



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
DOCTORADO EN CIENCIAS EN MATERIALES



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

TESIS

MATERIALES ZnO-GRAFENO AUTOENSAMBLADOS PARA ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

Que para obtener el grado de:
Doctor en Ciencias en Materiales

Presenta
M. C. Germán Pérez Zúñiga
D16073011
557897

Director de Tesis
Dra. Ana María Valenzuela Muñiz
41500

Co-director de Tesis
Dr. Gabriel Herrera Pérez

Cd. Madero, Tamaulipas

Diciembre 2021



EDUCACIÓN

SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Ciudad Madero
Subdirección Académica
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Cd. Madero, Tam. **10 de diciembre de 2021**

OFICIO No. : U.187/21
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE
IMPRESIÓN DE TESIS

C. GERMÁN PÉREZ ZUÑIGA
No. DE CONTROL D16073011
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Doctorado en Ciencias en Materiales, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"MATERIALES ZnO-GRAFENO AUTOENSAMBLADOS PARA ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA"

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DRA. ANA MARÍA VALENZUELA MUÑIZ
SECRETARIO:	DR. YSMAEL VERDE GÓMEZ
PRIMER VOCAL:	DR. GABRIEL HERRERA PÉREZ
SEGUNDO VOCAL:	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
TERCER VOCAL:	DR. ULISES PÁRAMO GARCÍA
SUPLENTE:	DR. CHERIF BEN-YOUSSEF BRANDS
DIRECTORA DE TESIS:	DRA. ANA MARÍA VALENZUELA MUÑIZ
CO-DIRECTOR:	DR. GABRIEL HERRERA PÉREZ

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica

"Por mi patria y por mi bien"

MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo
MACG 'mdcoa'



Av. 1º de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos,
C.P. 89440 Cd. Madero, Tam. Tel. 01 (833) 357 48 20, ext. 3110
e-mail: depi_cdmadero@tecnm.mx
tecnm.mx | cdmadero.tecnm.mx



DEDICATORIA

Quiero dedicar esta tesis a toda mi familia, quienes han sido en todo momento mi apoyo y el sustento para poder alcanzar mis metas. También a todas aquellas personas que durante el trayecto me acompañaron e hicieron agradables y amenos todos esos momentos, tanto en los laboratorios como fuera de ellos. De manera especial quiero dedicarla a la memoria de mi hermano Miguel, él fue quien despertó en mí la curiosidad que desde entonces me ha servido de motivación e inspiración...

AGRADECIMIENTOS

La realización de esta tesis se logró con el apoyo de muchas personas y también de algunos organismos, a los que no me queda más que agradecerles. Primero, quiero agradecer a mis padres, por el apoyo y la paciencia durante todo este trayecto. A mis hermanos y hermanas, quienes también estuvieron siempre pendientes y apoyándome.

Agradezco al consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACYT) que, sin la beca proporcionada durante los 9 semestres, no habría sido posible realizar este trabajo de investigación culminado en la presente tesis. También, agradecer al Tecnológico Nacional de México y al Instituto Tecnológico de Cancún por la oportunidad brindada, por la infraestructura y disposición de los equipos con los que cuenta en sus instalaciones. De la misma manera, agradecer al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, por la oportunidad y soporte para la realización de la tesis.

Quiero agradecer a mi asesora, la Dra. Ana María Valenzuela Muñoz y mi co-asesor, al Dr. Gabriel Herrera Pérez, quienes me apoyaron durante toda la realización de esta tesis. Al Dr. Ysmael Verde Gómez, que también fue parte importante de mi formación académica. De manera general, a todas las personas de las instituciones en las que me desempeñe y que me apoyaron de manera distinta, todo este tiempo.

Finalmente, pero no menos importante, quiero agradecer a todos esos amigos que de muchas maneras me acompañaron y que amablemente me apoyaban para el uso de equipos en el laboratorio, además de hacer más ameno el tiempo durante mi estancia. Igual a mis grandes amigos, quienes me alentaron en momentos difíciles.

RESUMEN

Se logró el objetivo principal, que es obtener un material compuesto nanoestructurado de óxido de zinc y grafeno oxidado reducido (ZnO-rGO), bajo condiciones hidrotermales y ambientales. Como precursores se utilizó hidróxido de zinc fase épsilon (ϵ -Zn(OH)₂) con tamaño de cristalita controlada y el grafeno oxidado (GO), se obtuvo a partir de la exfoliación de partículas de grafito, utilizando el método de Hummer's modificado. Los nanocompuestos se obtuvieron a condiciones hidrotermales y ambientales, controlando las otras variables de síntesis; la cantidad de agente ligante (etilendiamina) y el pH. De acuerdo con la caracterización estructural, los resultados de difracción de rayos X (DRX) comprobaron que se obtuvieron las fases esperadas, es decir, ZnO y grafeno oxidado reducido (rGO). Además, el análisis Rietveld de los difractogramas demostró que las variables utilizadas permitieron el control del tamaño de cristalita de las partículas de ZnO entre 30 y 8 nm. De la misma manera, el análisis por microespectroscopía Raman demostró principalmente la cantidad de defectos presentes en ambos materiales de los compuestos. Por otro lado, el análisis termogravimétrico (TGA) permitió calcular el porcentaje de ZnO presente en los compuestos que fue entre 69 a 52 % aproximadamente. Las imágenes por microscopía electrónica de barrido (MEB) y transmisión (STEM) permitieron corroborar la formación del nanocompuesto conformado de nanopartículas de ZnO depositadas sobre las láminas de rGO. Se logró obtener compuestos mesoporosos de hasta $90 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ de acuerdo con el análisis BET. Los resultados demostraron que las variables utilizadas permitieron obtener compuestos de características controladas, que aseguran una buena conductividad eléctrica, que los haga candidatos para su posible aplicación como ánodo en baterías de iones-litio.

SELF-ASSEMBLED ZnO-GRAPHENE FOR STORAGE ENERGY

Germán Pérez Zúñiga

ABSTRACT

It was reached the main objective, which is to obtain a nanostructured composite of zinc oxide and reduced graphene oxidized (ZnO-rGO), under hydrothermal and environmental conditions. Epsilon phase zinc hydroxide (ϵ -Zn(OH)₂) with controlled crystallite size and graphene oxidized (GO) was used as precursor and obtained from the exfoliation of graphite particles, using the Hummer's method modified. The nanocomposites were obtained under hydrothermal and environmental conditions, controlling the synthesis variables; the amount of binding agent (ethylenediamine) and the pH. According to the structural characterization, the X-ray diffraction results (XRD) verified that the expected phases were obtained, that is, ZnO and reduced graphene oxidized (rGO). Furthermore, Rietveld analysis of the diffractograms showed that the variables used allowed the crystallite size control of the ZnO particles between 30 and 8 nm. In the same way, the Raman microspectroscopy analysis mainly demonstrated the number of defects present in both materials of the composites. On the other hand, thermogravimetric analysis (TGA) allowed calculating the percentage of ZnO present in the compounds, which was between 69 to 52% approximately. Images by scanning electron microscopy (SEM) and transmission (STEM) made it possible to corroborate the formation of the nanocomposite made up of ZnO nanoparticles deposited on the rGO sheets. It was possible to obtain mesoporous compounds of up to 90 m²g⁻¹ according to the BET analysis. The results showed that the variables used allowed to obtain compounds with controlled characteristics, which ensure good electrical conductivity, which makes them candidates for their possible application as anode in lithium-ion batteries.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	¡Error! Marcador no definido.
DEDICATORIA	¡Error! Marcador no definido.
Resumen	vi
Índice General.....	viii
Índice de Figuras	xi
Índice de Tablas.....	xiv
INTRODUCCIÓN.....	i
I Antecedentes y marco teórico	2
I.1 Principio	3
I.2 Materiales de los electrodos	5
I.2.1 Cátodo	5
I.2.1 Ánodo.....	6
I.3 Materiales compuestos de ZnO-C	8
I.3.1 Óxido de zinc (ZnO)	9
I.3.2 Grafeno.....	12
I.4 Métodos de Síntesis para el ZnO	14
I.4.1 Precipitación química a condiciones normales	14
I.4.2 Método Hidrotermal.....	15
I.4.3 Método Solvotermal.....	16
I.4.4 Método de Sol-Gel	16
I.5 Métodos de Síntesis de Grafeno.....	16
I.5.1 Exfoliación	17

I.5.2 Crecimiento en sustratos	20
I.6 Materiales compuestos de ZnO-grafeno	22
I.7 Proceso de síntesis por Autoensamble	27
I.8 Planteamiento del Problema.....	29
I.9 Justificación.....	30
I.10 Objetivos	31
I.10.1 Objetivo General	31
I.10.2 Objetivos Específicos.....	31
I.11 Hipótesis.....	32
II. Metodología Experimental.....	33
II.1 Síntesis de GO por el método de Hummers-modificado	33
II.2 Síntesis de Zn(OH) ₂ por la técnica de precipitación química	35
II.3 Síntesis del material compuesto (MC) de ZnO-rGO	36
II.4 Caracterización	39
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
III.1 Difracción de rayos X.....	41
III.1.1 Grafito, GO y rGO.....	41
III.1.2 ε-Zn(OH) ₂ y ZnO.....	45
III.1.3 Modelamiento matemático teórico para la predicción de la morfología de la cristalita	50
III.1.4 ZnO-rGO	53
III.2 Microespectroscopia Raman	60
III.2.1 Grafito, GO y rGO.....	60
III.2.1 ZnO e ε-Zn(OH) ₂	62
III.2.3 ZnO-rGO	63

III.3 Análisis térmico.....	66
III.3.1 GO e ϵ -Zn(OH) ₂	66
III.3.2 ZnO-rGO	68
III.4 Microscopia electrónica.....	73
III.4.1 Análisis de morfología para el ϵ -Zn(OH) ₂	73
III.4.2 Análisis de morfología para el ZnO-rGO	75
III.4.3 Análisis EDS de los MC	85
III.4.4 Microscopia electrónica de barrido y transmisión.....	89
III.5 Análisis de área superficial.....	94
III.6 Análisis de conductividad eléctrica por espectroscopia de impedancia	98
IV. Conclusiones	106
Referencias	109
Anexos	124
Anexo 01 MEB.....	124
Anexo 02 FESEM.....	127

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Comparativa de las densidades de energía, de las baterías comerciales más comunes [6].	3
Figura 1.2 Esquema de una celda de iones de Li.	4
Figura 1.3 Estructura cristalina del LiFePO_4 , con iones Li en los intersticios [6].	6
Figura 1.4 Reacción de conversión reversible de un OM con Li.	7
Figura 1.5 ZnO, a) celda unitaria (poliedros), b) plano (0001) c) plano (0001) y d) representación de un cristal de ZnO.	11
Figura 1.6 Estructura cristalina de una lámina de grafeno [56].	12
Figura 1.7 Estructura y grupos funcionales en el GO.	18
Figura 1.8 Proceso de CVD. 1. Los reactantes fluyen a través de la capa de enlace. 2. Los reactantes son adsorbidos sobre la superficie del sustrato. 3. Reacciones químicas ocurren sobre la superficie. 4. Los subproductos de la reacción son desorbidos de la superficie. 5. Los subproductos son difundidos a través de la capa de enlace [70].	21
Figura 1.9 Esquema de los diferentes modelos para un MC de un OM-grafeno. a) anclado b) envuelto c) encapsulado d) tipo sándwich e) laminar f) mezcla [15].....	23
Figura 1.10 Esquemización del autoensamble de moléculas polares.	28
Figura 2.1 Diagrama de flujo, para la síntesis de GO por el método de Hummers-modificado.	34
Figura 2.2 Diagrama de flujo de la síntesis de $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$	35
Figura 2.3 Esquema representativo de la formación del MC.	37
Figura 2.4 Diagrama de flujo para la síntesis de los MC.	38
Figura 3.1 Patrones de difracción del grafito, GO y rGO.	42
Figura 3.2 Estructura cristalina del a) grafito y las estructuras equivalentes que representan el b) GO y c) el rGO. Estructuras de propuesta propia.....	43

Figura 3.3 Patrones de difracción del a) ϵ -Zn(OH) ₂ a diferentes tiempos de cristalización y b) el ZnO obtenido a 600 °C de las muestras del ϵ -Zn(OH) ₂ .	46
Figura 3.4 Celda unitaria del a) ZnO, b) ZnO (poliedros) y c) ϵ -Zn(OH) ₂ y d) ϵ -Zn(OH) ₂ (poliedros).	47
Figura 3.5 Valor promedio del tamaño de cristalita del plano (011) del ϵ -Zn(OH) ₂ a diferentes tiempos de cristalización.	49
Figura 3.6 Patrón de difracción refinado del ϵ -Zn(OH) ₂ a 0.5 h de cristalización.	49
Figura 3.7 Modelos de la morfología de la cristalita para el ϵ -Zn(OH) ₂ a diferentes tiempos de cristalización.	50
Figura 3.8 Modelo propuesto de la textura de la cristalita del ϵ -Zn(OH) ₂ .	51
Figura 3.9 Promedio de tamaño de cristalita para el ZnO.	53
Figura 3.10 Patrones de difracción experimentales del MC a condiciones; a) Ambiente y b) ampliación, c) hidrotérmal y d) ampliación.	54
Figura 3.11 Refinamientos Rietveld de los MC (lote2) a condiciones (a-f) ambientales y (g-l) hidrotérmal.	56
Figura 3.12 Graficas de los valores de tamaño de cristalita de los MC, obtenidos por refinamiento Rietveld; a condiciones a) ambiente y b) hidrotérmal.	58
Figura 3.13 Graficas de los valores de % en peso de ZnO de los MC, obtenidos por refinamiento Rietveld. A condiciones a) ambientales y b) hidrotérmal.	59
Figura 3.14 Espectros de microespectroscopia Raman del a) grafito, b) GO y c) rGO.	61
Figura 3.15 Espectros de las muestras del a) ϵ -Zn(OH) ₂ y b) ZnO (TT 600 °C). Lote 1 (línea sólida), lote 2 (línea punteada) y lote 3 (línea guion).	62
Figura 3.16 Espectros Raman de los MC a condiciones a) ambiente y b) hidrotérmal. Líneas punteadas (pH10) línea solida (pH12).	64
Figura 3.17 Valores de las relaciones ID/IG de los MC a condiciones a) ambiente y b) hidrotérmal.	66
Figura 3.18 Análisis TGA de los precursores de los MC; a) GO y b) ϵ -Zn(OH) ₂ .	68
Figura 3.19 Análisis térmico de los MC (Lote 2) a condiciones ambientales e hidrotérmal; a) TGA, b) 1ª derivada (d%/dT), c) DTA y d) valor promedio del % en peso de ZnO.	70

Figura 3.20 Deconvolución de los termogramas DTA en los MC (Lote 2) a condiciones a) ambiente y b) hidrotermales.	71
Figura 3.21 Promedio de los máximos de temperatura en los DTA de los MC a condiciones a) ambiente y b) hidrotermales.	73
Figura 3.22 Análisis de la distribución de partícula en las muestras de ϵ -Zn(OH) ₂ a diferentes tiempos de cristalización; a) 0.5 h, b) 1.5 h y c) 2.5.	74
Figura 3.23 Análisis MEB por SE de la muestra 05ZnOH a) 1 KX y b) 5 KX.	75
Figura 3.24 Análisis de FE-SEM con las técnicas de SE y BSE a 200 KX de las muestras a) MC1.5A12 y b) MC1.5A10.	76
Figura 3.25 Análisis de FE-SEM con las técnicas de SE y BSE a 200 KX de las muestras a) MC1.5H12 y b) MC1.5H10.	77
Figura 3.26 Análisis de FE-SEM con las técnicas de SE y BSE a 200 KX de las muestras a) MC2.0A12 y b) MC2.0A10.	78
Figura 3.27 Análisis de FE-SEM con las técnicas de SE y BSE a 200 KX de las muestras a) MC2.0H12 y b) MC2.0H10.	79
Figura 3.28 Análisis de FE-SEM con las técnicas de SE y BSE a 200 KX de las muestras a) MC2.5A12 y b) MC2.5A10.	80
Figura 3.29 Análisis de FE-SEM con las técnicas de SE y BSE a 200 KX de las muestras a) MC2.5H12 y b) MC2.5H10.	81
Figura 3.30 Análisis de la distribución de tamaño de las partículas en los MC del lote 2 a condiciones ambientales; a) MC1.5A12, b) MC1.5A10, c) MC2.0A12, d) MC2.0A10, e) MC2.5A12, f) MC2.5A10, y a condiciones hidrotermales; g) MC1.5H12, h)MC1.5H10, i) MC2.0H12, j) MC2.0H10, k) MC2.5H12 y l) MC2.5H10.	82
Figura 3.31 Valores medios del tamaño de partícula de los MC a condiciones a) ambiente y b) hidrotermales.	84
Figura 3.32 Valores del análisis EDS a) porcentaje en masa de ZnO y b) porcentaje atómico de N en los MC.	88
Figura 3.33 Relaciones molares a condiciones hidrotermales y ambientales a,b) O/C, c,d) N/C, e,f) O/N y g,h) ZnO/C.	89
Figura 3.34 Análisis STEM del rGO a diferentes magnificaciones; a) 150KX y b) 250KX por SE y c) 250KX y d) 800 KX (BFSTEM).	90

Figura 3.35 Análisis STEM de la muestra MC2H10 a diferentes magnificaciones y técnicas; a) 50KX, b) 100KX, 80KX c) SE y d) BFSTEM y 350KX e) SE y f) BFSTEM.	92
Figura 3.36 Distribución del tamaño de partícula de la muestra MC2.0H10.	93
Figura 3.37 Análisis del área superficial del a) rGO y el b) ZnO.	95
Figura 3.38 Análisis de área superficial a los MC a condiciones a) ambiente y b) hidrotermal.	96
Figura 3.39 a) Circuito equivalente utilizado para el ajuste de datos y b) diagrama equivalente físico del trayecto y resistencias a través del compuesto.	100
Figura 3.40 a) conductividad de los precursores a diferente potencial (0.7-1 V) y b) diagramas de Nyquist de los materiales precursores a 1 V.	101
Figura 3.41 Conductividad eléctrica de los compuestos en el rango de 0.7 – 1 V a condiciones a) ambiente y b) hidrotermales. Diagramas de Nyquist experimentales (línea continua) y calculados (símbolos) obtenidos a 1 V a condiciones a) ambiente y b) hidrotermales.	103
Figura 3.42 Valores de conductividad a 1 V de potencial contra la cantidad de EDA y diferente pH de síntesis a condiciones a) ambiente y b) hidrotermal.	104

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Propiedades físicas y químicas de las baterías comerciales más utilizadas [6].	3
Tabla 1.2 Comparativa de valores en la capacidad electroquímica del ZnO como ánodo en BIL.	24
Tabla 1.3 Datos relevantes de valores de capacidad electroquímica del GO en BIL.	25
Tabla 1.4 Valores de la capacidad electroquímica en MC de ZnO-grafeno para BIL.	26
Tabla 2.1 Variables de la síntesis y claves asignadas a las muestras del material compuesto (MC).	39
Tabla 3.1 Resultados del análisis cristalográfico del GO.	45

Tabla 3.2 Valores de tamaño de cristalita y factores de ajuste del refinamiento del Zn(OH) ₂	48
Tabla 3.3 Valores de tamaño de cristalita y factores de ajuste del refinamiento de las muestras de ZnO obtenidas a 600 °C.	52
Tabla 3.4 Valores promedio del tamaño de cristalita, porcentaje de fase y parámetros de calidad del refinamiento Rietveld de los MC.	57
Tabla 3.5 Tabla de valores del % atómico del análisis EDS de los MC.	85
Tabla 3.6 Valores del % en masa del ZnO y los valores del % molar del C, O y N en los MC.	86
Tabla 3.7 Tabla comparativa de las relaciones molares en los MC.....	87
Tabla 3.8 Resultados del área superficial de los MC obtenidos por la técnica BET.	97
Tabla 3.9 Valores de conductividad eléctrica de los materiales precursores a diferentes potenciales (0.7-1 V).	102
Tabla 3.10 Valores de conductividad de los compuestos en el rango de potencial de 0.7 – 1 V a condiciones ambiente e hidrotermales.	103

INTRODUCCIÓN

La búsqueda de nuevos y eficientes sistemas de almacenamiento de energía se ha dirigido principalmente a las baterías, que se han posicionado como una de las mejores opciones para dicho propósito. Sin embargo, el desarrollo e innovación en estos sistemas, ha marchado lentamente comparado a otras tecnologías ya que las innovaciones relevantes se han llevado inclusive siglos.

El grafeno, es un material que en años recientes ha atraído mucho la atención por sus propiedades excepcionales y su potencial aplicación en muchas áreas, siendo una de ellas en baterías de iones litio, donde se utiliza comúnmente en el electrodo negativo y es uno de los mejores prospectos a sustituir al grafito que hasta la actualidad se utiliza. Sin embargo, se ha visto que no puede ser utilizado de manera pura, debido a que después de la primera descarga presenta grandes problemas de reversibilidad, por lo que es común que sea muy utilizado con otros materiales a manera de compuesto, generalmente con óxidos metálicos como es el caso del ZnO, con una capacidad teórica alrededor de los 987 mAhg^{-1} .

El enfoque del presente trabajo está dirigido a la síntesis del material compuesto de óxido de zinc y grafeno oxidado reducido (ZnO-rGO) para su posible aplicación como material del ánodo en baterías de iones litio (BIL). En los apartados del presente trabajo, se desglosan las temáticas referentes a los principios de funcionamiento de una batería de iones litio, las características principales y las problemáticas e investigaciones más recientes relacionadas con el compuesto de ZnO-rGO.

En el apartado del estado del arte, se abordan los problemas que en la actualidad se presentan los diversos materiales propuestos para el ánodo en BIL. Dentro de los principales problemas se encuentra la fragmentación y pulverización de los materiales y el ZnO no se excluye de dichos problemas. Los cambios volumétricos que experimenta durante los ciclos de carga y descarga es uno de los principales retos, además de la baja conductividad eléctrica del ZnO. Por ello, la propuesta del presente trabajo es sintetizar un compuesto de ZnO-rGO nanoestructurado que solucione los problemas mencionados.

CAPÍTULO I

I ANTECEDENTES Y MARCO TEÓRICO

La búsqueda de nuevos y eficientes sistemas de almacenamiento de energía, se ha dirigido principalmente a las baterías, que se han posicionado como una de las mejores opciones para éste propósito [1], [2]. El desarrollo e innovación en dichos sistemas, ha marchado lentamente comparado a otras tecnologías ya que las innovaciones relevantes han llevado inclusive siglos, desde la invención de la pila en 1800 por Alessandro Volta [3], luego las primeras baterías-ácidas parcialmente recargables en 1860 por Gaston Planté [4], hasta llegar a las baterías de iones de litio (BIL), que Sony introdujo al mercado en 1991 [5].

Las baterías pueden clasificarse como primarias (no recargables) y secundarias (recargables) y la clasificación se hace en relación con los materiales activos en los componentes principales de la batería, es decir, el ánodo, cátodo y electrolito. En la actualidad aún hay pocas baterías con la capacidad de tener reacciones electroquímicas reversibles. En la Tabla 1.1 se presentan algunas de las principales propiedades físicas y químicas de las baterías comerciales de la actualidad y en la Figura 1.1 se muestra una gráfica comparativa de las densidades de energía de las diferentes baterías.

Tabla 1.1 Propiedades físicas y químicas de las baterías comerciales más utilizadas [6].

Tipo de Batería	Ánodo	Cátodo	Electrolito	Voltaje (V)	Ciclos de vida (#)
Iones-Li	Grafito	LiCoO ₂	LiPF ₆ (no acuoso)	3.7	>1000
Plomo-acido	Pb	PbO ₂	H ₂ SO ₄ (acuoso)	2.1	<500
Ni-Cd	Cd	NiOOH	KOH _(acuoso)	1.2	2000
NMH	Intermetálico	NiOOH	KOH _(acuoso)	1.2	500-1000

Las BIL se posicionan en la actualidad como una de las mejores opciones para el almacenamiento de energía. De acuerdo con la Tabla 1.1 las BIL, generan un mayor voltaje en relación con las otras, además del número elevado de ciclos de vida. Por otro lado, en la Figura 1.1 se observa que las BIL tienen mayor capacidad de almacenamiento de energía, a menor peso y volumen, principal ventaja para ser utilizadas en dispositivos móviles.

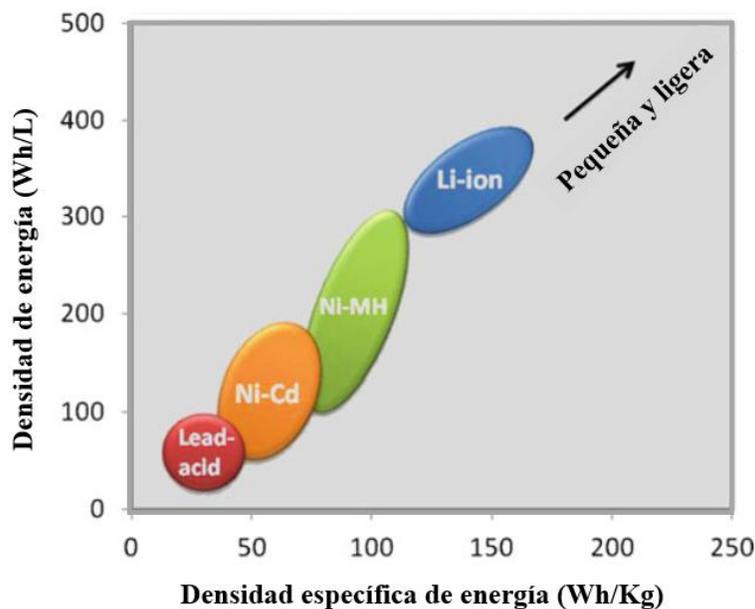


Figura 1.1 Comparativa de las densidades de energía, de las baterías comerciales más comunes [6].

I.1 Principio

Las primeras BIL, utilizaban como cátodo LiCoO₂, carbón en el ánodo y electrolitos de LiPF₆, con una capacidad de alrededor de 140 mAh y 3.7 V, y una eficiencia del 50 %, que

era relativamente baja [7]. Las innovaciones que en seguida sucedieron en las BIL, giraron en torno a los tres componentes principales que son: el ánodo, cátodo y el electrolito, con el objeto de mejorar las características y problemáticas que a la actualidad acompañan a esta tecnología, tales como la capacidad de poder gravimétrica, volumétrica, seguridad, costo, eficiencia y la búsqueda de materiales que no perjudiquen el ambiente [5], [7], [8].

Una batería de iones de Li es un conjunto de celdas, conectadas en serie o en paralelo. En la Figura 1.2 se muestra un esquema de los componentes principales de una celda de iones de Li, que son: un electrodo negativo o ánodo y el electrodo positivo o cátodo y entre ellos un electrolito conductor de iones Li. El principio de funcionamiento de una celda se basa en el transporte de iones de Li entre los dos electrodos, capaces de almacenar Li.

Durante el proceso de carga y descarga, ocurre que los electrones fluyen del ánodo a una carga externa y al cátodo en un proceso de descarga, mediante una reacción de oxidación en el ánodo y un flujo de iones Li del ánodo al cátodo a través del electrolito. En un proceso de carga, el flujo de electrones es del cátodo a una fuente y al ánodo, sucediendo una reacción de reducción en el cátodo y un flujo de iones de Li hacía el ánodo a través del electrolito, formando un circuito. Los recolectores de carga o substratos que se utilizan, regularmente son cobre (ánodo) y aluminio (cátodo) [9].

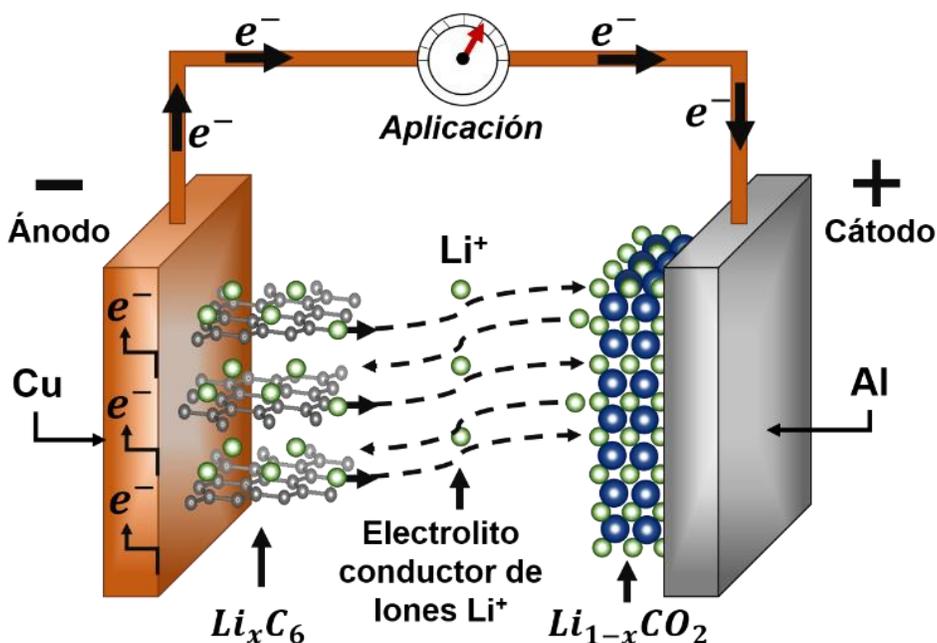


Figura1.2 Esquema de una celda de iones de Li.

El potencial estándar de una celda está determinado por el tipo de materiales activos de la celda y puede ser calculado en relación con la energía libre de Gibbs u obtenidos experimentalmente. Dicho potencial puede ser calculado del potencial estándar de los electrodos de la siguiente manera:

$$\text{Ánodo}_{(\text{potencial de oxidación})} + \text{Cátodo}_{(\text{potencial de reducción})} = \text{Potencial estandar de la celda Ec. (1.1)}$$

El potencial de oxidación es el valor negativo del potencial de reducción. Además, cabe mencionar que dicho potencial, también es dependiente de otros factores como la concentración y la temperatura. La capacidad teórica de una celda está determinada por la cantidad de los materiales activos y expresa la cantidad de electricidad involucrada en la reacción electroquímica, la cual se formula en términos de *Coulombs* o Amper por hora [9].

I.2 Materiales de los electrodos

Dentro de las características de los electrodos, suceden principalmente dos fenómenos que son: difusión y adsorción. El fenómeno de difusión sucede en el cátodo y el carbón que es utilizado comúnmente en el ánodo, presenta un fenómeno de adsorción. En la actualidad la diversidad de materiales que se utilizan y/o proponen para los electrodos, en su mayoría están regidos por fenómenos de difusión o en el caso de materiales compuestos están implicados ambos fenómenos [10].

Las primeras BIL tenían como componentes de los electrodos LiCoO_2 en el cátodo y carbón en el ánodo. El desarrollo y la innovación en los componentes de una batería recargable, han mejorado considerablemente las características como la capacidad de poder gravimétrica y volumétrica, lo que ha llevado al desarrollo de baterías con igual o mayor poder, pero de menor peso y volumen [7].

I.2.1 Cátodo

Una gran variedad de materiales se han propuesto y utilizado para el cátodo desde la introducción de las primeras BIL, que no se rigen por los potenciales químicos de los materiales involucrados, por lo que se toma como referencia el potencial Li/Li^+ , para ambos

electrodos. Esto significa que el material del cátodo que vaya a interactuar con el Li, debe tener un potencial alto (+) en relación con el de Li/Li^+ [9], [10].

Una de las innovaciones más significativas que se realizó en las primeras baterías fue la sustitución del Co, que es costoso y además tóxico, siendo reemplazado por el Mn, que disminuyó significativamente el precio y a la vez aumentó la capacidad de poder a 250 mAh/g y un voltaje entre 2.5 a 4.6 V [7]. Después de la innovación que se dio con el LiMn_2O_4 , fueron surgiendo nuevas propuestas como la de LiFePO_4 [11], Li-Ni-Ti-Mo óxidos [12] y recientemente se investigan sistemas de alta conductividad iónica en las que está involucrado principalmente el S, que tiene una capacidad teórica de 1675 mAh/g [7]. En la Figura 1.3 se muestra una representación de la estructura cristalina del LiFePO_4 tipo *olivine*, en la que los iones de litio se difunden y ocupan los espacios generados entre los tetraedros y los octaedros.

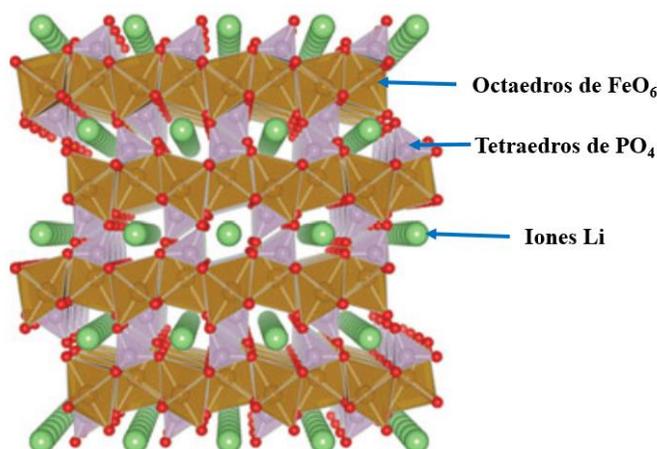


Figura 1.3 Estructura cristalina del LiFePO_4 , con iones Li en los intersticios [6].

1.2.1 Ánodo

El grafito que se utilizó en las primeras BIL, tenía una capacidad que teóricamente estaba limitada a 372 mAh/g [5], y como solución a estas limitaciones, han surgido diversos materiales como el Si, Sn, Sb, Ge y nuevas formas alotrópicas del carbono [13].

Los materiales utilizados en el ánodo, a diferencia del cátodo, deben tener un potencial no mayor al de Li/Li^+ y menor al potencial del cátodo. Dicho esto, los materiales que se utilicen como electrodos, no deberían tener un potencial mayor al del Li/Li^+ ya que los iones de Li, podrían reducirse formando Li metálico y en ciertas circunstancias dendritas

problemas de reversibilidad, por lo que es común que sea muy utilizado con otros materiales en un compuesto, generalmente con OM [6], [14].

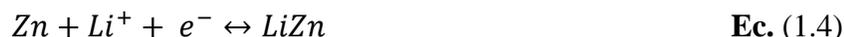
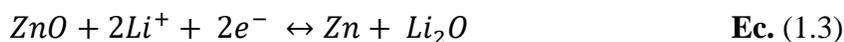
I.3 Materiales compuestos de ZnO-C

Actualmente el grafeno es uno de los materiales más investigados y promisorios para sustituir al grafito en el ánodo de BIL, principalmente por sus excepcionales propiedades de conductividad eléctrica y área superficial. Por tal motivo, al utilizar el grafeno en un MC se espera aprovechar dichas propiedades cuando es utilizado con un OM, con el propósito de que funcione como amortiguador de los cambios volumétricos que el OM experimenta en el proceso de inserción de Li [15]. Uno de los pioneros en el estudio de la intercalación de Li en diversos materiales carbonosos fue Dahn et al. [16] en donde concluyeron que un grafito está limitado a una cantidad determinada de retención de Li, y que además la mayoría de los procesos de interacción con el Li, está dominado por mecanismos de interacción física.

El grafeno que suele utilizarse como parte de un MC, normalmente proviene del grafito y de este, se obtiene por exfoliación química como grafeno oxidado (GO). Por otro lado, el grafeno obtenido por CVD (*Chemical Vapor Deposition*) tiene una mayor pureza y es sabido que se pueden lograr capacidades de más de 1250 mAhg^{-1} en el primer ciclo, sin embargo, este proceso es irreversible, esto debido a la formación de una interfase sólida con el electrolito (SEI, por sus siglas en inglés) la cual es una de las principales causas de la disminución de la capacidad, lo que a la vez se debe a la elevada área superficial [6].

Los MC de carbono/metal, suelen utilizar con metales que son capaces de formar aleaciones con el Li u OMT, término que introdujeron Tarascon et al. en el año 2000 y donde muestran diversos OM reportando capacidades reversibles de hasta 700 mAh/g [17]. Una desventajas al utilizar un OM, es debido a que, generalmente son pobres conductores eléctricos o en ciertos casos semiconductores, siendo una de las causas por las que comúnmente son utilizados en MC, principalmente con materiales carbonosos que compensan estas deficiencias de conductividad y cambios volumétricos [18].

Uno de los OM que están siendo investigados como ánodo es el ZnO, que en teoría tiene una capacidad de 987 mAh/g , las reacciones de carga y descarga pueden escribirse de la siguiente manera:



La capacidad teórica del ZnO puede ser calculada de la siguiente manera:

$$C_t(\text{mAhg}^{-1}) = \frac{z \times F(\text{Cmol}^{-1})}{M_w(\text{gmol}^{-1})} = \frac{z \times 96485(\text{A} \cdot \text{s})}{81.39(\text{g})}$$

$$\frac{z \times 26801(\text{mAh})}{M_w(\text{g})} = \frac{3 \times 26801(\text{mAh})}{81.39\text{g}} = \mathbf{987.87(\text{mAhg}^{-1})} \quad \text{Ec. (1.6)}$$

donde C_t , es la capacidad específica teórica, F es la constante de Faraday, z es el número de electrones transferidos de cada unidad estructural y M_w es el peso molecular [19].

La capacidad teórica del ZnO es una de las razones por las que este material resulta interesante para ser utilizado como ánodo en batería de iones Li. Sin embargo, no solo es de interés por su capacidad teórica, ya que además, es un material que a diferencia de los otros óxidos de metales de transición, presenta ciertas ventajas como: una gran estabilidad química, es de bajo costo, no es tóxico y relativa facilidad de síntesis con un gran número de métodos y una gran variedad de estructuras y morfologías [18], [20]–[23].

1.3.1 Óxido de zinc (ZnO)

El ZnO es un material de gran interés en diversas áreas de investigación y un gran número de aplicaciones tecnológicas, ya sea en cerámicos, piezoeléctricos, transductores, sensores químicos, catálisis, aplicaciones ópticas, fotovoltaicas y en BIL, entre muchas más. Por tal motivo, el interés en dicho material continúa latente ya que además, es uno de los pocos óxidos que muestra efectos de confinamiento cuántico a ciertos tamaños nanométricos de partícula [24]–[26].

Una de las principales noblezas del ZnO, es que, es un material con una gran versatilidad en cuanto a métodos de síntesis y nanoestructuras: como nanobarras [22], nanolaminas [27], [28], nanoestructuras en 3D [29], [30] y nanocristales [18], [31]. Dentro de los métodos de síntesis, se encuentran métodos relativamente complejos como el *Chemical Vapor Deposition* (CVD, por sus siglas en inglés) [32], *Physical Vapor Deposition* (PVD,

por sus siglas en inglés) [33]. Dichas técnicas son relativamente caras y complejas, comparadas a otras como la precipitación química [30], [34], sol-gel [25], [35]–[37], métodos hidrotermales [31], [38]–[43] o solvotermales [21], [44]–[46].

La fase hexagonal Zincita (estructura cristalina equivalente de la Wurtzita con átomos de Zn, de acuerdo con la *American Mineralogist Structure Database* (AMCSD) por sus siglas en inglés), es la fase más estable del ZnO a condiciones ambientales, sin embargo, éste se puede obtener también en fase cúbica-blenda, utilizando substratos como Si y en el caso de la fase tipo roca de sal (NaCl), se puede obtener a condiciones de altas presiones.

Una de las principales fases metaestables del ZnO, son los hidróxidos de zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$), cuyas principales fases son la fase ϵ y la fase β , ambas de estructura ortorrómbica [47]. La fase Zincita pertenece al grupo espacial $P63mc$, con los parámetros de red $a = 0.35 \text{ nm}$ y $c = 0.51675 \text{ nm}$ [48]. En la Figura 1.5-(a) se muestra la celda unitaria del ZnO y la representación de poliedros en la que cada átomo de Zn, está rodeado por cuatro átomos de O formando un tetraedro y de igual manera con cada átomo de O rodeado de cuatro átomos de Zn formando tetraedros [26], [49].

Las Figuras 1.5-(b) y 1.5-(c) representan la proyección perpendicular a los planos (0001) y (000 $\bar{1}$) respectivamente, de la estructura hexagonal de la Zincita, generando una polarización a lo largo del eje c, por las cargas positivas o negativas de los iones, ya sean de Zn u O. Por otro lado, en la Figura 1.5-(d) la imagen representa un cristal de ZnO, donde se nota que en las caras laterales, correspondientes a la familia de planos {1100}, la superficie es neutra ya que, hay una alternancia de átomos de Zn y O [26].

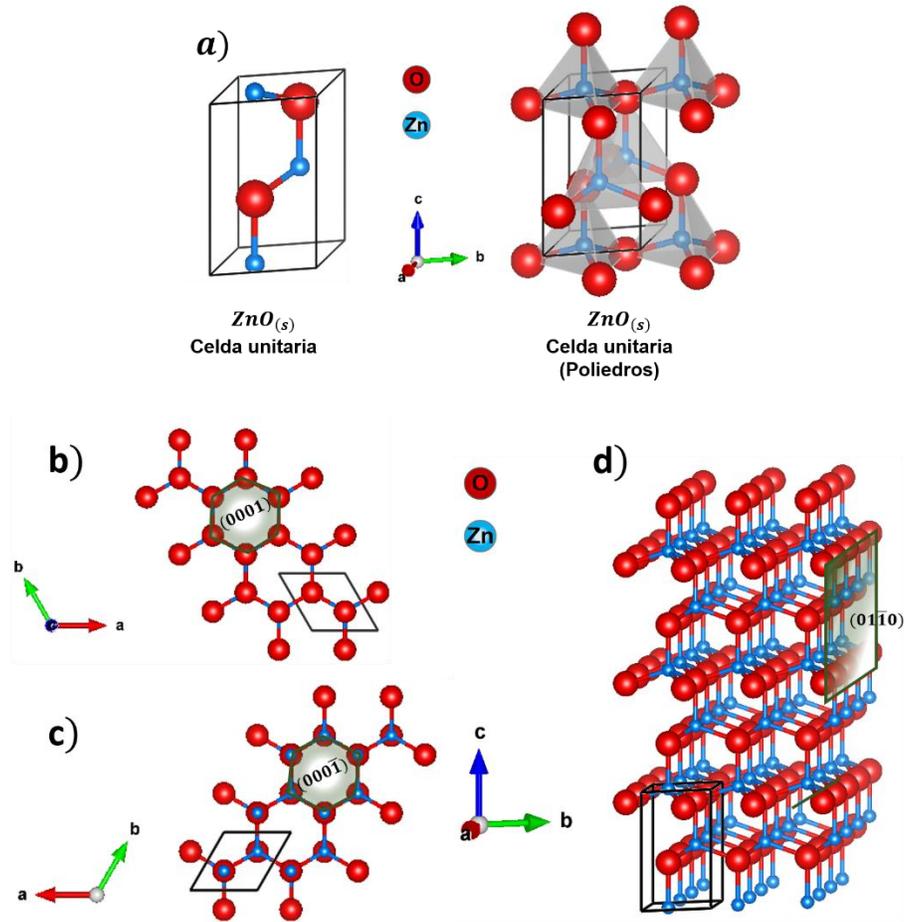


Figura 1.5 ZnO, a) celda unitaria (poliedros), b) plano (0001) c) plano (000 $\bar{1}$) y d) representación de un cristal de ZnO.

El interés en el ZnO y su aplicación como ánodo en BIL, se debe su gran capacidad teórica (987 mAh/g) [27], esto con respecto al grafito que tiene una capacidad teórica de alrededor de 372 mAh/g, que es el material más utilizado como ánodo en BIL [50]. Además, su capacidad teórica lo pone por delante de otros metales de transición como el Cu, Ni, Fe o Ti, e inclusive sobre el Sn del grupo IV, donde hay elementos como el Ge y Si de capacidades teóricas mayores, pero que tienen ciertas desventajas en cuanto a sus procesos de síntesis relativamente complejos y en el caso del Ge, la rareza y toxicidad [51].

El Si es el material con mayor capacidad teórica (4200 mAh/g), sin embargo, uno de los grandes problemas es que a pocos ciclos (10 ciclos) pierde su capacidad hasta los 200 mAh/g, debido a su gran expansión volumétrica que experimenta en el proceso de inserción del Li (~400%) [51]. Por otra parte, de manera similar el ZnO experimenta cambios volumétricos de ~228 %, que se ve reflejado en una disminución en su eficiencia y capacidad

hasta ~ 400 mAh/g, sin embargo, el ZnO tiene la nobleza de poseer una amplia diversidad de procesos de síntesis, morfologías y estructuras que podrían ayudar a solucionar dichos problemas [22], [52], [53].

Para la solución de los problemas en el ZnO, diversos grupos de investigación han optado por realizar materiales compuestos (MC) de ZnO con una gran variedad de materiales carbonosos, ya sea grafitos [27], nanotubos [23] o grafeno [34], [37], [54], [55]. Al utilizar materiales carbonosos se compensan los dos problemas en el ZnO; la baja conductividad eléctrica y los cambios volumétricos del ZnO que son amortiguados por el sustrato o material carbonoso [52], [55].

1.3.2 Grafeno

El grafeno es un material cristalino, bidimensional (2D) de un solo átomo de espesor, con enlaces covalentes σ , sp^2 entre carbón y carbón, con un ángulo de unión de 120° y una longitud de $a = 0.142$ nm, resultando en una red hexagonal tipo panal, que puede ser simplificada a una celda unitaria trigonal con dos átomos por unidad, como se muestra en la Figura 1.6.

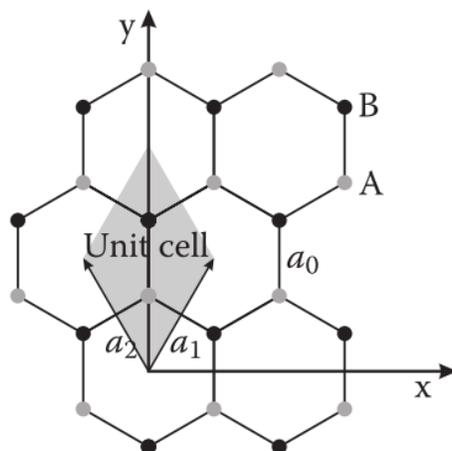


Figura 1.6 Estructura cristalina de una lámina de grafeno [56].

El grafeno puede tener a la vez otras formas alotrópicas, ya que es la estructura base de construcción de las otras formas como el grafito (3D), nanotubos (1D) y fullerenos (0D). En todas sus estructuras presenta muy buenas propiedades de conductividad térmica, eléctrica y otras propiedades como las mecánicas, ópticas y magnéticas. El movimiento de

los electrones a través de una lámina de grafeno está gobernado principalmente por la ley relativista de Dirac. Para una lámina perfecta de grafeno se estima que su conductividad alcance los $200,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, sin embargo, esta propiedad intrínseca se ve enormemente afectada por defectos que generan centros de dispersión generados principalmente por los sustratos, dopantes y dobleces.

Desde el siglo XIX el grafito oxidado ha sido producido por diferentes métodos: el método de Brodie en 1859 [57], el método de Hummers en 1958 [58], método de Hummers modificado en Julio de 2004, y en octubre del mismo año Andre Geim y Kostya Novoselov, profesores de la universidad de Manchester, Londres, lograron aislar una lámina de grafito de unos cuantos átomos de espesor, por exfoliación mecánica, de la que descubrieron las excepcionales propiedades de este material que ha atraído enormemente la atención desde entonces [59]. Sin embargo, la síntesis del grafeno sigue siendo un gran reto, ya que, para considerarse de alta pureza, hay que tener en cuenta ciertas características como la calidad, tamaño, cantidad, complejidad y control del método de síntesis. Por tal motivo, es de suma importancia conocer los diferentes métodos, grados de pureza y cualidades que se espera obtener para el grafeno [56].

En el trabajo presentado por Hirata et al. [60], obtuvieron láminas de varios nanómetros de espesor y $20 \mu\text{m}$ de anchura en promedio. En el mismo trabajo proponen varias categorías de grafeno; grafeno oxidado, grafeno reducido, grafeno funcionalizado y el grafeno en estado puro. En la Figura 1.7 se muestra un esquema representativo de las categorías de grafeno.

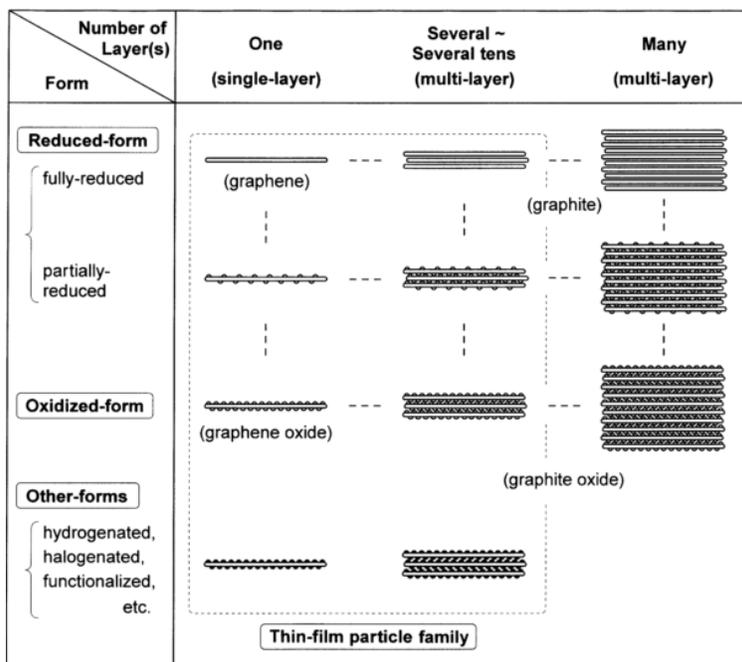


Figura 1.7 Categorías de grafeno y partículas de grafito.

I.4 Métodos de Síntesis para el ZnO

Los procesos de síntesis más utilizados para el ZnO son: la precipitación química, la síntesis por técnicas hidrotérmicas, solvotérmicas y el método de Sol-Gel. La ventaja y nobleza de dichas técnicas, es la obtención de una gran diversidad de geometrías, con procesos relativamente sencillos y con precursores muy accesibles.

I.4.1 Precipitación química a condiciones normales

La técnica para la síntesis del ZnO, parte de un precursor del Zn, normalmente una sal o compuesto inorgánico, que suele ser soluble en agua. Como agente reductor es común utilizar, ya sea, un ácido o una base que, al reaccionar en solución con la sal, formaran un precipitado o sólido insoluble que por lo general requerirá de un proceso de calcinación para la cristalización o estabilidad de la fase. Este tipo de reacciones se podría expresar en una ecuación general de la siguiente manera:



Este tipo de reacciones suele ocurrir entre compuestos iónicos donde uno de los productos es insoluble, y debido a que cada componente intercambia parejas, por lo que, suelen llamarse reacciones de doble desplazamiento.

Varios autores como Kundu et al. [22] y Liu et al. [52] obtuvieron a partir de precipitación química a condiciones normales, nanobarras y nanopartículas de ZnO, respectivamente. Estos mismos autores, sintetizaron las nanopartículas y nanobarras de manera individual, con un proceso secundario para el recubrimiento de carbón, e.g. Giri et al. [30] realizaron un procedimiento hidrotérmal para recubrir las nanopartículas, mientras que, Ramadoss et al. [34] obtuvieron un MC donde precipitaron las nanopartículas de ZnO *in-situ*, sobre láminas de grafeno.

1.4.2 Método Hidrotérmal

El método o la técnica de síntesis hidrotérmal es una de las más empleadas para la síntesis del ZnO y con el mismo principio de la técnica de precipitación química, esta técnica recibe su nombre debido a que se realiza en agua y a temperaturas arriba de los 25 °C y hasta los 430 °C aproximadamente, alcanzando presiones autógenas de más de 221 bar a 375 °C, que es el punto crítico donde no se distingue la fase líquida y gas del agua [46]. Este tipo de síntesis también se rige por la ecuación de precipitación, sumándole variables de temperatura y presión.

En diversos trabajos como el de Alver et al. [42] sintetizaron ZnO dopado con boro por el método hidrotérmal y que, posteriormente formaron un nanocompuesto con grafeno empleando la misma técnica. Yoo et al. [43] con el mismo método obtuvieron nanopartículas semiesféricas de ~25 nm. Wang et al. [61] sintetizaron ZnO en forma de flor, dopado con Mn, con el método hidrotérmal.

Por otra parte, Bøjesen et al. [38] realizaron un estudio *in-situ* del crecimiento de nanopartículas de ZnO por la síntesis hidrotérmal. En dicho trabajo concluyen que la temperatura es uno de los factores que más influye en las características de tamaño y forma del cristal, esto, sin olvidar los demás factores como el tiempo.

1.4.3 Método Solvotermal

El método de síntesis solvotermal es una variante del hidrotermal, ya que, en esta técnica se emplean solventes diferentes al agua, pero con los mismos principios de la síntesis hidrotermal y regida por la ecuación de precipitación. Dichos solventes pueden ser alcoholes, ácidos, bases o mezclas, ya que con esto, se busca una mayor disolución o cambios en las presiones que se generan en la síntesis [46].

Con la técnica de síntesis solvotermal autores como Wi et al. [21] y Wang et al. [44] han obtenido aglomerados de nanopartículas de forma esférica y tipo láminas porosas respectivamente. En el caso de Wang et al. [44] el proceso de síntesis lo llevaron a cabo a temperatura ambiente alcanzando espesores de hasta 10 nm en las láminas.

1.4.4 Método de Sol-Gel

La técnica de síntesis *Sol-Gel*, consiste en una síntesis química en la que a partir de una solución coloidal o “sol” gradualmente se forman pequeños precipitados de una fase sólida dentro de una red continua denominada “Gel”. La peculiaridad de la técnica, es el tamaño nanométrico de las partículas que se pueden obtener, como lo muestran en su trabajo Spanhel et al. [35], que obtuvieron nanopartículas de ZnO de tamaños coloidales de entre 3 y 6 nm, mientras que, Hjiri et al. [36] obtuvieron tamaños de entre 20 y 40 nm para el ZnO y de hasta 3 nm para el ZnO dopado con Al. Li et al. [37] utilizaron la técnica para obtener *in-situ* un nanocompuesto de nanopartículas depositadas en láminas de grafeno, cuyo tamaño de partícula reportado fue de una media de ~9 nm.

1.5 Métodos de Síntesis de Grafeno

A la fecha se han desarrollado diversos métodos de síntesis para el grafeno; una de ellas es obtener las láminas de un cristal ya existente de grafito a lo que se le conoce como métodos de exfoliación y, en la segunda, las láminas de grafeno pueden ser crecidas directamente sobre un sustrato, estos métodos son de los más utilizados [56].

1.5.1 Exfoliación

Los métodos de exfoliación pueden clasificarse en dos: el método de exfoliación micromecánica y los métodos químicos, estos últimos pueden ser por dispersión u oxidación. De acuerdo a lo reportado por Novoselov et al. [59] utilizaron la técnica de exfoliación micromecánica, obteniendo láminas de grafeno de hasta una sola capa, sin embargo, dicha técnica es relativamente compleja y el rendimiento o cantidad de láminas es muy bajo.

El método por dispersión permite obtener una mayor cantidad de grafeno y de mayor calidad que la exfoliación micromecánica. Por otro lado, la síntesis de grafeno por oxidación, es similar al de dispersión ya que también es en fase líquida, pero el grafeno que se obtiene, es de una calidad menor y esto se debe a que el grafeno oxidado (GO) presenta una gran cantidad de defectos y oxígeno en los bordes comparado al *pristine* [56], [62]. Para mejorar la calidad del GO puede someterse a procesos de reducción y mejorar la calidad de las láminas de grafeno, obteniendo lo que se le conoce en literatura como grafeno oxidado reducido (rGO) [56].

El método de Hummers y Offeman [58] reportado desde 1958, es un método para obtener a grandes cantidades lo que llamaron grafito oxidado. En 2004 Hirata et al. [60] modificaron dicho método obteniendo láminas más delgadas y de mejor calidad. Al ser reducido el GO, ya sea por tratamientos térmicos o medios químicos, se puede disminuir las cantidades de oxígeno o eliminarlo completamente bajo ciertas condiciones. Al eliminar el oxígeno de las láminas de grafeno, aumentan considerablemente su conductividad eléctrica, ya que los enlaces sp^3 disminuyen a la vez que aumentan los enlaces sp^2 que son los que atribuyen las excelentes propiedades al grafeno.

El GO tiene defectos asociados a enlaces con oxígeno, en los bordes como dentro del plano, formando diferentes grupos funcionales; como carboxilos (O–C=O), carbonilos (C=O), hidroxilos (-OH) y grupos epoxi (-O-), en la Figura 1.7 se muestra un esquema representativo de la estructura de una lámina de GO, este modelo fue propuesto por Santos et al. [63]. Además, este método permitió la producción de grafeno a mayores cantidades y la posibilidad de ser utilizado industrialmente en distintos productos de carbono, siendo uno de estos las BIL [60], [64].

El método de Hummers modificado es actualmente uno de los más utilizados para la obtención de grafeno, por la cantidad suficiente y la relativa facilidad del proceso que una vez que el GO es reducido, sus propiedades se ven muy favorecidas, por lo que diversos grupos de trabajo han apuntado sus investigaciones utilizando dicha técnica, para obtener grafeno con aplicaciones para el ánodo de BIL [65]–[67].

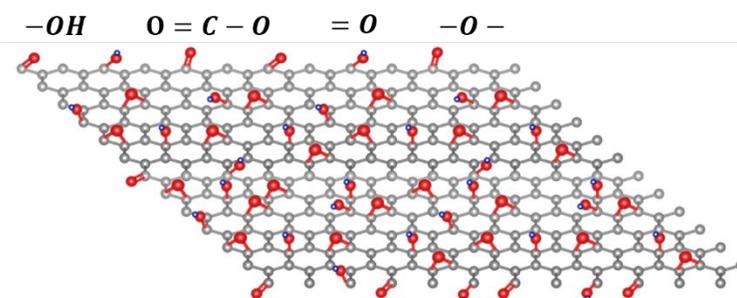


Figura 1.7 Estructura y grupos funcionales en el GO.

El método de Hummers modificado para la síntesis de grafeno, consiste en exponer las partículas de grafito a tiempos prolongados de oxidación, combinado a procesos de lavado y purificación. El proceso de Hirata et al. [60] se describe de la siguiente manera: 10 g de grafito natural (99.97 % de pureza y 24 μm de diámetro de partícula) y 7.5 g de NaNO_3 (99 %, pureza) fueron agregados a un matraz. Después se agregaron 621 g de H_2SO_4 (96 %) y se mantuvo en agitación mientras era enfriado en un baño de agua con hielo. Después se agregaron 45 g de KMnO_4 (99 %, pureza) que fueron agregados gradualmente durante 1 h. El enfriamiento se alcanzó después de 2 h y la mezcla permaneció durante 5 días bajo agitación constante a 20 °C para obtener un líquido altamente viscoso. El proceso de limpieza y purificación lo realizaron de la siguiente manera; al líquido obtenido se le agregó 1 L de solución con 5 % de H_2SO_4 durante 1 h, mientras se mantenía en agitación y la mezcla obtenida al final se agitó durante 2 h más. Después se agregaron 30 g de H_2O_2 (solución al 30 % en peso) y se mantuvo en agitación durante 2 h, y finalmente separado por centrifugación. Este proceso fue repetido durante 15 veces, para la remoción de los iones originados en el proceso de oxidación.

El proceso de síntesis utilizado por Vargas et al. [68] tiene modificaciones como el cambio en el uso de NaNO_3 por HNO_3 y algunas modificaciones en metodología de síntesis

y limpieza. El proceso que utilizaron fue el siguiente; 2 g de grafito en polvo fue agregado a una solución acuosa con 120 mL de H_2SO_4 y 80 mL de HNO_3 en un baño de agua con hielo. Entonces, 10 g de KMnO_4 fue agregada lentamente y permaneció en reacción 2 h, durante la cual la temperatura se mantuvo alrededor de 35 °C. La suspensión café oscuro obtenida fue diluida con 400 mL de agua desionizada y se vuelve amarillo oscuro, para luego agregar 8.6 mL de H_2O_2 (35 %). Un gel café oscuro fue obtenido, después de lavar con 100 mL de una solución al 10 % de HCl y pH neutral obtenido después de varios ciclos de lavado y centrifugación. El GO finalmente fue obtenido por secado en vacío a 80 °C.

Por otra parte, Wan et al. [69] sintetizaron grafeno usando el método de Hummers modificado aplicando el siguiente proceso; 1 g de grafito natural fue colocado en mezcla con una solución concentrada de H_2SO_4 (98 %, 92 mL) y HNO_3 concentrado (65 %, 24 mL) mientras se agita en un baño de agua con hielo, como medida de seguridad y mantener la temperatura a menos de 10 °C. Entonces 6 g de KMnO_4 fue agregado a la solución de manera gradual a manera de que la temperatura de la solución no rebasara los 20 °C, después la solución se dejó durante 2 h en el baño de agua con hielo. Después se utilizó un controlador de temperatura por flujo de agua, para mantener la temperatura a 35 °C durante 30 min. Posteriormente, la temperatura se mantuvo a 85 °C durante 30 min. Luego 100 mL de agua desionizada se agregó lentamente a la solución y la temperatura se mantuvo nuevamente a 85 °C por 30 min, hasta obtener un producto color amarillo brillante. Después de enfriar a temperatura ambiente y diluir con 10 mL de H_2O_2 al 30 %. La solución fue centrifugada, lavada con 1 L de agua desionizada y una solución de HCl 1:10 (1 L) para remover los iones metálicos remanentes, y finalmente secar a 50 °C y vacío durante 12 h.

De los tres procesos descritos anteriormente, del método de Hummers modificado, difieren en varios aspectos del proceso como el cambio del NaNO_3 por HNO_3 y el aumento de la temperatura para reducir el tiempo de oxidación, así como la optimización del proceso de limpieza y obtención del GO. De acuerdo a los resultados obtenidos en lo reportado por Wan et al. [69] obtuvieron GO de 5 láminas de espesor, con resultados muy prometedores en las pruebas electroquímicas que realizaron.

1.5.2 Crecimiento en substratos

Esta es una manera totalmente diferente a los métodos anteriores ya que las láminas de grafeno pueden hacerse crecer directamente sobre una superficie. Y el tamaño de las láminas no depende directamente del tamaño de un cristal de grafito, como en los métodos de exfoliación. El crecimiento puede ocurrir de dos maneras; ya sea que el carbón exista en la superficie del substrato, o que sea agregado por deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés). Un ejemplo de estos métodos, es el grafeno obtenido simplemente por el calentamiento y enfriamiento de un cristal de carburo de silicio, bajo condiciones adecuadas logrando obtener láminas de hasta una sola capa [56].

El método de deposición química de vapor es quizás hasta ahora una de las técnicas más prometedoras y relativamente de bajo costo, para obtener grafeno de buena calidad. A grandes rasgos, la técnica consiste en la deposición de una película sólida sobre un substrato, donde las especies químicas del material depositado provienen de especies en fase vapor y se depositan a través de reacciones químicas. En un proceso de CVD ideal, la cinética de transporte de los gases suele ser complicada y compleja, ya que fenómenos de convección y difusión ocurren en diferentes regiones de un reactor, en la Figura 1.8 se muestra un esquema del proceso de CVD [70].

El proceso para obtener grafeno por CVD, se puede dividir a su vez en dos etapas: la primera es la pirolisis del precursor del carbón y la segunda la formación de la estructura del grafeno. En una síntesis ideal para obtener grafeno, se necesitarían temperaturas de hasta 2500 °C para vencer la barrera de energía que permite la reacción sobre la superficie del substrato, por tal motivo se utilizan catalizadores, que en su mayoría son metales elementales, que contribuyen con la pirolisis de los precursores del carbono.

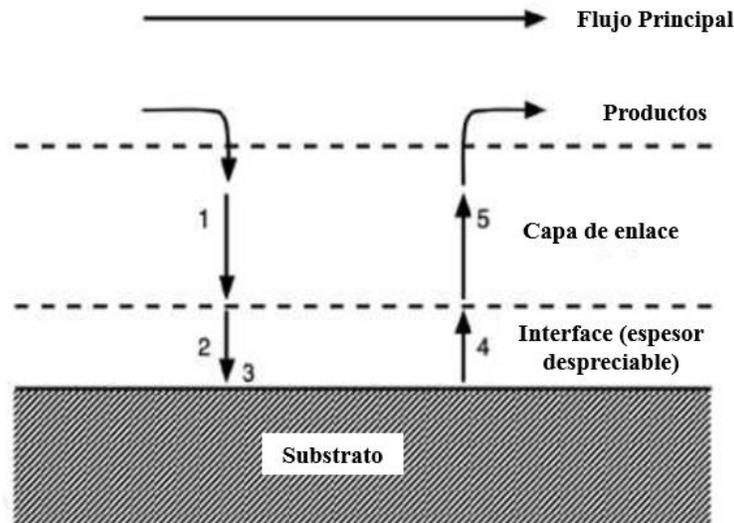


Figura 1.8 Proceso de CVD. 1. Los reactantes fluyen a través de la capa de enlace. 2. Los reactantes son adsorbidos sobre la superficie del sustrato. 3. Reacciones químicas ocurren sobre la superficie. 4. Los subproductos de la reacción son desorbidos de la superficie. 5. Los subproductos son difundidos a través de la capa de enlace [70].

Uno de los sustratos más utilizados es el $Ni_{(111)}$ ya que tiene una estructura muy similar a la del grafeno, con un desajuste en los parámetros de red de 1.3 % [56], [70]. El proceso de CVD como ya se describió anteriormente, es un proceso relativamente complejo por los equipos necesarios para llevar a cabo la síntesis, pero que permite obtener grafeno de mayor calidad a bajo costo, con tamaños mayores y formas más complejas que los procesos de exfoliación de grafito [56], [62], [71], [72].

El equipo de Kim et al. [71] fueron de los primeros en reportar la obtención de grafeno por el método CVD sobre un sustrato de Ni, comprobando que las monocapas que obtuvieron eran de mucha mejor calidad que las de exfoliación. Desde entonces diversos autores han continuado las investigaciones para mejorar la técnica, ya sea disminuyendo la temperatura de síntesis como lo reportado por Jang et al. [73], que obtuvieron grafeno a temperaturas de entre 100 a 300 °C depositadas sobre láminas de cobre, utilizando benceno. Otros autores como Sagar et al. [62], han sintetizado estructuras altamente porosas a base de láminas interconectadas de grafeno y que han propuesto como ánodo en BIL.

I.6 Materiales compuestos de ZnO-grafeno

Actualmente los MC de ZnO con materiales a base de carbón, son muy diversos y con variaciones en la morfología, para ambos componentes. De las diferentes fases del ZnO la Zincita (fase tipo Würtzita) es la estructura más estable a condiciones ambientales, por tal motivo es la fase que se utiliza mayormente en MC para BIL, con una amplia variedad de morfologías, mientras que, para el grafeno normalmente presenta diferentes características y propiedades de acuerdo a su método de síntesis [27], [74].

Un MC de ZnO-grafeno, da la posibilidad de tener una gran cantidad de estructuras de ensamble, sin embargo, estas bien pueden reducirse en seis, que son las más utilizadas en este tipo de MC para BIL. En la Figura 1.9 se muestra un esquema de las seis estructuras de ensamble más comunes para grafeno y nanopartículas que son: a) anclado b) envuelto c) encapsulado d) tipo sándwich e) laminar y f) mezcla [15], [72]. Al observar los esquemas de un MC, el grafeno por el hecho de tener una forma bidimensional funciona como soporte de las nanopartículas cuya morfología tridimensional puede variar en diferentes tamaños, formas y cristalinidad.

En años recientes se han realizado una gran cantidad de investigaciones con relación a la morfología del ZnO, ya que la mayoría de estos trabajos buscan aumentar el área, modificando la morfología y así aumentar las propiedades electroquímicas, para su aplicación en BIL [19].

Son pocas las investigaciones que se han realizado en cuanto al control del tamaño de cristalita en las partículas del ZnO, con la finalidad de incrementar la capacidad, ya que como se dijo anteriormente, las investigaciones están dirigidas en el aumento del área, morfología y tamaño de las partículas. Recientemente Mei et al. [20] publicaron un trabajo en el que analizaban el grado de cristalinidad y los patrones estructurales del ZnO como ánodo en BIL. En dicho trabajo, utilizaron la síntesis hidrotermal donde modificaron concentraciones, para obtener diferentes morfologías y posteriormente realizaron tratamientos a diferentes temperaturas, esto para controlar el grado de cristalinidad. Finalmente, Mei et al. concluyeron que la morfología era una parte importante en la capacidad, ya que ciertas morfologías presentan mayor cantidad de espacios internos, que ayudan a compensar los cambios

volumétricos, sin embargo, las muestras cuya cristalinidad fue controlada, presentaron una capacidad específica de 1328.2 mAh/g en el primer ciclo y 662.8 mAh/g a los 50 ciclos. En dicho trabajo cabe mencionar que las partículas que obtuvieron son del orden micrométrico, contrario a lo que se reporta generalmente con materiales nanométricos, como Li et al. [18] que dispersaron nanopartículas de ZnO en grafeno, obteniendo una capacidad inicial de 1652 mAh/g, pero la capacidad de retención decayó a los 318 mAh/g.

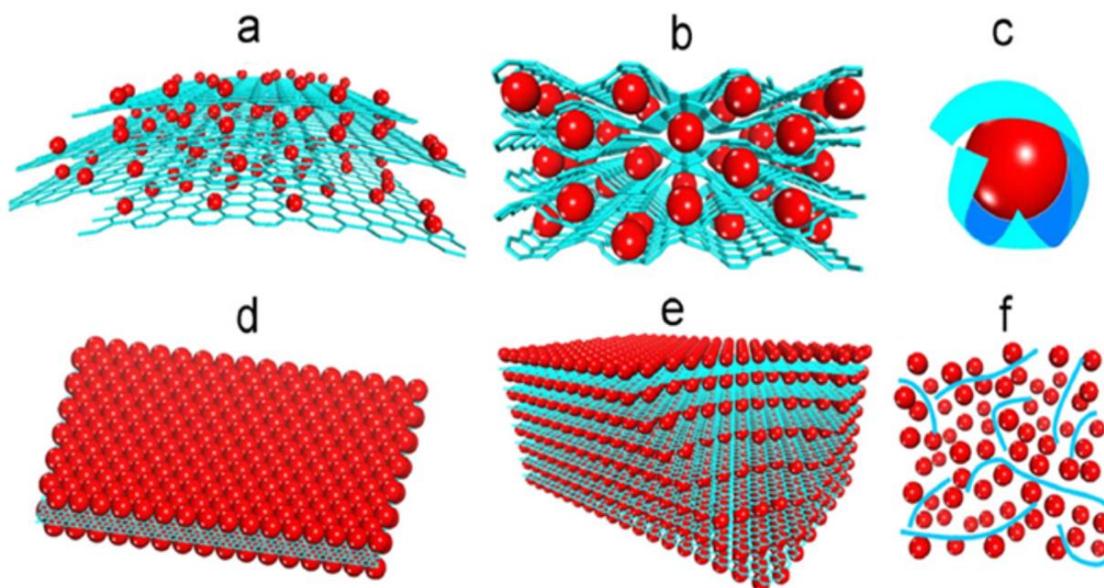


Figura 1.9 Esquema de los diferentes modelos para un MC de un OM-grafeno. a) anclado b) envuelto c) encapsulado d) tipo sándwich e) laminar f) mezcla [15].

En la tabla 1.2 se muestran los datos comparativos de la literatura, de la capacidad reversible y número de ciclos, de las diferentes morfologías del ZnO como ánodo en BIL. De la misma tabla 1.2, se puede observar que, de las distintas morfologías para el ZnO la geometría de barras se distingue sobre las otras, ya que presentan una capacidad reversible mayor, lo que sugiere una mayor estabilidad en los procesos de inserción y deserción de los iones Li. En la misma tabla 1.2 se puede ver que algunos valores de capacidad reversible alcanzan hasta los 811 mAh/g cuyas partículas de ZnO tienen geometría de microbarras, racimo o tipo flor. Cabe decir que los valores más altos de capacidad reversible tienen en común tamaños micrométricos, con diversas morfologías, lo que sugiere que un tamaño nanométrico no asegura una capacidad mayor, esto de acuerdo con los datos de la literatura.

Tabla 1.2 Comparativa de valores en la capacidad electroquímica del ZnO como ánodo en BIL.

Morfología	Capacidad reversible (mAh/g)	Número de ciclos	Referencia
Nanopartículas	318	100	[18]
Nanopartículas	318	100	[75]
Nanobarras	310	40	[22]
Microbarras	663	50	[20]
Microbarras	811	80	[76]
Nanoláminas	400	100	[27]
Nanoláminas	421	100	[44]
Esferas	109	100	[77]
Tipo flor	662	50	[20]
Racimo	800	50	[78]
Micropartículas distribuidas radialmente	320	100	[19]

Los MC de ZnO-grafeno prometen mejores resultados debido a las buenas propiedades del grafeno, ya descritas. En la Tabla 2.1 se pueden observar resultados de algunos MC de ZnO con carbón, carbón poroso, grafito y grafeno, de los cuales, destaca el grafeno reducido dopado con nitrógeno, cuya capacidad reversible es relativamente alta con relación al resto.

El grafeno que se utiliza en la mayoría de los MC es obtenido por exfoliación química, llamado GO, cuya principal ventaja con el grafeno tipo *pristine* se centra en el proceso de síntesis, ya que puede ser obtenido a grandes cantidades y de calidad suficiente, mediante el método de Hummers modificado, para ser utilizado en MC en un gran número de aplicaciones, como en las BIL [6], [56]. La elevada área y las propiedades de conductividad del grafeno son las principales propiedades que llaman la atención de este material para ser utilizado como ánodo en BIL. La primera evidencia reportada de almacenaje de Li a gran escala fue de 500 mAh/g para el primer ciclo y 300 mAh/g apenas a los 20 ciclos, en la actualidad se han reportado valores de hasta 3000 mAh/g para el primer ciclo y decrementos hasta valores de 200 mAh/g después de pocos ciclos [68]. En la Tabla 2.2 se muestran algunos datos de las propiedades reportadas del GO por diferentes métodos de reducción. Cabe mencionar que el GO de los datos de la Tabla 2.2 fue obtenido por el método de Hummers modificado.

Al analizar los datos de la Tabla 1.3, se nota que la eficiencia o pérdida de capacidad en el grafeno, es muy grande debido a la formación de la SEI (por sus siglas en inglés). En la tabla se presentan solo dos métodos de reducción; química y térmica, siendo esta última la más utilizada y de acuerdo con los datos enlistados en la Tabla 1.3, es posible lograr valores de capacidad reversible de hasta 1354 mAh/g con la reducción térmica en atmósfera de nitrógeno.

Los MC de ZnO-grafeno que recientemente se investigan, y que utilizan GO como soporte suele ser reducido y posteriormente las nanopartículas de ZnO son crecidas *in-situ* sobre las láminas. En la Tabla 1.4 se muestran algunos valores relevantes de MC de ZnO-grafeno cuando es usado como ánodo en BIL, donde los valores de capacidad reversible están por arriba de la del grafito comercial y por abajo del 50 % de la capacidad teórica (987.87 mAh/g) del ZnO de acuerdo con la Ec. (1.6).

Tabla 1.3 Datos relevantes de valores de capacidad electroquímica del GO en BIL.

Método Exfoliación y reducción térmica	Capacidad inicial (mAh/g)	Capacidad reversible (mAh/g)	Número de ciclos	Ref.
1050 °C/N ₂	2000	1200	5	[68]
800 °C/N ₂	3250	1354	50	[79]
600 °C/N ₂	1544	600	-	[68]
1050 °C/Ar	2035	848	40	[6]
600 °C/Ar	1500	500	-	[68]
300 °C/Ar	2100	600	100	[68]
300 °C/Ar	2137	478	100	[69]
110 °C/Ar	--	742	80	[80]
700 °C	--	673	30	[81]
Radiación solar	1480	500	60	[82]
Reducción química				
N ₂ H ₄	945	460	100	[68]
N ₂ H ₄ en autoclave (surfactante DODA-Br)	3000	1100	50	[68]

Tabla 1.4 Valores de la capacidad electroquímica en MC de ZnO-grafeno para BIL.

MC	Capacidad reversible (mAh/g)	Número de ciclos	Referencias
ZnO/GO	516	100	[37]
ZnO/GO	360	200	[83]
ZnO/GO	550	100	[84]
ZnO/GO	560	100	[85]
ZnO/GO	300	50	[86]
ZnO/GO	749	100	[87]
ZnO/GO	550	100	[88]
Cu/ZnO/GO	630	100	[89]
ZnO/GN	1100	100	[55]
ZnO/NSG	720	100	[75]
ZnO/CN	1047	100	[90]
ZnO/CN	1177	100	[91]
ZnO/C	520	100	[92]
AZO/GO	391	100	[54]

GO=Grafeno oxidado; GN= Grafeno oxidado nitrurado; NSG= grafeno nitrurado-sulfurado; CN=carbón nitrurado; AZO=ZnO dopado con Al.

En los valores de la Tabla 1.4, se observa una característica importante de los resultados más altos en capacidad, reportados en literatura. Tres autores lograron capacidades por arriba de los 1000 mAh/g cuyo soporte de carbón o grafeno, esta reducido y/o dopado con nitrógeno.

Los problemas de eficiencia que en la actualidad se presentan en los materiales para los ánodos de baterías de iones Li, se debe principalmente a la pulverización y fragmentación de dichos materiales, causados por los cambios volumétricos y problemas de estabilidad durante los ciclos de carga/descarga. Por otro lado, uno de los factores que aún quedan inconclusos para este tipo de MC, es la interacción superficial entre el grafeno y el OM que durante los ciclos de carga y descarga se ve afectada por reacciones parasito que impiden la estabilidad y difusión de cargas entre ambos materiales [15], [72].

I.7 Proceso de síntesis por Autoensamble

Existen una gran cantidad de métodos de síntesis para obtener un material compuesto de ZnO-rGO, sin embargo, en la literatura destaca el proceso *in situ* para obtener las partículas de ZnO sobre las láminas del rGO. Por otro lado, el rGO se obtiene por una gran cantidad de métodos como ya se mencionó en los subcapítulos anteriores. En estos, destaca el método de Hummers modificado y la reducción térmica, lo que se corrobora en la tabla 1.2, 1.3 y 1.4.

El proceso de autoensamble es un concepto relativamente complejo de describir, ya que, es un fenómeno en el que se ven involucrados sistemas desde el nivel atómico hasta niveles micrométricos, sin embargo, este concepto está dirigido a procesos a escalas moleculares. El concepto de ensamble por lo general es utilizado en la industria, que hace referencia a la unión de varios elementos, refiriéndose específicamente a piezas o partes, de manera que ajusten entre sí, para formar un objeto de mayor complejidad. De manera similar, pero con otro contexto, el autoensamble, hace referencia al ensamble de átomos/moléculas que bajo ciertas condiciones y de manera espontánea se ordenan en elementos más complejos; ya sean cristales y/o moléculas por mencionar algunos [93].

Los conceptos mencionados sobre el autoensamble, tienen relación con una gran cantidad de áreas de la investigación y son conceptos relativamente nuevos, sin embargo, el proceso de autoensamble es muy común en la naturaleza y principalmente en sistemas orgánico-biológicos; sedas, colágeno, proteínas, DNA y virus. En años recientes, la ciencia y la tecnología han permitido el desarrollo de materiales a diferentes escalas a través del entendimiento del proceso de autoensamble [94].

El proceso de autoensamble se puede conceptualizar a la disciplina de síntesis de materiales, como un proceso autónomo de organización de componentes (átomos, iones, moléculas, radicales) en patrones o estructuras, sin la intervención humana. Whitesides y Grzybowski [95] propusieron que hay dos tipos principales de autoensamble: estático y dinámico. El autoensamble estático (S) involucra sistemas que están en equilibrio local y general y no disipan energía. Cabe mencionar que, este proceso es el más utilizado e investigado, ya que es relativamente más simple. Por otro lado, el proceso de autoensamble dinámico (D) las interacciones responsables para la formación de estructuras o patrones entre los componentes únicamente ocurre si el sistema disipa energía. Los patrones formados por

la competencia entre la reacción y la difusión en las reacciones químicas oscilantes son algunos ejemplos; donde las células biológicas son uno de los sistemas de mayor complejidad. Y el estudio de los sistemas dinámicos, es aún muy escaso. En la figura 10 se muestra un ejemplo de autoensamble. Las moléculas tienen cabezas polarizadas, mientras que sus colas, no tienen carga. Al estar rodeadas de agua, estas moléculas automáticamente se autoensamblan para formar micelas debido a las fuerzas de Van der Waals entre las cabezas polarizadas de las moléculas.

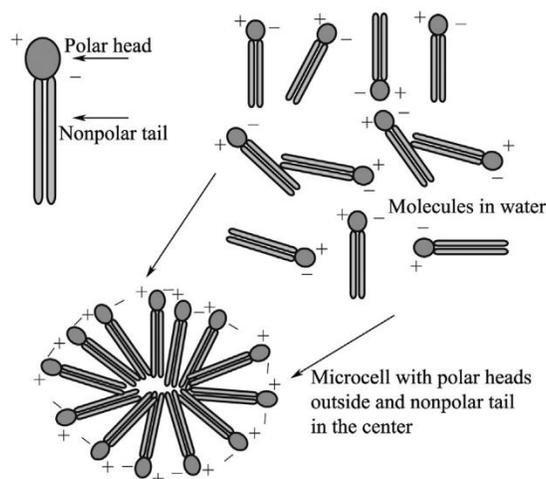


Figura 1.10 Esquemización del autoensamble de moléculas polares.

En la mayoría de las investigaciones del compuesto de ZnO y rGO, son sintetizados a través del crecimiento *in situ* de los cristales de ZnO sobre las láminas de rGO, ya sea, a condiciones normales de temperatura y presión o a condiciones controladas de altas temperaturas y presiones. Normalmente, es utilizada la técnica hidrotérmica, descrita en el capítulo 1.4.2. Después de este proceso suele obtenerse directamente el compuesto, es decir, las fases esperadas y las características de morfología y tamaño de partícula ya definidos.

Por otro lado, los materiales compuestos de ZnO y rGO propuestos en este trabajo, se van a sintetizar partiendo de la unión del ϵ -Zn(OH)₂ con el GO como fases precursoras. Posteriormente, un tratamiento térmico para reducir ambos componentes de manera simultánea. Durante este proceso ocurre la transformación en estado sólido del ϵ -Zn(OH)₂ a ZnO y es aquí donde se da el proceso de autoensamble para obtener el compuesto.

I.8 Planteamiento del Problema

Actualmente, existe una gran cantidad de tecnologías para la generación de energía renovable y sustentable, siendo solo algunas de ellas; la solar, eólica, hidráulica...etc. A lo largo del tiempo dichos sistemas de generación de energía han alcanzado eficiencias que los hacen viables y es por ello por lo que cada día tiene más relevancia su comercialización. No obstante, uno de los principales problemas de los sistemas de generación de energía, además de las problemáticas que por sí mismas presentan, es el almacenamiento, pues la mayoría de estos sistemas dependen de ellos, como un sistema conjunto.

Las baterías son un sistema de almacenamiento químico y hasta hoy en día se posicionan como la mejor tecnología, principalmente las baterías de iones litio (BIL). Contrario a los sistemas de generación, las tecnologías de almacenamiento se han desarrollado con mucha lentitud, tomando inclusive siglos para una innovación relevante.

Una batería de iones litio, se conforma de celdas electrolíticas, que bien se sabe, tiene tres componentes principales; ánodo y cátodo como los electrodos y entre ellos el electrolito. Las investigaciones se enfocan principalmente en dichos componentes y aunado a ellos las innovaciones y desarrollo. De los tres componentes, el electrodo negativo es el que más se ha investigado, pues es en este donde se almacenan los iones litio y, por lo tanto, es el ánodo el que define la capacidad de una batería de iones litio.

Una gran diversidad de materiales son los que se han investigado como candidatos para el ánodo y uno de ellos es el grafeno. El grafeno, es un material que en años recientes ha atraído mucho la atención por sus propiedades excepcionales y su potencial aplicación en muchas áreas, siendo una de ellas en BIL, donde se utiliza en el electrodo negativo, como prospecto a sustituir al grafito que hasta la actualidad se utiliza y tiene una capacidad teórica que se limita a 376 mAhg^{-1} . Sin embargo, se ha visto que no puede ser utilizado de manera pura, debido a que después de la primera descarga presenta grandes problemas de reversibilidad, por lo que es común que sea utilizado con otros materiales para conformar un compuesto, generalmente con óxidos metálicos como es el caso del ZnO, material de interés por su capacidad teórica de 987 mAhg^{-1} .

El presente trabajo se enfoca a la síntesis de un material compuesto de óxido de zinc y grafeno oxidado reducido (ZnO-rGO) como material de almacenamiento en baterías de iones

litio. Sin embargo, es importante mencionar la problemática relacionada con los componentes y con la conformación y síntesis del material compuesto. Se sabe que el ZnO al ser utilizado como ánodo en BIL, tiene dos desventajas; la expansión volumétrica que causa la fragmentación de las partículas y la baja conductividad eléctrica del ZnO, ya que es un material semiconductor.

Dicho lo anterior, esta tesis se enfoca en la síntesis de un compuesto de ZnO-rGO de características estructurales controladas, es decir, un material nanoestructurado, que contrarreste los problemas de expansión volumétrica, degradación y además con características fisicoquímicas que reflejen una mejor conductividad eléctrica y que estas promuevan una mayor difusión de los iones litio.

I.9 Justificación

La generación de energía eléctrica de fuentes sustentables y renovables, se vuelve cada vez más una necesidad, a causa de problemas ambientales, sociales y económicos, a los que nos ha dirigido el uso y casi total dependencia, de los combustibles fósiles y tecnologías a base de motores de combustión, que emiten grandes cantidades de CO₂ [96], [97].

Diversas investigaciones han demostrado que la aplicación de tecnologías de generación de energía renovables, contribuye directamente a la disminución de emisiones de CO₂ [96], [98]. De acuerdo con algunas investigaciones, si se pudiera capturar la radiación solar que es emitida en una hora en la tierra, se podría abastecer la demanda energética alrededor del mundo por un año [99]–[101]. Las tecnologías de almacenamiento de energía, es justamente uno de los puntos clave para la implementación de los sistemas de generación renovables y en apariencia infinitas. A diferencia de las tecnologías de generación la tecnología de almacenaje se ha desarrollado muy lentamente, por eso la necesidad de mejorar las existentes e inclusive buscar nuevas con mayor capacidad, eficiencia y menor costo que permitan su implementación [98].

Una de las alternativas y la más prometedora, son las baterías de iones de litio (BIL), que desde 1991 que fueron introducidas al mercado, se utilizan en casi la totalidad de los dispositivos electrónicos móviles de hoy en día. Las BIL almacenan la energía de manera

química, y se conforma de dos electrodos separados por un electrolito. La energía se almacena en el electrodo negativo y mediante reacciones reversibles de oxidación/reducción la energía es transportada por los iones litio, de electrodo a electrodo [5], [7].

El grafito es el material que se ha utilizado como ánodo desde las primeras baterías, con una capacidad teórica de 372 mAhg^{-1} . Desde entonces, las investigaciones se han enfocado a la búsqueda de nuevos materiales de mayor capacidad, de los que se han propuesto nuevas formas alotrópicas del carbono, metales, óxidos metálicos y materiales compuestos. El óxido de zinc y grafeno oxidado reducido (ZnO-rGO) es uno de los materiales que actualmente se han propuesto y están en investigación y cuya capacidad teórica es de 987 mAhg^{-1} . Sin embargo, de acuerdo con el planteamiento del problema, la degradación y fragmentación que afectan la capacidad y la reversibilidad, son actualmente algunos de los principales retos a superar.

I.10 Objetivos

I.10.1 Objetivo General

Obtener un material compuesto de ZnO y grafeno autoensamblado a condiciones hidrotermales, con características estructurales de tamaño de cristalita y partícula controlada que favorezcan las propiedades de conductividad eléctrica.

I.10.2 Objetivos Específicos

1. Determinar las condiciones de síntesis, para el $\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2$, como fase antecesora del ZnO.
2. Realizar la caracterización estructural del $\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2$.
3. Sintetizar GO por el método de Hummers-modificado.
4. Comprobar la calidad del GO obtenido, mediante la caracterización.
5. Determinar las condiciones hidrotermales óptimas, para la unión/anclaje de los precursores $\varepsilon\text{-Zn(OH)}_2$ y el GO.
6. Establecer la temperatura para el proceso de autoensamble del material compuesto (MC) de ZnO-rGO durante el tratamiento térmico.

7. Mediante la caracterización, determinar las características estructurales, físicas y químicas del MC, así como de los componentes.
8. Analizar la conductividad eléctrica de los MC con la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

I.11 Hipótesis

Partiendo de los precursores ϵ -Zn(OH)₂ y el GO cuya unión/anclaje se realizaría bajo condiciones hidrotermales, un tratamiento térmico posterior permitiría la reducción simultánea de los precursores para obtener el material compuesto de ZnO-rGO. Este proceso de autoensamble sería clave para el control del tamaño de la cristalita en las partículas de ZnO, a través de la transformación en estado sólido del ϵ -Zn(OH)₂ a ZnO, ya que se esperaría la fragmentación de la cristalita durante el tratamiento térmico. El control de las características estructurales y fisicoquímicas del compuesto se podrían asociar con las propiedades de conductividad eléctrica, que a la vez permitan proponerlo como material en aplicaciones de almacenamiento de energía.

CAPÍTULO II

II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La síntesis del hidróxido de zinc en fase épsilon (ϵ -Zn(OH)₂) también conocida como Wülfingita, se realizó utilizando la técnica de precipitación química bajo condiciones controladas. El grafeno oxidado (GO) se obtuvo por el método de Hummers-modificado y posteriormente, se realizó la síntesis del material compuesto (MC) de ZnO-Grafeno oxidado reducido (ZnO-rGO) modificando la cantidad de agente ligante, etilen-diamina (EDA), el pH y condiciones hidrotermales y finalmente un tratamiento térmico.

II.1 Síntesis de GO por el método de Hummers-modificado

La síntesis se basó en el método utilizado por Wan et al. [69] que sintetizaron grafeno oxidado reducido, usando el método de Hummers-modificado. En el presente trabajo, se utilizó el mismo método con modificación en la temperatura síntesis: 85, 90 y 95 °C, siendo las temperaturas cercanas a 95 °C las más reportadas [60], [68], [69], [102].

Todo el proceso de síntesis se realizó bajo agitación constante y temperatura controlada. Para la síntesis se utilizó grafito sintético (Aldrich, 600 mg) con tamaño de partícula de <20 μ m. Primero, se preparó una solución de H₂SO₄ (98 %, 55.5 mL, J.T. Baker)

y HNO₃ (65 %, 14.5 mL, J.T. Baker) y el grafito fue agregado a una temperatura menor a 10 °C (30 min). Después se agregó el KMnO₄ (3.6 g, J.T. Baker) a una temperatura por debajo de los 20 °C y 2 h de agitación. En seguida, la temperatura fue incrementada a 40 °C y en seguida 90 °C por 30 min a cada temperatura. Posteriormente, a 90 °C se agregó agua tridestilada (ATD) (60 mL) y se mantuvo otros 30 min para luego reducir hasta temperatura ambiente y agregar H₂O₂ (35 %, 6 mL) y 60 mL de ATD adicionales.

El lavado de las partículas del GO se realizó con una solución de ATD y HCl, en una relación de 10:1 respectivamente. Los lavados se realizaron por decantación y centrifugado, hasta alcanzar un pH neutro. Finalmente, la muestra que se obtuvo fue secada a 80 °C durante 3 días. En la Figura 2.1 se muestra el diagrama de flujo para la síntesis de GO por el método de Hummers-modificado, y en el mismo, se indican las temperaturas utilizadas (85, 90 y 95 °C), así como los precursores y las condiciones del proceso.

Se realizaron 3 réplicas de cada temperatura y cuya nomenclatura asignada a las muestras fue la siguiente: primero se indica el grafeno oxidado con las siglas de GO, seguido de la temperatura de síntesis (85, 90 y 95 °C) y finalmente el número de lote, como L1, L2 y L3.

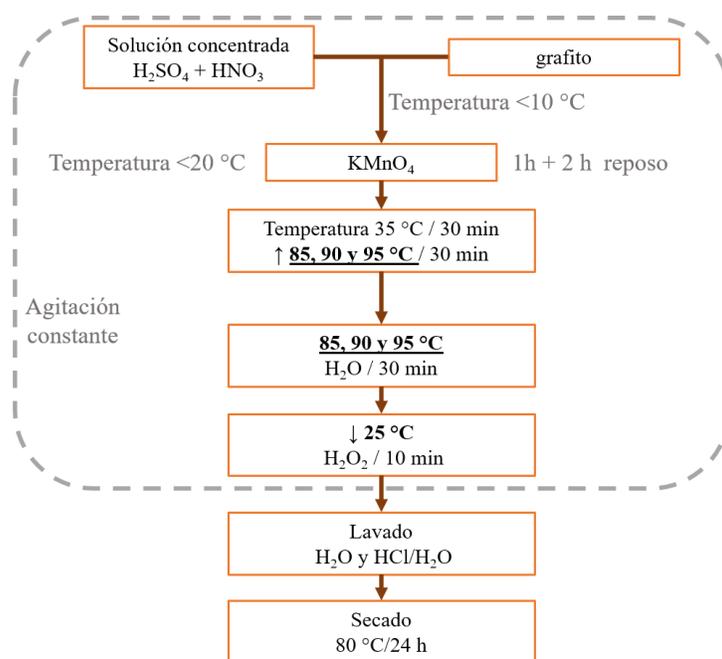


Figura 2.1 Diagrama de flujo, para la síntesis de GO por el método de Hummers-modificado.

II.2 Síntesis de ϵ -Zn(OH)₂ por la técnica de precipitación química

La síntesis del ϵ -Zn(OH)₂, se realizó mediante la técnica de precipitación química representada en el diagrama de la Figura 2.2. Primero se preparó una solución de Zn(NO₃)₃·6H₂O (0.2 M) y otra NaOH (0.2 M) en una relación 1:2 de Zn⁺² e OH⁻¹ respectivamente. La solución de Zn(NO₃)₃·6H₂O (100 mL), se agregó gradualmente (por goteo) durante 45 min a la solución de NaOH (200 mL) a 50 °C y agitación constante. Después de agregar la base, se continuó agitando durante 30 min más, para luego comenzar el lavado a diferentes tiempos de cristalización: 00, 0.5, 1.5, 2.5, 3.0 y 15 h. Finalmente las muestras fueron secadas a 50 °C durante 24 h, de las que se realizaron 3 síntesis (replicas) para cada muestra. Cabe mencionar que el pH fue monitoreado durante todo el proceso de síntesis.

El ϵ -Zn(OH)₂ es una fase metaestable, ya que desde los 100 °C se transforma a ZnO o Zincita. Tiene una estructura cristalina ortorrómbica, de grupo espacial *P212121*, con parámetros de red: $a=4.9050$ Å, $b=5.143$ Å y $c=8.473$ Å [103].

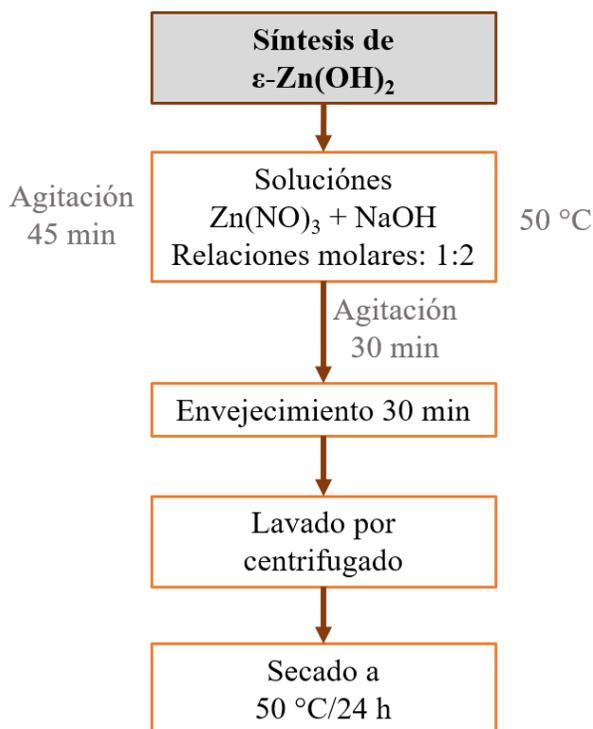
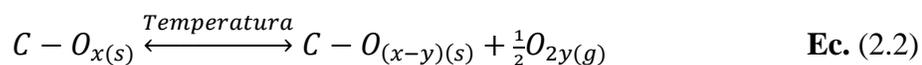
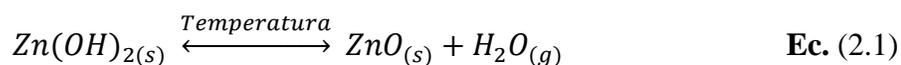


Figura 2.2 Diagrama de flujo de la síntesis de ϵ -Zn(OH)₂.

II.3 Síntesis del material compuesto (MC) de ZnO-rGO

La síntesis del MC se llevó a cabo basándose en lo reportado por Cao et al. [104] con algunas modificaciones. Primero se sintetizó ϵ -Zn(OH)₂ y el GO de características estructurales y fisicoquímicas controladas a las condiciones ya descritas. Es importante que ambos precursores mantengan las características apropiadas para realizar la síntesis del MC. Para el GO es importante controlar el número de capas, calidad y cantidad de oxígeno. Por otro lado, el ϵ -Zn(OH)₂ debe tener el tamaño de cristalita controlado, así como la morfología que asegure la exposición de los planos atómicos necesarios para la unión con las láminas de GO mediante el agente ligante, dichas características se discutirán en los siguientes capítulos.

Se espera obtener un MC de composición 3:1, 75 % de ZnO y 25 % de rGO, considerando las siguientes reacciones que suceden durante el tratamiento térmico:



en ambas reacciones hay pérdida de masa y estas se llevan a cabo simultáneamente durante el tratamiento térmico. En la reacción de la Ec. (2.1) hay una pérdida de 18.4 % en masa de H₂O, mientras que la reacción de la Ec. (2.2) el GO tiene pérdida relativa de O, cambiando su relación estequiométrica de C:O de 2:1 a 5:1 lo que equivale a una pérdida de masa del 16 % aproximadamente, masa asociada a moléculas de H₂O intercalada y algunos grupos de óxidos [105], [106]. Las reacciones descritas, permiten obtener un estimado teórico de las cantidades de los componentes, sin embargo, estos resultados pueden cambiar durante la síntesis.

La unión de los precursores es una etapa clave para lograr la formación del compuesto. Por un lado, en una primera etapa, se debe asegurar que en la superficie del ϵ -Zn(OH)₂ estén expuestos los iones de los hidroxilos (OH⁻¹) que serán los puntos de anclaje con uno de los extremos de la molécula de la etilendiamina (EDA). De la misma manera, el otro de los extremos de la molécula de EDA, se anclará a las láminas de GO, a través de los grupos radicales en la superficie de éste, como se muestra en la Figura 2.3. Una vez lograda la unión de los precursores, en una segunda etapa, estos serán sometidos a un proceso térmico

en el que ocurre la transformación en estado sólido del $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$ a ZnO, es decir, un proceso de autoensamble. También, es durante esta etapa, donde ocurre la fragmentación y anclaje de los cristales del ZnO sobre las láminas del GO como se observa en la Figura 2.3.

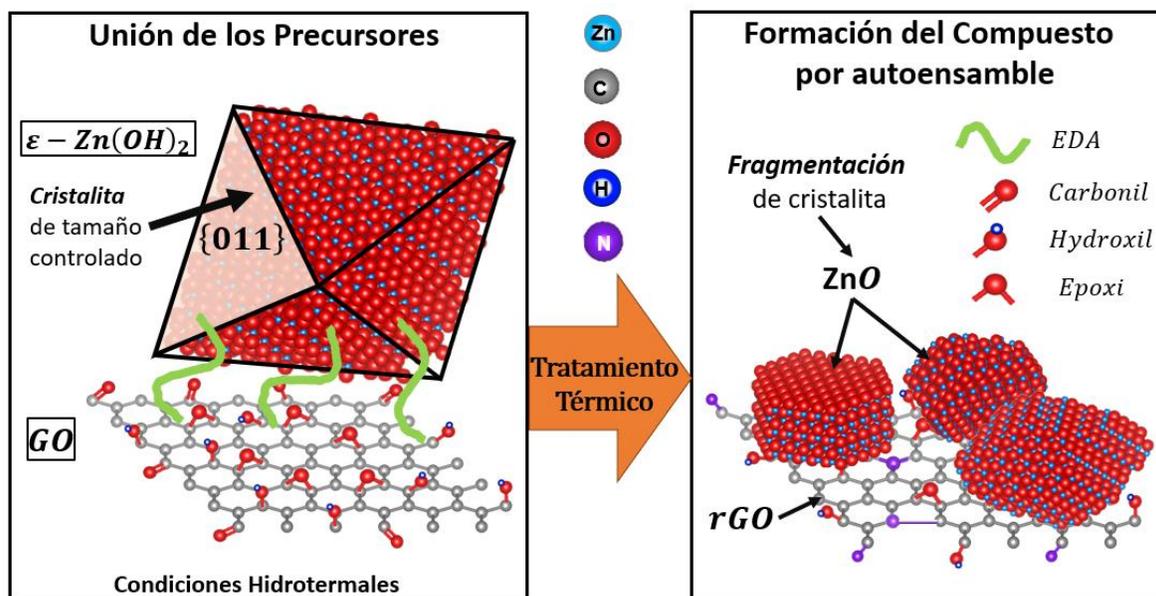


Figura 2.3 Esquema representativo de la formación del MC.

Las condiciones y variables de síntesis para el MC fueron las siguientes: i) se utilizaron diferentes cantidades de agente ligante, es decir, etilendiamina (EDA) a 1.5, 2.0 y 2.5 % en volumen, ii) se controló el pH a 12 y 10 y iii) las síntesis se realizaron a condiciones hidrotérmicas (H) y para contrastar los resultados, también se realizaron síntesis a condiciones ambientales (A).

En la Figura 2.3 se muestra el diagrama general de síntesis de los MC. Las variables son: 3 en la cantidad de EDA, 2 en pH y 2 para las condiciones de presión y temperatura (H y A), haciendo una matriz de 12 experimentos con 3 repeticiones, dando un total de 36 experimentos.

La síntesis del MC se realizó bajo agitación constante y el volumen total de la mezcla fue de 50 mL. Primero se dispersaron 196 mg de $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$ en 20 mL de ATD y después de 10 min de agitación, se adicionó la EDA en diferentes cantidades (1.5, 2.0 y 2.5 % en volumen, respecto al volumen total), enseguida se agregó el GO (52 mg) que previamente fue dispersado en ATD (20 mL a pH10 y 30 mL a pH12) durante 1 h en ultrasonido. En esta

etapa del proceso la mezcla tiene un pH de 12 y para bajar el pH a 10 se utilizó una solución de 10 mL de nitrato de amonio (NH_4NO_3) al 0.2 % en peso. Después la mezcla fue sometida a dispersión por ultrasonido durante 60 min y posteriormente dividida en dos partes iguales (25 mL).

Una de las partes, se colocó en la autoclave de teflón de 50 mL de capacidad (diseño propio) y se calentó a 150 °C durante 3 h para generar condiciones hidrotermales, es decir, presiones autógenas. En seguida, fue separada por centrifugado y secada a 60 °C durante 24 h. La otra mitad de la mezcla, después de la dispersión fue separada por centrifugado y secada a 60 °C durante 24 h, al igual que las muestras obtenidas por la ruta hidrotermal. Todas las muestras se sometieron a un tratamiento térmico en un horno tubular horizontal de cuarzo a 600 °C, con una velocidad de incremento de 20 °C. El proceso se realizó en atmósfera inerte de Ar; a un flujo de 50 mL/min durante 90 min. Finalmente, la muestra obtenida es molida en un mortero de ágata para pulverizar los MC.

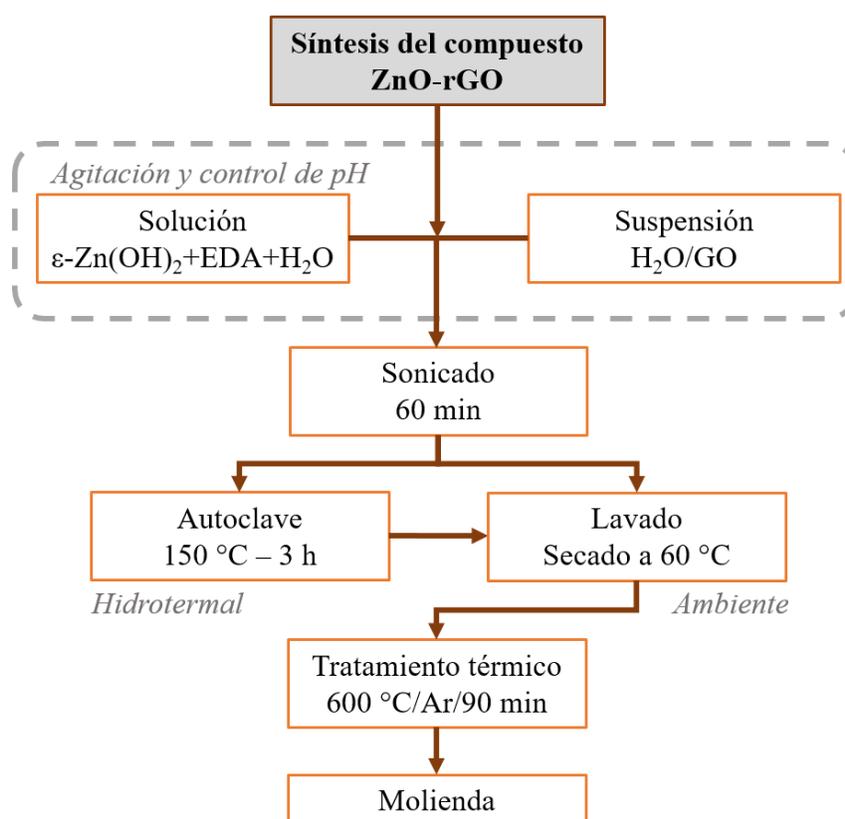


Figura 2.4 Diagrama de flujo para la síntesis de los MC.

En la Tabla 2.1 se muestra la nomenclatura asignada a cada muestra, en total se realizaron 36 experimentos y una matriz de 12. Para la nomenclatura primero se indicó “MC” referente al material compuesto de ZnO-rGO, seguido del porcentaje de EDA (1.5, 2.0 y 2.5) y luego la letra “A o H” para denotar las condiciones ambientales o hidrotermales respectivamente. Después se indica el pH con los números 10 o 12 y finalmente el número de lote (L1, L2 y L3).

Tabla 2.1 Variables de la síntesis y claves asignadas a las muestras del material compuesto (MC).

Compuesto ZnO-rGO	EDA (% vol)	Condiciones de síntesis	pH	Claves	Lotes			
					L1	L2	L3	
Material Compuesto (MC)	1.5	Ambiente	12	MC1.5A12	1	2	3	
			10	MC1.5A10	1	2	3	
		Hidrotermal	12	MC1.5H12	1	2	3	
			10	MC1.5H10	1	2	3	
		2.0	Ambiente	12	MC2.0A12	1	2	3
				10	MC2.0A10	1	2	3
	Hidrotermal	12	MC2.0H12	1	2	3		
		10	MC2.0H10	1	2	3		
	2.5	Ambiente	12	MC2.5A12	1	2	3	
			10	MC2.5A10	1	2	3	
		Hidrotermal	12	MC2.5H12	1	2	3	
			10	MC2.5H10	1	2	3	

II.4 Caracterización

Las muestras se caracterizaron con las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (MEB) y microscopía electrónica de barrido y transmisión (STEM, *scannin-transmission electron microscopy*), microespectroscopia Raman y análisis térmico gravimétrico y diferencial (TGA/DTA). Las muestras analizadas en DRX se analizaron en un equipo D8Advance, Bruker, en un rango de 10° a 50° de 2θ, un paso de 0.01 °/s y radiación Cu K_{α1}=1.5418 Å. Los patrones de difracción obtenidos, se analizaron por refinamiento Rietveld con el programa de uso libre MAUD [107], para obtener la cuantificación de fases y tamaño de cristalita para el ZnO.

Para el análisis de microespectroscopia Raman se utilizó un equipo Horiba Olympus BX41 y se midió en un rango de 50 a 3500 cm^{-1} , se utilizó un lente de 100 X y un láser de excitación de 532 nm de longitud de onda (verde). Las muestras analizadas por MEB se analizaron en un equipo TESCAN-VEGA 3 con las técnicas de electrones secundarios (SE) y para el análisis elemental con la técnica de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) se utilizó un detector de rayos X, Bruker Nano (XFlash Detector 410M). Adicionalmente, para el análisis morfológico de los MC se utilizó un equipo HITACHI SU900. Por otro lado, para el análisis TGA/DTA se utilizó un equipo TA *instruments* SDTQ600, en un rango de temperatura de 50 °C a 900 °C y a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en aire.

El área se determinó por la técnica de adsorción/desorción de N_2 a 77 K, en un equipo Quantachrome instruments, autosorb iQ and ASiQwin. Finalmente, la caracterización por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se realizó en un equipo BioLogic SP-150 a un barrido de potencial de -0.2 V a 1 V en un rango de frecuencias de 100 KHz a 100 mHz con un electrodo de Ag/AgCl/KCl(Std'd) como referencia.

CAPÍTULO III

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.1 Difracción de rayos X

Todos los materiales utilizados para la síntesis de los compuestos fueron analizados por DRX a las condiciones descritas anteriormente. Se midió el grafito, el GO y el rGO. Este último fue reducido mediante un tratamiento térmico a 600 °C en un flujo de Ar (50 mL/min). Estas condiciones son las mismas a las que se obtendrán los materiales compuestos, con el objeto de comparar los cambios estructurales con la técnica de DRX.

III.1.1 Grafito, GO y rGO

El patrón de difracción del GO se muestran en la Figura 3.1 y también se analizó el grafito y el rGO, ambos como referencia de los cambios estructurales que ocurren durante los distintos procesos. Después del proceso de oxidación y exfoliación de las partículas de grafito, ocurre un cambio en la distancia entre los planos ($d_{(002)}$) causado por la inserción de moléculas de agua y átomos de oxígeno que forman radicales del tipo carbonilo (C=O), hidroxilo (C-O-H) y epoxi (C-O-C), sobre y entre las láminas del grafito [106]. La $d_{(002)}$ del grafito es de ~ 3.348 Å y cambia a un valor de poco más del doble después de la oxidación (~ 8.45 Å), esto se

comprueba en los resultados mostrados en la Figura 3.1 donde se observa el desplazamiento del plano (002) del grafito, es decir, el desplazamiento de los ángulos de 26.6° de 2θ hasta $\sim 11^\circ$ de 2θ para el GO. Además, se muestra el difractograma del rGO donde se observa el desplazamiento del plano (002) a $\sim 25^\circ$ de 2θ , valor muy cercano al del grafito, después de la reducción térmica. El desplazamiento del plano (002) de 11° a 25° de 2θ se conoce es por la pérdida de agua que esta adsorbida entre las láminas y por la pérdida parcial de oxígeno.

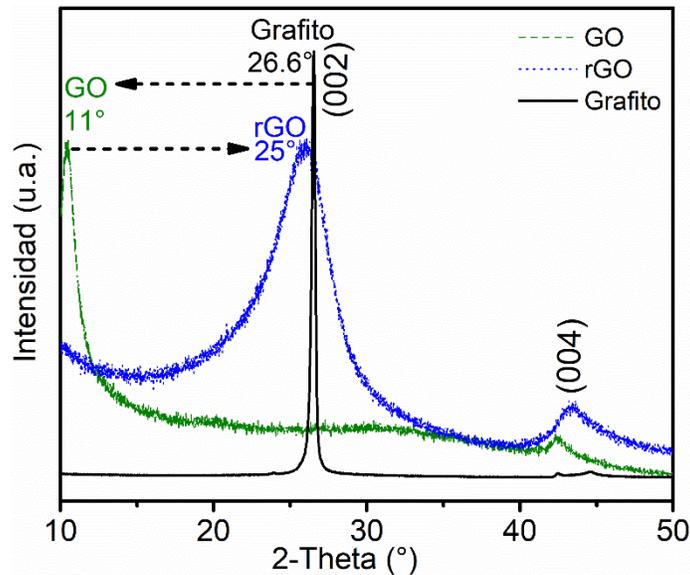


Figura 3.1 Patrones de difracción del grafito, GO y rGO.

Una representación de los cambios estructurales del grafito en el proceso de oxidación se muestra en la Figura 3.2. En la Figura 3.2-a se observa una de la celda unitaria del grafito con los planos (002) indicados en color naranja. La $d_{(002)}$ del grafito es de $\sim 3.348 \text{ \AA}$ y se expande a $\sim 8 \text{ \AA}$ por la inserción de moléculas de agua y átomos de oxígeno, tal como se observa en la celda unitaria del GO de la Figura 3.2-b. Esta celda es una esquematización teórica basada en los resultados experimentales. De la misma manera, también se generó una celda unitaria del rGO, que después del proceso de reducción térmica, la distancia entre las láminas se reduce a un valor muy cercano al del grafito, como se muestra en la Figura 3.2-c. El rGO como ya se mencionó, no es reducido completamente ya que hay remanencia de oxígeno y dependiendo las condiciones de síntesis, está la posibilidad de que las láminas sean dopadas y/o funcionalizadas, como un ejemplo; el nitrógeno es uno de los más comunes ya que se sabe contribuye a mejorar la conductividad eléctrica [79].

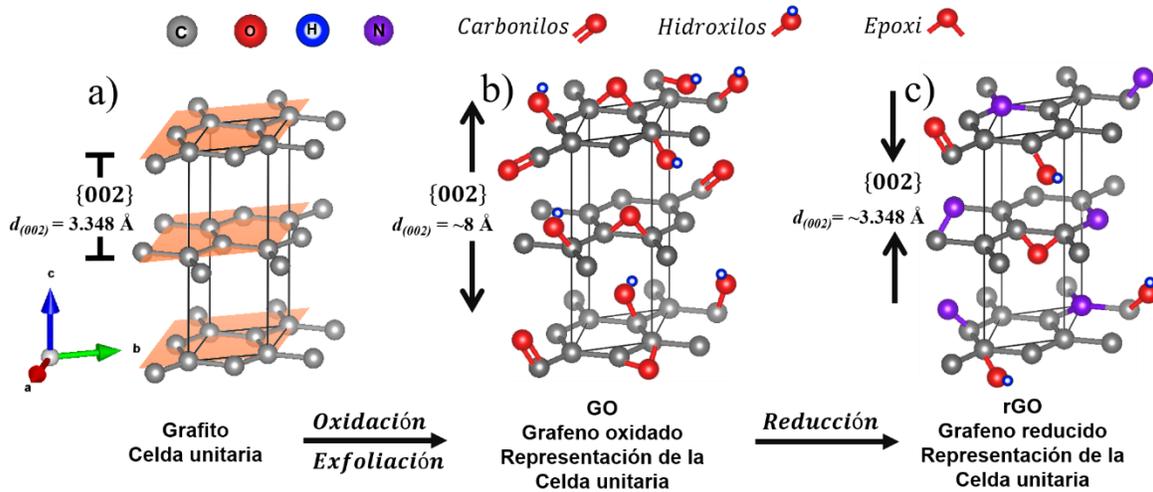


Figura 3.2 Estructura cristalina del a) grafito y las estructuras equivalentes que representan el b) GO y c) el rGO. Estructuras de propuesta propia.

Por otra parte, basados en los modelos estructurales propuestos para el GO y el rGO es posible determinar el número aproximado de láminas que los conforman. Para realizar el cálculo, es necesario conocer dos valores cristalográficos; i) la distancia interplanar y ii) el espesor de las partículas, ambos están relacionados a la intensidad y anchura de las señales del difractograma. Cabe mencionar que, el espesor está relacionado al apilamiento de las láminas de grafeno en la dirección perpendicular al plano (002), por lo tanto, el espesor puede ser asociado y calculado con el tamaño de cristalita.

Dicho lo anterior, para calcular el tamaño de cristalita (L) es necesario calcular previamente la $d_{(002)}$, el ángulo de Bragg (θ_B) y el ancho medio de la altura media (β_{FWHM}), estos últimos en radianes. Para determinar el valor de β_{FWHM} se utilizó la función o modelo *pseudo-Voigt* (pV), que se compone de una combinación lineal de las funciones Gaussiana y Lorentziana, como se presenta en seguida:

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad \text{Ec. (3.1)}$$

El tamaño de cristalita se determinó con la ecuación de Scherrer, que se presenta a continuación:

$$L = \frac{k\lambda}{\beta_{FWHM} \cos \theta_B} \quad \text{Ec. (3.2)}$$

donde k es una constante (0.94) y λ la longitud de onda. Una vez que se tiene el valor de cristalita con la Ec. (3.2), el valor de la $d_{(002)}$ se puede obtener con la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)}\text{Sen}\theta_{(hkl)} \quad \text{Ec. (3.3)}$$

donde n es una constante que toma valores de un número entero (1), λ es la longitud de onda, $d_{(hkl)}$ es la distancia entre los planos y $\theta_{(hkl)}$ es el ángulo de Bragg, estos últimos asociados a un plano (hkl). Todos los valores son obtenidos de los patrones de difracción experimentales del plano (002). Finalmente, para determinar el número aproximado de láminas de grafeno oxidado ($\#LGO$) se divide el espesor de las partículas que corresponde al tamaño de cristalita entre la distancia entre los planos (002), de acuerdo a la ecuación empleada por Ju et al. [106]:

$$\#LGO = \frac{L}{d_{(002)}} + 1 \quad \text{Ec. (3.4)}$$

En la Tabla 3.1 se muestran los resultados del análisis cristalográfico de las muestras de GO, utilizados para determinar el número de láminas. En la misma tabla 3.1 se presentan dos valores del número de láminas; el primero muestra los valores exactos ($\#LGO$ exacto), sin embargo, no es posible tener una fracción de láminas de átomos, por tal motivo, el valor exacto es ajustado a un valor entero superior, como valor estimado. El hecho de obtener valores decimales se debe a que la técnica de DRX es cualitativa y el valor obtenido es un promedio del total de los cristalitos que cumplen la ley de Bragg. El promedio de láminas para las diferentes temperaturas de síntesis fue de 6, sin embargo, cabe destacar que las muestras a 90 °C mostraron un mejor control de la síntesis, en contraste a las otras temperaturas utilizadas.

Tabla 3.1 Resultados del análisis cristalográfico del GO.

Muestra	β_{FWHM}	2 θ	L(Å)	$d_{(002)}$ (Å)	#LGO exacto	#LGO Promedio exacto	#LGO Promedio estimado
GO85L1	2.9848	10.9848	29.0346	8.1834	4.5480		
GO85L2	1.3390	9.6429	62.3837	8.8273	8.0672	5.9253	6
GO85L3	2.1329	9.1329	39.0384	9.3826	5.1607		
GO90L1	2.6195	12.3249	32.8263	7.2936	5.5007		
GO90L2	1.8349	10.0808	44.9929	8.8282	6.0965	5.7146	6
GO90L3	1.9659	9.2739	42.8225	9.4184	5.5467		
GO95L1	1.9395	11.2495	45.1927	7.9127	6.7114		
GO95L2	2.0529	9.8424	40.6354	8.9292	5.5509	6.2209	6
GO95L3	1.8629	10.3949	45.6252	8.4486	6.4003		

III.1.2 ϵ -Zn(OH)₂ y ZnO

El análisis cristalográfico del ZnO y su precursor, el ϵ -Zn(OH)₂ se realizó con el método de análisis Rietveld y el software MAUD (*Materials Analysis Using Diffraction*) [107]. Ambos materiales presentan una estructura cristalina mucho más compleja que la de del grafito y, por lo tanto, una mayor cantidad de planos cristalográficos que cumplen con la ley de Bragg. En los resultados experimentales de la Figura 3.3, se observan solo las señales características del ϵ -Zn(OH)₂ en la Figura 3.3-(a) y del ZnO en la Figura 3.3-(b). Los planos cristalográficos que se observan únicamente corresponden a las fases esperadas, lo que coincide con las tarjetas de la COD (*Crystallographic Open Database*), para el ϵ -Zn(OH)₂ (COD-9015545) y el ZnO (COD-2300450).

En los resultados del ϵ -Zn(OH)₂ se observan los planos característicos, de los cuales, algunos difractan a ángulos muy cercanos entre ellos que pareciera una señal única, como es el caso de los planos (101) y el (002) o el (111) y el (012) por mencionar algunos. Por otro lado, también hay señales o planos que difractan en ángulos en los que solo se observan señales individuales siendo el caso de los planos (011), (102) y (112). Es de importancia destacar las señales de los planos individuales ya que, son de dichas señales de donde se obtendrá el tamaño de cristalita de manera confiable. Como ya se mencionó anteriormente, el tamaño de cristalita se calcula según la forma de los picos de los patrones de rayos-X experimentales, por tal motivo la importancia de hacer el análisis con las señales individuales para evitar interferencia con señales apiladas.

Los patrones experimentales de DRX del ZnO solo muestran señales de difracción individuales que corresponden únicamente a la fase tipo Wülfigita o Zincita. El ZnO tiene una estructura cristalina hexagonal compacta, cuyos planos principales son: (100), (002) y (101), siendo este último el de mayor intensidad como se observa en la Figura 3.3-(b).

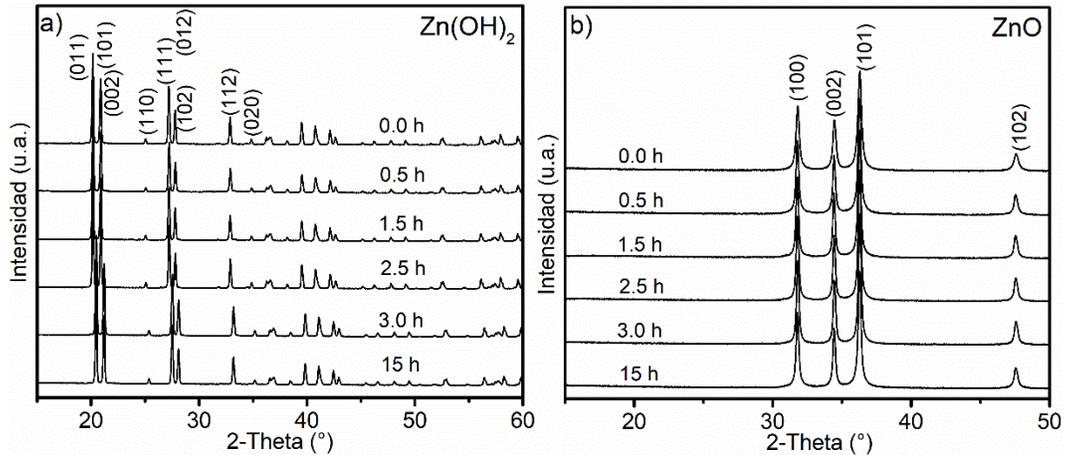


Figura 3.3 Patrones de difracción del a) ϵ -Zn(OH)₂ a diferentes tiempos de cristalización y b) el ZnO obtenido a 600 °C de las muestras del ϵ -Zn(OH)₂.

Una representación de la transformación de fase se representó en la Figura 3.4, que muestra las celdas unitarias del ϵ -Zn(OH)₂ y el ZnO. Durante la transformación en estado sólido ocurre un proceso de deshidratación, de acuerdo con la Ec. 2.1 con una pérdida de masa del 18.4 %, que lleva a un reacomodo de los átomos y la transformación de una celda unitaria ortorrómbica a una hexagonal más compacta.

El ϵ -Zn(OH)₂ tiene una estructura cristalina de mayor volumen o menor densidad de compactación (44.4 %), es decir, hay más espacio entre los átomos que conforman la estructura, como se observa en la Figura 3.4-(a) y (b). Por otro lado, el ZnO tiene una mayor densidad de compactación (53.3 %), en una estructura hexagonal, como se muestra en las Figuras 3.4-(c) y (d). Además, debido a la disminución en las distancias entre los planos del ZnO, las señales difractan a ángulos mayores, como se observó en los resultados.

El proceso de deshidratación y transformación en estado sólido del ϵ -Zn(OH)₂ a ZnO, se asume ocurre cuando dos grupos hidroxilo están lo suficientemente cerca para que haya interacción y se forme una molécula de agua. Después de la eliminación de los grupos hidroxilo, 4 átomos de oxígeno mantienen el orden tetraédrico con un átomo de Zn en el centro y *vice versa*, como se observa en la Figura 3.4-(b) y (d). De esta manera la

transformación ocurre de una fase tipo Wülfingita (ϵ -Zn(OH)₂) a una fase tipo Wurtzita (ZnO) de mayor estabilidad [108]. Es importante entender el fenómeno o proceso de transformación del ϵ -Zn(OH)₂ ya que dicho proceso, se aprovechará para la síntesis de los MC y principalmente para el control del tamaño de la cristalita en las partículas de ZnO.

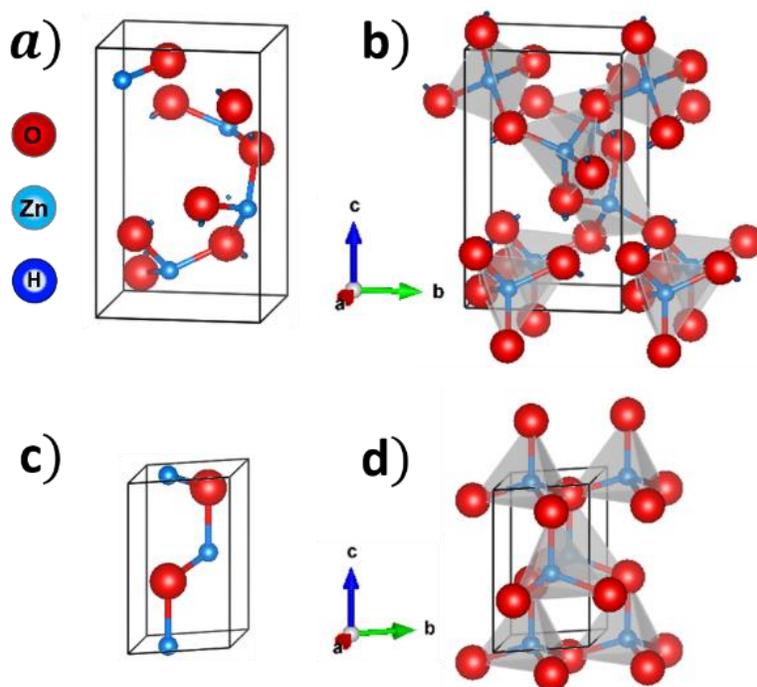


Figura 3.4 Celda unitaria del a) ZnO, b) ZnO (poliedros) y c) ϵ -Zn(OH)₂ y d) ϵ -Zn(OH)₂ (poliedros).

Los resultados del análisis Rietveld para las muestras de ϵ -Zn(OH)₂ se obtuvieron de los planos principales e individuales; (011), (102) y (112) y se presentan en la Tabla 3.2. La característica de estos picos se debe a que no presentan apilamiento con otras señales o planos en 2θ , y por tal motivo son referentes para realizar el cálculo de tamaño de cristalita. En la tabla se enlistan los resultados de cada lote, así como, los promedios para cada tiempo de cristalización. También se muestran los parámetros de ajuste del refinamiento. En la Figura 3.5 se muestra la gráfica de los valores de tamaño de cristalita correspondientes al plano principal (011). En general, se obtuvieron valores de tamaño de cristalita que van desde 164 nm a 285 nm, y una tendencia de crecimiento en relación con el incremento del tiempo con la excepción de las muestras a 0.5 h.

Tabla 3.2 Valores de tamaño de cristalita y factores de ajuste del refinamiento del Zn(OH)₂.

Muestra	Tamaño de Cristalita (nm)			Parámetros de ajuste			Tamaño de cristalita (nm)
	(011)	(102)	(112)	R _{wp}	R _{exp}	GOF	Promedio (011)
00ZnOH1	171	178	156	2.5	1.6	1.5	
00ZnOH2	155	168	153	3.3	1.7	2.4	164
00ZnOH3	167	175	143	5.0	1.5	3.3	
0.5ZnOH1	183	113	107	3.0	1.5	2.0	
0.5ZnOH2	187	117	115	3.9	1.6	2.4	184
0.5ZnOH3	181	130	80	3.7	1.6	2.3	
1.5ZnOH1	175	128	166	2.4	1.6	1.6	
1.5ZnOH2	169	361	178	4.0	1.5	2.6	171
1.5ZnOH3	170	163	147	3.8	1.5	2.5	
2.5ZnOH1	228	280	199	4.1	1.5	2.7	
2.5ZnOH2	172	167	126	4.0	1.7	2.3	187
2.5ZnOH3	160	160	123	3.4	1.7	1.9	
03ZnOH1	272	163	171	4.0	1.4	2.7	
03ZnOH2	266	156	161	4.0	1.6	2.5	269
03ZnOH3	270	167	158	3.7	1.5	2.4	
15ZnOH1	296	936	707	3.4	1.7	2.2	
15ZnOH2	283	966	659	3.7	1.4	2.3	285
15ZnOH3	275	952	677	3.8	1.5	2.6	

En los resultados del tamaño de cristalita de la Figura 3.5, después de 3 h de cristalización el tamaño de la cristalita aumenta considerablemente a más de 260 nm. Esto permitió elegir las muestras de interés las cuales se encuentran en un rango de 0 a 2.5 h cuyo valor va de 164 nm a 187 nm respectivamente, con un rango de diferencia de 23 nm. Esto prueba que hay una relación directa del crecimiento del tamaño de cristalita con el incremento del tiempo de cristalización.

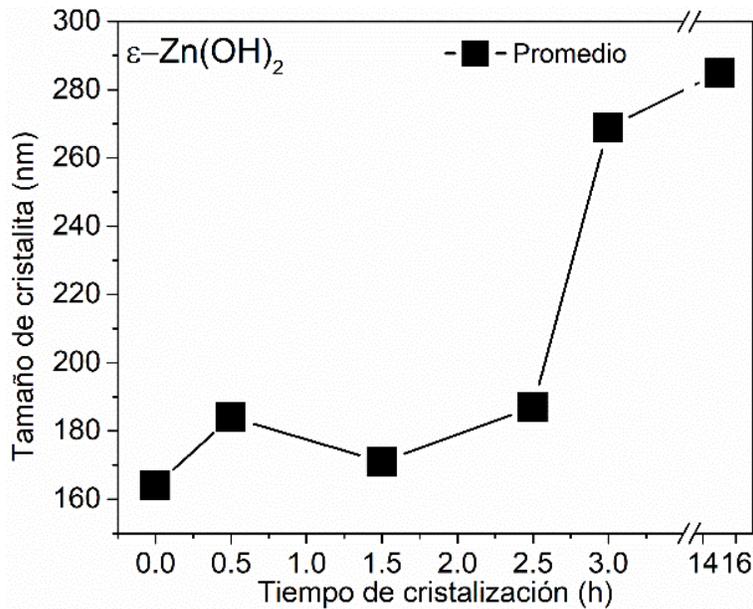


Figura 3.5 Valor promedio del tamaño de cristalita del plano (011) del ϵ -Zn(OH)₂ a diferentes tiempos de cristalización.

Un patrón de difracción refinado de la muestra de ϵ -Zn(OH)₂ a 0.5 h de cristalización, se presenta en la Figura 3.6. El análisis muestra el patrón experimental, el calculado y la diferencia; en el mismo se indican los planos característicos y las posiciones *hkl* de difracción con relación a la tarjeta COD-9015545. El análisis de refinamiento se realizó para todas las muestras que se presentaron en la Tabla 3.2.

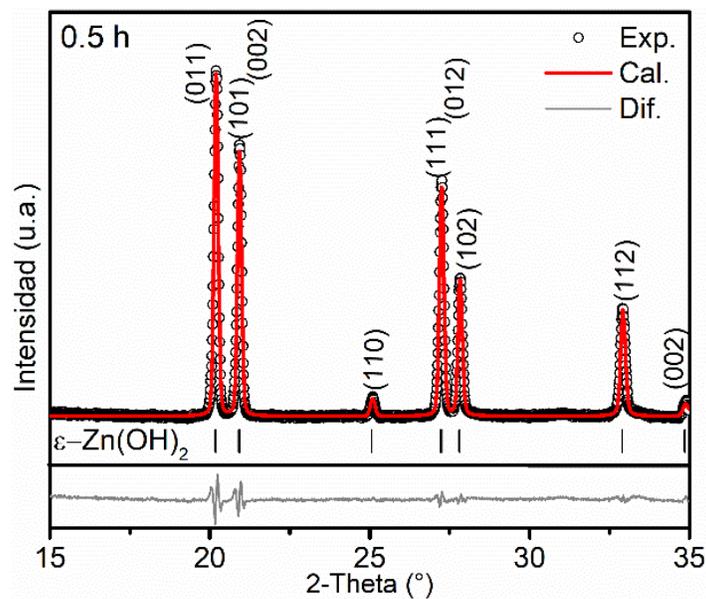


Figura 3.6 Patrón de difracción refinado del ϵ -Zn(OH)₂ a 0.5 h de cristalización.

III.1.3 Modelamiento matemático teórico para la predicción de la morfología de la cristalita

Para profundizar en las diferencias de las características estructurales, es decir, además de los factores de ajuste y tamaño de cristalita, las muestras se analizaron con el modelo matemático de Popa [31], [38], [109], para obtener un modelo teórico de la morfología de la cristalita que, permita predecir dos características cristalinas importantes; i) la morfología de las partículas y ii) los planos cristalográficos en la superficie de las partículas. La textura de la cristalita se genera a partir del análisis de los planos cristalinos y el crecimiento preferencial si lo hay, para recrear un modelo de la morfología de la cristalita.

Los resultados de la morfología de la cristalita se muestran en la Figura 3.7; donde se indica el tiempo de cristalización de las muestras de ϵ -Zn(OH)₂ y el tamaño de la cristalita. Los valores del tamaño de cristalita corresponden a la familia de planos {011} que crece en la dirección [011] y se suman a lo largo de la familia de planos {002} respecto a los ejes. En los resultados de textura, en la mayoría de las muestras hay un crecimiento preferencial en el eje *c* lo que genera una morfología octahédrica, con la excepción de la muestra a 00 h. Además, las muestras de 3 y 15 h presentan ramificaciones, pasando de 6 a 8 vertices alterando la morfología, sumado a que, tienen tamaños mucho mayores. En los resultados de la Tabla 3.2 se observó que en la mayoría de las muestras el tamaño de cristalita, para los diferentes planos son similares, sin embargo, la muestra de 0.5 h presenta una diferencia considerablemente mayor en el plano (011) (184 nm) con respecto a los otros planos (~100 nm), lo cual comprueba la textura y forma octahédrica de la cristalita para la muestra a 0.5 h, con orientación preferencial en el eje *c*.

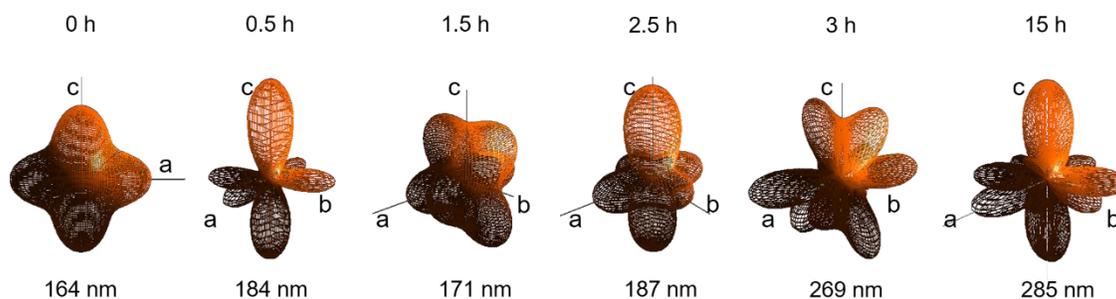


Figura 3.7 Modelos de la morfología de la cristalita para el ϵ -Zn(OH)₂ a diferentes tiempos de cristalización.

La orientación y valores del tamaño de cristalita permiten modelar y predecir la posible morfología, así como, los planos que estarían en la superficie de las partículas. En la Figura 3.8 se muestra un modelo representativo de un cristal de ϵ -Zn(OH)₂. En la misma imagen se observan dos familias de planos representativos para el modelo de la partícula; i) la familia de planos {002} que es perpendicular al eje *c* y que, crece en la dirección de dicho eje. ii) Por otro lado, la familia de planos {011} crece en la dirección [011], además, es el plano principal en DRX y el plano de mayor densidad atómica. También, la familia de planos {011} serían los planos que, en teoría estarían expuestos en la superficie de las partículas. De esta manera, es posible predecir que con la textura octaédrica de las partículas como la de la Figura 3.8, se puede asegurar que, en la superficie estarían expuestos los iones OH^- , que serán necesarios para el anclaje con el GO.

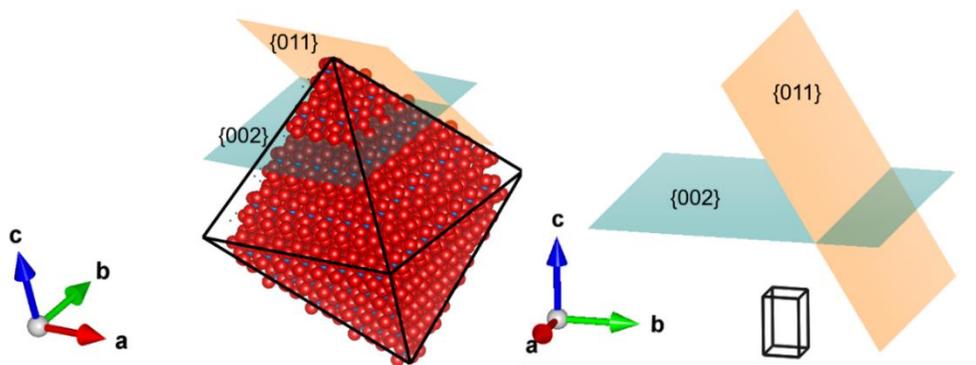


Figura 3.8 Modelo propuesto de la textura de la cristalita del ϵ -Zn(OH)₂.

El control de la morfología y el tamaño de la cristalita permite predecir las características estructurales, físicas y químicas de las partículas de ϵ -Zn(OH)₂ con el objetivo de asegurar que la superficie de las partículas sea químicamente adecuada para la unión con las láminas de GO [38].

Las muestras de 0 a 2.5 h, en el tiempo de cristalización del ϵ -Zn(OH)₂ fueron sometidas a un tratamiento térmico a 600 °C/90 min en atmósfera inerte de Ar, para llevar a cabo la transformación en estado sólido y obtener el ZnO de acuerdo con la Ec. 2.1. Las muestras fueron analizadas por DRX y análisis Rietveld, para determinar el tamaño de cristalita y porcentaje de fase. Los resultados se muestran en la Tabla 3.3 y como se aprecia, en todas se obtuvo un 100 % de la fase Zincita, lo que confirma que la transición de fase durante el tratamiento térmico es completa. En la tabla 3.3 se enlistan los valores de tamaño

de cristalita para los planos principales de la fase de ZnO y los valores de los parámetros de ajuste del refinamiento Rietveld. Además, en una columna adicional, se enlistó el valor promedio del tamaño de cristalita para el plano principal (101).

Los valores de tamaño de cristalita promedio para el plano (101) se muestran en la gráfica de la Figura 3.9. Con la excepción de la muestra a 2.5 h (50 nm), se obtuvieron valores de entre 29 y 33 nm, con una clara tendencia de incremento, con respecto al incremento del tiempo de cristalización. Esto confirma que, con el incremento en el tiempo de cristalización, el tamaño de la cristalita aumentará y con ello el tamaño de las partículas de ϵ -Zn(OH)₂ lo que también afecta el tamaño de la cristalita del ZnO después del tratamiento térmico (TT), con la misma tendencia de incremento con respecto al tiempo de cristalización. El incremento del tamaño de la cristalita en el ϵ -Zn(OH)₂, se debe a la posible disociación de las partículas más pequeñas y menos estables, que se suman a las partículas más grandes y estables. Este comportamiento de disociación en Zn⁺² y crecimiento de la cristalita, se observa en los modelos de las morfologías presentadas en la Figura 3.7.

Tabla 3.3 Valores de tamaño de cristalita y factores de ajuste del refinamiento de las muestras de ZnO obtenidas a 600 °C.

Muestra	ZnO			Parámetros de ajuste			ZnO, Promedio de Tamaño de cristalita (nm) (101)
	Tamaño de cristalita (nm) (100)	(002)	(101)	R_{wp}	R_{exp}	GOF	
00ZnO1	26	30	24	1.6	1.4	1.2	
00ZnO2	39	42	34	2.2	1.7	1.3	29
00ZnO3	70	100	29	2.7	1.7	1.6	
0.5ZnO1	33	35	30	2.4	1.4	1.7	
0.5ZnO2	32	34	29	3.0	1.7	1.7	30
0.5ZnO3	35	40	31	2.1	1.4	1.4	
1.5ZnO1	34	36	30	2.5	1.5	1.8	
1.5ZnO2	42	43	37	2.3	1.7	1.3	33
1.5ZnO3	37	41	33	2.3	1.5	1.6	
2.5ZnO1	91	123	84	2.3	1.6	1.3	
2.5ZnO2	40	41	34	2.4	1.6	1.4	50
2.5ZnO3	37	41	33	2.2	1.4	1.5	

Después del tratamiento térmico, los valores del tamaño de cristalita muestran claramente un refinamiento en el tamaño, por ejemplo; la muestra de ϵ -Zn(OH)₂ obtenida a 0.5 h de cristalización, originalmente tenía un tamaño de cristalita de ~185 nm y, después

del tratamiento térmico y la transformación en estado sólido, se obtiene un tamaño de cristalita de ~ 30 nm, lo que equivale a una disminución del 85 % (Tabla 3.2). Este fenómeno de fragmentación o refinamiento del tamaño de la cristalita es muy importante para la síntesis y obtención de los materiales compuestos, ya que de ello dependerá el control del tamaño en la cristalita y en las partículas de ZnO.

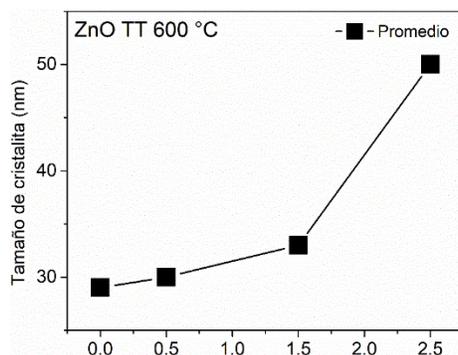


Figura 3.9 Promedio de tamaño de cristalita para el ZnO.

III.1.4 ZnO-rGO

El material compuesto (MC) se sintetizó a partir del GO y el ϵ -Zn(OH)₂ obtenidos previamente en este mismo trabajo. El GO que se utilizó se obtuvo a 90 °C a las condiciones ya descritas (capítulo 2.1). A dicha temperatura se asegura obtener en promedio 6 láminas de espesor, como se demostró en los resultados de la Tabla 3.1. Por otro lado, el ϵ -Zn(OH)₂ que se utilizó, se obtuvo a las condiciones ya también mencionadas (capítulo 2.2), a un tiempo de 0.5 h de cristalización, para asegurar un tamaño de cristalita de 184 nm y morfología octaédrica, que asegura la exposición de los iones hidroxilo en la superficie, indispensables para lograr la unión entre ambos materiales.

Durante el tratamiento térmico ocurren dos procesos simultáneos que son determinantes para el autoensamble de los MC; i) la transición de fase del ϵ -Zn(OH)₂ a ZnO y ii) la reducción del GO para obtener rGO, esto de acuerdo con las reacciones de las Ec. 2.1 y Ec. 2.2. Los patrones de DRX experimentales de los MC, se presentan en la Figura 3.10. Los MC obtenidos a condiciones ambientales se observan en la Figura 3.10-(a) mientras que, en la Figura 3.10-(c) los de las muestras obtenidas a condiciones hidrotermales. Los resultados muestran que se obtuvo únicamente las fases esperadas, es decir, los MC

únicamente presentan la fase del ZnO y la fase correspondiente al grafito, cuyo plano característico es el plano (002), que presenta un ligero desplazamiento a la izquierda con respecto al grafito. En las Figuras 3.10-(b) y (d) se muestra un aumento de los patrones de difracción en el rango de 15 a 32 ° de 2-Theta para mostrar de manera más clara la señal del plano (002) del grafito, que equivale al rGO. Los patrones de difracción tanto a condiciones hidrotermales, así como ambientales, muestran mucha similitud desde el hecho de que, únicamente están presentes las dos fases esperadas, lo que también prueba que el proceso de autoensamble esperado, se logró. Sin embargo, hay ligeras diferencias al comparar las muestras por su pH de síntesis. En general, las muestras obtenidas a pH10 muestran patrones de difracción con un valor del ancho medio de la altura media (β_{FWHM}), mayor a las muestras obtenidas a pH12. Dicho comportamiento se observa con mayor claridad en el plano (102) del ZnO de los patrones en la Figura 3.10.

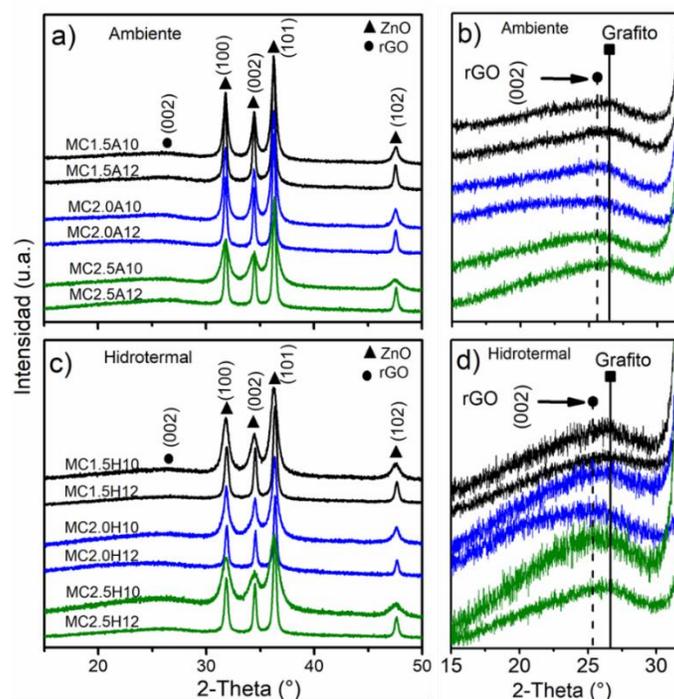


Figura 3.10 Patrones de difracción experimentales del MC a condiciones; a) Ambiente y b) ampliación, c) hidrotermal y d) ampliación.

Los patrones experimentales de los MC del lote 2 se analizaron por refinamiento Rietveld utilizando el programa de uso libre MAUD. Los resultados del análisis se muestran en la Figura 3.11 a condiciones ambientales (a-f) e hidrotermales (g-l). El análisis Rietveld se realizó a todas las muestras de los MC, a los cuales se les calculó principalmente el tamaño

de cristalita y cuantificación de fases. El tamaño de la cristalita se calculó tanto para el ZnO como para el rGO. En las imágenes de la Figura 3.11 se observan los patrones de difracción experimentales refinados, en los que se muestran diferentes señales; el patrón experimental (círculos), el calculado (línea roja continua), la señal de la diferencia entre el experimental y el calculado (línea gris continua), las señales correspondientes al ZnO (línea azul punteada) y para el rGO (línea verde punteada). Además, están indicadas las posiciones de difracción para las fases del ZnO (31.71° , 34.37° , 36.19° y 47.46° de 2-Theta) y el rGO (grafito) a 25.98° y 48.17° de 2-Theta. Para una mejor visualización, se indexaron los planos o índices de Miller y, un símbolo para cada fase; triángulos para el ZnO y círculos para el rGO.

En los refinamientos de la Figura 3.11, se observa que la señal del rGO, el plano (002) del grafito, tiene una intensidad baja con relación al ZnO, por tal motivo, en cada patrón de difracción refinado se muestra una ampliación de 15° a 30° de 2-Theta para mostrar el ajuste del refinamiento a dicho plano. El ajuste se realizó a todas las muestras del MC y mostrar la diferencia en las intensidades de cada material.

El tamaño de cristalita para los MC se calculó del plano principal de ambos materiales; el plano (101) para el ZnO y para el rGO el plano (002). Los valores que se obtuvieron de tamaño de cristalita y porcentaje de fase, se enlistan en la Tabla 3.4. Cabe mencionar que la precisión de los resultados que se obtienen por el método Rietveld, dependen del grado o calidad de ajuste que se logre entre el patrón experimental y el calculado; los parámetros de ajuste R_{wp} y parámetro de bondad (*GOF*, por sus siglas en inglés). Para que un refinamiento se haya realizado correctamente, el parámetro R_{wp} debe ser menor al 10 % y el parámetro *GOF* debe tener un valor entre 1 y 2 [110]. Los valores de calidad del refinamiento que se obtuvieron están dentro de los rangos y son enlistados en la Tabla 3.4. Finalmente, es importante aclarar dos aspectos de la técnica de refinamiento Rietveld y DRX; i) los valores del tamaño de cristalita son un promedio; es decir, hay cristalitas de mayor y menor tamaño al aquí presentado y ii) los valores de cuantificación de fase son calculados con relación a las intensidades; es decir, únicamente se consideran las características cristalinas, por lo tanto, el análisis de DRX debe ser complementado y a la vez corroborado con otras técnicas.

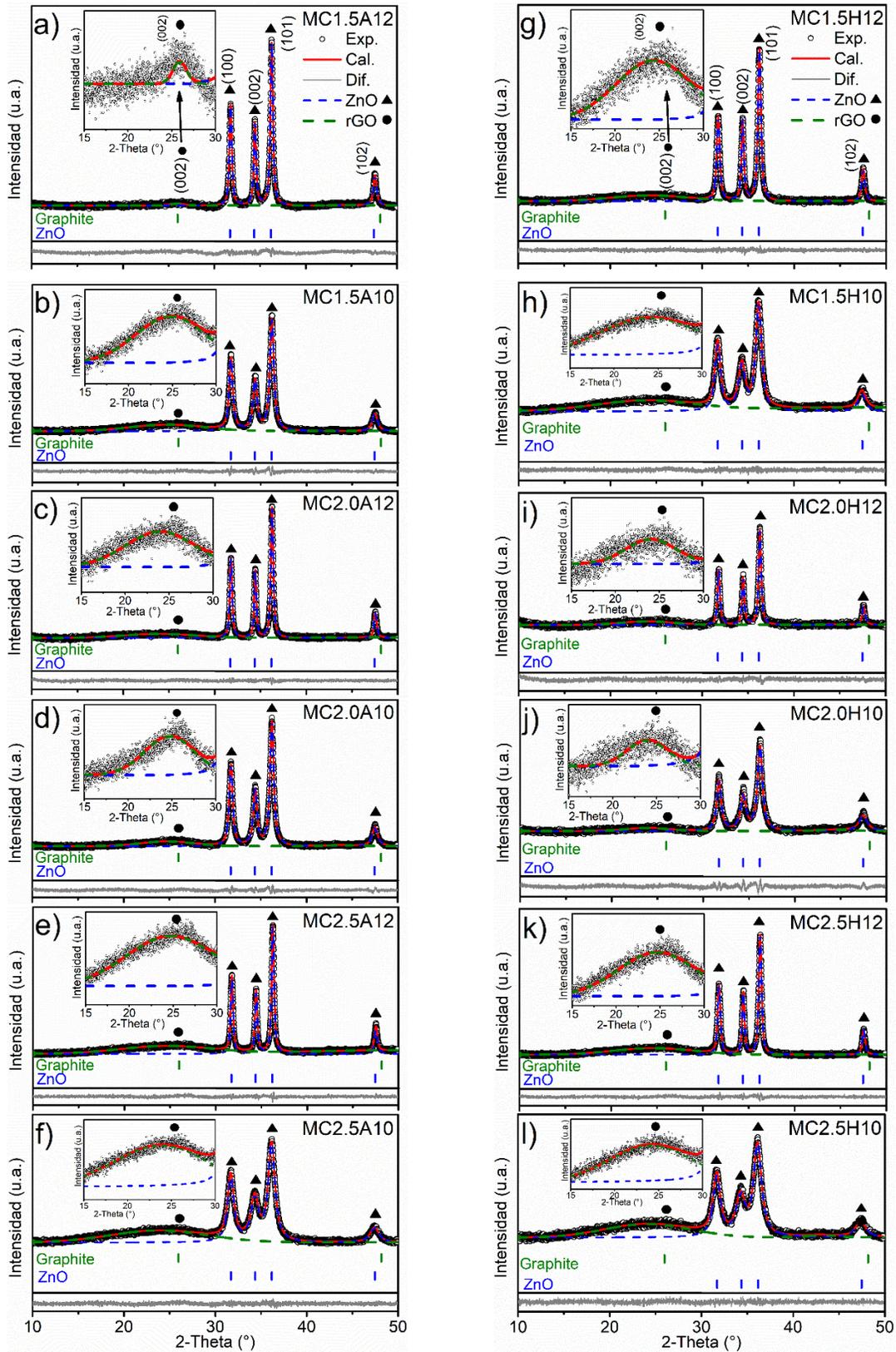


Figura 3.11 Refinamientos Rietveld de los MC (lote2) a condiciones (a-f) ambientales y (g-l) hidrotermales.

Los resultados de tamaño de cristalita y porcentaje de fase presentados en la tabla 3.4, son el promedio de los 3 lotes que se sintetizaron. Los patrones que se obtuvieron de los MC se asemejan a los resultados que obtuvieron algunos autores con el mismo compuesto de ZnO y rGO; en los que se observan las señales características de ambas fases, sin embargo, es importante mencionar que utilizaron procesos de síntesis diferentes al que se utilizó en este trabajo [79], [87], [104], [111].

Tabla 3.4 Valores promedio del tamaño de cristalita, porcentaje de fase y parámetros de calidad del refinamiento Rietveld de los MC.

Muestra	Tamaño de cristalita (nm)	% en peso de ZnO	Parámetros de calidad de ajuste					
			Lote 1		Lote2		Lote 3	
			R_{wp}	GOF	R_{wp}	GOF	R_{wp}	GOF
MC1.5A12	27	92	2.26	1.14	2.77	1.37	2.70	1.38
MC1.5A10	22	87	3.18	1.45	2.41	1.14	3.06	1.50
MC2.0A12	30	87	2.34	1.08	2.15	1.07	2.85	1.47
MC2.0A10	19	76	2.61	1.20	2.73	1.35	2.28	1.16
MC2.5A12	30	69	2.13	1.09	2.23	1.09	3.93	2.00
MC2.5A10	08	66	3.69	1.97	2.35	1.21	2.00	1.05
MC1.5H12	29	72	2.53	1.33	2.10	1.06	2.52	1.20
MC1.5H10	20	70	3.10	1.65	2.47	1.22	2.95	1.43
MC2.0H12	28	67	2.51	1.27	2.26	1.21	2.25	1.15
MC2.0H10	17	68	2.94	1.26	2.56	1.29	3.19	1.63
MC2.5H12	32	43	2.29	1.17	2.18	1.08	2.43	1.27
MC2.5H10	09	52	3.75	2.02	3.61	1.80	2.31	1.17

En la Figura 3.12 se graficaron los resultados del valor de cristalita para un mejor análisis del comportamiento. Se graficaron los valores del tamaño de cristalita promedio a pH10 y pH12 contra el porcentaje de EDA a condiciones ambientales (Figura 3.12-a) e hidrotermales (Figura 3.12-b). En general, ya sea a condiciones ambientales o hidrotermales se observa una clara influencia del pH en el tamaño de la cristalita. A condiciones ambientales y pH12, no se observa un cambio significativo en el tamaño de cristalita con relación al incremento de la EDA, ya que, el único cambio que se observa es de 27 a 30 nm, esto indica que el agente ligante para estas muestras no es un factor influyente. Por otro lado, a pH10 hay un cambio de mayor contraste el cual se observa en el decremento de 22 a 8 nm, con relación al incremento de EDA. En este caso, a pH10 se ve que la cantidad del agente ligante tiene una mayor influencia en el tamaño de la cristalita. Las muestras que se

obtuvieron a condiciones hidrotermales presentaron un comportamiento relativamente similar a las de condiciones ambientales. En la Figura 3.12-b se aprecia la influencia del pH de síntesis; a pH12 se obtienen tamaños de cristalita de entre 28 y 32 nm y la EDA no representa un factor relevante, mientras que, las muestras a pH10 presentan un decremento de 20 a 9 nm en el tamaño de la cristalita.

La variable de pH de síntesis tiene una mayor influencia en el tamaño de cristalita, ya sea a condiciones ambiente o hidrotermal; a pH12 se obtienen tamaños más grandes de ~30 nm y la cantidad de EDA no parece tener un efecto considerable. Por otro lado, las muestras a pH10 presentan tamaños de cristalita que van desde los 23 nm a 8 nm. En el caso de las muestras obtenidas a pH10, la EDA parece ser el factor principal para el control del tamaño de cristalita.

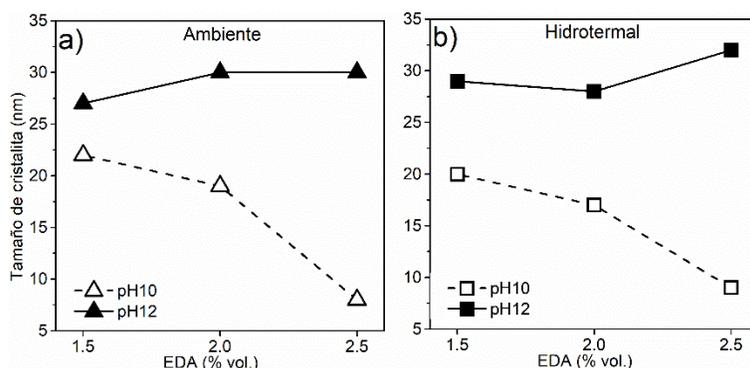


Figura 3.12 Graficas de los valores de tamaño de cristalita de los MC, obtenidos por refinamiento Rietveld; a condiciones a) ambiente y b) hidrotermal.

Los resultados de porcentaje de fase, para los MC calculados por refinamiento Rietveld se muestran en la Figura 3.13. En los resultados se observa una diferencia evidente entre las muestras obtenidas a condiciones ambientales e hidrotermales, donde ahora el pH no parece tener una influencia. En la Figura 3.13-a, de las muestras obtenidas a condiciones ambientales, se observan valores que van del 92 al 66 % en peso de ZnO, con la misma tendencia de disminución con relación al incremento de la EDA, mientras que, las muestras a condiciones hidrotermales de la Figura 3.13-b, presentan valores de entre 72 y 43 % en peso de ZnO, con la misma tendencia decreciente, con respecto al incremento de EDA.

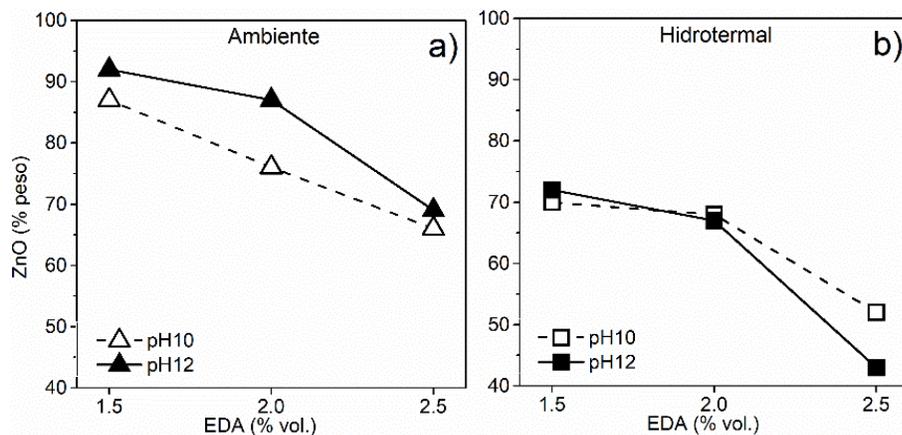


Figura 3.13 Graficas de los valores de % en peso de ZnO de los MC, obtenidos por refinamiento Rietveld. A condiciones a) ambientales y b) hidrotermales.

Al comparar los valores de tamaño de cristalita y porcentaje de fase con respecto a la EDA, se nota que hay una relación directa, es decir; en las muestras a pH10 la tendencia de disminución del tamaño de cristalita, se relaciona directamente con el porcentaje de ZnO ya que presentan pendientes similares. Esto significa que, hay una relación de la disminución del tamaño de cristalita con la disminución de ZnO, conforme aumente la cantidad de EDA. Para esto, es importante recordar que la EDA es el agente ligante entre el ZnO y el rGO, por lo tanto, al haber una mayor cantidad de puntos de anclaje, permitiría una mayor distribución de las partículas sobre las láminas de rGO que, al mismo tiempo, permiten el control del tamaño de cristalita. En el trabajo de Kwak et al. presentan un modelo representativo del crecimiento de partículas de ZnO en el que la EDA tiene un papel importante en la nucleación y forma de la cristalita [112].

Por otro lado, las muestras a pH12, tienen un comportamiento diferente; se observa que a pH12 no hay un cambio significativo en el tamaño de cristalita, sin embargo, si hay una disminución del porcentaje de ZnO. De lo anterior se concluye que, a pH12 la EDA no influye en el control de tamaño de cristalita, pero, si en el porcentaje de ZnO. Estos resultados, parecen ser contradictorios a lo obtenido en las muestras a pH10, sin embargo, falta analizar el efecto del pH y la EDA en las láminas de rGO.

Finalmente, la pérdida de masa que se observa en los MC, se atribuye a dos posibles factores; i) la degradación de las partículas de ϵ -Zn(OH)₂ en sus iones, debido al cambio de la constante de solubilidad (K_{ps}) durante el proceso hidrotermal [111], [113]. Esta suposición

se sustenta con lo que se observa en los resultados, pues a condiciones hidrotermales hay una mayor pérdida de masa, dadas las condiciones de presión y temperatura. ii) Por la fragmentación de las partículas de ϵ -Zn(OH)₂ durante el tratamiento térmico, ya que, se debe considerar que no todas las partículas de ZnO durante la transición de fase en estado sólido (autoensamble), quedarán ancladas a las láminas de rGO. Por lo tanto, de acuerdo con los resultados hasta este momento, se puede asumir que la cantidad de EDA afecta en igual proporción a los MC en la pérdida de masa, pues las muestras presentan una pendiente muy similar para el porcentaje de ZnO con relación a la EDA.

III.2 Microespectroscopia Raman

El análisis de microespectroscopia Raman se realizó a todas las muestras sintetizadas; el GO, el ϵ -Zn(OH)₂ y a los materiales compuestos. Adicionalmente se analizó el grafito, el rGO y el ZnO, cada uno de manera individual, que servirán como referencia para luego realizar el análisis de los MC.

III.2.1 Grafito, GO y rGO

La síntesis del GO se realizó mediante la exfoliación de grafito por el método de Hummer's modificado, descrito en el capítulo 2. En la Figura 3.14 se presentan los resultados del análisis por microespectroscopia Raman del grafito, el GO y el rGO. En los resultados del grafito se ven las señales características de un material grafitico; los modos vibracionales D a 1350 cm⁻¹ y G a 1580 cm⁻¹, cuyas señales están asociadas a los defectos de la red o enlaces sp^3 y al orden o apilamiento de las láminas, respectivamente. Además, el grafito presenta una señal a 2700 cm⁻¹ que corresponde a la banda G' y que se asocia a la resonancia de la banda G y el orden cristalino de las láminas de grafeno (sp^2). Por otro lado, el GO únicamente presenta las señales de las bandas D y G, con intensidades diferentes a las del grafito y sin la presencia de la banda G' a 2700 cm⁻¹ [114], [115]. El cambio en las intensidades se asocia principalmente al incremento de la banda D, debido a que aumentan los defectos después del proceso de exfoliación del grafito, y al mismo tiempo, disminuye la banda G por la disminución del apilamiento y orden cristalino [68], [74], [116].

En la Figura 3.14-c se muestra un espectro del rGO que es similar al del GO, ya que, solo se observan las bandas D y G. Para analizar mejor los cambios en los diferentes materiales se utilizó la relación que hay entre las intensidades de las bandas D y G, dividiendo el valor máximo de la intensidad de la banda D entre el valor máximo de la banda G (I_D/I_G). Esta relación permite medir el grado de defectos/orden que tienen las láminas, por lo tanto, con valores mayores a 1 se estima que predominen los defectos y con valores menores a 1 se espera un mayor orden en las láminas. Con relación a lo dicho anteriormente, el grafito que se muestra en la Figura 3.14-a tiene una relación $I_D/I_G = 0.82$ y el rGO de la Figura 3.14-c tiene un valor de 0.95. El GO de la Figura 3.14-b se midieron las muestras a las diferentes temperaturas de síntesis más sus réplicas y, en promedio se obtuvieron valores de 0.91 a 85 °C, 0.93 a 90 °C y 0.95 a 95 °C. De acuerdo con los resultados de la relación I_D/I_G , la temperatura de síntesis influye en la calidad de las láminas del GO en un grado de 0.2 cada 5 °C y después del TT la relación de defectos/orden, disminuye la misma proporción de 0.2, como muestran los resultados de la Figura 3.14.

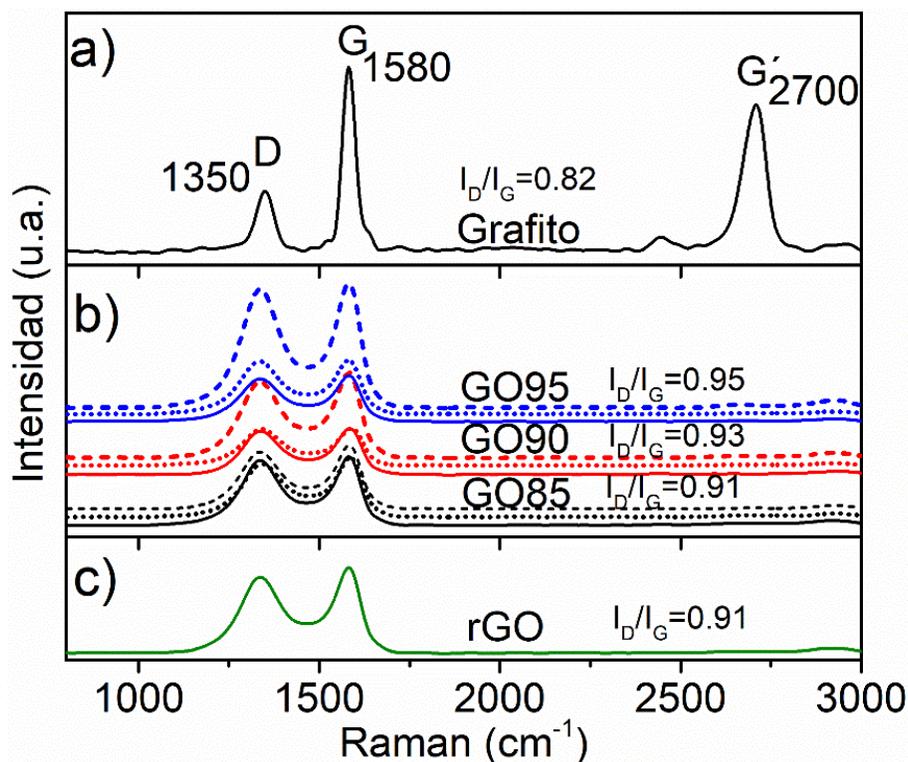


Figura 3.14 Espectros de microespectroscopia Raman del a) grafito, b) GO y c) rGO.

III.2.1 ZnO e ϵ -Zn(OH)₂

El análisis de microespectroscopia Raman, incluye al ϵ -Zn(OH)₂ y al ZnO cuyos espectros se muestran en la Figura 3.15-a y Figura 3.15-b, respectivamente. En los resultados de DRX se seleccionaron las muestras con tiempos de cristalización de 0.5, 1.5 y 2.5 h como las de mayor interés para los objetivos de esta tesis, así que, únicamente dichas muestras fueron las que se analizaron con microespectroscopia Raman.

En la Figura 3.15-a se observa el espectro del ϵ -Zn(OH)₂ mostrando únicamente las bandas vibracionales correspondientes a dicha fase; a 144, 365, 477 y 718 cm⁻¹ como las señales características. En los resultados se muestran los resultados de las 3 muestras y sus réplicas; lotes 1, 2 y 3 (línea sólida, punteada y guion, respectivamente).

Después de la transformación de fase del ϵ -Zn(OH)₂ a ZnO los resultados se presentan en la Figura 3.15-b. Los resultados confirman que la transición de fase después del TT a 600 °C es completa, ya que en los espectros sólo se observan los modos vibracionales correspondientes al ZnO; principalmente E₂, 2E₂ y E₁LO a 98, 437 y 581 cm⁻¹ respectivamente [117], [118]. Estos resultados también confirman lo que se observó en DRX; la pureza del ϵ -Zn(OH)₂ y el ZnO después del TT.

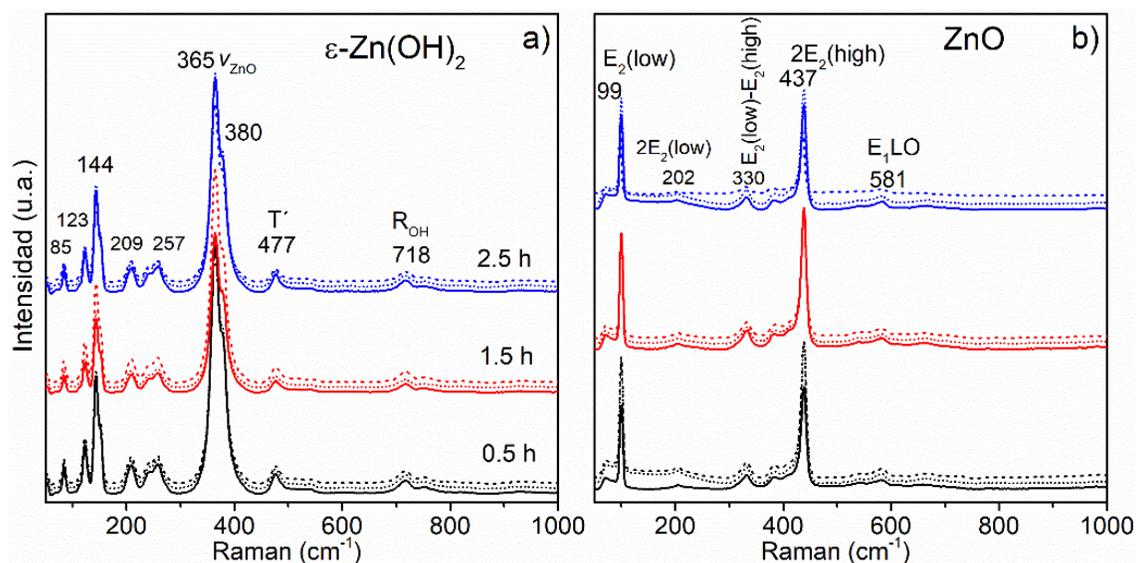


Figura 3.15 Espectros de las muestras del a) ϵ -Zn(OH)₂ y b) ZnO (TT 600 °C). Lote 1 (línea sólida), lote 2 (línea punteada) y lote 3 (línea guion).

III.2.3 ZnO-rGO

En los espectros del MC de la Figura 3.16, se observan las señales características del ZnO y del rGO, analizadas anteriormente de manera individual. Sin embargo, es importante destacar el cambio en las intensidades de los modos vibracionales, ya que en ambos materiales son diferentes con relación a los espectros individuales. Los espectros de la Figura 3.16-a corresponden a los MC obtenidos a condiciones ambientales mientras que los de la Figura 3.16-b a los de condiciones hidrotermales. Las muestras a pH10 se identifican por las líneas punteadas, mientras que las muestras a pH12, con líneas sólidas.

En los resultados se observan los principales modos de vibración del ZnO a 99, 437 y 581 cm^{-1} . Además, a 1100 cm^{-1} es visible el modo vibracional 2LO, que es una señal de resonancia del modo LO a 581 cm^{-1} . Estos modos de vibración suelen tener intensidades relativamente bajas, sin embargo, se ven alteradas cuando se tienen tamaños de cristallita nanométricos, defectos cristalinos (dopado o vacancias) y además orientación preferencial. Por lo tanto, la causa de dichas alteraciones en las intensidades, se debe a una mezcla en las señales de los modos vibracionales LO [119], [120]. Las señales de las bandas D y G del rGO en el MC, se observan en todos los espectros de la Figura 3.16 y nótese que la banda D a 1350 cm^{-1} , tiene una mayor intensidad que la banda G, lo que significa una mayor cantidad de defectos aun después del tratamiento térmico. Este comportamiento es contrario a lo esperado y a lo presentado en la Figura 3.14-c, sin embargo, el incremento en los defectos puede estar asociado y también explicarse como un posible dopaje o funcionalización de las láminas; se puede especular que el dopante sea nitrógeno procedente de la EDA y el NH_4NO_3 , que se utilizaron durante la síntesis y, además, los defectos por el oxígeno remanente aún después del TT. Este tipo de comportamiento es similar a lo reportado por varios autores en los que siempre hay remanencia de oxígeno y/o la presencia de nitrógeno dentro de la red gráfica [79],[111],[121].

En el caso de ZnO, se observan señales adicionales a las principales, dichas señales aparecen a 272 y 510 cm^{-1} , las cuales se asocian con el posible dopaje del ZnO con nitrógeno y principalmente con vacancias. Además, estos mismos defectos, generan un incremento en la intensidad y ensanchamiento de la banda vibracional a 581 cm^{-1} [122].

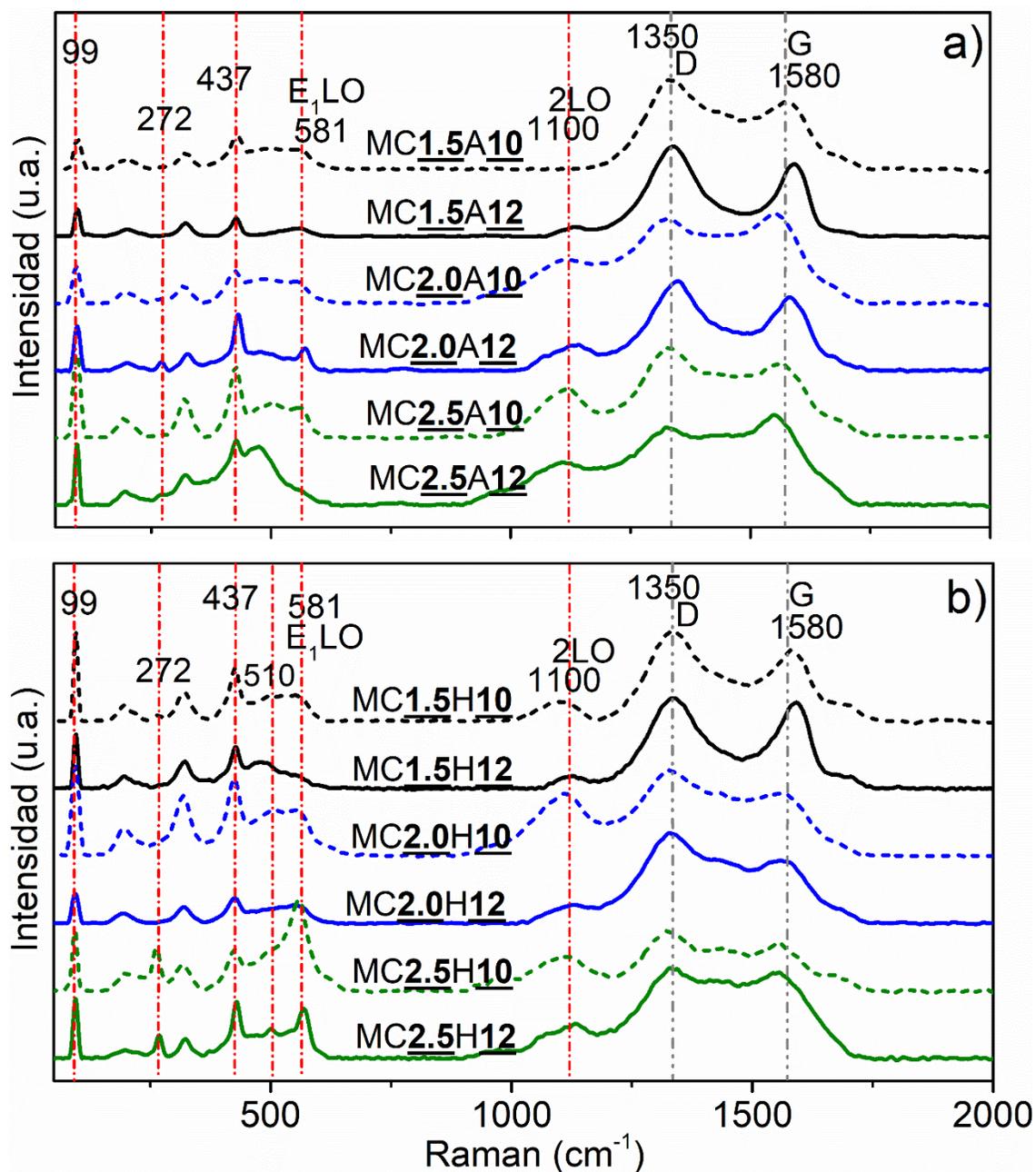


Figura 3.16 Espectros Raman de los MC a condiciones a) ambiente y b) hidrotermales. Líneas punteadas (pH10) línea solida (pH12).

Para un análisis con mayor profundidad se midió y se calculó la relación de defectos/orden, es decir, la relación entre las intensidades I_D/I_G , de todos los espectros para el rGO. Los resultados se muestran en la Figura 3.17 a condiciones ambiente e hidrotermal, graficando el valor de la relación I_D/I_G con respecto a la cantidad de EDA y a los diferentes pH de obtención.

En la Figura 3.17-a se ven los valores de la relación defectos/orden a condiciones ambientales, en la que se puede apreciar que a pH12, la cantidad de defectos no tiene relación con la cantidad de EDA ya que la relación se mantiene constante a 1.2 aproximadamente. Por otro lado, casi de manera similar, a pH10 la cantidad de defectos se mantiene a 1.2 con la excepción de la muestra a 1.5 % de EDA con una relación de 1.34.

Los valores de la relación de defectos para las muestras a condiciones hidrotermales se presentan en la Figura 3.17-b. Se observa que a condiciones de alta presión y de temperatura, los defectos en las láminas del rGO presentan una tendencia y además a pH10 se generan una mayor cantidad de defectos. De acuerdo con los resultados, hay una tendencia decreciente de los defectos con relación al incremento de EDA; siendo de 1.33 a 1.21 a pH10 y de 1.31 a 1.13 a pH12.

Anteriormente se me mencionó que los defectos y su incremento después del TT posiblemente se debe a la presencia de nitrógeno en las láminas del rGO. Ahora bien, ésta presuposición de la incorporación de nitrógeno sucede de dos posibles maneras; ya sea incorporado a la red o fuera de la red, es decir, como dopante [79], [111], [123]. Cuando el nitrógeno es incorporado como elemento dopante a la red de átomos de carbono, hay 4 maneras posibles: piridínico (N-6), pirrólico (N-5), grafitico (N-Q) y en estado oxidado (N-O), cuya energía de enlace incrementa en el mismo orden [121]. Se sabe que la incorporación del N resulta favorable, cuando las propiedades de conductividad eléctrica aumentan. La incorporación del N en el GO es posible lograrse en presencia de aminas [124] como la que se utilizó en la síntesis de los MC; la EDA que se usó como agente ligante y el NH_4NO_3 para controlar el pH. Por lo tanto, el comportamiento en la relación de defectos I_D/I_G de la Figura 3.17 se puede asociar con la posible presencia del N en la red.

Finalmente, los resultados de microespectroscopia Raman concuerdan con los resultados de DRX, pues en ambos casos, únicamente se detectaron las fases esperadas. Estos resultados prueban nuevamente que los MC esperados se obtuvieron a través del proceso de autoensamble, después de las reacciones simultaneas ya descritas.

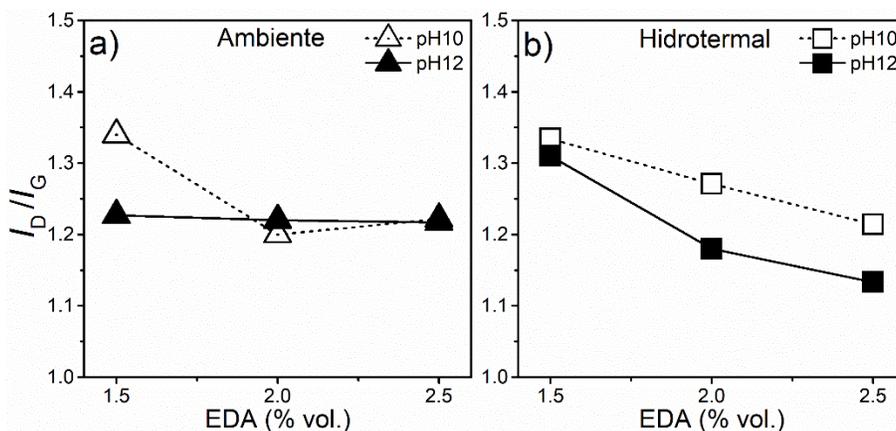


Figura 3.17 Valores de las relaciones I_D/I_G de los MC a condiciones a) ambiente y b) hidrotermal.

III.3 Análisis térmico

El análisis de TGA/DSC se realizó a los materiales precursores que se utilizaron para los materiales compuestos, que también fueron analizados. El GO90 y ϵ -Zn(OH)₂ obtenido a 0.5 h de cristalización fueron los materiales que se analizaron de manera individual, ya que, fueron los precursores utilizados para los MC. Por otro lado, se analizaron todas las muestras de los MC.

III.3.1 GO e ϵ -Zn(OH)₂

Con relación a los resultados previos de DRX y microespectroscopía Raman presentados en los capítulos 3.1 y 3.2, se eligieron los materiales precursores para el MC. Para el GO se eligió el material que se obtuvo a 90 °C (clave, GO90) por las características ya descritas en dicho capítulo. De la misma manera el ϵ -Zn(OH)₂ obtenido a 0.5 h de cristalización (clave, 0.5ZnOH) cumple con las características estructurales óptimas para la síntesis de los MC.

Los precursores GO e ϵ -Zn(OH)₂ se analizaron por la técnica simultánea de TGA/DTA y el análisis tiene la intencionalidad de predecir el comportamiento cuando se conforme el MC, pero principalmente para establecer el tratamiento térmico de reducción y obtención de los MC. En la Figura 3.18-a se presenta el análisis TGA del GO que se realizó

en el intervalo de 50 °C a 1100 °C. Además, se calculó la 1ª derivada de la pérdida de peso, con respecto a la temperatura para un mejor análisis de la velocidad de cambio de masa. De acuerdo con el termograma del GO en ~100 °C hay una pérdida de casi el 10 %, dicha masa se relaciona a la evaporación del agua en la superficie, lo que confirma que el GO es un material muy hidrofílico [124]. En el rango entre 140 °C y 300 °C ocurre una pérdida de masa muy abrupta, que tiene relación con la pérdida de agua interlaminar y grupos carboxilo (O-C=O) y carbonilo (-C=O) [125], cuya pendiente es casi vertical y de acuerdo con la derivada, hay un máximo a 210 °C alcanzando una pérdida de casi el 45 % en peso.

En el intervalo de ~300 °C a 900 °C ocurre la pérdida total de masa como es de esperarse, sin embargo, la 1ª derivada muestra que dicha pérdida no ocurre de manera constante, dado que hay cambios de velocidad generando una curva asimétrica con un máximo en ~700 °C. La pérdida de masa en el intervalo de 300 °C a 900 °C, está asociada principalmente con el rompimiento de los enlaces grafíticos (C=C y C-C) a partir de los 500 °C aproximadamente, que corresponden al mayor porcentaje de la pérdida de masa, en forma de gases de CO, CO₂ y H₂O [126].

Los cambios de velocidad que se observan en este último intervalo, se puede atribuir al resto de los grupos oxidados en las láminas del GO; los grupos carbonilo remanentes, los grupos epoxi (-O-) y los grupos hidroxilo (-OH), estos últimos que se descomponen a partir de ~200 °C [125]–[129]. Además de la incorporación del oxígeno, ya se ha mencionado la posible presencia del N, que también oxidan las láminas y aumentan la cantidad de defectos en la estructura gráfica, modificando ligeramente la temperatura máxima en la pérdida de masa, es decir, temperaturas mayores a los 500 °C [130].

Por otro lado, los resultados del análisis TGA del ϵ -Zn(OH)₂ se presentan en la Figura 3.18-b, con la derivada del porcentaje de la pérdida de peso, con respecto a la temperatura. En los resultados se observa una pérdida de masa muy drástica de ~14 %, entre 110 °C y 150 °C con un máximo en la velocidad, a 135 °C, que se sabe está relacionada a la deshidratación y transformación del ϵ -Zn(OH)₂ para formar ZnO [131]. En los resultados se ve otro cambio en la velocidad entre 150 °C y 250 °C, la cual es asociada a un porcentaje de partículas de mayor tamaño ya que después de los 250 °C continúa la pérdida de masa gradualmente hasta los 800 °C y una pérdida total de ~18 %, valor muy cercano al valor teórico calculado para

el ϵ -Zn(OH)₂, que es de 18.4 %, de acuerdo con la reacción de la Ec. 3.1. Este valor confirma que solo hay la presencia del hidróxido (ϵ -Zn(OH)₂), al igual que los resultados de DRX y de microespectroscopia Raman.

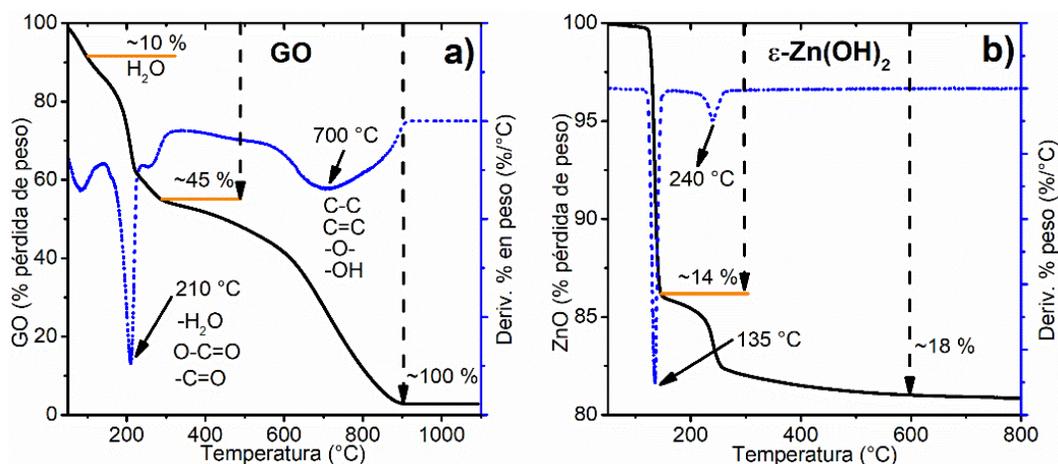


Figura 3.18 Análisis TGA de los precursores de los MC; a) GO y b) ϵ -Zn(OH)₂.

III.3.2 ZnO-rGO

Los MC se analizaron con la técnica simultanea de TGA/DTA para determinar el porcentaje de masa presente en los diferentes MC obtenidos. En la Figura 3.19 se muestran los resultados del análisis TGA (Figura 3.19-a), DTA (Figura 3.19-b) y la 1ª derivada (Figura 3.19-c) que se realizó a los MC del lote 2. Por otro lado, la Figura 3.19-d, muestra el valor promedio del porcentaje en peso de ZnO en los MC a las diferentes condiciones de síntesis.

En la Figura 3.19-a se presentan los termogramas a condiciones ambiente e hidrotermal de los MC. En general, los resultados muestran curvas esperadas, es decir; una curva con una caída drástica alrededor de los 500 °C que, se relaciona con el rompimiento de los enlaces C=C y C-C de las láminas de grafeno. Para una mejor apreciación de la velocidad de cambio, en la Figura 3.19-b se observa la primera derivada del cambio del porcentaje en peso, con respecto al cambio en la temperatura. Los resultados muestran un máximo alrededor de los 500 °C con ligeros corrimientos de ~10 °C a la derecha, que se asocia a los defectos en las láminas del rGO. Como ya se mencionó, dichos defectos están relacionados al oxígeno remanente y a la posible presencia de N. Además de la señal a 500

°C, se observa otro máximo alrededor de los 100 °C que, se relaciona con la pérdida de agua. También, en los resultados se aprecia que los MC a condiciones ambientales tienen una mayor cantidad de agua adsorbida, posiblemente a que las láminas de los MC a condiciones ambientales fueron menos afectadas y las propiedades hidrofílicas del GO se conservan en mayor medida que a condiciones hidrotermales. Esta suposición se sustenta con los resultados de microespectroscopia Raman, presentados en la Figura 3.17, donde se observó una menor cantidad de defectos a condiciones ambientales.

Los resultados del análisis DTA de la Figura 3.19-c muestran picos de señales exotérmicas, con máximos en ~500 °C que nuevamente tienen relación con los enlaces C=C y C-C. Adicionalmente, cabe mencionar que las señales presentan asimetría, principalmente del lado izquierdo, en el rango de ~150 °C a los 500 °C. En el análisis del GO de la Figura 3.18-a se mencionó que la pérdida de masa y las señales exotérmicas están relacionadas con el desprendimiento de los grupos oxidados que en este caso permanecen en el rGO de los MC; los grupos epoxi (-O-) y los hidroxilo (-OH) principalmente, sin olvidar los grafíticos ya mencionados. Además de la incorporación del oxígeno, ya se ha mencionado la posible presencia del N, que también oxida las láminas y causa un incremento en la cantidad de defectos a la estructura gráfica. La incorporación de nitrógeno, causa cambios en la temperatura máxima de descomposición, generando los corrimientos que se observaron en el análisis DTA de la Figura 3.19-b [130].

Los valores promedio de la pérdida de masa o contenido de ZnO en los MC se muestran en la Figura 3.19-d. Los resultados muestran que a pH10 hay una mayor cantidad de ZnO, ya sea a condiciones ambiente o hidrotermal, en contraste a las muestras de pH12. A condiciones ambiente, se observaron muestras de hasta 61 % en peso de ZnO, mientras que a pH12 un 58 %, valores muy cercanos y en los que parece no influir la cantidad de EDA. Por otro lado, a condiciones hidrotermales se observa la influencia de la EDA en la cantidad de ZnO. Los resultados muestran un decremento de 68 a 56 % a pH10 y de 69 a 52 % a pH12, diferencias de poco más de 10 %. Por otro lado, a 1.5 y 2.5 % de EDA el pH no tiene una influencia significativa, sin embargo, a 2 % de EDA se observa una diferencia de casi el 10 %; a pH10 hay 66 %, contra 57 % a pH12.

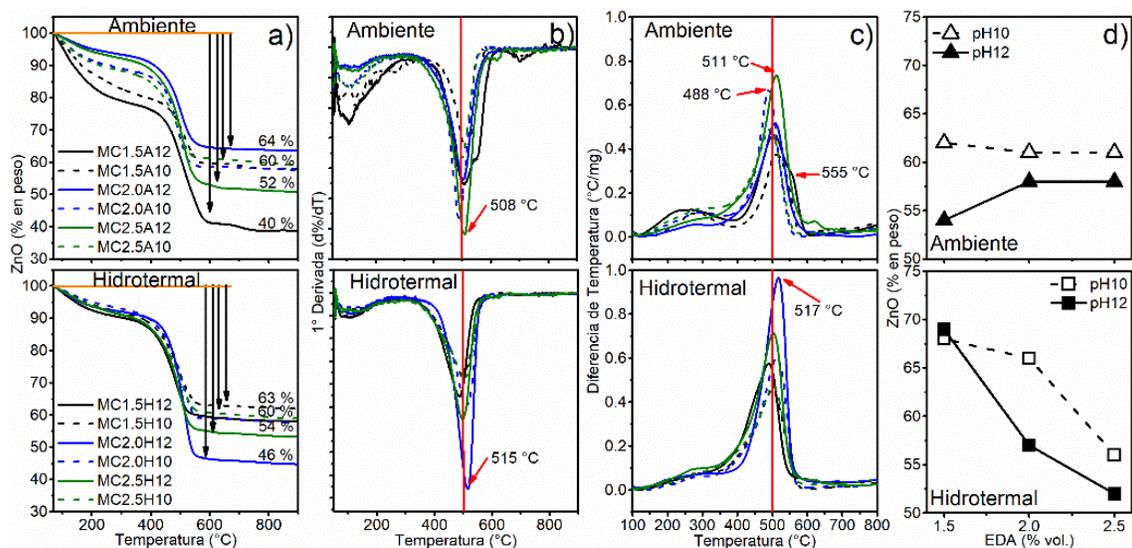


Figura 3.19 Análisis térmico de los MC (Lote 2) a condiciones ambientales e hidrotermales; a) TGA, b) 1ª derivada ($d\%/dT$), c) DTA y d) valor promedio del % en peso de ZnO.

El comportamiento a condiciones hidrotermales nuevamente se relaciona con la cantidad de EDA y su efecto en la cantidad de ZnO. Comportamiento que aparentemente no se presentó a condiciones ambientales. Sin embargo, es importante recordar los resultados de DRX donde se observa un comportamiento muy similar (Figura 3.13) y de igual manera, en los resultados de la relación de defectos en microespectroscopía Raman (Figura 3.17).

El análisis TGA presenta los valores de mayor precisión para medir la cantidad de ZnO en los MC y el comportamiento que se observa, tiene una mayor relación con los resultados de Raman, es decir, con la relación de defectos que se presentaron en las láminas de rGO. Dichos defectos, también se mencionó, tienen relación o están asociados con la cantidad de EDA. Por lo tanto, y de acuerdo con los resultados, la EDA tiene un efecto directo en el tamaño de cristalita, en los defectos del rGO y en el control de la cantidad de ZnO en los MC. Adicionalmente, el pH también tiene una influencia relevante en el control del tamaño de la cristalita y en la cantidad del ZnO.

El análisis térmico diferencial (DTA) en los MC, presentan una gran asimetría. En la Figura 3.20 se presentan los termogramas de DTA de los MC (Lote 2) a los que se les realizó un proceso de deconvolución para identificar y separar las señales que de manera individual conforman los resultados experimentales. En la deconvolución se obtuvieron entre 4 y 5

señales, que se pueden dividir en tres zonas de temperatura, como se indican en la Figura 3.20, divididas por líneas punteadas.

En el primer intervalo de temperatura de 150 °C a 350 °C únicamente aparece una señal cuyo promedio del porcentaje de área apenas y equivale al 5 %. La señal en dicho intervalo se asocian a los grupos carboxilo y carbonilo (O-C=O y C=O) que permanecen en la superficie del rGO, cuya energía de enlace son casi iguales y en este mismo orden ascendente [132]. En el segundo intervalo de 350 °C a 500 °C se observan de 2 a 3 señales que se relacionan a los grupos epoxi (-O-), hidroxilo (-OH) y el rompimiento de los enlaces C=C relacionados a la hibridación sp^3 y la energía de los enlaces también incrementa en el orden mencionado [133].

Finalmente, en la zona 3 de la Figura 3.20 (500 °C a 600 °C), se observan de una a dos señales que están relacionadas al rompimiento de los enlaces C=C y C-C de las hibridaciones sp^3 y sp^2 del carbono respectivamente [124], [128]. En las zonas 2 y 3 es donde ocurre la mayor pérdida de masa y también, la mayor diferencia de liberación de energía como se observa en los resultados, sin embargo, se ha mencionado la presencia del N en el rGO, por lo que cabe mencionar la posible presencia del enlace C-N cuya energía de enlace es muy cercana a la del C=C y C-C, por lo tanto, el rompimiento de dicho enlace se daría cerca de los 500 °C, [90], [104], [111], [124], [130], [133]–[135].

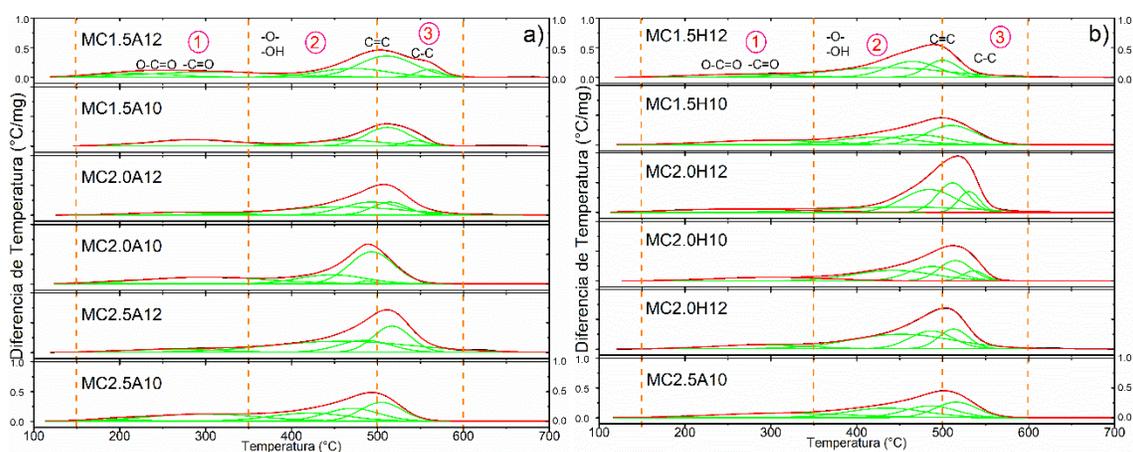


Figura 3.20 Deconvolución de los termogramas DTA en los MC (Lote 2) a condiciones a) ambiente y b) hidrotermales.

Algunos autores como Lipatov et al. [136] realizaron un análisis de desorción a temperatura programada (TPD) para el GO. En su trabajo, determinaron que al someter a temperatura al GO en atmosfera inerte (helio) se generaban principalmente los siguientes gases: H₂O, CO y CO₂. En sus resultados muestran que a partir de los 125 °C la desorción de estos gases, ya comienza a ser notable y se incrementa hasta alcanzar un máximo a los 150 °C aproximadamente. Sin embargo, es importante mencionar que este análisis es superficial y en atmosfera inerte.

El análisis de deconvolución demostró que las señales DTA tienen un pico máximo cerca de los 500 °C, con forma asimétrica compuesta de tres máximos que se relacionan al rompimiento de tres enlaces; principalmente el C–OH, C–N y el C–C (el cual incluye las hibridaciones sp^3 y sp^2). Se midieron los máximos de temperatura de los termogramas DTA y en la Figura 3.21 se presentan los valores promedio de la temperatura contra la cantidad de EDA.

Los resultados muestran que todos los MC tienen un corrimiento en la temperatura máxima de las señales exotérmicas, es decir, todas presentan valores mayores a los 500 °C, lo que asegura que las láminas en el rGO presentan buena calidad ya que la estabilidad térmica está relacionada con la estructura de las láminas, principalmente con la hibridación sp^2 . Además, se sabe que la incorporación del N en la red está asociada con los corrimientos en la temperatura, ya que, al incorporarse genera defectos que afectan las características y propiedades; principalmente la energía de enlace por el hecho de que al incorporarse a la red sustituye a un átomo de C. En el trabajo de Baek et al. [130] demostraron que la cantidad de N en la red del rGO modifica la temperatura de descomposición de las láminas, lo que se observó en los resultados que se presentan en la Figura 3.21.

Los MC a condiciones ambiente y pH12 presentan una tendencia de disminución con relación al incremento de la EDA, de 510 °C a 502 °C, lo que significa una mayor estabilidad térmica a 1.5 % de EDA. Sin embargo, a pH10 ocurre un comportamiento diferente, a 1.5 y 2.0 % de EDA tienen máximos a ~510 °C y se incrementa a 518 °C con 2.5 % de EDA. Por otro lado, a condiciones hidrotermales y a pH12 la tendencia es de un incremento de 505 °C a 510 °C, sólo 5 grados de diferencia, que en contraste con las muestras a pH10 se observan máximos a ~515 °C y la EDA no parece influir en la estabilidad térmica. Los resultados del

desplazamiento de la temperatura muestran nuevamente que, a condiciones hidrotermales, hay un mayor control y estabilidad en las propiedades de los MC. Como ya se mencionó, el N en las láminas de grafeno estaría asociado con el cambio en la temperatura de descomposición. Por lo tanto, el desplazamiento tendría una relación con la cantidad de N; es decir, que se esperaría una mayor temperatura de descomposición, a una mayor cantidad de N. Este comportamiento se muestra en el trabajo presentado por Chang et al. en el que doparon grafeno con nitrógeno [130].

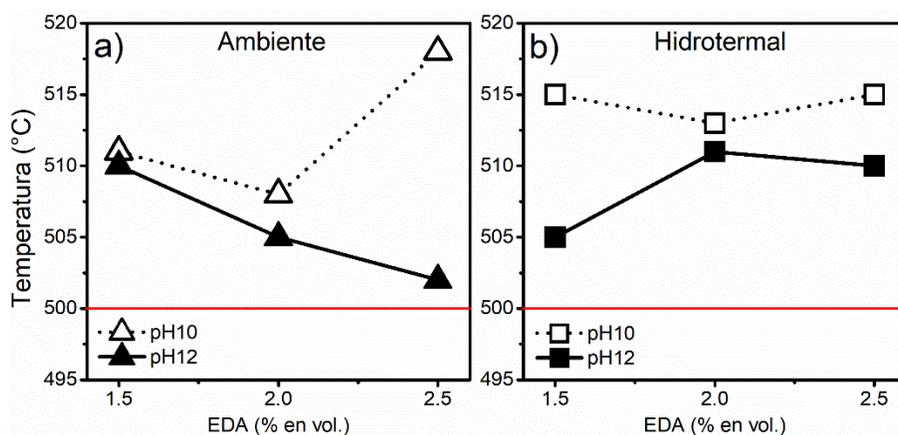


Figura 3.21 Promedio de los máximos de temperatura en los DTA de los MC a condiciones a) ambiente y b) hidrotermales.

III.4 Microscopia electrónica

El GO, el ϵ -Zn(OH)₂ y los MC se analizaron por MEB, con las técnicas de SE para el análisis morfológico y EDS para el análisis elemental. Además, algunas muestras se analizaron por STEM para ampliar el análisis de la morfología, principalmente en los MC.

III.4.1 Análisis de morfología para el ϵ -Zn(OH)₂

Una de las características más importantes a controlar en la síntesis del ϵ -Zn(OH)₂, que se utilizará para los MC, es la morfología de las partículas y el tamaño de la cristalita. Por lo tanto, es importante recordar los resultados de DRX del capítulo 3.1, donde se demostraron tamaños de cristalita de ~184 nm a un tiempo de 0.5 h de cristalización y únicamente la fase

tipo Würtzita. Además, se demostró que el ϵ -Zn(OH)₂ después de ser sometido a un TT (después de la transformación en estado sólido) el tamaño de la cristalita es reducido a ~30 nm, lo que permite el control del tamaño de la cristalita en los MC. Por otro lado, también se realizó un análisis por refinamiento Rietveld para determinar la morfología de la cristalita, con el objeto de predecir la morfología y los planos en la superficie de las partículas.

En el capítulo 2.2 se describieron las condiciones de síntesis para el ϵ -Zn(OH)₂, donde el principal parámetro fue el tiempo de cristalización. Todas las muestras obtenidas se analizaron por MEB con la técnica de SE para analizar la morfología y tamaño de las partículas. Las imágenes del ϵ -Zn(OH)₂ a 0.5, 1.5 y 2.5 h de tiempo de cristalización se muestran en el anexo 01. En general, la mayoría de las muestras presentaron partículas con morfología octaédrica, sin embargo, el análisis del tamaño de partícula mostró que hay diferencias entre las muestras. En la Figura 3.22 se muestran los resultados del análisis de tamaño de partícula, utilizando el programa de uso libre *ImageJ*. En la Figura 3.22-a la distribución de tamaño de partícula para la muestra 0.5ZnOH, se adaptó casi perfectamente a una distribución normal gaussiana, con una media del valor del diámetro de 5 μm . Por otro lado, las muestras a 1.5 h y 2.5 h no tienen una distribución normal, donde la media del diámetro es de ~9 y 4 μm , con los valores de R^2 de 0.45 y 0.69 respectivamente.

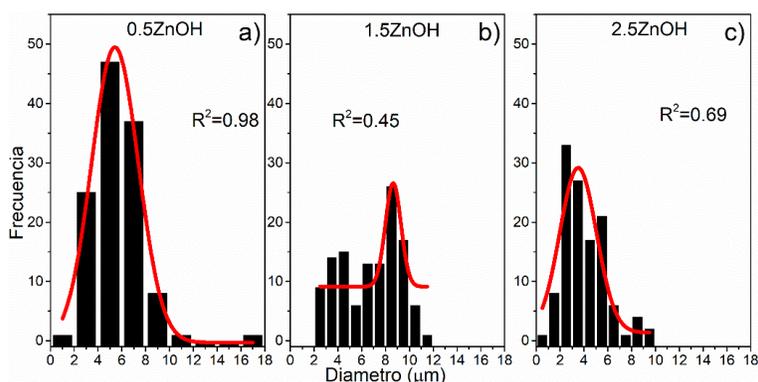


Figura 3.22 Análisis de la distribución de partícula en las muestras de ϵ -Zn(OH)₂ a diferentes tiempos de cristalización; a) 0.5 h, b) 1.5 h y c) 2.5.

En la Figura 3.23 se muestran las imágenes de MEB por la técnica de SE de la muestra 0.5ZnOH, misma donde se observan partículas con morfología octaédrica. En la Figura 3.21-a se muestra una micrografía por SE a 1 KX y a 5 KX en la Figura 3.23-b, cuyas partículas como ya se demostró, tienen tamaños con una media de 5 μm (Figura 3.21-c). Además, en

la Figura 3.23-b se marcaron líneas en los vértices de una partícula, formando una geometría octaédrica. De acuerdo con la textura que se obtuvo del análisis Rietveld (Figura 3.23-d) los planos expuestos corresponden a la familia $\{011\}$, lo que asegura la exposición de los iones OH^- necesarios para el anclaje con la EDA y ésta a la vez con el GO.

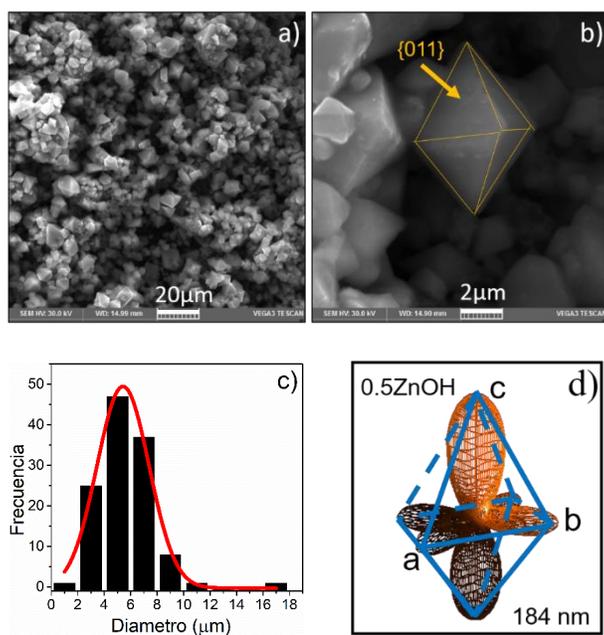


Figura 3.23 Análisis MEB por SE de la muestra 05ZnOH a) 1 KX y b) 5 KX.

III.4.2 Análisis de morfología para el ZnO-rGO

El análisis de morfología para los MC se realizó con un equipo de MEB de emisión de campo (FE-SEM, por sus siglas en inglés). El análisis se realizó a las muestras de los MC del lote 2, que se eligió como el más representativo del conjunto total de muestras, de acuerdo con los resultados previos de DRX, microespectroscopía Raman y TGA/DTA.

Las imágenes se tomaron a una magnificación de 200 KX con las técnicas de SE y BSE. En el anexo 02 se muestran el resto de las imágenes a diferentes magnificaciones. En la Figura 3.24 se muestran las imágenes por SE y BSE de las muestras MC1.5A12 y MC1.5A10 donde se observa una clara diferencia en la morfología de las partículas.

A pH12 se observó la formación de nanobarras cuyo diámetro tiene un valor medio de 23 nm, mientras que, a pH10 se observan morfologías también de nanobarras y, además,

nanopartículas con valores de tamaño de 43 nm y 21 nm respectivamente. Las imágenes muestran una influencia directa del pH de síntesis en la morfología de las partículas y aunque la muestra MC1.5A10 también presenta algunas partículas en forma de barra, es predominante la cantidad de las nanopartículas.

Por otro lado, las imágenes por BSE muestran el contraste por el diferente número atómico, principalmente entre el Zn, presente en el ZnO y el C, presente en el rGO. Las imágenes por BSE se realizaron con la intencionalidad de contrastar la presencia y la distribución tanto del ZnO como del rGO. Con relación a lo anterior, las partículas de ZnO por BSE, se observan con mayor claridad o brillo respecto a las láminas del rGO que se ven en tonalidades de gris, ya que, están formadas principalmente de C, O y posiblemente N.

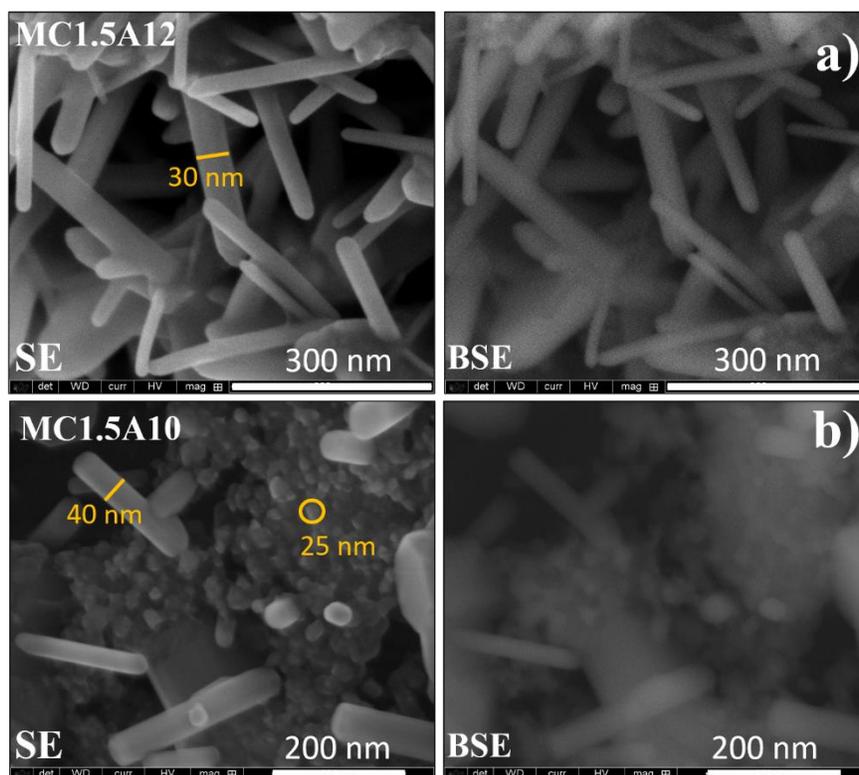


Figura 3.24 Análisis de FE-SEM con las técnicas de SE y BSE a 200 KX de las muestras a) MC1.5A12 y b) MC1.5A10.

En la Figura 3.25 se muestran las imágenes de las muestras MC1.5H12 y MC1.5H10, donde se observa un comportamiento similar a las muestras a condiciones ambiente y 1.5 % de EDA. En la muestra MC1.5H12 de la Figura 3.25-a se observan partículas de morfología de barras, cuyo valor medio del diámetro es de 30 nm que, se observan claramente en la

imagen por BSE. Por otro lado, en la muestra MC1.5H10 de la Figura 3.25-b se ven partículas de tamaño nanométrico, con un tamaño medio de diámetro de 15 nm sin la presencia de partículas en forma de barra. La imagen por BSE contrasta las partículas de ZnO que, se ven distribuidas sobre la superficie de rGO.

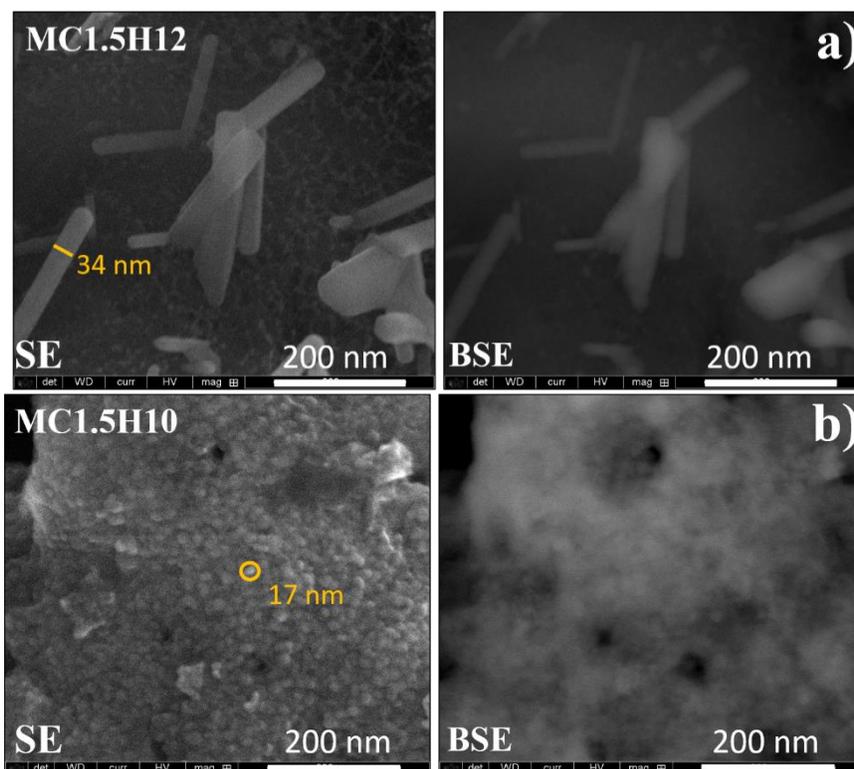


Figura 3.25 Análisis de FE-SEM con las técnicas de SE y BSE a 200 KX de las muestras a) MC1.5H12 y b) MC1.5H10.

El análisis de las muestras con 2 % de EDA se muestran en la Figura 3.26. La muestra MC2.0A12 de la Figura 3.26-a muestra partículas de morfología de barras con un valor de tamaño medio de diámetro de 30 nm, pero con una mayor dispersión en los tamaños. De la misma figura, la imagen de BSE se ven con mejor contraste las partículas de ZnO y lo que parece ser el soporte o láminas de rGO. Por otra parte, la muestra MC2.0A10 de la Figura 3.26-b muestra partículas de morfología variable; se observan partículas con morfología de placas hexagonales de hasta 113 nm de diámetro y partículas amorfas más pequeñas de 18.4 nm de tamaño como valor medio. La diferencia en los tamaños de partícula es evidente y se observa con mayor claridad en la imagen por BSE.

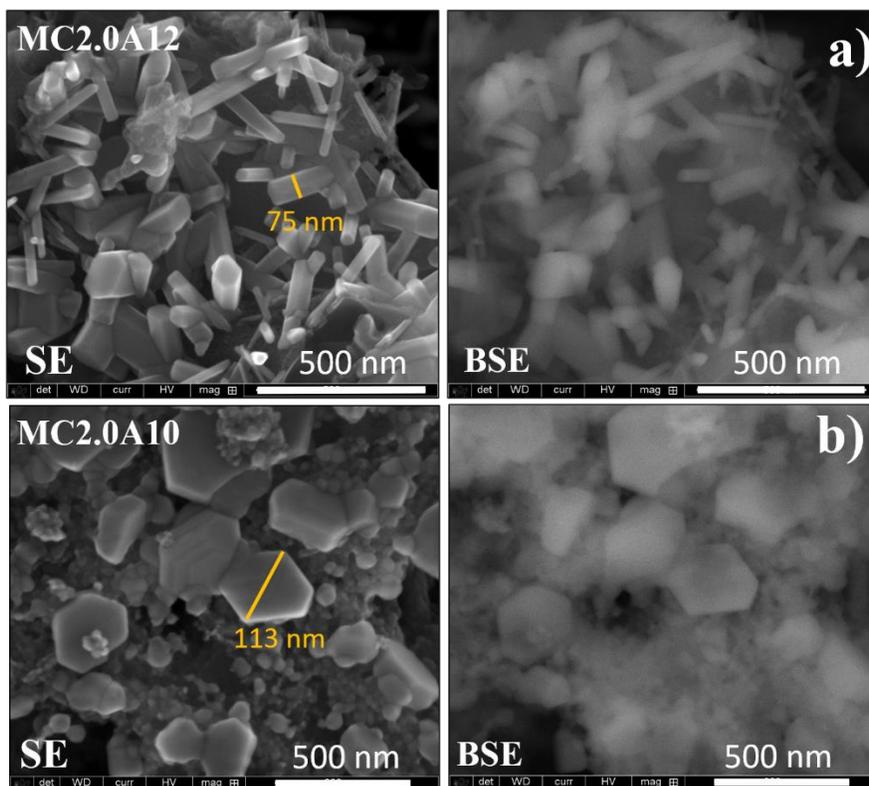


Figura 3.26 Análisis de FE-SEM con las técnicas de SE y BSE a 200 KX de las muestras a) MC2.0A12 y b) MC2.0A10.

Los MC con 2 % de EDA y obtenida a condiciones hidrotermales se muestra en la Figura 3.27. En la Figura 3.27-a se muestra el análisis de SE de la muestra MC2.0H12, donde se observa claramente partículas con morfología de barras, mostrando una tendencia con las muestras obtenidas a pH12, lo que también se observa en las muestras a pH10, donde la morfología suele ser de nanopartículas amorfas. El valor medio del diámetro de las barras de la muestra MC2.0H12 es de 31 nm y la imagen por SE muestra pliegues de lo que parecen ser las láminas de rGO. En la imagen por BSE se aprecia claramente el contraste de las partículas de ZnO que se observan con mayor claridad, mientras que, las láminas de rGO presentan un gris difuminado, como es de esperarse ya que el C y O tienen un número atómico menor al Zn.

El análisis de la muestra MC2.0H10 se muestra en la Figura 3.27-b. La imagen por SE muestra partículas de tamaño nanométrico ancladas a láminas de rGO, sin embargo, se observan algunas partículas en forma de barra de hasta 65 nm. Una característica de la muestra MC2.0H10 es la distribución y tamaño de las partículas de ZnO, con un tamaño de

7.8 nm de diámetro, que parecen estar perfectamente distribuidas de manera homogénea sobre las láminas de rGO. La imagen por BSE muestra con mejor claridad la distribución y tamaño de las partículas, sobre las láminas de rGO. Sin embargo, el análisis por SE, no muestra con la claridad suficiente la morfología de las partículas más pequeñas, por lo que será necesario un análisis con una técnica de mayor resolución para la observación de las partículas de menor tamaño.

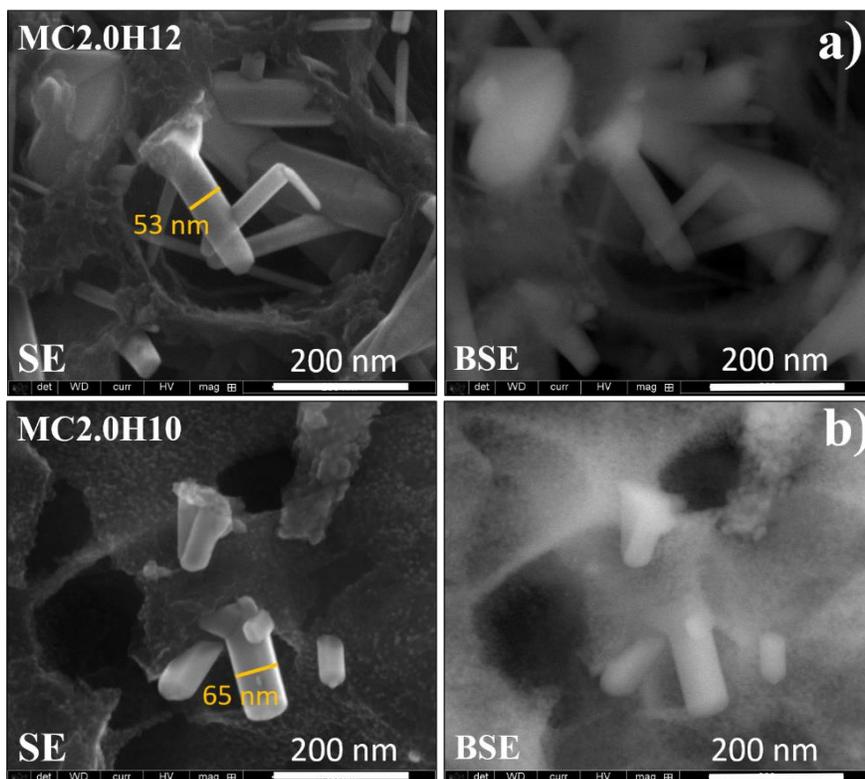


Figura 3.27 Análisis de FE-SEM con las técnicas de SE y BSE a 200 KX de las muestras a) MC2.0H12 y b) MC2.0H10.

Las muestras obtenidas con 2.5 % de EDA y a condiciones ambiente se muestran en la Figura 3.28. Las imágenes de la muestra MC2.5A12 se muestra en la Figura 3.28-a, con las técnicas de SE misma en la que se observan partículas de morfología hexagonal de gran tamaño como la que se aprecia en la imagen (285 nm).

El valor medio del tamaño de diámetro de las barras es de 263 nm, las cuales se observan ancladas a las láminas del rGO; esto se corrobora con las imágenes de BSE, donde se aprecia el contraste entre del ZnO y el rGO. Por otro lado, la muestra MC2.5A10 de la Figura 3.28-a por SE, muestra nuevamente partículas nanométricas amorfas con un valor

medio de tamaño de 10.6 nm. Además, también se observan en mucho menor cantidad algunas barras con diámetros de hasta 26 nm. La imagen por BSE muestra que las partículas de ZnO forman aglomeraciones en algunas zonas, sin embargo, es posible distinguir las nanopartículas ancladas a las láminas del rGO.

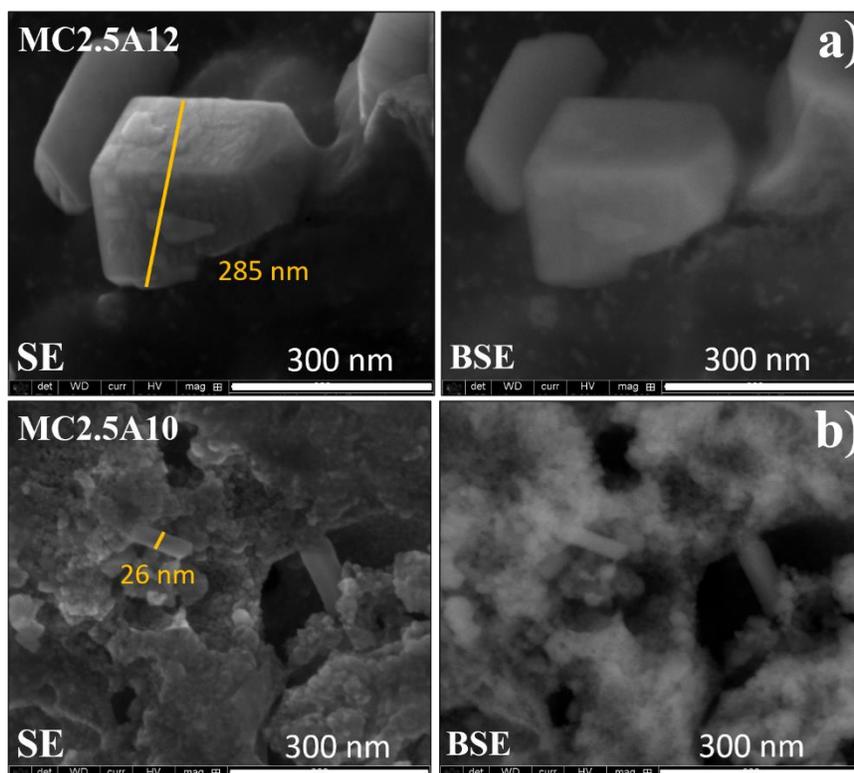


Figura 3.28 Análisis de FE-SEM con las técnicas de SE y BSE a 200 KX de las muestras a) MC2.5A12 y b) MC2.5A10.

Las muestras obtenidas a condiciones hidrotermales y 2.5 % de EDA se muestran en la Figura 3.29. En análisis de la muestra MC2.5H12 se presenta en la Figura 3.29-a por SE, misma en la que se ven partículas con morfología de barra, cuyo valor medio del tamaño de diámetro es de 25 nm. En la misma imagen se observan las partículas de ZnO, ancladas entre y a través de las láminas de rGO. En esta imagen es posible notar con mayor claridad los pliegues y bordes de las láminas. Además, la imagen por BSE contrasta mejor la distribución de las partículas de ZnO con relación a las láminas del rGO. Por otro lado, en análisis de la muestra MC2.5H10 por SE se presenta en la Figura 3.29-b, misma en la que se observan partículas de tamaño del orden nanométrico perfectamente distribuidas sobre las láminas del

rGO de manera homogénea, lo que se corrobora con la imagen de BSE, que muestra el contraste de las partículas de ZnO.

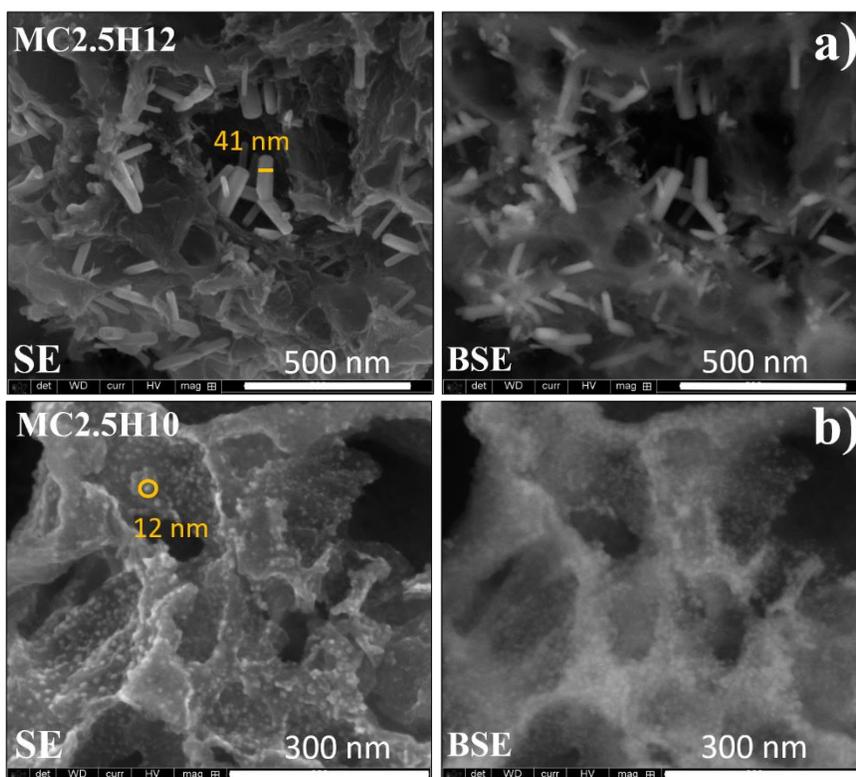


Figura 3.29 Análisis de FE-SEM con las técnicas de SE y BSE a 200 KX de las muestras a) MC2.5H12 y b) MC2.5H10.

Después del análisis de morfología de los MC, las imágenes por SE se utilizaron para medir el tamaño de partícula, utilizando el *software ImageJ* de las que se midieron un total de 100 partículas de cada muestra. De acuerdo con el análisis de morfología, a pH12 en general se obtuvieron partículas con geometría de barra, mientras que a pH10 las partículas no presentan una morfología definida y tienen tamaños por debajo de los 21 nm. Las muestras con partículas de morfología de barra se midieron de manera transversal, es decir, la magnitud de menor tamaño (diámetro) mientras que, las partículas amorfas se midieron por áreas individuales, de las que se calculó el diámetro teórico.

En la Figura 3.30 se presentan las gráficas del análisis de distribución del tamaño de partícula a las diferentes condiciones de síntesis; el porcentaje de EDA, el pH y las condiciones ambiente e hidrotermal. De acuerdo con los resultados, las muestras que se obtuvieron a pH12 presentan morfología de barra, y tienen una mayor distribución en el

tamaño. Esto se confirmó con el análisis del ajuste a la campana normal de distribución de Gauss, con valores de ajuste (R^2) bajos en relación con los valores de las muestras a pH10. El análisis morfológico, comprobó que las partículas de los MC obtenidos a pH10 corresponden a partículas nanométricas por debajo de los 21 nm, con distribuciones más homogéneas, de acuerdo con los resultados de la Figura 3.30.

En los resultados del análisis de distribución, la muestra MC2.0H10 fue la que presentó el mejor ajuste ($R^2 = 0.99$) y menor dispersión en el tamaño de partícula. Además, la misma muestra presentó partículas de ZnO ancladas y depositadas homogéneamente sobre las láminas de rGO. Dichas características se adecuan a lo esperado en el MC propuesto en este trabajo, para su aplicación en BIL.

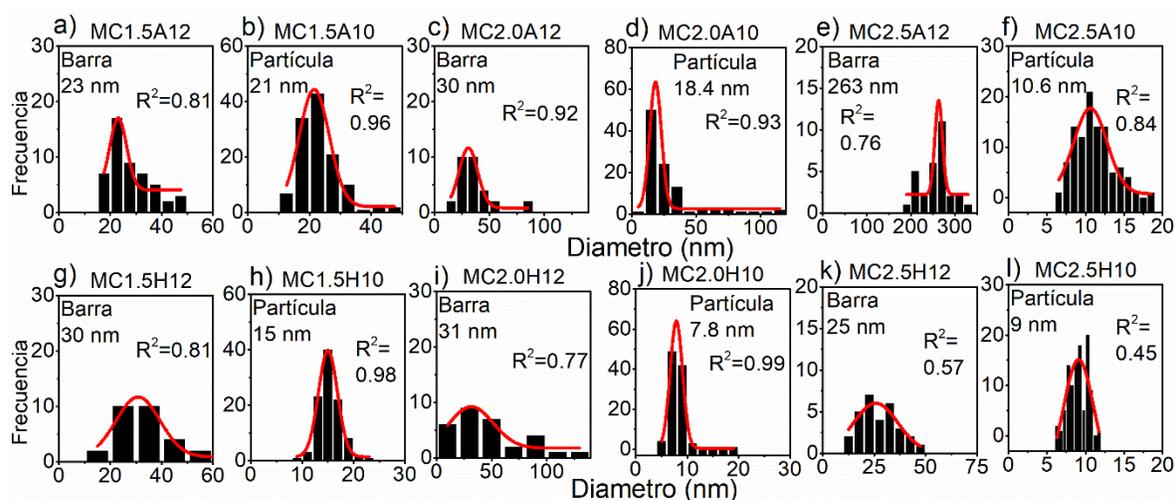


Figura 3.30 Análisis de la distribución de tamaño de las partículas en los MC del lote 2 a condiciones ambientales; a) MC1.5A12, b) MC1.5A10, c) MC2.0A12, d) MC2.0A10, e) MC2.5A12, f) MC2.5A10, y a condiciones hidrotermales; g) MC1.5H12, h) MC1.5H10, i) MC2.0H12, j) MC2.0H10, k) MC2.5H12 y l) MC2.5H10.

Los resultados del valor medio de tamaño de partícula se graficaron con respecto a la cantidad de EDA y se presentan en la Figura 3.30. Los resultados a condiciones ambientales presentaron una clara tendencia con relación a la cantidad de EDA; a pH12 se observó un comportamiento de crecimiento en el tamaño de las partículas (con morfología de barra) de 23 nm, 30 nm y un crecimiento atípico hasta 263 nm. Por otro lado, a pH10 se observó una tendencia de disminución en el tamaño de partícula de 21 nm, 18 nm y 10 nm, ambos con relación al incremento de EDA. Por otro lado, a condiciones hidrotermales, los resultados muestran que a pH12 no hay un cambio significativo en el tamaño de partícula, que va de 30

nm, 31 nm y 25 nm con respecto al incremento de EDA. Sin embargo, a pH10 se obtuvieron tamaños menores: 15 nm, 7.8 nm y 9 nm, respecto al incremento de EDA.

El comportamiento del tamaño de partícula que se observó en los MC se puede relacionar con el tamaño de la cristalita, calculado por DRX en el capítulo 3.1. A pH12 se obtuvieron valores de cristalita de aproximadamente 30 nm, lo que sería congruente con los tamaños de partícula que se observaron. Esta similitud en los tamaños de partícula y de cristalita, permite suponer que una gran cantidad de las partículas observadas están conformadas de monocristales, con la excepción de la muestra MC2.5A12 (263 nm). Sin embargo, es posible aseverar que dichas partículas están conformadas de cristalitas de aproximadamente 30 nm, comprobado por los resultados de DRX.

Por otro lado, en las muestras obtenidas a pH10 se observaron valores de tamaño de cristalita por debajo de los 20 nm (Figura 3.12), también valores muy cercanos al tamaño de las partículas observadas, que se presentan en la Figura 3.31. De manera similar que a pH12, las muestras a pH10, ya sea a condiciones ambientales o hidrotermales, permiten suponer que una mayoría considerable de las partículas observadas, son partículas monocristalinas.

Con relación a lo dicho anteriormente, los resultados muestran que es posible la obtención de un MC de ZnO-rGO, con partículas de ZnO de tamaño de cristalita y morfología controlada. Además, la posibilidad de que dichas partículas sean monocristales. Por otra parte, con relación a los resultados de microespectroscopía Raman y el análisis térmico, se demostró de manera cualitativa la presencia del rGO, con la posibilidad de presentar N en su estructura, es decir, un posible dopaje que estaría relacionado con los defectos en las láminas de rGO. Estos defectos al mismo tiempo tienen un rol importante para el control en el tamaño de cristalita y de partícula, como ya se mencionó en el análisis de resultados de microespectroscopía Raman (capítulo 3.2).

Con relación a los resultados de morfología y tamaño de partícula, tanto el pH como la cantidad de EDA afectan directamente las características de las partículas de ZnO. Y de acuerdo con los resultados, el pH tiene una influencia directa en la morfología (pH12-barras y pH10-nanopartículas), mientras que, la EDA influyó en el tamaño de las partículas. Este comportamiento, se atribuye o asocia con la interacción entre las partículas del ϵ -Zn(OH)₂ y las moléculas del agente ligante. La EDA como ya se mencionó, tiene como función

principal, actuar como medio de unión-anclaje entre los iones negativos OH^- de las partículas, los grupos funcionales del GO y las moléculas de la EDA cuyos extremos positivos se anclarían entre la superficie de ambos materiales [104]. Adicionalmente, durante el proceso de anclaje, se sabe de la alta posibilidad de la formación de micelas, es decir, el encapsulamiento de las partículas, generando una superficie de carga positiva que permite el anclaje con la superficie negativa de las láminas de GO. De lo anterior, es sabido que el fenómeno micelar tiene un rol de suma importancia para el control de la morfología y el tamaño de partícula [137].

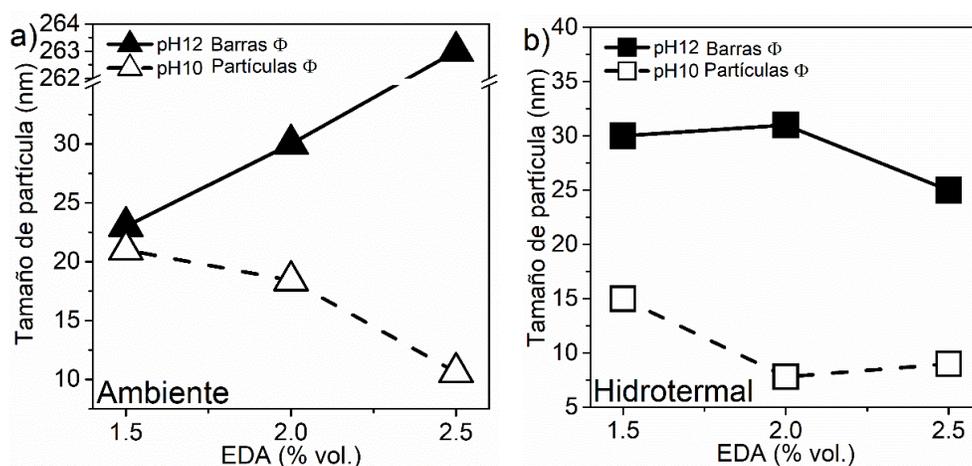


Figura 3.31 Valores medios del tamaño de partícula de los MC a condiciones a) ambiente y b) hidrotermales.

El posible efecto micelar durante el proceso de unión-anclaje se sustenta con los resultados de tamaño y morfología de las partículas. Dicha relación queda en evidencia con los resultados del análisis de tamaño de partícula y morfología, donde se observa que a pH12 las partículas tienden a una morfología de barras y que estaría directamente relacionado con la molécula de la EDA [138]. Por otro lado, a pH10 se obtuvieron partículas amorfas con tamaños por debajo de los 20 nm. En este último caso, la reducción en el tamaño de las partículas es atribuido a la reducción del pH y a las moléculas dispersas de NH_4^+ (aportadas por el NH_4NO_3) que, es más pequeña que la molécula de EDA [111]. Adicionalmente, se sabe que las moléculas de EDA afectan la superficie de las láminas de GO. Defectos que se observaron en los resultados de microespectroscopía Raman. Además, los defectos también mostraron relación con el tamaño y morfología de partícula, sin olvidar, el efecto con el tamaño de la cristalita.

III.4.3 Análisis EDS de los MC

El análisis EDS se realizó a las 36 muestras sintetizadas, en las que se identificaron principalmente 4 elementos; Zn, O, C y N que, con la excepción de este último, son los elementos esperados en los MC. Sin embargo, la presencia del N confirma lo que se había sospechado en el análisis de resultados de las técnicas hasta ahora presentadas. Además, por el método de síntesis utilizado y los reactivos involucrados, estaba la posibilidad de la incorporación del N en el rGO. Por otro lado, es sabido que la incorporación del N en la red del GO favorece principalmente propiedades como la conductividad eléctrica, propiedad de suma importancia en los MC [124].

El análisis se realizó en 5 zonas diferentes a cada muestra y a una magnificación de 5 mil aumentos. Los resultados presentados en la Tabla 3.5, enlistan los valores promedio del % atómico de cada elemento en los MC. En promedio se obtuvo un 11 % en peso atómico de Zn y en mayor cantidad el C (46 % en promedio), sin embargo, también hay una proporción considerable de O y N, del 20 % para cada uno.

Tabla 3.5 Tabla de valores del % atómico del análisis EDS de los MC.

Muestra	% Atómico			
	Zn	C	O	N
MC1.5A12	10	48	21	21
MC1.5A10	11	45	25	18
MC2.0A12	11	49	16	23
MC2.0A10	14	40	28	17
MC2.5A12	9	53	13	25
MC2.5A10	13	42	23	23
MC1.5H12	10	48	21	21
MC1.5H10	11	45	25	18
MC2.0H12	11	49	16	23
MC2.0H10	14	40	28	17
MC2.5H12	9	53	13	25
MC2.5H10	13	42	23	23

Para calcular el porcentaje en peso de ZnO, se partió de la relación molar que tienen el Zn:O (1:1). De lo anterior, al calcular la cantidad de moles de cada elemento, el total de moles de Zn corresponderá a la misma cantidad de moles que se tendrán del compuesto de ZnO, por lo tanto, por la relación 1:1 esa misma cantidad de moles de Zn, será restada al total

de moles de O, por lo que, el resto de O se atribuye al oxígeno remanente en el rGO. En la Tabla 3.6 se enlistaron los valores de porcentaje de masa del ZnO, obtenido de la relación molar, que se calculó del porcentaje atómico de la Tabla 3.5. En la Tabla 3.6, también se presentan los porcentajes molares del resto de los elementos que conforman al rGO; el C, O y el N que, cambiaron su porcentaje debido al oxígeno asociado al ZnO. En la Tabla 3.6 únicamente se presenta el porcentaje en masa del ZnO, ya que el resto del porcentaje corresponderá al rGO. Además, es importante mencionar que la relación del porcentaje en los MC se realizó en base a la cantidad en masa del ZnO, que es también el material de principal interés en los MC.

Tabla 3.6 Valores del % en masa del ZnO y los valores del % molar del C, O y N en los MC.

Muestra	% en masa	% molar		
	ZnO	C	O	N
MC1.5A12	43	54	12	24
MC1.5A10	48	51	16	20
MC2.0A12	48	55	6	27
MC2.0A10	55	47	16	20
MC2.5A12	43	59	4	27
MC2.5A10	51	48	12	26
MC1.5H12	48	57	11	20
MC1.5H10	50	52	11	24
MC2.0H12	47	50	7	30
MC2.0H10	55	49	13	22
MC2.5H12	45	52	6	30
MC2.5H10	48	50	12	25

Se realizó una comparación entre los elementos presentes en los MC utilizando sus relaciones molares. En la Tabla 3.7 se presentan los valores de las relaciones molares de principal interés; O/C, N/C, O/N y Zn/C que de esta última sería la misma relación de ZnO/C. La primera comparación O/C, muestra el grado de defectos y oxígeno remanente en las láminas de rGO y de manera similar, la comparativa de N/C. Por otro lado, la relación O/N se realizó con la intención de mostrar y comparar cuál de los dos elementos oxidantes está en mayor o menor cantidad. Finalmente, la relación ZnO/C, muestra una comparativa de los materiales de principal interés en los MC, es decir, los materiales activos para la aplicación en BIL.

Tabla 3.7 Tabla comparativa de las relaciones molares en los MC.

Muestra	relación molar			
	O/C	N/C	O/N	ZnO/C
MC1.5A12	0.22	0.44	0.51	0.20
MC1.5A10	0.31	0.40	0.77	0.25
MC2.0A12	0.10	0.48	0.21	0.23
MC2.0A10	0.34	0.43	0.79	0.36
MC2.5A12	0.06	0.47	0.13	0.18
MC2.5A10	0.24	0.56	0.44	0.30
MC1.5H12	0.19	0.35	0.53	0.22
MC1.5H10	0.20	0.46	0.44	0.27
MC2.0H12	0.15	0.61	0.24	0.25
MC2.0H10	0.27	0.45	0.59	0.34
MC2.5H12	0.12	0.58	0.22	0.22
MC2.5H10	0.24	0.50	0.48	0.26

Los valores del porcentaje en masa del ZnO se graficaron y se presentan en la Figura 3.32-a. Los resultados revelaron un comportamiento relativamente diferente a los resultados del análisis TGA, sin embargo, si hay una similitud; las muestras a pH10 presentaron un mayor porcentaje de ZnO. La principal diferencia que se observó en el análisis EDS, específicamente en el porcentaje en masa del ZnO fueron los valores que, como los resultados de las gráficas muestran, hay valores de entre 40 y 55 %; valores 15 % menores a los que se obtuvieron en el análisis de TGA. Esta diferencia se atribuye a la naturaleza o principio físico de la técnica del análisis elemental, es decir, es una técnica de análisis superficial.

Por otro lado, en la Figura 3.32-b se muestran los valores del porcentaje atómico de N en los MC. El comportamiento de la cantidad de N en los MC tiene relación con los valores de la cantidad de defectos que se observó en el análisis I_D/I_G con la técnica de microespectroscopia Raman. Y al mismo tiempo, el comportamiento del porcentaje atómico tiene relación con la cantidad de EDA.

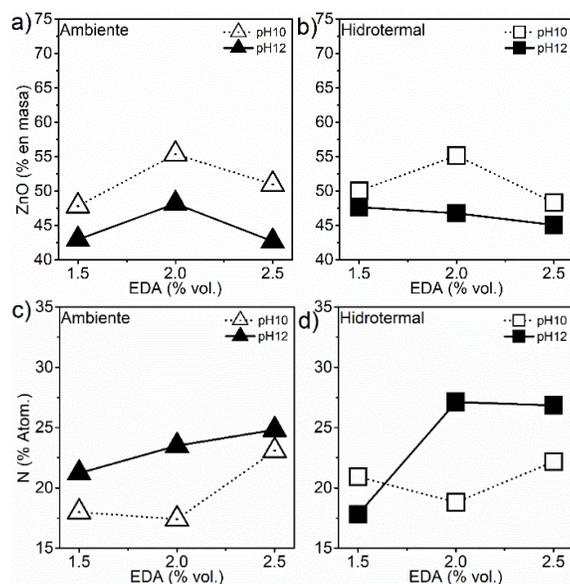


Figura 3.32 Valores del análisis EDS a) porcentaje en masa de ZnO y b) porcentaje atómico de N en los MC.

En la Figura 3.33 se presentan las gráficas comparativas de las relaciones molares de los elementos en los MC. Se observó una relación O/C con una tendencia de disminución con relación al incremento de EDA a condiciones ambiente, tanto a pH10 como a pH12 (Figura 3.33-a). Esta tendencia indica que la cantidad de O en los MC disminuye conforme incrementa la cantidad de EDA. Por otro lado, a condiciones hidrotérmicas se observa un comportamiento similar, con valores relativamente menores del contenido de O y con una tendencia similar de decremento (Figura 3.33-b). Por otra parte, la relación de N/C presentó un comportamiento contrario al de la relación O/C; conforme disminuye la cantidad de O, aumenta la cantidad de N, en relación con la cantidad molar de C y al incremento de la EDA. Este comportamiento, sugiere que el N es aportado por la EDA y la reducción del O está asociado con el incremento de la EDA que, se sabe puede influir en la reducción de las láminas de GO durante la síntesis [124]. En la Figura 3.31-e y f, se presenta la relación que hay entre el O/N, en la que se observa con mayor claridad la tendencia de incremento del N y la disminución del O con relación a la EDA. Este análisis confirma la relación que se observó en los resultados previos, en los que se encontró una relación entre los defectos en las láminas de rGO y las características en las partículas de ZnO. Finalmente, la relación de ZnO/C de la Figura 3.33-g y f, muestra que la relación se mantiene casi constante con relación a la EDA, pero, el pH sí influye en la relación, siendo mayor la cantidad de ZnO a pH10.

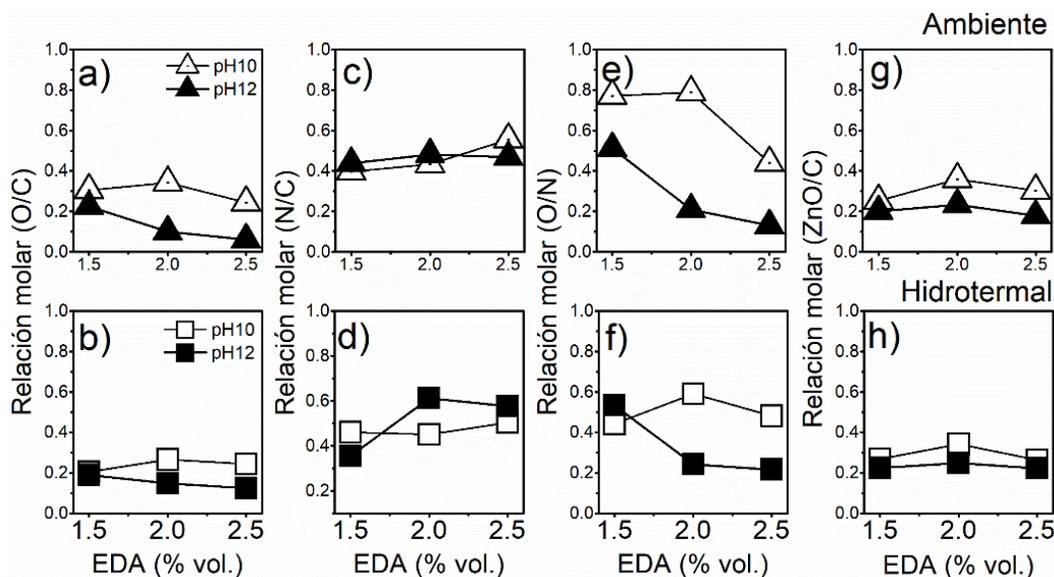


Figura 3.33 Relaciones molares a condiciones hidrotermales y ambientales a,b) O/C, c,d) N/C, e,f) O/N y g,h) ZnO/C.

III.4.4 Microscopia electrónica de barrido y transmisión

El análisis de microscopia electrónica de transmisión y barrido (STEM, por sus siglas en inglés) se realizó únicamente al rGO y a la muestra MC2.0H10. El rGO se analizó para mostrar y comprobar que se realizó la exfoliación de las partículas de grafito, en láminas o partículas más pequeñas; de al menos 5 láminas de espesor en promedio (~ 20 Å de espesor). En la Figura 3.34 se presentan las imágenes del rGO a diferentes magnificaciones y con las técnicas de SE y BFSTEM. En la Figura 3.34-a se observa una partícula o cumulo de láminas de aproximadamente 600 nm que, contrasta con el tamaño de $5 \mu\text{m}$ de las partículas de $\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$ y posteriormente con las partículas nanométricas de ZnO en los MC. Las imágenes de la Figura 3.34-b y c se realizaron a 250KX con las técnicas de SE y BFSTEM respectivamente. En ambas imágenes se observan los pliegues de las láminas de rGO y específicamente en la imagen de BFSTEM se observa el contraste de las láminas en diferentes tonalidades de gris, que se relaciona con los espesores; ya sea por el traslape de láminas o dobleces de estas mismas. En la Figura 3.34-d, finalmente se presenta una imagen a una magnificación de 800KX en la que se observa con mayor claridad lo que se quiere mostrar del rGO con esta técnica; los traslapes, los bordes y los pliegues de las láminas.

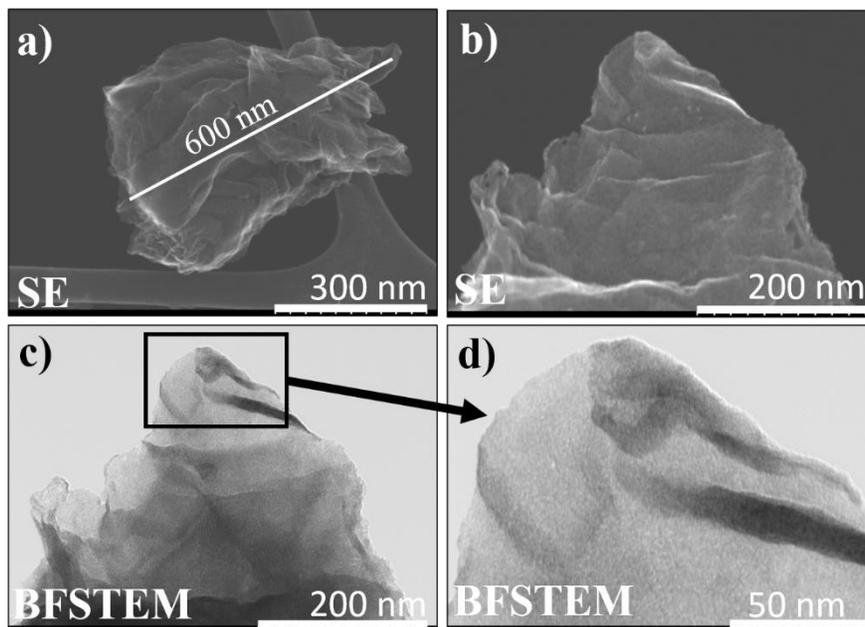


Figura 3.34 Análisis STEM del rGO a diferentes magnificaciones; a) 150KX y b) 250KX por SE y c) 250KX y d) 800 KX (BFSTEM).

Por otro lado, la muestra MC2.0H10 se eligió entre las demás para ser analizada por STEM, debido a las características que se observaron en las partículas; el tamaño de 7.8 nm que se observó en el análisis por FESEM y el tamaño de cristalita en el análisis de DRX. De los resultados mencionados se pudo formular la teoría de que las partículas aparentemente son monocristalinas. Además, en el análisis de microscopía FESEM, se pudo corroborar la formación de un con puesto con partículas de ZnO ancladas y distribuidas sobre las láminas de rGO.

El análisis por STEM de la muestra MC2.0H10 se presenta en la Figura 3.35, misma en la que se ven diferentes texturas. En la Figura 3.35-a y Figura 3.35-b se observa un cumulo de láminas y partículas de ZnO que conforman un MC de textura porosa en el orden de tamaño micrométrico, sin embargo, también se observaron otro tipo de partículas como la de la Figura 3.35-c, en la que se ve una lámina de rGO con partículas de ZnO ancladas homogéneamente sobre las láminas. En la Figura 3.35-d se muestra la misma imagen por la técnica de BFSTEM en la que se observa el contraste de las láminas de rGO y las partículas de ZnO.

En la Figura 3.35-e (SE) y Figura 3.35-f (BFSTEM) se muestra una imagen a mayor magnitud (350KX) para resaltar las partículas de ZnO ancladas sobre las láminas de rGO. En la imagen por SE se observan mejor las partículas de ZnO, pero no la o las láminas del rGO, sin embargo, en la imagen por BFSTEM debido al contraste por el número atómico, se distinguen mejor ambos materiales. Las láminas de rGO se observan en un tono gris, mientras que, las partículas de ZnO se muestran en un color negro debido al Zn que tiene un número atómico mucho más elevado al del C.

El análisis por STEM de la muestra MC2.0H10 demostró que se obtuvo un MC con dos tipos de partículas; partículas individuales de una lámina de rGO con partículas de ZnO ancladas sobre dichas láminas. Las otras partículas están conformadas de láminas entrelazadas formando una estructura porosa con nanopartículas de ZnO en la superficie de las láminas y algunas partículas más grandes, con tamaños de hasta 72 nm como se muestra en la Figura 3.35-b.

Las imágenes por BFSTEM permitieron medir el tamaño de las partículas de ZnO, utilizando el programa *ImageJ*. Se eligieron 3 imágenes diferentes, en las que se midieron 150 partículas en cada una aproximadamente. Los valores del tamaño de diámetro de partícula se obtuvieron del área que se midió directamente de las imágenes obtenidas por la técnica de BFSTEM (Figura 3.35-f).

Con estas imágenes, además de comprobar la obtención de los MC, revela que el proceso de síntesis por autoensamble, permite el control de las características estructurales. Al mismo tiempo, este proceso de autoensamble depende del control de las variables de síntesis.

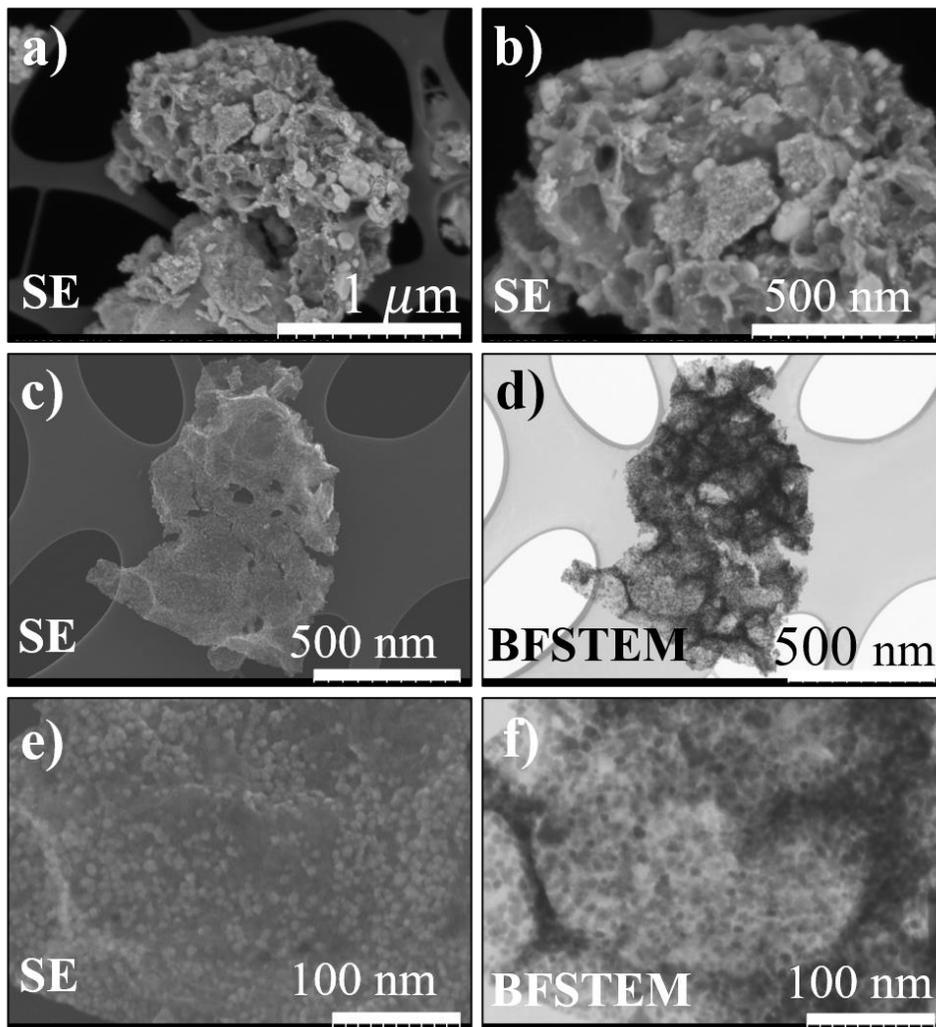


Figura 3.35 Análisis STEM de la muestra MC2H10 a diferentes magnificaciones y técnicas; a) 50KX, b) 100KX, 80KX c) SE y d) BFSTEM y 350KX e) SE y f) BFSTEM.

Los valores del tamaño de partícula de la muestra MC2.0H10 se presenta en la Figura 3.36 que muestra la gráfica de frecuencia y la curva Gaussiana de ajuste. El valor medio del diámetro de partícula que se obtuvo fue de 7 nm, cuya Gaussiana se ajustó muy bien a los valores de tamaño de diámetro. De acuerdo con la gráfica de distribución, las partículas que se observaron en la muestra MC2H10 tienen tamaños de entre 3 nm y 25 nm. Como ya se dijo, el valor medio del tamaño de partícula es de 7 nm, valor que está por debajo de los 17 nm del tamaño de cristalita que se obtuvo en el análisis Rietveld en DRX (capítulo 3.1.4). La comparación entre los valores de tamaño de cristalita y tamaño de partícula, sugiere que habría partículas de ZnO mayores, como las que se observan en la Figura 3.36-a y Figura 3.36-b, con algunas partículas de hasta 72 nm. Estas partículas son mayores, sin embargo,

cabe mencionar que la evidencia del análisis por DRX confirma que están conformadas de cristalitas de aproximadamente 17 nm. Además, el análisis STEM es evidencia de que las partículas o al menos la mayoría de las que están ancladas en las láminas de rGO, son partículas monocristalinas por debajo de los 10 nm.

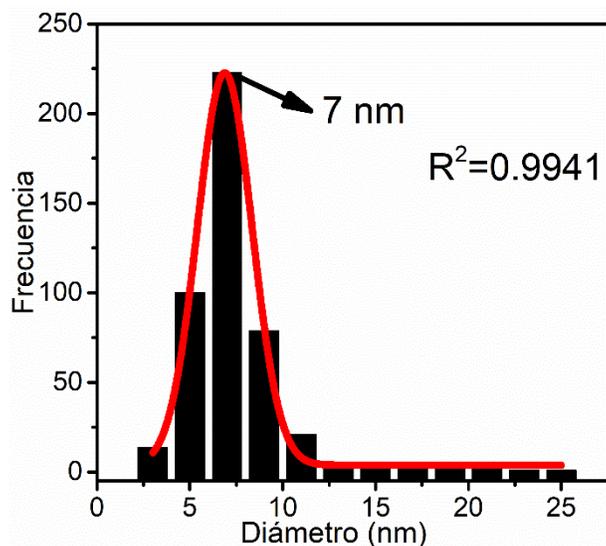


Figura 3.36 Distribución del tamaño de partícula de la muestra MC2.0H10.

El análisis de microscopia por STEM a la muestra MC2.0H10 mostró que se logró obtener un material compuesto con los materiales esperados; el ZnO y el rGO. Además, estos resultados también fueron confirmados en el análisis por FESEM, donde se pudo ver que el ZnO presentó diferentes morfologías y tamaños de partícula. Las partículas monocristalinas que se observaron en la muestra MC2.0H10 se espera favorezcan en dos aspectos; en la exposición de una mayor cantidad de planos y disminuir la degradación o pulverización durante los procesos de carga y descarga en las BIL [139], [140].

III.5 Análisis de área superficial

El análisis de área superficial se realizó con la técnica de fisisorción de N₂ (BET, Brunner-Emmett-Teller). Se analizaron el rGO, el ZnO y los MC, las cuales fueron sometidas previamente a un proceso de limpieza a una temperatura de 250 °C, en condiciones de vacío y con N₂ de gas de purga. El GO no fue analizado dadas las características con las que se obtiene después de la síntesis, principalmente las características térmicas y de composición. De acuerdo con los resultados del análisis TGA el GO tiene agua interlaminar, la cual, junto con algunos grupos funcionales se desprenden a partir de los 100 °C y hasta los casi 300 °C, por lo tanto, el análisis de área superficial sería impreciso y erróneo.

Las isothermas del rGO y el ZnO se presentan en las Figura 4.37-a y Figura 3.37-b respectivamente. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC el rGO presenta una isoterma reversible denominada de Tipo IV con una histéresis del Tipo H3. Este tipo de isoterma de adsorción presenta una curvatura (también llamada rodilla) a presiones relativamente bajas que, se asocia a la formación de la monocapa y que continua hasta la saturación a presiones altas ($p/p^0 = 1$). Es importante notar que la isoterma de adsorción presenta una pendiente relativamente alta que nuevamente confirma la formación de multicapas que se asocia a materiales no porosos o macroporosos. Además, el hecho de que la curva de desorción presente una histéresis, es señal de que se trata de un material con porosidad y que a la vez se asocia con la condensación capilar. Por lo tanto, el tipo de porosidad del rGO con histéresis H3 se puede relacionar con materiales laminares no rígidos con porosidad de tamaño macro, cuyos poros no son llenados por completo [141]. El área que se obtuvo del rGO fue de 74 m², con un tamaño de distribución de poro de 1.9 nm. El área es relativamente alta y comparable a lo reportado por algunos autores para el mismo material [80], [87], [128], [142].

El ZnO presenta una curva de adsorción también del Tipo IV, sin embargo, la curva relacionada con la monocapa es mucho menor y la pendiente es más horizontal con un incremento considerable cerca de la presión relativa más alta, que se relaciona con la acumulación de multicapas y la saturación. En el caso del ZnO no se observa una histéresis, por lo tanto, la isoterma de adsorción/desorción se asocia con un material no poroso y con un área muy baja, en el caso de la muestra analizada de ZnO se obtuvo 5.3 m² de acuerdo con la Tabla 3.8.

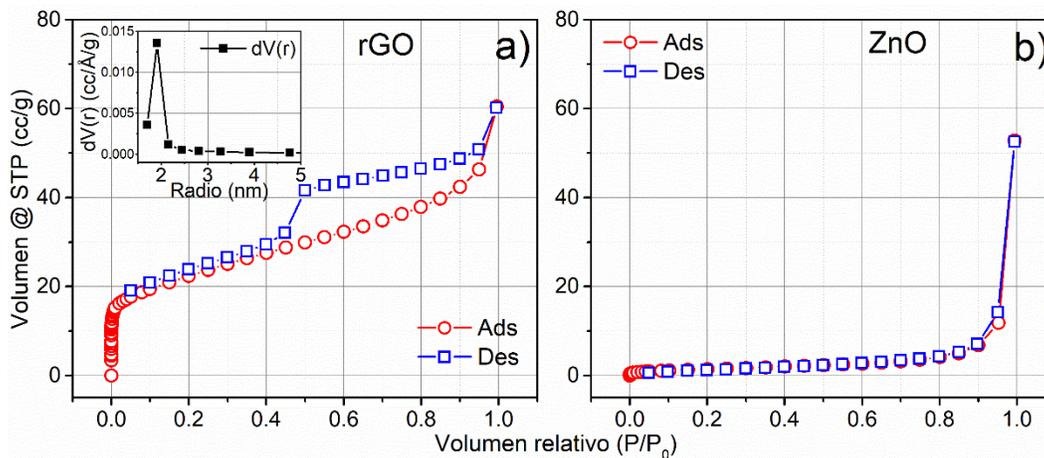


Figura 3.37 Análisis del área superficial del a) rGO y el b) ZnO.

El análisis del área superficial de los MC se presenta en la Figura 3.38, tanto las isotermas de adsorción/desorción de N_2 con la técnica BET, así como, las gráficas de distribución de tamaño de poro con el método BJH. Los resultados de área superficial y tamaño de distribución de poro se enlistaron en la Tabla 3.8. Las isotermas que se observaron en los MC son del tipo IV con histéresis de la forma H3 para las muestras obtenidas a pH12 y H4 para las muestras a pH0. En ambos casos las isotermas se asocian con materiales micro y mesoporosos.

Las muestras que presentan una histéresis de la forma H3 suelen presentar porosidades de tamaño macrométrico en las que las cavidades no son llenadas completamente y no se logra la condensación. Además, con relación al análisis de morfología, las muestras obtenidas a pH12 presentaron tamaños de partícula mayores en contraste con las de pH10, lo que supondría la formación de porosidad macrométrica según la conformación o acomodo entre partículas y láminas del rGO. Por otro lado, es de suponer que las muestras a pH10, presenten porosidad de tamaño menor, es decir, micro y mesoporos. En la Tabla 3.8 los valores de tamaño de poro fue de 1.9 nm para todas las muestras, mientras que el área y volumen de poro presentaron un comportamiento acorde con los valores del área superficial obtenidos con la técnica BET.

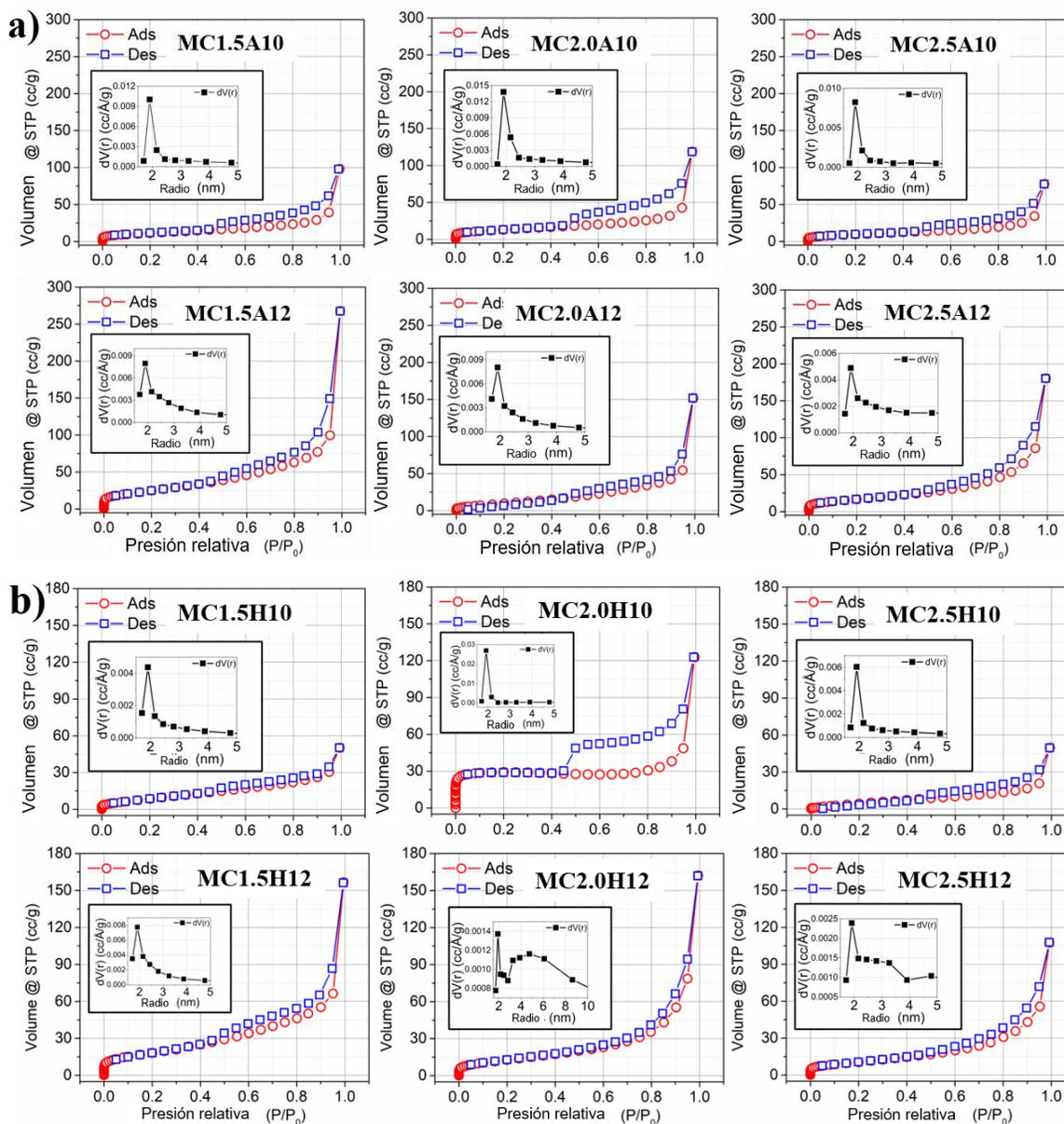


Figura 3.38 Análisis de área superficial a los MC a condiciones a) ambiente y b) hidrotermal.

Los resultados del análisis BET confirman lo dicho anteriormente, pues de manera general en la tabla 3.8 se observa que las muestras a pH12 presentaron una mayor área superficial, ya sea a condiciones ambientales o hidrotermales. Sin embargo, cabe mencionar algunas excepciones como la muestra MC2.0H10 que fue la muestra de mayor área a condiciones hidrotermales. Dicha muestra presentó la mayor histéresis, asociada con la condensación capilar y con poros del tipo cuello de botella, es decir, con accesos angostos.

Esto explicaría el comportamiento en la desorción de la muestra MC2.0H10 en particular, sin embargo, los resultados demuestran que los valores de área superficial dependen en gran medida del acomodo entre las partículas de ZnO y las láminas de rGO durante el proceso de autoensamble, por ello, los valores de área superficial no muestran alguna tendencia con relación a las variables de síntesis. Desde este contexto, en el análisis de morfología por FESEM para la misma muestra (MC2.0H10), se observó la formación de un MC con diferente tamaño y morfología de partícula (Figura 3.27-b); algunas nanobarras y una mayor cantidad de nanopartículas. Estas características estarían relacionadas con la formación de una mayor cantidad de poros, por lo que, las características morfológicas de la muestra MC2.0H10 explicaría el comportamiento observado de las curvas de adsorción/desorción del análisis BET.

Tabla 3.8 Resultados del área superficial de los MC obtenidos por la técnica BET.

Muestra	Área BET	BJH		
		Tamaño de poro	SA	PV
	m ² /g	nm	m ² /g	cc/g
MC1.5A12	90	1.9	98	0.41
MC1.5A10	35	1.9	56	0.157
MC2.0A12	39	1.9	70	0.25
MC2.0A10	44	1.9	77	0.2
MC2.5A12	60	1.9	75	0.28
MC2.5A10	33	1.9	45	0.12
MC1.5H12	67	1.9	70	0.24
MC1.5H10	35	1.9	30	0.07
MC2.0H12	47	1.9	47	0.25
MC2.0H10	78	1.9	87	0.19
MC2.5H12	39	1.9	46	0.17
MC2.5H10	22	1.9	32	0.08
rGO	74	1.9	50	0.07
ZnO	5.3	--	--	--

III.6 Análisis de conductividad eléctrica por espectroscopia de impedancia

Antes de realizar el análisis de conductividad por espectroscopia de impedancia (EIS), se realizó la preparación de los electros. Los electrodos que se utilizaron fueron de carbón vitreo (3 mm de diámetro), a los que se les depositó una tinta de los MC, asegurando cubrir la totalidad de la superficie. Para la obtención de la tinta, 5 mg de polvo del MC fueron dispersados por ultrasonido durante 1 h en 500 μ L de alcohol isopropílico. Paso seguido, 15 μ L de la suspensión obtenida se depositaron sobre los electrodos, lo que corresponde a 0.15 mg del MC. Finalmente, los electrodos se secaron durante 24 h a condiciones ambientales.

Previo al análisis de los MC se analizaron los materiales individuales que conforman los compuestos, con la finalidad de comparar y referenciar una vez analizados los MC. El análisis por EIS se realizó en un barrido de potencial de -0.2 V a 1 V, utilizando como electrólito una solución de KOH 1M en un rango de frecuencias de 0.01-100 KHz. Para el análisis de los resultados, se utilizó el circuito equivalente que se presenta en la Figura 4.39-a y en la Figura 3.39-b se observa un diagrama que relaciona los elementos del circuito con la celda o el sistema físico utilizado, es decir; el electrolito, la muestra (material compuesto) y el electrodo.

El circuito está conformado por un modelo de 7 elementos; 4 resistencias, 2 capacitores de fase constante (Q) y una resistencia Warburg (W). De acuerdo con el diagrama de la Figura 3.39-b del circuito equivalente, el electrolito tiene contacto directo con el compuesto, por lo que, el flujo de corriente se espera suceda a través de dos trayectos; 1) directamente a través del rGO y 2) a través de las partículas de ZnO-rGO. Los elementos del sistema en paralelo (R_2 y Q_1) se asume, corresponderán al trayecto longitudinal de rGO, el cual genera un diagrama tipo Randles, es decir, un semicírculo. De manera similar, el segundo trayecto también genera un semicírculo que genera la asimetría del semicírculo y además, el fenómeno asociado con la difusión de la resistencia Warburg, causa que el semicírculo no cierre completamente [143].

Los diagramas de Nyquist en términos matemáticos se representan en un plano complejo o diagrama de Argand. La impedancia consiste en una parte real (Z') y una imaginaria (Z'') que llegarán a ser la conductividad y el componente capacitor

respectivamente. Por lo tanto, la impedancia (Z_{ω}) se puede obtener como el cociente del voltaje entre la corriente, que está definido por la ley de Ohm de la siguiente manera:

$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} = Z_0 \cos \theta - iZ \sin \theta = Z' - Z'' \quad \text{Ec. (3.5)}$$

En los diagramas de Nyquist se definen semicírculos de diámetro R , cuyo valor equivale a la resistencia de los compuestos. Para calcular los valores de dichos diámetros es necesario realizar un ajuste de los valores experimentales con el circuito propuesto (Figura 3.39-a) y así obtener el valor de la resistencia total (R_T) que se obtiene de la suma en paralelo de las resistencias involucradas en el material de la siguiente manera:

$$\frac{1}{R_T} = \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_{3,4}} \quad \text{Ec. (3.6)}$$

donde R_2 se asume corresponde a la resistencia del trayecto directo del rGO, R_3 y R_4 están relacionados al trayecto que involucra ambos materiales del compuesto. De acuerdo con lo anterior, en teoría es posible determinar de manera individual los valores de resistencia correspondientes a cada material y, por lo tanto, su conductividad, separando los valores de resistencia de la siguiente manera:

$$R_{ZnO} = R_3 \quad \text{Ec. (3.7)}$$

$$R_{rGO} = R_2 + R_4 \quad \text{Ec. (3.8)}$$

en donde R_{ZnO} es la resistencia del ZnO y R_{rGO} del rGO que tiene asociadas dos resistencias; una que proviene directamente y la que proviene de las partículas, que en términos reales se pueden sumar al corresponder al mismo material.

En condiciones reales es difícil asignar con precisión las resistencias para cada material, sin embargo, es posible llegar a la conclusión de que solo una de ellas, corresponde al ZnO, dos al rGO y que la suma de las tres genera la resistencia total en los compuestos, que permite obtener la conductividad. Finalmente, la resistencia Warburg tiene relación con la interfase entre el electrolito y la difusión iónica sobre la superficie del electrodo de trabajo, y normalmente se presenta a bajas frecuencias.

Una vez que se tiene el valor de R_T , se obtiene el valor de la conductividad en propiedades específicas de acuerdo con la siguiente formula:

$$\sigma_T = \frac{L}{R_T \cdot A(1-p)} \quad \text{Ec. (3.9)}$$

donde σ_T es la conductividad eléctrica total, L es el espesor de la muestra depositada sobre el electrodo, A corresponde al área geométrica del electrodo y (1-p) hace referencia a la porosidad del compuesto, suponiendo que se tiene un 50 % de porosidad al ser un material mesoporoso de acuerdo con el análisis BET. La relación de porosidad se consideró de acuerdo a lo publicado por Herraiz-Cardona et al. [144] para materiales de óxidos metálicos. Cabe mencionar que el área y espesor para obtener los valores de conductividad eléctrica específica, se calcularon con relación a la cantidad de material depositado y a las densidades teóricas de cada material y también de los materiales compuestos.

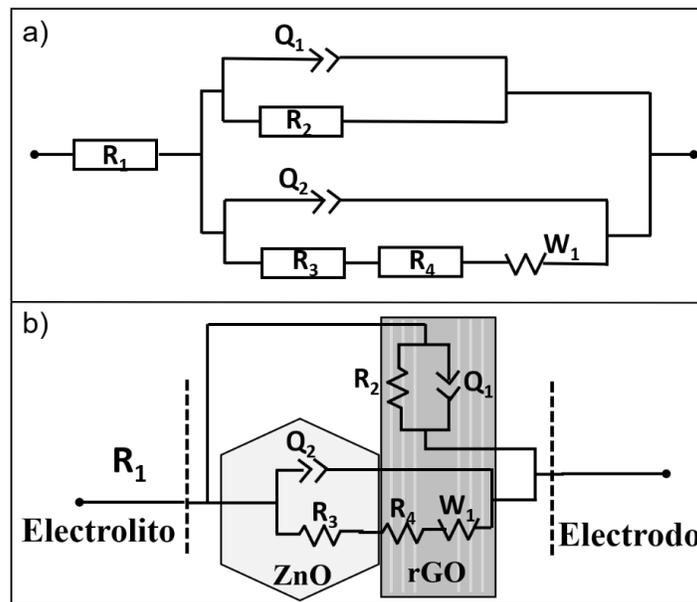


Figura 3.39 a) Circuito equivalente utilizado para el ajuste de datos y b) diagrama equivalente físico del trayecto y resistencias a través del compuesto.

Partiendo del hecho de que no se tiene un potencial de referencia para el análisis de los compuestos, se midieron en el rango de -0.2 a 1 V. Este rango se utilizó por algunos autores para el mismo compuesto [145]. Los valores de conductividad se graficaron en la Figura 3.40-a, sin embargo, únicamente se muestran los datos en el rango de potencial de 0.7 a 1 V. Se eligió dicho rango, ya que, a partir de 0.7 V se observó una mejor formación de los semicírculos con relación al modelo propuesto. Además, los valores de conductividad se ajustaron a una recta, para mostrar la tendencia y/o comportamiento con relación al cambio de potencial.

En la Figura 3.40-b se observan los diagramas de Nyquist obtenidos a 1 V, la línea continua representa los valores experimentales y los símbolos corresponden a los valores obtenidos del ajuste al circuito equivalente. En los semicírculos de los diagramas de Nyquist de los precursores es posible distinguir cual material es más o menos resistivo, con relación a su diámetro y en todos ellos se distingue que hay difusión iónica, pues ningún semicírculo se forma completamente. Se observa un semicírculo mayor para el GO, menor para el rGO y entre ellos el ZnO. Estos resultados tienen relación con lo esperado, pues es sabido que el GO al tener una mayor cantidad de defectos (oxígeno) se esperaría una mayor resistencia que el rGO que, en teoría ya tiene menos defectos (mejor conductividad). Por otro lado, el ZnO tiene un valor intermedio, pues un semiconductor no es un buen conductor eléctrico, aunque dependiendo del potencial aplicado puede ser incluso mejor conductor que el rGO [145]. Por lo tanto, a 1 V se espera que el rGO presente la mejor conductividad pues al ser el material de soporte, su función es compensar dicha propiedad para el ZnO.

Los valores de conductividad de los precursores obtenidos a partir de los diagramas de Nyquist experimentales y de la ecuación 3.6 se enlistan en la Tabla 3.9. Los resultados obtenidos a 1 V confirmaron lo esperado; 1.58 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para el GO, 2.22 $\mu\text{S}/\text{cm}$ para el rGO y entre ellos el ZnO con 2.04 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Finalmente, cabe mencionar que tanto el GO como el rGO presentan una tendencia ascendente muy clara respecto al incremento del potencial, mientras que, el ZnO parece tener un comportamiento aleatorio pero que bien puede interpretarse como constante con relación al cambio de potencial, según la recta de ajuste [146].

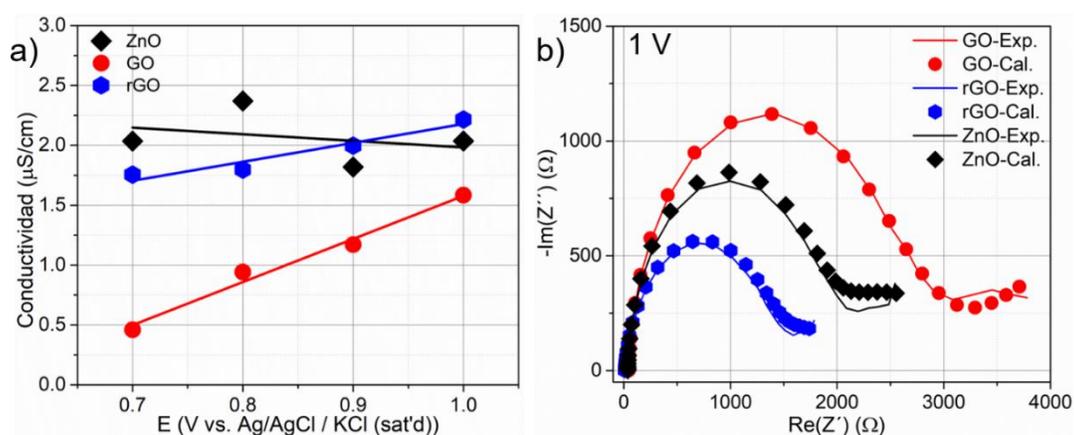


Figura 3.40 a) conductividad de los precursores a diferente potencial (0.7-1 V) y b) diagramas de Nyquist de los materiales precursores a 1 V.

Tabla 3.9 Valores de conductividad eléctrica de los materiales precursores a diferentes potenciales (0.7-1 V).

E V vs. Ag/AgCl / KCl (sat'd)	Conductividad μS/cm		
	ZnO	GO	rGO
1.0	2.04	1.58	2.22
0.9	1.82	1.17	2.00
0.8	2.37	0.94	1.80
0.7	2.04	0.46	1.76

Los materiales compuestos se analizaron a las mismas condiciones que los precursores y en el mismo rango de potencial de 0.7 V a 1 V, los resultados se muestran en la Figura 3.41-a a condiciones ambiente y en la Figura 3.41-b las muestras a condiciones hidrotermales. Los resultados de los compuestos también se ajustaron a rectas que muestran mejor el comportamiento y la tendencia de los resultados. En una comparación general las muestras a condiciones hidrotermales presentaron una mejor conductividad que las muestras obtenidas a condiciones ambientales. Por otro lado, en una comparación similar, las muestras a pH12 presentan mejor conductividad con relación a las muestras a pH10, sin embargo, es importante mencionar que la diferencia es mayor en las muestras a pH12.

Los diagramas de Nyquist a 1 V de los MC se muestran en la Figura 3.4-c y Figura 3.41-d a condiciones ambientales e hidrotermales respectivamente. En los diagramas se observan los semicírculos experimentales (líneas continuas) y los calculados (símbolos). De la misma manera que en los precursores, los semicírculos de los MC tampoco forman completamente el semicírculo a bajas frecuencias, por lo que también hay difusión iónica. Por el tamaño de los semicírculos se observa que las muestras a pH10 tienen una mayor resistencia que las de pH12. En la Tabla 3.10 se enlistan los valores de conductividad de los compuestos calculados con la ecuación 3.6 y los diagramas de Nyquist experimentales en el rango de potencial de 0.7 a 1 V, estos resultados confirman lo que se aprecia en los diagramas de Nyquist.

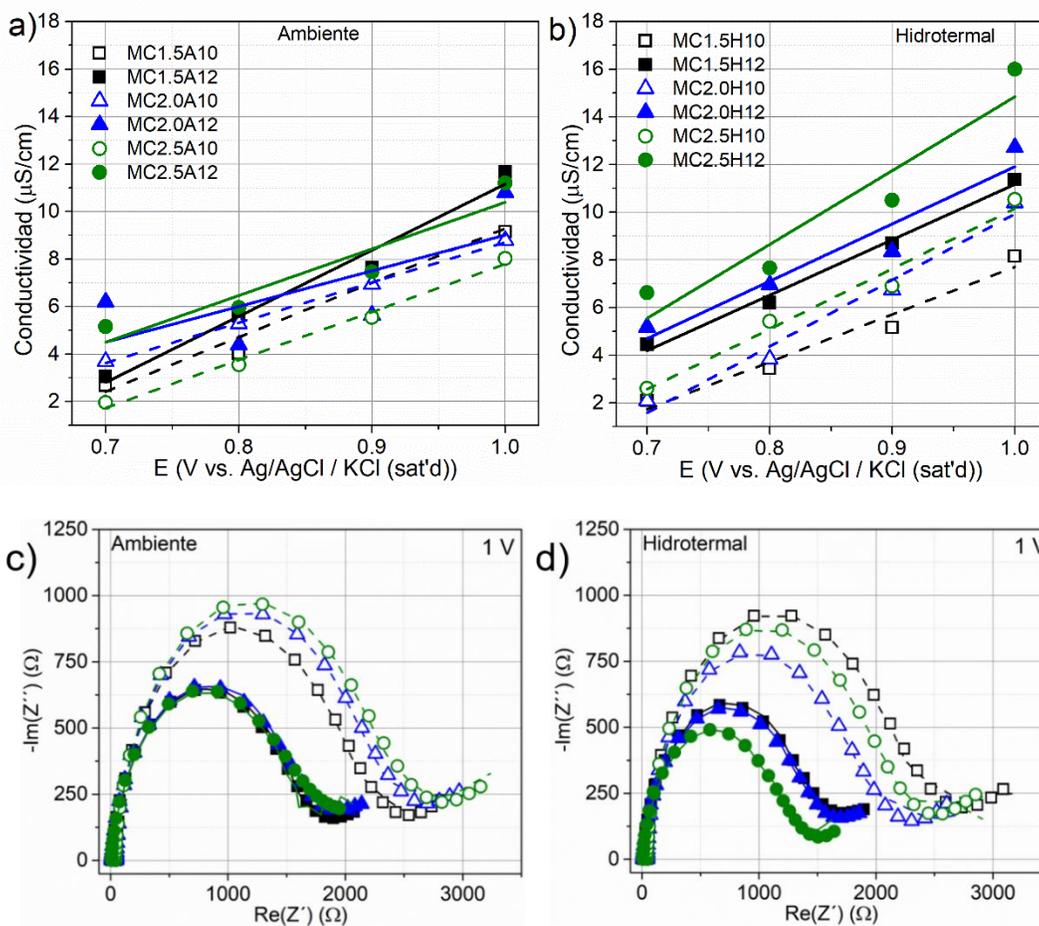


Figura 3.41 Conductividad eléctrica de los compuestos en el rango de 0.7 – 1 V a condiciones a) ambiente y b) hidrotermales. Diagramas de Nyquist experimentales (línea continua) y calculados (símbolos) obtenidos a 1 V a condiciones a) ambiente y b) hidrotermales.

Tabla 3.10 Valores de conductividad de los compuestos en el rango de potencial de 0.7 – 1 V a condiciones ambiente e hidrotermales.

E (V vs. Ag/AgCl / KCl (sat'd))	Conductividad $\mu\text{S/cm}$					
	MC1.5A10	MC1.5A12	MC2.0A10	MC2.0A12	MC2.5A10	MC2.5A12
Ambiente						
1.0	9.14	11.66	8.78	10.80	8.03	11.21
0.9	7.58	7.62	6.94	5.63	5.53	7.46
0.8	4.03	5.59	5.28	4.39	3.54	5.96
0.7	2.68	3.04	3.68	6.19	1.95	5.15
Hidrothermal						
1.0	8.16	11.37	10.39	12.72	10.53	15.99
0.9	5.16	8.70	6.74	8.36	6.90	10.50
0.8	3.44	6.19	3.83	6.96	5.42	7.65
0.7	2.10	4.45	2.08	5.17	2.60	6.62

Los valores de conductividad a 1 V de potencial se graficaron con respecto a la EDA como se observa en la Figura 3.42. Las muestras a pH12 a condiciones ambientales tuvieron valores de conductividad de 11.66, 10.80 y 11.21 $\mu\text{S}/\text{cm}$, mientras que, las muestras a pH10 presentaron una tendencia de decremento con valores de 9.14, 8.78 y 8.03 $\mu\text{S}/\text{cm}$. En cuanto a las muestras a condiciones hidrotermales tienen un comportamiento similar respecto al pH, sin embargo, se observa una tendencia diferente; a pH12 los valores de conductividad son: 11.37, 12.72 y 15.99 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y a pH10: 8.16, 10.39 y 10.53 $\mu\text{S}/\text{cm}$, en todos los casos los valores se mencionan con respecto al incremento de EDA.

Es importante recordar que el análisis por EIS es una técnica que provee información de la resistencia de un material, a través del cual se hace pasar una corriente (CA). Los circuitos equivalentes, por otro lado, permiten dar sentido físico o real de los resultados experimentales y, dichos modelos, llegan a ser tan complicados según la cantidad de interfaces que intervengan, como es el caso de sistemas de óxidos metálicos de acuerdo con Bredar et al. [143]. Dicho lo anterior, es posible hacer una relación entre el material de soporte, las características estructurales de las partículas y los resultados de conductividad.

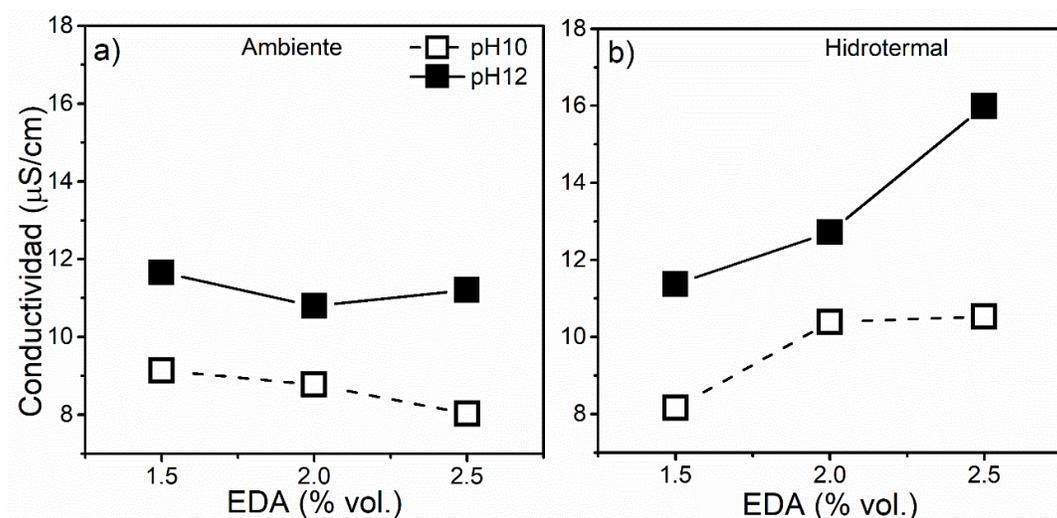


Figura 3.42 Valores de conductividad a 1 V de potencial contra la cantidad de EDA y diferente pH de síntesis a condiciones a) ambiente y b) hidrotermal.

Los valores de conductividad de los compuestos mostraron en general un comportamiento que bien se puede asociar con el tamaño de cristalita y con el tamaño de partícula principalmente. Esta relación se basa en los resultados del análisis de DRX y

FESEM de la Figura 3.12 y Figura 3.31, respectivamente. En ambos análisis, los tamaños de cristalita y de partícula son mayores a pH12. Por lo tanto, esto permite afirmar que a mayor tamaño de cristalita y tamaño de partícula los MC tienen una mejor conductividad eléctrica.

Por otro lado, el análisis de defectos en el rGO de microespectroscopía Raman (Figura 3.17) también tiene relación con los valores de conductividad. Mientras que la relación de defectos a condiciones ambiente, no presentaron cambios significativos, a condiciones hidrotermales si se observó una tendencia. Dicho comportamiento en contraste con los valores de conductividad permite afirmar que las muestras a pH12 que tienen una menor cantidad de defectos presentan una mejor conductividad, consecuentemente, esto también confirma que los defectos y la cantidad de estos afectan directamente la conductividad.

El análisis por EDS y TGA de los compuestos (Figura 3.32 y Figura 3.19) permitió identificar los elementos y la cantidad de estos. También, el análisis elemental confirmó la presencia del N y el O, elementos principalmente relacionados con los defectos en el rGO. Como ya se mencionó, los defectos tienen una relación directa con la conductividad y el análisis elemental permitió distinguir de qué manera afectan. De acuerdo con los resultados, las muestras a pH12 tienen una menor cantidad de O y proporcionalmente una mayor cantidad de N. De lo anterior, se comprueba que el N presente en el rGO tiene un efecto positivo en la conductividad eléctrica. La presencia y cantidad del N mostraron una relación con la conductividad al tener comportamientos muy similares. Además, el análisis DTA (Figura 3.33) del desplazamiento de la temperatura máxima de descomposición también se relaciona con la cantidad de defectos y principalmente con el N y con la manera de cómo está incorporado a la red del rGO.

Finalmente, se comprobó que la conductividad en los materiales compuestos tiene relación con las propiedades estructurales y fisicoquímicas. Propiedades que se lograron controlar después de un proceso de autoensamble y relacionarlas con las variables de síntesis. Lo que permite tomar una mejor decisión sobre las posibilidades de elegir un material para su aplicación en BIL.

CAPÍTULO V

IV. CONCLUSIONES

De acuerdo con el objetivo de la presente investigación, se lograron obtener materiales compuestos nanoestructurados de ZnO-rGO, con tamaño de cristalita y de partícula controlada. Adicionalmente, se logró un control en la cantidad de ZnO y las características (defectos y número de láminas) del rGO. Dichas características se consiguieron con el control de las variables utilizadas para la síntesis; pH, cantidad de agente ligante y las condiciones de presión y temperatura.

Las propiedades y características de los MC se deben en gran parte a las características de los materiales precursores que se utilizaron. En el caso del ϵ -Zn(OH)₂, permitió controlar el tamaño de cristalita (180 nm) y, además, partículas con morfología octaédrica que permitió asegurar los planos atómicos (011) para el anclaje.

El GO, se obtuvo por el método de Humer's modificado y modificaciones adicionales en la temperatura de síntesis. De acuerdo con los resultados del análisis Rietveld, se logró obtener partículas con 6 láminas de espesor. La caracterización por microespectroscopía Raman comprobó que la reducción térmica disminuye la cantidad de oxígeno y por lo tanto la cantidad de defectos.

Las variables de síntesis que se utilizaron para los MC demostraron el control en las características finales en los materiales. De acuerdo con los resultados por DRX y el análisis Rietveld, únicamente se obtuvieron las fases esperadas de ZnO y rGO. Además, se determinó que el pH y la cantidad de EDA permiten obtener y también controlar el tamaño de cristalita entre 30 y 8 nm.

La caracterización por microespectroscopia Raman en los MC permitió identificar los defectos que presentó el ZnO, principalmente asociado con vacancias. Por otro lado, en el rGO se pudo medir el grado de defectos, que se obtiene de la relación en las intensidades de las bandas D y G. De acuerdo con los resultados, las variables no influyen a condiciones ambiente, mientras que, a condiciones hidrotermales la EDA juega un rol muy importante en el control de defectos en el rGO, principalmente a pH12.

Los resultados del análisis térmico de los compuestos mostraron que las condiciones de síntesis permiten controlar la cantidad de ZnO. A condiciones ambiente, la EDA no tiene mucha influencia en contraste con el pH. En caso contrario, las condiciones hidrotermales, permitieron un control más significativo de entre 69 a 52 % de ZnO aproximadamente. El comportamiento del porcentaje de ZnO es muy parecido al observado en la relación de defectos en microespectroscopia Raman. Por ese hecho, es posible suponer una relación entre el porcentaje del óxido y los defectos, ya que, estos últimos dependen de la cantidad y control de EDA. Adicionalmente, el análisis del desplazamiento en los máximos de la temperatura de descomposición en los MC permitió relacionar de manera indirecta los defectos en el rGO con un posible dopaje, en particular con N, proveniente de la EDA.

El análisis de morfología de los MC que se realizó por FESEM comprobó que las partículas de ZnO, tienen dos tipos de morfología; nanobarras a pH12 y nanopartículas a pH10, y su tamaño está directamente relacionado con la cantidad de EDA. Como una observación importante sobre las tendencias y tamaños de las partículas, es que son muy similares a los resultados del tamaño de cristalita. Esto sugiere que una gran parte de las partículas observadas, son partículas monocristalinas. Por otro lado, tanto el análisis por FESEM como el STEM, confirmaron la obtención y formación del compuesto por autoensamble. En las imágenes por SE y BSE se observaron las partículas de ZnO ancladas

sobre la superficie de las láminas de rGO. En ellas se pudieron distinguir las morfologías mencionadas del ZnO y los pliegues en los bordes de las láminas del rGO.

El área superficial que se obtuvo en los MC fueron los únicos resultados que no presentaron un comportamiento con relación a las variables y el valor de área más grande fue de $90 \text{ m}^2/\text{g}$ con mesoporosidad. El comportamiento tan disperso en los valores de área se asume es causado por la conformación de los MC que es prácticamente un proceso de autoensamble. Esto generaría diferentes tipos de porosidad que afectan el área, sumado a los diferentes tamaños de partícula que se observaron.

Finalmente, los valores de conductividad que se obtuvieron en los MC se pudieron relacionar con las características estructurales y fisicoquímicas de los compuestos. En general, las muestras a pH12 presentaron los mejores resultados de conductividad y las muestras obtenidas a condiciones hidrotermales tuvieron valores mayores que a condiciones ambiente. Los resultados indican que los tamaños de cristalita y de partícula más grandes, favorecen el flujo de los electrones a través del compuesto. Esto permite sugerir que las partículas más grandes, generan una menor cantidad de interfases (resistencias) entre el ZnO y el rGO. Consecuentemente, partículas más pequeñas, generan una mayor resistencia que afecta el flujo de electrones. Adicionalmente, las características del rGO (principalmente defectos) también tienen un efecto en la conductividad y es por ello, que hay una diferencia considerable entre las muestras a condiciones ambiente e hidrotermal. Esta diferencia se demostró es causada por la cantidad de N que se observó en el análisis elemental por EDS y la manera en que este está incorporado al rGO.

Para concluir y responder a la hipótesis planteada, se demostró que el método de síntesis propuesto permite el control de tamaño de cristalita y partícula del ZnO, que influyen en gran medida en las propiedades de conductividad eléctrica de los compuestos. Además, en todos los materiales compuestos que se obtuvieron se observó difusión/transferencia iónica en la caracterización por EIS. También es importante mencionar, que las características del rGO contribuyeron a mejorar las propiedades de conductividad.

REFERENCIAS

- [1] G. Zubi, R. Dufo-lópez, M. Carvalho, and G. Pasaoglu, “The lithium-ion battery : State of the art and future perspectives,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 89, no. October 2017, pp. 292–308, 2018.
- [2] M. Winter, B. Barnett, and K. Xu, “Before Li Ion Batteries,” *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 23, pp. 11433–11456, 2018.
- [3] S. Trasatti, “1799–1999: Alessandro Volta’s ‘Electric Pile,’” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 460, no. 1–2, pp. 1–4, 1999.
- [4] P. Kurzweil, “Gaston Planté and his invention of the lead-acid battery-The genesis of the first practical rechargeable battery,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 14, pp. 4424–4434, 2010.
- [5] M. Armand and J.-M. Tarascon, “Building better batteries,” *Nature*, vol. 451, no. 7179, pp. 652–657, 2008.
- [6] J. D. Lockwood, *Nanotechnology for Lithium-Ion Batteries*. Boston, MA: Springer US, 2013.
- [7] K. Amine, R. Kanno, and Y. Tzeng, “Rechargeable lithium batteries and beyond: Progress, challenges, and future directions,” *MRS Bull.*, vol. 39, no. 05, pp. 395–401, 2014.
- [8] A. L. Robinson and J. Janek, “Solid-state batteries enter EV fray,” *MRS Bull.*, vol. 39, no. 12, pp. 1046–1047, 2014.
- [9] D. Linden and T. Reddy, *Handbook Of Batteries*, 3rd ed. New York, 2001.
- [10] M. Park, X. Zhang, M. Chung, G. B. Less, and A. M. Sastry, “A review of conduction phenomena in Li-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 24, pp. 7904–7929, 2010.
- [11] J. Gon *et al.*, “A review of lithium and non-lithium based solid state batteries,” *J. Power Sources*, vol. 282, pp. 299–322, 2015.

- [12] J. Lee, D. H. Seo, M. Balasubramanian, N. Twu, X. Li, and G. Ceder, "A new class of high capacity cation-disordered oxides for rechargeable lithium batteries: Li-Ni-Ti-Mo oxides," *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 11, pp. 3255–3265, 2015.
- [13] M. J. Armstrong, C. O'Dwyer, W. J. Macklin, and J. D. Holmes, "Evaluating the performance of nanostructured materials as lithium-ion battery electrodes," *Nano Res.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–62, 2014.
- [14] X. Fan, W. T. Zheng, J. L. Kuo, and D. J. Singh, "Adsorption of single Li and the formation of small li clusters on graphene for the anode of lithium-ion batteries," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 16, pp. 7793–7797, 2013.
- [15] M. Mazar Atabaki and R. Kovacevic, "Graphene composites as anode materials in lithium-ion batteries," *Electron. Mater. Lett.*, vol. 9, no. 2, pp. 133–153, 2013.
- [16] J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, and J. S. Xue, "Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials," *Science (80-.)*, vol. 270, no. 5236, pp. 590–593, 1995.
- [17] J. Tarascon, P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, and L. Dupont, "Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries," *Nature*, vol. 407, no. 6803, pp. 496–499, 2000.
- [18] H. Li *et al.*, "Synthesis and electrochemical investigation of highly dispersed ZnO nanoparticles as anode material for lithium-ion batteries," *Ionics (Kiel)*, vol. 22, pp. 1387–1393, 2016.
- [19] G. H. Yuan, G. Wang, H. Wang, and J. T. Bai, "Synthesis and electrochemical investigation of radial ZnO microparticles as anode materials for lithium-ion batteries," *Ionics (Kiel)*, vol. 21, no. 2, pp. 365–371, 2015.
- [20] L. Xiao, D. Mei, M. Cao, D. Qu, and B. Deng, "Effects of structural patterns and degree of crystallinity on the performance of nanostructured ZnO as anode material for lithium-ion batteries," *J. Alloys Compd.*, vol. 627, pp. 455–462, 2015.
- [21] S. Wi *et al.*, "Reduced graphene oxide/carbon double-coated 3-D porous ZnO aggregates as high-performance Li-ion anode materials," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 10, pp. 1–8, 2015.

- [22] S. Kundu, S. Sain, M. Yoshio, T. Kar, N. Gunawardhana, and S. K. Pradhan, “Structural interpretation of chemically synthesized ZnO nanorod and its application in lithium ion battery,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 329, pp. 206–211, 2015.
- [23] M. O. Guler, T. Cetinkaya, U. Tocoglu, and H. Akbulut, “Electrochemical performance of MWCNT reinforced ZnO anodes for Li-ion batteries,” *Microelectron. Eng.*, vol. 118, pp. 54–60, 2014.
- [24] J. Wróbel and J. Piechota, “On the structural stability of ZnO phases,” *Solid State Commun.*, vol. 146, no. 7–8, pp. 324–329, 2008.
- [25] E. a Meulenkamp, “Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 5647, no. 98, pp. 5566–5572, 1998.
- [26] Z. L. Wang, “Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications,” *J. Phys. Condensed Matter*, vol. 16, pp. R829–R858, 2004.
- [27] E. Quartarone *et al.*, “Graphite-coated ZnO nanosheets as high-capacity , highly stable , and binder-free anodes for lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 320, pp. 314–321, 2016.
- [28] L. Zhang *et al.*, “Facile synthesis and ultrahigh ethanol response of hierarchically porous ZnO nanosheets,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 161, no. 1, pp. 209–215, 2012.
- [29] H. Yue *et al.*, “MOF-Derived cobalt-doped ZnO@C composites as a high-performance anode material for lithium-ion batteries,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 19, pp. 17067–17074, 2014.
- [30] A. Giri, P. Pal, R. Ananthakumar, M. Jayachandran, S. Mahanty, and A. Panda, “3D hierarchically assembled porous wrinkled paper-like structure of ZnCo₂O₄ and Co-ZnO@ C as anode materials for lithium-ion batteries,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 14, pp. 3352–3359, 2014.
- [31] M. Søndergaard, E. D. Bøjesen, M. Christensen, and B. B. Iversen, “Size and Morphology Dependence of ZnO Nanoparticles Synthesized by a Fast Continuous Flow Hydrothermal Method,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 11, no. 9, pp. 4027–4033, 2011.

- [32] Y. Sun, G. Z. Yang, H. Cui, J. Wang, and C. X. Wang, "Zn_xGe_{1-x}O 3D Micronano Structures with Excellent Performance as Anode Material in Lithium Ion Battery," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 28, pp. 15230–15239, 2015.
- [33] E. Comini, M. Ferroni, A. Vomiero, and G. Sberveglieri, "Synthesis of different ZnO nanostructures by modified PVD process and potential use for 1dye-sensitized solar cells," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 1, pp. 694–698, 2010.
- [34] A. Ramadoss and S. J. Kim, "Facile preparation and electrochemical characterization of graphene/ZnO nanocomposite for supercapacitor applications," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 140, no. 1, pp. 405–411, 2013.
- [35] L. Spanhel and M. A. Anderson, "Semiconductor Clusters in the Sol-Gel Process: Quantized Aggregation, Gelation, and Crystal Growth in Concentrated ZnO Colloids," *J. Am. Chem. SOC*, vol. 113, pp. 2826–2833, 1991.
- [36] M. Hjiri, L. El Mir, S. G. Leonardi, A. Pistone, L. Mavilia, and G. Neri, "Al-doped ZnO for highly sensitive CO gas sensors," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 196, pp. 413–420, 2014.
- [37] H. Li *et al.*, "In situ sol-gel synthesis of ultrafine ZnO nanocrystals anchored on graphene as anode material for lithium-ion batteries," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 10, pp. 12371–12377, 2016.
- [38] E. D. Bøjesen, K. M. Ø. Jensen, C. Tyrsted, N. Lock, M. Christensen, and B. B. Iversen, "In Situ Powder Diffraction Study of the Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanoparticles," *Cryst. Growth Des.*, no. 14, p. 2803–2810, 2014.
- [39] F. Demoisson, R. Piolet, and F. Bernard, "Hydrothermal growth of ZnO nanostructures in supercritical domain: Effect of the metal salt concentration (Zn(NO₃)₂) in alkali medium (KOH)," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 97, pp. 268–274, 2015.
- [40] R. Wang, S. P. Wu, Y. C. Lv, and Z. Q. Lin, "Partially Crystalline Zn₂GeO₄ Nanorod/Graphene Composites as Anode Materials for High Performance Lithium Ion Batteries," *Langmuir*, vol. 30, no. 27, pp. 8215–8220, 2014.
- [41] S. Bai *et al.*, "Sensing performance and mechanism of Fe-doped ZnO microflowers,"

Sensors Actuators, B Chem., vol. 195, no. 3, pp. 657–666, 2014.

- [42] Ü. . Alver and A. . Tanriverdi, “Boron doped ZnO embedded into reduced graphene oxide for electrochemical supercapacitors,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 378, pp. 368–374, 2016.
- [43] R. Yoo, S. Cho, M. J. Song, and W. Lee, “Highly sensitive gas sensor based on Al-doped ZnO nanoparticles for detection of dimethyl methylphosphonate as a chemical warfare agent simulant,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 221, pp. 217–223, 2015.
- [44] X. Wang, L. Huang, Y. Zhao, Y. Zhang, and G. Zhou, “Synthesis of Mesoporous ZnO Nanosheets via Facile Solvothermal Method as the Anode Materials for Lithium-ion Batteries,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 1, p. 37, 2016.
- [45] X. Shen, D. Mu, S. Chen, B. Wu, and F. Wu, “Enhanced electrochemical performance of ZnO-loaded/porous carbon composite as anode materials for lithium ion batteries.,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 8, pp. 3118–25, 2013.
- [46] D. Ehrentraut, H. Sato, Y. Kagamitani, H. Sato, A. Yoshikawa, and T. Fukuda, “Solvothermal growth of ZnO,” *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.*, vol. 52, no. 4, pp. 280–335, 2006.
- [47] A. Top and H. Çetinkaya, “Zinc oxide and zinc hydroxide formation via aqueous precipitation : Effect of the preparation route and lysozyme addition,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 167, pp. 77–87, 2015.
- [48] Y. Azzaz, S. Kacimi, A. Zaoui, and B. Bouhafs, “Electronic properties and stability of ZnO from computational study,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 403, no. 18, pp. 3154–3158, 2008.
- [49] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, and T. Steiner, “Recent progress in processing and properties of ZnO,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 50, no. 3, pp. 293–340, 2005.
- [50] H. Köse, Ş. Dombaycıoğlu, A. O. Aydın, and H. Akbulut, “Production and characterization of free-standing ZnO/SnO₂/MWCNT ternary nanocomposite Li-ion battery anode,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 23, pp. 9924–9932, 2016.

- [51] D. Ma, Z. Cao, and A. Hu, "Si-based anode materials for li-ion batteries: A mini review," *Nano-Micro Lett.*, vol. 6, no. 4, pp. 347–358, 2014.
- [52] Y. Liu, Li, Y., Zhong, M., Hu, Y., Hu, P., Zhu, M., Li, W., Li, Y., "A facile synthesis of core-shell structured ZnO@C nanosphere and their high performance for lithium ion battery anode," *Mater. Lett.*, vol. 171, pp. 244–247, 2016.
- [53] L. Wang, G. Zhang, Q. Liu, and H. Duan, "Recent progress in Zn-based anodes for advanced lithium ion batteries," *Mater. Chem. Front.*, vol. 2, no. 8, pp. 1414–1435, 2018.
- [54] L. Zhang, J. Zhang, Y. Liu, P. Zheng, X. Yuan, and S. Guo, "Al doped-ZnO nanoparticles implanted in reduced graphene oxide with improved electrochemical properties for lithium ion batteries," *Mater. Lett.*, vol. 165, pp. 165–168, 2016.
- [55] J. Dai *et al.*, "A novel synthesis of ZnO / N-doped reduced graphene oxide composite as superior anode material for lithium-ion batteries," *Scr. Mater.*, vol. 112, pp. 67–70, 2016.
- [56] K. D. Sattler, *Carbon Nanomaterials Sourcebook: Graphene, Fullerenes, Nanotubes, and Nanodiamonds, Volume I*, 1st ed., vol. I. CRC Press, 2016.
- [57] B. C. Brodie, "On the Atomic Weight of Graphite," *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. 149, no. 9, pp. 249–259, 1859.
- [58] W. Hummers and R. Offeman, "Preparation of Grafitic Oxide," *J. Am. Chem. SOC*, vol. 80, no. 6, pp. 1339–1339, 1958.
- [59] K. S. Novoselov *et al.*, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science (80-.)*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [60] M. Hirata, T. Gotou, S. Horiuchi, M. Fujiwara, and M. Ohba, "Thin-film particles of graphite oxide 1: High-yield synthesis and flexibility of the particles," *Carbon N. Y.*, vol. 42, no. 14, pp. 2929–2937, 2004.
- [61] L. Wang, K. Tang, M. Zhang, and J. Xu, "Facile Synthesis of Mn-Doped ZnO Porous Nanosheets as Anode Materials for Lithium Ion Batteries with a Better Cycle Durability," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 10, no. 1, p. 280, 2015.

- [62] R. Ur *et al.*, “High Capacity Retention Anode Material for Lithium Ion Battery,” *Electrochim. Acta*, vol. 211, pp. 156–163, 2016.
- [63] D. W. Lee *et al.*, “The structure of graphite oxide: Investigation of its surface chemical groups,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, no. 17, pp. 5723–5728, 2010.
- [64] R. S. Park, S.; Ruoff, “Chemical methods for the production of graphenes,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, no. march, pp. 217–224, 2009.
- [65] X. Y. Lu, X. H. Jin, and J. Sun, “Advances of graphene application in electrode materials for lithium ion batteries,” *Sci. China Technol. Sci.*, vol. 58, no. 11, pp. 1829–1840, 2015.
- [66] S. Petnikota *et al.*, “Electrochemical studies of few-layered graphene as an anode material for Li ion batteries,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 18, no. 4, pp. 941–949, 2014.
- [67] H. Shan *et al.*, “Sulfur/Nitrogen Dual-doped Porous Graphene Aerogels Enhancing Anode Performance of Lithium Ion Batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 205, pp. 187–197, 2016.
- [68] C. O. A. Vargas, Á. Caballero, and J. Morales, “Can the performance of graphene nanosheets for lithium storage in Li-ion batteries be predicted?,” *Nanoscale*, vol. 4, no. 6, pp. 2083–2092, 2012.
- [69] L. Wan *et al.*, “Graphene nanosheets based on controlled exfoliation process for enhanced lithium storage in lithium-ion battery,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 20, no. 5–6, pp. 756–761, 2011.
- [70] C. Miao, C. Zheng, O. Liang, and Y. Xie, “Chemical Vapor Deposition of Graphene,” in *Physics and Applications of Graphene - Experiments*, no. Figure 2, 2011, pp. 37–54.
- [71] K. S. Kim *et al.*, “Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 457, pp. 706–710, 2009.
- [72] S. Wu *et al.*, “Graphene-Containing Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 21, pp. 1–40, 2015.

- [73] J. Jang *et al.*, “Low-temperature-grown continuous graphene films from benzene by chemical vapor deposition at ambient pressure,” *Sci. Rep.*, vol. 5, p. 17955, 2015.
- [74] Ó. Vargas, Á. Caballero, and J. Morales, “Deficiencies of Chemically Reduced Graphene as Electrode in Full Li-Ion Cells,” *Electrochim. Acta*, vol. 165, pp. 365–371, 2015.
- [75] C. Yang *et al.*, “ZnO nanoparticles anchored on nitrogen and sulfur co-doped graphene sheets for lithium-ion batteries applications,” *Int. J. Ionics Sci. Technol. Ion. Motion*, vol. 24, no. 12, pp. 3781–3791, 2018.
- [76] Y. D. S. Pambudi, R. Setiabudy, A. H. Yuwono, E. Kartini, J. K. Lee, and C. Hudaya, “Effects of annealing temperature on the electrochemical characteristics of ZnO microrods as anode materials of lithium-ion battery using chemical bath deposition,” *Ionics (Kiel)*, vol. 25, no. 2, pp. 457–466, 2019.
- [77] G. Wu, Z. Jia, Y. Cheng, H. Zhang, and X. Zhou, “Applied Surface Science Easy synthesis of multi-shelled ZnO hollow spheres and their conversion into hedgehog-like ZnO hollow spheres with superior rate performance for lithium ion batteries,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 464, no. July 2018, pp. 472–478, 2019.
- [78] J. Yan *et al.*, “Preparation and electrochemical performance of bramble-like ZnO array as anode materials for lithium-ion batteries,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 17, no. 1, 2015.
- [79] X. Dong, Z. Yang, W. Yang, X. Wu, Y. Lu, and Y. Luo, “ZnO-templated N-doped holey graphene for efficient lithium ion storage performance,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 205, pp. 487–493, 2018.
- [80] C. Wu, N. Pu, Y. Liu, C. Chen, and Y. Peng, “Improving rate capability of lithium-ion batteries using holey graphene as the anode material,” *J. theTaiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 80, pp. 511–517, 2017.
- [81] Y. Matsuo *et al.*, “Effect of oxygen contents in graphene like graphite anodes on their capacity for lithium ion battery,” *J. Power Sources*, vol. 396, no. June, pp. 134–140, 2018.
- [82] B. V. R. Chowdari, V. V. S. S. Srikanth, S. Adams, S. K. Puttapati, M. V Reddy, and V. Gedela, “Unique reduced graphene oxide as efficient anode material in Li ion

- battery,” *Bull. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 2, 2018.
- [83] J. Wu, C. Chen, Y. Hao, and C. Wang, “Enhanced electrochemical performance of nanosheet ZnO/reduced graphene oxide composites as anode for lithium-ion batteries,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 468, pp. 17–21, 2015.
- [84] H. Fang, L. Zhao, W. Yue, Y. Wang, Y. Jiang, and Y. Zhang, “Facile and large-scale preparation of sandwich-structured graphene-metal oxide composites as anode materials for Li-ion batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 186, pp. 397–403, 2015.
- [85] R. Guo, W. Yue, Y. An, Y. Ren, and X. Yan, “Graphene-encapsulated porous carbon-ZnO composites as high-performance anode materials for Li-ion batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 135, pp. 161–167, 2014.
- [86] C.-T. Hsieh, C.-Y. Lin, Y.-F. Chen, and J.-S. Lin, “Synthesis of ZnO@Graphene composites as anode materials for lithium ion batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 111, pp. 359–365, 2013.
- [87] Y. Feng, Y. Zhang, X. Song, Y. Wei, and V. S. Battaglia, “Facile hydrothermal fabrication of ZnO–graphene hybrid anode materials with excellent lithium storage properties,” *Sustain. Energy Fuels*, vol. 1, no. 4, pp. 767–779, 2017.
- [88] Y. Qi, Y., Zhang, C., Liu, S., Zong, Y., & Men, “Room-temperature synthesis of ZnO @ GO nanocomposites as anode for lithium-ion batteries,” *J. Mater. Res.*, vol. 33, no. 10, pp. 1506–1514, 2018.
- [89] L. Jacob, K. Prasanna, M. R. Vengatesan, P. Santhoshkumar, C. Woo, and V. Mittal, “Binary Cu / ZnO decorated graphene nanocomposites as an efficient anode for lithium ion batteries,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 59, pp. 108–114, 2018.
- [90] H. Kim, W. Jae, J. Song, and J. Kim, “Skein-shaped ZnO / N-doped carbon microstructures as a high performance anode material for lithium-ion batteries,” *J. Alloys Compd.*, vol. 772, pp. 507–515, 2019.
- [91] T. Kim, H. Kim, J. M. Han, and J. Kim, “ZnO-Embedded N-Doped Porous Carbon Nanocomposite as a Superior Anode Material for Lithium-Ion Batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 253, pp. 190–199, 2017.

- [92] X. Shen, Z. Cao, J. Zhang, T. Li, and W. Jiang, “In-situ loading of ZnO nanoparticles on carbon felt as novel binder-free flexible anode for high performance lithium-ion batteries,” *Mater. Lett.*, vol. 229, pp. 93–97, 2018.
- [93] B. Zhang, *Principles, Methods, Formation Mechanisms, and Structures of Nanomaterials Prepared via Self-Assembly*. 2018.
- [94] Y. Dahman, “Self-Assembling Nanostructures**By Yaser Dahman, Gregory Caruso, Astrid Eleosida, and Syed Tabish Hasnain,” in *Nanotechnology and Functional Materials for Engineers*, 2017, pp. 207–228.
- [95] W. George and G. Bartosz, “Self-Assembly at All Scales,” *Sci.*, vol. 295, no. March, pp. 2418–2421, 2002.
- [96] E. Dogan and F. Seker, “The influence of real output, renewable and non-renewable energy, trade and financial development on carbon emissions in the top renewable energy countries,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 60, pp. 1074–1085, 2016.
- [97] M. P. de Arce, E. Sauma, and J. Contreras, “Renewable Energy Policy Performance in Reducing CO₂ Emissions,” *Energy Econ.*, vol. 54, pp. 272–280, 2015.
- [98] Z. Yang, J. Zhang, M. C. W. Kintner-meyer, X. Lu, D. Choi, and J. P. Lemmon, “Electrochemical energy storage for green grid,” *Chem. Rev.*, vol. 111, no. 5, pp. 3577–3613, 2011.
- [99] M. Jamil, F. Ahmad, and Y. J. Jeon, “Renewable energy technologies adopted by the UAE: Prospects and challenges - A comprehensive overview,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 55, pp. 1181–1194, 2016.
- [100] R. Kumar and A. Agarwala, “Renewable energy technology diffusion model for techno-economics feasibility,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 54, pp. 1515–1524, 2016.
- [101] F. Nicolli and F. Vona, “Heterogeneous policies, Heterogeneous Technologies: The case of renewable energy,” *Energy Econ.*, vol. 56, pp. 190–204, 2016.
- [102] J. Chen, B. Yao, C. Li, and G. Shi, “An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 64, no. 1, pp. 225–229, 2013.

- [103] F. Demoisson, R. Piolet, and F. Bernard, "Hydrothermal synthesis of ZnO crystals from Zn(OH)₂ metastable phases at room to supercritical conditions," *Cryst. Growth Des.*, vol. 14, no. 11, pp. 5388–5396, 2014.
- [104] S. Li, Y. Xiao, X. Wang, and M. Cao, "A ZnO–graphene hybrid with remarkably enhanced lithium storage capability," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 25846–25853, 2014.
- [105] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, "The chemistry of graphene oxide," *Chem. Soc. Reviews*, vol. 39, no. 1, pp. 228–240, 2010.
- [106] H. Ju, S. Hun, S. Choi, and H. Lee, "Structures of thermally and chemically reduced graphene," *Mater. Lett.*, vol. 64, no. 3, pp. 357–360, 2010.
- [107] L. (University of T.-I.-D. of I. E. Lutterotti, "MAUD V2.79 stands for Material Analysis Using Diffraction," 2017. [Online]. Available: <http://nanoair.dii.unitn.it:8080/maud/download/>. [Accessed: 03-Nov-2017].
- [108] M. Wang, Y. Zhou, Y. Zhang, S. H. Hahn, and E. J. Kim, "From Zn(OH)₂ to ZnO: A study on the mechanism of phase transformation," *CrystEngComm*, vol. 13, no. 20, pp. 6024–6026, 2011.
- [109] N. C. Popa, "The (hkl) Dependence of Diffraction-Line Broadening Caused by Strain and Size for all Laue Groups in Rietveld Refinement," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 31, no. 2, pp. 176–180, 1998.
- [110] D. Chateigner, *Combined Analysis*, 1st ed. London: John Wiley & Sons, Inc., 2010.
- [111] S. Yang, G. Li, C. Qu, G. Wang, and D. Wang, "Simple synthesis of ZnO nanoparticles on N-doped reduced graphene oxide for the electrocatalytic sensing of l-cysteine," *RSC Adv.*, vol. 7, no. 56, pp. 35004–35011, 2017.
- [112] B. S. Kwak *et al.*, "Synthesis of microcrystalline ZnO as an anodic material via a solvothermal method, and its electrochemical performance in Ni/Zn redox battery," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 46, pp. 111–118, 2017.
- [113] K. G. Mccurdy, G. Hepler, L. G. Hepler, A. Reicme, K. G. Mccurdy, and G. Hepler, "Zinc Hydroxide: Solubility Product and Hydroxy-complex Stability Constants from

- 12.5-75 °C,” *Can. J. Chem.*, vol. 53, no. 24, pp. 3841–3845, 1975.
- [114] I. Childres, L. Jauregui, W. Park, H. Cao, and Y. Chen, “Raman Spectroscopy of Graphene and Related Materials,” *New Dev. Phot. Mater. Res.*, pp. 1–20, 2013.
- [115] S. Reich and C. Thomsen, “Raman spectroscopy of graphite,” *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. 362, pp. 2271–2288, 2004.
- [116] H. Zhang, “Preparation of few-layer graphene nanosheets by radio-frequency induction thermal plasma,” *Carbon N. Y.*, vol. 86, pp. 38–45, 2015.
- [117] M. Wang, L. Jiang, E. J. Kim, and S. H. Hahn, “Electronic structure and optical properties of Zn(OH) 2 : LDA+U calculations and intense yellow luminescence,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 106, pp. 87496–87503, 2015.
- [118] M. A. Desai and S. D. Sartale, “Facile soft solution route to engineer hierarchical morphologies of ZnO nanostructures,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 15, no. 10, pp. 4813–4820, 2015.
- [119] S. Kimiagar, S. Safa, and S. Gharedaghi, “Optik N-doped graphene : a trustful additive concerning to the photocatalytic properties of ZnO,” *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 174, no. June, pp. 163–166, 2018.
- [120] X. Zhu, H. Wu, D. Qiu, Z. Yuan, and G. Jin, “Photoluminescence and resonant Raman scattering in N-doped ZnO thin fi lms,” *OPTICS*, vol. 283, no. 13, pp. 2695–2699, 2010.
- [121] S. Dai *et al.*, “A high-performance supercapacitor electrode based on N-doped porous graphene,” *J. Power Sources*, vol. 387, no. February, pp. 43–48, 2018.
- [122] A. Kaschner *et al.*, “Nitrogen-related local vibrational modes in ZnO:N,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 11, pp. 1909–1911, 2002.
- [123] G. C. Guo *et al.*, “Trap effects on vacancy defect of C 3 N as anode material in Li-ion battery,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 475, no. November 2018, pp. 102–108, 2019.
- [124] J. Che and Y. Xiao, “A new approach to fabricate graphene nanosheets in organic medium : combination of reduction and dispersion †,” *J. Mater. Chem.*, pp. 1722–1727, 2010.

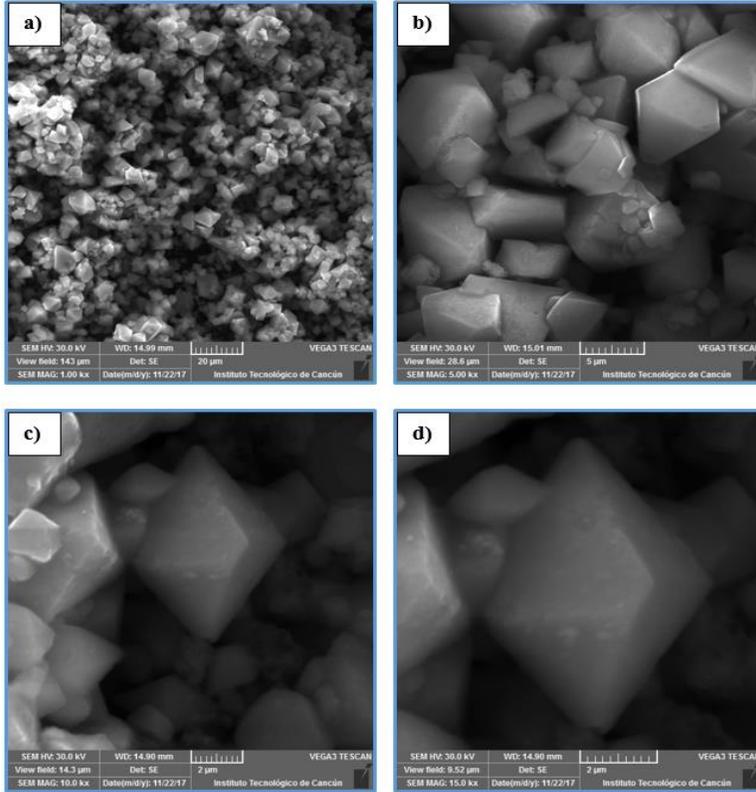
- [125] I. Sengupta, S. Chakraborty, M. Talukdar, S. K. Pal, and S. Chakraborty, “Thermal reduction of graphene oxide: How temperature influences purity,” *J. Mater. Res.*, vol. 33, no. 23, pp. 4113–4122, 2018.
- [126] S. H. Huh, “Thermal Reduction of Graphene Oxide,” *Eng. Technol.*, pp. 73–90, 2010.
- [127] S. N. Alam, N. Sharma, and L. Kumar, “Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)*,” *Graphene*, vol. 06, no. 01, pp. 1–18, 2017.
- [128] S. B. Singh and M. De, “Thermally exfoliated graphene oxide for hydrogen storage,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 239, no. April 2019, p. 122102, 2020.
- [129] T. Kuila, A. K. Mishra, P. Khanra, N. H. Kim, and J. H. Lee, “Recent advances in the efficient reduction of graphene oxide and its application as energy storage electrode materials,” *Nanoscale*, vol. 5, no. 1, pp. 52–71, 2013.
- [130] D. W. Chang, H. J. Choi, and J. B. Baek, “Wet-chemical nitrogen-doping of graphene nanoplatelets as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 14, pp. 7659–7665, 2015.
- [131] A. Moezzi, M. Cortie, and A. McDonagh, “Aqueous pathways for the formation of zinc oxide nanoparticles,” *Dalton Trans.*, vol. 40, no. 18, pp. 4871–4878, 2011.
- [132] S. Lu, H. Wang, J. Zhou, X. Wu, and W. Qin, “Atomic layer deposition of ZnO on carbon black as nanostructured anode materials for high-performance lithium-ion batteries,” *Nanoscale*, pp. 1184–1192, 2017.
- [133] L. Stobinski, B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, and B. Mierzwa, “Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods,” *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 195, pp. 145–154, 2014.
- [134] L. Li *et al.*, “Synthesis of few-layer reduced graphene oxide for lithium-ion battery electrode materials,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 34, pp. 13348–13355, 2014.
- [135] S. Stankovich *et al.*, “Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 7, pp. 1558–1565, 2007.

- [136] A. Lipatov *et al.*, “Low-temperature thermal reduction of graphene oxide: In situ correlative structural, thermal desorption, and electrical transport measurements,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 112, no. 5, pp. 3–8, 2018.
- [137] M. S. Bakshi, “How Surfactants Control Crystal Growth of Nanomaterials,” *Cryst. Growth Des.*, vol. 16, no. 2, pp. 1104–1133, 2016.
- [138] B. Liu and H. C. Zeng, “Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods in the Diameter Regime of 50 nm,” pp. 4430–4431, 2003.
- [139] A. Kushima, X. H. Liu, G. Zhu, Z. L. Wang, J. Y. Huang, and J. Li, “Leapfrog Cracking and Nanoamorphization of ZnO Nanowires during In Situ Electrochemical Lithiation,” pp. 4535–4541, 2011.
- [140] H. Song, J. Su, and C. Wang, “Facile Universal Mass Production Strategy to Sub-3 nm Monodisperse Nanocrystals of Transition-Metal Oxides and Their Excellent Cyclability for Li-Ion Storage,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, pp. 37867–37874, 2019.
- [141] M. Thommes *et al.*, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015.
- [142] S. Indrawirawan, H. Sun, X. Duan, and S. Wang, “Low temperature combustion synthesis of nitrogen-doped graphene for metal-free catalytic oxidation,” *J. Mater. Chem. A Mater. energy Sustain.*, vol. 3, no. 7, pp. 3432–3440, 2015.
- [143] A. R. C. Bredar, A. L. Chown, A. R. Burton, and B. H. Farnum, “Electrochemical Impedance Spectroscopy of Metal Oxide Electrodes for Energy Applications,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 3, no. 1, pp. 66–98, 2020.
- [144] I. Herraiz-cardona *et al.*, “Hole conductivity and acceptor density of p-type CuGaO₂ nanoparticles determined by impedance spectroscopy: The effect of Mg doping,” *Electrochim. Acta*, vol. 113, pp. 570–574, 2013.
- [145] J. Hao, L. Ji, K. Wu, and N. Yang, “Electrochemistry of ZnO@reduced graphene oxides,” *Carbon N. Y.*, vol. 130, pp. 480–486, 2018.

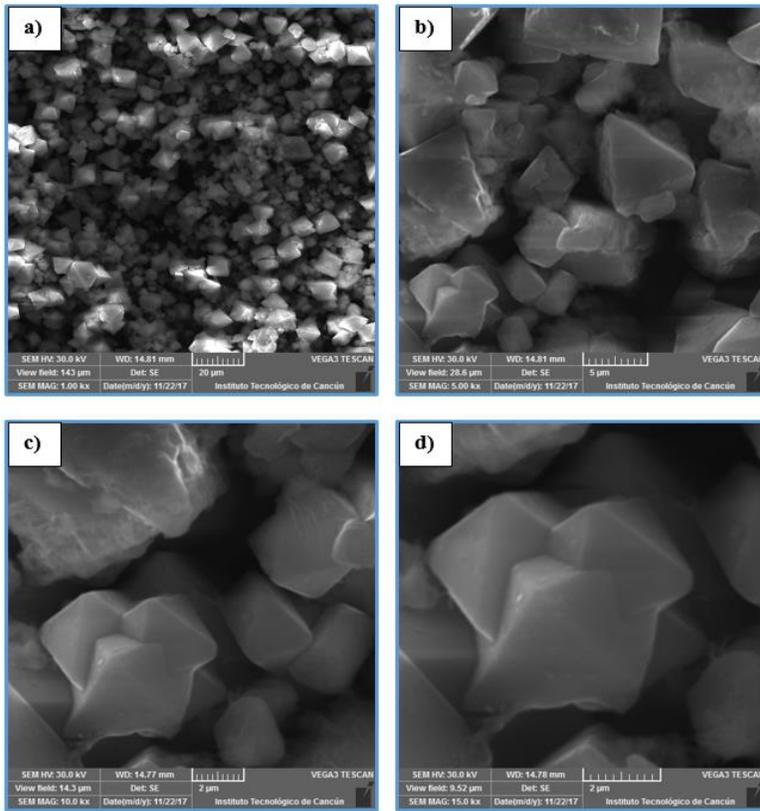
- [146] M. D. Angelin, S. Rajkumar, J. P. Merlin, A. R. Xavier, M. Franklin, and A. T. Ravichandran, “Electrochemical investigation of Zr-doped ZnO nanostructured electrode material for high-performance supercapacitor,” *Ionics (Kiel)*, vol. 26, no. 11, pp. 5757–5772, 2020.

ANEXOS

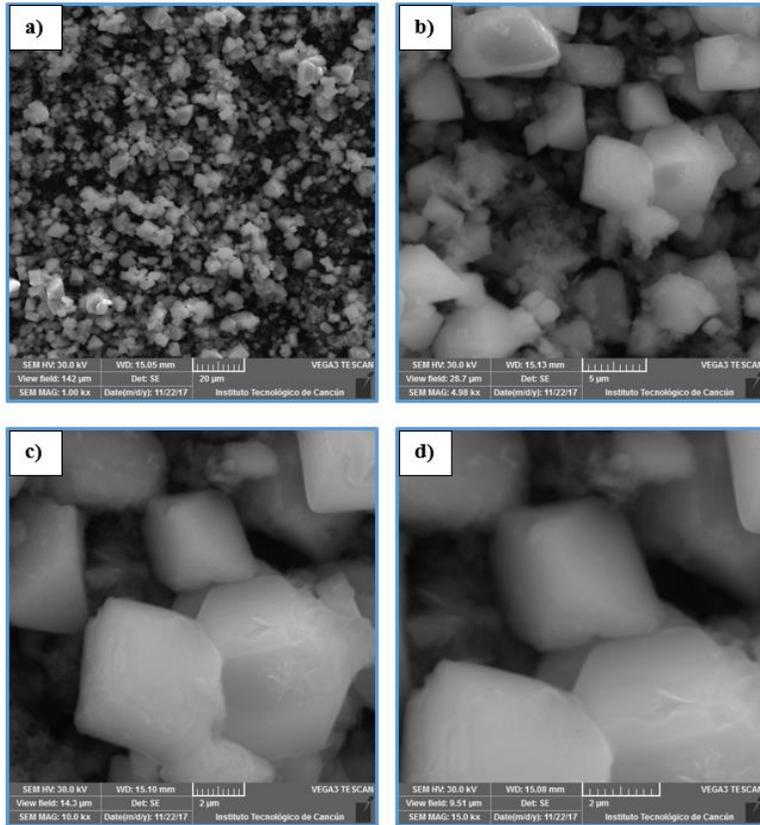
Anexo 01 MEB



0.5ZnOH

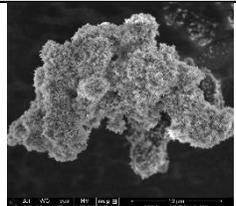
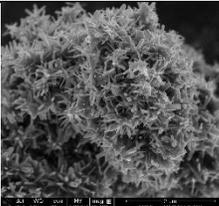
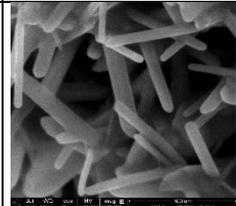
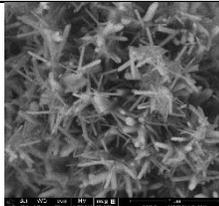
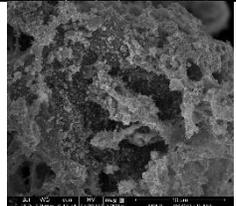
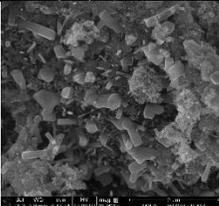
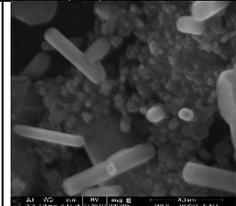
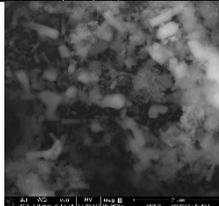
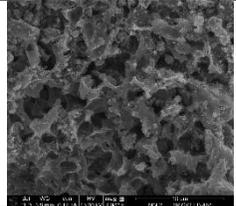
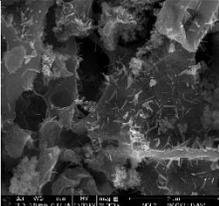
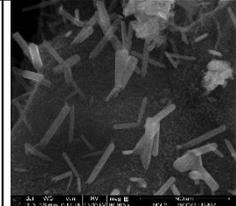
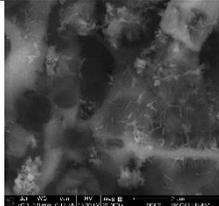
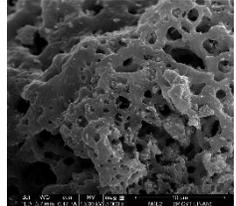
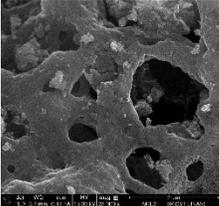
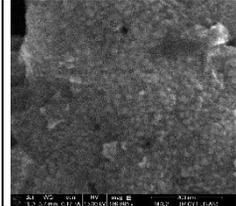
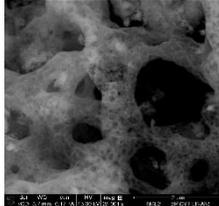
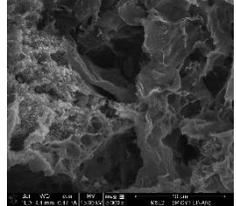
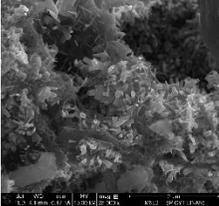
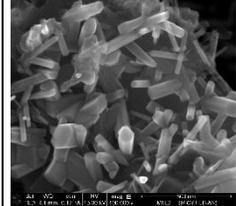
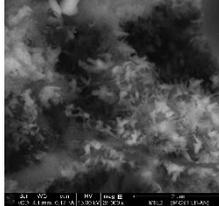
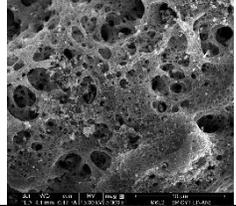
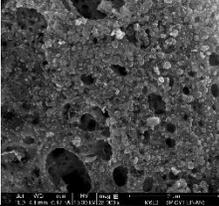
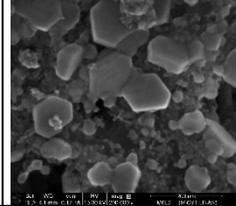
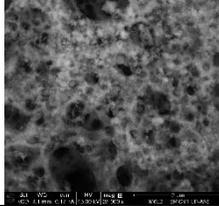


1.5ZnOH



2.5ZnOH

Anexo 02 FESEM

Muestra	SE 5KX	SE 25KX	SE 200KX	BSE 25KX
MC1.5A12				
MC1.5A10				
MC1.5H12				
MC1.5H10				
MC2.0A12				
MC2.0A10				
MC2.0H12	