléctricamente aislante, por lo que para obtener láminas conductoras es necesario efectuar su reducción, la cual puede ser mediante los siguientes métodos de reducción (Liu, y otros 2014).

- Química (Pham, y otros 2012).
- Electroquímica (Shao, y otros 2010).
- Térmica (Zhang, y otros 2013)
- Mediante hidracina ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$)
- Fotoreducción (Akhavan y Ghaderi 2009)

Tras la reducción se incrementa altamente la conductividad de las láminas.

2.5 Técnicas de caracterización

2.5.1 Espectroscopia de Infrarrojo

La espectroscopia de infrarrojo es una técnica basada en las vibraciones de los átomos de una molécula. Un espectro de infrarrojo es comúnmente obtenido al pasar radiación infrarroja a través de una muestra y determinando cual es la fracción de la radiación incidente que es absorbida a una energía particular (Stuart 2004).

Igualmente Stuart (2004) indica que las vibraciones moleculares pueden involucrar un cambio en la longitud del enlace (tensión) o un cambio de ángulo (flexión). Algunos enlaces pueden presentar tensión en fase (tensión simétrica) o fuera de fase (tensión asimétrica). Las vibraciones de flexión pueden existir en el mismo plano o fuera del plano de flexión. Ver Figura 2.7.

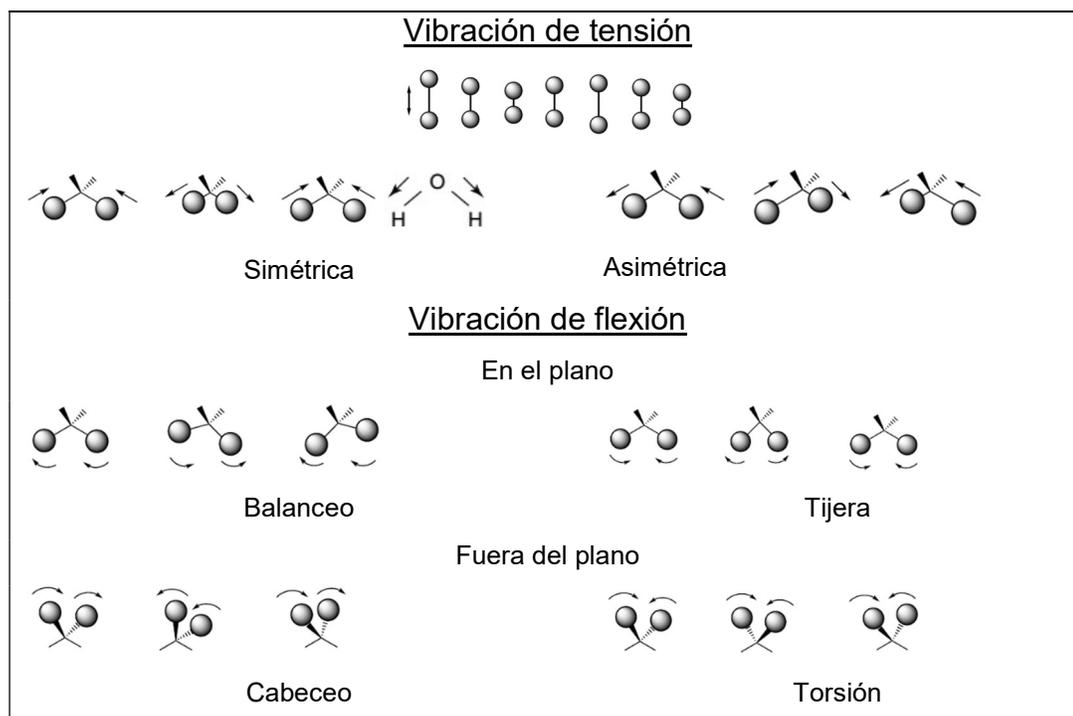


Figura 2.7 Tipos de vibraciones moleculares. Imagen tomada de www.quimicaorganica.org

La región media del espectro de infrarrojo comprende valores entre 4000 y 400 cm^{-1} . Para cualquier enlace, la absorción de número de onda es asociada

con la tensión de enlaces que depende de dos factores, la fuerza de enlace y la masa atómica. Lo anterior se puede observar en la Figura 2.8, (Klein 2012).

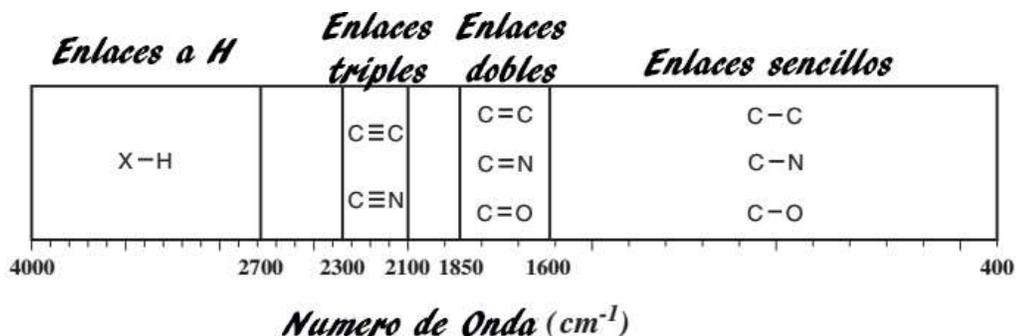


Figura 2.8 Regiones según el tipo de enlace y masa atómica

Klein (2012) señala también que un espectro de IR básicamente se conforma de dos grandes regiones, ver Figura 2.9 Regiones de análisis.

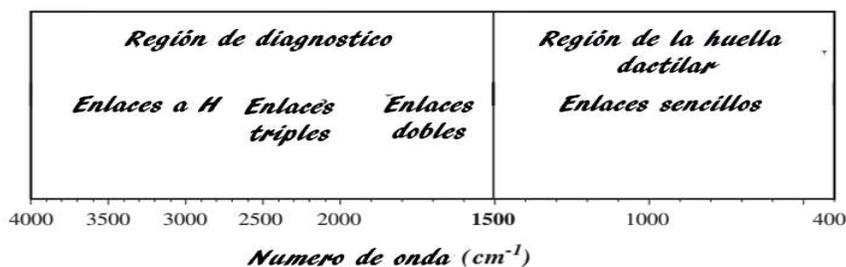


Figura 2.9 Regiones de análisis

En un espectro típico de IR se representa el % T (transmitancia) frente al número de ondas expresado en cm^{-1} ($1/\lambda$ que es proporcional a la frecuencia ν y por tanto a la energía $E = h\nu$) (Silverstain, Webster y Kiemle 2005).

Únicamente las vibraciones que resultan en un cambio rítmico en el momento dipolar de la molécula, son observadas en IR. Las vibraciones simétricas no aparecen en el IR, pero pueden ser observadas por medio de espectroscopia Raman.

2.5.2 Espectroscopia Raman

La espectroscopia de dispersión Raman, es una técnica complementaria a la espectroscopia de absorción infrarroja; la espectroscopia de IR está

gobernada por el mecanismo de absorción, la espectroscopia Raman se basa en la dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática, que por lo general procede de un láser en el rango visible, infrarrojo cercano, o ultravioleta cercano.

El efecto Raman se produce cuando la luz incide sobre una molécula y distorsiona (polariza) la nube de electrones alrededor del núcleo para formar un estado de corto tiempo de vida denominado estado virtual, es decir, el fotón incidente excita uno de los electrones a dicho estado (Dent 2005).

La molécula se excita desde el estado basal a un estado de energía virtual, y se relaja a un estado vibracional excitado, lo que genera la dispersión de Raman Stokes. Si la molécula ya se encontraba en un estado elevado de energía vibracional, la dispersión Raman se llama entonces dispersión Raman anti-Stokes (Figura 2.10)

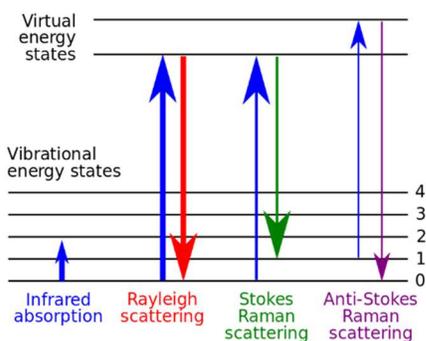


Figura 2.10 Niveles energéticos en la espectroscopia Raman. Imagen tomada de <https://www.geo.arizona.edu/xtal/geos306/geos306-12.htm>

La cantidad del desplazamiento de polarización determinará la intensidad de la dispersión Raman. Cuando un fotón interactúa con una molécula, este puede ser dispersado en las siguientes formas (Figura 2.11):

- Dispersión elástica: el fotón emitido tiene la misma longitud de onda (misma frecuencia y energía) que el fotón incidente.

- Dispersión inelástica: hay un cambio en la frecuencia (energía y longitud de onda) entre el fotón incidente y el emitido.

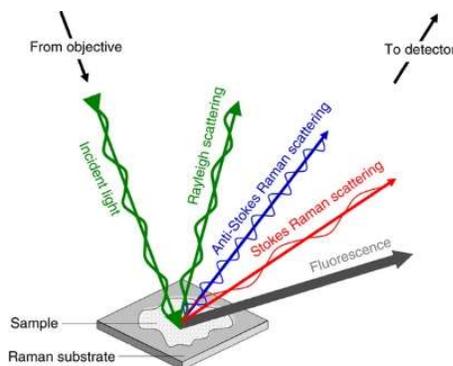


Figura 2.11 *Identificación esquemática de la luz dispersada después de exponer una muestra a la luz monocromática de un láser. Imagen tomada de www.nature.com*

Al graficar la intensidad de la radiación dispersada como función de la diferencia de su frecuencia con la de la radiación incidente obtenemos un espectro de Raman.

La espectroscopía Raman ha jugado un papel importante en el estudio y caracterización de los materiales gráficos, siendo ampliamente utilizada para caracterizar grafito pirolítico, fibras y nanolistones de carbono, fullerenos, nanotubos de carbono, grafeno, etc. Proporciona información sobre el tamaño cristalino, agrupamiento de la fase sp^2 , la presencia de hibridación sp^3 e impurezas químicas, densidad de masa, constantes elásticas, defectos, número de capas de grafeno, diámetro de nanotubos, entre otros (Jorio , y otros 2011).

En la técnica de Raman, se observan el pico D y el G principalmente. El pico G es característico de la red de carbonos con hibridación sp^2 mientras que el pico D es debido a los anillos aromáticos. La intensidad del pico D, generalmente es usada como una medida del grado de desorden y la relación de intensidad D/G indica el grado de oxidación y tamaño de los anillos

agrupados sp^2 en una red de átomos de carbono con hibridación sp^2/sp^2 . (Jijun Zhao 2015).

El GO como un compuesto químico activo, es altamente propenso a la reducción, pero los defectos y desordenes estructurales en el GO son muy difíciles de evitar, lo que se verifica con los espectros Raman reportados para la reducción de GO que muestran picos D prominentes indicando la presencia de estructuras altamente defectuosas. Adicionalmente, la mayoría de los GO reducidos presentan una relación D/G más alta que el GO, diversas investigaciones suelen relacionar este aumento con el incremento de interfase de carbonos sp^2/sp^3 , debido a la reducción. Sin embargo, un argumento contra esta explicación es que la mayoría de las muestras de GO altamente reducidas en donde el contenido de oxígeno es muy bajo (<0.5% en peso) (Wei Gao 2009) siguen teniendo una más alta relación D/G en comparación a la del GO.

2.5.3 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica de gran importancia para la caracterización de materiales que provee información sobre la estructura y arreglo atómico de un espécimen, proporcionando detalles finos sobre la presencia de imperfecciones o defectos, tamaño de partícula y espaciado interatómico.

Cuando un haz de rayos X incide sobre una muestra el arreglo regular de los átomos en las capas cristalinas provoca su dispersión de acuerdo con la ecuación propuesta en la ley de Bragg:

$$\lambda = 2d_{h,k,l} \sin \theta$$

Esta ecuación establece la relación entre la longitud de onda del haz incidente de rayos X y las posiciones angulares de los haces difractados y las distancias entre los planos cristalinos (Cao 2006).

El análisis de XRD del GO muestra un prominente pico alrededor de los 11° , posición que puede ser fácilmente influenciada por los grados de oxidación e hidratación del GO, y por supuesto de la humedad del ambiente durante la medición (Gao 2015). Las distancias reportadas de las capas de GO varía de 5.97 (Szabo, Berkesi y Dekany 2005) a 9.5 Å (Marcano , y otros 2010).

2.5.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes de SEM son generadas por la detección y colección de los electrones secundarios emitidos por los átomos de la muestra cuando estos son excitados por un haz de electrones incidente (Ayrat M. Dimiev 2017).

Los análisis de SEM proporcionan información de topografía (características de la superficie), morfología (forma y tamaño de las partículas), composición (elementos y cantidad relativa de ellos) e información cristalográfica (arreglo de los átomos) (Madhuri Sharon 2015).

El microscopio electrónico de barrido consiste en un cañón de electrones, esquematizado en la Figura 2.12, que los emite y acelera a una energía en el rango de 0.1 - 30 eV. Generalmente se emplea un filamento de tungsteno, el haz de emitido es redireccionado por unas lentes condensadoras dentro de una columna al vacío (10^{-4} Pa) (Goldstain, y otros 2003).

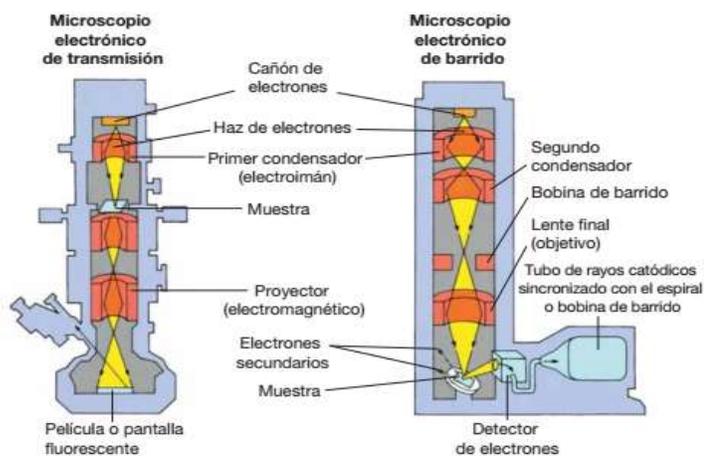


Figura 2.12 *Microscopio electrónico de barrido. Imagen tomada de (Solomon, Berg y Martin 2013).*

Cuando un electrón con una determinada velocidad choca contra una muestra, pueden ocurrir varios sucesos (Málaga 2010), los cuales se observan en la Figura 2.13.

1. El electrón atraviesa la muestra, sin interactuar con sus átomos.
2. El electrón pasa lo bastante cerca del núcleo como para ser atraído por su carga positiva, sufriendo una desviación de su trayectoria inicial. Si el electrón no pierde velocidad (energía), no ocurre nada más. Este tipo de desviación es conocida como dispersión elástica. Si la desviación es mayor de 90° , el electrón vuelve a salir de la muestra por donde entró y, en este caso, son electrones *retrodispersados* que proveen *información topográfica y de composición*. En cuanto a composición son útiles para contrastar regiones del espécimen que difieren ampliamente en número atómico.
3. Otra posibilidad es que el electrón sufra una desviación de su trayectoria y además una pérdida de energía, es decir, que experimente una dispersión inelástica.
4. Otra posibilidad es que el electrón visitante o primario actúe con algún electrón local de los orbitales internos y acabe expulsándolo del átomo. Este electrón expulsado se denomina electrón secundario. Los *electrones secundarios* poseen energías de menos de 50 eV y su uso principal es para el *contraste topográfico*. El electrón primario continúa su camino, pero algo desviado y debilitado por el esfuerzo. Algunos picosegundos después de que el electrón secundario ha dejado una vacante en el átomo (ionización), otro de los electrones locales de algún orbital más externo se lanza a ocupar el lugar del expulsado, más cerca del núcleo. Esta reestructuración deja al átomo con un excedente de energía, que puede solucionar de dos formas distintas:

- a. Para volver al equilibrio, el átomo expulsa un electrón de la capa externa, que es conocido como electrón Auger.
- b. El átomo emite un fotón de rayos X. Éste, finalmente, es la base de la espectrometría por dispersión de energías de rayos X (XEDS).

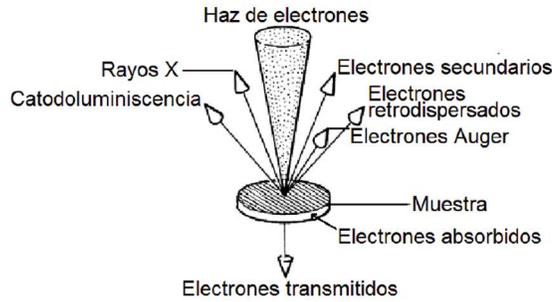


Figura 2.13 Señales generadas por la incidencia de un haz de electrones sobre una muestra.

2.5.5 Curvas potenciodinámicas o de polarización

De acuerdo con Yang, 2008. para determinar el potencial de un metal en el que los reactantes no tiene una actividad de 1, Nernst derivó una ecuación llegando a:

$$E = E_0 + 2.303 \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{a_{oxid}}{a_{red}} \right)$$

Donde E es el potencial, E_0 es el potencial estándar de óxido-reducción, R es la constante de gases, T es la temperatura absoluta, n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, y a_{oxid} y a_{red} son las actividades (concentraciones) de las especies oxidadas y reducidas.

La relación entre el potencial y la corriente para procesos controlados por activación se expresa como:

$$E - E_{corr} = \eta = \pm 2.303 \beta \log \left(\frac{I}{I_{cor}} \right)$$

Donde E es el potencial, η es el sobrepotencial, β es un valor conocido como la constante de Tafel, I es el índice de oxidación o de reducción en términos de la corriente.

Stern y Geary encontraron que la pendiente, de la curva potencial-corriente, cercana al potencial de corrosión es esencialmente lineal; la pendiente a la cual se le llama resistencia a la polarización, R_p , misma que se define como la siguiente relación:

$$R_p = \left(\frac{\Delta V}{\Delta I} \right)_{E_{corr}} = \frac{\eta}{\Delta I}$$

R_p se relaciona a I_{cor} por medio de la siguiente ecuación

$$I_{cor} = \frac{B}{R_p}$$

Donde la constante B es definida en la ecuación:

$$B = \frac{\beta_a \cdot \beta_b}{2.303 (\beta_a + \beta_b)}$$

Donde β_a y β_b son las constantes de tafel anódica y catódica.

Si se combinan las dos ecuaciones anteriores tenemos:

$$I_{cor} = \frac{1}{R_p} \left(\frac{\beta_a \cdot \beta_b}{2.303 (\beta_a + \beta_b)} \right)$$

Si se conocen los valores de β_a y β_b es posible conocer la velocidad de corrosión a partir de R_p (ohms/Cm²).

Tafel estableció que existe una relación lineal entre E y log i si un electrodo es polarizado en potenciales suficientemente grandes tanto en la dirección catódica como en la anódica, ver Figura 2.14.

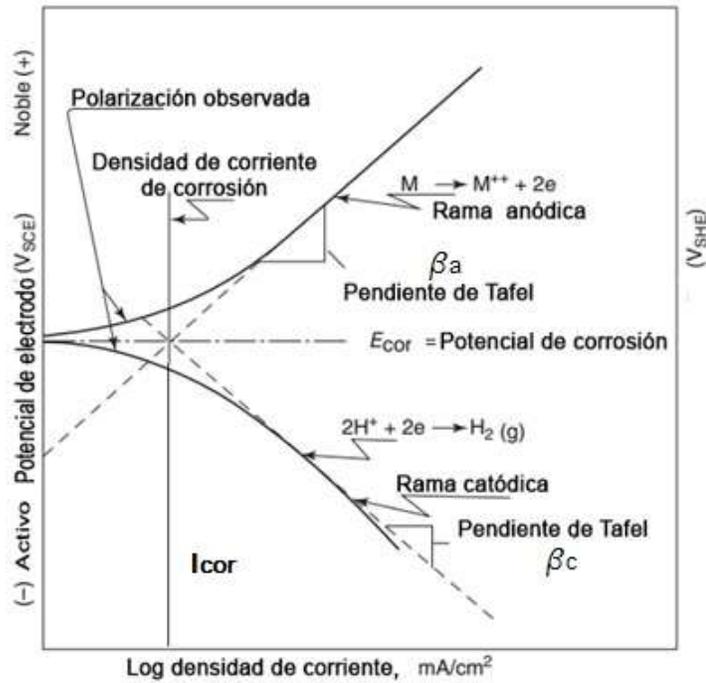


Figura 2.14 Curva de polarización. Evolución de Hidrógeno y reducción de agua en zona catódica. Tomada de (Techniques for corrosion monitoring 2008).

Las regiones en donde tal relación existe se conocen como regiones de Tafel y se expresan matemáticamente por la siguiente ecuación:

$$I = I_{cor} = \left[\exp \left\{ \frac{2.303(E - E_{cor})}{\beta_a} \right\} - \exp \left\{ - \frac{2.303(E - E_{cor})}{\beta_c} \right\} \right]$$

Donde I es la corriente, I_{cor} es la corriente al potencial de corrosión, E es el potencial aplicado, E_{cor} es el potencial de corrosión, β_a y β_c son las constantes de Tafel de las pendientes anódica y catódica. La diferencia entre E y E_{cor} se denomina sobrepotencial η . Para valores grandes de η (entre 100-500 mV) en la dirección anódica, la ecuación anterior se convierte en la ecuación:

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{I}{I_{corr}}$$

Similarmente en la dirección catódica obtenemos:

$$\eta_c = \beta_c \log \frac{I}{I_{corr}}$$

En los casos donde la región de Tafel es observada, I_{corr} puede ser determinada por la extrapolación ya sea anódica, catódica o ambas regiones de Tafel a E_{cor} .

La polarización o movimiento del potencial con respecto a E_{Cor} (potencial de corrosión), se consigue con una fuente de corriente constante o, con un potencióstato, que impone a la probeta del metal estudiado, denominada electrodo de trabajo, el potencial deseado con respecto a un electrodo de referencia por el que no circula corriente. Los experimentos se realizan en una celda electroquímica que utiliza un electrodo auxiliar o contraelectrodo para cerrar el circuito con el electrodo de trabajo y hacer pasar una corriente neta entre los dos. Este electrodo auxiliar es un material inerte (platino o grafito) para no influir en el sistema estudiado. (Fernandez 1989).

Una curva de polarización es la representación gráfica del potencial (E) contra el logaritmo de la densidad de la corriente (i) también definida como A/m^2 . El método empleado para calcular la velocidad de corrosión en esta técnica es la extrapolación de Tafel (Uruchurtu y Ramirez 2011). Ver *Figura 2.15*.

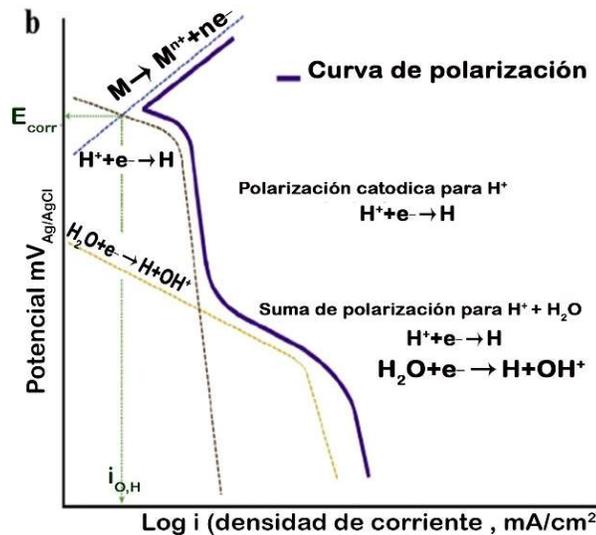


Figura 2.15 Extrapolación de pendientes de Tafel en curvas de polarización (Nam, et al. 2014)

2.5.6 Impedancia electroquímica

La técnica donde se representa la impedancia de una celda o electrodo Vs. la frecuencia se llama espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). (Bard y R.Faulkner 2001).

Para comprender de una forma más completa esta técnica se abordan varias definiciones y conceptos que de forma inicial parecen ser independientes.

Ley de Faraday y tipos de corrientes electricas.

De acuerdo con Oldham, et al., (2013) la ley de Faraday establece *la cantidad (número de moles) de cualquier sustancia producida o consumida en una reacción de electrodo es proporcional a la cantidad de carga movida.*

Asimismo, una corriente eléctrica puede a veces fluir transitoriamente a través de la celda sin ir acompañada de una reacción química, como consecuencia de propiedades capacitivas de los electrodos; tales corrientes son descritas como no faradaicas. A diferencia de las corrientes que obedecen la ley de Faraday que se conocen como faradaicas. (Oldham, Myland y Bond 2013)

Transferencia de electrones y transferencia de carga

Como en cualquier proceso químico, es necesario considerar tanto la termodinámica como la cinética de los procesos de transferencia de electrones. (Southampton Electrochemistry Group 2001).

R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga, para las reacciones electroquímicas. Esta resistencia se refiere a una barrera a través de la cual el electrón debe pasar a través de la superficie del electrodo hacia las especies adsorbidas o de las especies adsorbidas hacia el electrodo. (Xiao-Zi, y otros 2010).

Transporte de carga y de masa.

En la mayoría de las celdas electroquímicas los reactantes deben viajar para alcanzar el electrodo y/o los productos deben ser transportados desde el electrodo. Por lo anterior se hace necesario ver en detalle las varias formas en que el transporte ocurre y que leyes obedece. Es el transporte de solutos moleculares o iónicos en líquidos, principalmente en soluciones acuosas, el principal interés. A este transporte también se le denomina transporte de masa. (Oldham, Myland y Bond 2013). En general, en los sistemas electroquímicos, es necesario considerar tres tipos de transporte de masa, denominados:

Difusión

La difusión es el movimiento de especies bajo un gradiente de concentración. La (EIS) puede dar información precisa, una cinética libre de errores e información de los mecanismos. Es una útil herramienta para el estudio de corrosión, semiconductores, baterías, galvanoplastia y en la síntesis electro-orgánica. (Princeton Applied Research s.f.).

Migración

Las especies con carga eléctrica son transportadas a través de un campo eléctrico, el cual se forma al imponer una diferencia de potencial.

Convección

El transporte de materia se realiza por medios físicos, al agitar una disolución, al girar o vibrar el electrodo de trabajo, etc.

Los términos resistencia e impedancia indican una oposición al flujo de electrones o corriente. En circuitos de corriente continua de (dc), sólo los resistores producen este efecto. Sin embargo, adicionalmente a los resistores en circuitos de corriente alterna (ac) otros dos elementos, capacitores e inductores, impiden el flujo de electrones. La impedancia puede expresarse como número complejo, donde la resistencia es el componente real y la

capacitancia e inductancia combinadas son el componente imaginario $E=IR$.
Ibid.

Un resistor es lo único que impide el flujo de electrones en dc. En ac, donde la frecuencia no es cero, la ec. análoga es:

$$E=IZ$$

Z, es definida como impedancia, Unidades: Ω .

Los capacitores y los inductores afectan no solo la magnitud de una ac, sino también su tiempo o fase.

Cuando la mayoría de la oposición al flujo de corriente proviene de su reactancia inductiva, se dice que el circuito es altamente inductivo y la corriente desfasa el voltaje aplicado en el ángulo de fase. Entre más inductivo es un circuito, la diferencia de fase de ángulo se aproxima a 90 grados.

Definiciones de elementos de un circuito

Tomadas del sitio web (Bourne 2016).

Resistencia. Símbolo: R; Unidades: Ω (ohms); Representación gráfica: 

La resistencia se debe a un *resistor*, que es cualquier parte de un circuito que obstruye el flujo de corriente.

Según (Pérez 2004)

$$E = E_0 e^{(j\omega t)}$$

$$I = I_0 e^{j\omega t}$$

Capacitancia Símbolo: C; Unidades: F (farads); Representación gráfica: 

Es la razón entre la carga en una placa de un *capacitor* y la diferencia de tensión entre las dos placas. (Alexander y Sadiku 2013).

Inductancia Símbolo: L Unidades: H (henrys); Representación gráfica: 

Es la propiedad por la cual un *inductor* presenta oposición al cambio de la corriente que fluye por él. (Alexander y Sadiku 2013).

De forma complementaria se presenta la relación de frecuencia contra ángulo de fase en la gráfica que aparece en la siguiente Figura 2.16

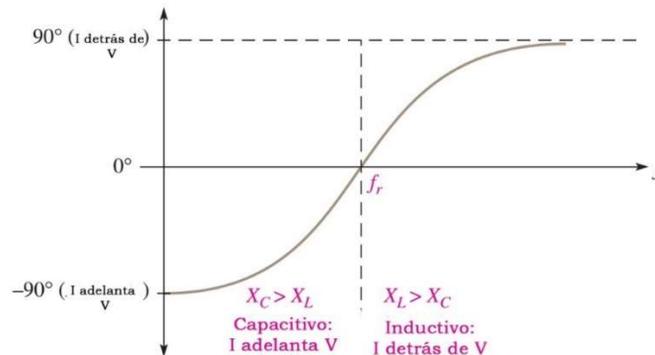


Figura 2.16 *Ángulo de fase como función de la frecuencia*

Conductancia

Una cantidad útil en el análisis de circuito es el recíproco de la resistencia R , conocido como conductancia y denotado por G . (Alexander y Sadiku 2013)

Admitancia

Se representa con Y , es el inverso de la impedancia, medido en siemens (S) (Alexander y Sadiku 2013).

Reactancia

Símbolo: X . Es la resistencia efectiva de cualquier parte del circuito, esta puede ser de un inductor o un capacitor.

El voltaje en circuitos ac:

- A través de un resistor, está en fase con la corriente
- A través de un capacitor, retrasa la corriente por 90°
- A través de una inductancia adelanta la corriente por 90°

Para el voltaje: $V = IX$, el voltaje a través de un resistor con resistencia R es $V_R = IR$, el voltaje a través de un capacitor con reactancia X_C , es $V_C = IX_C$ (voltaje y corriente son valores “eficaces”) y el voltaje a través de un inductor con reactancia X_L (también voltaje y corriente son valores “eficaces”) es $V_L = IX_L$.

El voltaje total a través de todos los tres elementos (resistores, capacitores e inductores) se escribe como: V_{RLC} , para encontrar este voltaje total no se puede simplemente sumar los voltajes V_R , V_L , y V_C porque V_L , y V_C son considerados cantidades imaginarias, tenemos que: $V_{RLC} = IZ$, así,

$$Z = R + j(X_L + X_C)$$

Y la magnitud o valor absoluto de Z está dada por:

$$|Z| = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2}$$

El ángulo θ representa el ángulo de fase entre la corriente y el voltaje

$$\tan\theta = \frac{X_L - X_C}{R}$$

Fasor

Un fasor es un vector rotatorio del cual su proyección en el eje vertical puede ser usado para representar cantidades sinusoidalmente variables representado en la Figura 2.17. Es un número complejo que representa la amplitud y la fase de una senoide. (Robbins y Miller 2013) y (Alexander y Sadiku 2013).

Encontramos que $e = E_{max} \sin \omega t$ $e = E_{max} \sin(2\pi f)t$

Donde e es el voltaje instantáneo; E_{max} es el voltaje máximo; ωt es el ángulo a través del cual se gira desde el eje neutral (frecuencia angular). f es la frecuencia. (Reeves y Heathcote 2003).

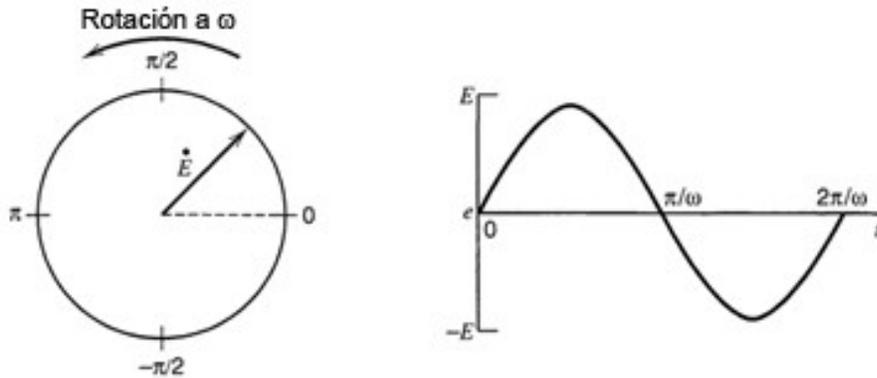


Figura 2.17 Representación de un fasor

Con frecuencia se desea considerar la relación entre dos señales de procesos sinusoidales relacionados, tales como la corriente y el voltaje rotando a la misma frecuencia. En la *Figura 2.18* se muestra que generalmente que I y E no se encuentran en fase, entonces sus señales quedan separadas por un ángulo de fase. Una de las señales, la del voltaje, es generalmente tomada como señal de referencia y el ángulo de fase es medido en referencia a la misma.

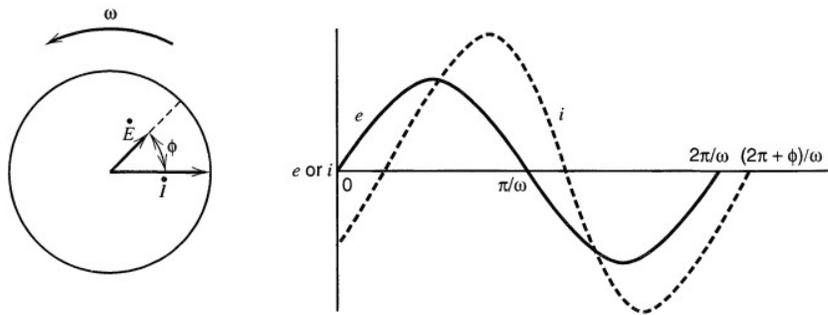


Figura 2.18 Ángulo de fase

Si se considera una resistencia pura R a través de la cual una señal senoidal de voltaje, $e = E_{max} \sin \omega t$, es aplicada. Y que la ley de Ohm sostiene que la corriente es $i = \frac{E}{R} \sin \omega t$, que puede ser expresada de la forma $I = \frac{E}{R}$, tenemos el ángulo de fase es cero y esto se observa en la *Figura 2.19*

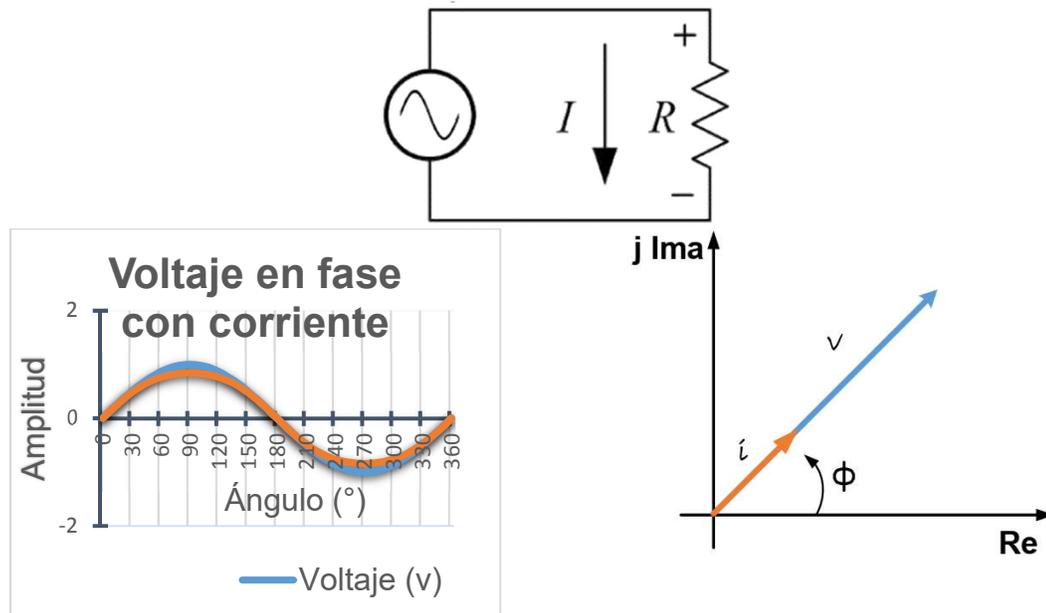


Figura 2.19 Voltaje en fase con corriente

$$i = \frac{v}{R} = \frac{v_0 e^{j(\omega t)}}{R}$$

$$R = \frac{v}{i} = \frac{v_0 e^{j(\omega t)}}{\left(\frac{v_0}{R}\right) e^{j(\omega t)}} = \frac{v_0 e^{j(\omega t)}}{\frac{1}{R} e^{j(\omega t)}} = \frac{v_0 e^{j(\omega t)} R}{v_0 e^{j(\omega t)}} = R$$

$$R = R$$

$$R = R \angle 0^\circ$$

Supongamos que sustituimos el resistor por una capacitancia pura, la relación fundamental $q = Ce$ o $i = C \frac{de}{dt}$, entonces

$$i = \omega CE \cos \omega t$$

$$i = \frac{E}{X_C} \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right)$$

Donde X_C es la reactancia capacitiva $1/\omega C$.

El ángulo fase es 90° y la corriente adelanta al voltaje cómo se muestra en la Figura 2.20. Ver anexo.

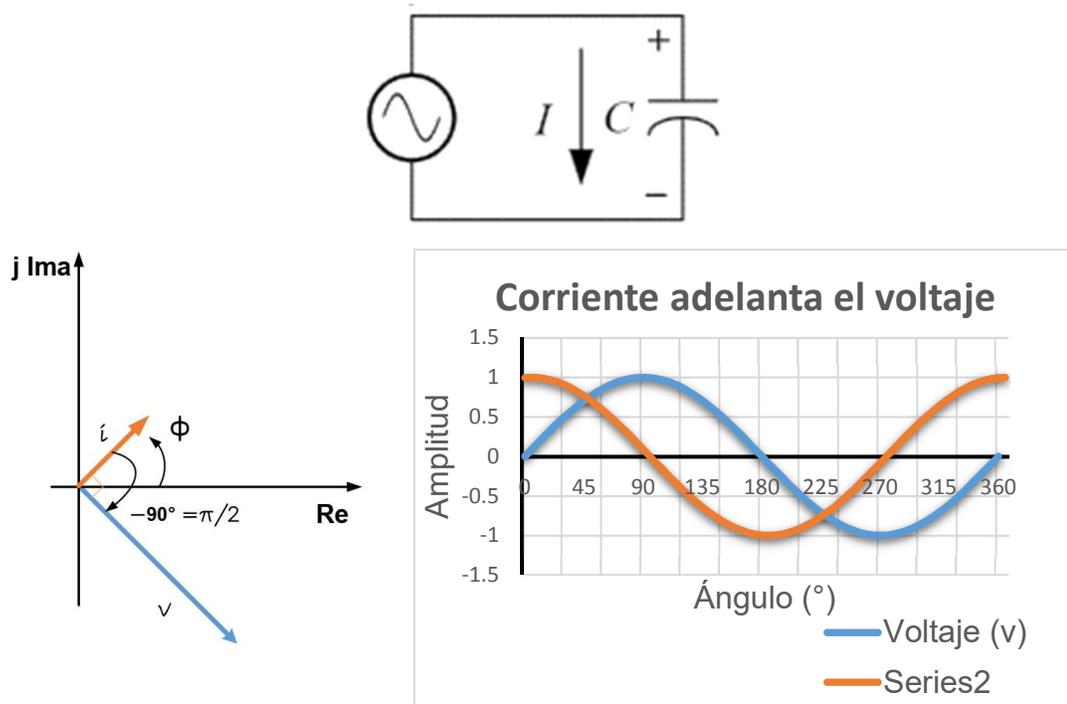


Figura 2.20 Corriente adelanta al voltaje

Fasor i-v, características de un capacitor

$$X_C = \frac{v}{I_C} = \frac{v_0 e^{j(\omega t)}}{j\omega C v_0 e^{j(\omega t)}} = \frac{1}{j\omega C} = -j \frac{1}{\omega C}$$

$$X_C = -j \frac{1}{\omega C}$$

$$X_C = \frac{1}{\omega C} \angle -90^\circ$$

Las señales de voltaje y corriente se representan por números complejos asignando la parte imaginaria a el eje de las ordenadas y la parte real al eje de las abscisas.

En análisis de circuitos es una ventaja colocar la corriente en el eje de las abscisas. En relación con lo anterior se puede considerar que

$$E = -jX_C I$$

Para X_C , aunque es una resistencia, a diferencia de R, su magnitud cae o disminuye cuando incrementa la frecuencia.

Para un inductor se tiene el comportamiento representado en la *Figura 4.21*.

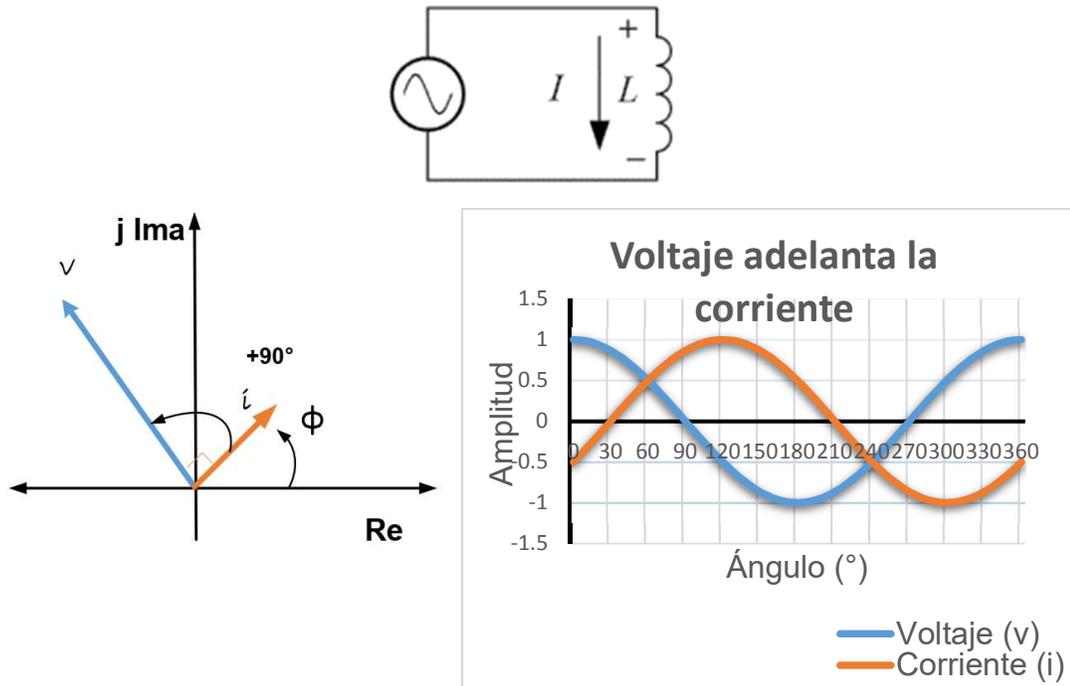


Figura 2.21 Voltaje adelanta a la corriente

$$X_L = \frac{v}{I_L} = \frac{v_0 e^{j(\omega t)}}{\frac{v_0}{j\omega L} e^{j(\omega t)}} = \frac{v_0 e^{j(\omega t)} j\omega L}{v_0 e^{j(\omega t)}} = j\omega L$$

$$X_L = j\omega L$$

$$X_L = \omega L \angle 90^\circ$$

Circuito en serie

Ahora consideremos una resistencia y una capacitancia puras en circuito en serie. Si un voltaje es aplicado a través de ellas, en todos los instantes debe ser igual la suma de caídas de voltajes individuales a través de la resistencia y del capacitor, entonces

$$E = E_R + E_C$$

$$E = I(R - jX_C)$$

$$E = IZ$$

El ángulo de fase expresa el balance entre los componentes capacitivos y resistivos de un circuito en serie.

La impedancia es un tipo de resistencia generalizada. El ángulo de fase expresa el balance entre la capacitancia y la resistencia de los componentes en el circuito en serie.

Diagrama de Bode y de digrama de Nyquist

En un diagrama de Bode el $\log |Z|$ y φ como se muestra en la Figura 2.22, ambos se grafican contra el $\log \omega$. Una forma alternativa de representación es el diagrama de Nyquist el cual despliega Z_{im} y Z_{Re} de acuerdo con la figura (Bard y R.Faulkner 2001).

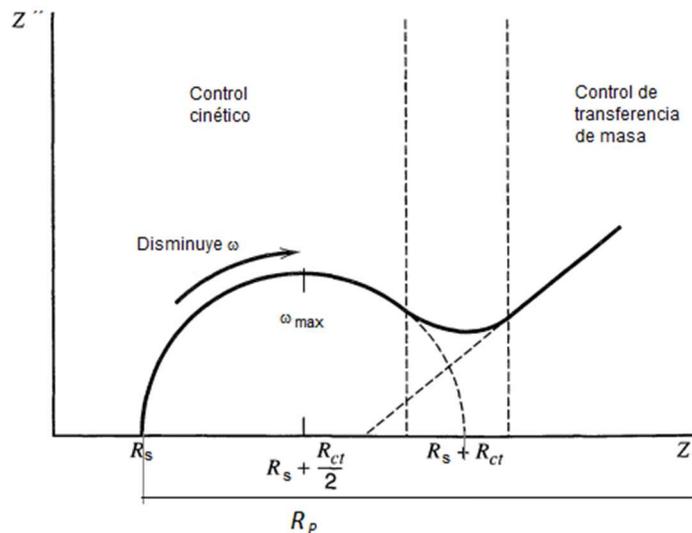


Figura 2.22 Diagrama de Nyquist de un sistema electroquímico simple (Bard y R.Faulkner 2001).

Mediante el diagrama de Nyquist, el valor de la resistencia a la solución (R_s) puede ser estimado como el límite a alta frecuencia de Z' . La suma de la

resistencia a la polarización R_p o a la transferencia de carga R_{ct} , y R_s , es igual al límite de Z' a bajas frecuencias. Como se muestra en la figura Figura 2.22, la frecuencia correspondiente al máximo del semicírculo, ω ($\theta=\max$), puede ser usada para calcular la capacitancia si R_p es conocida. A bajas frecuencias, la impedancia es puramente resistiva, debido a que la reactancia del capacitor es muy grande (Genescá 2002). La ecuación para el cálculo de la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) se describe a continuación (Cottis y Turgoose 1983)

$$\omega_{max} = 2\pi f_{max} = \frac{1}{R_p C_{dl}}$$

Diagrama de Bode

El diagrama de Bode permite examinar la impedancia absoluta $|Z|$ calculada por la ecuación:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$$

y el ángulo de fase θ de la impedancia, como función de la frecuencia. (Princeton Applied Research s.f.).

$$\tan \theta = Z'' / Z'$$

La curva de $\log |Z|$ vs. $\log \omega$, permite determinar los valores de R_p y R_s . A altas frecuencias, la resistencia óhmica domina la impedancia y $\log R_s$ puede ser leída de la meseta horizontal a altas frecuencias. A bajas frecuencias, la resistencia a la polarización también contribuye y $\log (R_s + R_p)$ puede ser leída de la meseta horizontal a bajas frecuencias. A frecuencias intermedias, esta curva puede ser una línea recta con pendiente de -1; extrapolando esta línea al eje de $\log |Z|$, a $\omega = 1$ ($\log \omega = 0$, $f = 0.16$ Hz) se puede obtener el valor de C_{DL} de la relación:

$$|Z| = 1/C_{DL}, \text{ donde } \omega = 2\pi f = \frac{d\theta}{dt}$$

La gráfica de ángulo de fase θ vs. $\log \omega$, representada en la Figura 2.23, presenta el pico de la frecuencia, en radianes, en donde la fase es máxima ω ($\theta=\max$). La capacitancia de la doble, C_{DL} , puede ser calculada de la ecuación:

$$\omega_{\theta_{max}} = \sqrt{(1/C_{DL}R_p)(1 + R_p/R_{\Omega})}$$

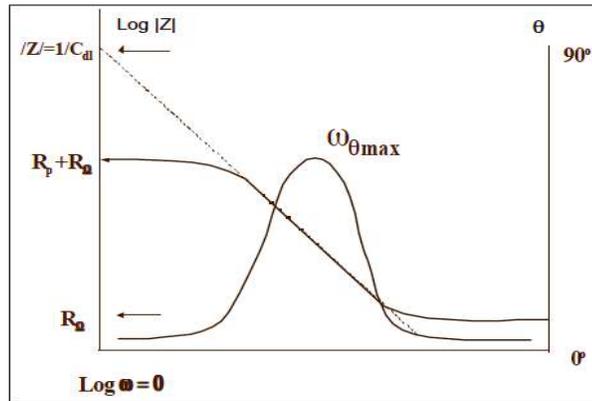


Figura 2.23 Diagrama de Bode de un sistema electroquímico simple. Tomada de www.princetonappliedresearch.com.

Los diagramas de bode para RC en serie se muestran en la Figura 2.24.

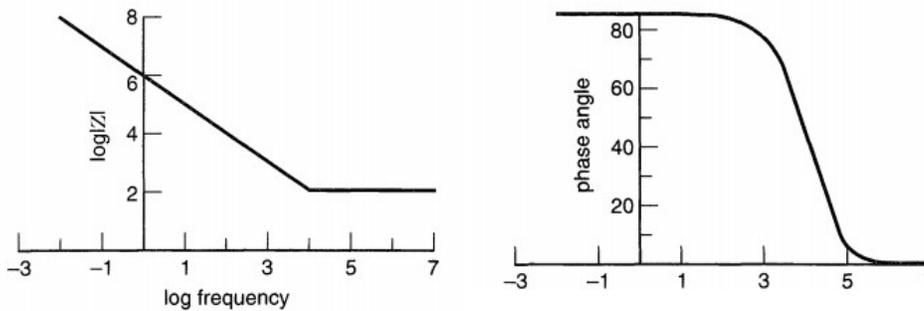


Figura 2.24 Diagrama de Bode en serie

Los diagramas de bode para RC de un circuito en paralelo se muestran a continuación, en la Figura 2.25

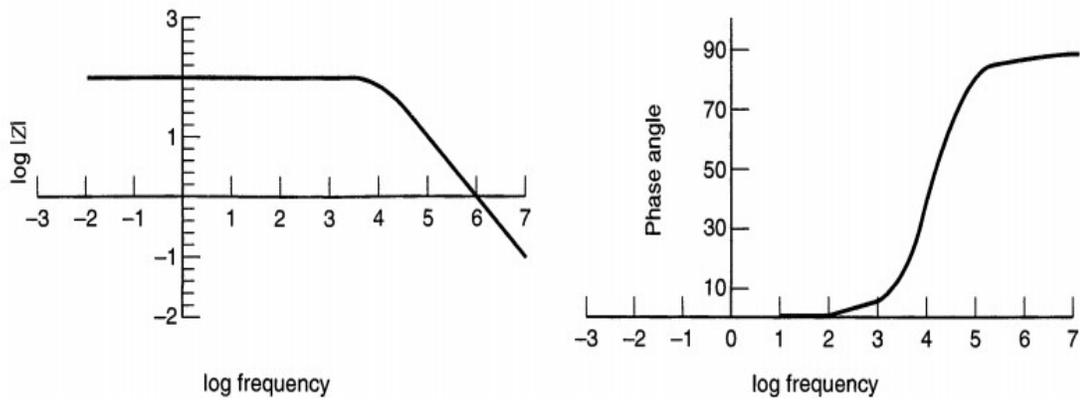


Figura 2.25 Diagramas de bode en paralelo

La impedancia faradaica puede considerarse como una combinación de una resistencia R_{serie} y una capacitancia C_s . Igualmente puede interpretarse como una resistencia R_{ct} (Figura 2.26)

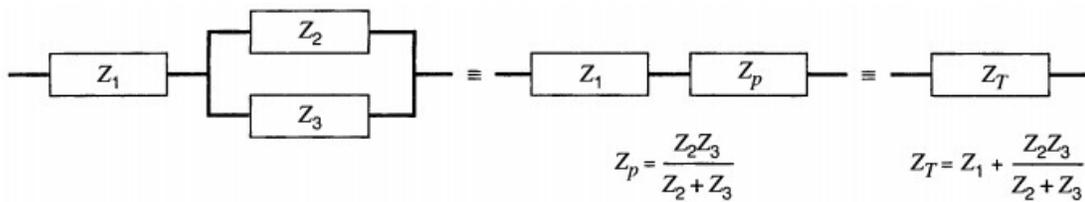


Figura 2.26 Representación de combinación de resistencias

3 CAPÍTULO III. Metodología Experimental

3.1 Metodología general

La metodología de este trabajo se puede considerar de forma global cómo lo muestra la secuencia de pasos de la Figura 3.1.

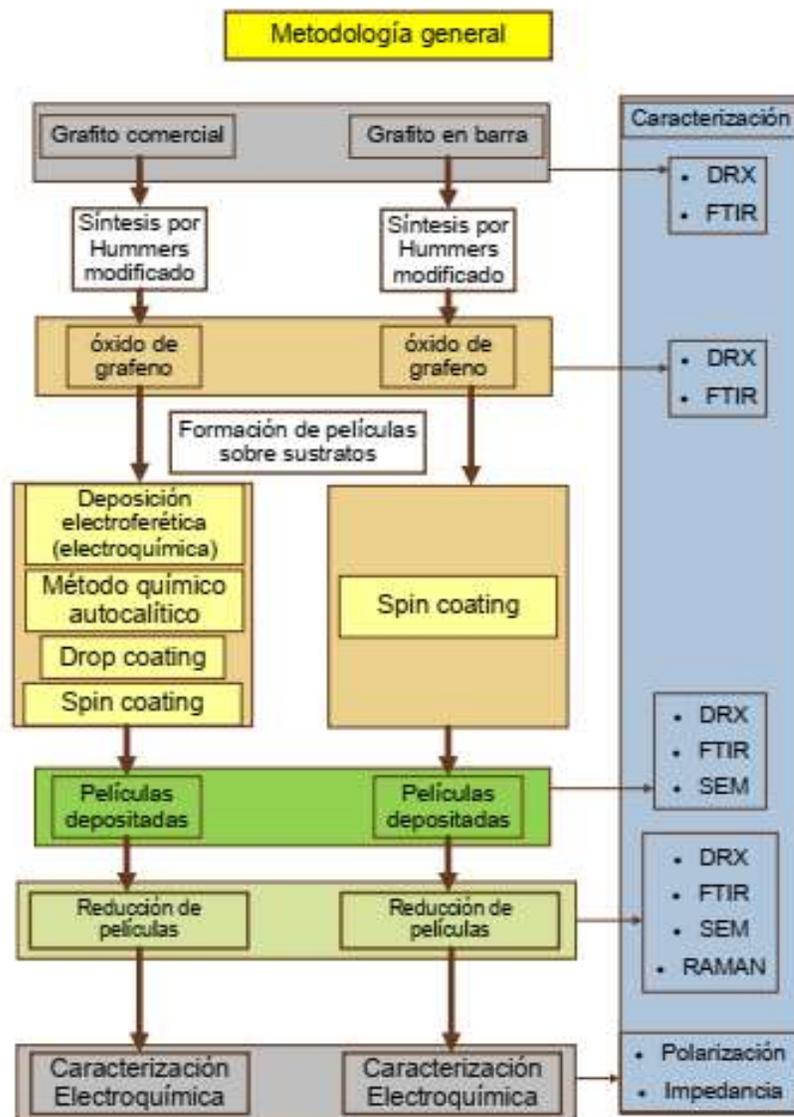


Figura 3.1 Diagrama general de metodología empleada

3.2 Caracterización del grafito

Se realizó la caracterización del grafito para tener un comparativo de los resultados de estas materias primas.

3.3 Síntesis de Óxido de grafeno

En marzo de 1958 WILLIAM S. Hummers, Jr. y Richard E. Offeman publicaron un método (preparation of graphitic oxides) para obtener óxido de grafeno. Este método consiste en colocar en agitación grafito con nitrato de sodio en una solución de ácido sulfúrico concentrado al que posteriormente se le agrega permanganato de potasio, estos pasos se realizan con control de temperatura. Después se adiciona agua y la reacción alcanza los 98 °C. Se añade, asimismo, peróxido de hidrogeno al 3 %. Se filtra el material y se diluye en agua hasta un 0.5% de sólidos. El material se seca por centrifugado y deshidratación.

Los principales pasos de la síntesis se pueden observar en la Figura 3.2.

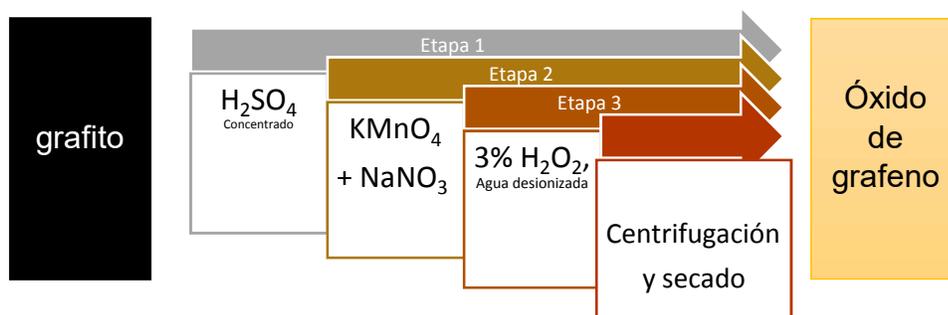


Figura 3.2 Método de Síntesis de GO por el Método de Hummers

Para sintetizar GO, en este proyecto de investigación se utilizó una modificación al método de Hummers.

La Figura 3.3 muestra las etapas de síntesis de GO con el método mencionado por Manero, 2011 que consiste en los siguientes pasos:

1. Se coloca grafito con NaNO₃, H₂SO₄, y se agrega KMnO₄ gradualmente.

2. Se mantiene control de temperatura hasta 20°C o menos, durante media hora. Posteriormente se aumenta a 35°C durante dos horas.
3. Se agrega agua desionizada congelada.
4. Se adiciona H₂O₂ al 30%
5. Se añade ácido clorhídrico al 10% para eliminar trazas metálicas
6. Se realizan centrifugados para “lavar” el material y aumentar su pH
7. Se filtra y se seca el material.

Básicamente el método consiste en modificar cantidades de reactivos y en algunos casos sus concentraciones, por ejemplo, el peróxido de hidrogeno se usa en solución al 30%. Adicionalmente, se incluye la utilización de equipo de ultrasonido.

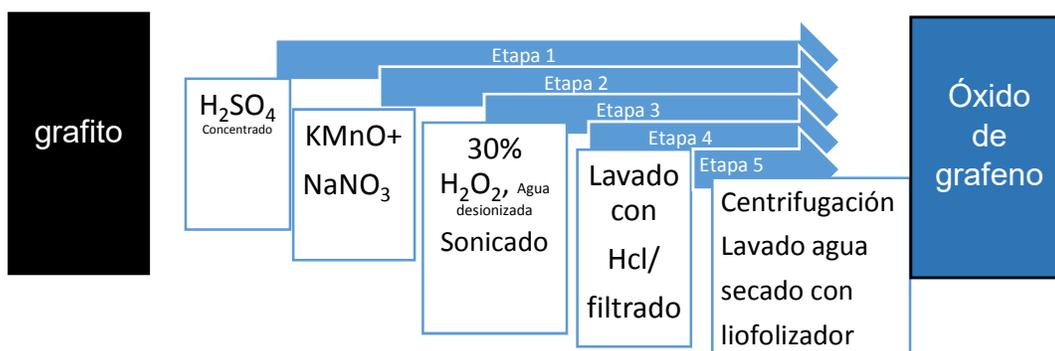


Figura 3.3 *Método de Síntesis de GO por el Método de Hummers Modificado*

Los reactivos requeridos son:

- 30 g de grafito molido mecánicamente de una barra de grafito
- 2.5 g de NaNO₃
- 115 de H₂SO₄ al 98%
- 15 g de KMnO₄
- 225 ml de H₂O
- 700 ml hielo de agua desionizada
- 12.5 ml de H₂O₂ al 30%

Las condiciones de secado utilizadas en el liofilizador fueron: vacío de 0.233 mbar y -46° C.

Preparación de solución de grafeno.

Una vez obtenido el material seco, es decir, GO, se prepararon dos soluciones, una de concentración de 1 mg/ml de GO según la electrodeposición realizada por Weichun Ye (2013). También se preparó una solución de 10 mg/ml según lo reportado por Afshin Pendashteh (2013).

3.4 Preparación de probetas de cobre y aluminio.

Preparación de probetas de cobre.

Se utilizaron probetas de lámina de cobre de espesor de 0.9 mm de un área de 1.5 cm x 1.5 cm recubiertas en uno de sus lados con pintura epóxica.

Preparación de probetas de Aluminio.

Se utilizaron probetas de lámina de aluminio de espesor de mm de un área de 1.5 cm x 1.5 cm recubiertas en uno de sus lados con pintura epóxica.

Se emplearon tres métodos de limpieza:

- 1) limpieza de superficie de cobre únicamente con acetona.
- 2) Rayado con lija 600 de SiC.
- 3) Probetas electropulidas según norma ASTM E 1558-99.

3.5 Formación de películas de GO

3.5.1 Deposición por electroforesis.

Según Chavez-Valdez, et al. (2013) numerosas investigaciones se han realizado en torno a la deposición de películas de GO y su reducción; una de ellas es el método de deposición electroforética (EPD) que consiste en la aplicación de un potencial eléctrico a electrodos inmersos en una dispersión de nanopartículas según se presenta en la Figura 3.4.

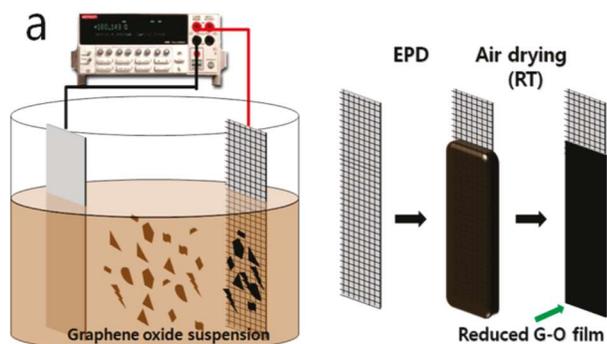


Figura 3.4 Esquema de arreglo celda para depositar por electroforesis (Wang, y otros 2015)

Se preparó un electrolito en una proporción uno a uno a partir de las siguientes soluciones de acuerdo con (Wang, y otros 2015):

Tabla 3.1 concentración de Na_2SO_4

GO	Na_2SO_4
1 mg/ml	0.5 M
10 mg/ml	0.5 M

3.5.2 Método químico autocatalítico

Es el proceso en el que un compuesto químico es capaz de catalizar su propia formación (Plasson, Jullien y Bersini 2011)

3.5.3 Drop coating

Drop coating es la aplicación de una cubierta delgada a una muestra depositando gotas consecutivas de una solución en su superficie, y permitiendo que el disolvente se evapore. (Royal Society of Chemistry 2017).

Para este trabajo se utilizaron las concentraciones de GO de la tabla 3.2

3.5.4 Spin coating

Las imágenes de la *Figura 3.5* muestran el equipo en donde se realizaron depósitos de GO por el método de spin coating con 3000 rpm, 30 seg, depositando 2 μ l en cada probeta metálica.



Figura 3.5 Imágenes de depósito por spin coating

3.5.5 Concentraciones de GO para depositar películas

Las concentraciones utilizadas en para los depósitos se muestran en la tabla 3.1

Tabla 3.2 Concentraciones de GO

Concentración mg/ml de GO
0.12 mg/ml
1 mg/ml
10 mg/ml
100 mg/ml

3.6 Métodos de reducción

Método de químico autocatalítico

El método químico consiste en reducir el GO previamente depositado en el sustrato. La reducción se lleva a cabo en temperatura de 70 °C durante tiempo de 1 y 2 horas bajo una atmosfera inerte.

Reducción química

Reducción con $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (hipofosfito de sodio), NaBH_4 (hidroboruro de sodio) a 70, 80 y 90° C durante 1 hora en ausencia de oxígeno.

La reducción se llevó a cabo de forma auto catalítica, sumergiendo la probeta en la solución, en las condiciones señaladas.

Reducción química con hidracina al 8% vol/vol

La reducción con hidracina se realizó mezclando una solución al 8% de hidracina monohidrato con una solución de GO en una proporción 1:5 en volumen. (Sung Ahn 2015).

La reducción con hidracina se realizó mezclando una solución al 8% de hidracina monohidrato con una solución de GO al 0.012 % en una proporción 1:5 en volumen. (Sung Ahn 2015)..

3.7 Equipos para caracterización

3.7.1 Caracterización con SEM

El análisis de muestras se llevó a cabo en los equipos de microscopía electrónica de barrido:

- Leo VP 1450 de presión, CIICAP-UAEM
- HR SEM- AURIGA, CINVESTAV-IPN
- JSM 5200 CX, IF-UNAM

3.7.2 Caracterización FTIR

Se utilizó un interferómetro en el CIICAP-UAEM. Marca Bruker modelo Alpha con un rango espectral de 375 – 7500 cm^{-1} .

3.7.3 Caracterización con XRD

La caracterización de los materiales sintetizados, así como los sustratos y las películas de GO se llevaron a cabo con la técnica de dispersión de rayos x se realizó con un equipo Bruker D2 phaser con tubo emisor de Cu de longitud de onda $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$.

3.7.4 Caracterización con Raman

Para la caracterización de Raman se utilizó el equipo del instituto de materiales de la UNAM: Raman-Luminicent microscope, Rammics M532 and Olympus CX-41 microscope.

Resolución espacial $1 \mu\text{m}$, eficiencia 7000 cuentas/s/mW

Longitud de onda del láser, 532 nm (potencia 20-30 mW)

Resolución espectral 5-8 cm^{-1}

3.8 Técnicas Electroquímicas

Se realizaron curvas de polarización se realizaron en NaCl al 3% a una velocidad de 1.6 mV/s.

Se utilizó la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica con los siguientes parámetros: Frecuencia 0.1- 10000 Hz, velocidad de barrido 10 mV

4 Capítulo IV. Resultados y discusión

4.1 Caracterización de grafito con XRD

El grafito cuando es analizado en un equipo de difracción de rayos X (XRD) generalmente presenta una señal muy definida en el ángulo 26.60 para el plano cristalográfico (002), sin embargo, es importante mencionar que existen muchas señales de los ordenamientos de fases gráficas más comunes, La Figura 4.1 Caracterización de grafito de barra con equipo de XRD. muestra el difragtograma donde se observa el pico de Bragg correspondiente al grafito de barra, igualmente se presenta la señal del grafito en el ángulo 26.31°. También se puede ver una señal en 42.20° que es posible atribuir al plano (100), asimismo hay un pico en 44.20° del plano (101). En el ángulo 54.06° encontramos el plano (004). Lo anterior fue contrastado con los datos reportados por (Mathur, Singh and Pande 2017)

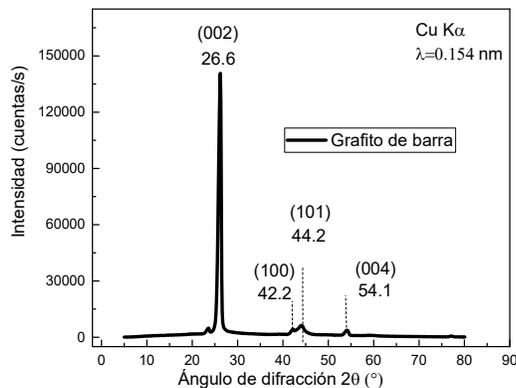


Figura 4.1 Caracterización de grafito de barra con equipo de XRD.

4.2 Caracterización de GO con FTIR

En la Figura 4.2 muestra el espectro de FTIR para el grafito empleado en la síntesis en donde se observan picos característicos del GO que son comparables con la referencia que proporciona Partha Khanra, 2014.

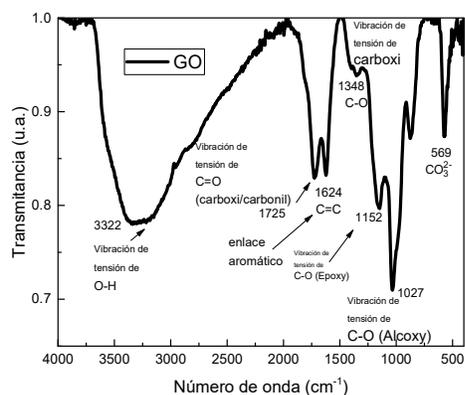


Figura 4.2 Espectro de FTIR de GO de barra

Teniendo una vibración de tensión en 3322 cm⁻¹, una vibración C=O en 1725 cm⁻¹; en 1624 cm⁻¹ se observa un enlace aromático carbono-carbono mientras que, en 1348, 1152 y 1027cm⁻¹ se identifican bandas de vibración debidas a los enlaces C-O de grupos carboxi, epoxy y alcoxi respectivamente.

4.3 Caracterización de GO con XRD

La identificación con la técnica de difracción de rayos X para el GO, es rápida y de acuerdo con Gao, 2015, es posible identificar el grafeno oxidado en el ángulo de difracción de 11°, sin embargo, la posición puede ser fácilmente influenciada por la oxidación y el grado de hidratación de la muestra de GO y por supuesto la humedad ambiental durante la medición. El mismo autor menciona que el rango entre el cual es posible encontrar el GO se ubica entre 5.97°-9.5°.

Según la ley de Bragg $n\lambda = 2d \sin \theta$, de acuerdo con Prithu Mukhopadhyay, 2013; en dicha ecuación d es el espacio (distancia) entre los planos paralelos de la red cristalina en el cristal; θ es el ángulo entre los planos de la red cristalina y el haz de rayos x incidente; n es el orden de reflexión, el cual es un entero (1,2,3...). Normalmente para los rayos x, n es establecido al valor de 1 ya que las reflexiones de primer orden son usualmente las más fuertes.

Para conocer la distancia interplanar, si despejamos d tenemos, $d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$, en el caso del grafito de barra previamente mencionado el valor del ángulo de 2θ de Bragg es 26.31° , por lo tanto, tenemos que la distancia entre los planos del grafito de barra es, $d = 0.34$ nm.

En el difractograma aparecen los picos característicos del GO, lo que indica que el material de grafito se oxidó, generando una separación de las capas de carbono. En la Figura 4.3 se presenta el espectro obtenido en el que podemos observar un pico en el ángulo 10.25° el cual se atribuye al plano (111). Si calculamos para el GO la distancia, $d = 0.85$ nm se comprueba que dicha distancia aumento significativamente. Es importante calcular el tamaño de los cristales.

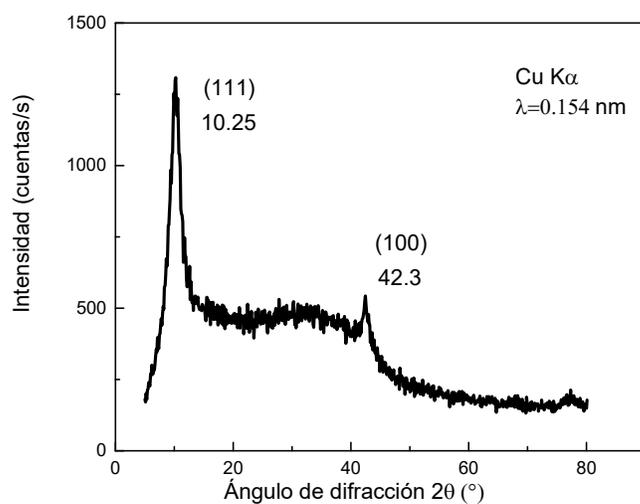


Figura 4.3 Caracterización de GO por XRD

4.4 Caracterización de cobre con XRD.

A continuación, se muestra la Figura 4.4 donde aparece el sustrato de cobre sin depósito y sus señales típicas en dispersión de rayos x. Las señales de cobre se contrastaron con lo que menciona Sheng-Yun Huang, 2015. El grupo de picos señalan, el plano (111) en el ángulo 43.20° , el plano (200) que se

encuentra en 50.56° , el siguiente plano (220) observado se encuentra en 74.14° , finalmente el plano (311) se localiza en 89.94° .

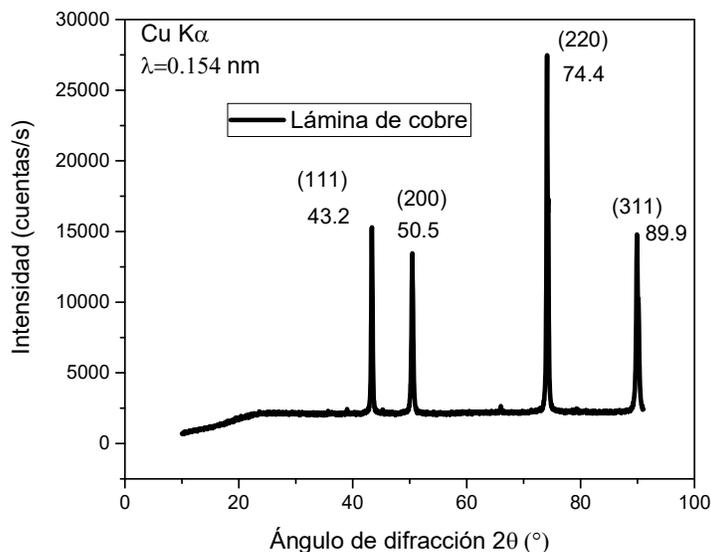


Figura 4.4 Caracterización de cobre por XRD

Los primeros tres picos de los planos (111), (200) y (220) también generan señales en los mismos ángulos, en el caso de nanopartículas de cobre (T. Theivasanthi s.f.).

4.5 Deposición por método de deposición electroforética

4.5.1 Deposición electroforética GO 1 mg/ml sobre cobre

Mediante el método de deposición electroforética se buscó depositar películas de GO en un sustrato de cobre con electrolito de NaCl y una solución de GO con una concentración de 1 mg/ml. Para este caso, la cantidad de carbono presente en el sustrato se incrementó de manera significativa en relación con los métodos de depósito descritos anteriormente, sin embargo, no se obtuvieron datos de las posibles distintas formas gráficas o no gráficas presentes.

Las morfologías de los depósitos realizados se presentan en la *Figura 4.5*, en las imágenes se observar aglomerados que se encuentran en una forma no ordenada ni homogénea.

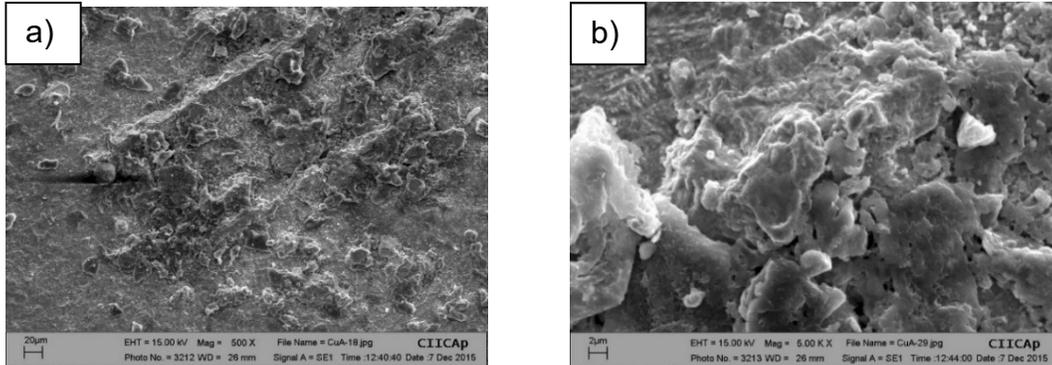


Figura 4.5 a) Imágenes de SEM GO en cobre por deposición electroforética [500X] b) Misma imagen [5000X]

Es importante mencionar que, igual que en el método anterior se encuentra una alta presencia de óxidos de cobre, lo cual se confirmó con la técnica de XRD. Asimismo, es notable que aparecen cloruros, lo que puede ser debido a la composición del electrolito en la que se llevó a cabo la prueba. El contenido cuantitativo se observa en la *Figura 4.6*.

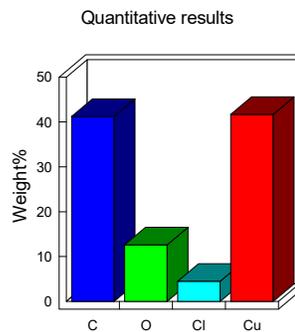


Figura 4.6 Análisis cuantitativo en porcentaje

4.5.2 Deposición electroforética GO 10 mg/ml sobre cobre

Otra prueba se realizó igualmente en el electrolito de NaCl y con una solución de GO a una concentración mayor, esto es, a 10 mg/ml, ver *Figura 4.7* donde se observa un depósito no uniforme que cubre la superficie del cobre.

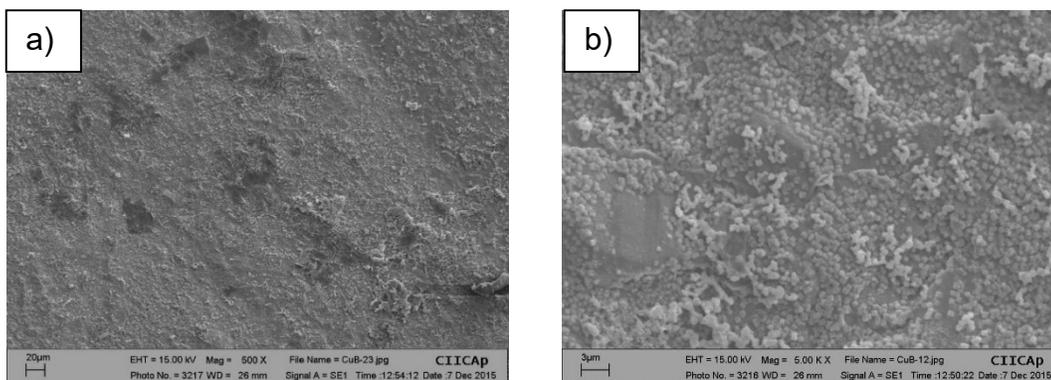


Figura 4.7 a) Imagen de SEM [500x] de GO de 10 mg/ml en cobre b) Imagen de SEM [5000x] de GO de 10 mg/ml en cobre.

Un punto relevante en esta prueba es que al aplicar el voltaje el GO, identificado por su color oscuro, precipita por completo en un tiempo muy corto (aproximadamente 2 minutos). Lo anterior indica que para este caso es recomendable emplear un agente que evite dicha precipitación.

En el análisis químico de la *Figura 4.8* no se observa presencia de carbón que se pretendía adherir a la superficie de cobre.

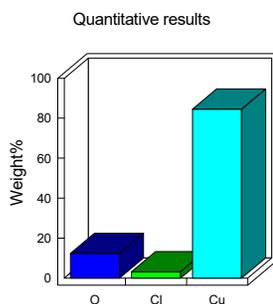


Figura 4.8 Análisis cuantitativo en porcentaje

En este análisis aparece el oxígeno y los cloruros presentes en la superficie del sustrato.

4.5.3 Deposición electroforética GO 1 mg/ml sobre acero inoxidable.

La Figura 4.9 muestra el resultado obtenido al intentar adherir GO mediante método deposición electroforética a una superficie de acero inoxidable, sin embargo, no se generó película en la superficie, únicamente aparecieron aglomerados de distinto tamaño con agrietamientos.

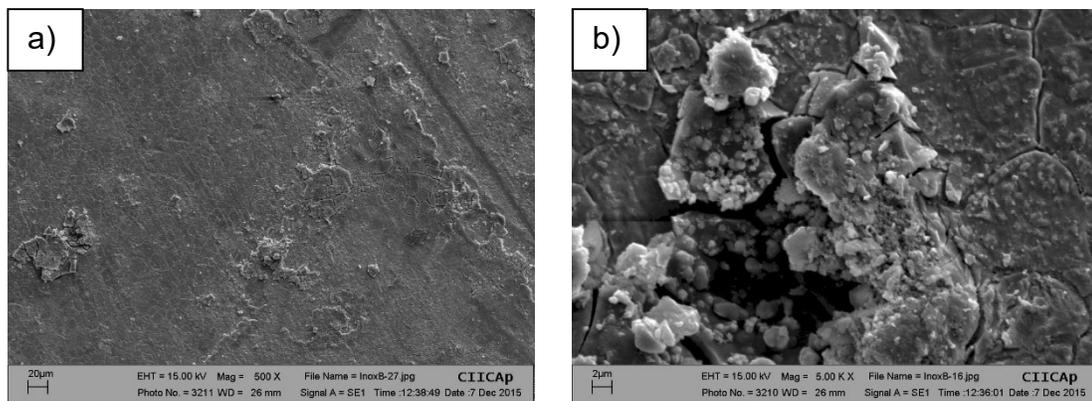


Figura 4.9 a) Imagen de SEM de GO 1 mg/ml en acero inoxidable [500X] b) misma imagen [5000X]

El contenido del análisis cuantitativo se puede ver en la Figura 4.10, mismo nos confirma que la superficie tiene una pequeña cantidad de carbono, alrededor del 1.6%, dicho carbono no puede atribuirse únicamente al depósito ya que el acero tiene carbono dentro de su composición, también aparecen los elementos que generalmente componen los aceros inoxidables como lo es el caso del cromo y el níquel.

Existe también la posibilidad de que el oxígeno que se encuentra presente en las capas, pueda atribuirse a la presencia de óxidos de hierro.

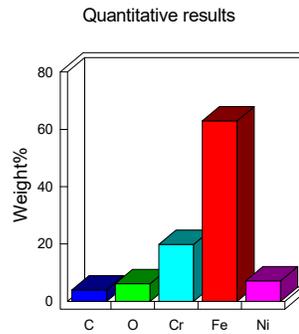


Figura 4.10 *Análisis cuantitativo GO 1 mg/ml en acero inoxidable*

4.5.4 Deposición electroforética GO 10 mg/ml sobre acero inoxidable.

Al aumentar la concentración en la solución de GO se enfrenta el mismo fenómeno en el que el GO precipita al aplicar un voltaje. Las imágenes de SEM de la *Figura 4.11* muestra depósitos sin orden y con grandes áreas libres de los mismos. Aún cuando es notable el aumento de los depósitos, el análisis químico mostrado más adelante, confirma que la cantidad de carbono presente es cercano al 4%, una cantidad muy baja que puede incluir parte del carbono presente en el acero inoxidable utilizado.

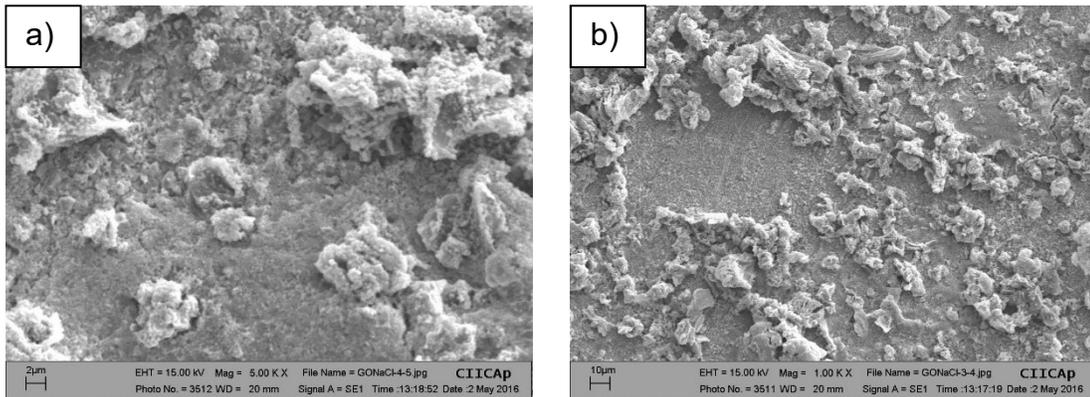


Figura 4.11 *Imagen de SEM GO 10 mg/ml en acero inoxidable [500X] b) misma imagen a [5000X]*

Según los datos del análisis químico cuantitativo de la probeta de acero inoxidable en una solución de 10 mg/ml de GO, como se puede notar en la *Figura 4.12*, la cantidad de carbono presente, es menor al 5%, superado ligeramente por la presencia de oxígeno.

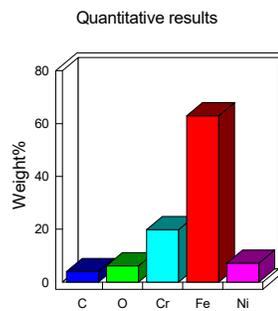


Figura 4.12 Análisis cuantitativo GO 10 mg/ml en acero inoxidable

4.6 Deposición por método químico autocatalítico

4.6.1 Deposición química de GO 1 mg/ml sobre cobre

Se preparó una solución de GO de 1 mg/ml y se mezcló en una proporción 1:1 con polianilina (PANI) con una concentración de 0.5 mg/ml, mediante este método autocatalítico se produjeron agregados dispersos en los que, por difracción de rayos x, se confirma la presencia de GO, sin embargo, no se consiguió formar ni homogenizar una película. La Figura 4.13 muestra los agregados formados.

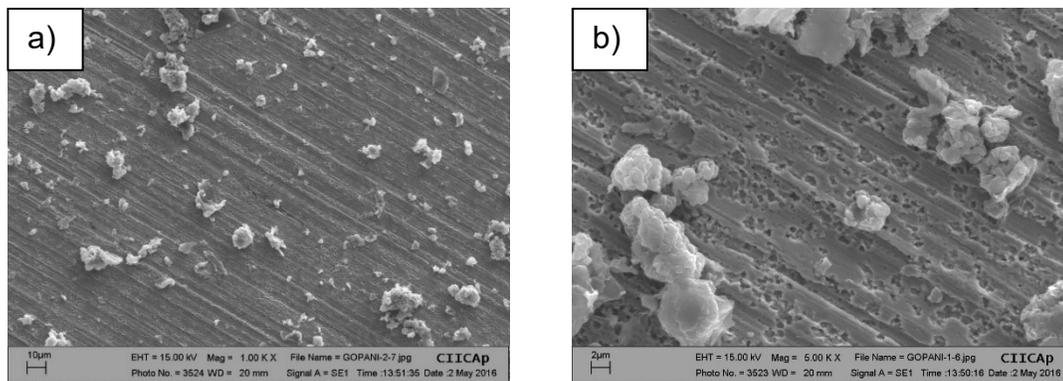


Figura 4.13 a) Imagen de SEM de GO/PANI en cobre [500X] b) Imagen de SEM GO/PANI en cobre [5000x]

Cómo se observa en la Figura 4.14 la presencia de carbono en la muestra aumentó a un porcentaje cercano al 40% en los depósitos que se localizaron en la superficie.

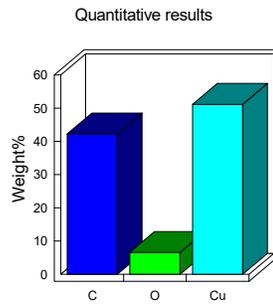


Figura 4.14 *Análisis cuantitativo*

4.6.2 Deposición química de GO 10 mg/ml sobre cobre con polianilina

Una solución de GO de 10 mg/ml se mezcló en una proporción 1:1 con polianilina con una concentración 0.5 mg/ml con la finalidad de analizar el efecto de la concentración de GO para la formación de películas mediante autocatálisis, se aplicó un incremento en la concentración del GO en el electrolito y se obtuvo un mayor porcentaje de agregados de GO, a pesar de ello no se alcanzó la formación de una película.

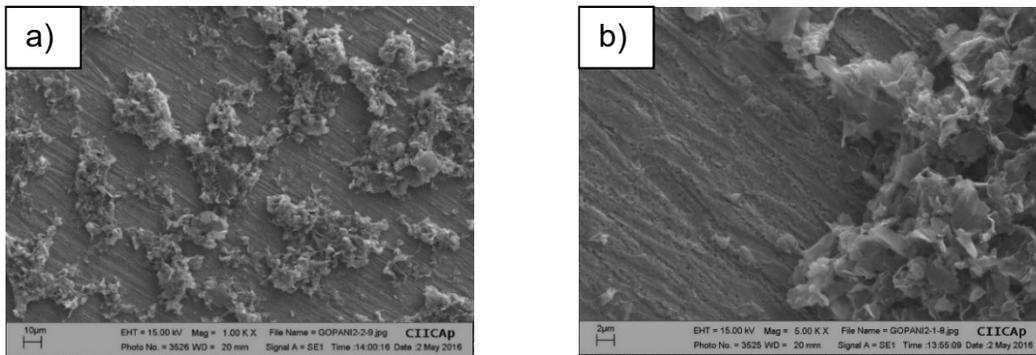


Figura 4.15 a) *Imagen de SEM de GO/PANI en cobre [500X]* b) *misma imagen [5000x]*

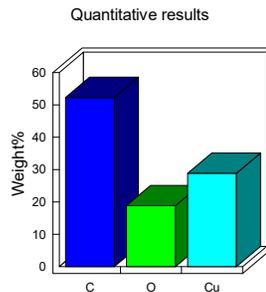


Figura 4.16 *Análisis cuantitativo GO 1 mg/ml sobre cobre con polianilina*

En la Figura 4.15 y Figura 4.16 es posible observar que la presencia de carbón se incrementó en las partículas depositadas sobre el sustrato. No obstante, no se consiguió la formación de película. En este análisis químico también es posible notar un importante incremento de porcentaje de oxígeno, lo cual sugiere también un aumento de óxidos metálicos, así como una posible relación en el aumento del óxido de grafeno adherido a la superficie.

4.6.3 Deposición química de GO 1 mg/ml sobre cobre con hipofosfito de sodio

Otro agente reductor empleado en la auto catálisis para la formación de películas de GO_r fue el hipofosfito de sodio, para este caso las formaciones obtenidas se muestran en la Figura 4.17 en donde se observa que hay presencia de GO_r, sin embargo, no hay formación de una película y los depósitos tienen distintas formas y tamaño.

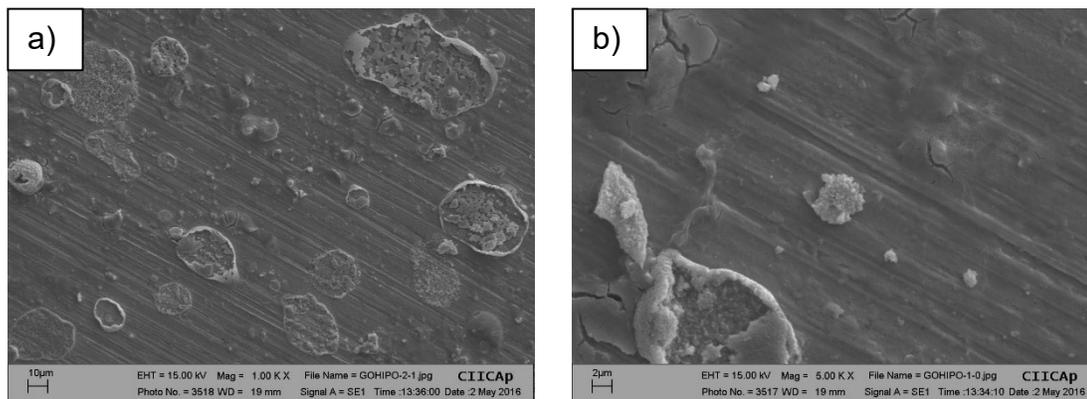


Figura 4.17 Imagen de SEM de GO/Hipofosfito en cobre [500X] b) Misma imagen [5000x]

Al realizar la deposición electroquímica con hipofosfito de sodio es notable en el análisis correspondiente, mostrado en la Figura 4.18, que el óxido de grafito prácticamente no está presente ya que el carbono aparece con 3.54 % mientras el oxígeno aparece en un 13.3 %.

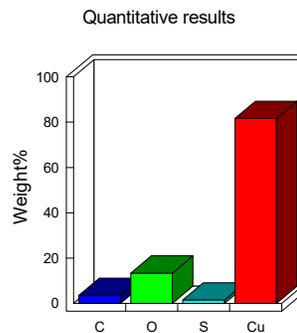


Figura 4.18 *Análisis cuantitativo GO 1 mg/ml sobre cobre con hipofosfito*

4.6.4 Deposición química de GO 10 mg/ml sobre cobre con hipofosfito de sodio

Las imágenes que se encuentran en la Figura 4.19 muestran un depósito de partículas sobre la superficie de cobre, sin la conformación de una película. De acuerdo con las imágenes, sobre la superficie se tienen agregados únicamente.

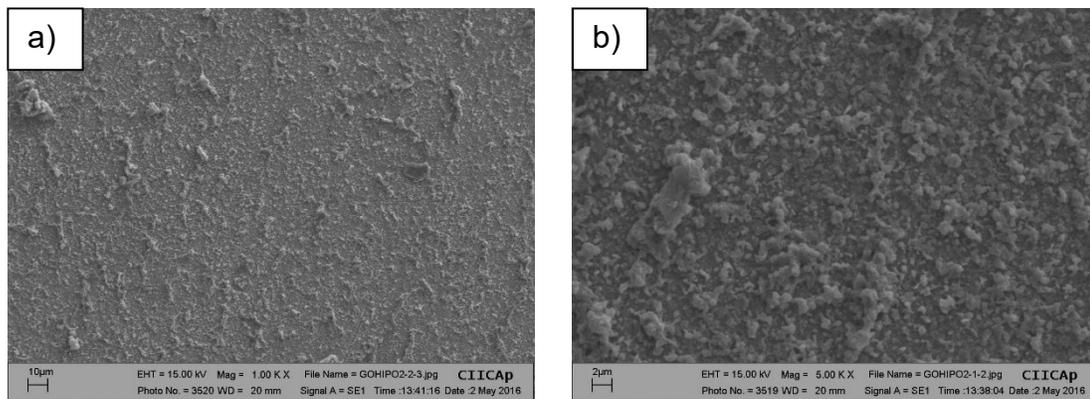


Figura 4.19 a) *Imagen de SEM de GO/Hipofosfito en cobre [500X]* b) *Misma imagen [5000x]*

El análisis químico cuantitativo de la Figura 4.20 muestran que al incrementar la concentración de GO en la solución, se incrementa el porcentaje de carbón en la superficie, pero a pesar de dicho incremento, el porcentaje en la superficie es bajo dado que no alcanza siquiera el 10%, teniendo un valor de 8.51 %. El oxígeno se encuentra presente en un 10.19 %.

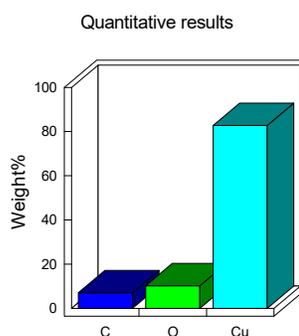


Figura 4.20 *Análisis cuantitativo GO 10 mg/ml sobre cobre con hipofosfito*

4.7 Deposición por drop coating de GO sobre cobre con reducción de hidracina

4.7.1 Análisis de depósitos por tratamiento a sustrato

La tabla 4.1 muestra las concentraciones utilizadas de GO para el depósito de drop coating con posterior reducción con hidracina.

Tabla 4.1 *Equivalencias de concentración*

Relación % vol/vol de GO	Relación mg/ml de GO
0.012 %	0.12 mg/ml
0.1 %	1 mg/ml
1 %	10 mg/ml
9.09 %	100 mg/ml

4.7.1.1 FTIR cobre sin pulir comparativo de GO distintas concentraciones

De acuerdo a los espectros de FTIR de las Figura 4.21, Figura 4.22 y Figura 4.23 se observó la presencia de las bandas características del GO así mismo se detectó la existencia de bandas de vibración de tensión y flexión para los enlaces N-H correspondientes probablemente a trazas de hidracina (M. Brahmaya & Dai, 2015).

El comparativo de las bandas en FTIR de las soluciones depositadas en los sustratos de cobre con diferentes tratamientos muestra que las reducciones mayores se llevaron a cabo en sustratos de cobre rayado con lija de carburo

de silicio. Lo cual dio la pauta para realizar depósitos en sustratos de cobre con este tipo de tratamiento.

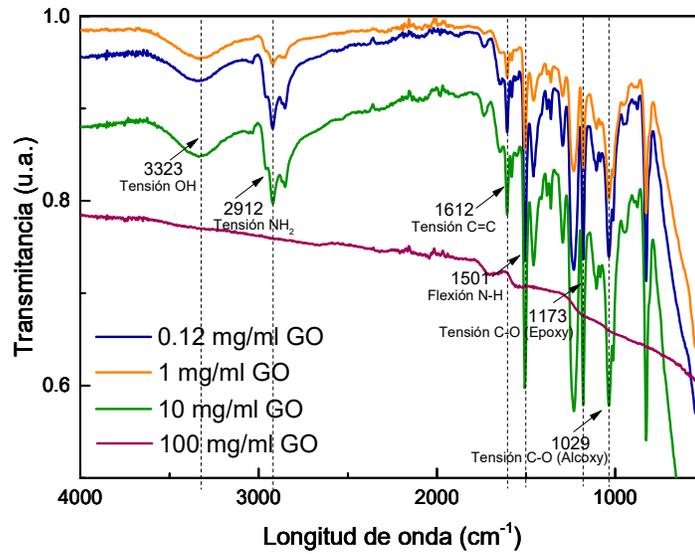


Figura 4.21 Espectros de infrarrojo a diferentes concentraciones en cobre sin pulir.

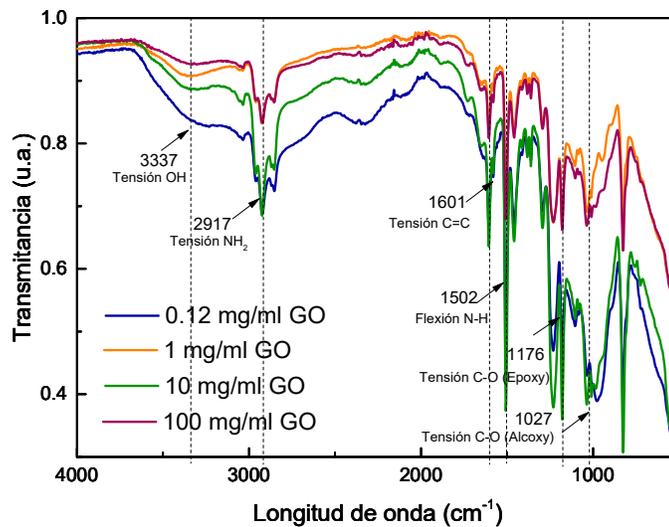


Figura 4.22 Espectros de infrarrojo a diferentes concentraciones en cobre electropulido

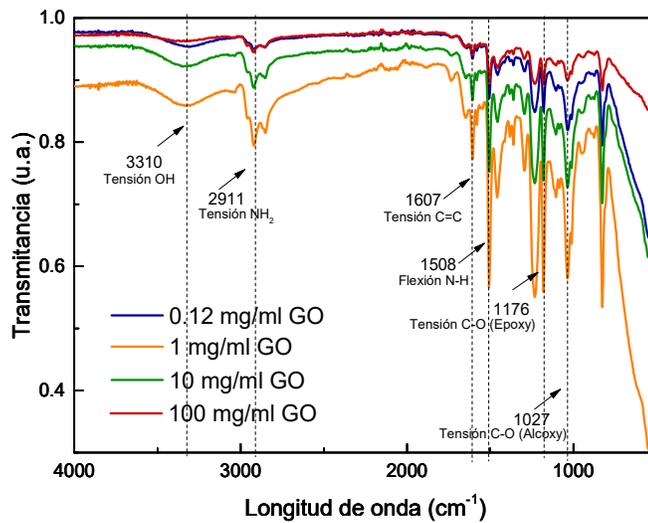


Figura 4.23 Espectros de infrarrojo a diferentes concentraciones en cobre rayado

4.7.2 Análisis de depósitos por concentración

4.7.2.1 SEM concentración 0.12 mg/ml de GO

En las imágenes de SEM pueden observarse los depósitos de las concentraciones utilizadas en los depósitos realizados en cobre sin pulir, únicamente cada probeta se limpió con acetona. Para la concentración de 0.12 mg/ml de GO en cobre sin pulir, se observa un depósito irregular de partículas aisladas en la superficie. Ver Figura 4.24

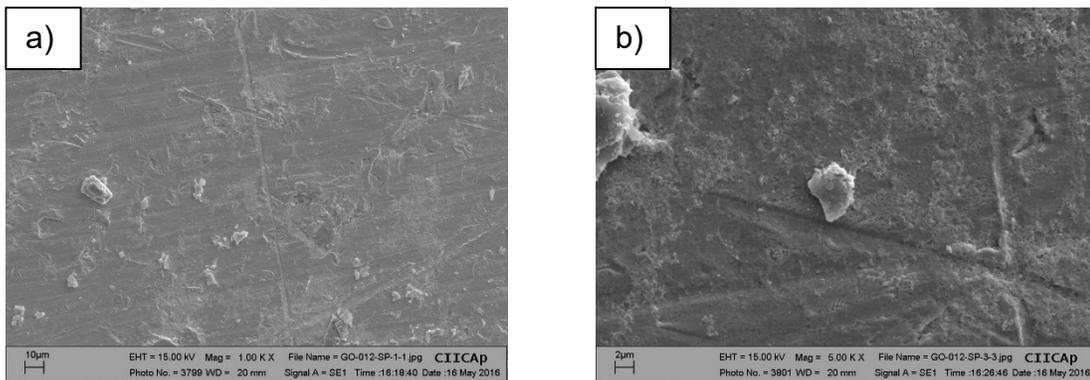


Figura 4.24 a) Imagen de SEM de 0.12 mg/ml de GO en cobre sin pulir [1000X] b) Misma imagen [5000X]

La *Figura 4.25* muestra los depósitos de GO con la concentración de 0.12 mg/ml sobre una superficie electropulida, mostrando un aumento en cantidad partículas depositadas.

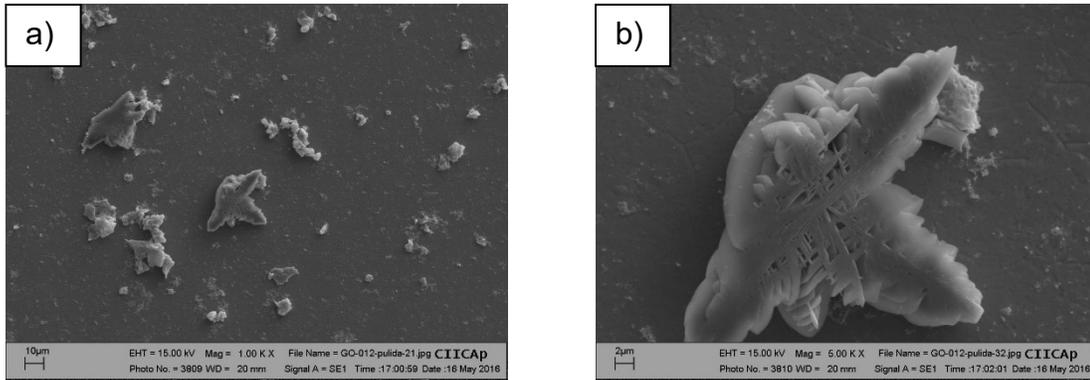


Figura 4.25 Imágenes de SEM de 0.12 mg/ml GO en cobre electropulido [1000X] b)Misma imagen [5000X]

Las probetas rayadas al igual que las probetas electropulidas muestran mayor cantidad de partículas en la superficie que las probetas sin pulido. Esto se puede observar en la *Figura 4.26*.

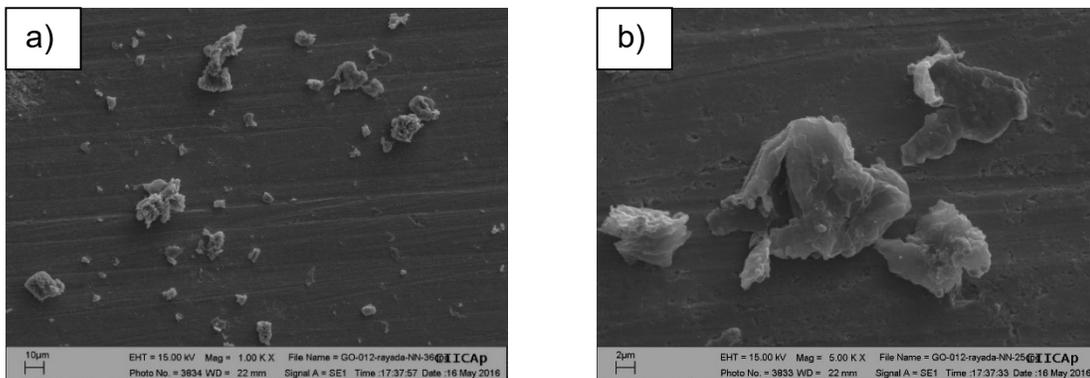


Figura 4.26 Imágenes de SEM de 0.12 mg/ml GO en cobre rayado [1000X] b)Misma imagen [5000X]

4.7.2.2 SEM concentración 1 mg/ml de GO

Las *Figura 4.27*, *Figura 4.28* y *Figura 4.29* muestran un aumento en la deposición de aglomerados cristalinos sobre cobre rayado.

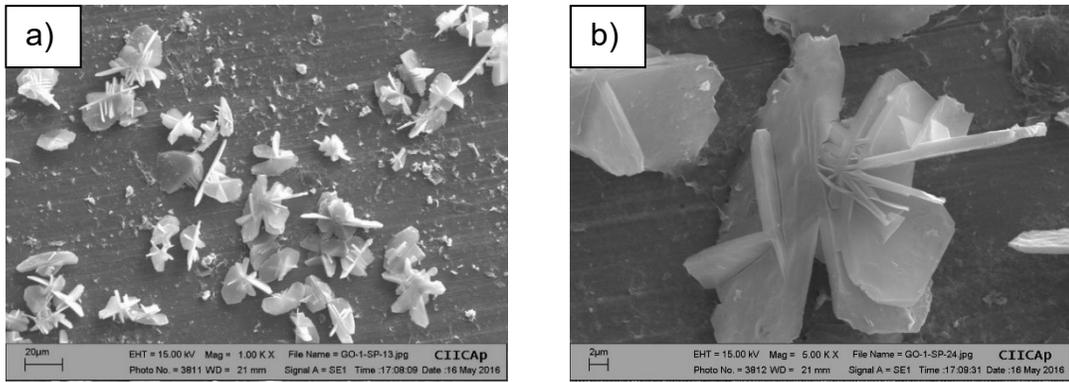


Figura 4.27 Imágenes de SEM de 1 mg/ml GO en cobre sin pulir [1000X] b) Misma imagen [5000X]

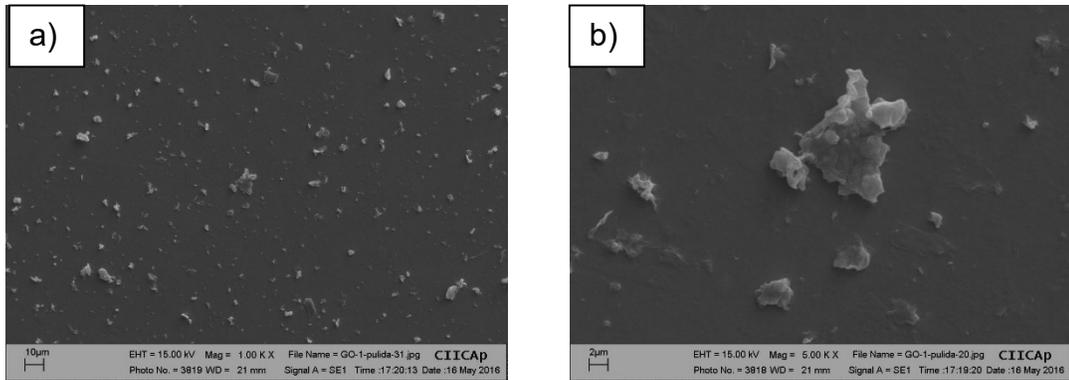


Figura 4.28 Imágenes de SEM de 1 mg/ml GO en cobre electropulido [1000X] b) Misma imagen [5000X]

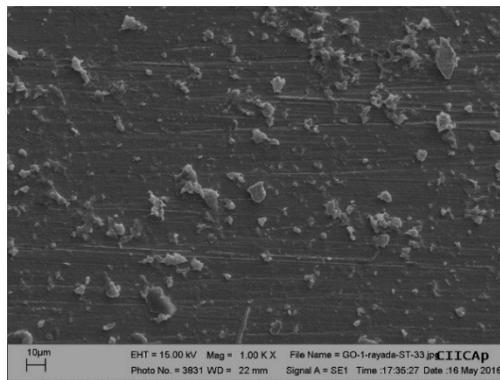


Figura 4.29 Imágenes de SEM de 12 mg/ml GO en cobre rayado [5000]

4.7.2.3 SEM concentración 10 mg/ml de GO

Se aumentó la concentración a 10 mg de GO y el depósito con más aglomeración de material fue en cobre rayado como se observa en la Figura 4.30

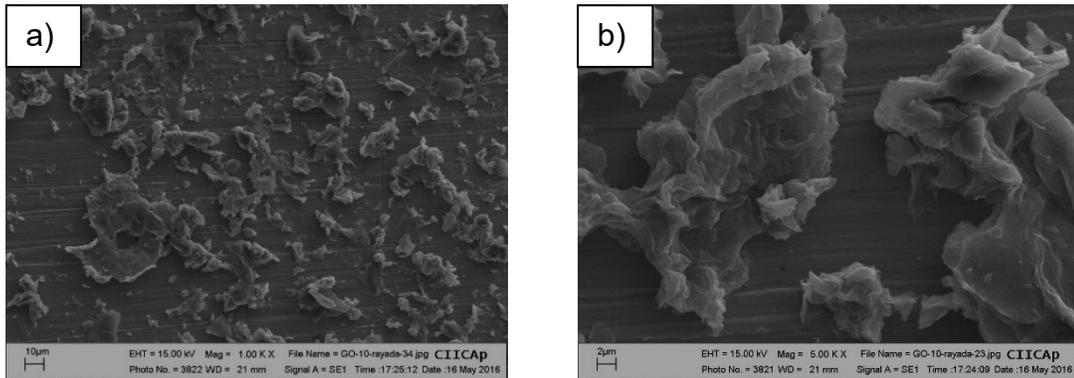


Figura 4.30 Imágenes de SEM de 10 mg/ml GO en cobre rayado [1000X]
b)Misma imagen [5000X]

4.7.2.4 FTIR concentración 10 mg/ml de GO

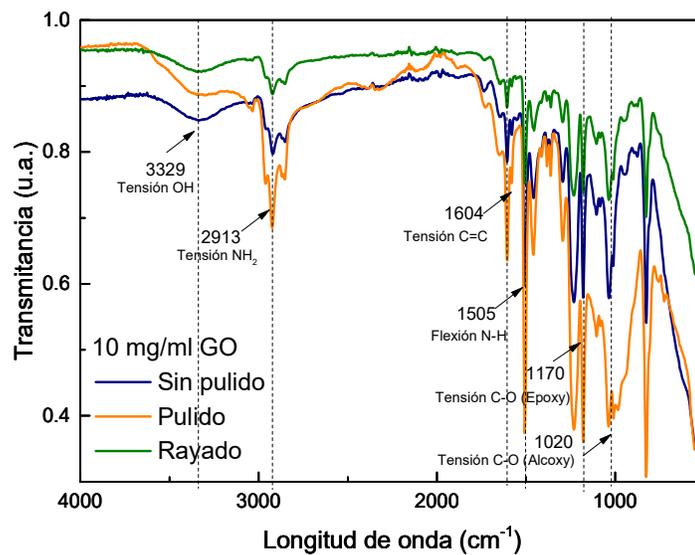


Figura 4.31 Espectros de infrarrojo concentración 10 mg/ml en cobre diferentes tratamientos

4.7.2.5 SEM concentración 100 mg/ml de GO

En este caso, el depósito de GO mejoró al no presentarse en forma de aglomerados aislados, sin embargo, se observó la presencia de una película altamente porosa y no homogénea

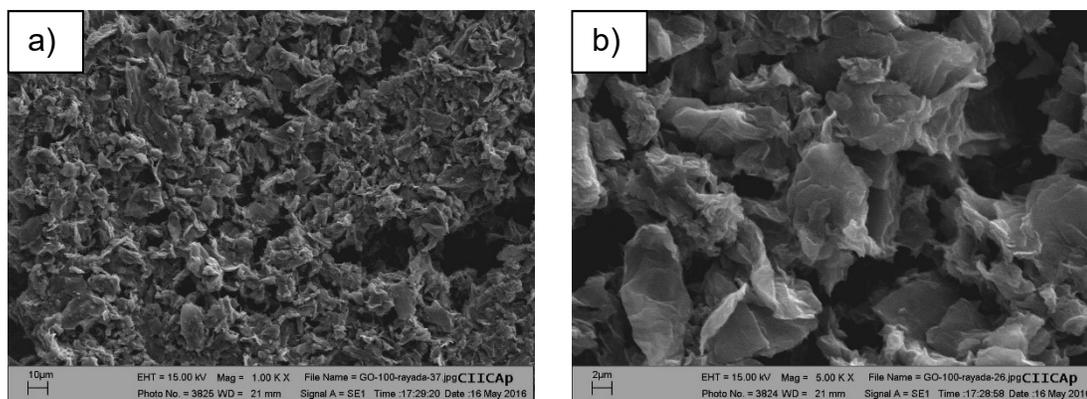


Figura 4.32 Imágenes de SEM de 100 mg/ml GO en cobre rayado [1000]
b) Misma imagen [5000X]

4.7.2.6 FTIR concentración 100 mg/ml de GO

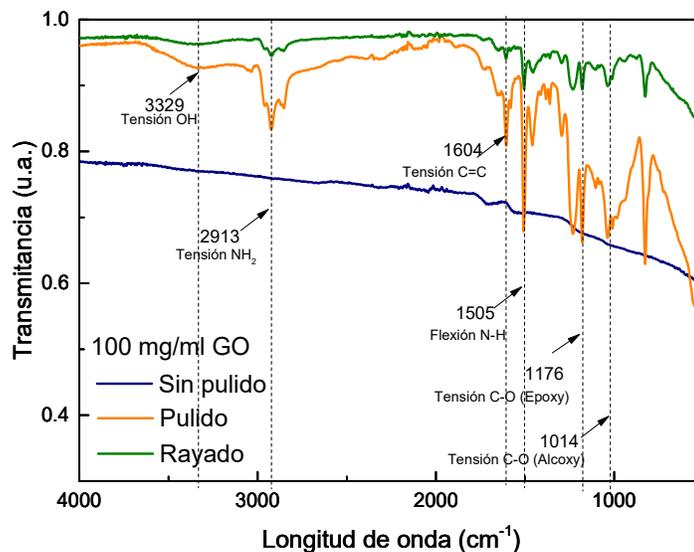


Figura 4.33 Espectros de infrarrojo concentración 100 mg/ml en cobre diferentes tratamientos

Las imágenes de SEM y de FTIR (Figura 4.33) sugieren que al incrementar la concentración de GO en solución aumenta la cantidad de grafeno adherida a

la superficie principalmente en cobre rayado. Sin embargo, es importante mencionar que visualmente es notable que al aumentar la cantidad de grafeno en la superficie, este tiende a generar aglomerados de tamaño grande que se separan entre sí en lugar de formar una película uniforme, lo cual genera una capa rugosa no uniforme adherida a la superficie del metal, ver Figura 4.34.



Figura 4.34 Imagen fotográfica de probeta con 100 mg/ml

4.8 GO de grafito comercial. Deposición por spin coating más reducción autocatalítica.

Se repitió la síntesis de óxido de grafeno con un grafito comercial de la marca Sigma Aldrich en forma de hojuelas de un tamaño $>150 \mu\text{m}$ y $< 250 \mu\text{m}$.

Se realizó una caracterización en el microscopio electrónico del GO a fin de identificar las características de dicho material. (Figura 4.35)

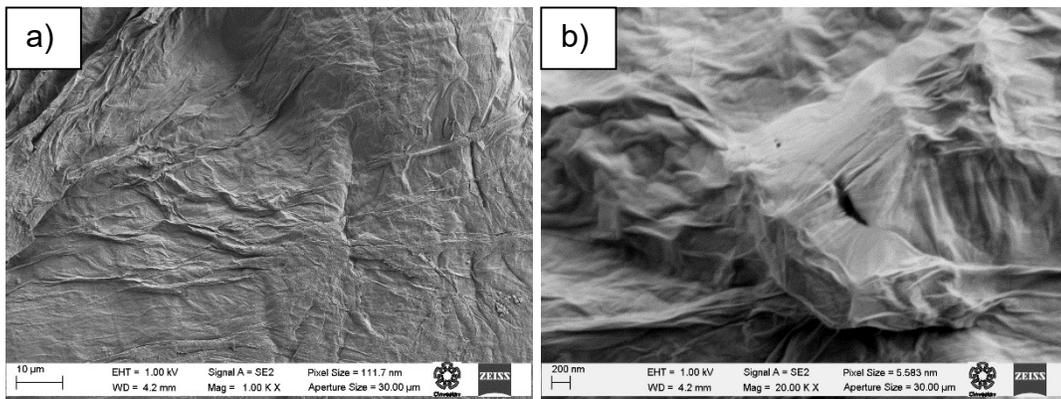


Figura 4.35 a) Imágenes de SEM de GO [1000X] b) Misma imagen [30 000 X]

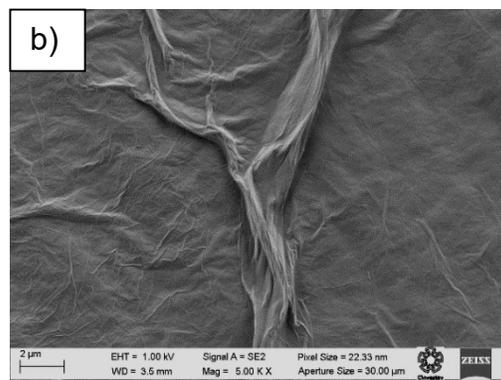
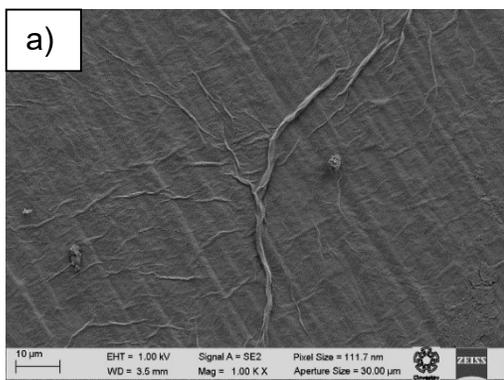
La Figura 4.36 muestra el análisis cuantitativo del GO en donde se observan contenidos de carbono cercanos al 35% y la presencia de oxígeno en cantidad similar, lo que confirma la funcionalidad del GO.



Figura 4.36 análisis cuantitativo de GO con grafito comercial

4.8.1 Deposición por spin coating de GO en cobre rayado.

Se realizaron depósitos de GO con una concentración de 100mg/ml sobre un sustrato de cobre rayado y sobre cobre electropulido por el método de spin coating y el resultado obtenido se puede observar en las imágenes de la Figura 4.37, en donde se observa la formación de una película de mejor calidad morfológica con pliegues y algunos agregados. En la figura 4.37c, se distingue la formación de pequeños poros detectados también en otros reportes de películas de GO Así mismo, el análisis cualitativo de la Figura 4.38 muestra la presencia de carbono y oxígeno en proporciones similares.



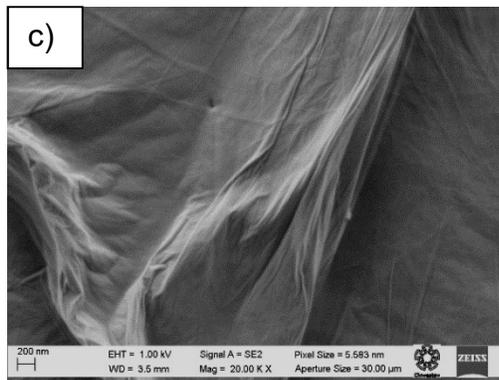


Figura 4.37 a) Imágenes de SEM de GO en cobre rayado por deposición con *sping coating* [1000 X] b) Misma iagen [5000X] c) Misma imagen [30 000X]

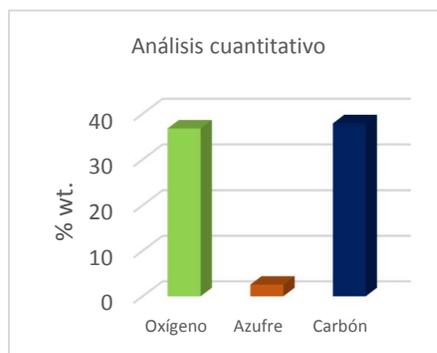


Figura 4.38 Análisis cuantitativo

Se realizó un análisis de espectroscopía de Raman para estas películas, obteniendo el espectro presentado en la Figura 4.39

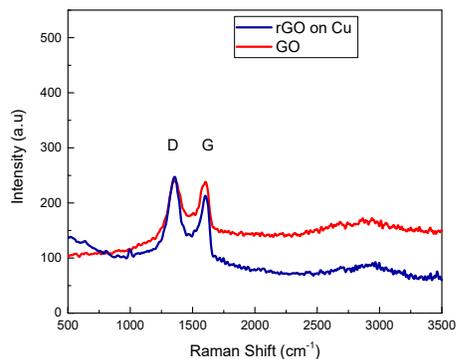


Figura 4.39 Espectro de análisis de Raman de GO sobre cobre.

La relación D/G obtenida para el GO, es aproximadamente 0.95, indicando una gran cantidad de defectos dentro de la estructura cristalina, sin embargo, después de su reducción química, comúnmente se observa un incremento de la relación D/G (Wei Gao 2009); Otros grupos de investigación han reportado valores de la relación D/G de 1.13 a 1.01 para el GO reducido. (Huang, y otros 2015) Tung, et al., 2008 reportan los valores para un pico G en 1600 cm^{-1} y una señal D en 1350 cm^{-1} para GO reducido, así como un pico 2D en 2700 cm^{-1} y un D+G en 2950 cm^{-1} .

4.8.2 Deposición por spin coating de GO en cobre pulido.

En la Figura 4.40 se observan depósitos de GO sobre Cu pulido. En la imagen de 30, 000 aumentos es posible ver defectos de formaciones rugosas y también se detecta la presencia de poros” en la película.

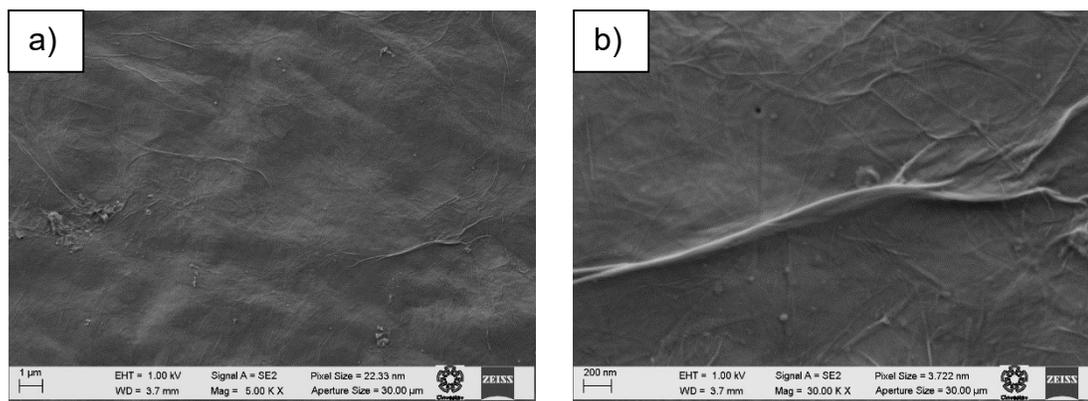


Figura 4.40 Imágenes de SEM a) GO en cobre rayado por deposición spin coating [5000 X] b) [30 000X]

En el caso de estas películas con mayor calidad de depósito sobre cobre rayado, se reveló mediante el análisis cualitativo de la Figura 4.41 indicando en proporciones semejantes el contenido de carbono y oxígeno (~35%).

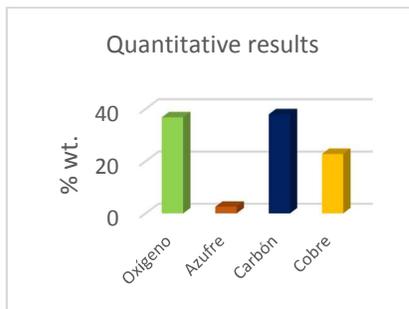


Figura 4.41 Análisis cuantitativo sobre cobre rayado

Una imagen de la película de GO sobre el sustrato de cobre rayado obtenida mediante el microscopio óptico (Figura 4.42), muestra cierta uniformidad de la película, con algunas zonas de poros y defectos morfológicos.

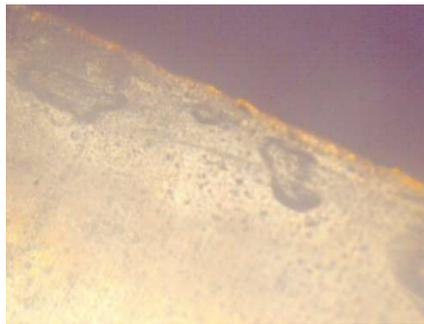


Figura 4.42 Imagen fotográfica de microscopio óptico

En la Figura 4.43 se presenta un extremo del depósito de GO, mostrando claramente que las películas están compuestas por múltiples capas.

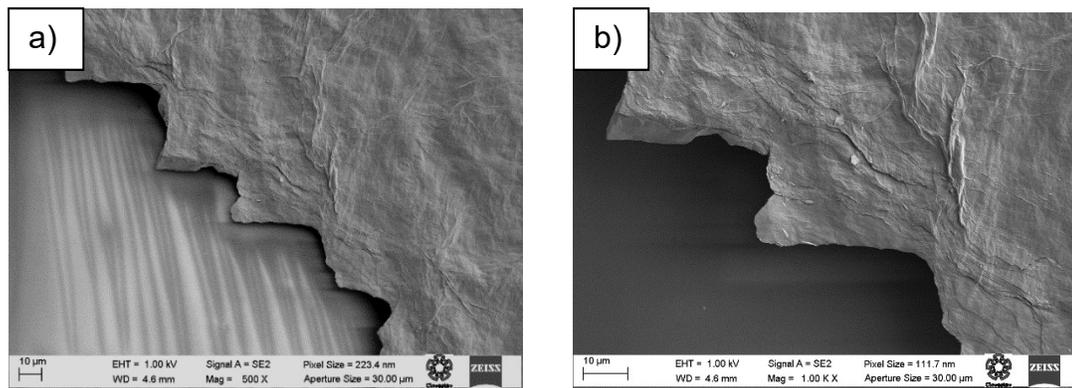


Figura 4.43 Imágenes de SEM a) Extremo de película de GO en cobre pulido por deposición sping coating [500 X] b) [1 000X]

La espectroscopía de Raman para estas películas presenta una relación D/G de 0.84, esta disminución en comparación al valor obtenido para las películas depositadas sobre cobre rayado, indican una mejora en la calidad de las capas. El pico D, el cual no se presenta cuando se trata de grafito, indica una disminución en la simetría debida a los defectos de las orillas. La intensidad del pico D y G se invierten una vez que el GO es reducido a grafeno. El pico D indica que la cantidad de defectos presentes se ha incrementado, lo cual es característico del grafeno, confirmando que la reducción se llevó a cabo (*Hilder, y otros 2011*).

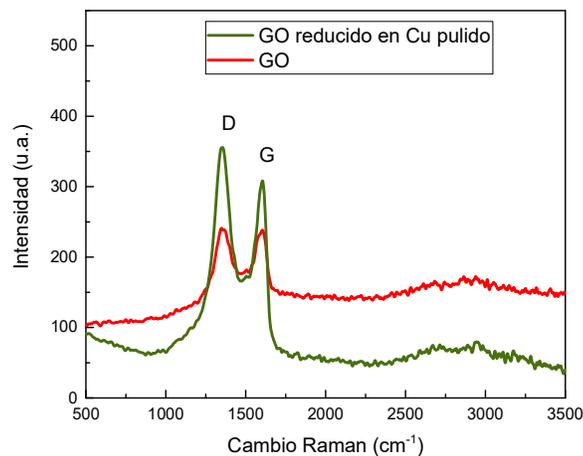


Figura 4.44 Espectro de Raman de GO y GOR

4.8.3 Espesor de la película

La Figura 4.45 muestra el espesor de una película de GO depositada por spin coating sobre cobre pulido. En promedio, esta tiene 1.34 micrometros de espesor,

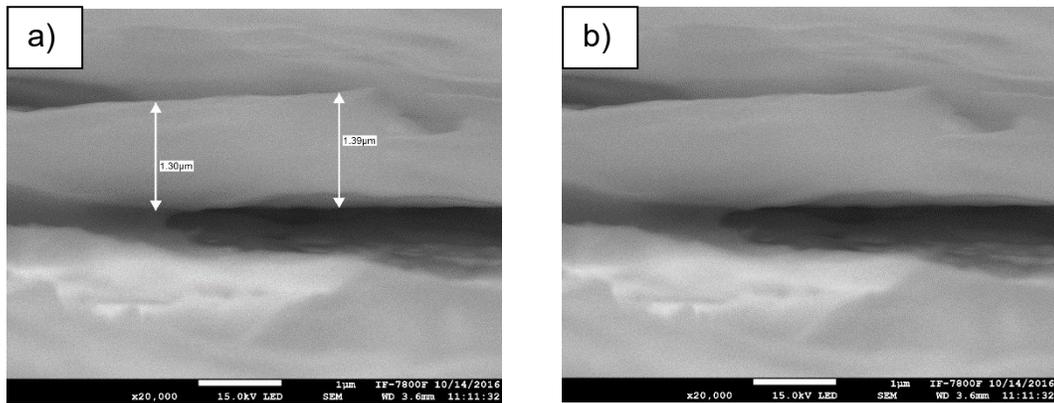


Figura 4.45 a) Imágenes de SEM de GO en cobre pulido espesor de película [20 000X] b) Misma imagen sin cotas [20 000X]

4.8.4 FTIR de GO comercial sobre cobre pulido y rayado

La espectroscopía de FTIR para el GO comercial depositado en Cu pulido y Cu rayado se presenta en la Figura 4.46, las vibraciones de tensión del enlace OH se ven disminuidas en ambos casos, así como también las bandas correspondientes a los enlaces de oxígeno.

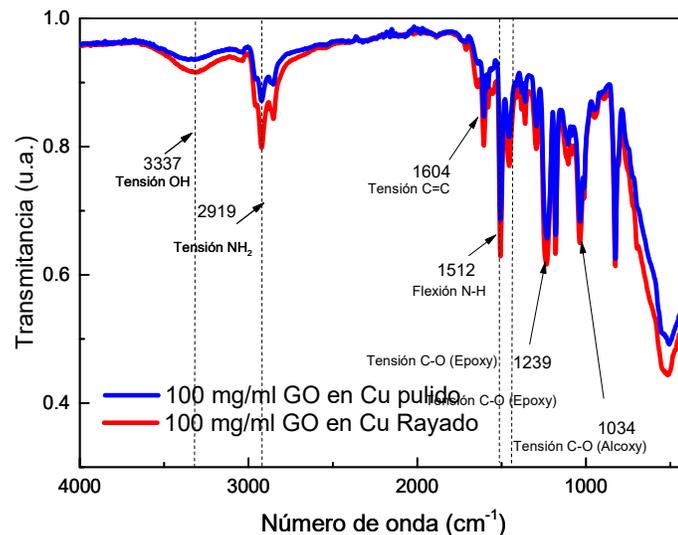


Figura 4.46 FTIR de GO comercial sobre cobre rayado y pulido

4.8.5 XRD de GO comercial sobre cobre pulido

La presencia de GO reducido se constató mediante XRD ya que en el difractograma se observa el pico correspondiente a los grupos funcionales ($\sim 10^\circ$). Los dos picos de baja intensidad cercanos a 42° pueden atribuirse a los planos (100) y (101) correspondientes a picos de formas gráficas. El pico

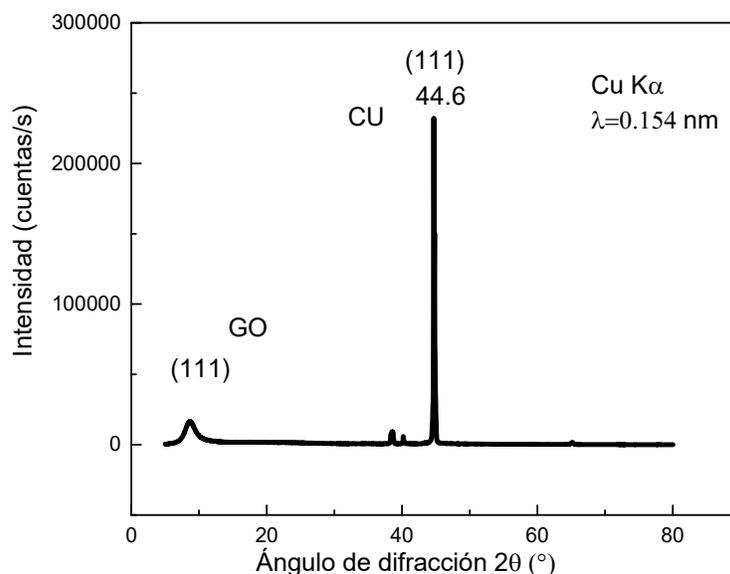


Figura 4.47 XRD de GO comercial sobre cobre pulido

4.9 Caracterización electroquímica

4.9.1 Curvas de polarización

Se evaluaron las propiedades electroquímicas proporcionadas por las películas depositadas, mediante técnicas electroquímicas de polarización potenciodinámicas en la región catódica, analizando el comportamiento de la interfaz metal electrolito comparándola con la actuación de la interfaz metal-GO depositado-electrolito +y metal-GO depositado y reducido-electrolito con el fin de evaluar los parámetros eléctricos asociados a los procesos de transporte de carga y/o de masa. En la rama anódica describe el

comportamiento de disolución de metal, mientras en la rama catódica, se observan procesos de reducción.

La velocidad de barrido empleada en el sistema fue de 1.6 mV/s utilizando un arreglo de tres electrodos, el electrodo de trabajo, una barra de grafito como contraelectrodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl conteniendo KCl saturado como electrolito.

Los diferentes electrodos de trabajo empleados fueron: Cobre, cobre con GO y cobre con GO reducido. La solución electrolítica empleada en la celda fue NaCl 3%.

En la Figura 4.48 se observa el comparativo de curvas de polarización de cobre, cobre con GO y cobre con GO reducido. La polarización fue realizada en presencia de oxígeno. El comportamiento del metal sin deposito indica el potencial más reductor con un valor de potencial de corrosión (E_{corr}) de -114 mV_{Ag/AgCl}, el cual se desplaza hacia valores más nobles al realizar las mediciones del cobre con la película de GO reducido presentando un valor E_{corr} en -48 mV_{Ag/AgCl}; mientras que el metal cubierto de una película de GO sin reducir presenta el valor más noble de E_{corr} en 72 mV_{Ag/AgCl} en el electrólito de NaCl al 3%.

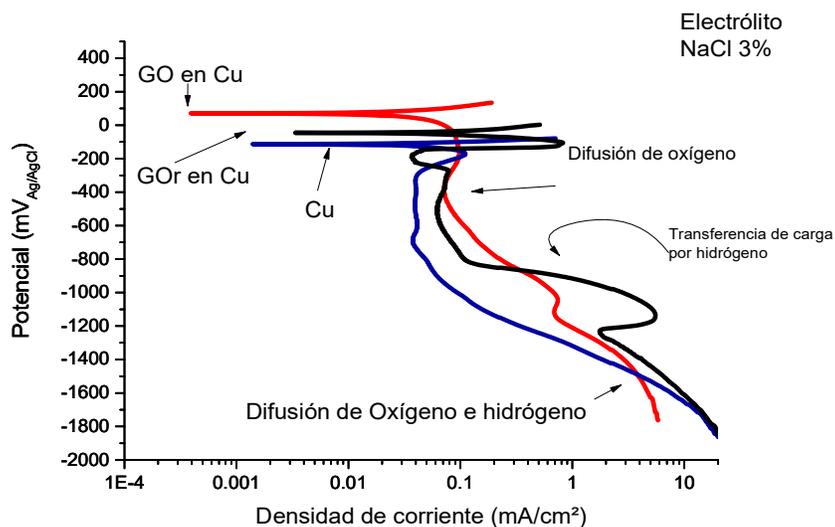
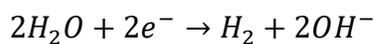


Figura 4.48 curvas de polarización potenciodinámicas

En la reducción catódica de iones hidrógeno o moléculas de oxígeno, estas especies deben ser absorbidas sobre la superficie del metal para poder reaccionar. Así, los iones hidrógeno o las moléculas de oxígeno deben ser transportadas de la solución, a la interfase metal-solución. Este transporte ocurre por los procesos de difusión y convección, y en el caso de los iones hidrógeno, electromigración. Como el potencial del metal se hace más negativo en la región de Tafel, la velocidad de reducción del hidrógeno y de las moléculas de oxígeno puede incrementar a tal grado que exceda la velocidad a la cual estas especies puedan ser transportadas a la superficie del metal, la velocidad de transporte de las especies reducibles controla la velocidad de reducción. La densidad de corriente catódica alcanza un valor límite equivalente a la velocidad de transporte e independiente al potencial llamado densidad de corriente límite de difusión y su magnitud incrementa con el aumento de especies reducibles. Mientras el potencial se vuelve aún más negativo, la velocidad de reducción del agua para producir hidrógeno incrementa hasta que puede exceder la velocidad de difusión límite de la reducción de iones hidrógeno u oxígeno. Entonces, la densidad de corriente incrementa debido a la reducción de agua. (Hinds s.f.)



La mayoría de los átomos de hidrógeno se recombinan como hidrógeno molecular (H₂), pero una porción del hidrógeno atómico puede difundirse y ser retenido dentro de la estructura del metal, produciendo el fenómeno de corrosión por fragilización por hidrógeno. (Nam, et al. 2014).

Basados en las curvas de polarización catódicas que se observan en la Figura 4.48 la reacción de reducción de hidrógeno domina la reacción catódica por debajo de un potencial de -300 mV_{Ag/AgCl}. En el rango de potencial completo, la velocidad (de la densidad de corriente) de producción de hidrógeno para el Cu con GO y Cu con GO reducido, son mayores a las del Cu.

Esto significa que los depósitos de GO no disminuyen las velocidades de reacción de evolución de hidrógeno. De acuerdo con lo anterior, no mejoran la resistencia contra la fragilización por hidrógeno, puesto que los inhibidores catódicos, o disminuyen las reacciones catódicas mismas o selectivamente precipitan sobre áreas catódicas para incrementar la impedancia de la superficie y limitar la difusión de las especies reducibles en esa área. (Corrosionpedia Inc. 2017).

Tabla 4.2 Parámetros de polarización.

GO	<i>E_{corr}</i> (mV)	<i>ba</i> (mV) /dec.	<i>bc</i> (mV) /dec.	<i>B</i> $\frac{babc}{2.3(ba+bc)}$	<i>I_{corr}</i> (μA/cm ²)	<i>R_p</i> (B/ <i>I_{corr}</i>)
Cu blanco	-114.00	40.00	87.00	11.91	0.0494	423.83
Cu con GO	65.00	88.00	134.00	23.09	0.0239	1353.72
Cu con GOr	-43.00	60.00	53.33	12.28	0.0943	152.31

Mediante las curvas de polarización se obtuvieron los valores de *E_{corr}*, los que presentan un desplazamiento a potenciales de corrosión más positivos cuando el metal se recubrió con GO y GO reducido.

La densidad de corriente disminuyó al depositar una película de GO sobre cobre posiblemente por la influencia de los grupos funcionales presentes que

pueden impedir el movimiento de los iones del electrolito hacia la superficie del metal. Sin embargo, en el GO reducido la densidad de corriente se incrementa aproximadamente al doble de la velocidad del cobre si recubrir.

4.9.2 Espectroscopia de Impedancia electroquímica

Se realizaron pruebas de impedancia para entender el mecanismo de corrosión y el comportamiento electroquímico de la película depositada. La Figura 4.49 muestra los diagramas de Nyquist, en el gráfico a) se observa el comportamiento del cobre en el espectro de impedancia en una solución 3% de NaCl. Presentando un valor de $|Z| = 2111.85 \frac{\Omega}{cm^2}$. En el gráfico b) para el cobre cubierto con GO tiene un valor de $|Z| = 260.90 \frac{\Omega}{cm^2}$. En la figura c) se observa que el cobre con GO reducido tiene un valor de $|Z| = 264.58 \frac{\Omega}{cm^2}$. En el inciso d) de la figura, el cobre con GO reducido y con inmersión 24 h tiene un valor de $|Z| = 1122.91 \frac{\Omega}{cm^2}$.

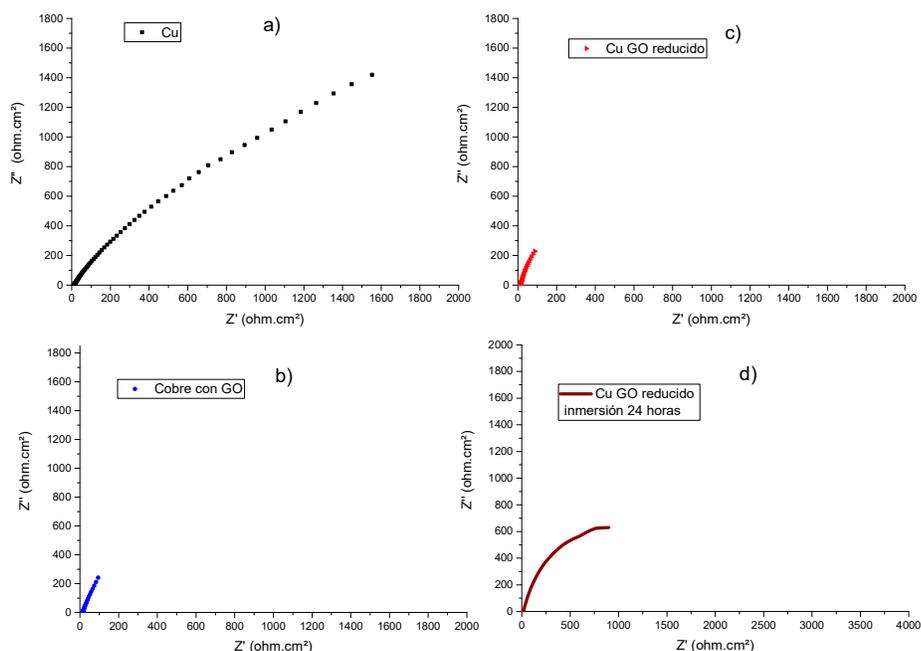


Figura 4.49 *Diagramas de Nyquist a) cobre b) cobre con GO c) cobre con GO reducido d) cobre con GO reducido inmersión 24 h.*

Los espectros de frecuencia contra impedancia obtenidos se presentan en la Figura 4.50 donde se observa que, a frecuencias cercanas al cero, el cobre (color azul) y el cobre recubierto de GO reducido y con inmersión de 24 horas (color negro) presentan valores impedancia de $2109 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y $1124 \Omega \cdot \text{cm}^2$ respectivamente. mientras que, por arriba de los 400 Hz, ambas tienen un comportamiento similar, terminando en un valor de 12.69 Hz en su frecuencia más alta.

El comportamiento del cobre recubierto con GO (color rojo) y del cobre con GO reducido (color verde) a frecuencias comprendidas entre el rango de 0.1 a 1.53 Hz, ambas pruebas tienen valores equivalentes de impedancia. Sin embargo, a partir de 1.53 Hz hasta 10 000 Hz las curvas se separan. En la frecuencia de 10 000 Hz el cobre con GO tiene un valor de 12.46 Hz y para esa frecuencia el cobre con GO reducido tiene un valor de 8.36 Hz.

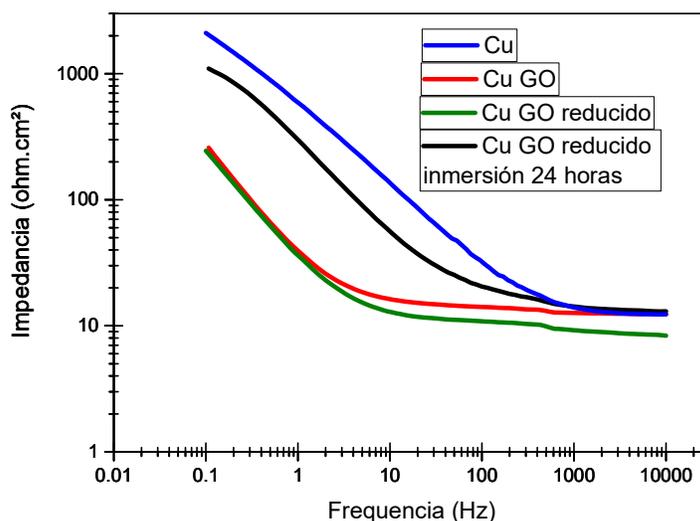


Figura 4.50 *Bode de frecuencia contra impedancia*

La

Figura 4.51 muestra que el CU (color azul), tiene un ángulo de fase de 58.04° , mientras que el cobre cubierto con GO reducido con inmersión de 24 horas (color negro) tiene un ángulo de 62° .

En el caso del cobre con GO (color rojo) el ángulo incrementa a 68° y para el cobre recubierto con GO reducido (color verde), el ángulo llega a 71° .

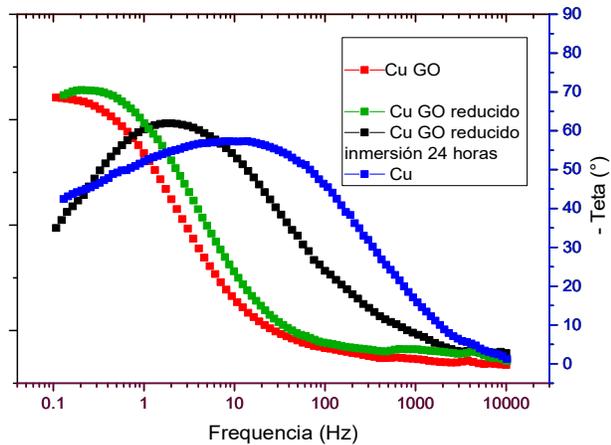


Figura 4.51 Bode de frecuencia contra ángulo de fase

Según la Figura 4.52 los datos de los diagramas de bode indican que el cobre sin recubrir tiene un ángulo de fase de -58° , cuando el GO se coloca en la superficie esta se vuelve más capacitiva, lo cual es comprendido a partir del incremento en el valor del ángulo de fase que alcanza un valor de -68° .

Cuando el GO adherido a la superficie es reducido su valor del ángulo de fase es de -71 , siendo el valor más cercano a los -90° .

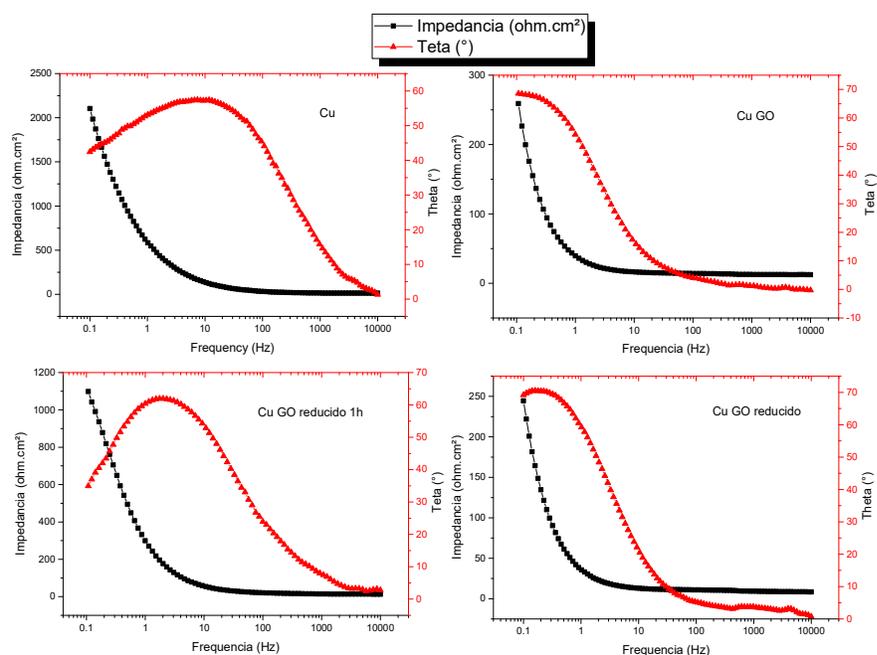


Figura 4.52 Diagramas de Bode

En la prueba que se realizó con GO reducido y sumergido durante 24 horas se tiene un ángulo de fase de -63, dicho valor es muy similar al valor y el comportamiento de la curva del cobre si recubrimiento.

En la Figura 4.53 se observa el semicírculo en el rango de alta frecuencia corresponde a la resistencia de transferencia de carga y se puede ver de las gráficas de Nyquist que el material GO depositado tiene el menor diámetro entre todos los otros materiales, revelando la razón de su baja resistencia de transferencia de carga.

La obstrucción de movimiento del ion o el incremento de la difusión del ion resultará en un incremento de la impedancia en el rango de bajas frecuencias. Se puede ver que la línea recta del material GO es más vertical y tiene menos parte imaginaria comparado con los otros materiales, más cercano a un capacitor ideal. Estas observaciones pueden ser atribuidas a que todas las otras muestras tienen alta densidad de carga en la solución electrolítica la cual resulta en una alta resistencia de transferencia de ion y por lo tanto baja capacitancia. (Afshin Pendashteh 2013).

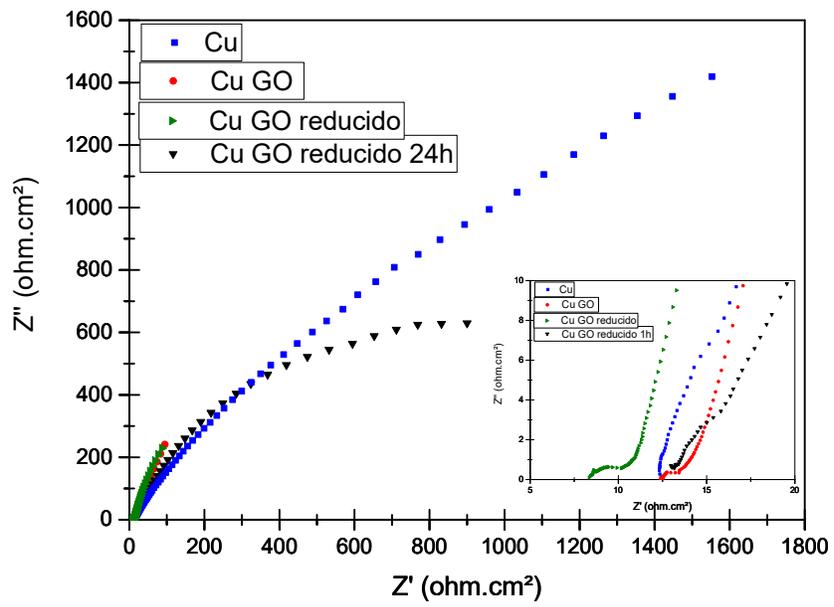


Figura 4.53 Comparativo de diagramas de Nyquist

Simulación con Zview

A continuación, se presentan los datos experimentales contra los datos simulados que más ajustan al comportamiento del circuito presente en las pruebas realizadas. Ver Figura 4.54

Simulación de datos para la probeta de cobre sin recubrimiento.

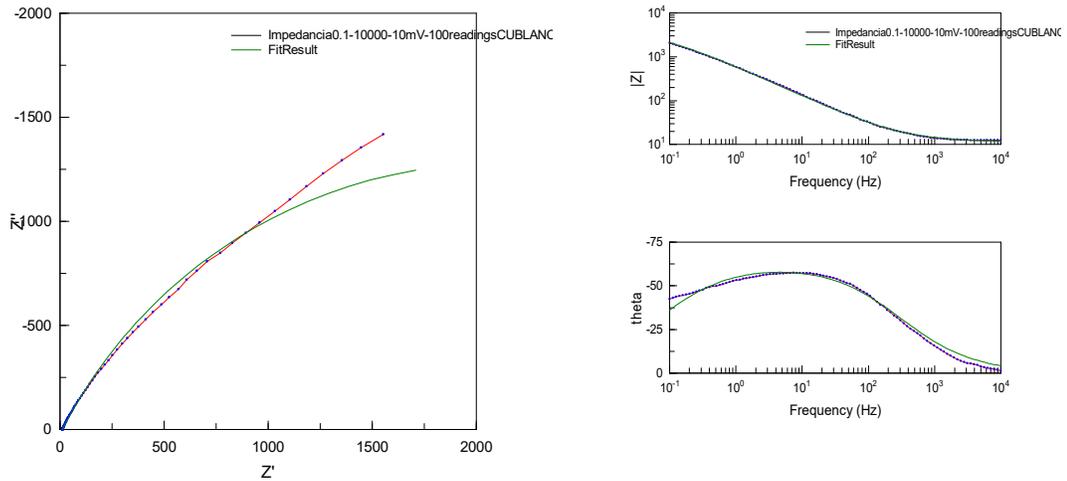


Figura 4.54 Simulación en Zview para cobre.

Tabla 4.3 valores ajustados en Zview

Elemento	Valor	% Error	Chi cuadrada
R1	11.46	NA	0.0027
CPE1-T	0.00043663	NA	
CPE1-P	0.69973	NA	
R2	4177	NA	

Circuito propuesto

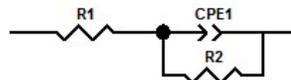


Figura 4.55 Figura del circuito propuesto para el ajuste

Simulación cobre cubierto con GO

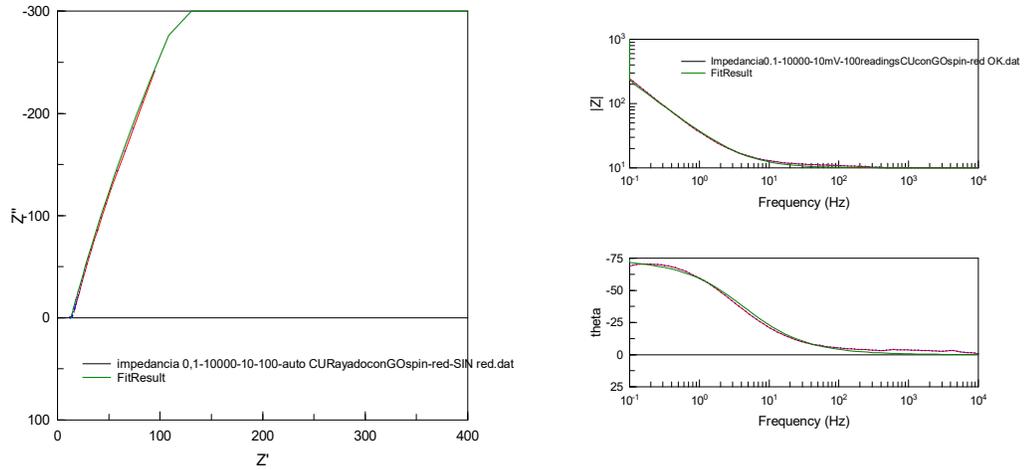


Figura 4.56 Ajuste a diagramas de Nyquist y bode

Tabla 4.4 Resultados de resistencias obtenidas en zview

Elemento	Valor	% Error	Chi cuadrada
R1	13	N/A	
CPE1-T	0.0060945	N/A	N/A
CPE1-P	0.83534	N/A	
R2	3800	N/A	

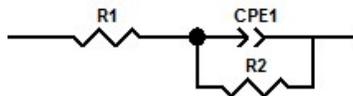


Figura 4.57 Circuito propuesto

Simulación cobre cubierto con GO reducido

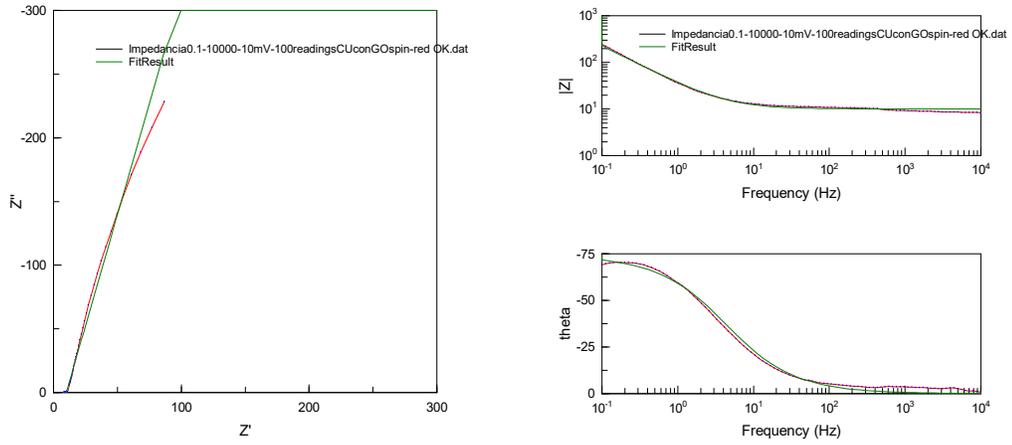


Figura 4.58 Ajuste a diagramas de Nyquist y bode

Tabla 4.5 Resultados de resistencias obtenidas en zview

Elemento	Valor	% Error	Chi cuadrada
R1	10	N/A	N/A
CPE1-T	0.0065519	N/A	
CPE1-P	0.82255	N/A	

Circuito propuesto

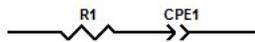


Figura 4.59 Circuito propuesto

Reducción e inmersión 24 horas.

Tabla 4.6 Resultados de resistencias obtenidas en zview

Muestra	Rs	Rs+Rct	Cdl
Cu	12.23	15.85	1.27
Cu con GO	12.36	13.69	0.40
Cu con GO Reducido	8.33	10.49	0.71
Cu con GO reducido/inmersión 24h	13.00	19.68	3.14

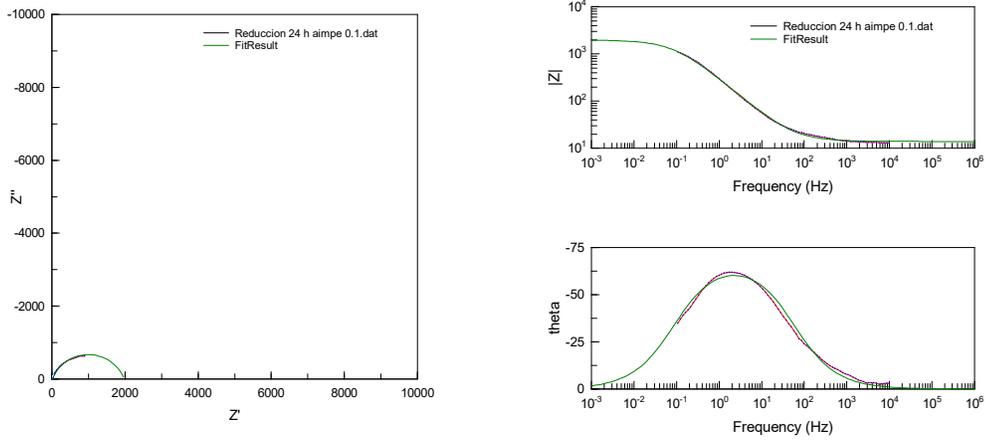


Figura 4.60 Ajuste a diagramas de Nyquist y bode

Tabla 4.7 Resultados de resistencias obtenidas en zview

Elemento	Valor	% Error	Chi cuadrada
R1	13.95	N/A	
CPE1-T	0.00079944	N/A	N/A
CPE1-P	0.76561	N/A	
R2	1961	N/A	

Circuito propuesto

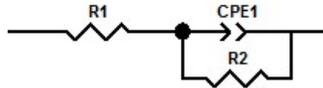


Figura 4.61 Circuito propuesto

5 Capítulo V. Conclusiones

Se sintetizó óxido de grafeno a partir de:

- **Óxido de grafito obtenido de grafito de barra**

La síntesis se realizó por el método de Hummers modificado con polvo de grafito sin tamaño de partícula homogéneo. La obtención de GO se confirmó por medio de la caracterización de análisis de FTIR identificando las señales de los estiramientos, análisis de difracción de rayos X, obteniendo la señal correspondiente del GO e imágenes del material en el SEM.

Para las condiciones evaluadas, con el grafito de barra, se concluye que las técnicas de deposición electroforética, la técnica denominada proceso auto catalítico, drop coating y spin coating, no son viables para generar una película uniforme sobre el sustrato, únicamente se presentaron agregados y depósitos aislados.

- **Grafito Comercial**

El GO sintetizado por el método de Hummers modificado a partir de este grafito, fue caracterizado por las técnicas FTIR, XRD, SEM y Raman. Bajo las mismas técnicas se analizaron las películas de GO sobre el sustrato de cobre, mismas que presentaron un nivel de uniformidad morfológica con defectos como poros y pliegues. Se obtuvieron espesores de películas de aproximadamente 1.3 micras con la técnica de spin coating empleando una concentración de 100 mg/ml de GO siendo las películas de mayor calidad las depositadas en cobre rayado y cobre electropulido.

Mejoras y perspectivas

Es preciso realizar pruebas de adherencia de las películas.

Los espesores de las películas de GO podrían ser optimizados bajo depósitos a diferentes tiempos, rpm y concentraciones de solución, esto permitiría

comprender la influencia del espesor de las películas en las propiedades de las mismas.

De acuerdo a las propiedades reportadas para películas delgadas de GO y GO reducido sobre cobre, una potencial aplicación de estas, puede ser la protección contra la corrosión, para lo cual se requiere profundizar en el estudio de sus propiedades electroquímicas.

Bibliografía

- Akhavan, O., y E. Ghaderi. «Photocatalytic reduction of graphene oxide nanosheets on TiO₂ thin film for photoinactivation of bacteria in solar light irradiation.» *J. Phys. Chem.* 113 (2009): 20214–20220.
- A. Nakaruk. «Conceptual model for spray pyrolysis mechanism: fabrication and annealing of titania thin films.» *Journal of Coatings Technology and Research* 7, nº 5 (2010): 665–676.
- Adriano Ambrosi, Chun Kiang Chua, Naziah Mohamad Latiff, Adeline Huiling Loo, Colin Hong An Wong, Alex Yong Sheng Eng, Alessandra Bonanni, Martin Pumera. «Graphene and its electrochemistry – an update.» *Chem. Soc. Rev.* 45, nº 9 (2016): Pages 2371–2716.
- «Adsorption by Carbons.» Editado por Bottani and Juan M.D. Tascón Eduardo J., 20-23. Oviedo, España.: Elsevier Ltd, 2008.
- Afshin Pendashteh, Mir Fazlollah Mousavi, Mohammad Safi Rahmanifar. «Fabrication of anchored copper oxide nanoparticles on graphene oxide nanosheets via an electrostatic coprecipitation and its application as supercapacitor.» *Electrochimica Acta*, 2013: 347–357.
- Alexander, Charles K., y Matthew N. O. Sadiku. «Fundamentos de circuitos eléctricos.» 192, 325. México: Mcgraw-Hill/Interamericana Editores, S.A. De C.V, 2013.
- Amaia Zurutuza, Claudio Marinelli. «Challenges and opportunities in graphene commercialization.» *Nature Nanotechnology* 9 (2014): 730–734.
- Ayrat M. Dimiev, Siefred Eigler. «Graphene Oxide. Fundamentals and applications.» 113-115. United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd, 2017.
- Bae, Sukang , y otros. «Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes.» *Nature Nanotechnology* 5 (2010): 574–578.
- Balandin, Alexander A. , y otros. «Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene.» *Nano Lett.* 8 (2008): 902-907.
- Bard, Allen J., y Larry R.Faulkner. En *Electrochemical Methods, Fundamentals and applications*, 369-378. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- Beauchamp, Phil. 2009.
http://www.cpp.edu/~psbeauchamp/pdf/424_spectra_tables.pdf.

-
- Bholanath Pakhiraa, Mitrajit Ghosh, Afreen Allam, Sabyasachi Sarkar. «Carbon Nano Onions Cross Blood Brain Barrier.» *The Royal Society of Chemistry*, 2016.
- Bourne, Murray. *Int. math.* 2016. <http://www.intmath.com/> (último acceso: Enero de 2017).
- Burchell, Timothy D. *Carbon materials for advanced technologies*. Netherlands: Elsevier Science Ltd., 1999.
- Cao, G. *Nanostructures & nanomaterials synthesis, properties & applications*. Imperial College Press, 2006.
- Castro Neto, Antonio H. «The carbon new age.» *Materials Today* 13 (2010): 12-17.
- Castro, A.H., F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, y A.K. Geim. «The electronic properties of graphene.» *Reviews of modern physics* 81 (2009): 109-111.
- Chavez-Valdez, A., M. S. P. Shaffer, y A. R. Boccaccini. «Applications of graphene electrophoretic deposition. A review.» *J. Phys. Chem.* 117 (2013): 1502–1515.
- Corrosionpedia Inc. *Corrosionpedia*. 2017. <https://www.corrosionpedia.com/definition/229/cathodic-inhibitor> (último acceso: 5 de January de 2017).
- Cottis, Robert, y Stephen Turgoose. *Electrochemical Impedance and Noise*. NACE, 1983.
- Dale A. C. Brownson, Craig E. Banks. «The Handbook of Graphene Electrochemistry.» vii. London: Springer-Verlag, 2014.
- Daud, Muhammad, Muhammad Shahzad Kamal, y Farrukh Shehzad. «Graphene/layered double hydroxides nanocomposites: A review of recent progress in synthesis and applications.» *Carbon* 104 (2016): 241-252.
- Dent, Geoffrey. *Modern Raman spectroscopy – A practical approach*. John Wiley & Sons Ltd., 2005.
- Diba, Mani, y otros. «Quantitative evaluation of electrophoretic deposition kinetics of graphene oxide.» *Carbon* 67 (2014): 656–661.

-
- Donald R. Askeland, Pradeep P. Fulay, Wendelin J. Wright. «The Science and engineering of materials.» 719-766. Stamford, USA: Cengage Learning, 2011.
- Erno Pretsch, Philippe Buhlmann, Martin Badertscher. «Structure Determination of Organic Compounds.» 26-27; 335. Zürich and Minneapolis: Springer, 2009.
- Fernandez, J. A. Gonzalez. «Control de la corrosión estudio y medida por técnicas electroquímicas.» 45-70. Madrid: Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 1989.
- Gadipelli, Zhuangnan Li: Srinivas, Yuchen Yang, Guanjie He, Jian Guo, Juntao Li, y Yue Lua. «Exceptional supercapacitor performance from optimized oxidation of graphene-oxide.» *Energy storage materials*, 2019: 12-21.
- Gao, Wei. En *Graphene Oxide. Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications*, 13,14,61-72. Los Alamos, NM, USA: Springer International Publishing Switzerland, 2015.
- Geim, A. K. «Graphene: status and prospects.» *Science* 324 (2009): 1530-1534.
- Genescá, Llongueras J. *Primera jornada sobre técnicas electroquímicas para el control y estudio de la corrosión*. México: Facultad de química, UNAM, 2002.
- Ghauri, Faizan Ali, Mohsin Ali Raza, Muhammad Saad Baig, y Shoaib Ibrahim. «Corrosion study of the graphene oxide and reduced graphene oxide-based epoxy coatings.» *Materials Research Express*, 2017: 4(12), 125601.
- Goldstain, Joseph I., y otros. «Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis.» 19-35. New York: Kluwer Academic/ Plenum, 2003.
- «Graphene Chemistry.» En *Theoretical Perspectives*, editado por De-En Jiang y Zhongfang Chen, 242. United Kingdom: John Wiley & Sons, Ltd, 2013.
- «Graphite, Graphene, and their polymer Nanocomposites.» Editado por Rakesh K. Gupta Prithu Mukhopadhyay, 22-25. Boca Raton, FL : CRC Press, Taylor & Francis Group, 2013.
- Gupta, Tapan. «Carbon, The Black, the Gray and the Transparent.» Editado por Tapan Gupta, 4-6. La Mesa, California: Springer, 2018.

-
- H. Cheun Lee a, Wei-Wen Liu, Siang-Piao Chai , Abdul Rahman Mohamed , Chin Wei Lai , Cheng-Seong Khe , C.H. Voon , U. Hashim a, N.M.S. Hidayah. «Synthesis of single-layer graphene: a review of recent development.» *Procedia Chemistry* 19 (2016): 916 – 921.
- Haberer, D. , y otros. «Tunable Band Gap in Hydrogenated Quasi-Free-Standing Graphene.» *Nano Lett.* 10 (2010): 3360–3366.
- Hass, J., W.A. de Heer, y E.H. Conrad. «The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene.» *Journal of Physics* 20 (2008): 202-229.
- He H., Klinowski J., Forster M. and Lerf A. «A new structural model for graphite oxide.» *Chems. Phys. Lett.* 287 (1998): 53-56.
- Henan Zhang, Deon Hinesa , Daniel L. Akinsa. «Synthesis of a nanocomposite composed of reduced graphene oxide and gold nanoparticles.» *Dalton Transactions* 43, nº 6 (2014): 2670-2675.
- Hernández, Jeanette. *Revista Digital de Investigación.* 2012. www.redip.bqto.unexpo.edu.ve (último acceso: Enero de 2017).
- Hilder, Matthias, Bjorn Winther-Jensen, Dan Li, y María Forsyth and Douglas R. MacFarlane. «Direct-electro-deposition of graphene from aqueous suspensions.» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011: 9187-9193.
- Hinds, Gareth. s.f. http://www.npl.co.uk/upload/pdf/the_electrochemistry_of_corrosion_with_figures.pdf (último acceso: 20 de January de 2017).
- Huang, Sheng-Yun, y otros. «Enhanced Reduction of Graphene Oxide on Recyclable Cu Foils to Fabricate Graphene Films with Superior Thermal Conductivity.» *Nature* 5, nº 14260 (2015): 1-11.
- Hummers, W.S., y R.E. Offeman. «Preparation of graphitic oxide.» *Contribution from the broid division, national lead company*, 1958: 1339.
- IUPAC. *IUPAC Golden Book.* 2014. <http://goldbook.iupac.org/G02683.html> (último acceso: Noviembre de 2016).
- J. Y. Howe, C. J. Rawn, L. E. Jones and H. Ow. «Improved crystallographic data for graphite.» *JCPDS-ICDD*, 2003: 152.
- Ji Hoon Park, Jong Myung Park. «Electrophoretic deposition of graphene oxide on mild carbon steel for anti-corrosion application.» *Surface & Coatings Technology* 254 (2014): 167–174.

-
- Jianfeng Shen, Yizhe Hu, Min Shi, Na Li, Hongwei Ma, and Mingxin Ye. «One Step Synthesis of Graphene Oxide-Magnetic Nanoparticles Composite.» n° 114 (2010): 1498-1503.
- Jijun Zhao, Lizhao Liu, Fen Li. «Graphene Oxide: Physics and Applications.» China: Springer Heidelberg New York Dordrecht London, 2015.
- John R. Varcoe, Plamen Atanassov, Dario R. Dekel, Andrew M. Herring, Michael A. Hickner, Paul. A. Kohl, Anthony R. Kucernak, William E. Mustain, Kitty Nijmeijer, Keith Scott, Tongwen Xu and Lin Zhuang. «Anion-exchange membranes in electrochemical energy systems.» *Energy Environ. Sci.*, 7 (2014): 3135-3191.
- Jorio, Ado, Riichiro Saito, Gene Dresselhaus, y Mildred S. Dresselhaus. *Raman spectroscopy in graphene related systems*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011.
- K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. «Electric field effect in atomically thin carbon films.» *Science*, 2004: 366, 669.
- Kelly, B.T. *Physics of graphite*. London: Applied science, 1981.
- Kenneth W. Whitten, Raymond E. Davis, M. Larry Peck, George G. Stanley. En *Química*, 889. México: Cengage learning Editores, 2015.
- Kim, K.S., y otros. «Large scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes.» *Nature* 457 (2009): 706-710.
- Klein, David. «Organic chemistry as a second language.» 1-25. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2012.
- Lado Filipovic, Siegfried Selberherr, Giorgio C. Mutinati, Elise Brunet, Stephan Steinhauer, Anton Köck, Jordi Teva, Jochen Kraft, Jörg Siegert, Franz Schrank. «Methods of simulating thin film deposition using spray pyrolysis.» *Microelectronic Engineering*, n° 117 (2014): 57-66.
- Lee, H. Cheun, y otros. «Synthesis of Single-layer Graphene: A Review of Recent Development.» *Procedia Chemistry* 19 (2016): 916 – 921.
- Levendorf, Mark P., Carlos S. Ruiz-Vargas, Shivank Garg, y Jiwoong Park. «Transfer-free batch fabrication of single layer graphene transistors.» *Nano Lett.* 9 (2009): 4479-4483.
- Li, Jun, Jiangtao Chen, Baomin Luo, Xingbin Yan, y Qunji Xue. «The improvement of the field emission properties from graphene films: Ti

-
- transition layer and annealing process.» *AIP Advances* 2 (2012): 022101–9.
- Liu, Wei-Wen , Siang-Piao Chai, Abdul Rahman Mohamed, y U. Hashim. «Synthesis and characterization of graphene and carbon nanotubes: A review on the past and recent developments.» *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014): 1171–1185.
- M.Brahmayya, y Shenghong Dai. «Synthesis of 5-substituted-3H-[1, 3, 4]-oxadiazol-2-one derivatives: A carbon dioxide route (CDR).» *RSC Advances* 5 (2015): 65351-65357.
- Madhuri Sharon, Maheshwar Sharon. «Graphene.» En *An iintroduction to the fundamentals and industrial applications* , 76. Salem, Massachusetts. USA: by Scrivener Publishing LLC, 2015.
- Mahmood Aliofkhazraei, Nasar Ali, William I. Milne, Cengiz S. Ozkan, Stanislaw Mitura, Juana L. Gervasoni. «Graphene Science Handbook. Size dependent properties.» 187-189. Boca Ratón. FL: CRC, 2016.
- Málaga, Universidad de. 2010.
<http://www.uma.es/sme/nueva/Documentos/EDXS.pdf> (último acceso: 15 de Agosto de 2016).
- Manero, Pablo Jiménez. *Materiales nanoestructurados basados en polianilina, nanotubos de carbono y grafeno*. Zaragoza, España.: Instituto de Carboquímica. Universidad de Zaragoza, 2011.
- Marcano , DC., y otros. «Improved synthesis of graphene oxide.» *ACS Nano* 4 (2010): 4806–4814.
- Mathur, Rakesh Behari, Bhanu Pratap Singh, and Shailaja Pande. "Carbon nanomaterials. Synthesis, structure, properties and applications." 25-27. Taylor & Francis, 2017.
- Michio Inagaki, Feiyu Kang. «Materials Science and Engineering of Carbon: Characterization.» 2. Cambridge, MA, USA: Tsinghua University press limited. Published by Elsevier Inx., 2014.
- Ming Fang, Kaigang Wang , Hongbin Lu , Yuliang Yang a and Steven Nutt. «Covalent polymer functionalization of graphene nanosheets and mechanical properties of composites.» *Journal of Materials Chemistry* 19, nº 38 (2009): 7098-7105.

-
- Moon Young-E, Yun Jumi, Kim Hyung-II, Lee Young-Seak. «Effect of graphite oxide on photodegradation behavior of poly(vinyl alcohol)/graphite oxide composite hydrogels.» *Carbon letters* 12, nº 3 (2011): 138-142.
- Nam, Tae-Heum, Jung-Hun Lee, Seok-Ryul Choi, Ji-Beom Yoo, and Jung-Gu kim. "Graphene coating as a protective barrier against hydrogen embrittlement." *International journal of hydrogen energy*, no. 39 (2014): 11810-11817.
- Novoselov, K.S., et al. "Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene." *Nature* 438 (2005): 197-200.
- Oldham, Keith B., Jan C. Myland, y Alan M. Bond. «Electrochemical science and technology.» En *Fundamental and applications*, editado por 125, 145-170,303-327 20. Unites Kingdom: John Wiley & Sons Ltd, 2013.
- Oxtoby, David W., H. P. Gillis, Alan Campion, Helal Hatem H., y Gaither Kelly P. «Principles of Modern Chemistry.» 71-72. Belmont Ca. USA: Brooks/Cole, Cengage Learning, 2012.
- Paredes, J. I., S. V. Rodil, A. M. Alonso, y J. M. D. Tascóm. «Graphene oxide dispersions in organic solvents. Langmuir.» 24 (2008): 10560-10564.
- Partha Khanra, Chang-No Lee, Tapas Kuila Nam Hoon Kim, Min Jun Parka, Joong Hee Lee. «7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane-assisted one-step electrochemical exfoliation of graphite and its performance as an electrode material.» *Nanoscale* 6, nº 9 (2014): 4864-4873.
- Pérez, Nestor. «Electrochemistry and corrosion Science.» 97-112. Puerto Rico: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- Pham, Viet Hung, y otros. «Chemical reduction of an aqueous suspension of graphene oxide by nascent hydrogen.» *J. Mater. Chem.* 22 (2012): 10530–10536.
- Pierson, Hugh O. «Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes.» Editado por Peter A. Thrower, 45. Albuquerque, New Mexico, USA: Noyes publications, 1993.
- Plasson, Raphaël, Axel Brandenburg: Ludovic Jullien, y Hugues Bersini. «Autocatalyses.» *J. Phys. Chem. A* 115, (2011), 2011: 8073-8085.
- Princeton Applied Research. *Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Application Note AC- 1, s.f.

-
- R. Gómez Puerto, A. Ramírez Solís,. «Grafeno Epitaxial Y Su Potencial En La Nanotrónica.» *Int. Electron J. Nanoc. Moletrón* 8, nº 1 (2010): 1489-1508.
- Rajesh Kumar Singh, a Rajesh Kumar, Dinesh Pratap Singh. «Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications.» *RSC Advances*, nº 6 (2016): 64993–65011.
- Reeves, E.A., y Martin J. Heathcote. «Newnes Electrical Pocket Book.» 12-20. Burlington MA, USA: E.A. Reeves and Martin J. Heathcote, 2003.
- Robbins, Allan H., y Wilhelm C. Miller. «Circuit Analysis: Theory and Practice.» 504-522. USA: Delmar, Cengage Learning, 2013.
- Royal Society of Chemistry . *Royal Society of Chemistry* . 2017.
<http://www.rsc.org/publishing/journals/prospect/ontology.asp?id=CMO:0002163&MSID=b9nr00004f> (último acceso: 10 de January de 2017).
- Scherz, Paul, y Simon Monk. *Practical Electronics for Inventors*. 4. USA: McGraw-Hill, 2016.
- Science Direct. *Science Direct*. Enero de 2017.
<https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/graphitization>.
- Setton, R., P. Bernier, y S. Lefrant. *Carbon molecules and materials*. New York: Taylor & Francis, 2002.
- Shao, Yuyan , Jun Wang, Mark Engelhard, Chongmin Wang, y Yuehe Lin. «Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications.» *J. Mater. Chem.* 20 (2010): 743–748.
- Shuge Peng, Xinjie Fan, Shuang Li, Jun Zhang. «Green Synthesis and Characterization of Graphite Oxide by Orthogonal Experiment .» *J. Chil. Chem. Soc.* , 2013.
- Silverstain, Robert M., Francis X. Webster, y David J. Kiemle. *Spectrometric identification of organic compounds* . New York: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- Solomon, Eldra p., Linda r. Berg, y Diana w. Martin. «Biología.» 79-81. México: Cengage Learning Editores, S.A. de C.V., 2013.
- Southampton Electrochemistry Group. «Instrumental methods in electrochemistry.» 22-37. Inglaterra: Horwood Publishing limited, 2001.

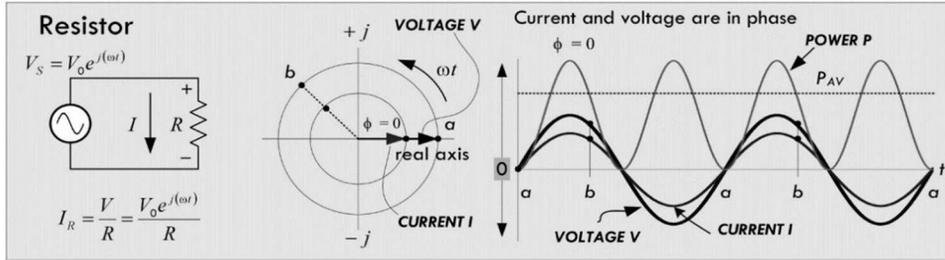
-
- Stankovich, S., R. D. Piner, S. T. Nguyen, y R. S. Ruoff. «Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets.» *Carbon* 44 (2006): 3342-3347.
- Stoller, Meryl D., Sungjin Park, Yanwu Zhu, Jinho An, y Rodney S. Ruoff. «Graphene-Based Ultracapacitors.» *Nano Lett.* 8 (2008): 3498–3502.
- Stuart, Barbara. *Infrared Spectroscopy: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- Sung Ahn, Kukjoo Kim, Jura Jung, and Kyung Cheol Choi. «Large and pristine films of reduced graphene oxide.» *Scientific Reports, nature* 5, nº 18799 (2015).
- Szabo, T., O. Berkesi, y I. Dekany. «Study of deuterium-exchanged graphite oxide.» *Carbon* 43 (2005): 3186–3189.
- T. Theivasanthi, M. Alagar. *X-Ray Diffraction Studies of Copper Nanopowder*. India: Polytechnic College, Rajapalayam, India, s.f.
- «Techniques for corrosion monitoring.» Editado por Lietai Yang, 50-67. England: Publishing limited and CRC press LLC., 2008.
- Theophanides, Theophile. *Infrared spectroscopy - materials science, engineering and technology*. InTech, 2012.
- Tung, Vincent C., Matthew J. Allen, y Yang Yang. «High-throughput solution processing of large-scale graphene.» *nature nanotechnology* 4 (2008): 29.
- Uruchurtu, J., y L. Ramirez. «Metodología experimental en la corrosión: impedancia electroquímica.» USA: Académica Española, 2011.
- Wang, Xiaohan, Iskandar Kholmanov, Harry Chou, y Rodney S. Ruoff. «Simultaneous electrochemical reduction and delamination of graphene oxide films.» *acsnano* 9, nº 9 (2015): 8737.
- Wei Gao, Lawrence B. Alemany, Lijie Ci, Pulickel M. Ajayan. «New insights into the structure and reduction of graphite oxide.» *Nature Chemistry* 1 (2009): 403 - 408.
- Weichun Ye, Xiujun Zhang, Yang Chen, Yongling Du, Feng Zhou, Chunming Wang. «Pulsed Electrodeposition of Reduced Graphene Oxide on Glass Carbon Electrode as an Effective Support of Electrodeposited Pt Microspherical Particles: Nucleation Studies and the Application for Methanol Electro-Oxidation.» *International journal of electrochemical science* 8, nº 2013 (2013): 2122 - 2139.

-
- William J. Vining, Susan M. Young, Roberta Day, Beatrice Botch. «General Chemistry.» 751. Boston MA. USA: Cengage Learning, 2016.
- Xiao-Zi, Yuan, Song Chaojie, Wang Haijiang, y Zhang Jiujun.
«Electrochemical impedance spectroscopy in PEM fuel cells.» En
Fundamentals and Applications, 13-28; 95-191. Londres: Springer-Verlag London Limited , 2010.
- Yihong Wu, Zexiang Shen, Ting Yu. «Two dimensional carbon.» En
Fundamental properties, synthesis, characterization and applications.,
2. Boca Raton, FL: CRC PressCRC Press. Taylor & Francis Group,
LLC, 2014.
- Zhang, Wen Ling , y Hyoung Jin Choi. «Graphene/graphene oxide: A new
material for electrorheological and magnetorheological applications.»
Journal of Intelligent Material Systems and Structures 26 (2015): 1826-
1835.
- Zhang, Yupeng , y otros. «High quality graphene sheets from graphene oxide
by hot-pressing.» *Carbon* 54 (2013): 143-148.
- Zhifeng Ren, Yucheng Lan, Yang Wang. «Aligned Carbon Nanotubes.» 1-3.
London: Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013, 2013.

6 Apéndice del capítulo 2

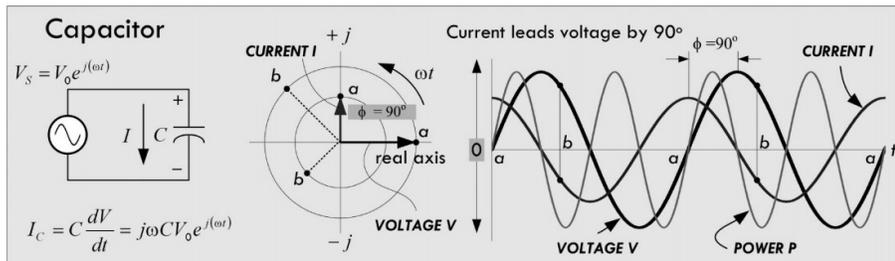
Resistencia. Símbolo: R; Unidades: Ω (ohms); Representación gráfica: 

Practical Electronics for Inventors 4th e 2016 Scherz & Monk -



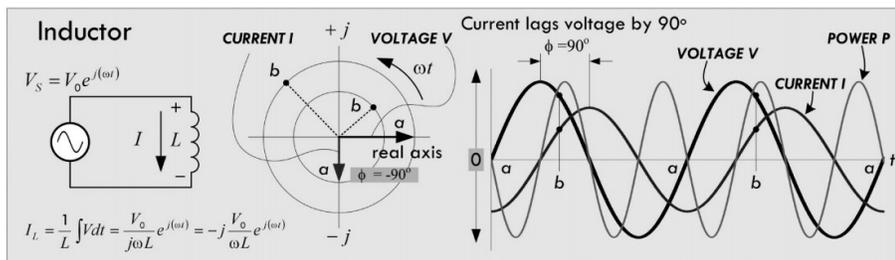
Ángulo de fase para un resistor, (Scherz y Monk 2016)

Capacitancia Símbolo: C; Unidades: F (farads); Representación gráfica: 



Ángulo de fase para un capacitor (Scherz y Monk 2016)

Inductancia Símbolo: L Unidades: H (henrys); Representación gráfica: 



Ángulo de fase para un inductor (Scherz y Monk 2016)