

OBTENCIÓN DE GRAFENO POR MÉTODOS FÍSICOQUÍMICOS

OBTENCIÓN DE GRAFENO POR
MÉTODOS FÍSICOQUÍMICO

por

Tomás Eugenio García Fernández

Tesis propuesta como cumplimiento de los requisitos
para la licenciatura en física

Licenciatura en Física

Universidad Nacional de Tucumán

2019

OBTENCIÓN DE GRAFENO POR MÉTODOS FISICOQUÍMICOS

por Tomás Eugenio García Fernández

Directora de Tesis: Dra. Ana Clelia Gómez Marigliano
Departamento de Física

El trabajo consiste en la obtención de grafeno a partir de la exfoliación fisicoquímica de grafito comercial, caracterización y evaluación de algunos posibles métodos de deposición. El método propuesto consiste en dispersar grafito en un dispersante con habilidad de formar enlaces de hidrógeno y someter la dispersión a agitación centrífuga proporcionada por un agitador magnético. A las películas depositadas se las evaluó por Espectroscopía Raman y Microscopía electrónica confirmándose la obtención de grafeno.

Tabla de contenidos

Agradecimientos	2
Introducción	6
Objetivos	9
Capítulo I: Marco teórico	10
Carbono y sus alótropos	10
Espectroscopia	13
Espectroscopia Raman	14
Capítulo II: Síntesis de Grafeno	20
Métodos utilizados en el mundo	20
Método propuesto.....	21
Capítulo III: Parte experimental	23
Instrumentación usada	23
Preparación de muestras y agitación	27
Deposición	30
Espectroscopia Raman	31
Capítulo IV: Discusiones de los resultados	37
Conclusiones	39
Bibliografía	40

Agradecimientos

La presentación de este trabajo es la culminación de un camino que inicio hace ya varios años. En este tiempo muchas personas me brindaron su apoyo y compañía y es para ellos que dedico la presente sección, como un homenaje hacia quienes fueron, son y serán parte importante en mi vida.

A mis padres, por TODO lo que dan día a día por mí. Por la oportunidad de estudiar, por brindarme una familia que siempre esta presente... por absolutamente TODO.

A mis hermanos, mis primeros amigos y compañeros de vida. Por siempre estar alentándome en TODO e inundar mi vida de ALEGRIA. Por nunca dejarme sólo.

A mis abuelas, Blanca y Nerina, por brindar siempre un refugio seguro sin importar que suceda en el mundo.

A mi cuñado Pablo y mi ahijadita Marti, porque son un recordatorio constante que la vida se construye al lado de personas.

A Marianela, mi compañera, mi apoyo. Por alentarme a ser mejor Persona, por llenar mi VIDA de los más Nobles Sentimientos. Por darle un sentido Humano al Camino.

A mis compañeros, Rodolfo y Gustavo, porque son el complemento PERFECTO para un físico. Porque estuvieron ahí, para ayudarme a entender y aconsejar. Por hacer más llevadero el camino. Por enseñarme que en física, una duda puede más que una razón.

A los profesores, Dr. Constantino Grosse e Ing. Miguel A. Carillo, porque son prueba viviente que la Capacidad, la Integridad y la Pasión pueden convivir en una sólo persona. Por no guardarse nada en clase... son Inspiración.

A la profesora Dra. Mónica Tirado, por ser parte fundamental en la mejor materia de física que cursé. Por mostrar interese genuino en la formación del alumno, Bien muchas veces escaso.

A mis compañeros de Laboratorio, Vivi, René y Ruth. Por hacer sencillo el inicio, por brindarme su experiencia y ayuda.

Al Dr. Nestor Katz y Dr. Juan Mecchia Ortiz, por mostrarme otro enfoque en la disciplina científica.

A la Dra. Dolly Chemes, por brindar desinteresadamente su ayuda y consejo profesional.

A la Dra. Maria Julia Barrionuevo, por mostrarse siempre dispuesta a ayudar, entre otras cosas, permitiendo el uso de equipamiento y asesorando.

A la Dra. Ana Clelia Gómez Marigliano, MI DIRECTORA. Por cobijarme bajo su tutela, formándome como científico de bien. Por no dejarme bajar los brazos y por enseñarme que la Honestidad y el Trabajo SIEMPRE llevan a buen puerto.

Al personal de la Biblioteca de la FaCET. Por el excelente servicio ofrecido al alumno a lo largo de estos años. Por brindar clandestinamente el acceso a libros que se encuentran fuera de circulación y por confiar en las buenas intenciones.

A la UNT y la FaCET, y con ello, a TODOS los que, a pesar de otros, la mantienen viva, no con las puertas abiertas, sino viva.

A mi amigo Juan, por su amistad de tantos años, por los almuerzos que, aunque escasos, siempre divertidos y productivos. Por su incondicionalidad.

A mi amigo canino Lucas, a quien sólo le reprocho el no estar acostado a mis pies mientras escribo esta lineal cómo si lo estuvo durante horas de estudio. Gracias por todo.

Y, por último, a Tomás, que por más antipático que suene, Uno no llega a la meta si se abandona a sí mismo. Y Tomás estuvo, y sé que siempre estará. Me agradezco por haber elegido el camino que puso a todas las personas ya mencionadas.

Introducción

La especie humana se ha caracterizado e individualizado de las otras especies por, entre otras cosas, su capacidad de fabricar herramientas de distinta complejidad para sobrevivir o mejorar la calidad de vida. En su afán de crear, no entra en juego únicamente la creatividad de cómo “mezclar” los diferentes materiales, si no también, el descubrir y sintetizar nuevos y mejores materiales para crear sus herramientas. Por tal motivo, muchos científicos se dedican a la búsqueda de nuevos materiales, de estudiarlos y de idear los mejores métodos para fabricarlos en cantidad.

El presente trabajo aborda uno de esos aspectos y es la obtención de grafeno. Más adelante, en el Capítulo I se profundizará en la descripción del grafeno. Ahora simplemente lo presentaremos como un material bidimensional, por el hecho de estar formado por una ÚNICA capa (o lo que es lo mismo de espesor un átomo), compuesto únicamente de átomos de carbono que forman una red hexagonal (panal de abeja), que posee características muy interesantes, entre ellas:

- Elevada conductividad eléctrica a temperatura ambiente ($\rho = 10^{-8} \Omega\text{m}$)^[1]
- Elevada conductividad térmica a temperatura ambiente ($k = 5000 \text{ Wm}^{-1}\text{k}^{-1}$)^[2]
- Elevada resistencia de tracción $\approx 1300 \text{ Pa}$ y elevado módulo de Young $\approx 10 \text{ TPa}$ ^[3]
- Transmitancia óptica $T \approx 97,7\%$ e independiente de la longitud de onda en todo el espectro visible ^[4]
- Otra propiedad fascinante que tiene el grafeno es que permite el paso del agua a través de su superficie, pero no permite el paso de macromoléculas o moléculas de gran tamaño por lo que puede usarse como filtro para el agua ^[5].

Descubierto en 2011, cuando lo observaron por primera vez Andréy Gueim y Konstantín Novosiólov a partir de exfoliar grafito con una cinta adhesiva. El grafito está formado por superposición “desordenada” de capas de un alótropo del carbono en disposición hexagonal, Grafeno (G). A partir de ahí el número de investigadores que se dedicaron a la investigación del grafeno (G) fue creciendo, y se descubrieron innumerables aplicaciones.

Las propiedades eléctricas, y en menor medida las propiedades ópticas, posicionan al G como un sucesor del silicio en la fotónica y la optoelectrónica en el desarrollo de pantallas táctiles ^[6], LED^[7], transistores de alta frecuencia y sensores químicos^[8]. Debido a la gran resistencia mecánica el G ha sido propuesto como refuerzo de otros

materiales para extender la duración de muchos dispositivos (y elementos) atenuando las tensiones mecánicas no deseadas (golpes, caídas, etc.); ejemplos de estas aplicaciones son raquetas de tenis de la marca Head que incluye G en la fabricación para aumentar su dureza sin aumentar la masa de estas. En la actualidad muchas compañías del rubro tecnológico ya están incluyendo en sus dispositivos elementos contruidos en base a G; Samsung anuncio que para 2019 tendrá lista baterías a base de G para sus móviles con mayor capacidad de almacenamiento y una carga más veloz de dichas baterías. Pero Samsung no es la única, Team Grup ya incorpora en sus discos duros SSD y memorias RAM un recubrimiento de cobre-G para la disipación de calor generados con mayor eficacia. Otra empresa, la firma americana Vorbeck fabrica una tinta conductora (entre otros recubrimientos) a base de G para el desarrollo de circuitos electrónicos.

Existen muchas más empresas que no sólo evalúan las posibles aplicaciones de G, sino que ya las están aplicando en sus productos comerciales. El interese por el G no se limita únicamente a empresas privadas, ya que la UE en 2013 impulso la iniciativa The Graphene Flagship al que le asigno un presupuesto de € 1 billón destinados a la investigación del G con el objetivo de una rápida transferencia de la tecnología basada en G a la sociedad en los ámbitos de la energía, salud e industria. En la iniciativa impulsada hace ya varios años participan universidades de 23 países y centenares de grupos diferentes. Iniciativa de tal envergadura demuestra la importancia para el futuro que se vislumbra en el G.

Para la obtención del grafeno existen diferentes métodos que pueden agruparse en dos grandes grupos que se caracterizan por su punto de partida (el punto de llega es, desde luego, el mismo Grafeno). A saber, existen los llamados métodos TOP-DOWN y los BOTTOM-UP. Los métodos TOP-DOWN parten de estructuras/agregados moleculares grandes y llegan a través de la aplicación de diferentes técnicas a la estructura del grafeno; los métodos BOTTOM-UP parten de una estructura molecular pequeña y se va ensamblando hasta formar la estructura deseada. Éste último es también conocido como el método de crecimiento.

La exfoliación mecánica es un método del tipo TOP-DOWN en la cual se parte de grafito y se obtiene grafeno simplemente separando sus capas mediante tensiones de cizalla. Éste fue el primer método con el que se obtuvo grafeno, exfoliando grafito con cinta adhesiva. Otro método de exfoliación mecánica es someter el grafito a ultrasonido. Por último se mencionará la exfoliación química [9], Este método consiste en utilizar algún compuesto químico que permita la separación de las capas que conforman el grafito de modo que facilite la exfoliación. Las capas de GRAFENO que constituyen el grafito se mantienen unidas por interacciones de tipo Van der Waals entre los orbitales atómicos π . Dichas interacciones son muchos más débiles que las interacciones que mantienen unidos a los átomos de carbono en las capas (uniones covalentes) por lo que el grafito es fácilmente exfoliable en la dirección

de las capas (este es el motivo por el cual se usa el grafito como lubricante sólido).

Entre los métodos del tipo de BOTTOM-UP se puede mencionar el CVD ^[10](Chemical vapor deposition) que es uno de los más empleados y consiste en colocar una capa de metal catalítico dentro de una cámara, calentar dicha cámara e inyectar gas de un hidrocarburo; esto provoca que el gas se descomponga y queden libres los átomos de carbono que se adhieren al metal catalítico que se colocó. Este método es en la actualidad el que permite obtener mayor cantidad de G aunque a un coste muy elevado (por la naturaleza de los compuestos que entran en juego y el gasto de energía). Otra técnica muy usada es a partir de óxido de grafeno (GO) en la cual se oxida el grafito a través del método de Hummers y a partir de ahí se crean láminas que tienden a posicionarse en los límites de las capas disminuyendo la interacción entre ellas y favoreciendo la separación al exfoliarse. El inconveniente de este método es que para obtener el grafeno se debe reducir el GO y el GRAFENO así obtenido posee defectos estructurales debido a vacancias de carbono. Por último, se citará el método de crecimiento epitaxial que se realiza calentando carburo de silicio y en el cual se produce una grafitización; la ventaja del método es la calidad estructural del grafeno obtenido, y la desventaja es la dificultad de controlar el número de capas (capas superpuestas una encima de otra).

Objetivos

Se propone encontrar un método de obtención de grafeno sencilla, económica, realizable con los elementos disponibles y que garantice la obtención y deposición eficiente de la monocapa (grafeno).

Capítulo I: Marco teórico

Carbono y sus alótropos

El carbono es uno de los elementos químicos más estudiado por el hombre debido que se presenta en la naturaleza en una gran diversidad de formas, o dicho de otra forma, posee un gran número de alótropos. El átomo de carbono tiene 6 protones (número atómico) y existe de forma natural 3 isotopos de carbono el ^{12}C y ^{13}C (los estables) y el ^{14}C (radiactivo). Una de las peculiaridades más grande que tiene el átomo de carbono es su capacidad de formar distintos tipos de enlaces, principal razón de la existencia de tantos alótropos del carbono. Su configuración electrónica en el estado fundamental es $1s^2 2s^2 2p^2$ y si bien pose dos átomos en la capa 2p el carbono no es divalente, esto se debe a que la diferencia de energía entre los orbitales 2s y 2p son muy pequeñas lo que le permite formar distintos tipos de hibridaciones con otros átomos, hibridaciones sp^3 (tetragonal), sp^2 (trigonal), sp (diagonal). A continuación, se mencionarán los alótropos de carbono más importante y en particular en los dos alótropos centro de este trabajo; el grafito y el grafeno.

El grafito

Es el alótropo más común del carbono. En esta forma el carbono presenta una hibridación sp^2 , con tres enlaces coplanares σ (enlaces covalentes a 120°) y un enlace π perpendicular a dicho plano (base de los denominados materiales grafiticos). De esta manera se forma una red hexagonal que, a su vez, mediante enlaces del tipo Van der Waals, se unen a otras redes (láminas) formando así el grafito. Esta estructura explica las propiedades más importantes de este alótropo:

1 - fácilmente exfoliable en una dirección (paralela a las láminas) que es debido a que los enlaces de Van der Waals son muy débiles (7 kJ mol^{-1})^[11], comparados con los enlaces covalentes (524 kJ mol^{-1})^[11].

2 - Elevada conductividad eléctrica en dirección paralela a las láminas, que se debe a los orbitales deslocalizados π ,

3 - Posee color grisáceo metalizado,

4 - Baja dureza (1 en la escala de Mohs) y,

5 - Presenta diamagnetismo como respuesta principal a la aplicación de campos magnéticos con picos de intensidad cuando el campo se aplica perpendicularmente a las láminas (debido a su estructura anisotrópica constituido como apilamiento de láminas hexagonales).

El grafito pertenece al grupo espacial P63/mmc. y al grupo puntual homomórfico (al igual que el grafeno); su representación irreducible es:

$$\Gamma = A_{2u} + 2B_{2g} + E_{1u} + 2E_{2g}$$

En el cual sólo los modos E_{2g} son activos en Raman.

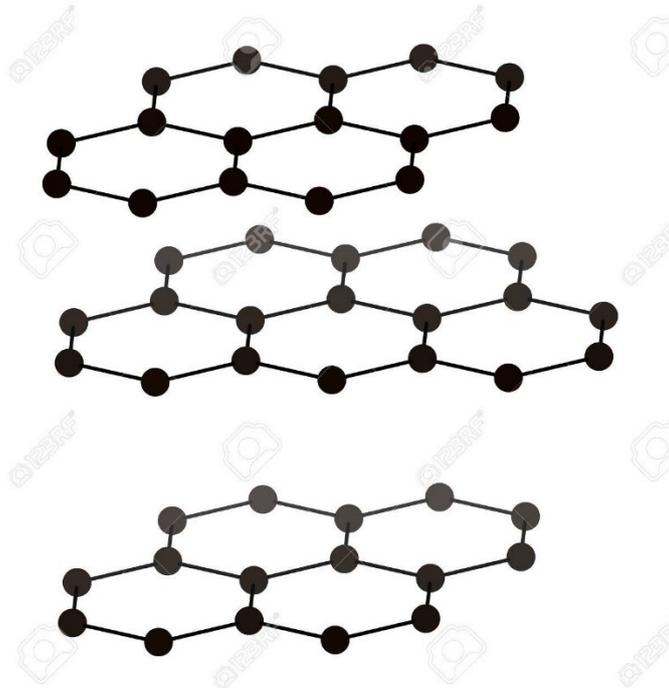


Fig. 1 Estructura del grafito.

Diamante

El diamante posee una estructura cubica (una variación de la fcc) en las cuales sus átomos presentan hibridación sp^3 para formar los enlaces moleculares. Esto dota al diamante de la particularidad de ser el material más duro conocido por el hombre (10 en la escala de Mohs). El diamante además de dureza posee una gran conductividad del calor (más de 2000 W/K m) y una baja conductividad de electricidad comportándose como un excelente aislante o bajo ciertas condiciones, como un semiconductor.

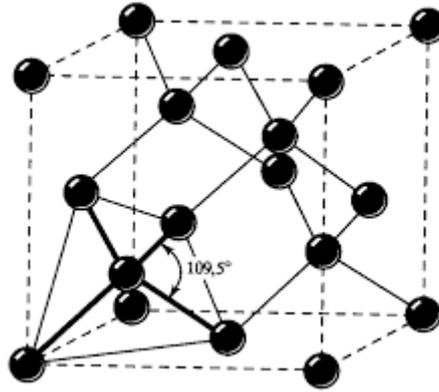


Fig. 2 Estructura de Diamante

Fulleron y nanotubo de carbono

Tanto los fullerenos como los nanotubos de carbono son materiales grafíticos debido a que su estructura se basa en la estructura del grafito (hibridación sp^2). Puede pensarse tanto a los fullerenos como nanotubos como si fuesen, en el primer caso una lámina de grafeno que se le da una forma esférica, y en segundo caso como si se uniese una lámina de grafeno por dos de sus aristas de modo de formar un cilindro. Ambos poseen estructuras rígidas y son materiales con muchas posibles aplicaciones que fueron un “bom” en el ámbito científico.

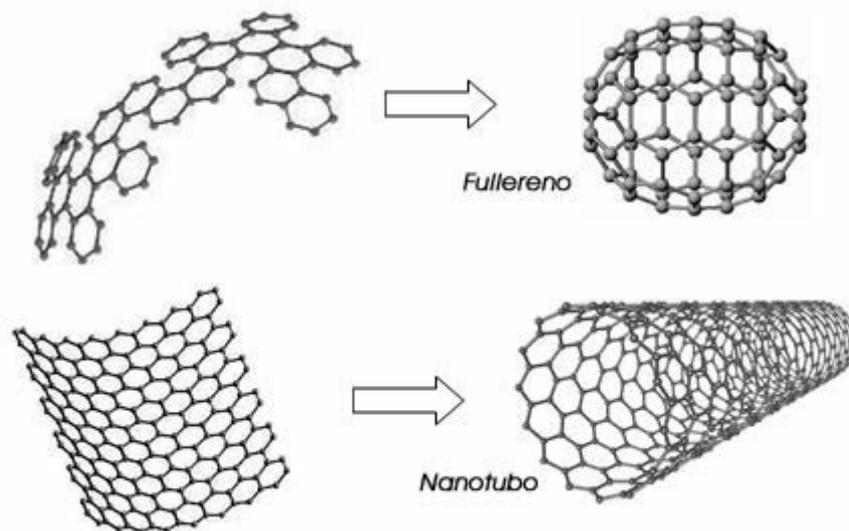


Fig. 3 Estructura del fullereno y del nanotubo.

Grafeno

Como ya se dijo el grafeno es una capa (monocapa) en la cual los átomos de carbono presentan una hibridación sp^2 formando tres enlaces covalentes (enlaces σ) y un enlace π perpendicular y deslocalizado. El grafeno es un semimetal extraño cuya banda de gap es igual a cero (como los metales) pero con la particularidad de que la densidad de estados en el nivel de Fermi es nula como ocurre en los

semiconductores ^[12]. Además, presenta en su estructura de bandas una dispersión lineal respecto al momento para bajas energías similar al proporcionado por la ecuación de Dirac para fermiones de masa nula. “Esto convierte al grafeno en un sistema bidimensional de fermiones de Dirac de masa nula” fundamental para comprender las propiedades electrónicas. Así los electrones se mueven por el grafeno como si no tuviesen masa efectiva de manera que los electrones se comportan como cuasipartículas con una velocidad constante de 10⁶ m/s cuya naturaleza esta regida por la ecuación relativista de Dirac ^[12]. Por otro lado, presenta una elevada densidad de portadores de carga. En la Fig. 4 se muestra la estructura del grafeno.

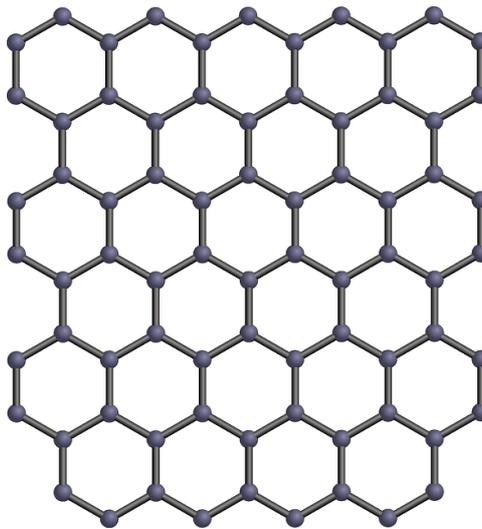


Fig. 4 Estructura del grafeno

El grafeno, desde un punto de vista de la cristalografía y al tratarse un material bidimensional posee dos vectores primitivos:

$$\vec{a}_1 = \left(a \frac{\sqrt{3}}{2}, \frac{a}{2} \right); \vec{a}_2 = \left(a \frac{\sqrt{3}}{2}, -\frac{a}{2} \right)$$

En la cual se observa que $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 2,46 \text{ \AA}$.

Espectroscopia

La espectroscopia es una técnica experimental utilizada para la caracterización de los materiales que permite tanto estudiar las características de los enlaces, la forma de las moléculas, determinar cantidad de un determinado compuesto en una muestra, etc. En resumen, es una técnica con una gran cantidad de variantes. Básicamente la espectroscopia se encarga de analizar la radiación electromagnética que proviene de una muestra, ya sea por transmisión, reflexión de la radiación que proviene de una fuente o porque ésta la emitió. Dependiendo de qué se desea evaluar, se seleccionará una o una combinación de las distintas técnicas espectroscópicas.

Una de las formas de clasificar las técnicas de espectroscopias es a partir de la frecuencia en la cual se presenta una radiación a analizar:

- Radiofrecuencia

- Microondas
- Infrarrojo
- UV- visible
- Rayos X
- Rayos gamma

Otra forma en la que puede clasificarse es mediante la interacción dominante entre la radiación y la materia:

- Absorción
- Emisión
- Dispersión

Para este trabajo es importante conocer con detalle la espectroscopia Raman ya que es la que provee información certera de la presencia de GRAFENO.

Espectroscopia Raman

La Espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. Se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Es una técnica que se realiza sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no produce ninguna alteración sobre la muestra, es decir, es no-destructiva.

Al hacer incidir luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra, la mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente (dispersión elástica), denominada dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. Una fracción muy pequeña de la luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente (dispersión inelástica), es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Dentro de la dispersión inelástica existen dos tipos, una que tiene frecuencia menor (longitud de onda mayor) y, la que tiene frecuencia mayor (longitud de onda más corta) que la luz incidente y son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra, e independientes de la radiación incidente.

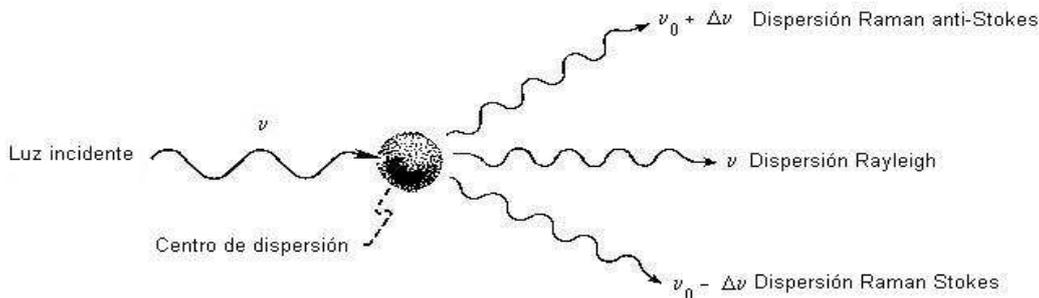


Fig. 5 Representación esquemática de los tres tipos de luz dispersada.

Cuando los fotones del haz de luz incidente con energía $h\nu_0$, con $h\nu_0$ mucho mayor a la diferencia de energía de dos niveles vibracionales (o rotacionales) de la molécula interaccionan con la molécula la mayor parte la atraviesan y una pequeña cantidad son dispersados (del orden de 1 fotón dispersado por cada 10^{11} incidentes).

Como se mencionó anteriormente, pueden distinguirse los siguientes casos:

*Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado de la misma frecuencia que la radiación incidente, ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético; y se tiene la dispersión Rayleigh.

*Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta de la incidente, pueden darse dos fenómenos:

- 1) Si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del fotón incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que, después de ir a un estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido de energía mayor al que tenía inicialmente. El fotón es dispersado con frecuencia $(\nu_0 - \nu_r)$ y se produce la dispersión Raman-Stokes.
- 2) Si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del fotón incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón. O sea, si la molécula se encontraba en un estado excitado y después de la interacción pasa a un estado permitido de energía menor, usualmente el fundamental, el fotón es dispersado con una frecuencia $(\nu_0 + \nu_r)$ y se produce la dispersión Raman anti-Stokes.

Un diagrama energético en el que cada estado de energía se representa con una línea se muestra en la figura 6.

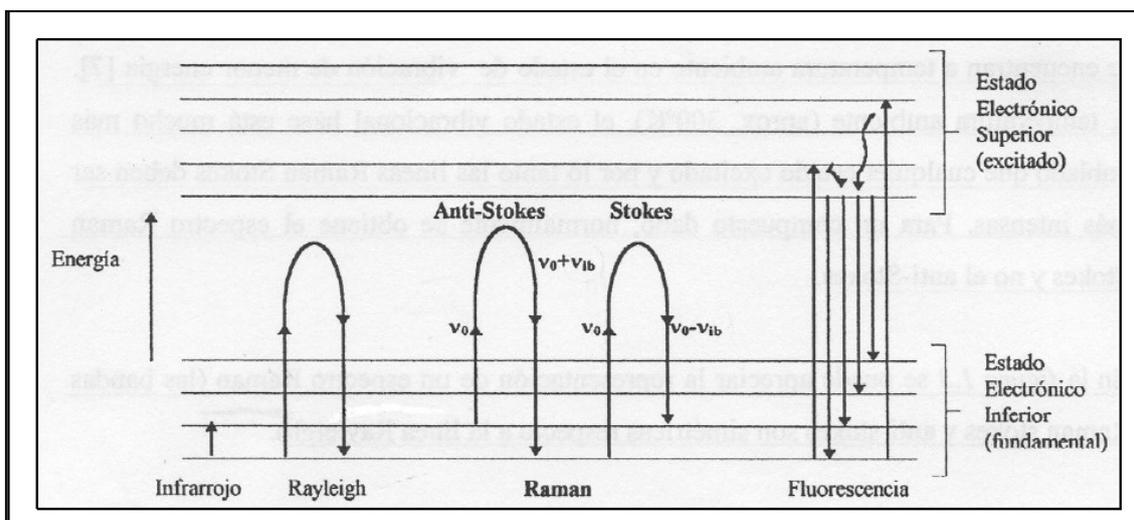


Figura 6.- Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia (Pérez et al, 2005).

Como se observa en la figura 7, el espectro Raman está formado por una banda principal o Rayleigh y dos series de bandas secundarias correspondientes a las bandas Raman-Stokes y anti-Stokes, situadas simétricamente a ambos lados de la banda Rayleigh.

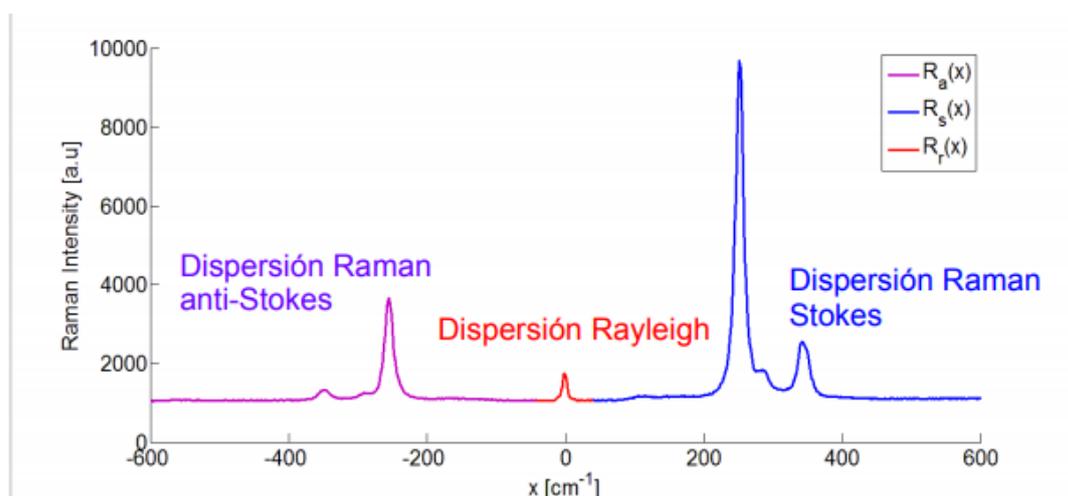


Figura 7.- Bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes. Para pigmento bermellón (Massip Alvarez 2017).

Es importante resaltar que el desplazamiento de las frecuencias Raman respecto de la frecuencia incidente ν_0 es independiente de esta

última, y por ello suele tomarse como abscisa para representar los espectros Raman este desplazamiento, situando el centro de la banda Rayleigh como origen del eje. Así, en el eje de las abscisas en realidad aparecerá la diferencia entre la frecuencia Raman y la de excitación del laser, normalizada respecto al de la velocidad de la luz:

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu - \nu_0}{c[\text{cm}^{-1}]}$$

A temperatura ambiente, según la ley de distribución de energía de Maxwell-Boltzman, el 99 % de las moléculas se encuentran en el estado vibracional de menor energía y, por tanto, la probabilidad de que ocurran transferencias de energía que den lugar a la dispersión Raman-Stokes es mucho mayor que la de la dispersión Raman anti-Stokes. Por ello la intensidad de la dispersión Raman-Stokes es 100 veces mayor a la intensidad de la dispersión Raman anti-Stokes. Esta diferencia hace que generalmente se trabaje midiendo solo la dispersión Raman Stokes y por comodidad se sitúa el resultado en la parte positiva del eje. (Figura 8).

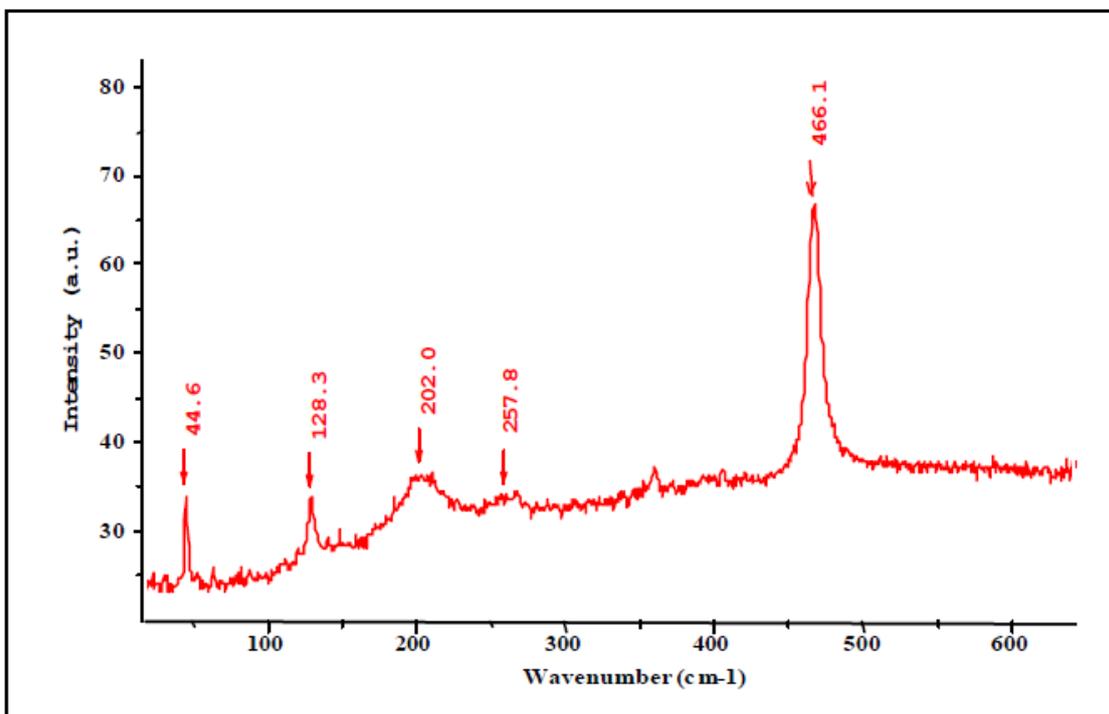


Figura 8.- Espectro Raman, compuesto por las bandas Raman-Stokes.

En ocasiones, debido a la naturaleza química del material que se analiza, unido al efecto Raman se produce un efecto de fluorescencia (fenómeno de absorción de luz) que puede llegar a enmascarar las bandas Raman. En estos casos podría resultar de interés medir el espectro anti-Stokes, ya que a estas frecuencias, aunque el efecto Raman es mas débil, también lo es el efecto de fluorescencia y pueden aparecer bandas Raman en la parte anti-Stokes del espectro, que se encuentran enmascaradas en la parte Stokes. También se puede utilizar un laser de distinta longitud de onda para disminuir el efecto de fluorescencia.

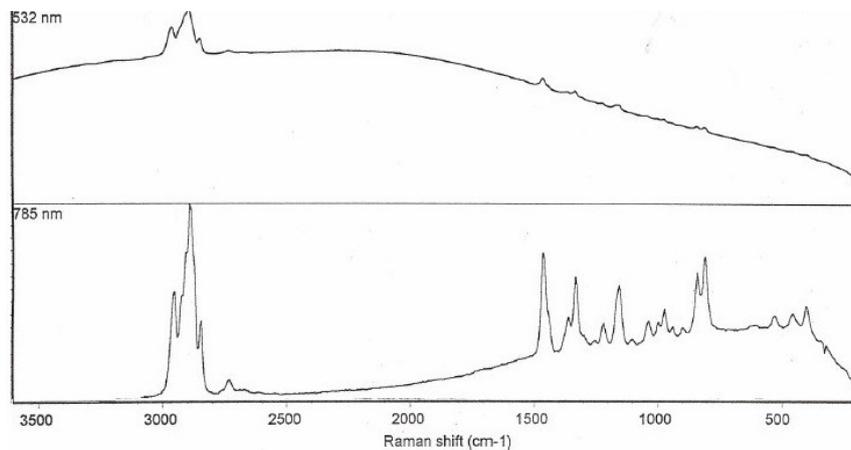


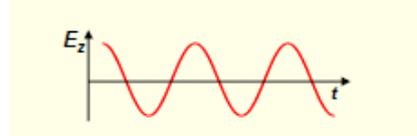
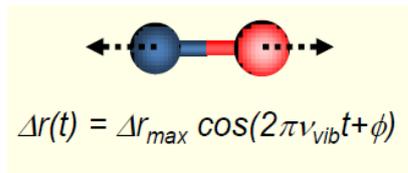
Figura 9.- Muestra corrida con láser de distinta longitud de onda: de 632,8 nm (laser de He-Ne) y otro de 785 nm (laser de diodo de estado sólido).

Breve descripción clásica de la dispersión Raman

Si λ es la longitud de onda de la luz incidente, cuyo valor debe ser mucho mayor que el tamaño molecular (por ejemplo 500 nm vs. 1nm), el campo eléctrico de la luz, ejerce idéntica fuerza sobre todos los electrones de la molécula desplazándolos de su posición promedio e induciendo un dipolo:

$$\pi = \alpha E$$

Donde π es el momento dipolar inducido, α polarizabilidad eléctrica y E campo eléctrico (de frecuencia ν_0 , z-polarizado). Como la polarizabilidad varía linealmente con Δr



Se tiene en la dirección z del campo eléctrico polarizado que:

$$\alpha_z(t) = \alpha_z^{eq} + \left(\frac{\partial\alpha_z}{\partial r}\right)\Delta r(t)$$

El momento dipolar inducido:

$$\pi_z(t) = \alpha_z^{eq} E_{m\acute{a}x} \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha_z}{\partial r}\right) \Delta r_{m\acute{a}x} E_{m\acute{a}x} \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_{vib}) t$$

Rayleigh Anti-

$$+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha_z}{\partial r}\right) \Delta r_{m\acute{a}x} E_{m\acute{a}x} \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_{vib}) t$$

Stokes

Por lo tanto, para que los modos vibracionales sean activos en Raman:

$$\frac{\partial\pi}{\partial r} \neq 0 \quad \text{ó} \quad \left(\frac{\partial\alpha}{\partial r}\right) \neq 0$$

y las intensidades de las bandas, serán proporcionales a:

$$I \propto I_0 (\nu_0 - \nu_{vib})^4 \left|\frac{\partial\pi}{\partial r}\right|^2$$

Los espectros Raman, complementan a los IR porque permiten estudiar modos vibracionales que son inactivos en este último. El Raman también tiene interés para el estudio de sustancias en disolución acuosa (p. ej. En medios biológicos) ya que el agua absorbe fuertemente en el IR, tapando otras bandas, pero no en el Raman. Por otra parte, es difícil técnicamente obtener espectros IR por debajo de 100 cm^{-1} , mientras que en Raman se pueden observar bandas por debajo de 100 cm^{-1} y hasta 10 cm^{-1} .

Capítulo II: Síntesis obtención de grafeno

Métodos utilizados en el mundo

Como se adelantó en la Introducción, los métodos se clasifican en dos grandes grupos, los TOP DOWN y los BOTTOM-UP.

BOTTOM-UP

CVD ^[13]

Este método consiste en realizar un depósito químico en fase de vapor de algún hidrocarburo (por ejemplo, metano) sobre algún metal de transición (rutenio, níquel etc.). Cuando el sustrato de metal es expuesto al vapor de hidrocarburo se produce una nucleación y el crecimiento de una lámina de grafeno al descomponerse el hidrocarburo en la superficie metálica. La ventaja de este método es que obtienen láminas de grafeno de buena calidad en su estructura y además permite dopar fácilmente el grafeno al introducir distintos gases durante el crecimiento; la desventaja del método es su elevado costo y el hecho de involucrar altas temperaturas y bajas presiones exige un conjunto de instrumentos complejos. Otra gran desventaja del método es que al obtenerse grafeno en un sustrato metálico lo hace inviable para su uso en la electrónica sin antes remover el sustrato, algo que complejiza aún más el método.

Crecimiento epitaxial ^[13]

El método produce un crecimiento epitaxial en un aislante, generalmente carburo de silicio (SiC); consiste en realizar una sublimación térmica del silicio a temperaturas que pueden llegar a superar 1300°C, a la vez que el carbono se reordena para formar una capa de grafeno. Se producen así láminas de una gran calidad estructural, aunque de nuevo a un elevado costo ya que se trabaja en Ultra Alto Vacío.

Método de Hummers ^[14]

El método de Hummers consiste en, primero oxidar el grafito para separar las capas mediante grupos funcionales en los dominios aromáticos (hidroxilos, epóxidos, etc.) que se introducen entre las capas de forma que aumenta la distancia interlaminar y disminuir la interacción de Van der Waals. Luego de este proceso lo que se obtiene es óxido de grafeno (GO) que dista mucho de tener las propiedades del grafeno. Es por esto que debe reducirse el óxido de grafeno usando agentes reductores que eliminan los grupos funcionales agregado en el proceso de oxidación. Existe una segunda forma de lograrlo que es a través de una reducción térmica, en la que la técnica permite la exfoliación y reducción directamente por la descomposición y la rápida

expansión de los gases que ejercen presión sobre las capas provocando la separación de los grupos funcionales oxigenados.

TOP-DOWN

Exfoliación Química ^[15]

Este método consiste en el uso de otros compuestos químicos para que éstos se intercalen en las láminas de grafito a la vez que se somete la mezcla a ultrasonido, facilitando así la separación de las mismas produciendo capas de grafeno. Este método permite obtener láminas de grafeno de gran calidad, que son de pequeños tamaños y en pequeñas cantidades.

Método propuesto

El método propuesto en este trabajo es un método TOP-DOWN. En términos generales el método consiste en mezclar grafito comercial y una sustancia líquida (alcohol, agua corriente o agua destilada) y someter la dispersión a una agitación centrífuga.

La función que cumplen las sustancias líquidas utilizadas en el método propuesto aquí son dos:

- 1 - Proporcionar un soporte para la centrifugación y la posterior deposición,
- 2 - Debido a la capacidad de formar enlaces de hidrógeno de los fluidos seleccionados, debilitar las interacciones de Van der Waals facilitando la exfoliación. La razón por la que se eligió como soporte líquido al alcohol, agua corriente y agua destilada es sencillamente porque son recursos abundantes, de bajo costo

La exfoliación mecánica se podría realizar con ultrasonido o con centrifugación, y el motivo para utilizar la centrifugación es principalmente la escalabilidad. Cuando se desea realizar una exfoliación a gran escala con ultrasonido se necesita una gran superficie (más que un gran volumen) debido a que el grafito en un medio líquido no se distribuye de forma homogénea, tendiendo a acumularse en el fondo del mismo, y por otro lado, por centrifugación el volumen cobra mayor importancia que la superficie ya que el gradiente de fuerza se encuentra en 3 dimensiones (y no en una como lo es en una onda mecánica de ultrasonido).

En la figura 10 se colocan una serie de 9 puntos para mostrar cómo es la distribución de la fuerza centrífuga a las que se somete el grafito (la cual depende de la distancia del grafito al centro del vórtice). Los puntos 1'', 2'' y 3'' que están sobre la misma vertical y se ven afectados por distintas magnitudes de la fuerza centrífuga (donde es más intenso en 1'' que en 3'') debido a que el líquido no es ideal y existe fricción entre sus moléculas. En los puntos situados sobre la misma línea negra (ejemplo 3, 3' y 3'') la fuerza es más intensa en 3 que en 3''. Y por último, sobre la horizontal (ejemplo 3 y 2') es más intenso aquella que está más cerca del centro (3 en este ejemplo).

Capítulo III: Parte experimental

Instrumentación usada

En la sección se exponen los instrumentos e insumos usados a lo largo del trabajo.

Agitadores magnéticos

El agitador magnético con el que se empezó permitía realizar 6 muestras con diferentes velocidades de agitación y controlar la temperatura. Una vez seleccionada la velocidad de agitación más adecuada se utilizó un agitador único.



Figura 11. Agitador magnético de 6 canales.



Figura 12.- Agitador magnético monocanal.

Microscopio Raman

El microscopio Raman Dispersivo Raman DXR de Thermo Scientific™ fue el utilizado para obtener tanto los espectros Raman como las fotografías.

Características principales:

- Resolución espacial: 540nm
- Resolución en profundidad focal 1,7 μm
- Rango espectral completo: [3500, 50] cm^{-1}
- Soporte de múltiples laser: 532 nm, 633 nm y 780 nm
- Corrección automática de fluorescencia con todos los láseres



Figura 13.- Microscopio Raman.

Micoscopia Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido es una técnica instrumental que permite observar la morfología, medir tamaño, topografía, etc., siendo un método no destructivo. Para ello utiliza un haz de electrones que escanea o barre el área de las muestras las cuales son montadas sobre soportes de aluminio (STUB) adheridas con una cinta de carbón, como requerimiento de observación las muestras deben ser conductoras y secas, luego de colocadas las muestras se configuran parámetros como la tensión de aceleración de electrones (EHT), distancia de trabajo (WD=, tipo de detector (Signal) entro otros, descritos al pie de las imágenes obtenidas.

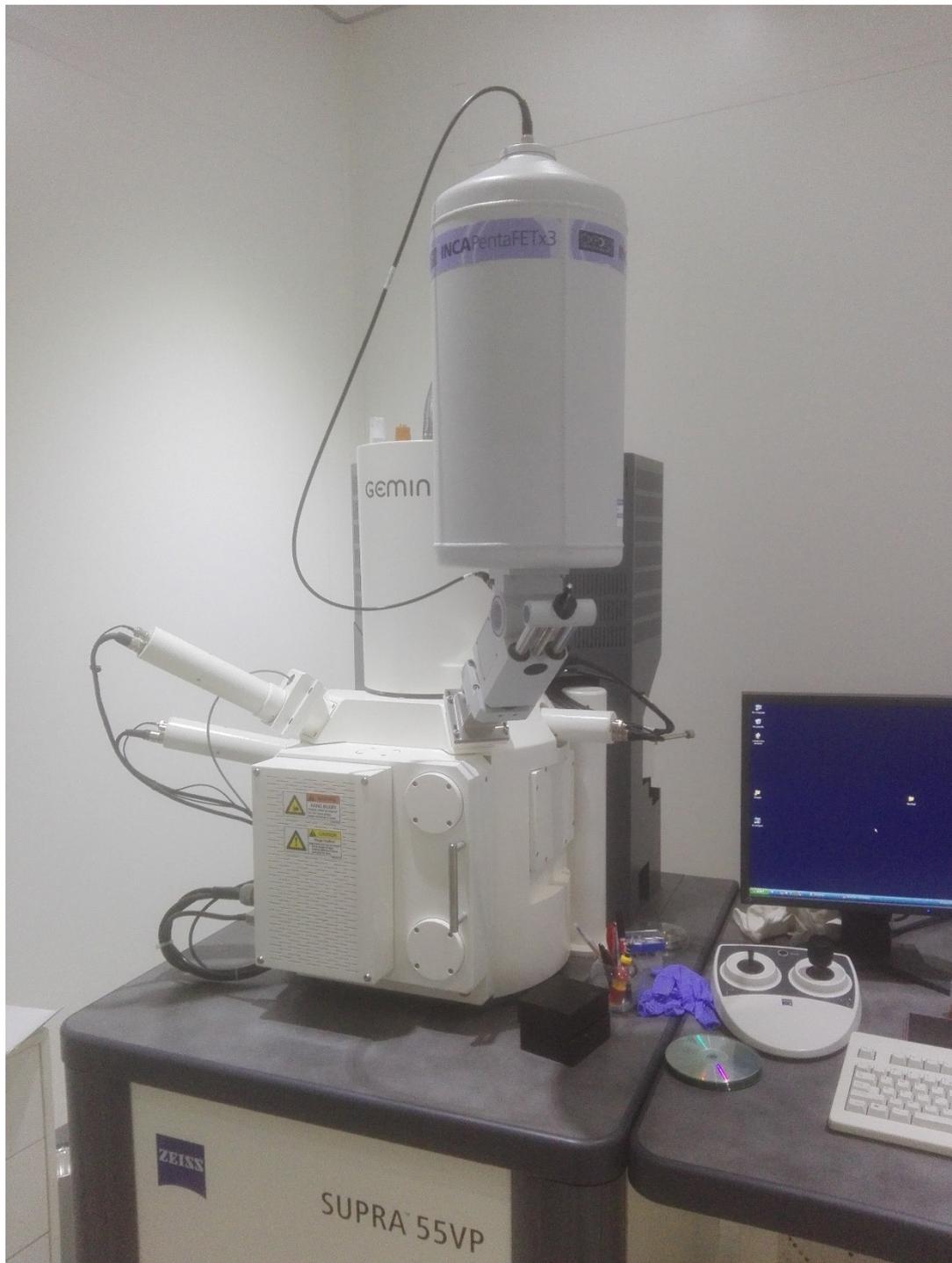


Figura 14. Microscopía electrónica de barrido. Equipo.

Balanza

La balanza utilizada para medir la masa del grafito en la preparación de las muestras es de la marca METTLER TOLEDO modelo AG245 con calibración certificada. Sus especificaciones principales son:

- Max = 41 g / 210 g
- Min = 1 mg
- e = 1 mg
- d = 0,01 mg / 0,1 mg



Figura 15.- Balanza utilizada.

Viales

Los viales utilizados para la agitación de las mezclas son los estándar, de capacidad de 15 mL.



Figura 15. Viales de vidrio utilizados.

Destilador de agua

EL destilador usado es de la marca FIGMAY.

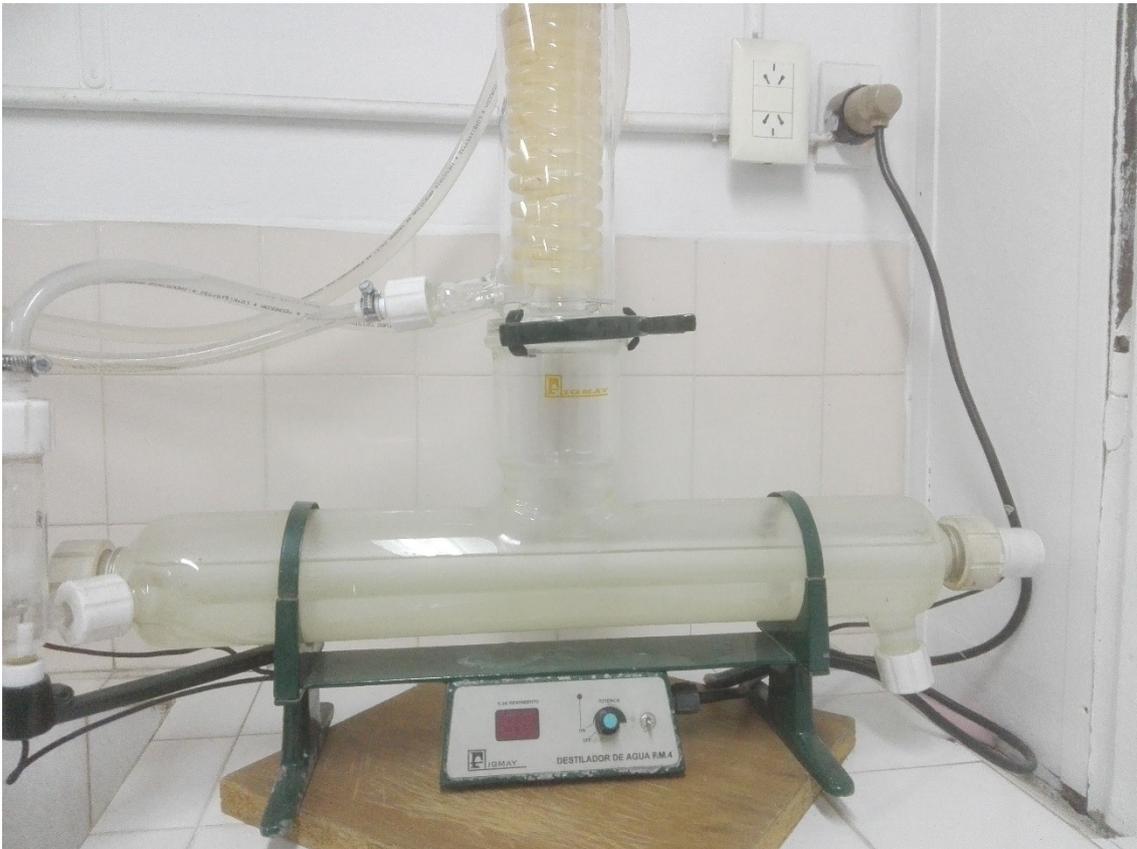


Figura 16.- Destilador de agua F.M.4 FIGMAY.

Preparación de muestras y agitación

Las muestras se prepararon en distintas tandas a fin de evaluar los parámetros óptimos.

Primera tanda

Para una primera tanda de muestras se prepararon 6 mezclas con diferentes dispersantes y con relación de dispersión publicado previamente en un trabajo en el que se realizaron exfoliaciones químicas de grafito (Carmen A. Sanchez, 2013). Como ya se adelantó se utilizó grafito comercial mezclado con alcohol, agua destilada y agua corriente. Las preparaciones se realizaron en viales de vidrios en las cuales primero se introducía el grafito (la masa de grafito introducido se masaba en la balanza del laboratorio de Fisicoquímica) y posteriormente se agregaba en el vial el dispersante líquida (alcohol, agua corriente o agua destilada). En la Tabla 1 se resume la cantidad de cada componente y en la Tabla 2 se muestra con que sustancia se mezcló cada muestra y a que velocidad de agitación permaneció la muestra. (Gr = grafito)

Muestra	Gr (mg) [±0,1]mg	Dispersante (mL) [±1]mL	Velocidad (rev/s)
1 (grafito + agua destilada)	5,3	14	1
2 (grafito + agua destilada)	5,2	14	4
3 (grafito + agua corriente)	5,3	14	1
4 (grafito + agua corriente)	5,2	14	4
5 (grafito + etanol)	5,3	14	1
6 (grafito + etanol)	5,3	14	4

Tabla 1. Cantidades de dispersante, dispersor y velocidades de agitación para cada muestra.

Estas muestras se dejaron en agitación por 24hs a una temperatura de $[29,5 \pm 0,05]^{\circ}\text{C}$. Luego de cumplido el tiempo de agitación se detuvo, y la dispersión se dejó reposar una hora. En la Tabla 2 se resumen las observaciones.

Muestra	Observaciones
1	Se observa grafito acumulado en gran cantidad tanto en el fondo como en la superficie. Un poco de

	grafito adherido en las paredes del recipiente. Grafito adherido a las paredes dentro de burbujas.
2	Observaciones similares al 1. Se nota que al realizar pequeñas vibraciones (agitaciones manuales) se desprende grafito de la superficie y va a depositarse en el fondo. Con la muestra 1 no sucede eso. Grafito adherido a las paredes dentro de burbujas.
3	Similares observaciones al 1. Cúmulo en el fondo y por encima en cantidades fuertemente visibles. Grafito adherido a las paredes.
4	Similares observaciones al 1. (cúmulo en el fondo y por encima en cantidades fuertemente visibles.)
5	No se visualiza cúmulo de grafito en la superficie ni en las paredes. Se observa una dispersión homogénea de grafito con partículas de tamaño muy pequeño.
6	Igual que 5

Tabla 2. Observaciones de la primera tanda.

Los resultados de los ensayos preliminares muestran que el etanol parecería ser el mejor dispersante y que la velocidad de agitación de 4 rev/s es la más apropiada.

Segunda tanda

En la segunda tanda y a partir de las observaciones de la primera tanda se prepararon: Una muestra similar a la muestra 5 (grafito/etanol) y ésta se dejó en agitación únicamente 2hs para determinar si se obtenía una dispersión similar a cuando se deja en agitación 24 hs. (para determinar un tiempo óptimo de agitación); una segunda muestra de grafito y agua corriente pero con menor cantidad de grafito a fin de determinar si la formación de cúmulos de grafito es debido a exceso de grafito en la dispersión; una tercera muestra igual a la segunda pero ésta vez con agua destilada. En la siguiente tabla se resumen las cantidades de la segunda tanda.

Muestra	Gr (mg) [±0,1]mg	Dispersante (mL) [±1]mL
1* (grafito + agua corriente)	1,1	14 (24hs de agitación)
3* (grafito + agua destilada)	1,0	14 (24hs de agitación)
5* (grafito + etanol)	5,2	14 (2hs de agitación)

Tabla 3. Segunda tanda de muestras.

Las agitaciones se realizaron en el mismo agitador magnetico y a 4 rev/s y a la misma temperatura ($29,5 \pm 0,5$)°C.

Al cabo del proceso a simple vista la misma observación que las de la primera tanda. Por lo que se puede concluir que la dispersión se logra mejor con etanol que con agua; además, al utilizar agua corriente, en los preparados de más de una semana aparecen hongos alrededor de los cúmulos de grafito. A simple vista no pareciese haber mayor exfoliación en la muestra 5 que en la muestra 5*, es decir, en alcohol la dispersión observada es similar, esto siempre teniendo en cuenta que es una observación cualitativa.

De todas las muestras se tomó 1mL que fue depositada en porta objetos de tal forma que una gota grande sobre el centro del portaobjeto se aplanaba a medida que se esparcía por todo el portaobjeto. Luego era llevado a un horno de secado a 40°C durante 24 hs para evaporar el líquido. Todas las muestras fueron analizadas mediante espectroscopia Raman.

Tercera tanda

En una tercera tanda se prepararon muestras con recipientes de distintos volúmenes manteniendo la relacion entre grafito/dispersante para estudiar la escalabilidad. La relacion escogida es de 1mg/14mL.

En la siguiente tabla se resume la cantidad de las muestras.

Muestra	Gr (mg) [±0,1]mg	Dispersante (mL) [±erro 5%]mL
A (grafito + etanol)	1,3	14
B (grafito + etanol)	3,3	50

Tabla 4. Tercera tanda de muestras.

Estas muestras se agitaron por 12hs a la temperatura de ($29,5 \pm 0,5$)°C. Para el análisis por espectroscopia Raman se depositaron en portaobjeto con la misma técnica que para las primeras dos tandas.

Deposiciones

Para las deposiciones del grafeno obtenido se ensayaron principalmente dos métodos:

Deposición por goteo en plano inclinado

Esta técnica consistía en, luego de tomar una muestra con la jeringa, depositarla por goteo sobre un portaobjeto que se encuentra en un plano ligeramente inclinado (aproximadamente 5° sobre la horizontal). La idea de esta técnica es la de evitar que las capas de grafeno formadas se depositen una encima de otra (volviendo a formar grafito); el mecanismo es el siguiente, las capas suspendidas en el dispersante se ven lentamente arrastradas por la gota que se esparce por la inclinación del portaobjeto, reduciendo así la probabilidad de que dos capas se superpongan. La siguiente grafica permite visualizar.

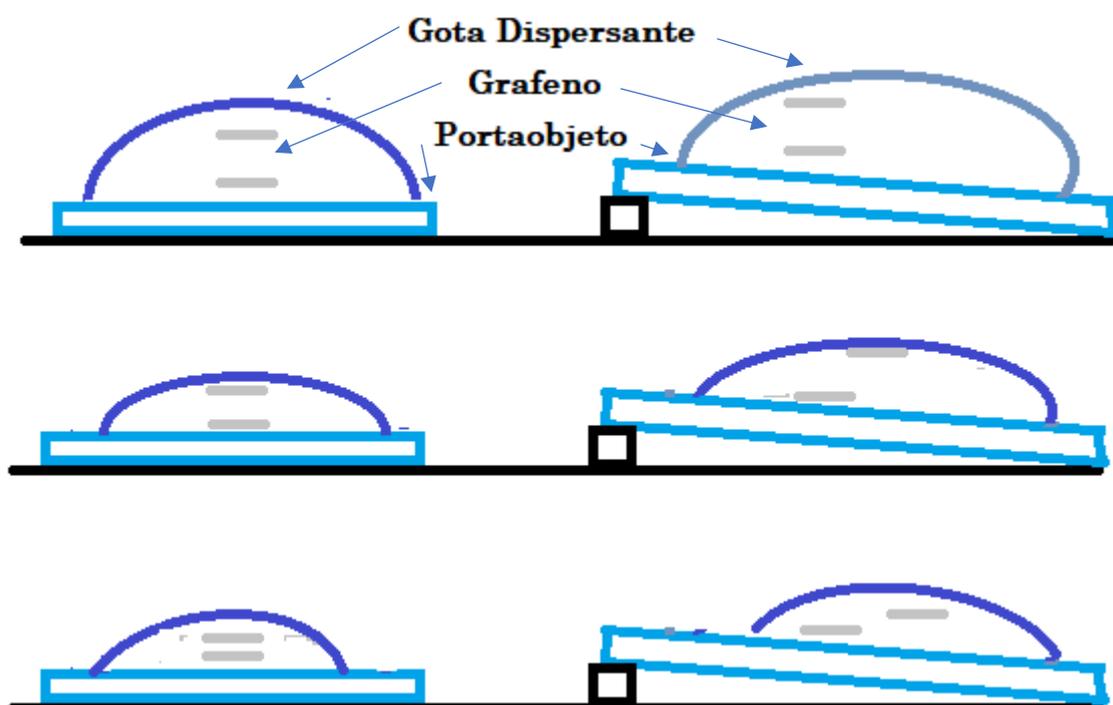


Figura 17. Técnica de deposición 1.

Efecto de cizalladura

La segunda técnica utilizada para la deposición del grafeno consiste en depositar sobre un portaobjeto completamente horizontal un par de gotas y poner encima de esto otro portaobjeto de forma de obtener un "sándwich" de la gota. Luego, realizar un desplazamiento ligero del portaobjeto superior de tal modo que arrastre parte de la gota, de esta forma se espera, como en la primera técnica de deposición, evitar que dos o más capas de grafeno se depositen una encima de la otra.

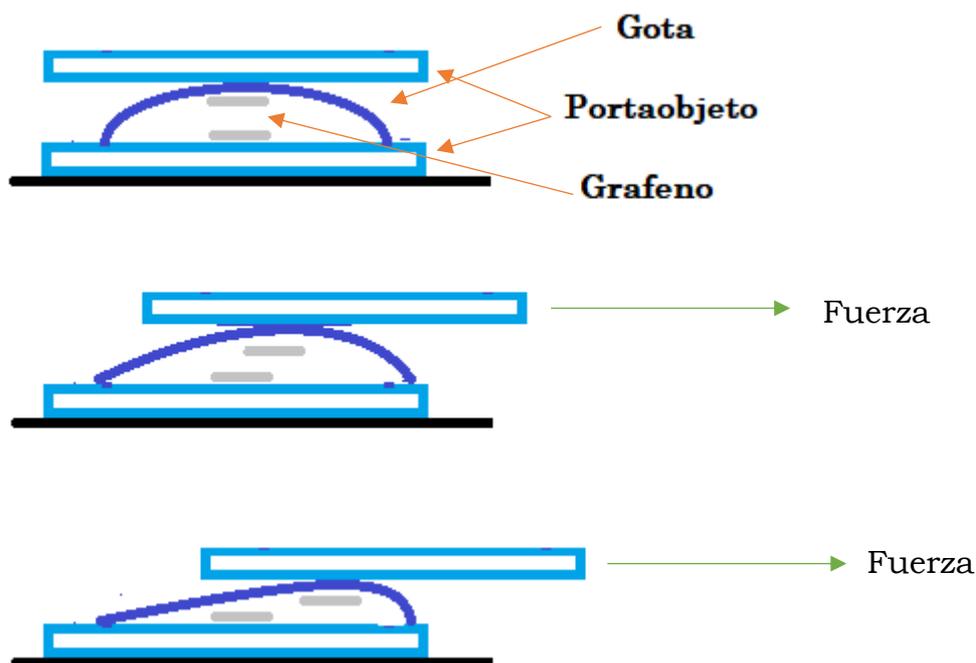


Figura 18. Técnica de deposición 2.

Espectroscopia Raman

Los espectros Raman se realizaron en el Laboratorio de Espectroscopia Raman (LERa), dependiente de los Servicios Centrales de CCT CONICET Tucumán y de la Universidad Nacional de Tucumán.

Los parámetros utilizados para TODOS los espectros son:

- ❖ Longitud de onda del Laser: 532 nm
- ❖ Potencia: 10 mW
- ❖ Tiempo de exposición: 4 s
- ❖ Cantidad de exposición: 4

En las siguientes figuras se muestran los espectros Raman y las fotos obtenidas por el microscopio de algunas muestras con agua, agua destilada y etanol. También el espectro de grafito pura para comparación.

Muestra de grafito puro

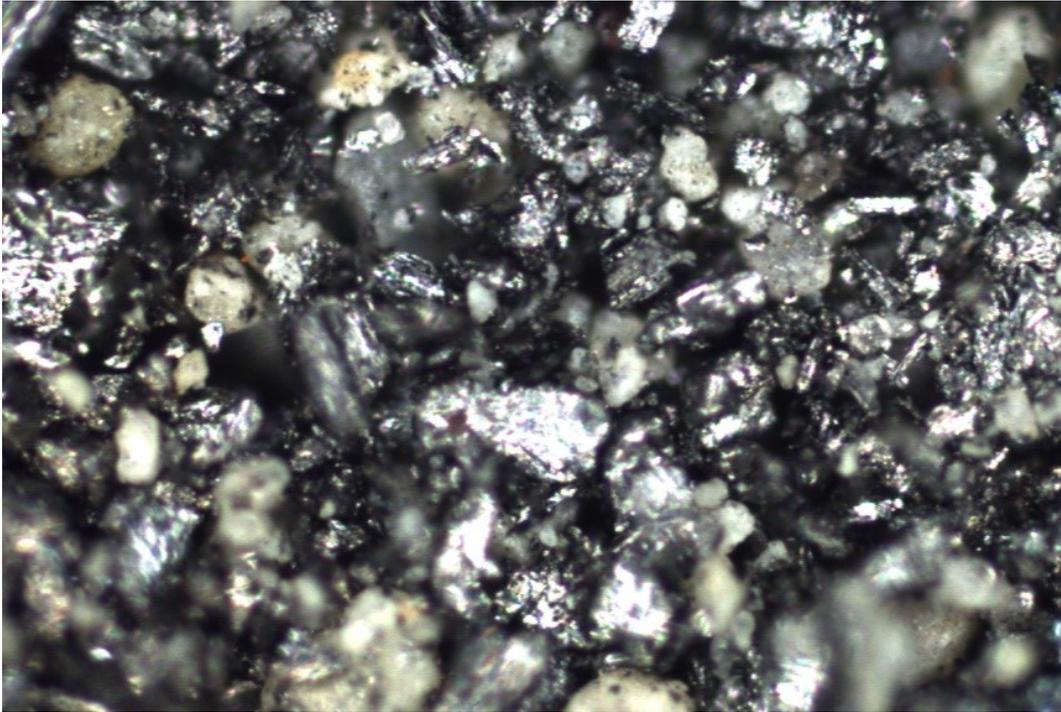


Figura 19. Grafito puro.

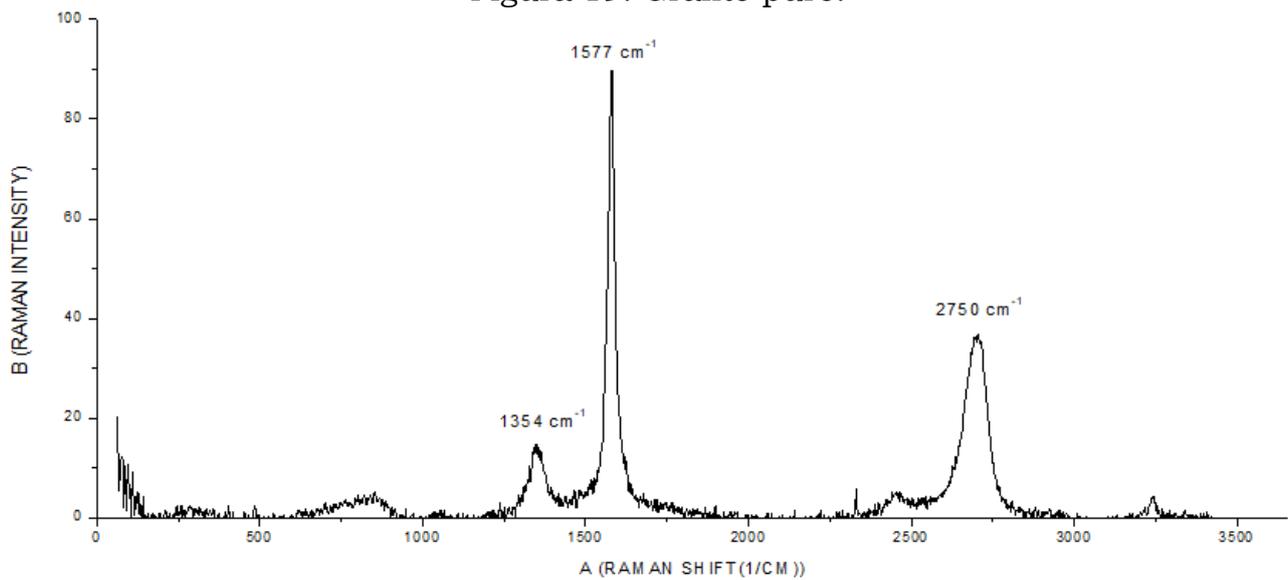


Figura 20. Espectro Raman de grafito puro.

Muestra 2 (Agua destilada)

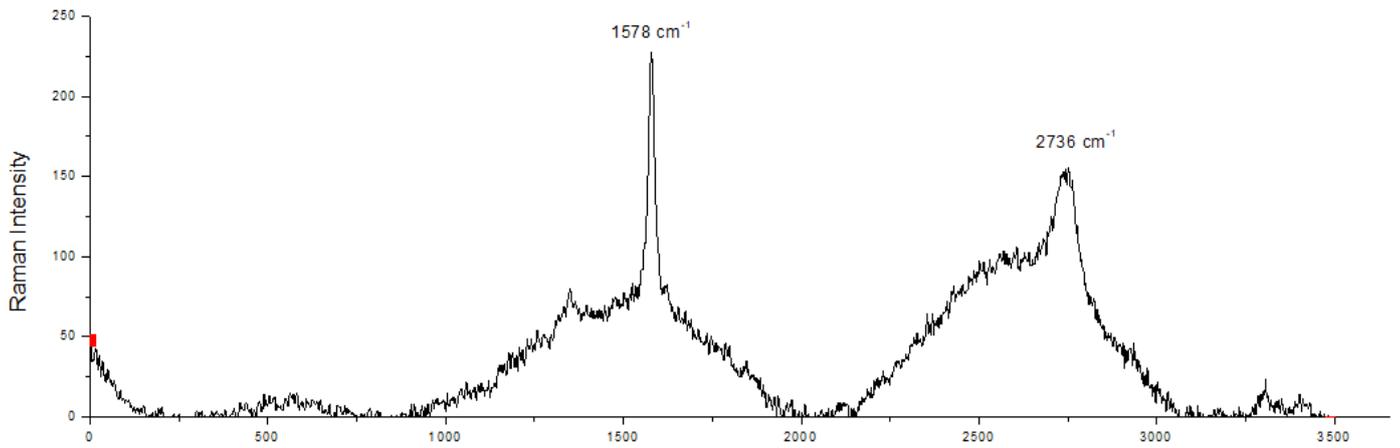


Figura 21. Espectroscopia Raman de la muestra 2.

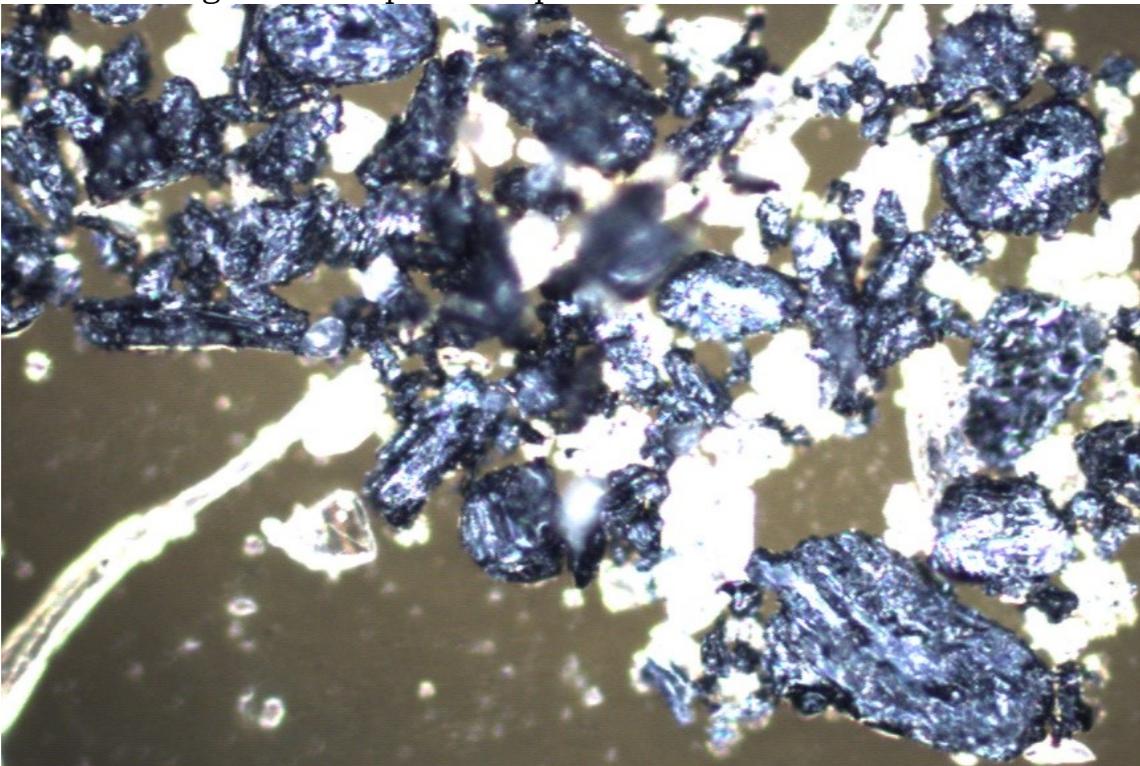


Figura 22. Muestra 2: se observan zonas exfoliadas.

Muestra 6 (etanol)

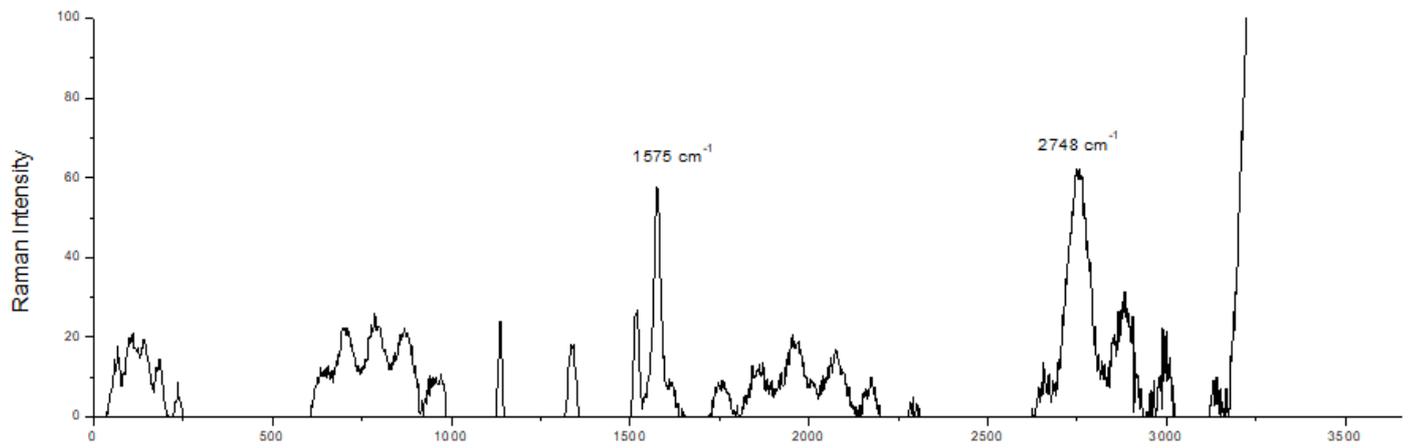


Figura 23. Espectro Raman de la muestra 6

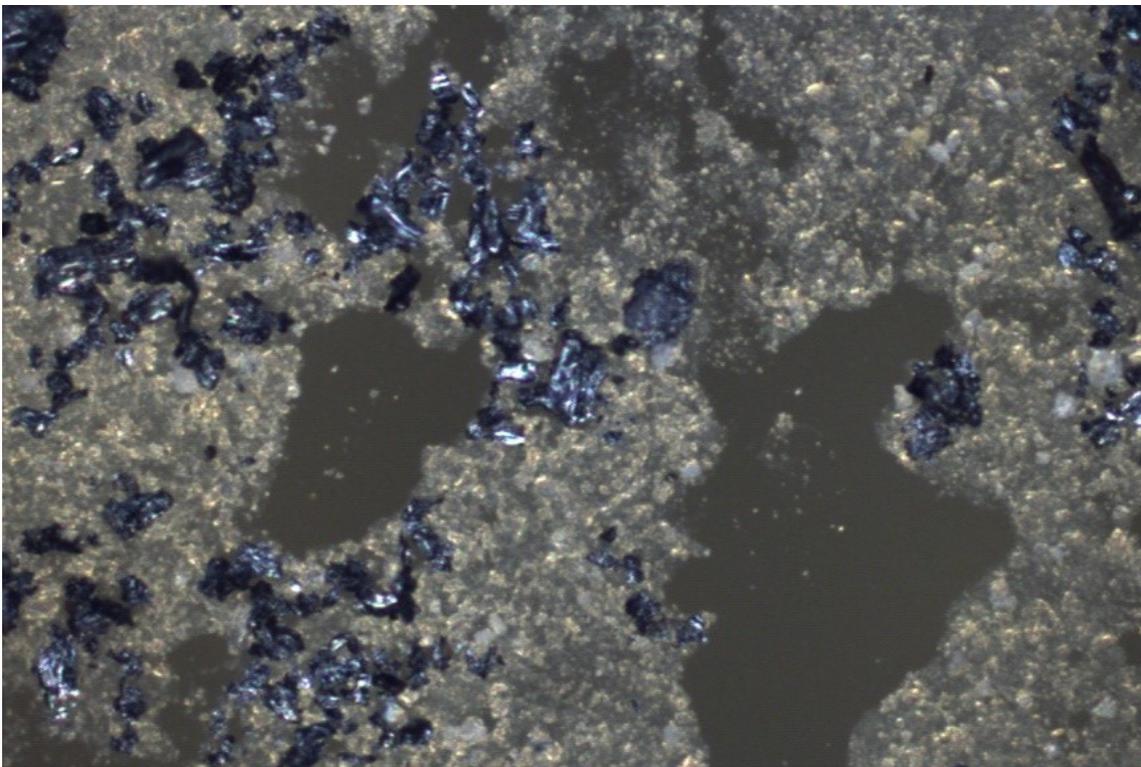


Figura 24. Muestra 6: se observan baja densidad de grafito.

Muestra 3* (agua destilada)

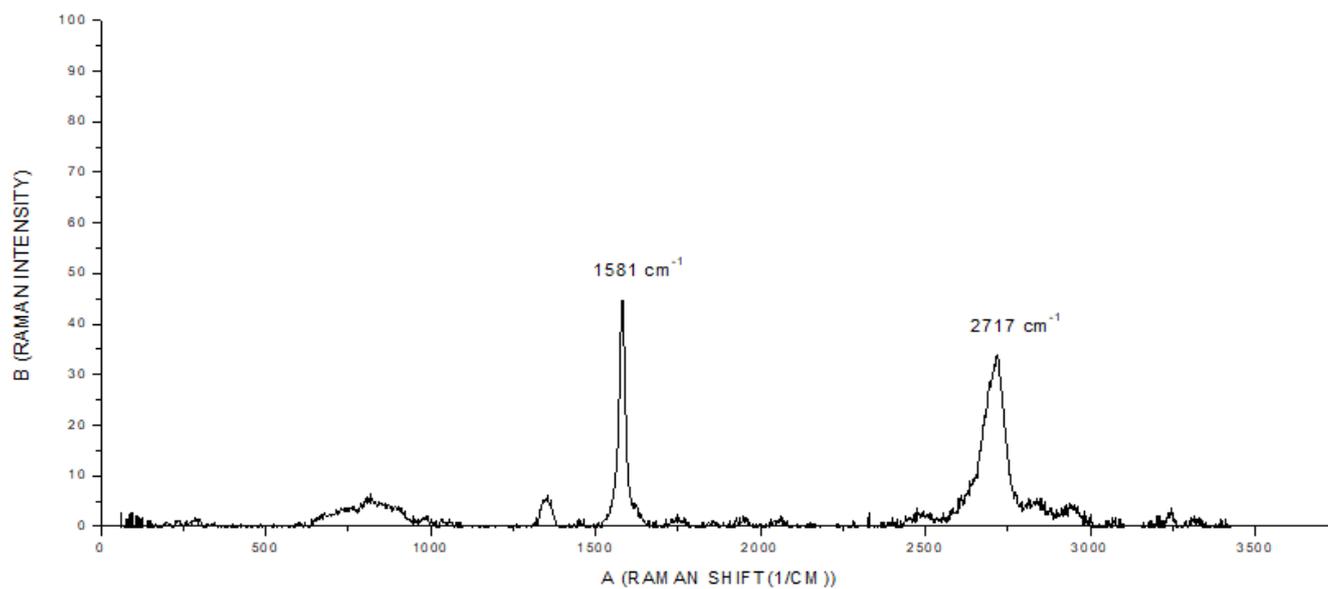


Figura 25. Raman de muestra 3.

Muestra B (etanol-escalable)

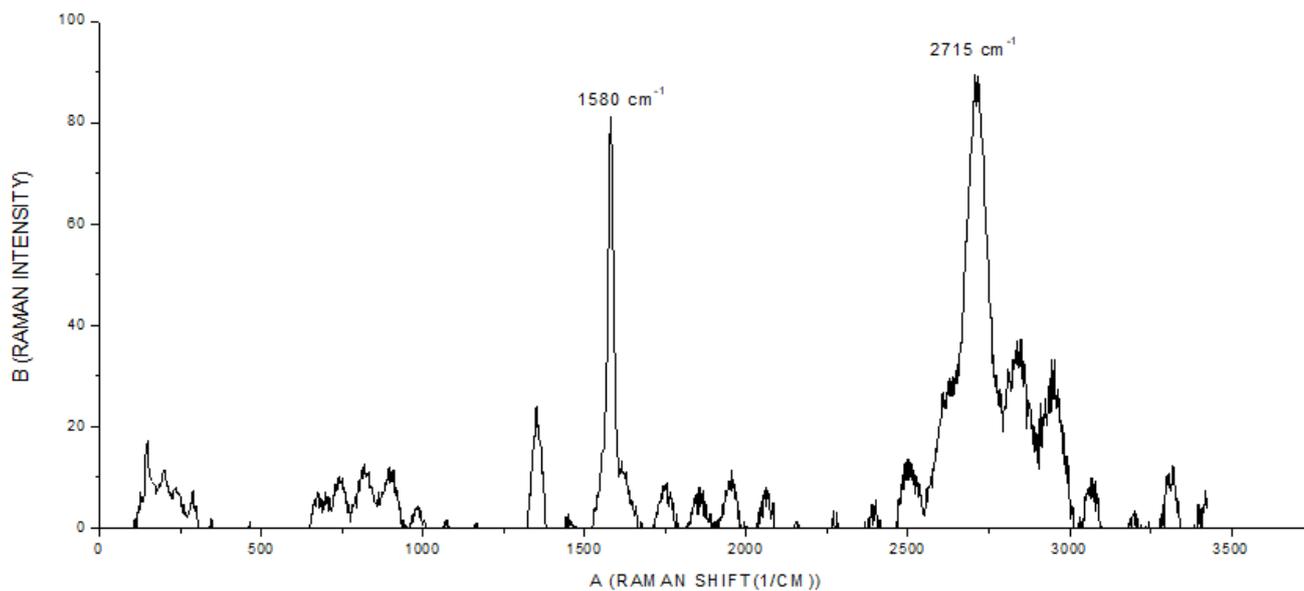


Figura 26. Raman de la muestra B.

Muestra 4

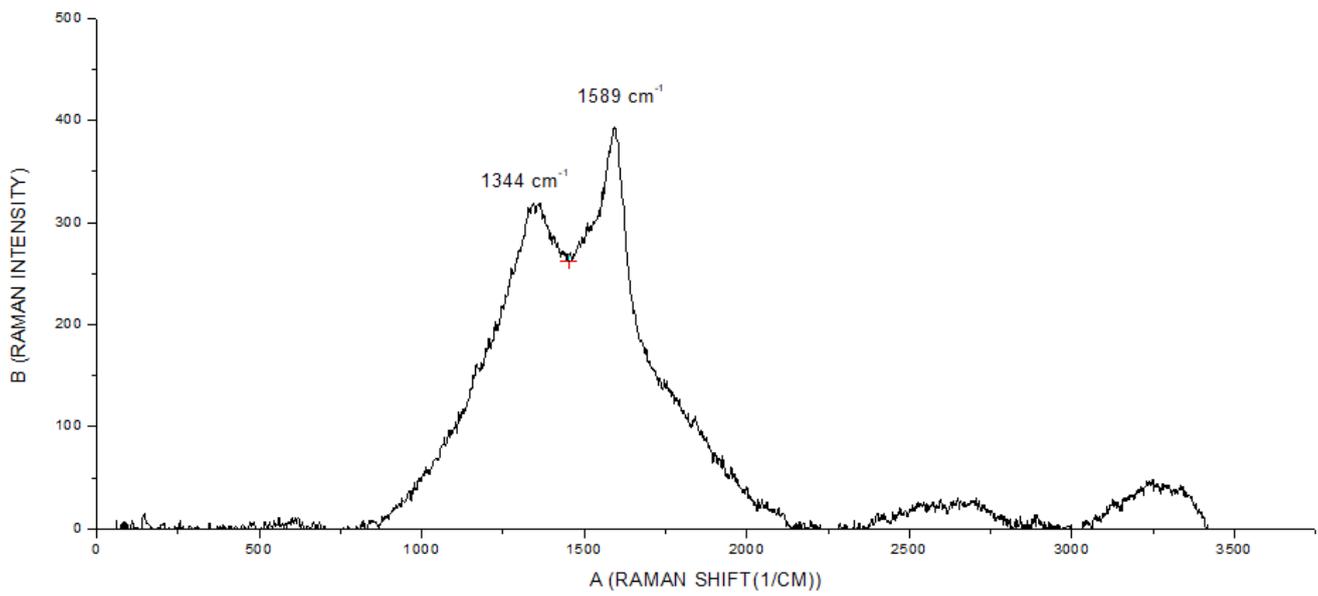


Figura 27. Espectro Raman de la muestra 4.

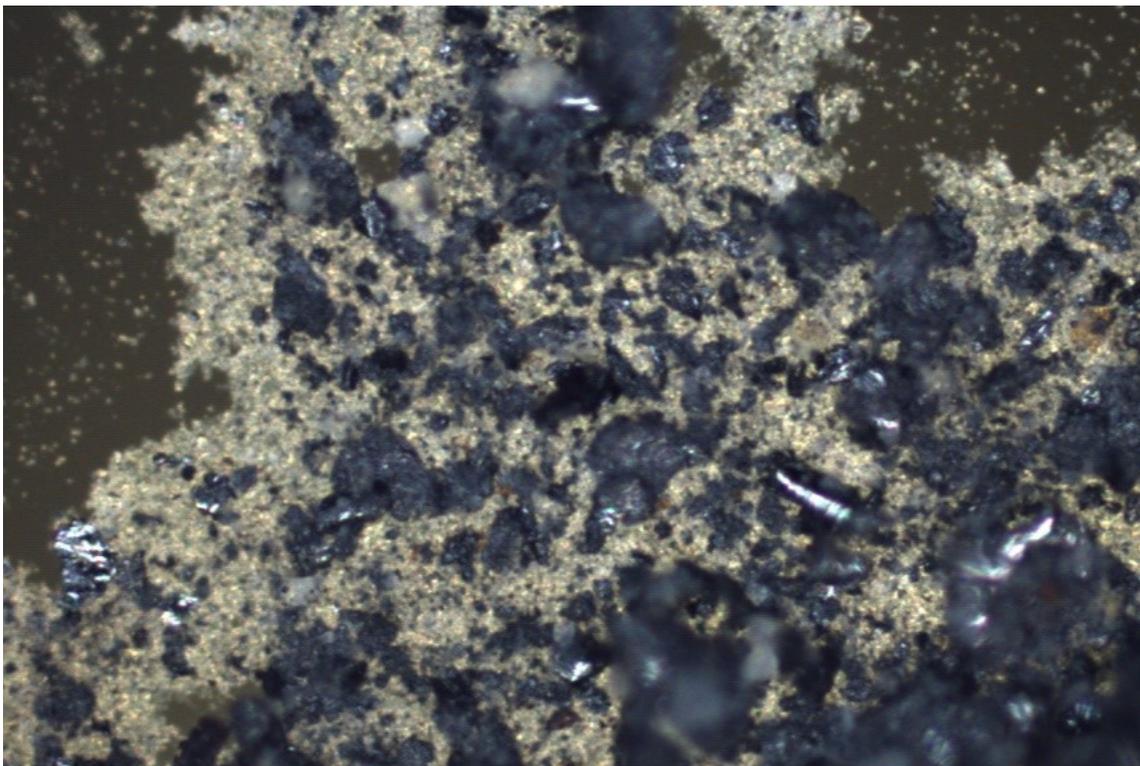


Figura 28. El espectro Raman anterior se tomó exactamente del centro de la imagen (negro)

Por último y con una relación de dispersión 0,5g de grafito en 28 ml de etanol con 12 hs de agitación y con deposición por goteo en plano inclinado se realizaron ensayos de microscopía electrónica, algunos de los cuales se muestran en las figuras 29 a 33.

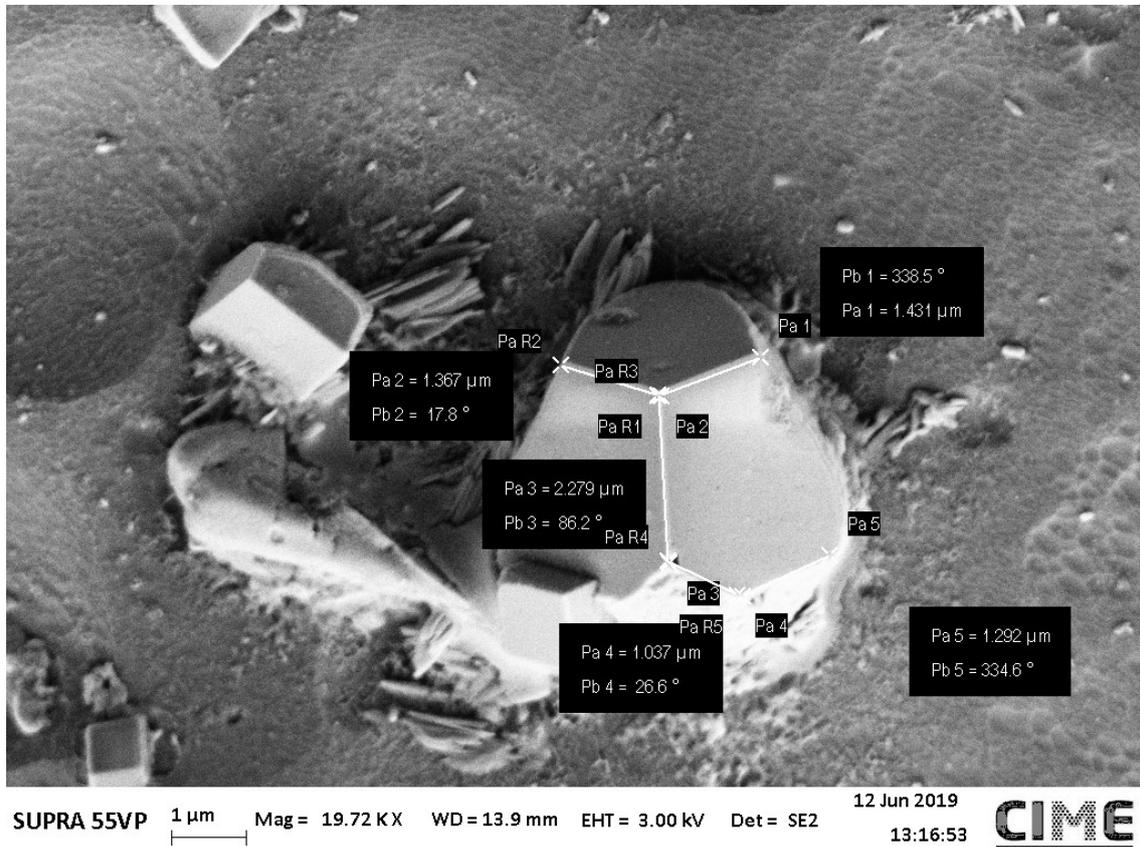


Figura 29.

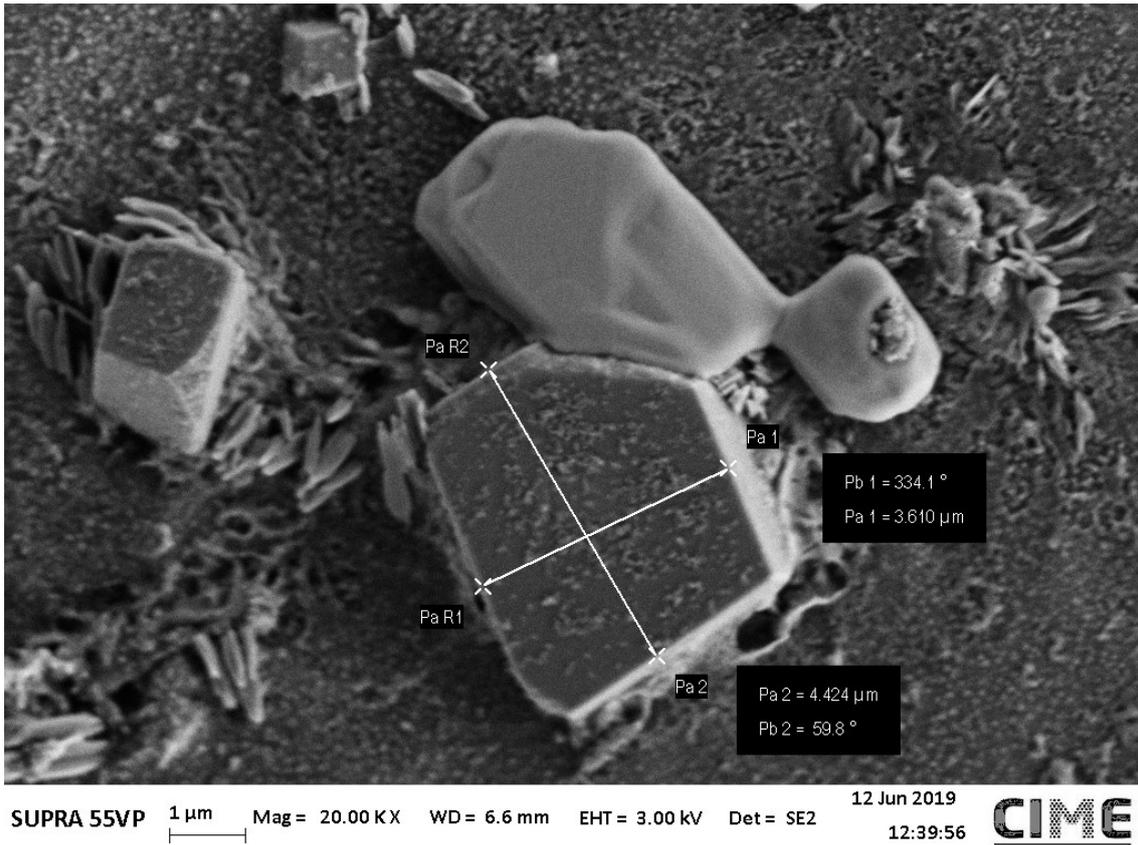


Figura 30.

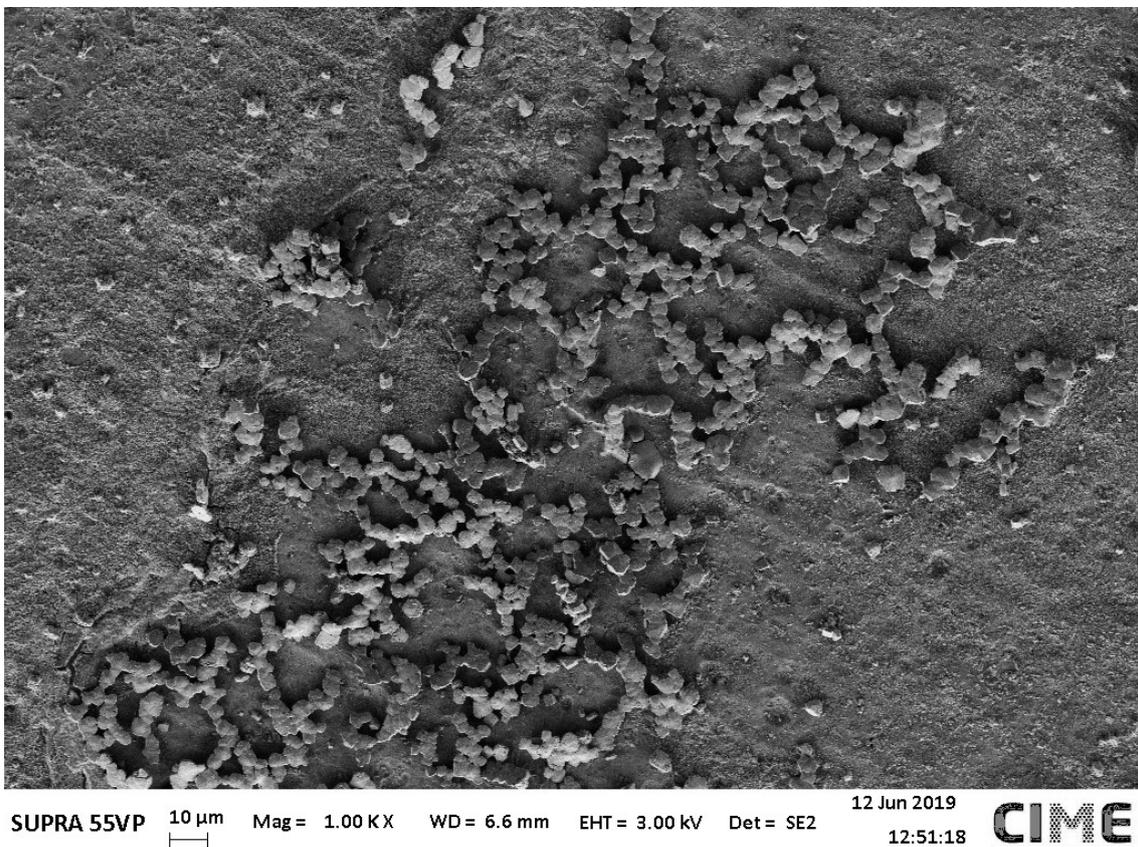
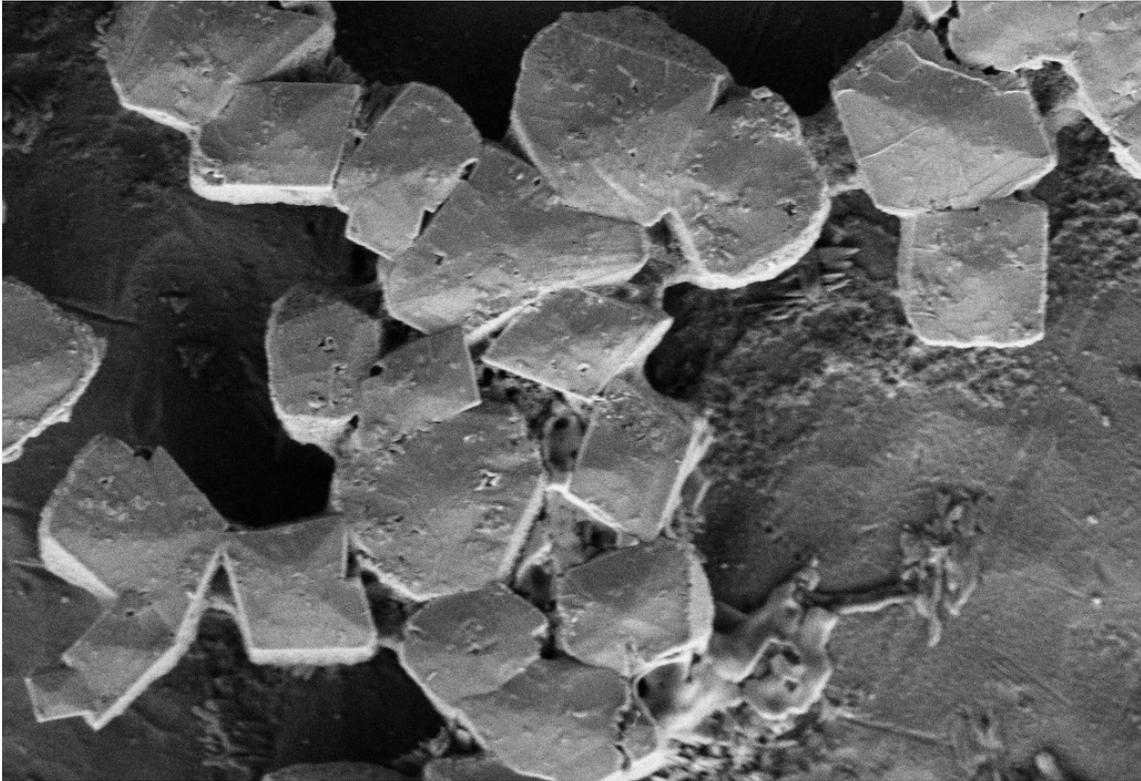
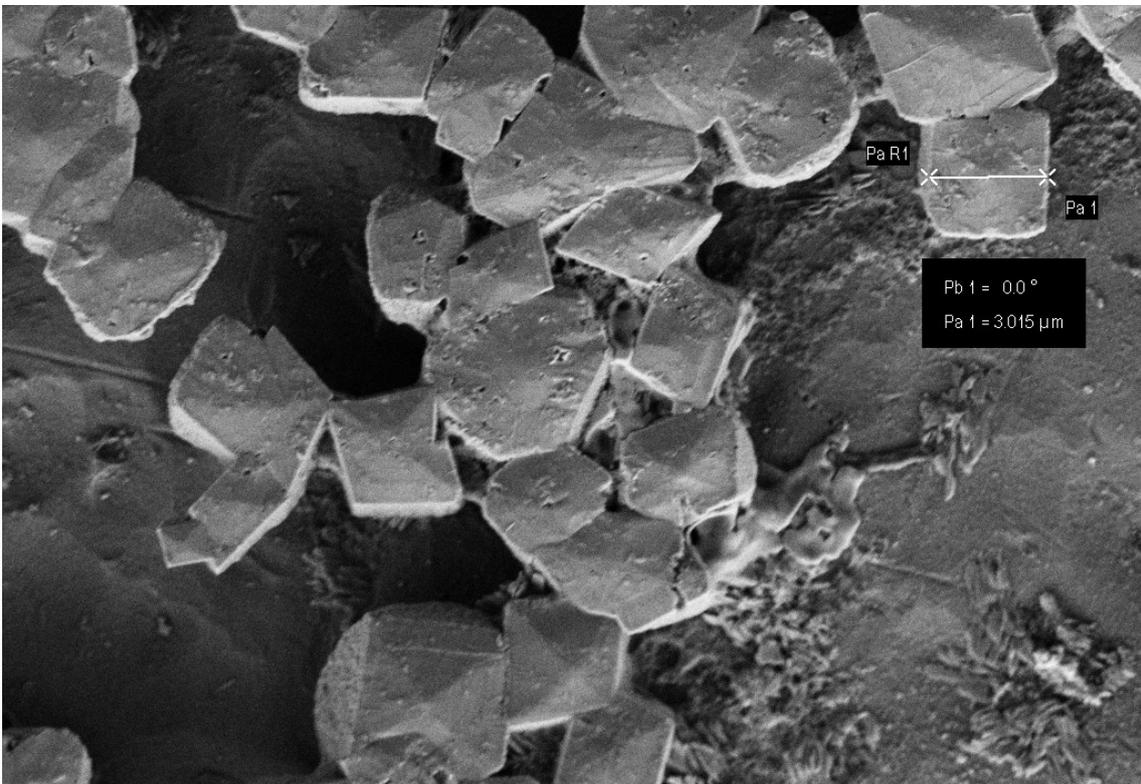


Figura 31.



SUPRA 55VP 1 μ m Mag= 11.79 KX WD= 6.6 mm EHT= 3.00 kV Det= SE2 12 Jun 2019 12:52:54 CIME

Figura 32. Acercamiento de lo observado en la Figura 31.



SUPRA 55VP 1 μ m Mag= 10.37 KX WD= 6.7 mm EHT= 3.00 kV Det= SE2 12 Jun 2019 12:54:56 CIME

Figura 33. Figura 32. Acercamiento de lo observado en la Figura 31.

Capítulo IV: Discusión de los resultados

A- A partir de las primeras observación a simple vista, lo primero que se nota es que siempre que se pueda es mejor utilizar agua destilada que agua corriente por varios motivos.

1. El agua corriente no es siempre la misma, nunca se sabe que impureza puede traer y dejar en la muestra. Muchas veces los restos sólidos que ésta tiene y que permanecen en la deposición interfieren a la hora de realizar espectros Raman.
2. El agua corriente, tiene lógicamente un gran componente biológico, por lo que el crecimiento de hongos y moho es algo que sucede; estos agentes biológicos muchas veces son difícil de quitar y entorpecen de manera considerable las mediciones espectroscópicas.
3. El agua corriente, si bien es más económica que la destilada o el etanol, no existe una brecha de precio considerable como para inclinar la balanza hacia el uso del agua corriente.

B- La dispersión del grafito en etanol es más significativa que en agua destilada ya que se puede ver también a simple vista la formación de cúmulos mucho mayor en el agua que en etanol. Así se puede sugerir que el grafito se dispersa mejor en etanol, y también mantiene las capas de grafeno separadas de forma más eficiente que el agua destilada.

C- En la extensa bibliografía acerca del espectro Raman del Grafeno y el Grafito se observa que hay dos bandas a tener en cuenta en las que la intensidad varía con la cantidad de láminas ^[16] (y por ende es distinta la intensidad de estas bandas en el grafeno y el grafito). Las bandas son la G, aproximadamente en 1583 cm^{-1} (banda que sufre ligeros corrimientos a medida que se superpone con otras capas) y la 2D ubicada aproximadamente al 2715 cm^{-1} . Dichas bandas van cambiando de intensidad con la cantidad de capas en el grafito, disminuyendo la intensidad relativa de una respecto a la otra a medida que el sistema se acerca al grafeno monocapa, punto en el cual las intensidades relativas se invierten (en el grafeno ^[17]). Así puede verse al compararse las intensidades relativas entre las bandas del espectro de grafito puro y el espectro del grafito ya exfoliado que existe una clara variación en las intensidades que indica que existe la exfoliación del grafito y por tanto es posible inferir que este método es adecuado para obtener Grafeno. En las Figuras 25- 26, que son los espectros de la muestra de grafito exfoliado en agua destilada y en etanol se observan la inversión de la intensidad de las bandas anunciando la presencia de grafeno en las

muestras. En el siguiente cuadro se muestran como varía la observancia de las bandas G y 2D calculadas a partir de los espectros Raman como el área bajo la curva con OriginPro 8®.

Muestra	Absorbancia Banda G	Absorbancia Banda 2D	Relación 2D/G
Grafito Puro	3605	3314	0,91
Muestra 6	2687	5982	2,23
Muestra 3*	1308	3403	2,61
Muestra B	1521	4510	2,96

Respecto a las técnicas de deposición, las muestras más cómodas para medir y observar en el microscopio Raman fueron aquellas que se depositaron con la primera técnica, es decir mediante goteo y sobre una superficie inclinada. A continuación, se enumeran las observaciones más detalladas respecto a cada técnica.

1. Debido a que la segunda técnica depende fuertemente de la velocidad con que uno deslice un portaobjeto del otro lo convierte en una técnica de baja reproducibilidad, debido justamente a la dependencia con la habilidad humana.
2. La primera técnica presenta una alta reproducibilidad ya que el sistema de posición depende tanto de la gravedad como la viscosidad del dispersante, características independientes de la habilidad humana.
3. Si se compara las figuras 22 y 24 se observa la diferencia entre una muestra depositada con la técnica de goteo (24) y la técnica de cizalladura (22); en ésta última se observa una gran acumulación de sólido en la misma región, mientras que en la 24 una baja densidad.
4. Finalmente, las fotografías de Microscopía Electrónica verifican la obtención de grafeno y la pureza del mismo. Sólo queda por conseguir una capa completa más extensa.

Conclusiones

Como conclusión del trabajo se extraen las siguientes observaciones finales:

- ✓ Resulta mejor dispersante el etanol que el agua.
- ✓ La técnica de deposición más conveniente a utilizar es la de goteo.
- ✓ La espectroscopia Raman confirma la presencia de grafeno en algunas muestras sometidas al proceso, no así en las muestras sin someter al proceso demostrando que el método tiene un real impacto y es cuanto a resultado es prometedor.

Para mejorar el proceso se recomienda que para futuras experimentaciones se utilice un agitador cuya velocidad angular sea mayor a la utilizada (aproximadamente 300 rpm) de esta manera lograr mayor eficiencia en la exfoliación del grafito.

Bibliografía

- [1] PABLO S. FERNÁNDEZ – MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE MATERIALES DE CARBONO: GRAFITO Y GRAFENO. KYUSHU UNIVERSITY. (2011).
- [2] SCHNEIPP H.C., LI J.-L., McALLISTER M.J., SAI H., HERRERA ALONSO M., ADAMSON D.H., PRUD'HOMME R.K., CAR R., SAVILLE D.A. AND AKSAY I.A., - FUNCTIONALIZED SINGLE GRAPHENE SHEETS DERIVED FROM SPLITTING GRAPHITE OXIDE, J PHYS. CHEM. B 110, (2006).
- [3] LEE C. WEI X., KYSAR J.W. AND HONE J. - MEASUREMENT OF THE ELASTIC PROPERTIES AND INTRINSIC STRENGTH OF MONOLAYER GRAPHENE. SCIENCE 321, 385-388(2008).
- [4] KUZMENKO A.B. VAN HEUMEN E., CARBONE F. AND VAN DER MAREL D., - UNIVERSAL OPTICAL CONDUCTANCE OF GRAPHITE. PHYSV REV.LETT.100, 117401(2008).
- [5] PÉREZ ZUMEL, G. - TRATAMIENTO TERCIARIO DE AGUAS MEDIANTE ESPONJAS DE GRAFENO. TRABAJO FIN DE GRADO "UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID (2015).
- [6] LOW CTJ, WALSH FC, CHAKRABARTI MH, HASHIM MA, HUSSAIN MA. – ELECTROCHEMICAL APPROACHES TO THE PRODUCTION OF GRAPHENE FLAKES AND THEIR POTENTIAL APPLICATIONS. CARBON 54 (2013)
- [7] BAE S., KIM H., LEE Y., XU X., PARK J-S., ZHENG Y., BALAKRISHNAN J., LEI T., KIM H.R., SONG YI, KIM Y-J, KIM K.S., OZYLMAZ B., AHN J-H., HONG B.H., ILIJIMA S. – ROLL-TO-ROLL PRODUCTION OF 30-INCH GRAPHENE FILMS FOR TRANSPARENT ELECTRODES. NAT. NANOTECHNOL (2010).
- [8] LI X., WANG X., ZHANG L., LEE S., DAI H. – CHEMICALLY DERIVED, ULTRASMooth GRAPHENE NANORIBBON SEMICONDUCTORS. SCIENCE 319 (2008)
- [9] CARMEN ALCOLEA SÁNCHEZ – OBTENCIÓN DE GRAFENO MEDIANTE MÉTODOS QUÍMICOS DE EXFOLIACIÓN. ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA. UNIVERSIDAD PONTIFICIA COMILLAS (2013).
- [10] MARIE-FRANCE MATHIAS. – SYNTHESIS AND FUNCTIONALIZATION OF GRAPHENE FOR POWER ELECTRONIC APPLICATIONS. ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR D ENGINYERIA DE BARCELONA (2012).
- [11] ANA S. FUENTES. – SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS METÁLICAS DEPOSITADAS SOBRE GRAFITO PIROLÍTICO ALTAMENTE ORIENTADO. ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES ELECTROLÍTICAS. FAMAUF-UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA (2015)
- [12] PABLO SOLIS FERNÁNDEZ. – MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE MATERIALES DE CARBONO:GRAFITO Y GRAFENO. KYUSHU UNIVERSITY (2011).
- [13] IRENE PAZ. – EL GRAFENO: POSIBILIDADES DEL GRAFENO EN LA ARQUITECTURA. UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID (2018).
- [14] ISMAEL SOTO LÓPEZ, RUBÍ P. HERNÁNDEZ LÓPEZ, BEATRIZ P. GONZÁLES, ABRAHA J. HERNANDEZ, IRAIS G. YEE GUTIÉRREZ Y LUIS A. A. C. – SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL GRAFENO, A PARTIR DEL MÉTODO DE HUMMERS Y LA REDUCCIÓN TÉRMICA CON ÁCIDO ASCÓRBICO. XII ENCUENTRO PARTICIPACIÓN DE LA MUJER EN LA CIENCIA (2015).