



**Universidad
Zaragoza**

Trabajo Fin de Grado

Estudio de la expansión de los compuestos
intercalados de grafito (GIC's). Propiedades y
aplicaciones

Autor/es

Manuel Ordóñez García

Director/es

Antonio Monzón Bescos

Eina Unizar
2018

RESUMEN

En este trabajo se ha analizado el proceso de expansión de los denominados compuestos intercalados de grafito (GIC's). En este estudio se ha investigado el efecto de las principales variables de operación como son el tiempo, temperatura y la velocidad de calentamiento. Se ha investigado también la fuente de energía necesaria para la expansión: horno convencional (convección); microondas. Se estudiará el potencial de aplicación en: (i) almacenamiento de energía (baterías recargables), (ii) adsorción de contaminantes en agua.

Se ha analizado el efecto de la temperatura, tiempo y velocidad de calentamiento sobre la expansión de 5 GIC's comerciales (ASBURY, GK) en horno convencional. En el caso del horno microondas se ha estudiado la influencia del tiempo y potencia del horno MW.

Las muestras obtenidas se han caracterizado mediante: análisis termogravimétrico, difracción de Rayos X, espectroscopia Raman, medida del área BET y medidas de conductividad eléctrica.

Fases del trabajo:

Fase IA: estudio de la expansión de GIC's en horno convencional. Análisis del efecto de la temperatura tiempo y velocidad de calentamiento sobre las propiedades de las muestras obtenidas.

Fase IB: estudio de las propiedades de los materiales carbonosos obtenidos mediante TGA, XRD, Raman y área BET y conductividad eléctrica,

Fase IIA: similar a la fase IA pero en horno microondas. Análisis de tiempo y potencia del MW.

Fase IIB: análoga a la fase IB, con las muestras obtenidas en microondas.



DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./D^a. _____,

con nº de DNI _____ en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)
_____, (Título del Trabajo)

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, _____

Fdo: _____

1.Introducción	3
2.Experimental.....	7
2.1 GICs de Partida.....	7
2.2Procedimiento de expansión	8
2.2.1 Carbolite.....	8
2.2.2 Microondas	9
3. Resultados y Discusión	9
3.1 TGA	12
3.2 Área Bet	14
3.3 Raman.....	15
3.3.1 Resultados Raman de las muestras expandidas en el horno carbolite	17
3.3.2 Resultados Raman de las muestras expandidas en microondas.....	18
3.4 XRD	20
3.4.1. Resultados XRD de las muestras expandidas en horno carbolite.	22
3.4.2 Resultados XRD de las muestras expandidas en microondas.	26
3.4.3. Resultados. Diferencia entre métodos de expansión.....	27
3.5 XPS.....	29
3.5.1. Resultados. Diferencia entre métodos de expansión.....	29
3.6 SEM.....	30
3.7 TEM.....	32
3.8 Conductividad	32
4. Conclusión	35
Nomenclatura y definiciones.....	37
Bibliografía	39
A. Anexo Área BET	45
A.1. Antes de expansión	45
A.2 Expansión en Carbolite a 300 °C	47
A.3 Expansión en microondas.....	49
B. Anexo Raman.....	50
B.1. Raman GICs.....	50
B.2. Diferencias entre antes y después de la expansión.	52
B.3. Grafica de referencia.....	53
B.4. Variabilidad en la temperatura	53
B.5. Variabilidad de la velocidad de calentamiento.....	55
B.6. Variabilidad de la Potencia	57

C. Anexo XRD	59
C.1. Difractograma GICs antes de expansión.....	59
C.2. XRD Variabilidad de la temperatura.....	60
C.3. Variabilidad de la velocidad de calentamiento.....	61
C.4. Variabilidad del tiempo	62
C.5. Variabilidad del Método	62
D. Anexo Conductividad	65
D.1. Gráficas de línea de tendencias.....	65
Anexo E. Técnicas de caracterización	66
E.1. Análisis termogravimétrico TGA.....	66
E.2. Area BET.....	66
E.3. Espectroscopia Raman.....	67
E.4. Difracción de rayos X (XRD)	67
E.5. La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	69
E.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM).	69
E.7. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	70

1.Introducción

Desde que en 2004 Geim y Novoselov [1] aislaron y caracterizaron grafeno en forma de monocapa obteniendo de esta manera el Premio Nobel de Física en el 2010, este nanomaterial carbonoso, y todos los relacionados con él, han despertado un gran interés en todo el mundo debido a sus excelentes propiedades. Entre éstas cabe destacar una elevada área superficial ($\approx 2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), alta conductividad térmica ($\approx 5000 \text{ W mK}^{-1}$) y eléctrica ($\approx 9,87 \times 10^7 \text{ S m}^{-1}$, la más elevada de los materiales conocidos), un elevado valor del módulo de Young ($\approx 1 \text{ TPa}$) y una gran resistencia mecánica ($\approx 130 \text{ GPa}$). Esto hace que el grafeno tenga un gran potencial de aplicación en múltiples áreas como almacenamiento de energía, elemento de refuerzo para materiales compuestos con polímeros, e.g. polietileno, filtros de gran selectividad, catálisis y fotocátalisis heterogénea, adsorción de contaminantes, etc. Aún con todo esto a su favor, su comercialización es todavía escasa ya que cualquier material nuevo que se quiera introducir en el mercado, se debe satisfacer el balance entre sus excelentes propiedades y la viabilidad económica, siendo éste último factor el determinante del éxito empresarial en su comercialización.

El objetivo es, por tanto, desarrollar procesos de producción de éste material que sea viable económicamente manteniendo los estándares de calidad necesarios para obtenerlo con las propiedades adecuadas para cada aplicación. En la pasada década se han explorado distintos métodos de obtención de grafeno como los derivados del método de Hummers [2] oxidación-reducción (ref.), oxidación química de nanotubos de carbono [3] o procesos de exfoliación (división) micromecánica o química de grafito [4] (figura 1.1,1.2.). Dentro de los métodos de obtención de grafeno, el de exfoliación mecánica (ME) es el más fácil de realizar [5]. Otro método de exfoliación es la de expansión química del grafito (CE), basado en oxidar el grafito en un ácido fuerte como puede ser el H_2SO_4 o HNO_3 y formando así óxido de grafeno (GO) para luego reducirlo químicamente para producir grafeno [6]. El método de crecimiento epitaxial (EG) consiste en una descomposición térmica del sustrato de carburo de silicio en ultra alto vacío (UHV) y altas temperaturas [7,8] o por descomposición química (CVD) [9-12].

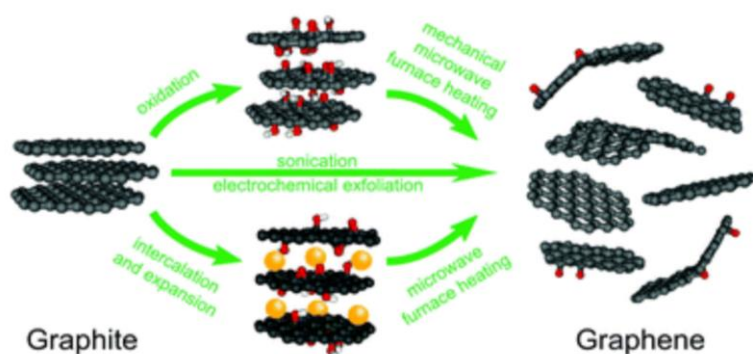


Figura 1.1. Esquema para la obtención de grafeno por diversos métodos.

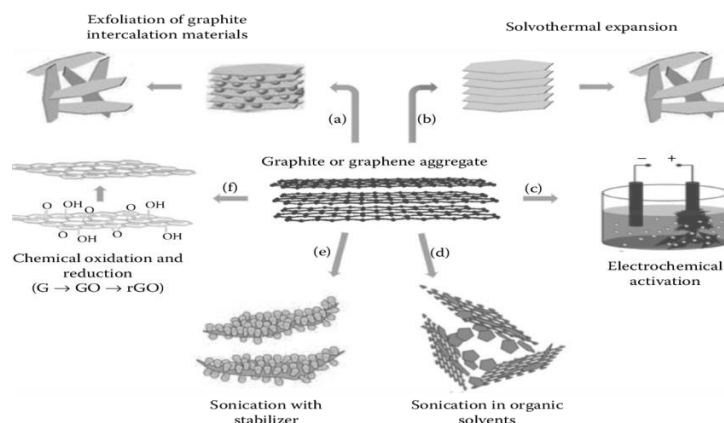


Figura 1.2. Esquema para la obtención de grafito por diversos métodos.

Existen numerosos materiales compuestos de carbono siendo la mayor diferencia entre ellos su estructura. Los más comunes son el grafito y el diamante, que hasta el siglo XX eran las únicas formas alotrópicas conocidas del carbono, pero a lo largo del último tercio del siglo XX y el inicio del siglo XXI se han descubierto otras estructuras de carbono. Entre ellos se encuentran los compuestos de intercalación de grafito (GICs-Graphite Intercalation Compounds), objetivo central de este estudio, los fullerenos o fulerenos, los nanotubos de carbono o el grafeno.

Los fullerenos son una forma estable del carbono compuesto de 60 átomos de carbono (C₆₀) con formas de icosaedro truncado, un polígono de 60 vértices [13] denominadas buckyballs. Su nombre viene de Buckminster Fuller [14]. En el campo de la nanotecnología las características más explotadas son su resistencia térmica y la superconductividad. Variando la estructura de los fullerenos se pueden obtener una gran variedad de materiales diferentes como pueden ser los buckyball fullerenos de distintos tamaños, variando el número de carbonos, los megatubos, las nano “cebollas” o los anillos fullerenos; pero los más destacables son los nanotubos o buckytubos, los nanoribbons y el grafeno.

Los nanotubos de carbono (CNT) son alótropos de carbono con forma cilíndrica hueca y un radio de unos pocos nanómetros lo que hace que se puede considerar unidimensional; compuestos de átomos de carbono (láminas gráficas) enrolladas entre sí [15]. Sus propiedades más destacables son su alta conductividad eléctrica, su elevada resistencia mecánica siendo mucho más que la del acero y su gran conductividad térmica, además de sus excelentes propiedades como nanorrefuerzos debido a su rigidez y tenacidad [16]. Dentro de los CNT hay que diferenciar entre CNT de una capa (SWCNT) [17,18] y los CNT de pared múltiple (MWCNT) [19,20] (figura 1.3.).

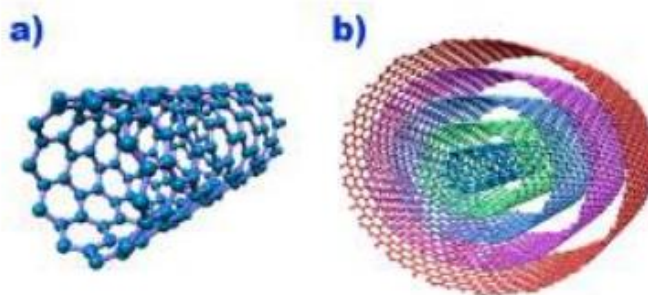


Fig. 1.3. a) Nanotubos de Carbono de una capa, b) Nanotubos de Carbono de Capas Múltiples. Figura tomada de: Viviana Jehová González Velázquez "Nanomateriales de Carbono, síntesis, funcionalización y aplicaciones".

Otro tipo de alotropía son los nanoribbons de carbono que consisten en nanocintas de grafeno (GNRs) y son estructuras unidimensionales con una red hexagonal de átomos de carbono [21-23] (figura 1.4.).

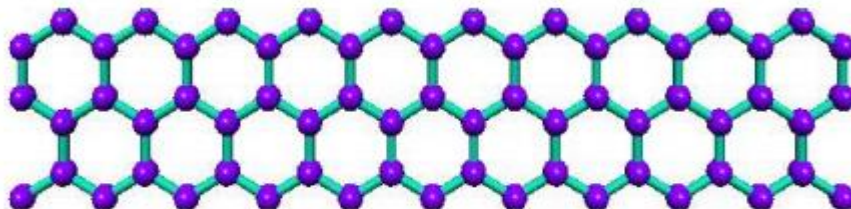


Fig. 1.4. Estructura de nanoribbon de Carbono. Figura tomada de: Viviana Jehová González Velázquez "Nanomateriales de Carbono, síntesis, funcionalización y aplicaciones".

En el presente trabajo fin de grado se ha estudiado la obtención de materiales grafénicos y gráfiticos (Graphene Related Materials, GRMs), a partir de la exfoliación de los denominados Compuestos Intercalados de Grafito (GICs) debido a su elevada capacidad de producción y bajo coste.

Los GICs han sido desde su descubrimiento en 1841 un material que ha sido estudiado intensamente debido al fenómeno de staging [24] y la gran variedad de comportamientos físicos-químicos anómalos que presentan [25-33]. Además, los GICs son muy importantes en la producción de grafito expandido y potencialmente útiles en otros campos industriales como el de los superconductores, catalizadores heterogéneos, materiales para ánodos y estabilización de reactivos pirotécnicos.

En la actualidad, los GICs se utilizan en la preparación de grafito expandible (Expandable graphite, EG), nanoláminas de grafito (Graphene Nanoplatelets, GNP), y obtención de grafeno de una sola capa (Single-layer Graphene) [2].

Los GICs son capas grafénicas entre las cuales se encuentran otras moléculas o elementos intercalados. Esto hace que la separación entre las capas aumente en comparación a un grafito puro y disminuya la fuerza de van der Waals entre capas. El intercalado consta de moléculas o iones metálicos. Después de la intercalación, el material de grafito resultante adquiere nuevas propiedades en función del intercalante y la forma en la que se asocia con las especies hospedantes (grafito). Las propiedades físicas y químicas incluyendo la estructura cristalográfica, el área superficial, la densidad, las propiedades electrónicas, el comportamiento intumescente, la reactividad química, etc, pueden verse afectadas por el intercalante [34-36]. Los tipos de GICs dependiendo su unión pueden ser covalentes o iónicos. Dentro de los covalentes se encuentra el grafito oxidado GO, monofluoruro de carbono y monofluoruro de tetracarbono [34]. Por el contra los de unión iónica pueden ser sales de grafito (e.g. nitrato de grafito), compuestos de metales alcalinos, compuestos halogenados, y compuestos de cloruro. La estructura de los GICs depende del número de capas de grafeno que se encuentran entre las moléculas del intercalado según el modelo de Rüdorff y Daumas-Herold'sB (figura 1.5.). El espesor del nanocrystal del grafito depende del grado de intercalación del GIC, el cual viene dado por su nivel de estadificación (staging phenomom), en otras palabras, el número de capas grafénicas entre los intercalantes. Dependiendo de la

naturaleza del agente intercalante, del tipo de oxidante y de las condiciones experimentales, es posible obtener los GIC como “estado 1”, “estado 2”, “estado 3” ... Así en un compuesto de estado 1, una única capa de grafeno se alternaría con las especies intercaladas.

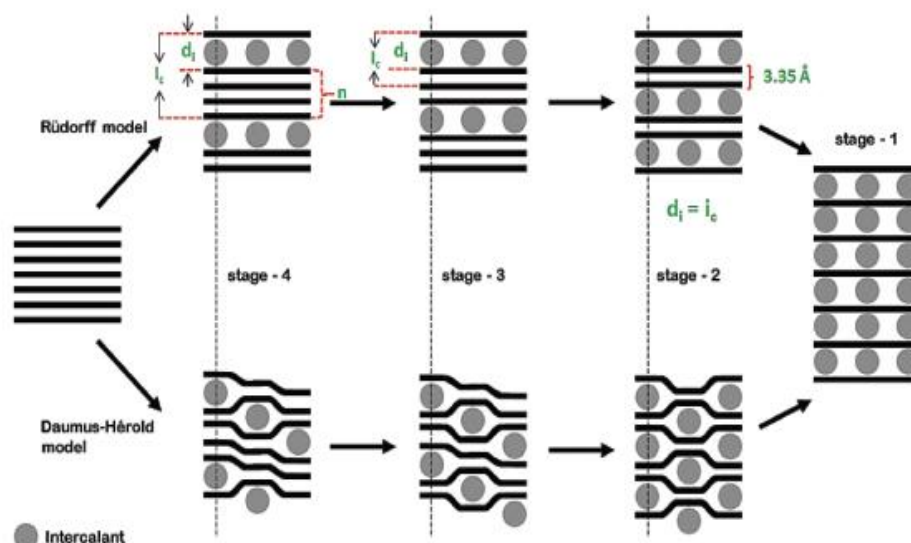


Figura 1.5. Ilustración de los modelos de Rudorff y Daumas-Herold's (modificado de [36]) según su fase.

Una vez que el grafito está intercalado, se puede obtener grafito expandido mediante la exfoliación del GIC, lo que implicaría la vaporización de la sustancia intercalada en el grafito, obteniéndose un grafito expandido cientos de veces en uno de los ejes y de muy baja densidad y alta resistencia térmica. El calentamiento de los GICs generalmente causa la descomposición térmica de los intercalados en especies gaseosas que empujan las capas separadas obteniéndose un “grafito expandido”, también conocido como “grafito exfoliado”. Los elementos o moléculas que se encuentran entre las capas de grafitos influyen a la hora de producirse la expansión, esto hace que se hagan pretratamientos al grafito [2]. El método más común para la formación del grafito expandido es a través de la exposición del grafito a ácidos fuertes para producir un GIC (a menudo bisulfato de grafito) que luego es exfoliado por calentamiento térmico rápido, o más recientemente por radiación producida por microondas, infrarrojos y láser. La principal idea de este método es pasar de una estructura tridimensional del grafito a una bidimensional hexagonal propia del grafeno (figura 1.6.).

Una vez obtenido el grafito expandido son muchas las aplicaciones que tiene gracias a sus excelentes propiedades. Aplicaciones tales como: juntas, cierres y embalajes [37-40], agentes cortafuegos [41], aislantes térmicos [42], composite de resina, electrodos [43], capa protectora en crisoles de carbono [44], soporte de lubricantes [45], reactivos químicos [46], sustratos de adsorción [47,48] etc.

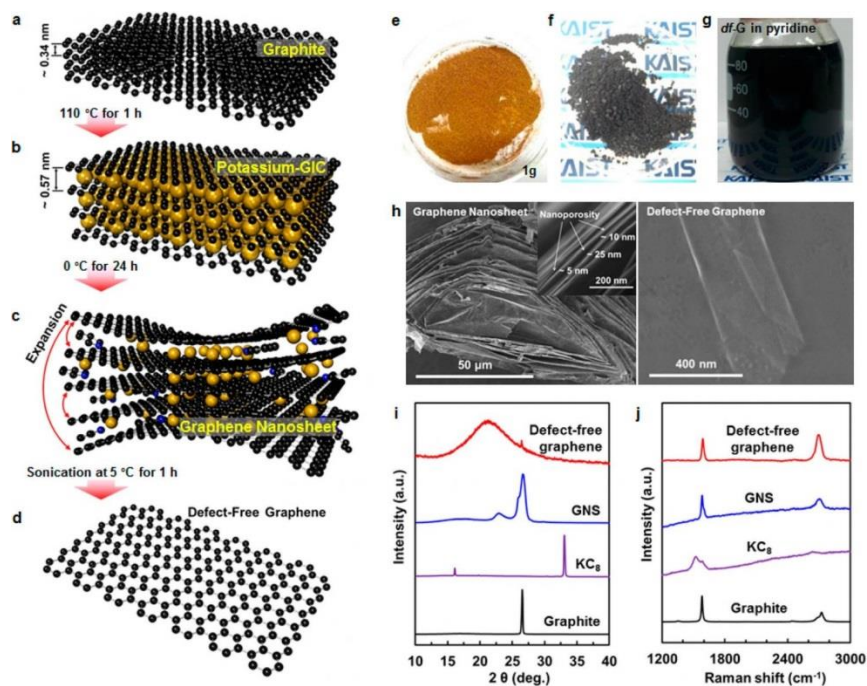


Figura 1.6. Figura tomada: Park, et al. ©2014 American Chemical Society: Scientists fabricate defect-free graphene, set record reversible capacity for Co3O4 anode in Li-ion batteries August 22, 2014 by Lisa Zyga.

En este trabajo se han estudiado las principales variables de expansión de 5 tipos diferentes de GICs, suministrados por las compañías Asbury Carbons (<https://asbury.com/>) y Graphit Kropfmühl (<https://www.gk-graphite.com>). En particular se ha estudiado el efecto del tipo de calentamiento (horno convencional de flujo o microondas), velocidad de calentamiento, tiempo de calentamiento, temperatura final de expansión y potencia y tiempo de calentamiento en el horno MW.

Los materiales carbonosos obtenidos se han caracterizado con distintas físico-químicas, estructurales, espectroscópicas y de eléctricas (conductividad). Finalmente, y como ejemplo de aplicación de estos materiales se han realizado medidas de conductividad eléctrica.

El alcance del trabajo es la obtención de un material grafénico de altas capacidades con un campo de aplicación prácticamente sin límites con el fin de mejorar las prestaciones que hoy en día nos ofrecen otros productos basados en otros materiales y de una forma competitiva gracias a una alta viabilidad económica.

2.Experimental

2.1 GICs de Partida

En este estudio se ha trabajado con 5 grafitos expandibles comerciales. Estos grafitos ya están pretratados por lo cual no es necesario realizar un intercalado. Los nombres comerciales de estos GICs son: Asbury 3558, Asbury 3772, GK8580150, ES 350 F5 y ES 100 C10. Los dos primeros los suministra la empresa ASBURY CARBONS y los otros tres Graphit Kropfmühl (GK). Su porcentaje en carbón es de 98%, 99%, 85%, 98% y 92% [49], [50]

respectivamente según los Proveedores (Tabla 2.1.). Se han realizado pruebas de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) a los grafitos de la suministradora GK y los resultados no concuerdan, al menos en la superficie, con la composición que el fabricante afirma tener ya que este está compuesto de un 74% C.

Tabla 2.1. Composición y principales características de los GICs de partida. Información de los proveedores.

	%Carbono	%Sulfuros	Ratio de expansión (cm ³ /g)	Tamaño de partícula (μm)
Asbury 3772	98,00	3,10	300:1	>300
Asbury 3558	99,00	3,10	210:1	>180
GK8580150	85,00	x*	x	x
ES 350 F5	98,00	x	350:1	>300
ES C100 C10	92,00	x	100:1	>150

*Información no indicada por el proveedor.

2.2 Procedimiento de expansión

Para la expansión de los GICs hace falta aplicar una fuente de calor que sea capaz de evaporar los elementos intercalados. Para ello se han utilizado dos métodos para la expansión. El primero es mediante un horno carbolite y el segundo con un microondas convencional. En el primero la expansión ocurre de una forma más paulatina sin embargo en el microondas la expansión se produce de una forma mucho más virulenta. Se ha realizado un estudio comparando ambos métodos para comprobar si influye en el modo con el cual se ha expandido los grafitos.

2.2.1 Carbolite

El carbolite es un horno tubular horizontal de una alta precisión en el control de la temperatura [51]. Para el calentamiento se usa una resistencia eléctrica que se encuentra alrededor del reactor y es capaz de alcanzar una temperatura de 1200 °C. Lleva incorporado un sistema regulador por el cual podemos controlar y programar las variables de temperatura máxima de trabajo, rampa de calentamiento y tiempo a temperatura máxima.

El experimento consiste en introducir uno de los grafitos dentro de un reactor y calentarlo a diferentes temperaturas. Se realizó en atmósfera inerte por lo cual se le hizo pasar una corriente de N₂ de 200 ml/min en condiciones estándar. Se ha preparado una disolución NaOH 2 M en un borboteador para neutralizar los gases a la salida del horno. Después de dejar que se enfriara a temperatura ambiente el grafito ya una vez expandido éste se guardó para su posterior caracterización. Para aislar el reactor y mantener la temperatura lo máximo posible se ha taponado la entrada y la salida del horno con lana de vidrio.

Se ha estudiado la influencia que tiene sobre la calidad de los grafitos expandidos, las condiciones de operación como la temperatura máxima de tratamiento, tiempo de exposición a dicha temperatura y de la velocidad de calentamiento hasta alcanzarla.

Inicialmente, se cargó el reactor con 1 gramo de GIC, pero al producirse la expansión ocupaba todo el volumen disponible por lo que era muy posible que las paredes internas del tubo obstaculizaran la expansión. Por eso se decidió reducir la masa inicial a 0,5 gramos para asegurarnos de que la expansión no estaba limitada por las dimensiones del reactor. Se ha trabajado con tres temperaturas: 500, 700, 900 °C. Como rampa de calentamiento se ha utilizado 50 °C/min y 10 °C/min y los tiempos de mantenimiento a dichas temperaturas fueron de 12, 16, 20 min. Debido a que los GICs dependiendo de la rampa de calentamiento y de la temperatura final, están sometidos a diferentes tiempos de tratamientos térmicos, se ha calculado el ITC (índice de castigo térmico) que es la suma del tiempo a la máxima temperatura y el que tarda en alcanzar esta.

2.2.2 Microondas

Los GICs también fueron sometidos a tratamientos térmicos mediante microondas convencional (uso doméstico) [2]. En este proceso el calentamiento se produce por la excitación de las moléculas debido a la incidencia de las microondas electromagnéticas calentado así el grafito y evaporando los intercalados. En este caso, de las únicas variables que se pueden modificar son la potencia y el tiempo. En el caso de la potencia, el rango de valores se encuentra entre 600 y 800W y en el caso del tiempo está entre 30 y 180 segundos.

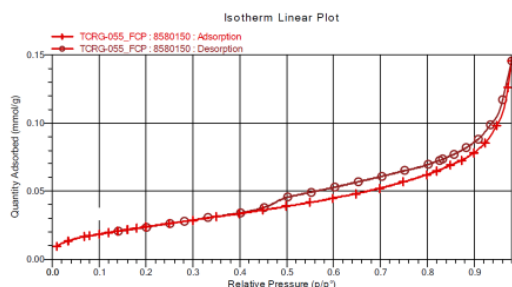
Como material necesario solo hace falta un vaso de cuarzo ya que las temperaturas que se alcanzan en la expansión son considerablemente altas. Se vierte el grafito dentro del vaso de cuarzo y se introduce en el microondas. El tiempo dentro del microondas a 800W no ha de ser más de 1 min ya que hay riesgo de que se queme la muestra. También hay que tener en cuenta la masa a introducir puesto que se expande de manera muy rápida y el grafito ya expandido hace de pantalla no dejando que las microondas lleguen de manera eficiente al grafito sin expandir que se encuentra en la parte inferior del vaso. Una vez expandido, la muestra resultante se ha guardado para su posterior caracterización. Cada muestra ha sido pesada antes y después del tratamiento.

3. Resultados y Discusión

A continuación, se muestran los resultados de caracterización de las muestras. Para empezar, se realizaron caracterizaciones de los GICs antes de ser tratados. En la figura 3.1. se muestra un resumen de los resultados obtenidos con algunas de las técnicas para 2 GICs de diferente proveedor, el Asbury 3772 de ASBURY CARBONS y el otro el GK8580150 de Graphit Kropfmühl. El resto de las caracterizaciones de los GICs faltantes se encuentran en los anexos A.1, B.1 y C.1.

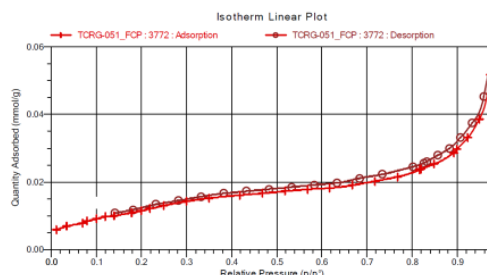
Estudio de la expansión de los compuestos intercalados de grafito (GIC's). Propiedades y aplicaciones

a)



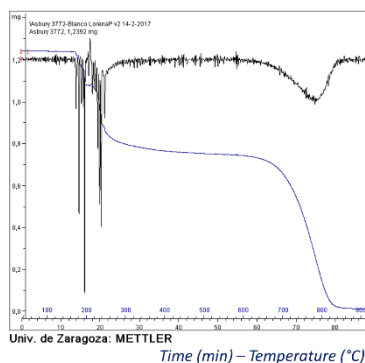
11/11/2018

b)

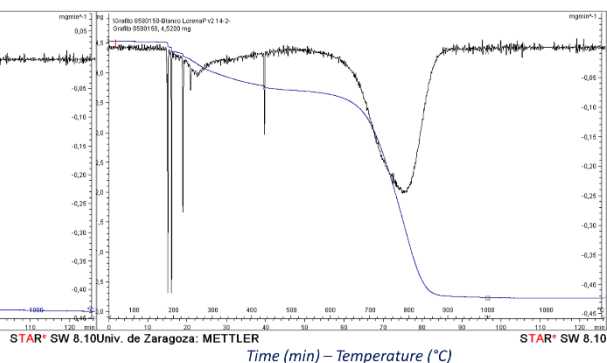


11-Nov-18

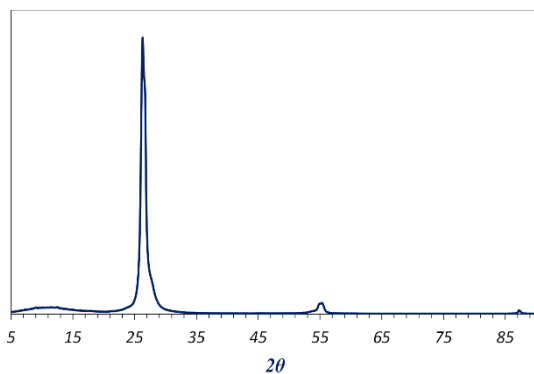
c)



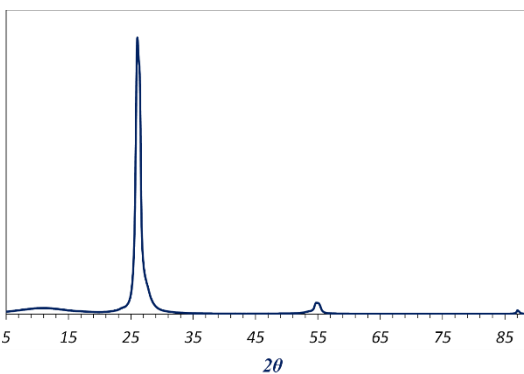
d)



e)



f)



Para el área BET, los valores de los GICs son inferiores al obtenido tras la expansión tal y como se muestra en el apartado 3.2. En el caso de los valores del TGA se observa una pérdida de peso a partir de la temperatura de 150 °C por consecuencia de la evaporización de los intercalados. En los valores de la espectroscopía Raman se asemeja a los valores de referencia de un grafito tal y como se indica en la figura 3.6. Por último, los valores del XRD hacen referencia a su alta cristalinidad propia de los grafitos, aunque cabe destacar el pico alrededor de los 11° que puede hacer referencia al GO [Huh 2011].

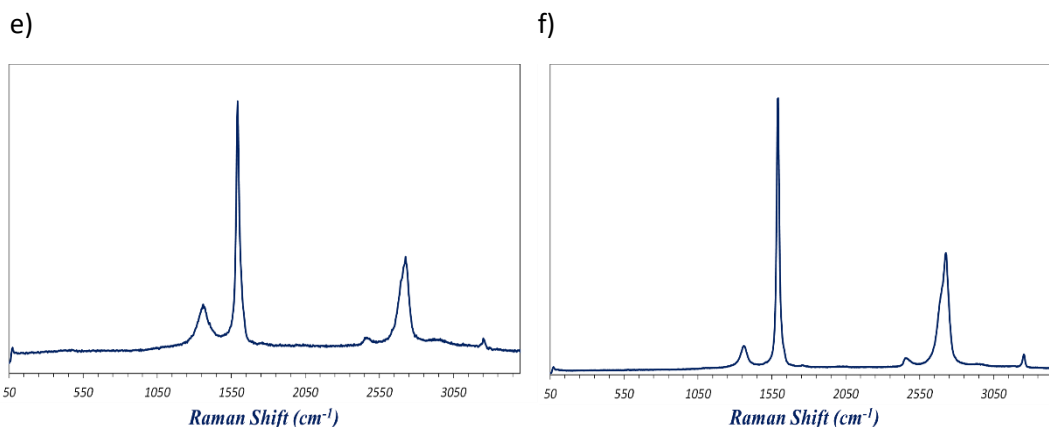


Figura 3.1. Resultados de caracterización de los GICs. GIC GK8580150 a) Área BET, c) TGA, e) XRD, g) Raman. GIC Asbury 3772 b) Área BET, d) TGA, f) XRD, h) Raman.

En las tablas 3.1. y 3.2 se indica un resumen de las muestras que se ha realizado según su variable.

Tabla 3.1. Resumen de muestras realizadas. Variación de temperatura en el horno convencional y variación de potencia en el microondas.

	Horno Carbolite (°C)					Microondas (W)		
	300	400	500	700	900	600	700	800
Asbury 3772	X	-	X	X	X	X	-	X
Asbury 3558	X	-	X	X	X	X	-	X
GK8580150	X	X	X	X	X	X	X	X
ES 350 F5	X	-	X	X	X	X	-	X
ES C100 C10	X	-	X	X	X	X	-	X

Tabla 3.2. Resumen de muestras realizadas. Variación del ITC y rampa en el horno convencional y variación de tiempo en el microondas.

	Horno Carbolite (°C)					Microondas (W)		
	ITC (min)			Rampa(°C/min)		Tiempo (s)		
	30	12	16	10	50	30	60	180
Asbury 3772	X	-	-	X	X	X	-	-
Asbury 3558	X	-	-	X	X	X	X	X
GK8580150	X	X	X	X	X	X	-	-
ES 350 F5	X	-	-	-	X	X	-	-
ES C100 C10	X	-	-	X	X	X	-	-

3.1 TGA

TGA proporciona una gran información a la hora de investigar la cinética de la descomposición térmica de los GICs [60].

En la figura 3.2. a) y b) que representa los resultados de referencia del grafito, GO y grafeno se puede observar la curva de la cinética del grafeno así como la del grafito y GO (óxido de grafeno). Cabe destacar la similitud entre las curvas del grafito y el grafeno en comparación al del óxido de grafeno. Esa caída representativa hace referencia a los compuestos oxigenados que se encuentran en el GO. Así mismo en la figura 3.2. c) y d) se observa los TGA realizados a los diferentes GICs de partida y como en un rango de temperaturas entre 150°C y 250°C tienen una pérdida de peso de entre 40 y 20%, debido a la evaporización de los intercalados. Además, se ha añadido el TGA de dos grafitos no intercalados (UF2 96/97 y UF4 99.5) para comparar.

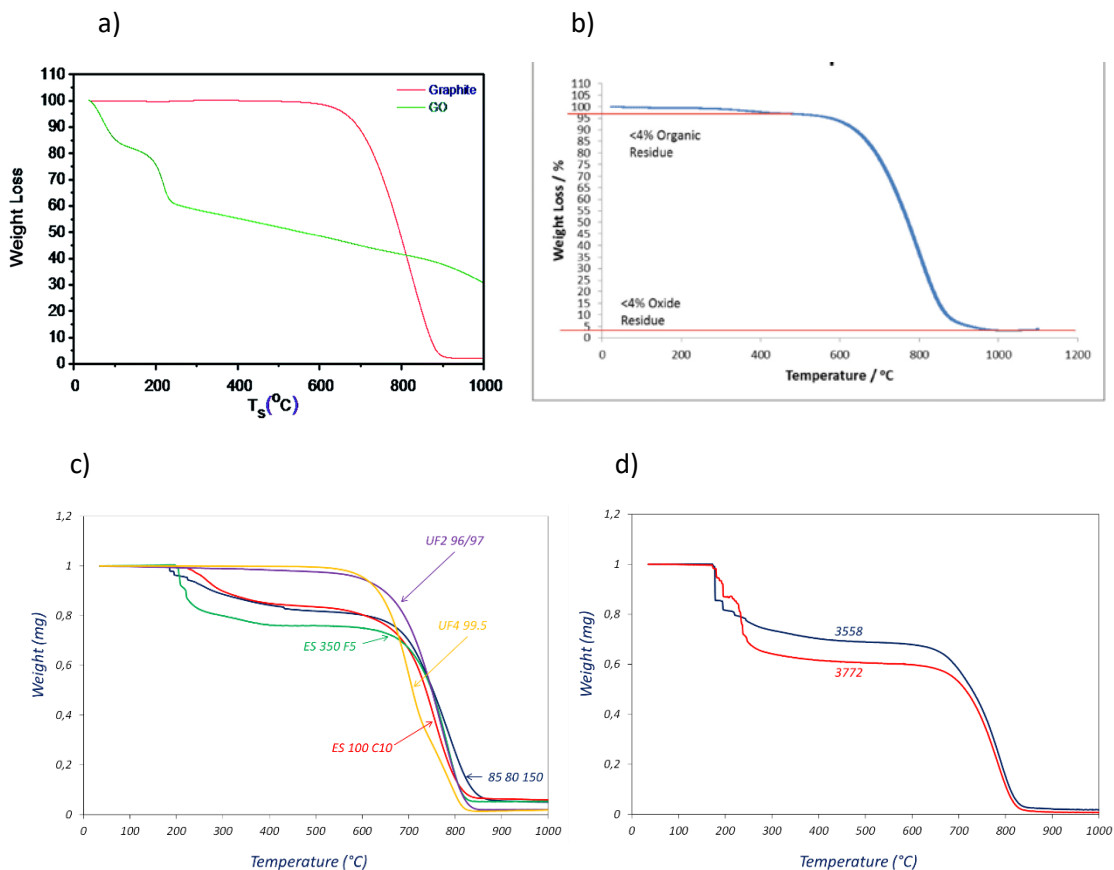


Fig. 3.2. TGA de a) Grafeno, b) Grafito y GO, c) GICs Asbury 3558 y 3772, d) GICs GK8580150, ES 350 F5, ES 100 C10 y los grafitos UF2 96/97 y UF4 99.5.

Primero se ha realizado un estudio de la influencia de la temperatura en el horno carbolite. Se han realizado TGA a los GICs una vez expandidos. En la figura 3.3. se muestran las curvas TGA a distintas temperaturas, 500, 700 y 900 °C, de la muestra Asbury 3772. En ellas se puede observar que no hay pérdida de peso entre los rangos de 150 y 250 °C por lo que los

intercalados, durante la expansión en el horno, se han visto eliminados. Entre ellos la única diferencia reseñable es la diferencia del peso final entre la muestra a 500°C y las muestras a 700 y 900°C.

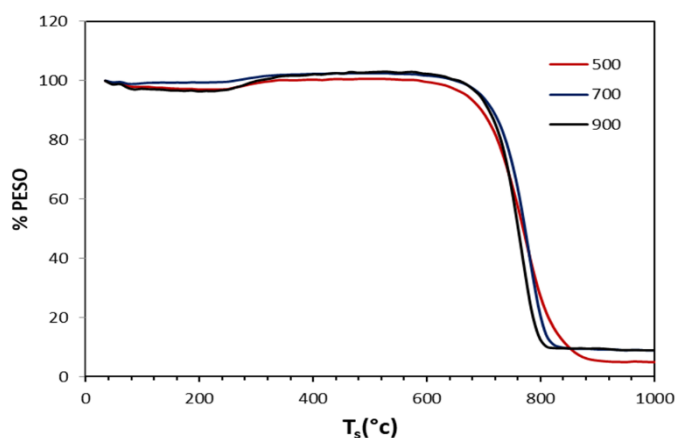


Fig. 3.3. TGA del Asbury 3772 expandidos en el horno carbolite a temperaturas de 500, 700, 900°C. Condiciones de operación: masa=0,5g, velocidad de calentamiento=50°C/min, ITC=30 min.

En la figura 3.4. se muestra la influencia del GIC de partida expandido en el horno bajo las mismas condiciones de operación (Temperatura=500°C, masa=0,5g, velocidad de calentamiento=50°C/min, ITC=30 min). La mayor diferencia se encuentra en el porcentaje final de masa. Para el caso del GK8580150 y del ES 100 C10 son los que presentan mayor porcentaje de masa siendo esto debido a algún elemento o compuesto químico intercalante que no se ha podido eliminar. Estos elementos no han sido objetivo de este estudio, pero sería adecuado estudiarlo.

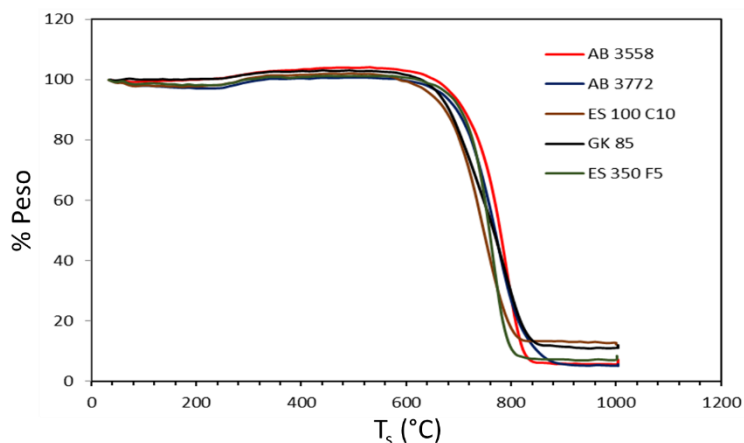


Fig. 3.4. TGA de todos los gráficos expandidos en el horno carbolite bajo las mismas condiciones. Condiciones de operación: temperatura=500°C masa=0,5g, velocidad de calentamiento=50°C/min, ITC=30 min.

3.2 Área Bet

Con la medida del Área BET [61] podemos hallar el área superficial de las muestras, para conocer sus posibilidades como catalizadores o filtros. Para ello se ha sometido tanto a los GICs originales como a las muestras ya expandidas a una prueba de adsorción de N₂ a 77K y luego de desorción para obtener un ciclo de histéresis. Mediante la rama de adsorción como se ha mencionado antes podemos calcular el área superficial además de calcular el área microporosa según el método t-plot [62]. El volumen del poro se ha calculado a partir de volumen total adsorbido a $p/p_0 > 0,99$. Luego con la rama de desorción se ha podido calcular el tamaño del poro mediante los métodos de BJH (Barret-Joyner-Halenda) [63] o de NLDTF (non-local-density functional theory).

Una vez teniendo el volumen de microporos y el volumen total adsorbido se puede calcular el % de microporos como:

$$\%Microporosidad = \frac{\text{Volumen de microporos } (\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \text{ STP})}{\text{Volumen total } (\text{cm}^3/\text{g})} * 100$$

La primera variable estudiada ha sido la influencia de la temperatura de trabajo en el área BET y % de microporosidad además de comparar el área BET con los valores obtenidos para los GICs sin expandir. Como se puede observar en la tabla 3.3., el área superficial aumenta considerablemente conforme aumenta la temperatura de expansión ya que aumentando la temperatura aumenta el grado de expansión. Además, el % de microporosidad aumenta también. En la figura 3.5. se muestra la comparación del ciclo de adsorción y desorción con respecto a la temperatura de trabajo para las muestras del GIC Asbury 3558 antes y después de la expansión a distintas temperaturas.

Tabla 3.3. Influencia de la temperatura en las propiedades texturales en horno convencional. GIC Asbury 3558.

Temperatura (°C)	Preexpansión	300	500	700	900
BET Surface Area (m²/g)	1	2	10	16	15
Volumen total (cm³/g)	0,002	0,065	0,047	0,065	0,05
Diámetro poro (nm)	*	*	81,14	64,54	46,97
Volumen microporos (cm³/g STP)	0,000	0,000	0,005	0,008	0,008
%Microporos	*	*	11%	12%	16%

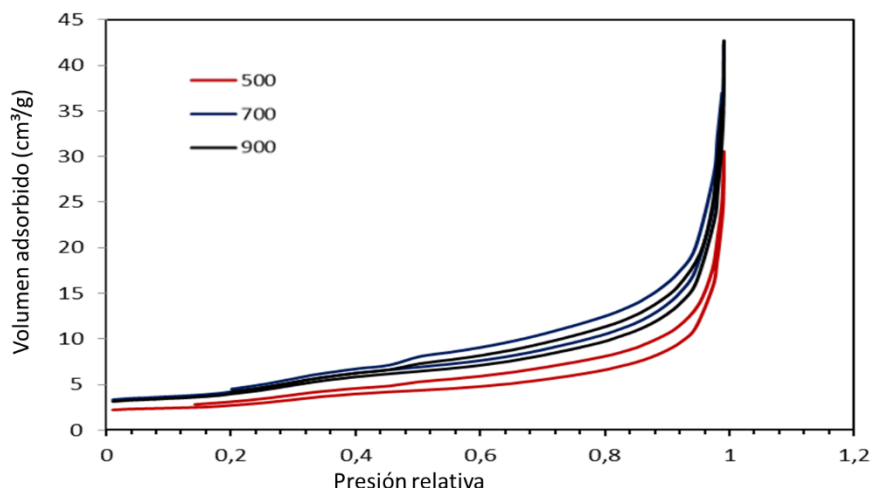


Fig. 3.5 Gráfica de volumen adsorbido frente a presión relativa a diferentes temperaturas. GIC Asbury 3558 a temperaturas de 500, 700 y 900°C. Condiciones de operación: masa=0,5g, velocidad de calentamiento=50°C/min, ITC=30 min.

A continuación, se ha realizado un estudio de la influencia de los métodos de expansión sobre el área BET. En la tabla 3.4. muestra como en el caso del GK 8580150 expandido en MW se obtiene un área superficial 5 veces mayor en comparación con el horno carbolite.

Tabla 3.4. Variación del área BET en función del método del grafito GK8580150.

	<i>Preexpansión</i>	<i>Carbolite (°C)</i>		<i>Microondas (W)</i>
		300	400	600
BET Surface Area (m²/g)	2	3	12	63

Como conclusión del estudio del área BET, el método de expansión en microondas es el que ofrece una mayor área superficial. Aunque no por ello significa que sean buenos en ese campo ya que el área superficial de otros compuestos ronda por un orden de magnitud superior al que hemos obtenido. Su mayor ventaja es el aprovechamiento óptimo de su área superficial debido a su bajo porcentaje de microporosidad.

3.3 Raman

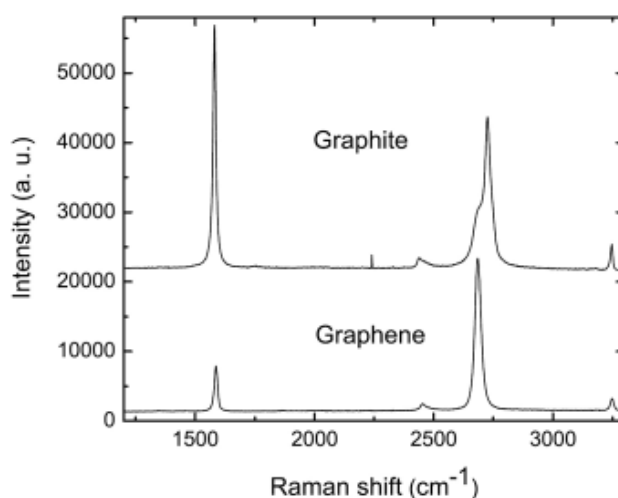
La espectroscopia Raman revela la estructura de los enlaces carbón-carbon dando información cristalográfica y vibracional de los materiales carbonosos. El espectro depende de la estructura del grafito siendo influyente los valores de longitud de las capas (L_a y L_c , valores que serán estudiados en el apartado 3.4) o el espacio entre las capas d_{002} [64].

Para el buen entendimiento de lectura en la espectroscopia Raman hay que conocer los picos que aparecen en el espectro de un grafito y del grafeno para luego compararlos entre sí y/o con los valores de referencia [88]. Dos de los picos más representativos son los denominados G y D, dentro de las bandas de primer orden las cuales nos describen la forma de la estructura del grafito en el orden bidimensional [65]. El pico G se encuentra se encuentra

entre los valores de $1572\text{-}1579\text{ cm}^{-1}$ y corresponde a las vibraciones E_{2g} del grafito que están relacionadas con los enlaces de carbono sp^2 y su comportamiento de vibración elástica [66-68]. Por otro lado, el pico D, el cual se sitúa en un rango de valores de $1341\text{-}1347\text{ cm}^{-1}$, es debido a la formación de defectos por la activación de anillos de 6 átomos [67, 69]; dichos defectos pueden ser la no existencia de espacio suficiente en la red cristalina del grafito por la existencia de amontonamiento de capas de grafeno [70]. Junto a G se encuentra otro pequeño pico denominado D' el cual se encuentra alrededor del valor 1609 cm^{-1} y su origen está asociado al desorden en el grafito y como ocurre en el pico G por las vibraciones de los enlaces sp^2 pero esta vez provocado por capas de grafeno y el carbono sp^2 oxidado [71-73]. Además de estos se encuentran otros dos picos, el I y el D'', los cuales se encuentran centrados en $1195\text{-}1256$ y $1469\text{-}1501\text{ cm}^{-1}$ respectivamente. El pico I está relacionado con la naturaleza no homogénea del material que provoca defectos [71, 74]. Por su parte el pico D'' está asociado a los defectos del pico D [75]. En resumen, los picos I, D'', D y D' hacen referencia a posibles defectos o desorden en la estructura del grafito mientras que el pico G está relacionado con el orden en su estructura.

Por último, se encuentra el pico más característico a la hora de diferenciar entre grafito y grafeno, el pico 2D el cual se encuentra sobre el $2681\text{-}2684\text{ cm}^{-1}$. Este pico es debido a la vibración de la red del grafito [76]. Además de este pico se encuentran armónicos de los picos anteriores, pero de menor importancia. Todos estos picos se encuentran en el rango de la banda de segundo orden dando información de la estructura tridimensional de la muestra.

Con la localización de los picos característicos y dependiendo de su intensidad relativa se han definido dos relaciones las cuales nos ayuda y nos proporciona más información sobre la estructura del grafito. El primero de ellos es el cociente de intensidades entre el pico G y el pico D, $\frac{I(G)}{I(D)}$, el cual nos indica los defectos de la muestra siendo el cociente mayor cuanto menos defectos tenga la muestra [69, 77]. La segunda relación es el cociente entre el pico G y el 2D, $\frac{I(2D)}{I(G)}$, y hace referencia a la proporción de capas de grafeno. Este valor puede ser como máximo de 4 siendo este el valor del grafeno monocapa. Conforme el cociente baja, el grafeno pasa a ser bicapa, multicapa y por último con $\frac{I(2D)}{I(G)} < 0,7$ pasa ya a ser grafito (figura 3.6.).



17/09/2018

72

Fig. 3.6. Espectros Raman característicos del grafeno y grafito. Figura tomada de [88].

3.3.1 Resultados Raman de las muestras expandidas en el horno carbolite

La primera variable a estudiar va a ser la influencia de la temperatura máxima de calentamiento a la que son sometidos los GICs en el carbolite. En la mayoría de los GICs, una vez expandidos, la influencia de la temperatura máxima de calentamiento no es clara ya que la muestra no presenta apenas variaciones en la espectroscopía (gráficas en el Anexo B, figuras B.3-6.). Sin embargo, para la muestra 3772 de Asbury, sí que se observan diferencias en los espectros Raman obtenidos para las muestras expandidas a diferentes temperaturas tal y como se muestra en la figura 3.7. En ella se observa que a una temperatura de 500 °C carece de defectos por la ausencia de los picos D, D', e I y conforme aumentamos la temperatura la muestra comienza a mostrar cada vez más defectos disminuyendo el cociente $\frac{I(G)}{I(D)}$ por el aumento de la intensidad relativa del pico D. Además de esto se nota un ligero aumento en el cociente $\frac{I(2D)}{I(G)}$.

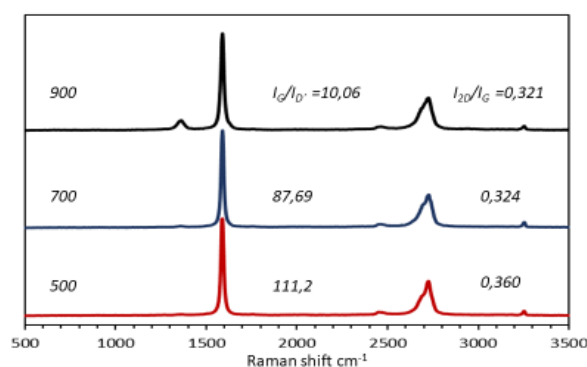


Fig. 3.7. Espectros Raman de la muestra Asbury 3772 obtenidos a diferentes temperaturas de expansión. Condiciones de calentamiento: masa=0,5g, rampa de calentamiento=50°C/min, ITC=30 min.

La siguiente variable estudiada ha sido la influencia de la rampa de calentamiento. En este caso sí que se han observado las mismas tendencias para todos los GICs, excluyendo el grafito ES 100 C10 el cual en ninguno de las pruebas ha mostrado un Raman libre de defectos y a esto hay que añadir que entre todos los grafitos es el que menos se expande con gran diferencia. Como se puede observar en las gráficas (figura 3.8.) cuanto mayor es la velocidad de calentamiento menos defectos tienen las muestras. Esto puede ser debido a la influencia de la virulencia en la expansión.

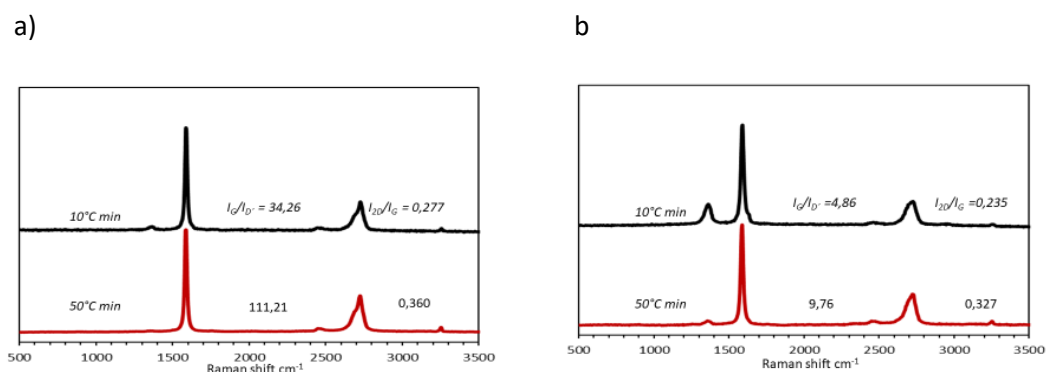


Fig. 3.8. Espectros Raman de las muestras a) GK8590150 y b) Asbury 3772 obtenidos a diferentes velocidades de calentamiento. Condiciones de calentamiento: masa=0,5g, temperatura=500°, ITC=30 min.

Otra variable estudiada en las pruebas realizadas en carbolite es la influencia de la masa inicial. Respecto al efecto de la cantidad de masa inicial como ya se ha comentado, un exceso de masa provoca un efecto pantalla sobre el grafito sin expandir, que unido, además a la falta de espacio dentro del reactor provoca la dificultad en la expansión. Gráficas incluidas en el anexo B.

3.3.2 Resultados Raman de las muestras expandidas en microondas.

Dentro de las muestras expandidas en MW, se ha estudiado la influencia de la potencia y del tiempo de exposición para los diferentes grafitos. Con respecto al tiempo no se ven excesivas diferencias entre los valores de 30 y 60 segundos, solo una leve mejora a un tiempo de 30 segundos en ambas relaciones ($\frac{I(G)}{I(D)}$ y $\frac{I(2D)}{I(G)}$). Aunque está leve mejora se tomó en cuenta para realizar las siguientes muestras a un tiempo de 30 segundos. Es a partir de un valor superior de 60 segundos cuando el pico D aumenta de intensidad relativa. Esto es debido al exceso tiempo de exposición a las microondas provocando que la muestra a 180 segundo del GIC Asbury 3558 se quemara (figura 3.9.). En cuanto a la potencia tampoco se aprecia diferencia, solo en el caso del grafito Asbury 3558 el cual muestra una mejora en sus relaciones a una potencia de 600 W. Gráficas adjuntas en el anexo B.

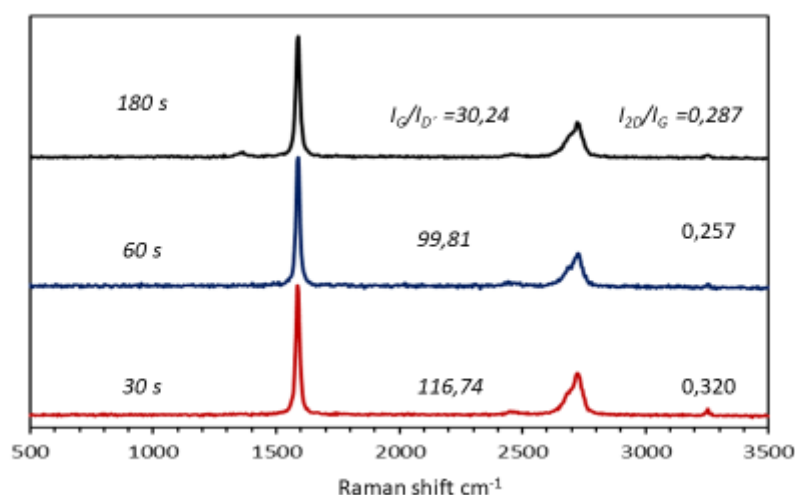


Fig. 3.9. Espectros Raman de la muestra Asbury 3558 obtenidos a diferentes tiempos de expansión. Condiciones de operación: masa=0,5g, Potencia=800W.

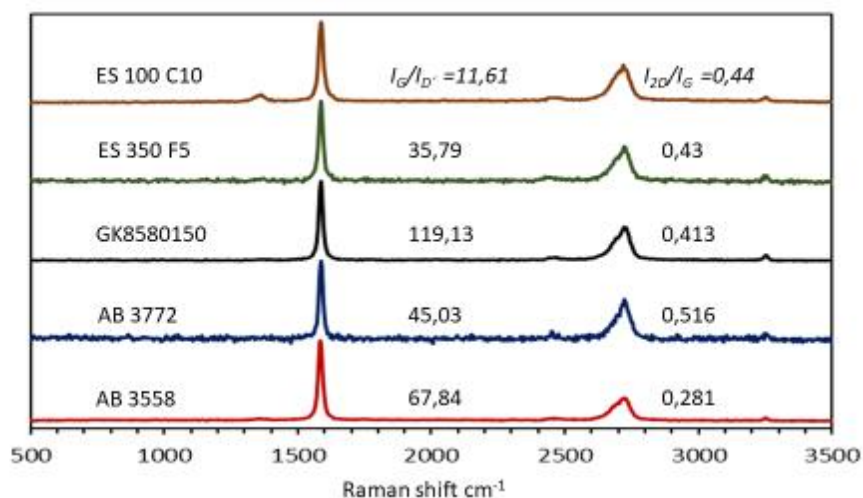
Para ver la comparación con respecto a los GICs antes de realizar la expansión se han adjuntado las gráficas de la figura B.1 en el anexo B en las cuales se puede comprobar los espectros Raman antes de la expansión. En la tabla 3.5. se recogen los valores de la relación entre la señal G y D y se puede comprobar la disminución de defectos producida por la expansión por MW aumentando notablemente el cociente $\frac{I(G)}{I(D)}$.

Tabla 3.5. Comparación del factor $\frac{I(G)}{I(D)}$ entre los GICs antes y después de la expansión en MW a 600 W y 30 s.

	I(G)/I(D)	
	GICs	Expandido
Asbury 3558	13,51	27,22
Asbury 3772	11,63	111,21
GK 8580150	6,10	9,76
ES 350 F5	3,15	50,00
ES 100C 10	17,24	8,34

Las muestras expandidas en MW están todas prácticamente libres de defectos además de presentar una relación de 2D frente G mayor, siendo en algunos casos casi el doble que las realizadas en el horno carbolite (figura 3.10.). Hay que recordar que el valor límite para considerar grafeno de multicapa se encuentra en 0,7 y hay puntos del Raman de las muestras en el microondas las cuales se acercan a ese valor con 0,6. Esta mejora notable de los resultados entre métodos puede ser explicada por la virulencia de la expansión en el microondas, separando las capas grafénicas de una manera más eficaz ya que la vaporización de los intercalados es más reactiva. El único caso que no cumple esta tendencia es el ES 100 C10 que como se ha expuesto ya con anterioridad, este grafito siempre muestra el pico D asociado a defectos, pudiendo ser debido a factores como a su poca expansión en comparación a los otros GICs o a algún elemento del intercalado que no se ha podido eliminar durante el proceso de expansión.

a)



b)

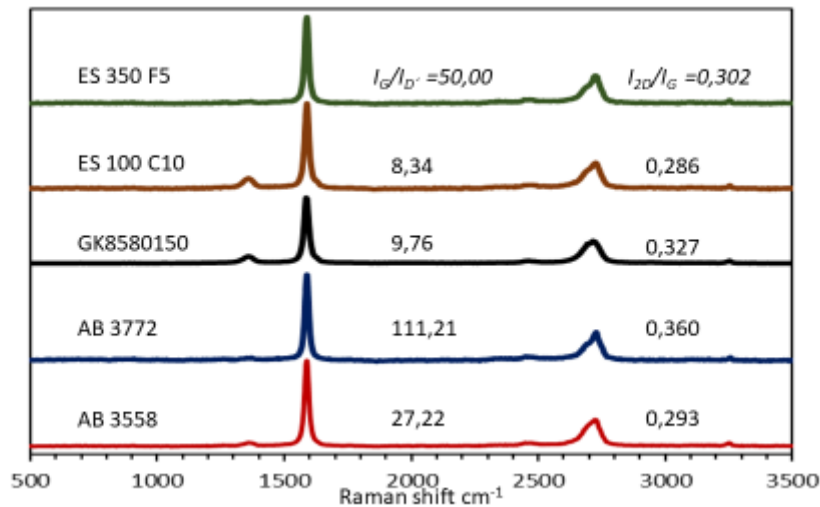


Fig. 3.10. Espectros Raman de las muestras Asbury 3558, Asbury 3772, GK8580150, ES 100 C10, ES 350 F5 obtenidos a diferentes métodos de expansión. a) Condiciones de operación para MW: masa=0,5g, Potencia=600W. b) Condiciones de operación para horno Carbolite: masa=0,5g, Temperatura=500°C, ITC=30min.

Como conclusión de los resultados de caracterización por Raman se puede decir que el método de expansión más óptimo es el del microondas convencional ya que las muestras expandidas así, carecen de defectos y presentan una relación más alta entorno al pico 2D. Además, cabe destacar la facilidad con la cual se puede realizar este proceso.

3.4 XRD

La técnica del XRD en materiales gráfiticos se usa para el cálculo de parámetros como las dimensiones de las capas gráficas o el espacio existente entre ellas además de tensiones residuales en la estructura o impurezas. Los rayos x interactúan con el grafito provocando una emisión de ondas en fase de acuerdo a la ley de Bragg, lo que permite la interpretación del difractograma [78].

Para los materiales gráfiticos uno de los parámetros más importantes se encuentra en el ángulo de difracción $2\theta = 26^\circ$ que corresponde al grafito (planos cristalográficos 002). Este pico varía según la separación interplanar de las capas, del número de capas y la orientación de estas variando la intensidad y la altura del pico [79] siendo este más ancho y menos intenso conforme aumenta la separación interplanar. Con la ecuación de Debye Scherrer podemos calcular el tamaño del cristal, L_{c002} , (figura 3.12) de la muestra gracias a la información que nos muestra el pico 002. Dicha ecuación es:

$$Ec.Scherrer L_{c002} = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos(2\theta)} ; \text{ donde}$$

- K una constante que está relacionado con el factor de forma adimensional
- λ longitud de onda de los rayos x.
- FWHM la anchura del pico 002 a la mitad de la intensidad en radianes

- θ posición del pico 002 del ángulo de Bragg en radianes.

Teniendo el tamaño de cristal total se puede calcular el número de capas de grafeno que hay en la muestra calculando primero el espacio existente entre capas d_{002} (figura 3.11) con la ecuación de Scherrer [80, 81]:

$$d_{002} = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot 2 \sin(\theta)} ; \text{ donde cada parámetro es el mismo que en la ecuación anterior.}$$

Al final el número de capas se calcula como el cociente entre la anchura total y el espacio entre capas más un pequeño factor corrector [82].

$$n^{\circ} \text{capas} = \left(\frac{L_c}{d_{002}} \right) + 1$$

Además del pico 002 se encuentran otros picos como son el pico 001 que se encuentra en el ángulo alrededor del ángulo 44° y el pico 110 en la posición de $77,7^\circ$. El pico 001 nos ayuda en el cálculo del tamaño de la capa de grafeno dando la magnitud de la diagonal L_a (figura 3.11) de la capa según la ecuación de Scherrer:

$$L_a = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos(2\theta)} ; \text{ donde}$$

- K una constante que está relacionado con el factor de forma adimensional
- λ longitud de onda de los rayos x.
- FWHM la anchura del pico 001 a la mitad de la intensidad en radianes
- θ posición del pico 001 del ángulo de Bragg en radianes.

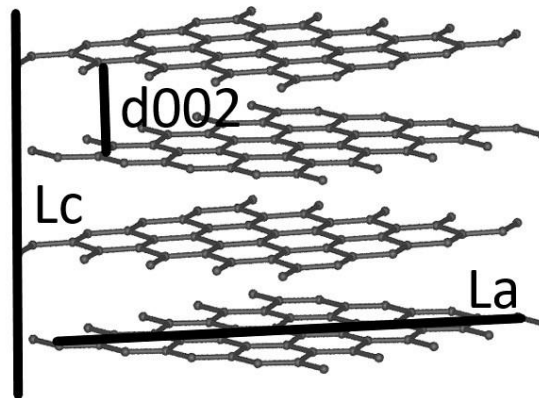


Fig. 3.11. Esquema de los parámetros que determinan las dimensiones de las capas de grafeno.

En la figura 3.12. se muestra los difractogramas característicos correspondientes al de referencia para un grafito, óxido de grafeno y de grafeno. El pico del plano (002) situado en el entorno del ángulo $26,5^\circ$ da información de la cristalinidad del grafito siendo la más alta con respecto al resto de estructuras de grafito como puede ser el diamante o el grafeno. Si se

oxida la muestra el pico (002) se desplaza y disminuye su intensidad dando lugar a un pico (002)* en torno a $11,1^\circ$ hasta que el pico (002) ya no se observa. Esto provoca un aumento de la distancia interplanar, d_{002} , típica de los grafitos de 0,344 nm [83] a valores entre 0,75-0,85 nm. Este aumento de la distancia interplanar da como resultado una disminución de las capas. Por último, el alto nivel de FWHM en el pico (002) hace referencia a un bajo nivel de cristalinidad pudiendo llegar a eliminar dicha estructura cristalina del grafito, sintetizando así el grafeno, si este ha sido totalmente exfoliado dando lugar a una separación interplanar mayor.

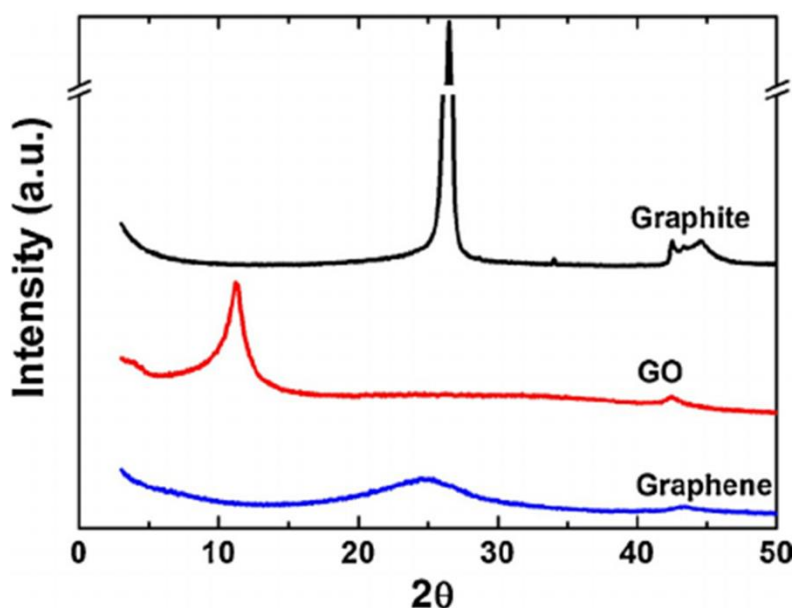


Fig 3.12. Gráfica referencia de los difractogramas del grafito, oxido de grafeno (GO) y grafeno [84].

3.4.1. Resultados XRD de las muestras expandidas en horno carbolite.

A continuación, se muestran los resultados de difracción de Rayos X obtenido para las muestras expandidas en el horno carbolite.

Para empezar, se ha estudiado la dependencia de la masa introducida en el carbolite. Como se ha venido mencionando en apartados anteriores un exceso de masa provoca la dificultad de la muestra a la hora de la expansión. Esto se ve reflejado en la figura 3.13. la cual son GICs GK 8580150 con unas condiciones de operación de $T=500^\circ\text{C}$; $\text{rampa}= 50^\circ\text{C}/\text{min}$; $\text{ICT}= 30\text{min}$ con $m=1\text{ g}$ y $0,5\text{ g}$ y la tabla 3.6., donde se comprueba un número mayor de capas, así como un porcentaje menor de pérdida de peso para la muestra de 1 gramo. Esto puede ser debido a la expansión incompleta dentro del reactor por la falta de espacio.

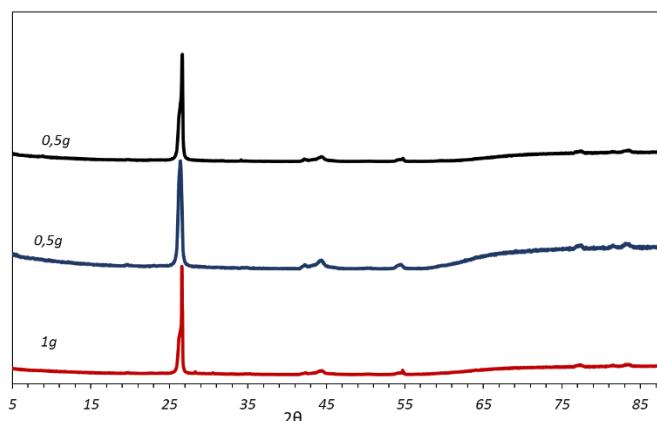


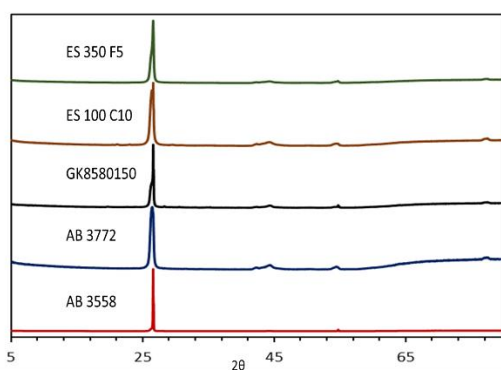
Fig. 3.13. Diffractogramas del GICs GK8580150 expandido en carbolite. Condiciones de operación: T=500°C; Velocidad de calentamiento = 50°C/min; ICT= 30min. Variación en función de la masa.

Tabla 3.6. GICs GK8580150 expandido en carbolite. Condiciones de operación: T=500°C; rampa= 50°C/min; ICT= 30min. Variación del nº de capas, L_a y %pérdida de peso en función de la masa.

<i>Masa (g)</i>	<i>1</i>	<i>0,5(azul)</i>	<i>0,5(negro)</i>
<i>nº de capas</i>	<i>518</i>	<i>176</i>	<i>228</i>
<i>L_a (nm)</i>	<i>9,73</i>	<i>10,46</i>	<i>10,73</i>
<i>% pérdida peso</i>	<i>17,9</i>	<i>24,85</i>	<i>20,61</i>

La siguiente variable estudiada ha sido la influencia de la temperatura máxima en el horno carbolite. Como se muestra en la figura 3.14. y en las tablas 3.7. y 3.8., donde se ha trabajado a 500°C y 900°C respectivamente, la diferencia de temperaturas con respecto al número de capas no presenta una tendencia clara, así como en el tamaño de la capa gráfica (L_a). Por lo que la temperatura de expansión no es un factor relevante una vez se llega a una temperatura a la cual se produce la expansión. En el anexo C en el apartado C.2. se complementa el resto de gráficas y tablas de forma individual además de incluir una temperatura intermedia de 700°C. Todos los grafitos expandidos presentan una estructura gráfica, es decir, de alta cristalinidad.

a)



b)

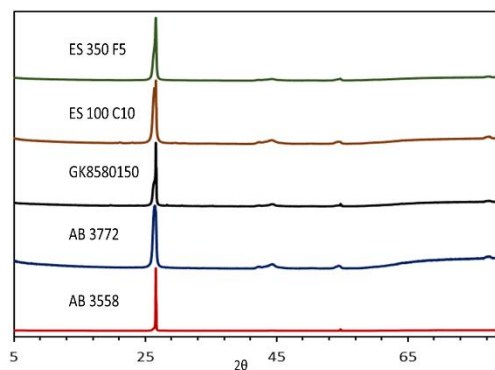


Fig. 3.14. Difractogramas. a) GICs expandidos en carbolite. Condiciones de operación: T=500°C; rampa= 50°C/min; ICT= 30min. b) GICs expandidos en carbolite. Condiciones de operación: T=900°C; rampa= 50°C/min; ICT= 30min.

Tabla 3.7. GICs expandidos en carbolite. Condiciones de operación: T=500°C; rampa= 50°C/min; ICT= 30min.

<i>Grafitos</i>	<i>AB 3558</i>	<i>AB 3772</i>	<i>GK85</i>	<i>ES 100</i>	<i>ES 350</i>
<i>nº de capas (Total)</i>	570	225	229	172	177
<i>La (nm)</i>	11,36	7,32	10,73	8,34	7,62
<i>%perdida de peso(%)</i>	31,87	32,47	29,03	28,23	31,87
<i>Nº de capas Pico 1</i>	57,26	56,26	51,74	61,04	59,48
<i>Nº de capas Pico 2</i>	139,52	168,79	177,12	110,47	117,15
<i>Nº de capas pico 3</i>	512,48	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabla 3.8. GICs expandidos en carbolite. Condiciones de operación: T=900°C; rampa= 50°C/min; ICT= 30min.

<i>Grafitos</i>	<i>AB 3558</i>	<i>AB 3772</i>	<i>GK85</i>	<i>ES 100</i>	<i>ES 350</i>
<i>nº de capas (Total)</i>	493	163	174	189	218
<i>La (nm)</i>	5,69	8,73	12,68	7,64	8,85
<i>%perdida de peso(%)</i>	27,54	23,86	25,80	28,60	28,49
<i>Nº de capas Pico 1</i>	50,79	71,49	80,99	57,69	53,93
<i>Nº de capas Pico 2</i>	276,21	91,34	92,75	131,46	163,85
<i>Nº de capas pico 3</i>	441,97	0,00	0,00	0,00	0,00

Como se ha visto tanto en la figura 3.14. como en las tablas 3.7. y 3.8. el pico (002) se puede descomponer en diferentes picos. Esto puede ser debido a las diferentes orientaciones de las capas grafénicas las cuales devuelven los rayos X difractados bajo ángulos de difracción (2θ) ligeramente diferentes. Esta existencia de los diferentes picos se observa en la figura 3.15. donde se ha ampliado la escala para estudiar con más detalle el pico entre los rangos de 25° y 28°. Al no tener suficiente información encontrada sobre este fenómeno, por consenso se ha realizado una suma total de capas de entre todos los picos para poder definir y comparar entre diferentes muestras.

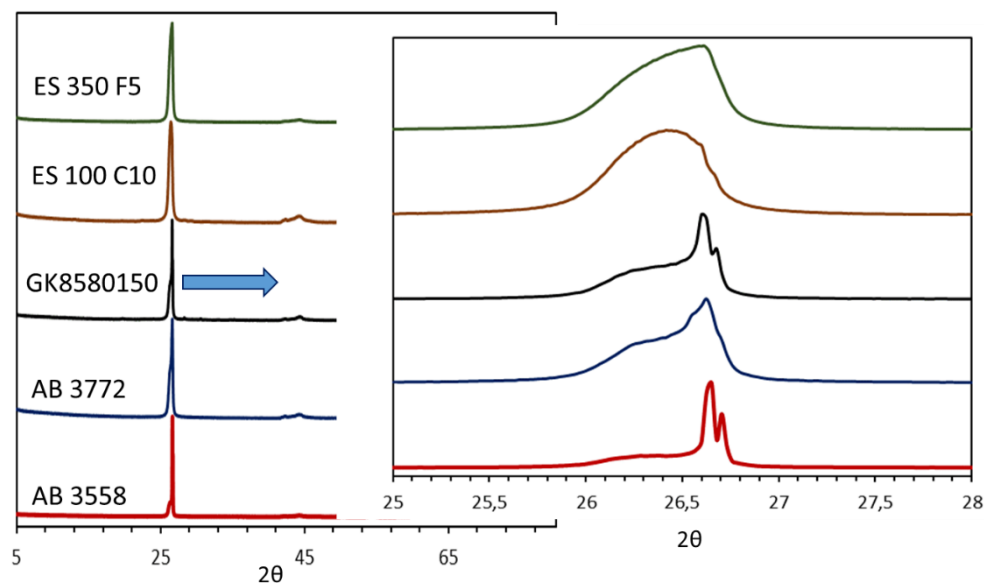
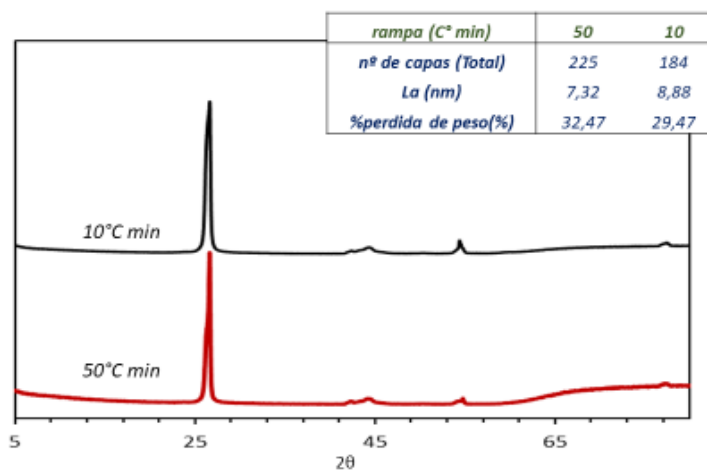


Fig. 3.15. Difractogramas. GICs expandidos en carbolite. Condiciones de operación: $T=500^{\circ}\text{C}$; rampa= $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$; ICT= 30min. Detalle del pico (002).

Para el horno carbolite se ha realizado otro estudio de variabilidad en torno a la velocidad de calentamiento. Para ello se han realizado varios experimentos para diferentes GICs donde se ha modificado la velocidad de calentamiento entre $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Al igual que en el caso anterior de la temperatura, la velocidad de calentamiento no muestra ninguna tendencia que indique que existe una dependencia entre el número de capas obtenidas tras la expansión a una temperatura y velocidad de calentamiento como se puede observar en la figura 3.16. El resto muestras se incluyen en el anexo C, donde se confirma esta afirmación.

a)



b)

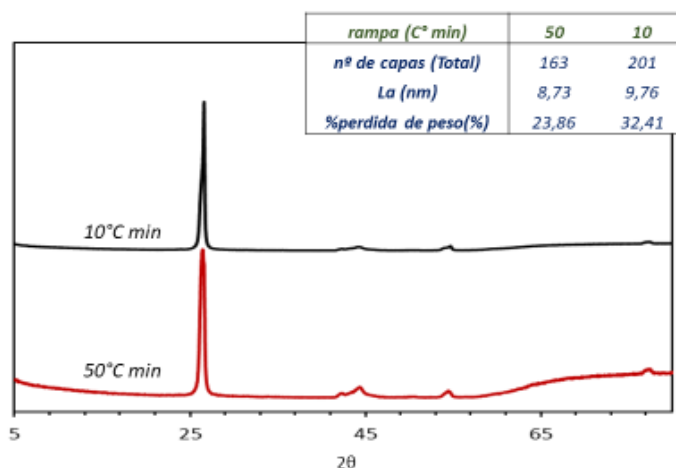


Fig. 3.16. Difractogramas. a) GIC Asbury 3772. Condiciones de operación: T=500°C; ICT= 30min.
b) GIC Asbury 3772 en carbolite. Condiciones de operación: T=900°C; ICT= 30min.

3.4.2 Resultados XRD de las muestras expandidas en microondas.

Una vez analizadas las variables en el horno carbolite, se ha realizado un estudio de las variables controlables para el microondas, MW. La primera variable controlable a estudiar ha sido la potencia. Para ello se ha estudiado la influencia de la potencia entre dos tiempos diferentes. Como se muestra en la tabla 3.9. junto a la figura 3.17. si la potencia es baja y el tiempo también es menor, el número de capas es mayor debido sobre todo a su alta cristalinidad reflejada en su bajo valor de FWHM. Esto puede ser debido a una falta de exfoliación, aunque a primera vista tras realizar el experimento parecía totalmente expandido. Por el contrario, cuando la potencia y el tiempo es mayor, su número de capas aumenta considerablemente debido seguramente a un exceso de tiempo de exposición provocando daños a la muestra. De aquí se puede deducir que lo óptimo es buscar un tiempo y una potencia en el microondas los cuales sean suficientes para su exfoliación y que no dañen al GIC provocando la combustión de la muestra.

Tabla 3.9. GICs ASbury 3558 expandido en MW bajo diferentes condiciones de operación.

Tiempo(s)	30		60	
Potencia(W)	600	800	600	800
nº de capas (Total)	690	158	177	810
La (nm)	6,41	8,52	10,44	7,80
%perdida de peso(%)	22,47	74,41	41,07	34,26
Nº de capas pico 1	45,06	58,19	58,32	53,12
Nº de capas pico 2	645,33	100,05	118,29	624,03
Nº de capas pico 3	0,00	0,00	0,00	133,09

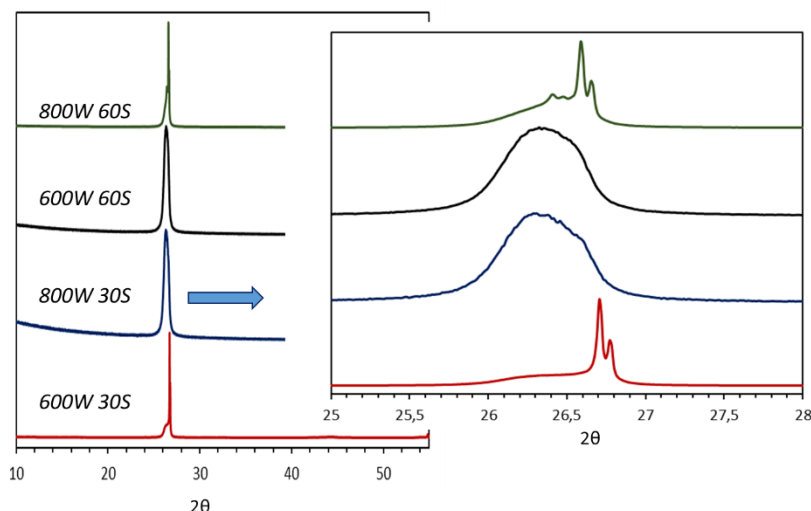


Fig. 3.17. Difractogramas del GICs Asbury 3558 expandido en MW bajo diferentes condiciones de operación. Detalle del pico (002).

Como se ha mencionado, un excesivo tiempo de exposición provoca un deterioro en la muestra. En la tabla 3.10. muestra el aumento excesivo de capas para una muestra expandida a 800W y 180 segundos además de una reducción de peso mucho mayor, indicando que la muestra se quemó. Gráfica adjunta en el Anexo C, figura C.5.

Tabla 3.10. GICs ASbury 3558 expandido en MW. Condiciones de operación: Potencia 800W, masa 0,5g.

<i>Tiempo(s)</i>	30	60	180
<i>nº de capas (Total)</i>	158	810	1419
<i>La (nm)</i>	8,52	8,52	16,24
<i>%perdida de peso(%)</i>	74,41	34,26	72,98
<i>Nº de capas pico 1</i>	58,19	53,12	273,44
<i>Nº de capas pico 2</i>	100,05	624,03	807,03
<i>Nº de capas pico 3</i>	0,00	133,09	134,41
<i>Nº de capas pico 4</i>	0,00	0,00	204,30

3.4.3. Resultados. Diferencia entre métodos de expansión

Por último, se ha estudiado la influencia de la fuente de calor en la expansión del GIC. Para ello se han comparado todos los GICs expandidos mediante microondas y horno carbolite. Es en este caso, donde se puede apreciar una gran diferencia entre ambos métodos. Mientras que en el horno carbolite el número de capas es mayor, como lo indica la existencia de picos con una anchura media de pico baja (FWHM), en el microondas, a excepción del GIC Asbury 3558, se observa el pico 002 con una anchura mayor lo que da lugar a un número de capas inferior debido a su baja cristalinidad con respecto a las realizadas en el horno, por lo que las muestras resultan con un grado de exfoliación mayor. En las figuras 3.18. y 3.19. y en las tablas 3.11. y 3.12. se muestra esta evidencia, así como en el anexo C apartado C.5. donde se complementa con más información.

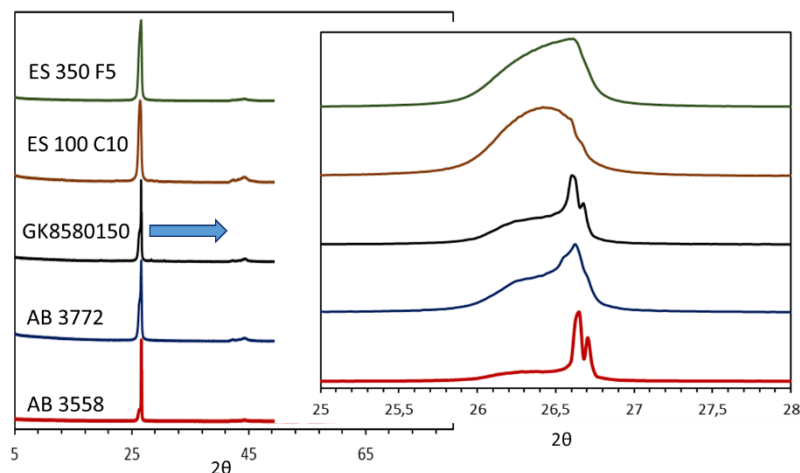


Fig. 3.18. GICs ASbury 3558 y 3772, GK8580150, ES 100 C10 y ES 350 F5 expandido en horno carbolite. Condiciones de operación: Temperatura=500°C; ITC=50°C/min; masa=0,5g.

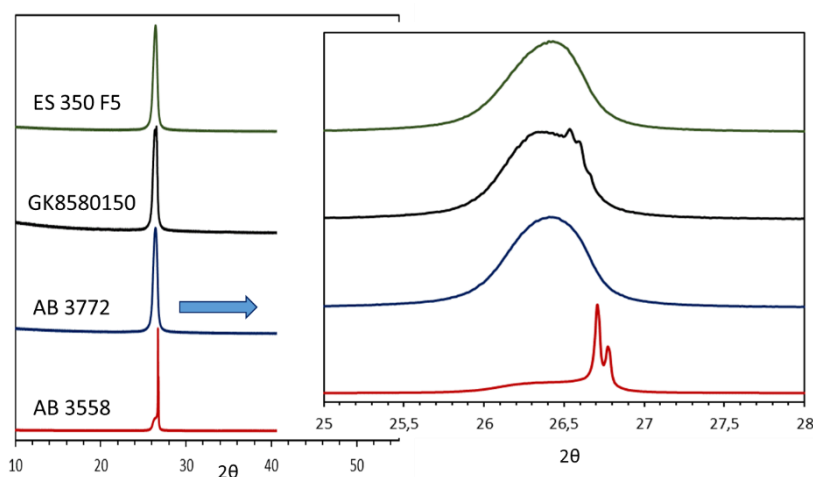


Fig. 3.19. GICs ASbury 3558 y 3772, GK8580150 y ES 350 F5 expandido en MW. Condiciones de operación: Potencia=600W; t=30s; masa=0,5g.

Tabla 3.11. GICs ASbury 3558 y 3772, GK8580150, ES 100 C10 y ES 350 F5 expandido en horno carbolite. Condiciones de operación: Temperatura=500°C; ITC=50°C/min; masa=0,5g.

Grafitos	AB 3558	AB 3772	GK85	ES 100	ES 350
nº de capas (Total)	570	225	229	172	177
La (nm)	11,36	7,32	10,73	8,34	7,62
%perdida de peso(%)	31,87	32,47	29,03	28,23	31,87
Nº de capas Pico 1	57,26	56,26	51,74	61,04	59,48
Nº de capas Pico 2	139,52	168,79	177,12	110,47	117,15
Nº de capas pico 3	512,48	0,00	0,00	0,00	0,00

Tabla 3.12. GICs ASbury 3558 y 3772, GK8580150 y ES 350 F5 expandido en MW. Condiciones de operación: Potencia=600W; t=30s; masa=0,5g.

Grafito	AB 3558	AB 3772	GK 85	ES 350	ES 100
nº de capas (Total)	690	52	194	52	x
La (nm)	6,41	10,28	9,11	9,59	x
%perdida de peso(%)	22,47	22,33	28,29	32,54	x
Nº de de capas Pico 1	45,06	51,78	61,02	52,02	x
Nº de de capas Pico 2	645,33	0,00	133,24	0,00	x

Se puede concluir a partir de la técnica de los rayos X que mediante la expansión en microondas los GICs pasan a un estado de expansión con un grado mayor de exfoliación. La agresividad de la expansión puede ser la razón de dicha diferencia frente al horno carbolite. Esto se apoya además con los resultados de las espectroscopías Raman mostradas en el apartado 3.3.2.

3.5 XPS

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X es una técnica de caracterización de superficies, la cual nos permite conocer la composición química de las primeras capas de una muestra de forma tanto cualitativa como cuantitativa a una profundidad de entre 5 y 20 Å [85]. Además, nos permite identificar el grado de oxidación del grafeno así como el tipo de funcionalización y la interacción entre los diferentes grupos funcionales [86].

3.5.1. Resultados. Diferencia entre métodos de expansión

Para este estudio se ha realizado una comparativa entre diferentes métodos de expansión, así como de la composición antes del tratamiento. En la tabla 3.13. se muestran los resultados XPS obtenidos para el GIC GK8580150 antes de expansión, expandido en el horno carbolite a 700 y 900 °C y en el microondas a 700 W. Lo primero a destacar es el porcentaje inicial de carbono en la muestra del grafito GK8580150 el cual no llega al 75% cuando en el catálogo de la empresa nos indicaba que su composición era del 85% de grafito. Aparte se obtiene otra gran cantidad de diversos elementos y compuestos químicos como por ejemplo el oxígeno o el azufre existente por los sulfuros en forma de intercalados. Una vez expandido, la cantidad de oxígeno se reduce de manera drástica dando lugar a un aumento del porcentaje de carbono. Además, se observa una disminución del resto de elementos en la composición incluso llegando alguno de ellos a desaparecer por completo. Entre los diferentes métodos se identifica una disminución del % de oxígeno conforme aumentamos la temperatura dentro del horno carbolite. El resto de elementos químicos son eliminados en el proceso de expansión en el horno excepto el azufre. Esto puede ser debido a grupos sulfónicos en la superficie los cuales no han sido eliminados [87] ya que soporta altas temperaturas. Es entre el método del carbolite frente al microondas convencional donde se observan mayores diferencias, ya que en el microondas no se eliminan muchos de los elementos iniciales por completo, aunque esto no significa que el porcentaje de carbono sea menor. Esto puede ser debido al poco tiempo de exposición que sufre la muestra en el MW.

Tabla 3.14. Composición química superficial (XPS) de las muestras antes y después de expansión en horno carbolite y microondas GK 8580150.

GK 8580150	%C	%O	%N	%S	%Na	%Si	%Se	%B	%Al
GIC	74.70	18.06	0.34	2.01	1.06	2.08	1.05	0.04	0.66
Horno a 700 °C	95.40	4.43	---	0.17	---	---	---	---	---
Horno a 900 °C	96.54	3.28	---	0.17	---	---	---	---	---
Microondas a 700W	96.16	2.78	---	0.23	0.32	0.39	0.12	---	---

3.6 SEM

Mediante la microscopía electrónica de barrido se ha observado la morfología de los grafitos una vez expandidos. En la figura 3.20 se observa una forma de gusano característica de una exfoliación de las capas de grafeno debido al aumento de temperatura.

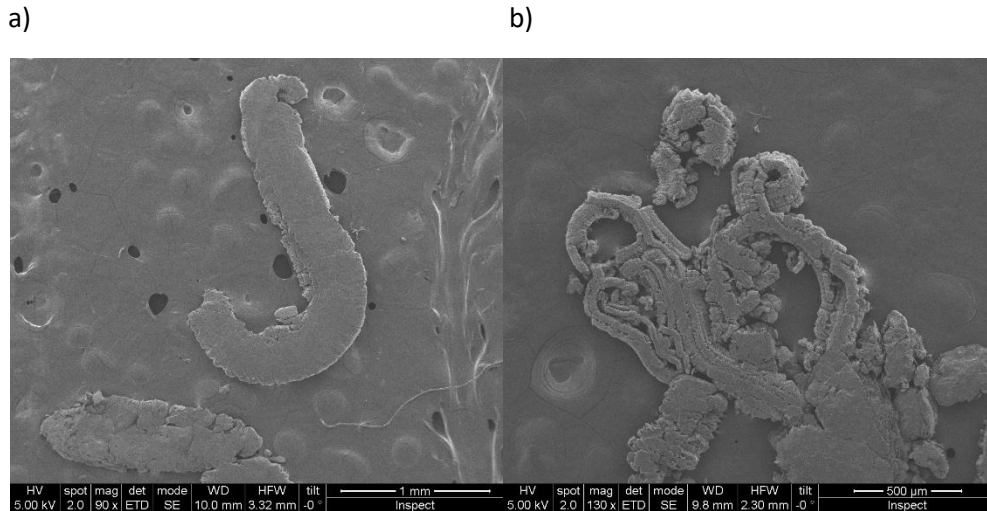
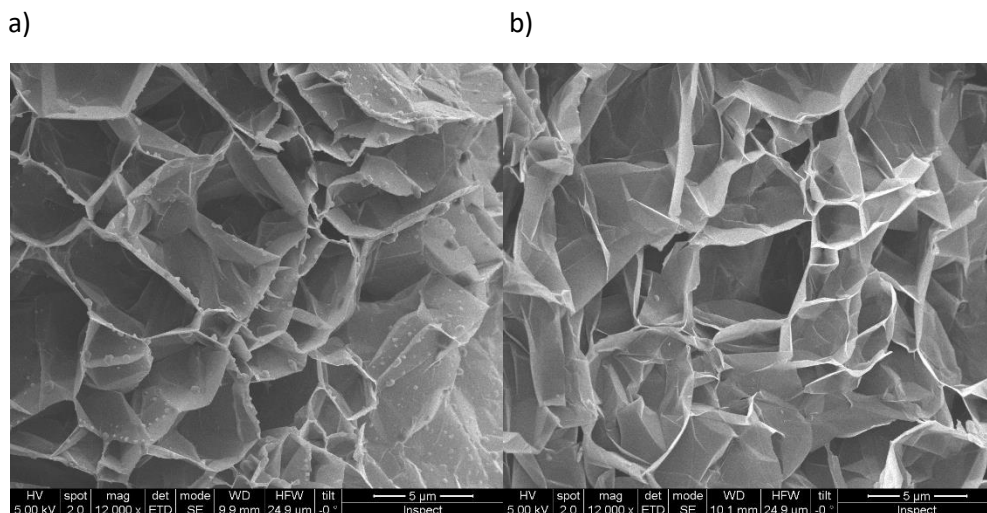


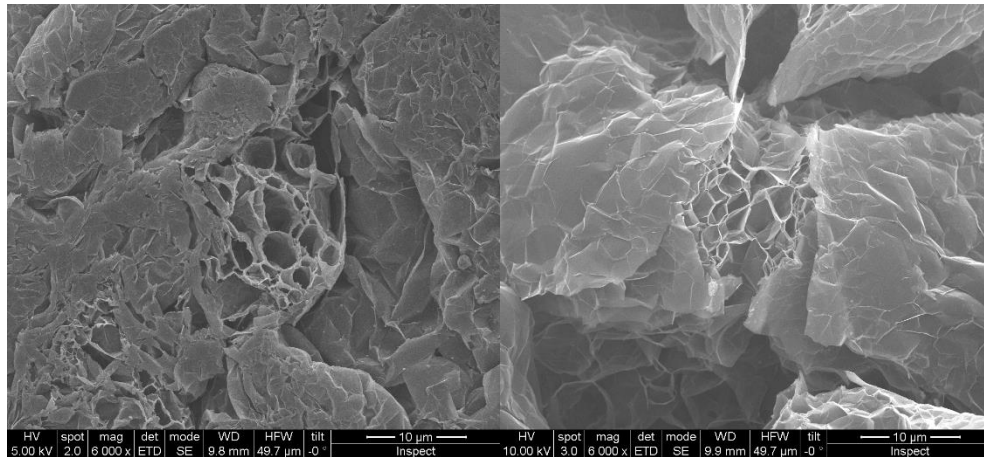
Fig. 3.20. GK 8580150 expandidos en MW, a), y Carbolite, b).

En la figura 3.21 se muestran las diferentes cavidades que se han formado tras la expansión por diferentes métodos, así como la diferencia entre los GICs usados a una barra de escala de entre 5 y 10 nanómetros.



c)

d)



e)

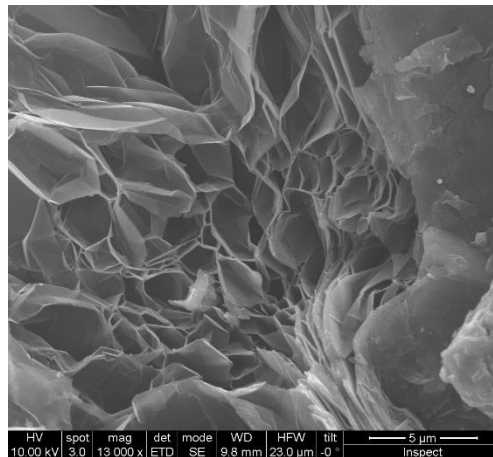


Fig. 3.21. SEM de los grafitos expandidos; a) Asbury 3772 expandido en carbolite: $T=500^{\circ}\text{C}$, $\text{ITC}=30\text{ min}$, $\text{rampa}=50^{\circ}\text{C/min}$; b) Asbury 3558 expandido en MW: $P=600\text{W}$, $t=30\text{s}$; c) GK 8580150 expandido en MW: $P=600\text{W}$, $t=30\text{s}$; d) ES 350 F5 expandido en MW: $P=600\text{W}$, $t=30\text{s}$; e) ES 100 C10 expandido en MW: $P=600\text{W}$, $t=30\text{s}$.

3.7 TEM

Mediante la técnica de caracterización de microscopía electrónica de transmisión (TEM) podemos obtener la morfología y topografía de los materiales grafénicos.

Como se puede observar en la figura 3.22. para una muestra del GIC 8580150 expandido en MW, se obtiene unas hojas bien definidas de grafeno. Estas imágenes en contra posición a los resultados obtenidos en los difractogramas muestran un número bajo de capas grafénicas, llegando incluso a valores de una capa, apoyando de este modo la idea de que las capas de grafeno se encuentran en orientaciones distintas dando lugar a esa variación en el pico (002) y como resultado final un número de capas mayor de lo esperado.

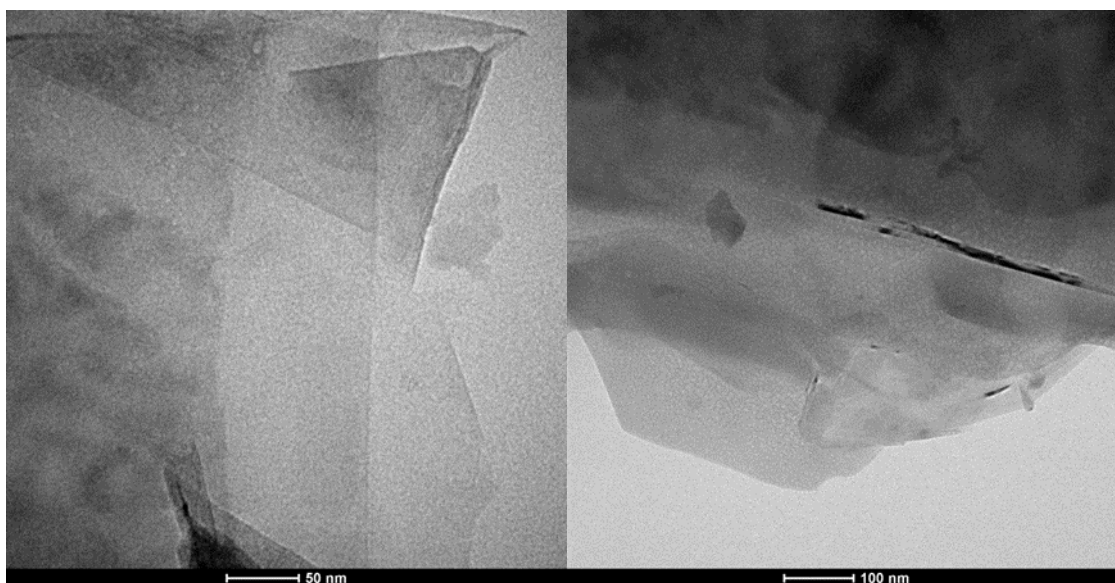


Fig. 3.22. Imágenes TEM. GK 8580150 expandido en MW. Condiciones de operación: Potencia 600W; tiempo 30s.

3.8 Conductividad

Una de las propiedades más destacable entre los grafitos y en especial en el grafeno es su alta conductividad eléctrica. Es por ello que se ha realizado medidas de conductividad con el fin de comprobar su dependencia en función del método de expansión, así como si varía frente a los GICs pre-expansión. Hay que aclarar que dichas medidas son orientativas y solo muestran las tendencias y no los valores reales de conductividad y resistencia.

Las medidas se han realizado mediante la toma de medidas de resistencia de los grafitos, los cuales están situados entre dos vástagos de cobre introducidos en un tubo cilíndrico de vidrio y testados mediante un voltímetro de alta precisión.

Para la toma de medidas se han seguido los siguientes pasos:

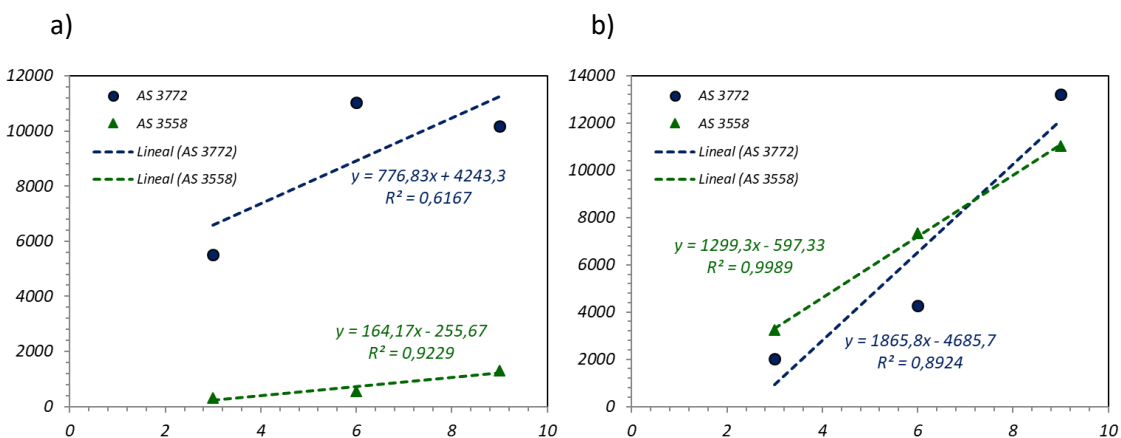
- Medir la resistencia.
 - Distancia entre vástagos de cobre: 3, 6, 9 mm.
 - 10 medidas por cada distancia
 - Cálculo de la media por cada distancia

- Cálculo de la resistencia del cobre sin material.
 - $\rho = R \frac{S}{l}$ (x); donde:
 - ρ : Resistividad del cobre : 1,71E-08 $\Omega \cdot m$
 - S : sección del émbolo : 2,27E-06 m²
 - l: longitud : 0,035 m
- Cálculo de resistividad ($\Omega \cdot m$).
 - Restar la resistencia del cobre a las resistencias medidas.
 - Usar (x) para el cálculo de resistividad de cada material a las diferentes medidas de distancia
- Cálculo de conductividad ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$).
 - Siendo la conductividad la inversa de la resistividad; $\sigma = \frac{1}{\rho}$.

En la tabla 3.15 se muestran las medidas de resistencia y conductividad de todos los GICs antes de la expansión, expandido en el horno y en microondas. La primera observación es el aumento de conductividad conforme se aumenta la distancia entre los vástagos. En las gráficas de la figura 3.23. se muestra la tendencia de la conductividad frente a la longitud de material, aumentando la conductividad conforme hay más separación entre los émbolos de cobre. Otra observación es la diferencia de conductividad entre los diferentes métodos. Tanto en los GICs como los expandidos en carbolite, sus valores de resistencia y conductividad son similares, a excepción del asbury 3558 donde los valores caen considerablemente, primero se pensó que el error fue en la medida, aunque se realizó un nuevo muestreo y volvió a dar estos valores de resistencia tan altos. Este hecho nos dio a entender que la muestra fue dañada o ensuciada en algún paso intermedio antes de su caracterización en la conductividad. Pero es en las medidas tras la expansión de microondas donde se nota una mejoría en la conductividad, siendo en más de un caso el doble. Esto puede estar relacionado con la posible mayor exfoliación producida en el microondas, así como su mayor pureza y falta de defectos, como ya se ha visto con anterioridad por otros métodos de caracterización como pueden ser por Raman (apartado 3.3) y por XRD (apartado 3.4.). Por último, hay que señalar los altos valores de conductividad del grafito asbury 3772 estando ligado también a sus buenos resultados con respecto al resto de grafitos exfoliados como se ha señalado en los puntos 3.3.2 y 3.4.3.

Tabla 3.15. Valores de resistencia y conductividad para todos los GICs pre-expandidos y expandidos en horno carbolite y microondas convencional.

	GIC		Carbolite		Microondas	
ASBURY 3558	Resistencia(Ω)	Conductividad ($\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$)	Resistencia(Ω)	Conductividad ($\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$)	Resistencia(Ω)	Conductividad ($\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$)
L=3mm	0,41	3226	4,15	319	0,15	8827
L=6mm	0,36	7348	4,68	565	0,34	7781
L=9mm	0,36	11022	3,04	1304	0,31	12802
	GIC		Carbolite		Microondas	
ASBURY 3772	Resistencia(Ω)	Conductividad ($\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$)	Resistencia(Ω)	Conductividad ($\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$)	Resistencia(Ω)	Conductividad ($\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$)
L=3mm	0,65	2034	0,24	5513	0,12	11038
L=6mm	0,62	4265	0,24	11026	0,21	12603
L=9mm	0,30	13229	0,39	10174	0,19	20898
	GIC		Carbolite		Microondas	
GK 8580150	Resistencia(Ω)	Conductividad ($\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$)	Resistencia(Ω)	Conductividad ($\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$)	Resistencia(Ω)	Conductividad ($\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$)
L=3mm	0,54	2460	1,21	1092	0,48	2754
L=6mm	0,66	3992	0,78	3389	0,40	6609
L=9mm	0,84	4736	0,94	4218	0,48	8261
	GIC		Carbolite		Microondas	
ES 350 F5	Resistencia(Ω)	Conductividad ($\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$)	Resistencia(Ω)	Conductividad ($\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$)	Resistencia(Ω)	Conductividad ($\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$)
L=3mm	0,39	3391	0,55	2404	0,22	6015
L=6mm	0,61	4335	0,45	5878	0,36	7348
L=9mm	0,45	8817	0,64	6198	0,42	9447
	GIC		Carbolite		Microondas	
ES 100 C10	Resistencia(Ω)	Conductividad ($\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$)	Resistencia(Ω)	Conductividad ($\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$)	Resistencia(Ω)	Conductividad ($\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$)
L=3mm	0,89	1485	0,34	3890	0,29	4562
L=6mm	1,17	2260	0,59	4482	0,35	7558
L=9mm	0,87	4559	0,59	6724	0,43	9227



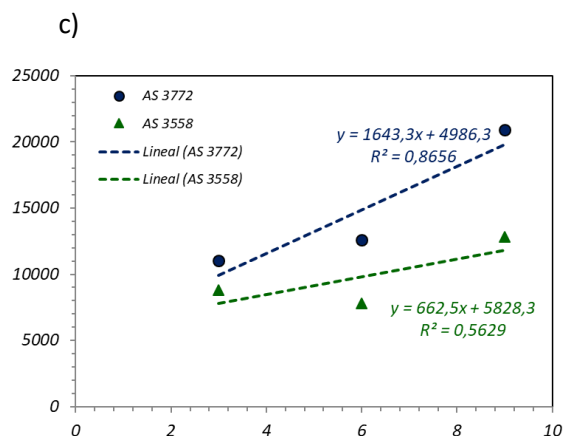


Fig. 3.23. Líneas de tendencia de conductividad frente a longitud. a) Asbury 3558 y 3772 pre-expansión; b) Asbury 3558 y 3772 expandido en horno carbolite; c) Asbury 3558 y 3772 expandido en microondas convencional.

4. Conclusión

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo fin de grado se puede concluir que la expansión de los materiales de tipo GIC (grafito con compuestos intercalados) llevada a cabo en horno microondas es notablemente mejor que la producida en el horno convencional. Este resultado se confirma para todas las variables estudiadas.

Tanto para los GIC suministrados por Asbury como los GICs GK8580100 y ES100 C10, suministrados por GK, presentan mejores resultados de caracterización estructural. Estos resultados incluyen los indicadores más relevantes obtenidos por espectroscopia Raman (i.e. las relaciones I_{2D}/I_G y I_G/I_D) y del número de capas de cada lamina exfoliada, que estima a partir de los difractogramas de rayos X.

Comparando los resultados obtenidos con todas las muestras de partida, el GIC que más destaca es el denominado Asbury 3772. Este material muestra un índice muy bajo de defectos en su estructura (determinado por los valores de la relación I_G/I_D), la mayor proporción entre material grafénico y grafítico (deducido de la relación Raman I_{2D}/I_G) el menor número capas grafénicas. Estos resultados explicarían la mayor conductividad eléctrica obtenida con esta muestra entre todas las estudiadas.

En todas las imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM) obtenidas, se observa que, en todos los casos, se ha producido la expansión real de las capas de grafito que constituyen el GIC de partida, presentando una forma característica de “gusano” o de “acordeón”.

Por otra parte, y más importante, a partir de las imágenes TEM, indican la existencia inequívoca de material grafénico de muy pocas capas (menos de 5), e incluso de monocapa. No obstante, también se ha observado que junto a este material grafénico, coexisten láminas de grafito con un número mayor de capas de grafeno (más de 10). En cualquier caso, el material obtenido directamente tras la expansión del GICs y sin ningún tratamiento adicional en un material potencialmente válido para aplicaciones en catálisis (soporte de catalizadores), adsorción de compuestos orgánicos, filtros de partículas, material para equipos de

almacenamiento de energía (e.g. baterías, electrodos, capacitadores, etc.), aditivos de pinturas, polímeros, etc.

No obstante, y dado que mediante las técnicas utilizadas en este TFG es difícil cuantificar la proporción entre los distintos materiales grafénicos y grafíticos que constituyen el producto final de la expansión, las propuestas de trabajo futuro para aumentar el campo de aplicación de estos materiales son:

- a) Seguir optimizando el método de expansión de GICs mediante hornos MW para lograr la exfoliación total.
- b) Estudiar métodos alternativos de expansión de los GICs, eg. expansión mediante ultrasonidos.
- c) Estudiar la expansión adicional de los materiales expandidos en MW o en horno convencional, mediante la combinación de técnicas químicas (e.g. método de Hummer, uso de líquidos iónicos) y físicas (e.g. sonicación).
- d) Estudiar en los materiales expandidos, el efecto de la activación físico-química mediante tratamiento con ácidos (e.g. ácido nítrico o fosfórico), u oxidación superficial controlada con aire, CO₂ o vapor de agua. Estos tratamientos de activación modifican la química superficial del carbón cambiando su carácter hidrofóbico/hidrofílico y por tanto sus potenciales aplicaciones para la formación de "composites" o mezclas con compuestos orgánicos, o para el tratamiento de corrientes acuosas.

Nomenclatura y definiciones

m=metro

g=gramo

W=vatios

K=kelvin

S= siemens

Pa=pascales

ME=exfoliación mecánica

CE=expansión química

GO=oxido de grafeno

EG= crecimiento epitaxial

UHV=ultra alto vacio

CVD=descomposición química de vapor

GICs=graphite Intercalation compunds

CNT=carbon nanotube

SWCNT=single-wall carbon nanotube

MWCNT= multi-wall carbon nanotube

GNRs= Graphene nanoribbons

GRMs= Graphene Related Materials

EG= Expandable graphite

GNP= Graphene Nanoplatelets

GK= Graphit Kropfmühl

MW=microwave

M=molar

°C=Celsius

Min=minuto

TGA= thermal gravimetric analysis o Thermogravimetric analysis

BET= Brunauer, Emmett y Teller

NLDTF= non-local-density functional theory

XRD= X-ray powder diffractio

V=voltio

2θ =ángulo de barrido

XPS=espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X

SEM= scanning electron microscopy

TEM= Transmission electron microscopy

ITC=índice de castigo térmico

FWHM= Full Width at Half Maximum

Ω =ohmios

σ =resistividad

ρ = Resistivad del cobre

S =sección del émbolo

l=longitud

$\Omega^{-1}\cdot m^{-1}$ = Cálculo de conductividad

Bibliografía

- [1] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, et al. Electric field in atomically thin carbón films. *Science* 2004;306(5696):666-9.
- [2] Hye-Rim Kim, Sung-Hyun Lee, Kun-Hong Lee. Scalable production of large single-layered graphenes by microwave exfoliation 'in deionized water'. *Carbon* 134 (2018): 431-438.
- [3]
- [4] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim. 2006 (Ferrari) Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers.
- [5] Seiya Fukada, Yumi Shintani, Midori Shimomura, Fumiya Tahara, and Ryuta Yagi. Graphene Made by Mechanical Exfoliation of Graphite Intercalation Compound. July 17, 2012.
- [6] G. Wang, J. Yang, J. Park, X. Gou, B. Wang, H. Liu, and J. Yao: *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 8192.
- [7] Ref. I. Forbeaux, J.-M. Themlin, and J.-M. Debever: *Phys. Rev. B* 58 (1998) 16396.
- [8] Ref. W. A. de Heer, C. Berger, X. Wu, P. N. First, E. H. Conrad, X. Li, T. Li, M. Sprinkle, J. Haas, M. L. Sadowski, M. Potemski, and G. Martinez: *Solid State Commun.* 143 (2007) 92.
- [9] Ref. T. Tanaka, A. Itoh, K. Yamashita, E. Roukta, and C. Oshima: *Surf. Rev. Lett.* 10 (2003) 697.
- [10] Ref. A. N. Obraztsov, E. A. Obraztsova, A. V. Tyurnina, and A. A. Zolotukhin: *Carbon* 45 (2007) 2017.
- [11] Ref. P. W. Sutter, J. I. Flege, and E. A. Sutter: *Nat. Mater.* 7 (2008) 406.
- [12] Ref. A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, and J. Kong: *Nano Lett.* 9 (2009) 30.
- [13] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, «C60: Buckminsterfullerene,» *Nature*, vol. 318, nº 6042, pp. 162-163, 1985.
- [14] Tensegrity, Exposición Universal Montreal 1967.
- [15] S. Iijima, «Helical microtubules of graphitic carbon,» *Nature*, vol. 354, p. 56, 1991.
- [16] P. Calvert, «Nanotube composites-A recipe for strength,» *Nature*, vol. 399, nº 6733, pp. 210-211, 1999.
- [17] J. M. Planeix, N. Coustel, B. Coq, V. Brotons, P. S. Kumbhar, R. Dutartre, «Application of carbon nanotubes as supports in heterogeneous catalysis,» *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 116, nº 117, p. 7935, 1994.
- [18] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers, «Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls,» *Nature*, vol. 363, p. 605, 1993.

- [19] J. C. Charlier, G. M. Rignanese, «Electronic Structure of Carbon Nanocones,» *Physical Review Letters*, vol. 86, nº 26, p. 25, 2001.
- [20] M. Terrones, «Science and Technology of the twenty-first century: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes,» *Annual reviews of materials research*, vol. 33, pp. 419-501, 2003.
- [21] D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, J. M. Tour, «Longitudinal Unzipping of Carbon Nanotubes to Form Graphene Nanoribbons,» *Nature*, vol. 458, pp. 872-877, 2009.
- [22] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, «Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbonsemiconductors,» *Science*, vol. 319, p. 1229–1232, 2008.
- [23] X. Wang, Y. Ouyang, X. Li, H. Wang, J. Guo, H. Dai, «Room-temperature allsemiconducting sub-10-nm graphenenanoribbon field-effect transistors,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 206803, 2008.
- [24] Dimiev AM, Ceriotti G, Behabtu N, Zakhidov D, Pasquali M, Saito R, et al. (2013) Direct real-time monitoring of stage transition in graphite intercalation compounds. *ACS Nano* 7:2773–2780.
- [25] Zhao W, Tan PH, Liu J, Ferrari AC (2001) Intercalation of few-layer graphite flakes with FeCl₃: Raman determination of Fermi level, layer by layer decoupling, and stability. *J Am Chem Soc* 123:5941–5946.
- [26] Zhang H, Wu Y, Sirisaksoontorn W, Remcho VT, Lerner MM (2016) Preparation, characterization, and structure trends for graphite intercalation compounds containing pyrrolidinium cations. *Chem Mater* 28:969–974.
- [27] Tian S, Qi L, Wang H (2016) Difluoro(oxalate)borate anion intercalation into graphite electrode from ethylene carbonate. *Solid State Ionics* 291:42–46.
- [28] Enoki T, Suzuki M, Endo M (2003) *Graphite intercalation compounds and applications*. University Press, London.
- [29] Caswell N, Solin SA (1978) Vibrational excitations of pure FeCl₃ and graphite intercalated with ferric chloride. *Solid State Commun* 27:961–967.
- [30] Underhill C, Leung SY, Dresselhaus G, Dresselhaus MS (1979) Infrared and Raman spectroscopy of graphite-ferric chloride. *Solid State Commun* 29:769–774.
- [31] Cheng HS, Sha XW, Chen L, Cooper AC, Foo ML, Lau GC, et al. (2009) An enhanced hydrogen adsorption enthalpy for fluoride intercalated graphite compounds. *J Am Chem Soc* 131:17732–17733.
- [32] Gruneis A, Attacalite C, Rubio A, Vyalikh DV, Molodtsov SL, Fink J, et al. (2009) Electronic structure and electron-phonon coupling of doped graphene layers in KC₈. *Phys Rev B* 79:205106.
- [33] Gruneis A, Attacalite C, Rubio A, Vyalikh DV, Molodtsov SL, Fink J, et al. (2009) Angle-resolved photoemission study of the graphite intercalation compound KC₈: a key to graphene. *Phys Rev B* 80:075431.

- [34] 2017 (Ma) Recent Progress in GICs Rechargeable Metal-Ion Batteries.
- [35] 2002 (Dresselhaus) Intercalation compounds of graphite.
- [36] C. Sole, N. E. Drewett, L. J. Hardwick, Farad. Discuss. 2014, 172, 223.
- [37] J. H. SHANE, R. J. RUSSELL and R. A. BOCHMAN, US Patent 3404061 (1968).
- [38] Z. HUANG, Runhua Yu Mifeng Vol. 6 (1981) pp. 28-32.
- [39] L. SHI and Y. FAN~ Runhua Yu Mifeng Vol. 27 (1981) pp. 17-24, 70.
- [40] R. K. FLITNEY, Tribology Int. 19 (1986) 181.
- [41] Cesa SA, UK Patent 1 588 876 (1981).
- [42] H. MIKAMI, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 76 96793 (1976).
- [43] Kao Corp., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 59 78204 (1984).
- [44] Hitachi Chemical Co. Ltd, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 58 58 278 (1983).
- [45] Mitsui Toatsu Chemicals, Inc., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 59 81 349 (1984).
- [46] N. WATANABE, A. IZUMI and T. NAKAJIMA, Kenkyu Hokoku-Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shoreikai 39 (1981) 15.
- [47] R. CLARKE, P. M. HORN, S. E. NAGLER and T. F. ROSENBAUM, J. Appl. Phys. 55 (1984) 1231.
- [48] N. N. ARGUL', N. V. KOVALEVA, I. L. MAR'YASIN and G. A. MISHINA, Colloid J. USSR 44 (1982) 274.
- [49] <http://asbury.com/Current%20Tech%20Flyers/TF%20Expandable.pdf>
- [50] https://www.gk-graphite.com/fileadmin/user_upload/Expandable_Graphite.pdf
- [51] <http://www.ictsl.net/downloads/carbolite.pdf>
- [52] (Conesa Ferrer, 2000) Conesa Ferrer Juan Antonio Curso básico de análisis térmico. San Vicente : Club Universitario, 2000. Recuperado de [http:// www.editorial-club-universitario.es/pdf/174.pdf](http://www.editorial-club-universitario.es/pdf/174.pdf). Páginas 20
- [53] (Fraga Grueiro, 2001) 5. Fraga Grueiro Libertad "Estudio cinético , dinamomecánico y termogravimétrico del sistema epoxídico BADGE (n=0) / m-XDA, mediante las técnicas de análisis térmico : DSC, DMA y TGA. Construcción de un diagrama TTT". - Alicante : [s.n.], 2001.Pp 97-104.
- [54]https://www.mt.com/dam/Analytical/ThermalAnalysis/TA_PDF/TGA2_Broch_EN_30247078_V04.15_Original_38299.pdf
- [55] Brunauer, Stephen; Emmett, P. H.; Teller, Edward (1938). "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers". Journal of the American Chemical Society. 60 (2): 309–319.
- [56] Vanessa Gutierrez Cano Javier Otero Márquez Diciembre – 2014.
- [57] M.P. Seah y D. Briggs. "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy". Ed. John Wiley and Sons Ltd. Chichester (R.U.). 1990: 1-16.

[58] CARACTERIZACION QUÍMICA DE NANOSUPERFICIES. INTRODUCCION A LA ESPECTROSCPIA FOTOELECTRONICA DE RAYOS X (XPS) S. Feliu (Jr).

[59] MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISIONDA ROADSTERSAndrea Lagunes Kern – Montserrat Ramírez Nava –Daniel Pacheco Morgado –José Rodrigo Pérez y Marín –Juan Carlos. Peña Contreras –Oscar Navarrete Aguilar –Eduardo Arce Kirsch.https://es.slideshare.net/andi_lake/microscopia-electronica-de-transmision.

[60] Ren, H.; Kang, F.-Y.; Jiao, Q.-j.; Cui, Q.-Z. Kinetics of the Thermal Decomposition of Intercalation Compounds during Exfoliation. *New Carbon Mater.* 2006, 21, 315–319.

[61] Brunauer, Stephen; Emmett, P. H.; Teller, Edward (1938). "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers". *Journal of the American Chemical Society*. 60 (2): 309–319. Referencia ya en el punto 2.2.3.

[62] Lippens and de Boer 1965.

[63] Barrett, Joyner et al. 1951.

[64] D. Torres, J.L. Pinilla, R. Moliner, I. Suelves. 2015 (Suelves) Graphene from MWCNTs. On the oxidation degree of few-layer Graphene oxide sheets obtained from chemically oxidized multiwall carbon nanotubes.

[65] Lespade 1982, Antunes 2006.

[66] Saito R, Hofmann M, Dresselhaus G, Jorio A, Dresselhaus MS. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes. *Adv Phys* 2011;60(3):413–550.

[67] Ferrari AC, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys Rev B* 2000;61(20):14095–107.

[68] Schwan J, Ulrich S, Batori V, Ehrhardt H, Silva SRP. Raman spectroscopy on amorphous carbon films. *J Appl Phys* 1996;80(1):440–7.

[69] Tuinstra F, Koenig JL. Raman spectrum of graphite. *J Chem Phys* 1970;53(3):1126–30.

[70] Pimenta MA, Dresselhaus G, Dresselhaus MS, Cancado LG, Jorio A, Saito R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys Chem Chem Phys* 2007;9(11):1276–90.

[71] Cuesta A, Dhamelincourt P, Laureyns J, Martí'nez-Alonso A, Tasco'n JMD. Raman microprobe studies on carbon materials. *Carbon* 1994;32(8):1523–32.

[72] Dresselhaus MS, Dresselhaus G. Intercalation compounds of graphite. *Adv Phys* 1981;30(2):139–326.

[73] Nakamizo M, Tamai K. Raman spectra of the oxidized and polished surfaces of carbon. *Carbon* 1984;22(2): 197–8.

[74] Angoni K. Remarks on the structure of carbon materials on the basis of Raman spectra. *Carbon* 1993;31(4):537–47.

[75] Beny-Bassez C, Rouzaud JN. Characterization of carbonaceous materials by correlated electron and optical microscopy and Raman microspectroscopy. *Scan Electron Micros* 1985;1:119–32.

- [76] Ferrari A, Basko D. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat Nanotechnol* 2013;8(4):235–46.7.
- [77] Knight DS, White WB. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy. *J Mater Res* 1989;4(02):385–93.
- [78] Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda, X-Ray Diffraction Crystallography Introduction, Examples and Solved Problems, Springer, 2011.
- [79] Biscoe J. An X-ray study of carbon black. *J Appl Phys* 1942;13(6):364.
- [80] D. Reznik, C. H. Olk, D. A. Neumann, J. R. D. Copley, «X-ray powder diffraction from carbón nanotubes and nanoparticles,» *Phys. Rev B*, vol. 52, pp. 116-124, 1995.
- [81] C. Kiang, M. Endo, P. Ajayan, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, «Size Effects in Carbon Nanotubes,» *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, p. 1869, 1998.
- [82] Botas C, A'lvarez P, Blanco C, Santamaría R, Granda M, Gutiérrez MD, et al. Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide. *Carbon* 2013;52:476–85.
- [83] Franklin 1951, Li 2007.
- [84] Facile and safe graphene preparation on solution based platform. Jee Wook Lee, Fatima Tuz Johra, Woo-Gwang Jung; 20(5):2883–2887 · September 2014 with 19,194 Reads.
- [85] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, Principios de Análisis Instrumental, Mc Graw Hill, 2011.
- [86] T. Ramanathan, F. T. Fisher, R.S. Ruoff, L.C. Brinson, «Amino-functionalized carbón nanotubes for binding to polymers and biological systems,» *Chem. Mater*, vol. 17, nº 6, pp. 1290-1295, 2005.
- [87] Rocha RP, Silva AMT, Romero SMM, Pereira MFR, Figueiredo JL. The role of O- and S-containing Surface groups on carbon nanotubes for the elimination of organic pollutants by catalytic wet air oxidation. *Appl Catal B* 2014;147:314–21.
- [88] A. C. Ferrari, “Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects,” *Solid State Communications*, vol. 143, no. 1-2, pp. 47 – 57, 2007. Exploring graphene - Recent research advances.