

TRABAJO FIN DE MASTER



Universidad de Oviedo

Preparación de materiales grafénicos para su
uso como electrodos en sistemas
electroquímicos de almacenamiento de
energía



CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

INSTITUTO NACIONAL DEL CARBÓN

Dirigido por:

Dra. Zoraida González Arias

Dr. Marcos J. Granda Ferreira

José María Osorio Mancilla

Junio 2016

1. Introducción	4
1.1. El carbono y sus formas alotrópicas	4
1.2. Grafeno: síntesis, propiedades y aplicaciones	5
1.2.1. Síntesis	6
1.2.2. Propiedades	8
1.2.2.1. Propiedades eléctricas	8
1.2.2.2. Propiedades térmicas	9
1.2.2.3. Propiedades mecánicas	9
1.2.2.4. Otras propiedades	10
1.2.3. Aplicaciones	10
1.2.3.1. Dispositivos electrónicos avanzados	11
1.2.3.2. Pantallas táctiles flexibles	11
1.2.3.3. Otras aplicaciones	12
1.3. Síntesis de materiales grafénicos por vía química	13
1.3.1. Síntesis del óxido de grafeno (GO)	13
1.3.1.1. Oxidación del grafito (Gr)	13
1.3.1.2. Exfoliación del óxido de grafito (GrO)	15
1.3.1.3. Estructura del GO	15
1.3.1.4. Propiedades y aplicaciones del GO	16
1.3.2. Síntesis de óxidos de grafeno reducidos térmicamente (TRGOs)	17
1.4. TRGOs en sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía	18
1.4.1. Supercondensadores (SCs)	19
1.4.2. Baterías de flujo redox de vanadio (VRFBs)	21
2. Objetivos	23
3. Experimental	24
3.1. Síntesis de los materiales grafénicos	24
3.1.1. Obtención del óxido de grafito (GrO)	24
3.1.2. Obtención del óxido de grafeno (GO): exfoliación en fase líquida	25
3.2. Preparación de óxidos de grafeno térmicamente reducidos (TRGOs)	25
3.3. Caracterización de los materiales grafénicos	27
3.3.1. Microscopía de fuerza atómica (AFM)	27
3.3.2. Microscopía de barrido electrónico (SEM)	28
3.3.3. Caracterización textural: adsorción física de gases	29
3.3.4. Análisis elemental (AE)	30

3.3.5.	Conductividad eléctrica	32
3.3.6.	Caracterización electroquímica: Voltamperometría cíclica (CV) y espectroscopía de impedancia (EIS)	33
4.	<i>Resultados y discusión</i>	38
4.1.	Caracterización del GO por AFM: distribución del tamaño de láminas	38
4.2.	Caracterización morfológica de los TRGOs mediante SEM	40
4.3.	Caracterización textural de los TRGOs: adsorción física de gases	41
4.4.	Análisis Elemental de los TRGOs	42
4.5.	Conductividad eléctrica de los TRGOs	43
4.6.	Caracterización electroquímica de los TRGOs	44
4.6.1.	Rendimiento electroquímico como electrodos en SCs	44
4.6.2.	Rendimiento electroquímico como electrodos en VRFBs	46
5.	<i>Conclusiones</i>	50
6.	<i>Referencias</i>	51

1. Introducción

1.1. El carbono y sus formas alotrópicas

El **carbono (C)** es un elemento químico muy versátil. Posee una configuración electrónica ($1s^2 2s^2 2p^2$) que le permite formar enlaces con multitud de elementos, además de consigo mismo, produciendo una gran variedad de materiales con diferentes estructuras y propiedades (Figura 1). Dependiendo de las condiciones en las que se encuentre a la hora de su formación, se pueden encontrar diversas formas alotrópicas de éste. Entre ellas está el grafito, el diamante, los nanotubos de carbono, los fullerenos y el grafeno.

El **grafito (Gr)** es el alótropo de carbono más estable que existe. Los átomos de C presentan hibridación sp^2 , formando tres enlaces covalentes en el mismo plano con un ángulo de 120° . Es de color grisáceo con brillo metálico y refractario. Se emplea comúnmente en la fabricación de minas de lápices, como lubricante, como moderador en reacciones nucleares, y gracias a que puede ser exfoliado fácilmente, como precursor de materiales grafénicos.

En el **diamante**, segunda forma alotrópica más estable del carbono, los átomos de carbono presentan hibridación sp^3 dando lugar a una estructura cúbica centrada en las caras denominada “red de diamante”. El diamante presenta características físicas muy destacadas, muchas de las cuales derivan del fuerte enlace covalente entre sus átomos. Destacan su extrema dureza, su alta conductividad térmica y su alta dispersión óptica, lo que lo convierte en un material ideal para cortar vidrios, pulido de herramientas, joyería, etc.

Los **nanotubos de carbono (CNTs)** son estructuras tubulares procedentes de una lámina de grafito (grafeno) enrollada sobre sí misma formando un cilindro. Existen tres geometrías en función de cómo se enrolle dicha lámina: *armchair*, *zigzag* y *chiral*. Los nanotubos conformados solamente por una lámina de grafeno se denominan nanotubos monocapa, o **SWCNTs (Single-Walled Carbon Nanotubes)**. Por otro lado también, existen nanotubos de carbono dispuestos de forma concéntrica los cuales se denominan **MWCNTs (Multi-Walled Carbon Nanotubes)**. Están siendo estudiados por su interés fundamental para la química y por sus aplicaciones tecnológicas en electroquímica, electrónica y medicina, entre muchas otras.

Los **fullerenos**, tercera forma alotrópica más estable del carbono, son moléculas con forma de esfera hueca las cuales pueden llegar a contener desde 60 átomos de carbono hasta 540 o más. Los átomos de carbono presentan una hibridación intermedia entre la sp^2 y sp^3 , haciendo posible que puedan combinarse formando hexágonos y pentágonos en dichas estructuras

tridimensionales cerradas. Desde su descubrimiento en 1985, sus propiedades tanto físicas como químicas todavía continúan bajo un intenso estudio. Se pueden emplear en medicina como fijador de antibióticos específicos para atacar bacterias resistentes y ciertas células cancerígenas, como el melanoma. También están siendo utilizados en la fabricación de prototipos de células fotovoltaicas orgánicas.

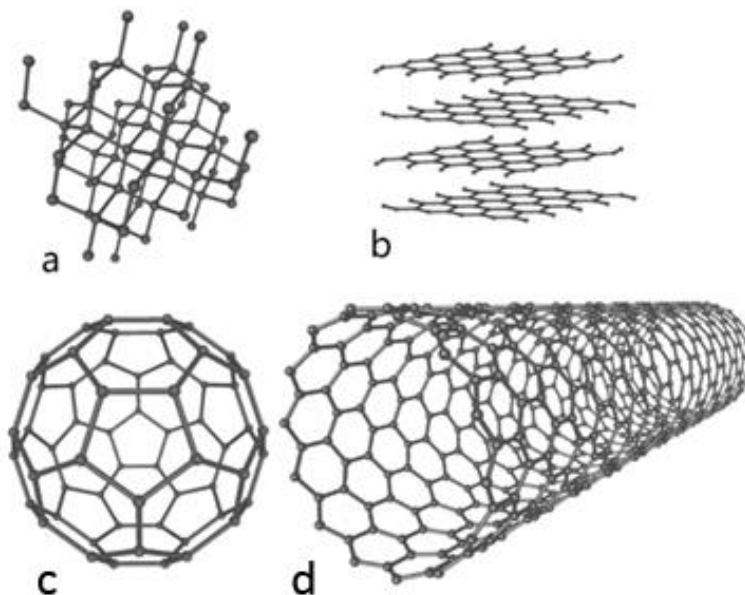


Figura 1. Representación de las estructuras de las diferentes formas alotrópicas del carbono. a) Diamante, b) Grafito, c) Fullerenos C60, d) Nanotubo.

Por ser la forma alotrópica empleada en la realización del presente trabajo, a continuación se describe con mayor detalle el grafeno y otros materiales grafénicos.

1.2. Grafeno: síntesis, propiedades y aplicaciones

Es importante señalar que no existe una sola definición para el grafeno. Se considera un hidrocarburo aromático policíclico infinitamente alternante de anillos de sólo seis átomos de carbono. Es también habitual que sea definido como una lámina infinita de átomos de carbono dispuestos en forma hexagonal plana (panel de abeja) y enlazados mediante híbridos sp^2 de los carbonos enlazados. Dicha hibridación explica los ángulos de enlace (120°): como cada uno de los carbonos contiene cuatro electrones de valencia en el estado hibridado, tres de esos electrones se alojan en los híbridos sp^2 para formar una lámina plana con estructura semejante a la de un panal de abeja.

El grafeno fue descrito por primera vez en el año 1962¹. Sin embargo, no fue hasta el año 2004 cuando Konstantin Novoselov y Andrew Geim lo consiguieron aislar, lo cual les supuso la concesión del Premio Nobel de Física en 2010².

1.2.1. Síntesis

Existen numerosos métodos de obtención de grafeno, los cuales se pueden agrupar en dos bloques:

- 1) **Métodos Bottom-Up**, donde se obtiene la estructura de grafeno a partir de átomos de carbono generados mediante descomposición de moléculas orgánicas. Existen diversos procedimientos, como por ejemplo el tratamiento térmico del carburo de silicio y la descomposición química en fase vapor (CVD), entre otros.
- 2) **Métodos Top-Down**, donde se obtiene grafeno a partir de un material de espesor micrométrico como el grafito por tratamientos físicos y/o químicos (exfoliación).

Dentro de las metodologías **Bottom-Up** existen diversos procedimientos. Uno de ellos es la descomposición térmica del carburo de silicio. El tratamiento térmico de sus cristales provoca la evaporación de los átomos de silicio con lo que se produce una grafitización parcial de la lámina superior al producirse una reorganización de los átomos de carbono³.

El método CVD (*descomposición química en fase vapor*) también forma parte de las técnicas **Bottom-Up**. Consiste en la descomposición a altas temperaturas de hidrocarburos, generalmente metano (CH₄) sobre un sustrato metálico (Cu o Ni)⁴. Una vez producida la descomposición de los átomos de carbono se reorganizan para dar lugar a una o varias láminas de grafeno. A pesar de tratarse de un proceso costoso, debido a las altas temperaturas que se alcanzan (en torno a los 1000 °C), ya está en uso debido a la gran calidad del grafeno producido, a su potencial escalabilidad y a la posibilidad de transferencia del grafeno así obtenido a una gran variedad de sustratos.

Otra técnica **Bottom-Up** es el crecimiento molecular de pequeñas moléculas orgánicas, como benceno o hidrocarburos aromáticos policíclicos, cuya estructura y grupos funcionales pueden ser controlados para producir grafenos⁵.

La primera vez que se obtuvieron láminas de grafeno (Geim y Novoselov) fue siguiendo un procedimiento **Top-Down** de exfoliación mecánica de grafito altamente orientado (*Highly oriented pyrolytic graphite, HOPG*). Dicho método consiste en separar las láminas de grafeno con

cinta adhesiva de forma manual. Es un proceso iterativo ya que se necesitan muchas repeticiones hasta que por fin se consigue una única capa de grafeno. Es por esto que éste método no es viable a nivel industrial, a pesar de que se consiguen láminas de grafeno de alta calidad, ya que presenta inconvenientes como son la falta de control en el tamaño de las láminas producidas o el gran tiempo necesario para ello.

Una alternativa a la exfoliación mecánica es la exfoliación en fase líquida⁶. Consiste en partir de láminas de grafito de pequeño espesor y romper los enlaces interlaminares existentes entre las mismas (fuerzas de Van der Waals), generalmente a través de la vibración por medio de ultrasonidos (sonicación). Para evitar que se vuelvan a unir las láminas de grafeno se suelen emplear unos compuestos químicos de carácter tensioactivo que, se introducen entre las capas de grafeno, ayudando a la separación de las mismas e impidiendo que éstas se vuelvan a unir. La principal desventaja que presenta esta técnica es que los compuestos de intercalación necesitan amplios tiempos de ultrasonidos, lo cual lleva a la generación de láminas de pequeño tamaño y a su vez, genera defectos estructurales. Por el contrario, es una técnica con elevados rendimientos y bajos costes. Es una de las técnicas que mejor rendimiento ofrece actualmente.

Al oxidar el grafito (**Gr**) siguiendo la vía química casi se triplica la distancia interlaminares (pasando de 0,335 nm a aproximadamente 0,9 nm) debido a la incorporación de numerosos grupos funcionales oxigenados que dan lugar al óxido de grafito (**GrO**). Éste **GrO** puede someterse a tratamiento térmico de exfoliación/reducción, en una o dos etapas, para dar lugar a materiales grafénicos denominados óxidos de grafenos reducidos térmicamente (procedimiento que se describirá en detalle más adelante por ser el utilizado en la realización del presente trabajo).

Además, se aumenta la hidrofilia de las láminas, favoreciendo su exfoliación para obtener óxido de grafeno (**GO**). A partir de dicho **GO** y siguiendo procesos de reducción química o térmica se obtienen también óxidos de grafeno parcialmente reducidos.

A día de hoy se sigue investigando un proceso viable a nivel industrial de obtención de grafeno. En los métodos que se conocen, por lo general, existe una relación directa entre el coste de fabricación y la calidad de la lámina de grafeno (Figura 2). Los que ofrecen grafeno de alta calidad no permiten una producción elevada y los que sí que la permiten, no alcanzan los mismos niveles de calidad. Una lámina de grafeno con defectos, obviamente, no tendrá las mismas propiedades eléctricas que una lámina perfecta.



Figura 2. Relación coste-calidad de los principales métodos actuales de producción de grafeno.

Todo esto podría parecer negativo, pero la realidad es que no todas las aplicaciones del grafeno necesitan una lámina perfecta. En función de cuáles sean los requerimientos necesarios, se seleccionarán los métodos de síntesis que mejor se adapten a ellos.

1.2.2. Propiedades

1.2.2.1. Propiedades eléctricas

La característica más interesante del grafeno tiene que ver con su elevada conductividad eléctrica y su aplicabilidad en el campo de la electrónica.

Para poder entender a fondo las propiedades eléctricas del grafeno, es necesario introducir la **teoría de bandas**.

Dicha teoría está basada en la mecánica cuántica y procede de la teoría de los orbitales moleculares. En ésta última teoría, se considera que en los enlaces químicos los orbitales atómicos desaparecen y se forman orbitales moleculares con energías muy parecidas, tan próxima entre ellas que todos en conjunto ocupan lo que se denomina una "banda de energía".

Aunque los electrones van llenando los orbitales moleculares en orden creciente de energía, éstos están tan próximos que pueden ocupar cualquier posición dentro de la banda.

La banda ocupada por los orbitales moleculares con los electrones de valencia se llama banda de valencia, mientras que la formada por los orbitales moleculares vacíos se llama banda de conducción. En los metales ambas bandas se solapan energéticamente hablando, razón por la cual son muy buenos conductores eléctricos.

En los semiconductores existe un *gap* (la llamada “banda prohibida”, que se produce cuando la banda de valencia no se solapa con la de conducción) no demasiado grande. Por el contrario, en los aislantes, donde el *gap* es mucho mayor, es necesario un aporte energético superior que dificulta la conducción de electrones.

En el caso del grafeno no hay *gap* y los electrones pueden saltar sin problema de la banda de valencia a la banda de conducción y facilitar en gran medida la conducción eléctrica⁷. Sin embargo, el grafeno posee otras importantes propiedades que lo convierten en un material de especial interés para la comunidad científica.

1.2.2.2. Propiedades térmicas

Como conductor de calor, el grafeno supera a todos los materiales conocidos. La conductividad térmica del grafeno se ha medido, y se encuentra en torno a los $5.000 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ (12 veces superior a los $400 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ del cobre, por ejemplo). Este elevado valor es probablemente resultado de la relativa facilidad que tienen los átomos de carbono para moverse en el grafeno, comparada con otros materiales. Se cree que la alta conductividad térmica del grafeno, su forma plana y su capacidad para integrarse con el silicio podrían jugar un papel importante en la disipación de calor de los futuros dispositivos electrónicos. Esto lo convierte en un candidato ideal para la fabricación de disipadores térmicos y de materiales compuestos de gran conductividad térmica⁸.

1.2.2.3. Propiedades mecánicas

El grafeno es un material muy resistente desde un punto de vista mecánico. Presenta una resistencia mecánica de 42 N m^{-1} (tensión a rotura), mientras que una hipotética lámina del acero más resistente, del mismo espesor que el grafeno, tendría una resistencia de $0,40 \text{ N m}^{-1}$. Por tanto, se puede decir que el grafeno es unas 100 veces más resistente que el más resistente

de los aceros. Puede resultar curioso que una única capa de grafeno sea tan dura y resistente, cuando el grafito, que es una superposición de capas de grafeno se rompe con tanta facilidad. El motivo es sencillo: en el grafito, las capas de grafeno se encuentran unidas por fuerzas de Van der Waals, que son fuerzas mucho más débiles que las uniones covalentes entre los átomos de carbono que conforman una lámina de grafeno. Tal es la resistencia mecánica del grafeno, que de acuerdo con el comité del Premio Nobel, una hipotética hamaca de un metro cuadrado de grafeno perfecto (con un peso aproximado de 0,77 mg) podría soportar el peso de un gato (4 kg aproximadamente).

Debido a esta combinación de flexibilidad y resistencia, ofrece un increíble potencial para su aplicación en sectores industriales tan importantes como el del automóvil y la aeronáutica, ya que permite el desarrollo de materiales más ligeros y resistentes, dando lugar a vehículos menos pesados, más seguros, y que consuman menos combustible.

1.2.2.4. Otras propiedades

Las propiedades anteriormente descritas no son las únicas que hacen del grafeno un material tan interesante. He aquí otras importantes propiedades tales como:

- Es transparente
- Es un material rígido en el plano basal pero posee constantes elásticas en su sección transversal muy altas. Es capaz de admitir tensiones muy elevadas sin romperse.
- Es impermeable. No permite el paso ni de átomos ni de moléculas, a pesar de su pequeño espesor.
- Soporta la energía ionizante.
- No sufre apenas efecto Joule.
- Reacciona químicamente con otras sustancias para formar compuestos con interesantes propiedades.

1.2.3. Aplicaciones

De acuerdo con las propiedades expuestas, el grafeno tiene una amplia variedad de aplicaciones posibles, describiéndose a continuación algunas de las más interesantes.

1.2.3.1. Dispositivos electrónicos avanzados

Gracias a las excepcionales propiedades electrónicas del grafeno, la industria de los semiconductores tiene planeado fabricar ordenadores mucho más rápidos que los actuales mediante el desarrollo de microprocesadores con transistores de grafeno. El secreto de la citada mayor velocidad de procesamiento consiste en desarrollar transistores más pequeños, de forma que la distancia que deben recorrer los electrones cuando los atraviesan sea lo más pequeña posible. La velocidad con la que pueden pasar a través de estos dispositivos también es muy importante, y el grafeno (que permite a los electrones una movilidad hasta 200 veces mayor que el silicio) parece ser el material idóneo para su elaboración⁹.

Se está trabajando en la implementación del grafeno en Transistores de Efecto de Campo (Field Effect Transistor, FET, Figura 3) con una velocidad de conmutación muy elevada (algunos prototipos ya han alcanzado los 100 GHz, es decir, más del doble de veloces que un transistor de silicio de dimensiones comparables, aunque se cree que podrían alcanzar velocidades de 1.000 GHz¹⁰, así como de transistores en los que el flujo de electrones es muy pequeño y está totalmente controlado (Single Electron Transistor, SET).

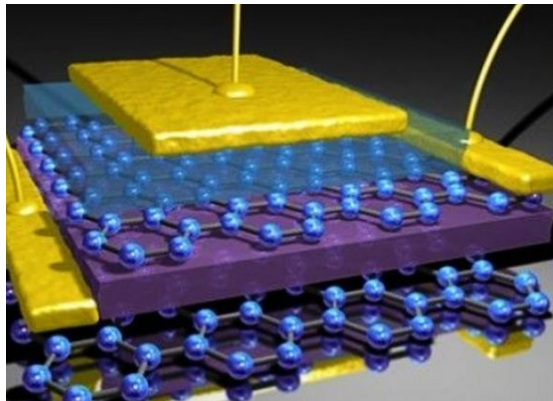


Figura 3. Transistores de grafeno. Fuente: <http://www.grafeno.com>

1.2.3.2. Pantallas táctiles flexibles

Dada su transparencia y buena conductividad, el grafeno se puede emplear en la fabricación de pantallas táctiles flexibles de dispositivos electrónicos con una vida útil casi ilimitada y a bajo costo.

Recientemente, investigadores del Institut de Ciències Fotòniques (ICFO), en Barcelona, han desarrollado un dispositivo electrónico flexible y ultrasensible a la luz, que supone un nuevo

paso hacia la obtención de móviles flexibles y ordenadores que se puedan enrollar como una revista (Figura 4). La clave de su invento ha sido situar una capa cristalina de puntos cuánticos (una nanoestructura semiconductor que confina el movimiento, en las tres direcciones espaciales, de los electrones) sobre la hoja de grafeno. De este modo, se ha podido superar el obstáculo que planteaba la baja capacidad de absorción de luz que tiene el grafeno.



Figura 4. Pantalla flexible hecha con grafeno. Fuente: <http://www.informatica-hoy.com.ar>

1.2.3.3. Otras aplicaciones

Por último, a continuación se describen otras aplicaciones del grafeno, no por ello menos importantes:

- **Industria automovilística:** su integración en el chasis de los vehículos los haría mucho más resistente, mejorando drásticamente el número de muertes por accidentes de circulación. En conjunción con la anterior aplicación, los coches híbridos se convertirán en una alternativa real.
- **Industria del motor y los combustibles:** su uso como aditivo mejorará el rendimiento de los motores de combustión en cuanto a consumo y rendimiento.
- **Sector energético:** el grafeno permitirá la creación de baterías de larga duración las cuales necesitarán muy poco tiempo (cuestión de segundos) para cargarse completamente, así como de supercondensadores los cuales podrán suministrar mucha potencia en un breve periodo de tiempo. Se le dedica un apartado exclusivo (1.4.) a este tipo de sistemas de almacenamiento de energía por ser la aplicación seleccionada en el presente trabajo. También,

las energías renovables se tornarán más relevantes ya que las placas solares recubiertas de grafeno serán mucho más eficientes.

1.3. Síntesis de materiales grafénicos por vía química

1.3.1. Síntesis del óxido de grafeno (GO)

El óxido de grafeno (**GO**) puede ser considerado tanto como un precursor del grafeno, como un material grafénico en sí mismo, ya que se trata de un grafeno funcionalizado con grupos oxigenados. Es un material aislante, higroscópico, con un alto contenido en oxígeno e hidrofílico¹¹.

Se suele sintetizar en dos pasos siguiendo la vía química (Figura 5): en primer lugar, se oxida el grafito, normalmente con agentes químicos en medio ácido para obtener el óxido de grafito (**GrO**) y en segundo lugar, el óxido de grafito es exfoliado y dispersado en un disolvente.

Una vez obtenido el **GO**, bien se puede mantener en suspensión en agua o disolventes orgánicos o bien se puede secar y moler para obtener polvo de **GO**. También existe la posibilidad de dejarlo secar sobre unas finas láminas obteniendo así las denominadas películas de **GO**.

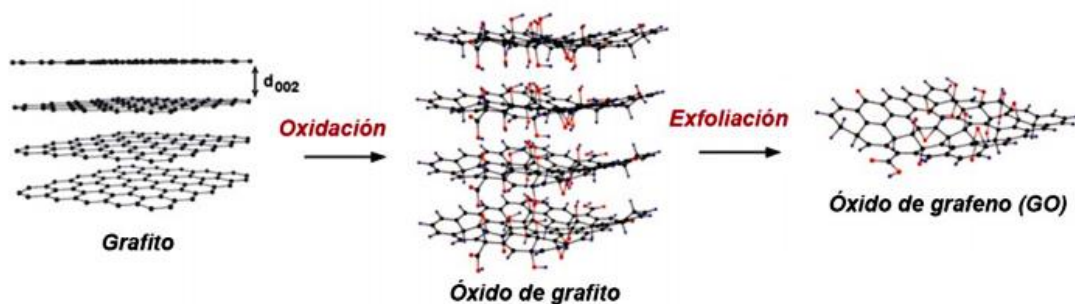


Figura 5. Obtención de GO a partir de grafito.

1.3.1.1. Oxidación del grafito (Gr)

Como se ha mencionado en el apartado anterior, la oxidación del grafito es la primera etapa en la síntesis del **GO**. Los cuatro métodos comúnmente empleados para la realización de dicha oxidación se conocen desde hace más de medio siglo:

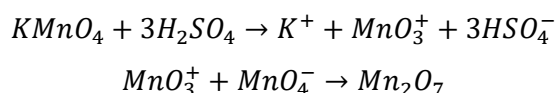
- Método Brodie
- Método Staudenmaier
- Método Hofmann.
- Método Hummers

En los cuatro casos se emplean medios ácidos y agentes oxidantes fuertes para obtener **GrOs** con un elevado grado de oxidación.

El método más antiguo fue desarrollado por **B.C Brodie**¹². Una de las reacciones utilizadas implicaba la adición de clorato potásico (KClO₃) a una suspensión de grafito en ácido nítrico fumante (HNO₃). El resultado fue un sólido de color marrón cuya composición química era C_{2.19}H_{0.8}O_{1.00}. Le llamó ácido grafítico.

Unos cuarenta años después, **L. Staudenmaier**¹³ realizó mejoras al método de Brodie añadiendo ácido sulfúrico y ácido nítrico en múltiples alícuotas, lo que modificó la estequiometría del sólido obtenido.

La siguiente modificación vino de la mano de **Hoffman**¹⁴ en el año 1937. Simplemente se usaba nítrico concentrado en vez de nítrico fumante. Es el método menos usado. Por último, el método más empleado en la actualidad para la obtención de **GrO** (y el seguido en este trabajo) fue desarrollado en 1958 por **Hummers y Offeman**¹⁵. En este método se hace reaccionar grafito (Gr) con una mezcla de permanganato potásico (KMnO₄), nitrato sódico (NaNO₃) y ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado. Aunque el permanganato es un oxidante comúnmente utilizado, la especie reactiva en realidad es el óxido de manganeso (VII), Mn₂O₇, que se forma al reaccionar el KMnO₄ con el H₂SO₄ de acuerdo con las siguientes reacciones:



Los métodos empleados actualmente presentan ciertas modificaciones respecto a los métodos originales, aunque fundamentalmente no han variado. Por ejemplo, en el método Hummers se usa una mezcla de ácido sulfúrico en fosfórico en una proporción 9:1, respectivamente, con el objetivo de aumentar el grado de oxidación del grafito lo cual afecta positivamente a su hidrofilia y por tanto, reducir las emisiones de gases tóxicos (NO₂, N₂O₄, ...). También mejora la separación de láminas facilitando la exfoliación¹⁶.

1.3.1.2. Exfoliación del óxido de grafito (GrO)

El óxido de grafito es higroscópico e hidrófilo, por lo que las moléculas de agua pueden intercalarse entre las distintas láminas haciendo que la distancia entre éstas aumente de 6 a 12 Å en función de la humedad a la que se le exponga¹⁷. Es por ello que para una exfoliación eficiente someter el **GrO** a ultrasonidos en agua es un método efectivo¹⁸.

Otra opción reside en la agitación mecánica de la mezcla para producir la separación de las láminas de **GO**¹⁹. En ambos casos el tiempo de aplicación de los tratamientos es un parámetro a controlar ya que reduce considerablemente el tamaño de las láminas de **GO** debido a la acumulación de tensiones²⁰. Los grupos funcionales presentes entre los planos basales del grafito son de gran ayuda en lo que a la separación de láminas se refiere. Éstos aumentan la distancia interlaminar, reduciendo las fuerzas de Van der Waals por las que están unidas. Es más, dichos grupos funcionales aumentan el carácter hidrófilo de las láminas ya separadas, de lo que surgen fuerzas de atracción y repulsión electrostática, contribuyendo a la estabilidad de las suspensiones de **GO**²¹.

1.3.1.3. Estructura del GO

La estructura del óxido de grafeno depende fundamentalmente tanto del tipo de grafito de partida como de las condiciones del proceso de oxidación seguido. Es por ello que no existe consenso sobre su fórmula molecular, estructura y tipo y distribución de los grupos oxigenados.

A día de hoy, el modelo más aceptado incluye grupos epoxi (1,2-éter), carbonilo e hidroxilo distribuidos al azar a través del plano basal de las láminas de **GO** y carboxilos, carbonilos y ácidos carboxílicos en el borde de dichas láminas (Figura 6).

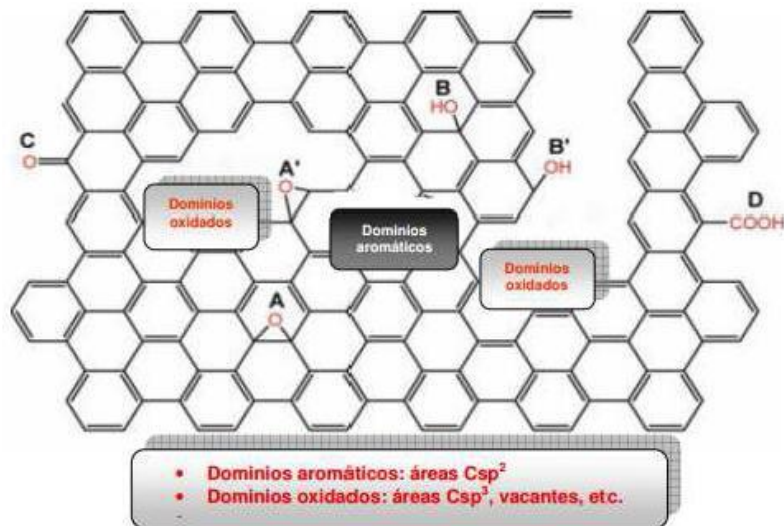


Figura 6. Estructura esquemática del GO.

1.3.1.4. Propiedades y aplicaciones del GO

El **GO** puede ser reducido y/o funcionalizado según la aplicación que se le quiera dar, aunque de por sí solo cuenta con interesantes propiedades las cuales se describen a continuación.

- Su conductividad depende tanto de sus características químicas como físicas. El **GO** es un material aislante aunque al reducirlo para obtener óxido de grafeno reducido (rGO) puede pasar a ser un material conductor. Se han llegado a sintetizar **rGOs** con conductividades del orden de 1300 S cm^{-1} ²².
- Los grupos funcionales oxigenados presentes en su estructura hacen que sea un material hidrófilo, como se ha mencionado anteriormente. Esto supone que las moléculas de agua adsorbidas tienden a acumularse entre las láminas del **GO** incluso después de largos periodos de secado.
- Por otro lado, presenta carácter anfifílico, lo cual se trata de una propiedad presente en las moléculas de los tensioactivos que atraen tanto como repelen el agua. También presenta propiedades antibacterianas, lo que se traduce en aplicaciones varias que van desde la fabricación de vendas hasta su uso en la industria alimentaria (comida envasada).
- Buena disposición a ser funcionalizados, por lo que tiene grandes aplicaciones en el campo de la catálisis.
- También presenta carácter fluorescente, por lo que se ha empleado en la fabricación de biosensores con aplicaciones en biomedicina ²³.

1.3.2. Síntesis de óxidos de grafeno reducidos térmicamente (TRGOs)

Como ya se ha comentado anteriormente, el **GO** es una lámina de grafeno con numerosos grupos funcionales oxigenados, lo cual reduce de forma considerable su aromaticidad afectando de manera negativa a su conductividad eléctrica. Ésta es una propiedad muy importante que afecta de manera significativa a la posible aplicación de dicho material.

La conductividad eléctrica se puede recuperar mediante la reducción del óxido de grafeno, si bien no es posible conseguir una restauración total del grafito prístino en el plano basal. En función de la severidad del tratamiento, los óxidos de grafeno reducidos (**rGOs**) contienen más o menos defectos. Éstos pueden consistir en vacantes atómicas, agujeros o grupos funcionales remanentes.

Los métodos existentes para la reducción del **GO** se dividen en dos grupos: métodos químicos y métodos térmicos. En función de cuál sea el utilizado se obtendrán materiales grafénicos con diferentes estructuras y, en consecuencia, con distintas propiedades. En este trabajo nos centraremos en los óxidos de grafeno reducidos térmicamente, no sin antes describir brevemente la reducción química.

1) **Reducción química:** Dentro de este tipo de reducción los métodos más habituales son los que emplean agentes químicos, siendo el más común el monohidrato de hidrazina ($N_2H_4 \cdot H_2O$). Sin embargo, la toxicidad de este compuesto hace que su uso no sea recomendable para la reducción de grandes cantidades de **GO**. Es por ello que se han buscado alternativas como el borohidruro de sodio ($NaBH_4$). Otro posible sustituto de la hidrazina es el ácido ascórbico (vitamina C), que no presenta la toxicidad de la hidrazina y que, además, permite alcanzar relaciones C/O similares. Los principales inconvenientes de la reducción química son que no permite la eliminación completa de los grupos funcionales y que puede introducir heteroátomos en la estructura, como por ejemplo nitrógeno en el caso de la hidrazina.

2) **Reducción térmica:** La reducción térmica consiste en someter al material un programa de temperaturas. La reducción térmica se puede llevar a cabo bajo un amplio abanico de parámetros experimentales. Uno de los más importantes es la temperatura, la cual depende del grado de reducción deseado, si bien la bibliografía recoge temperaturas de entre 1000-1100°C.

Por otro lado hay que seleccionar la atmósfera en la que llevar a cabo el tratamiento térmico (vacío, N_2 , He, Ar, H_2 ,...) y la fuente de calor a emplear (hornos eléctricos, hornos microondas, láseres, plasmas, corrientes eléctrica o puntas de AFM calientes). Dependiendo de las

condiciones bajo las que se realice la reducción obtendremos un **rGO** con unas propiedades u otras, lo cual determinará su aplicabilidad.

Es importante señalar que los tratamientos térmicos pueden también aplicarse directamente sobre el **GrO** (procedimiento seguido en este trabajo). De este modo se consigue exfoliar y reducir directamente dicho **GrO** en uno o dos pasos; sin necesidad de emplear reactivos químicos para dar lugar a los materiales denominados **TRGOs**. La exfoliación térmica del óxido de grafito se produce por la rápida expansión de los gases generados por la descomposición de los grupos funcionales oxigenados (CO, CO₂ y/o H₂O). Estos gases original una presión interlaminar elevada que provoca su separación. Aproximadamente un 30% de la masa del óxido de grafito se pierde durante el proceso de exfoliación.

A pesar de sus múltiples ventajas la reducción térmica también presenta inconvenientes, siendo el más destacado la presencia de defectos estructurales y vacantes en el material final a consecuencia de la brusca eliminación de los grupos funcionales. A pesar de ello, a temperaturas superiores a los 1000°C se favorece la restauración de la estructura sp² consiguiéndose así lograr conductividades del orden de 2300 S m⁻¹²⁴.

1.4. TRGOs en sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía

De todas las potenciales aplicaciones de los materiales grafénicos, en el presente trabajo se va a estudiar la aplicación de los óxidos de grafito reducidos térmicamente (**TRGOs**) como electrodos en sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía. En concreto se describirá su comportamiento en **supercondensadores (SCs)** y en un caso particular de baterías como son las de **flujo redox de vanadio (VRFBs)**.

Estos sistemas se caracterizan tanto por la cantidad de energía que son capaces de almacenar como por la potencia máxima que suministran según muestra el diagrama de Ragone²⁵ (Figura 7). En él se observa que las baterías son los sistemas capaces de almacenar una cantidad mayor de energía, si tenemos en cuenta que las pilas de combustible no son estrictamente dispositivos de almacenamiento de energía. Por otra parte, también se observa que los condensadores, al contrario que las baterías, tienen poca capacidad para almacenar energía, ofreciendo sin embargo, mucha más potencia.

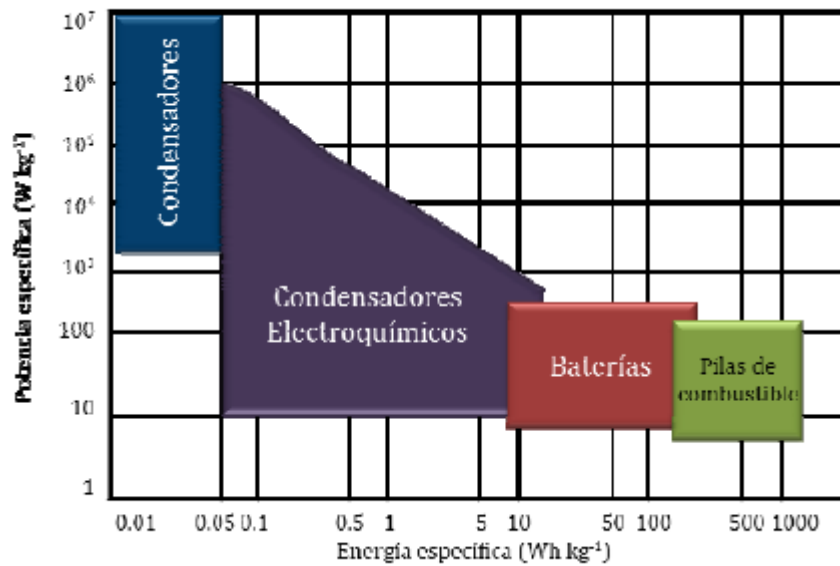


Figura 7. Diagrama de Ragone.

1.4.1. Supercondensadores (SCs)

Los supercondensadores (SCs) (Figura 8) son dispositivos capaces de almacenar una densidad de energía superior a la de los condensadores normales²⁶. Son sistemas que almacenan la energía eléctrica, en la interfase electrodo/electrolito, mediante la separación de cargas de signo contrario como consecuencia de la aplicación de un voltaje determinado al dispositivo.

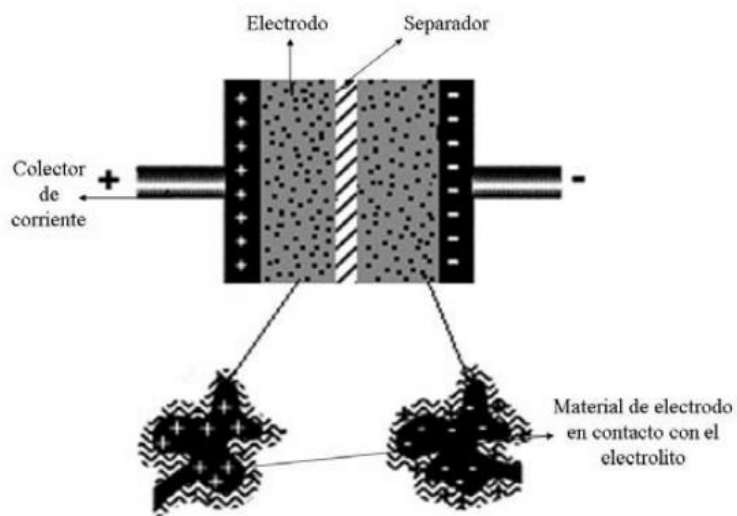


Figura 8. Esquema básico de un supercondensador.²⁷

La capacidad de un condensador se define como la cantidad de carga almacenada al aplicar una determinada diferencia de potencial o voltaje (V) y viene dada por la siguiente ecuación:

$$C = \frac{Q}{V}$$

La unidad del Sistema Internacional para la capacidad de un condensador es el Faradio (F), equivalente a un Culombio Voltio⁻¹ (C V⁻¹).

Para el caso de un condensador de placas paralelas, la capacidad es directamente proporcional a las dimensiones geométricas de las mismas, ya que el campo eléctrico que existe entre las placas es uniforme.

$$C = \frac{A\epsilon\epsilon_0}{d}$$

donde **A** es el área de cada placa separadas una distancia *d*, ϵ es la constante dieléctrica o permitividad relativa del dieléctrico y ϵ_0 la permitividad del vacío ($8,85 \cdot 10^{-12}$ F m⁻¹).

Como se observa, la capacidad del supercondensador es directamente proporcional al área superficial de los electrodos por lo que, para conseguir valores de capacidad elevados se deben emplear electrodos cuyo material activo posea elevada área superficial.

La máxima cantidad de energía que un supercondensador es capaz de acumular viene dada por la expresión

$$E = \frac{1}{2} CV^2$$

Donde C es la capacidad y V el voltaje de trabajo de la celda²⁸.

Los supercondensadores tienen la ventaja de experimentar procesos rápidos de carga/descarga y de aguantar un número de ciclos ilimitado, aunque a igualdad de peso, éstos sólo almacenan entre un 5 y un 10% de energía que las baterías. Esto podría cambiar mediante la fabricación de condensadores basados en el grafeno. Puesto que su área superficial específica teórica es muy elevada (2630 m²g⁻¹) sería posible conseguir **SCs** con elevadas capacidades específicas y, en consecuencia, mayores valores de densidad energética.

1.4.2. Baterías de flujo redox de vanadio (VRFBs)

Como se ha dicho anteriormente las baterías son dispositivos capaces de almacenar una mayor cantidad de energía eléctrica a través de la conversión de la energía procedente de una reacción electroquímica. Entre los diversos tipos de baterías existentes, en el presente trabajo se han ensayado los **TRGOs** en baterías de flujo redox de vanadio (**VRFBs**) (Figura 9) que son dispositivos capaces de almacenar energía a gran escala²⁹.

A diferencia del resto de baterías secundarias o recargables, en este tipo de dispositivos los electrodos no almacenan energía de forma directa, sino que actúan como soporte de las reacciones de oxidación/reducción de especies electroactivas disueltas (sales de vanadio), relacionadas con los procesos de carga/descarga del dispositivo, y por tanto no experimentan degradación durante dichos procesos. Por ello ofrecen la posibilidad de actuar de forma independiente sobre la energía/potencia del sistema ya que la primera depende del volumen y concentración del electrolito mientras que la segunda depende del tamaño/número de electrodos. De esta forma las **VRFBs** ofrecen ventajas como una larga vida, flexibilidad en el diseño, elevada eficiencia energética (hasta 90% inclusive) y bajo coste de mantenimiento³⁰.

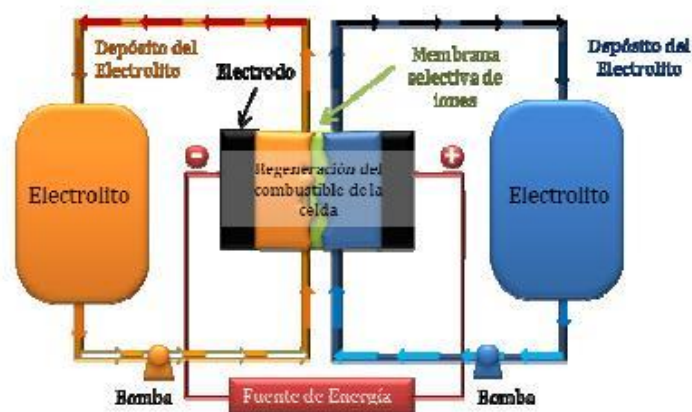


Figura 9. Esquema de una batería de flujo redox.

Los electrodos de las **VRFBs** juegan un papel clave en la batería, puesto que proporcionan los centros activos donde las reacciones electroquímicas responsables del funcionamiento de la batería tienen lugar. Es por esto que la elección de los materiales adecuados como electrodos es esencial para elaborar una batería con buena eficiencia.

Los materiales activos de electrodos deben presentar las siguientes características: alta conductividad eléctrica, alta resistencia mecánica, buena estabilidad y actividad electroquímica.

Por lo tanto, los **TRGOs** presentan unas características prometedoras para su uso como material activo de electrodo en este tipo de sistemas, como veremos más adelante.

2. Objetivos

El objetivo principal del presente trabajo es estudiar el rendimiento electroquímico de los óxidos de grafeno reducidos térmicamente (**TRGOs**) como materiales activos de electrodo en diferentes dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía: supercondensadores (**SCs**) y baterías de flujo redox de vanadio (**VRFBs**). Además, y puesto que también es un precursor de materiales grafénicos, se estudiarán algunas de las características más importantes (distribución del tamaño de láminas) del **GO**.

Para ello, se han planteado los siguientes objetivos específicos:

- 1) Síntesis de suspensiones acuosas de **GO**.
- 2) Síntesis de materiales grafénicos mediante exfoliación/reducción térmica de **GrO** en dos etapas (**TRGOs**). Atendiendo a los requisitos de los electrodos en función del tipo de dispositivo electroquímico de aplicación se optimizarán las temperaturas de la etapa de reducción.
- 3) Caracterización estructural, física y química de los materiales sintetizados mediante microscopía de fuerza atómica (**AFM**), microscopía de barrido electrónico (**SEM**), adsorción física de gases (**S_{BET}**), análisis elemental (**AE**) y medidas de conductividad eléctrica.
- 4) Caracterización electroquímica de los materiales grafénicos producidos en la segunda etapa del trabajo como electrodos en **SCs** y **VRFBs** atendiendo a sus características estructurales, físicas y químicas.

3. Experimental

3.1. Síntesis de los materiales grafénicos

Durante el desarrollo del presente TFM se sintetizaron dos tipos de materiales grafénicos:

- Una suspensión acuosa de óxido de grafeno de concentración 15400 ppm y
- Dos óxidos de grafenos reducidos térmicamente, a 700 (TRGO700) y a 1000 °C (TRGO1000), respectivamente.

El procedimiento experimental se describe a continuación.

3.1.1. Obtención del óxido de grafito (GrO)

En un matraz de 3 bocas (Figura 10) se añadieron 360 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) junto con 7,5g de grafito comercial (powder, <20 μm , Aldrich) y 7,5g de $NaNO_3$ el cual actúa como intercalante.



Figura 10. Reactor de 3 bocas donde se realizó el método Hummers.

Acto seguido, se añadieron 45g de $KMnO_4$ muy poco a poco, ya que la reacción es muy exotérmica y no es deseable que se alcancen grandes temperaturas (a partir de 50 °C es explosivo). Dicha mezcla se dejó en agitación constante (250 rpm) durante 3 horas a 35 °C.

A continuación, se le añadieron 1L de agua oxigenada (H_2O_2 , 3%), también poco a poco, con cuidado de que no sobrepasase los dichos 35 °C.

La mezcla final se centrifugó y el sobrenadante se desechó. Acto seguido, el sólido remanente se sometió a sucesivos lavados y centrifugados (5 veces, a 4000 rpm durante 10min) con agua

desionizada hasta conseguir un pH aproximadamente neutro y finalmente, se lavó y centrifugó dos veces más con agua milli-Q.

3.1.2. Obtención del óxido de grafeno (GO): exfoliación en fase líquida

Una vez obtenido el óxido de grafito, se enrasó hasta 800mL con agua milli-Q y la suspensión formada se dividió en dos: 400mL fueron al baño de ultrasonidos y los restantes 400mL se enviaron al rotavapor para obtener un sólido seco. Éste último, una vez aislado, se envió a la estufa para secar posibles remanentes de humedad y acto seguido se llevó al molino de bolas para pulverizarlo.

Para la exfoliación del **GrO** en agua, la suspensión se sometió a 8 horas de ultrasonidos mediante un **Bransonic Ultrasonic Cleaner 5510E-MTH** (Figura 11).



Figura 11. Bransonic Ultrasonic Cleaner 5510E-MTH.

3.2. Preparación de óxidos de grafeno térmicamente reducidos (TRGOs)

Se partió del óxido de grafito obtenido del rota vapor el cual se molió y secó. Se utilizaron dos muestras las cuales fueron calentadas en atmósfera inerte (N_2 , 100 mL min^{-1}) hasta la temperatura de reducción deseada (T : 700 y 1000 $^{\circ}\text{C}$) a una velocidad de $5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, permaneciendo a esa temperatura 1h. Se empleó para ello una navecilla cerámica con tapa de grafito y un horno eléctrico horizontal con un tubo cerámico mostrado en la figura 12.



Figura 12. Horno horizontal utilizado para la reducción térmica.

Previa reducción en dicho horno a alta temperatura, se sometió al óxido de grafito a una pirólisis instantánea a 300 °C en un reactor de diseño propio del INCAR (Figura 13). Con dicha pirólisis se consigue una mayor exfoliación del óxido de grafito a tratar por lo que se obtiene un mayor rendimiento en el proceso.

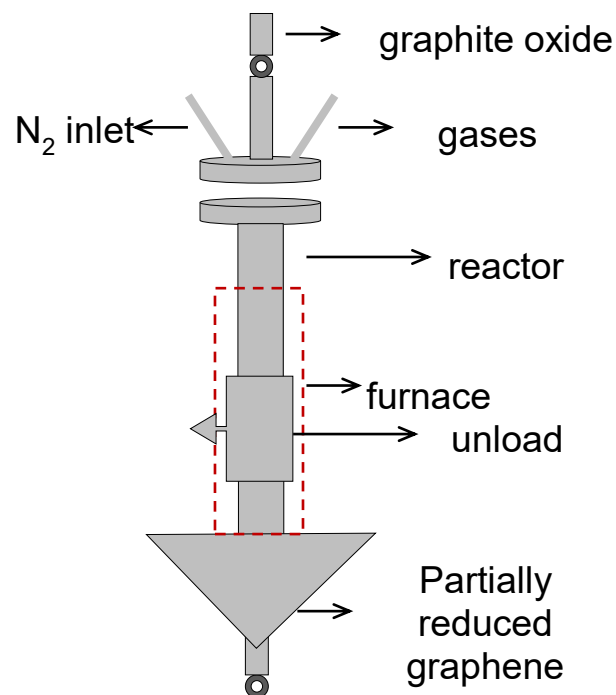


Figura 13. Reactor donde se realizó la pirólisis flash

3.3. Caracterización de los materiales grafénicos

3.3.1. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica (*Atomic Force Microscope*) se utilizó para la determinación de la distribución del tamaño de láminas del **GO**. Es un instrumento mecano-óptico capaz de determinar el perfil superficial de materiales. Al rastrear una muestra, registra continuamente su topografía mediante una sonda o punta afilada de forma piramidal o cónica que barre de manera automática la superficie (Figura 14) mediante un mecanismo de retroalimentación que permite que unos scanners piezoeléctricos mantengan la punta interaccionando con la superficie a fuerza constante (para obtener información de alturas) o a altura constante (para obtener información de fuerza). La sonda va acoplada a un listón o palanca microscópica muy flexible de sólo unos 200 μm .

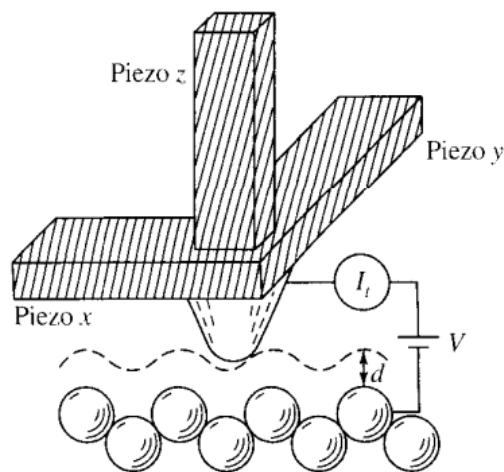


Figura 14. Funcionamiento mecánico del AFM.

Para poder observar correctamente a través del AFM las láminas de grafeno es necesario preparar una suspensión de **GO** de 100 ppm y verter un par de gotas sobre un sustrato de mica y dejarlo secar a temperatura ambiente. Acto seguido, ya es posible realizar las mediciones. La mica se ha seleccionado como soporte en numerosos trabajos por dos razones: por un lado, es atómicamente plana con lo que podemos obtener una muy buena resolución lateral y además conseguimos extender adecuadamente nuestra muestra. Por otro lado, la preparación de la superficie de mica es muy sencilla, y que permite tener una superficie virgen y limpia.

Las medidas fueron realizadas en un AFM **Nanoscope IV Multimode** (Bruker/Veeco/Digital Instruments) (Figura 15) en modo no-contacto utilizando una punta de silicona “SPM-Sensor”

(Nanoworld) con una frecuencia de resonancia de 320 kHz y una constante de fuerza de 42 N m^{-1} .
¹. La referencia de dicha punta es NCH-50.

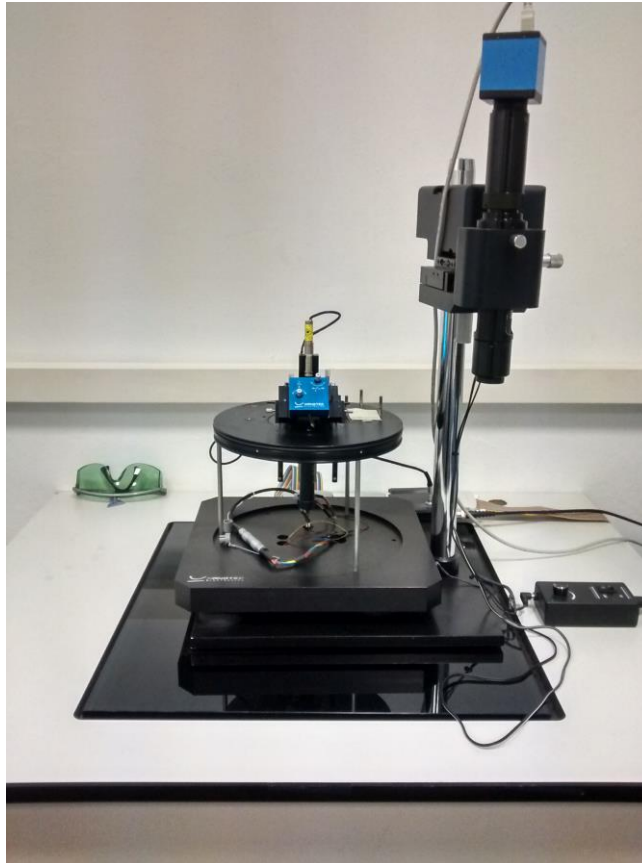


Figura 15. AFM Nanoscope IV Multimode (Bruker/Veeco/Digital Instruments)

3.3.2. Microscopía de barrido electrónico (SEM)

Las técnicas de microscopía son una gran fuente de información. Más específicamente, la microscopía de barrido electrónico (SEM, de sus siglas en inglés) permite producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia, superando claramente las limitaciones del ojo humano. Esta técnica aporta, además, información complementaria como puede ser la composición química de la muestra mediante el empleo del detector de electrones retrodispersados (EDAX).

La morfología de los **TRGOs** empleados en el presente trabajo se estudió mediante esta técnica para lo cual se empleó un microscopio **FEI modelo Quanta FEG 650** provisto de dos detectores

(tanto de electrones secundarios como retrodispersados), trabajando a 20 kV en condiciones de alto vacío (Figura 16).



Figura 16. Microscopio FEI Quanta FEG 650 (SEM).

3.3.3. Caracterización textural: adsorción física de gases

La determinación de la superficie específica de un material (S_{BET}) se realiza generalmente mediante la aplicación de un método matemático a la isoterma resultante de la adsorción de N_2 . Debido a que la superficie específica es una propiedad que depende de la técnica utilizada para medirla, el método BET es reconocido mundialmente como standard³¹. La determinación de la adsorción de N_2 requiere de un equipo capaz de medir volumétrica o gravimétricamente la cantidad de moléculas de este gas que son adsorbidas como una monocapa por el sólido en análisis.

En este trabajo se empleó un sistema **Micromeritics ASAP 2420** (Figura 17) para obtener las isotermas de adsorción de N_2 (a 77 K), mediante un método volumétrico, de los diferentes TRGOs investigados.



Figura 17. Micromeritics ASAP 2420.

Se emplearon alrededor de 50 mg en casa ensayo. La muestra fue desgasificada, eliminando la humedad y posibles especies adsorbidas, empleando vacío y temperatura (350 °C). Para el cálculo de la isoterma de adsorción se empleó el método volumétrico, en el cual el volumen del gas adsorbido a la presión de equilibrio se calcula por diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio libre, dejando suficiente para alcanzar el equilibrio.

La ecuación BET está basada en la consideración de que las fuerzas de atracción de Van der Waals son las únicas responsables del proceso de adsorción, por lo que es únicamente aplicable a fenómenos de adsorción física.

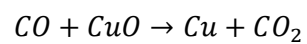
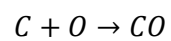
3.3.4. Análisis elemental (AE)

La composición porcentual de carbono, oxígeno, nitrógeno, hidrógeno y azufre de los **TRGOs** se determinó mediante la combustión de 20 mg de cada una de las muestras a 1050 °C empleando un microanalizador **LECO CHNS-932** (Figura 18). En estas condiciones el carbono forma CO₂, el hidrógeno H₂O y el azufre SO₂. Estos tres compuestos son detectados y valorados por su adsorción en el espectro IR.



Figura 18. LECO CHNS-932.

El oxígeno se determinó directamente por microanálisis en un horno de grafito **LECO VTF-900** (Figura 19) a 1350 °C bajo un flujo de helio. Se usó CuO como oxidante. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes



El CO₂ resultante se valoró como en el caso anterior, obteniéndose de forma directa el contenido en oxígeno de las muestras.

A partir del contenido en carbono y oxígeno se calculó la relación atómica C/O.



Figura 19. LEVO VTF-900.

3.3.5. Conductividad eléctrica

El protocolo que se ha seguido para medir la conductividad eléctrica de los **TRGOs** ha sido una modificación del método de Van der Pauw de 4 puntos. Para ello se colocaron aproximadamente 50 mg de la correspondiente muestra en polvo en un cilindro de teflón en contacto con dos pistones metálicos, los cuales presionaban directamente sobre la muestra y estaban conectados en serie con un amperímetro (*Fluke 45 Dual display multimeter*). Mediante una fuente de alimentación externa (*Greco Modelo GDL 3020*) se estableció una corriente constante de 0,5 A y se aplicaron presiones crecientes (4 - 40 MPa) sobre el sistema, empleando una prensa hidráulica (*LARZEP Hydraulic ECM01113*). Simultáneamente se registraron los datos de la presión aplicada y la caída de potencial entre los dos puntos de la muestra.

La conductividad eléctrica del material (σ) en $S\ cm^{-1}$ se calculó como el inverso de la resistividad eléctrica, determinada a partir de la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{V \pi R^2}{I e}$$

donde, ρ es la resistividad eléctrica del material ($\Omega \text{ cm}$), V la diferencia de potencial registrada (V), πR^2 el área de la sección transversal del cilindro (cm^2), I la intensidad de corriente aplicada (A) y e la distancia entre los puntos de medida de la diferencia de potencial (cm).

3.3.6. Caracterización electroquímica: Voltamperometría cíclica (CV) y espectroscopía de impedancia (EIS)

La caracterización electroquímica de los **TRGOs** se llevó a cabo mediante la realización de diversos experimentos de voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia, técnicas electroquímicas que se describen a continuación:

La **voltamperometría cíclica (CV)**, de sus siglas en inglés, *cyclic voltammetry*) es la técnica electroquímica más ampliamente utilizada, por un lado, para obtener información cualitativa sobre reacciones electroquímicas (concretamente sobre aspectos termodinámicos y cinéticos de procesos redox/faradaicos, reacciones de transferencia electrónica heterogénea y procesos de adsorción). Además, permite localizar rápidamente el potencial redox de las especies electroactivas.

Por otro lado, también permite determinar de forma cualitativa la capacidad de formación de la doble capa eléctrica de un electrodo o sistema tipo condensador a partir del área existente dentro de la curva del voltamperograma correspondiente (en ausencia de contribuciones faradaicas)³².

Esta técnica se basa en la realización de un barrido lineal de potencial $s = \frac{dv}{dt}$, sobre un electrodo de trabajo estacionario usando una curva de potencial triangular. Durante el citado barrido de potenciales se mide la corriente que se ha generado dando lugar a una representación gráfica denominada voltamperograma cíclico (**CV**).

En la figura 22 se representa un voltamperograma cíclico típico de procesos redox de naturaleza faradaica (como los que tienen lugar en un electrodo tipo batería). Además, se identifican los parámetros descriptivos fundamentales que permiten la caracterización de los procesos electroquímicos que se dan sobre los electrodos, siendo I_{pa} la intensidad del pico anódico asociado a una reacción de oxidación (A), I_{pc} la intensidad del pico catódico relacionado con una reacción de reducción (A), E_{pa} el potencial de pico anódico (V), E_{pc} el potencial de pico catódico

(V), $\Delta E = E_{pa} - E_{pc}$ la variación de potenciales de pico (V), E_i el potencial inicial de barrido de potenciales, E_λ el potencial de inversión de dicho barrido de potenciales y por último, E_f el potencial final de barrido de potenciales, el cual puede coincidir o no con E_i .

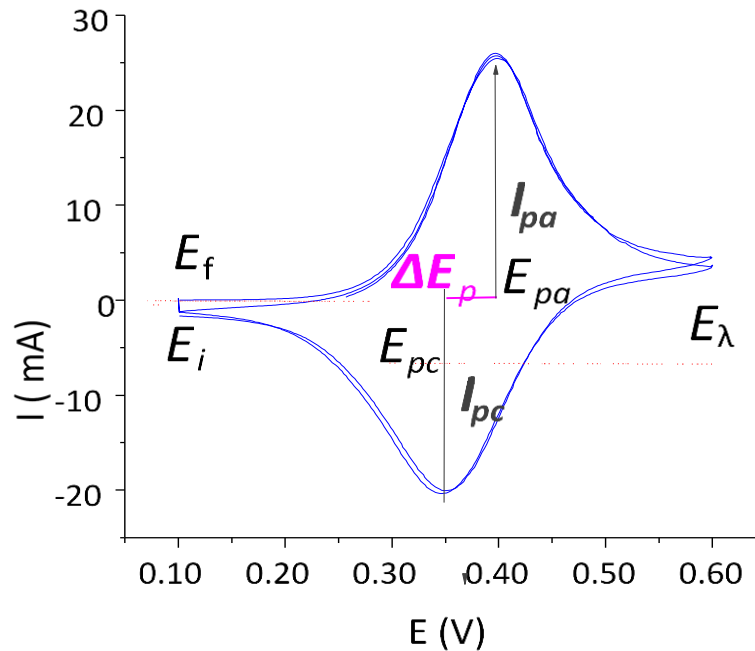


Figura 20. Voltamperograma cíclico característico de procesos reversibles

Un voltamperograma cíclico ideal presenta lo que denominamos condición de reversibilidad del proceso redox estudiado. Las dos características principales de este tipo de **CVs** son que la relación entre las intensidades de los picos anódico/catódico es igual a la unidad ($I_{pa}/I_{pc} = 1$) y que la diferencia de potenciales entre dichos picos, en procesos de un solo electrón, es de 59 mV ($\Delta E_p \approx 59$ mV). En cambio, los procesos redox irreversibles muestran una gran diferencia de potenciales de pico, e incluso en algunos únicamente se desarrolla el pico asociado a la reacción de oxidación sin llegar a producirse la reducción (o viceversa).

En la Figura 21 se muestra un voltamperograma cíclico correspondiente a un supercondensador ideal de doble capa eléctrica. Se observan características tales como la presencia de fenómenos pseudocapacitivos (zonas 1 y 2), resistencia en la celda (en función de que el **CV** esté más o menos inclinado vs el eje de potenciales) o un comportamiento puramente electrostático (zona rectangular en la que se mide la corriente capacitiva, I_c). Estos **CVs** cambian sustancialmente en función de las características de la celda (sobre todo del tipo de material activo del electrodo estacionario sobre el que son registrados).

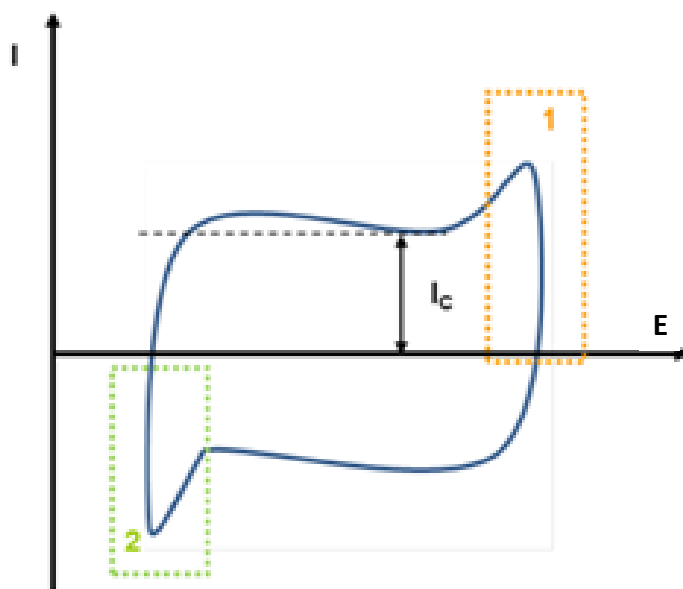


Figura 21. Voltamperograma cíclico característico de SCs ideales de doble capa eléctrica.

Como se ha citado anteriormente, a partir de este tipo de **CVs** es posible evaluar, de forma cualitativa, la capacidad específica de un material activo cuando actúa como electrodo tipo condensador a partir de la siguiente expresión:

$$C_{es} \left(\frac{F}{g} \right) = \frac{2 \cdot I}{v \cdot m_{WE}}$$

Siendo v la velocidad de variación de potencial a la que se registra el **CV** ($V s^{-1}$), I la intensidad medida en la meseta que alcanza el **CV** (A) y m_{WE} la masa de material activo en el electrodo de trabajo (g).

La **espectroscopía de impedancia (EIS)**, de sus siglas en inglés, *electrochemical impedance spectroscopy*) es una técnica electroquímica basada en el análisis de la corriente alterna generada como respuesta a la perturbación de un sistema mediante la aplicación de un pulso de voltaje sinusoidal³³. Uno de sus objetivos es determinar la facilidad/resistencia que presenta un material a la transferencia de electrones asociada a una reacción redox de oxidación y/o reducción que tiene lugar en la interfase electrodo/electrolito (como es el caso de los procesos que tienen lugar sobre un electrodo tipo batería). Como resultado de realizar este experimento (al potencial de electrodo en el que se desarrolla la reacción de oxidación/reducción de interés) se obtiene un gráfico (mapa de Nyquist, Figura 22) en el cual se registra un semicírculo característico en la región de altas frecuencias.

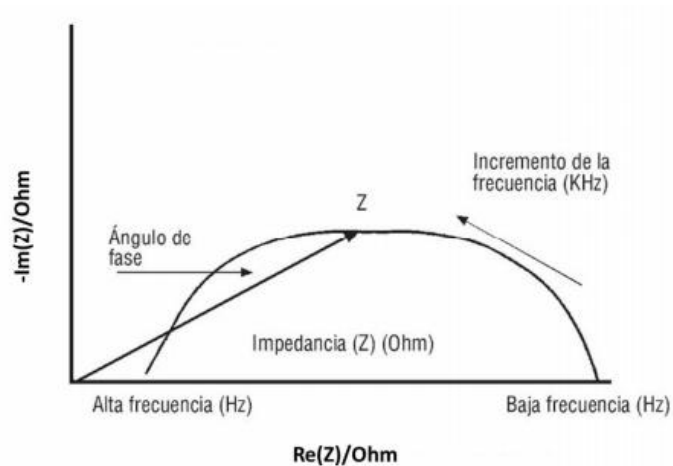


Figura 22. Mapa de Nyquist.

El radio de este semicírculo es inversamente proporcional a la facilidad de dicho material para la transferencia electrónica asociada a las reacciones redox. Por ello, a partir de dicho dato se obtiene información acerca de la capacidad de un determinado material para actuar como electrodo tipo batería (como es el caso de las **VRFBs** que se estudian en este trabajo).

En la realización de este trabajo, tanto los experimentos de **CV** y **EIS** se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos de teflón de fabricación propia a temperatura ambiente (Figura 23).

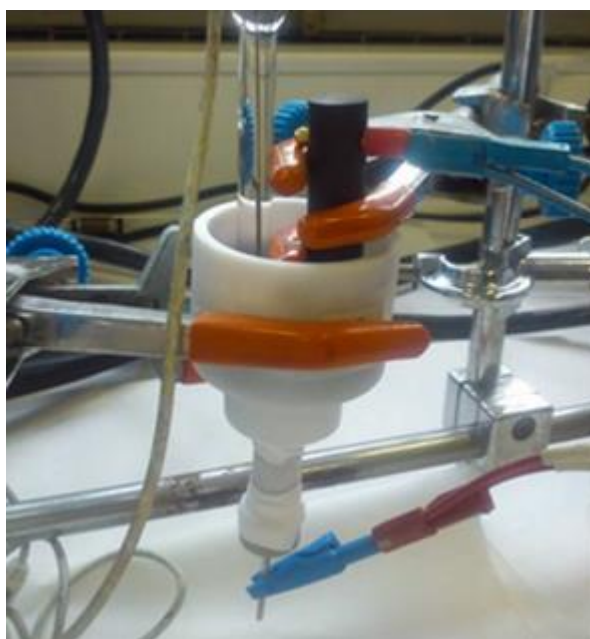


Figura 23. Celda Swagelok de 3 electrodos empleada en la realización de las medidas electroquímicas.

Las celdas estaban formadas por las muestras de **TRGOs** (**TRGO700** y **TRGO1000**) como electrodo de trabajo, un electrodo de Ag/AgCl/3,5 M KCl como electrodo de referencia y una barra de grafito como contra electrodo o electrodo auxiliar. Todos los electrodos de trabajo fueron preparados mediante conformado, siendo necesaria la adición de un 30 % en peso de polímero ligante (polifluoruro de vinilideno, PVDF, Aldrich) al material activo para conseguir que fuesen compactos y manejables y que no se disgregasen al entrar en contacto con el electrolito. Tenían forma circular, con un área geométrica aproximada de 1,13 cm² y un peso en torno a los 20-25 mg (con fines comparativos). Antes de ser usados los electrodos así fabricados se dejaron toda una noche en una estufa de vacío a 110 °C.

Como electrolito se utilizaron dos disoluciones:

- 1,0 M H₂SO₄ (Ácido sulfúrico, VWR Chemicals) para evaluar la capacidad de ambos **TRGOs** de actuar como electrodos en **SCs** (electrodos tipo condensador).
- Disolución 0,5 M VO₂SO₄ (sulfato de vanadilo, Sigma Aldrich) en 1,0M H₂SO₄ para evaluar la capacidad de los **TRGOs** de actuar como electrodos en **VRFBs** (electrodos tipo batería).

Los citados experimentos electroquímicos se realizaron empleando un potenciostato/galvanostato multicanal (**Biologic VMP**) (Figura 24). En las medidas de **CV** se registraron velocidades crecientes de variación de potencial, v_{scan} (1-20 mV s⁻¹), partiendo siempre del potencial del circuito abierto (OCV). Por su parte las medidas de espectroscopía de impedancia se realizaron a un potencial de polarización determinado (0,9 V para el V (IV) vs. Ag/AgCl/3,5M KCl) y a una amplitud de 10 mV en un rango de frecuencias entre 100 KHz y 500 MHz.



Figura 24. Potenciostato Biologic VMP.

4. Resultados y discusión

4.1. Caracterización del GO por AFM: distribución del tamaño de láminas

Como se ha mencionado anteriormente, y si bien no es el caso del presente trabajo, el **GO** puede emplearse como material de partida para la obtención de óxidos de grafeno reducidos bien química o térmicamente. Es por ello que resulta interesante el estudio de la distribución del tamaño de las láminas de este material grafénico en la suspensión acuosa preparada para disponer de información cualitativa acerca de las características de los potenciales materiales grafénicos finales.

Dependiendo del grafito de partida, de las condiciones de oxidación y del tiempo al que se someta el **GO** a ultrasonidos obtendremos distintos tamaños de láminas, parámetro que puede resultar interesante para determinadas aplicaciones³⁴.

Dicho estudio se realizó con ayuda de las fotografías tomadas en el AFM y del software *imageJ*. Dicho software nos permite medir el tamaño de las láminas y registrarlas para su posterior tratamiento estadístico.

La Figura 25 muestra la distribución del tamaño de láminas de la suspensión de **GO** que se preparó en el presente trabajo.

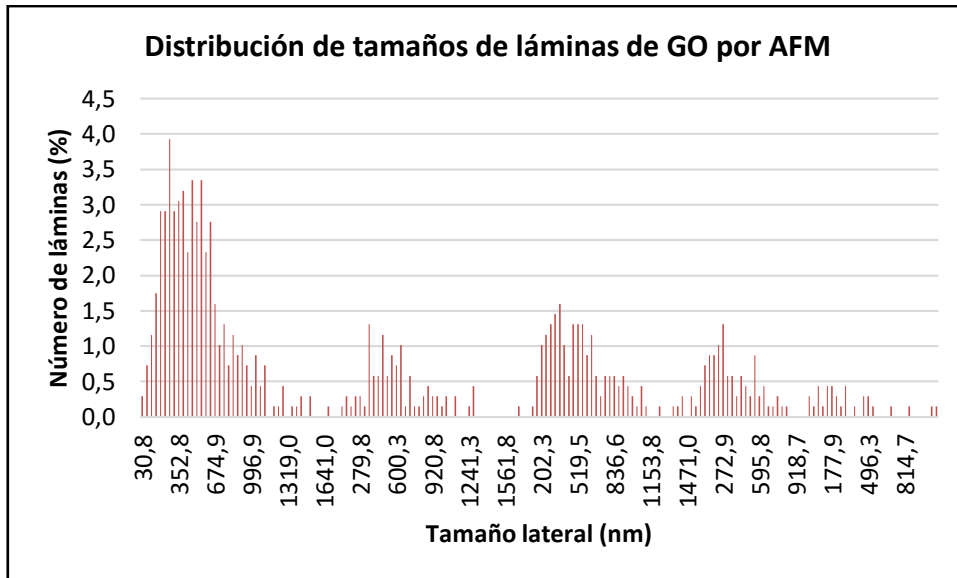


Figura 25. Distribución de tamaños de láminas de GO por AFM

Dicha distribución presenta un tamaño lateral mínimo de lámina de 30,8 nm, siendo el máximo valor 1802 nm. La moda (el valor que más se repite) se encuentra en 272,3 nm, siendo 27 láminas las que representan dicho valor. El tamaño medio de lámina es de 808,3 nm, el cual resulta significativamente elevado. De este modo se podrían obtener láminas de óxido de grafeno reducido de gran tamaño lo que las haría interesantes para numerosas aplicaciones³⁵.

Simultáneamente se evaluó también el perfil de alturas de las láminas anteriores (Figura 26), donde el segmento azul coincide con la zona analizada.

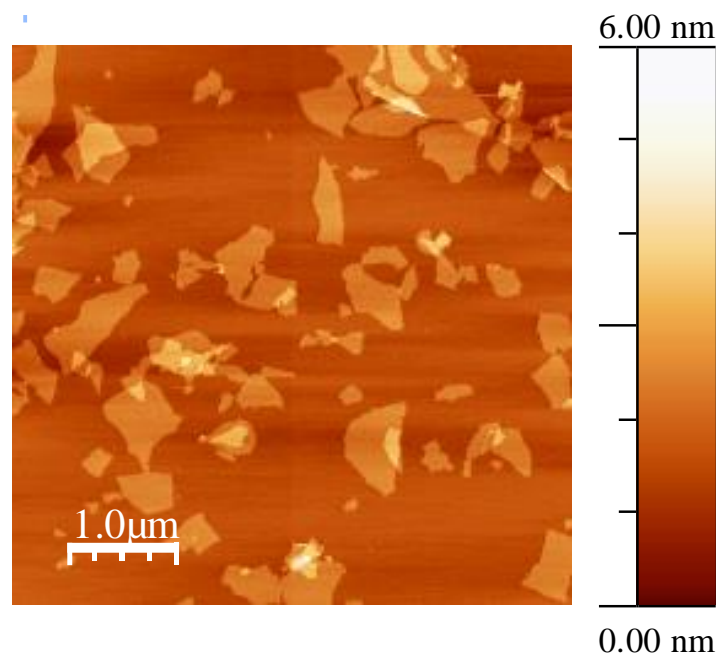


Figura 26. Imagen de AFM de la suspensión de GO.

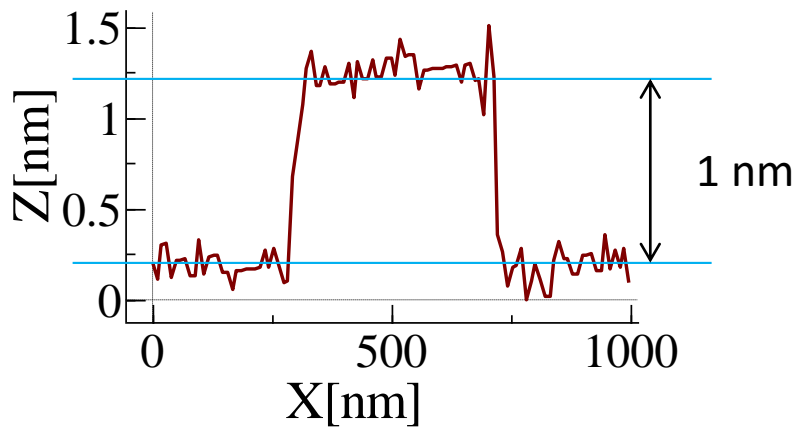


Figura 27. Representación anchura vs altura de la lámina de GO seleccionada obtenida por AFM.

De acuerdo con la Figura 27, la altura de la lámina seleccionada es de aproximadamente 1 nm, lo cual estaría de acuerdo con el hecho de que tenemos una única capa de óxido de grafeno resultado de una completa exfoliación del **GrO** de partida tras el tratamiento de ultrasonidos.

4.2. Caracterización morfológica de los TRGOs mediante SEM

La microscopía de barrido electrónico (SEM) se empleó como técnica de caracterización para conocer la morfología de los diferentes **TRGOs** sintetizados. La Figura 28 muestra las imágenes correspondientes al **TRGO700** y al **TRGO1000**.

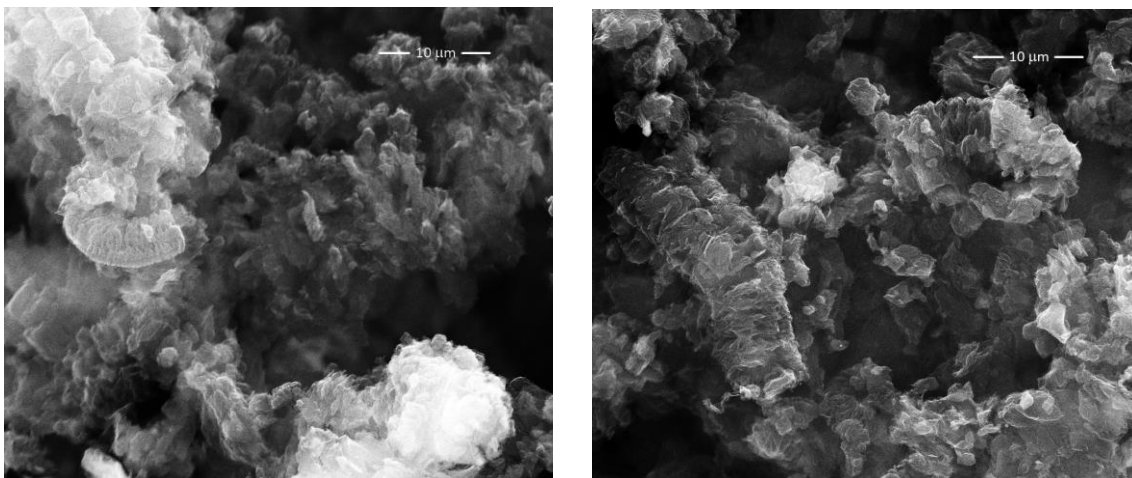


Figura 28. Imágenes SEM del TRGO700 (izquierda) y TRGO1000 (derecha).

El tratamiento térmico del **GrO** a las temperaturas seleccionadas (700 y 1000 °C) dio lugar a la formación de estructuras tridimensionales derivadas de la expansión del **GrO** al ser calentado,

factor responsable del desarrollo de porosidad en los materiales grafénicos³⁶. Dichas estructuras estaban formadas por láminas de material tipo grafeno con la forma corrugada típica, formando sólidos desordenados. Las cavidades existentes aportan área superficial específica por lo que se ha demostrado que el tratamiento de exfoliación/reducción térmica llevado a cabo en dos pasos genera materiales grafénicos susceptibles de ser utilizados como electrodos en los dispositivos de almacenamiento de energía estudiados en este trabajo.

4.3. Caracterización textural de los TRGOs: adsorción física de gases

Para determinar el área superficial específica de los **TRGOs** sintetizados se empleó la adsorción física de N_2 a 77 K, como se mencionó en el epígrafe 3.3.3. Las isotermas de adsorción/desorción obtenidas se representan en las figura 29.

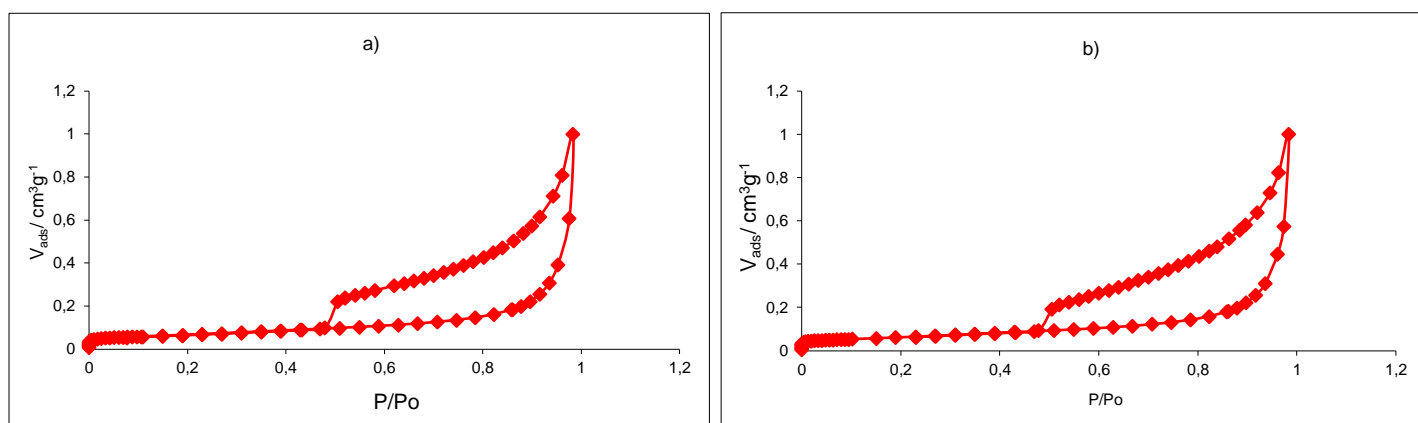


Figura 29. Isotermas de adsorción/desorción de (a) **TRGO700** y (b) **TRGO1000**.

En ambos casos las isotermas obtenidas son de **tipo IV** las cuales presentan un ciclo de histéresis característico de los procesos de adsorción/desorción en materiales esencialmente mesoporosos. El adsorbato (N_2) cubre al adsorbente (**TRGO**) hasta que se forma una monocapa y el proceso continúa con adsorción en multicapas. Para que se produzca este tipo de comportamiento es necesario que la afinidad del adsorbato por el adsorbente sea algo mayor que la afinidad del adsorbato por sí mismo.

Los resultados obtenidos a partir de las isotermas anteriores se reflejan en la Tabla 1:

Tabla 1. Características texturales de los **TRGOs**.

	S_{BET}	V_T	S_{micro}	L_o
	$m^2 g^{-1}$	$cm^3 g^{-1}$	$m^2 g^{-1}$	nm
TRGO700	314	2,09	143	1,73
TRGO1000	387	2,71	193	1,50

donde S_{BET} es el área superficial específica del material, V_T el volumen total de poros, S_{micro} el área microporosa y por último, L_o , el tamaño medio de los poros.

Si bien las áreas superficiales específicas de ambos **TRGOs** son similares, la del material obtenido a la mayor temperatura de tratamiento térmico ensayada (**TRGO1000**) es ligeramente superior. Éste hecho estaría de acuerdo con que el grado de exfoliación en este material es ligeramente superior debido a la mayor temperatura experimentada. En ambos casos los valores de S_{BET} obtenidos son los suficientemente elevados para pensar en la aplicabilidad de los **TRGOs** como electrodos en sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía.

4.4. Análisis Elemental de los **TRGOs**

Con objeto de determinar la composición química de los **TRGOs** sintetizados se llevaron a cabo análisis elementales de ambas muestras (Tabla 2):

Tabla 2. Composición química de los **TRGOs**.

Muestra	% C	% H	% O	% N	% S	C/O ratio
TRGO700	90,9	0,4	8,5	0,2	0,0	10,7
TRGO1000	98,7	0,2	0,6	0,5	0,0	164,2

Cabe destacar el aumento en el contenido en carbono (98,7 frente a 90,9%) de la muestra tratada a 1000 °C (**TRGO1000**). Este hecho está de acuerdo con un menor contenido en oxígeno y una mayor relación C/O a consecuencia de la mejor eliminación de grupos funcionales oxigenados (mayor grado de reducción) debido a la mayor temperatura alcanzada. Las diferencias encontradas en cuanto a composición química entre el **TRGO700** y **TRGO1000** están de acuerdo con estudios previos e influirán de manera significativa en su rendimiento electroquímico al ser empleados como electrodos en **SCs** y **VRFBs**³⁷.

4.5. Conductividad eléctrica de los TRGOs

De acuerdo con las diferencias encontradas en la composición química de los **TRGOs** estudiados (fundamentalmente en lo que respecta al % de O) es de esperar que las conductividades eléctricas correspondientes a **TRGO700** y **TRGO1000** sean significativamente distintas.

La figura 30 muestra la conductividad eléctrica medida para ambos materiales de acuerdo a lo descrito en el apartado experimental.

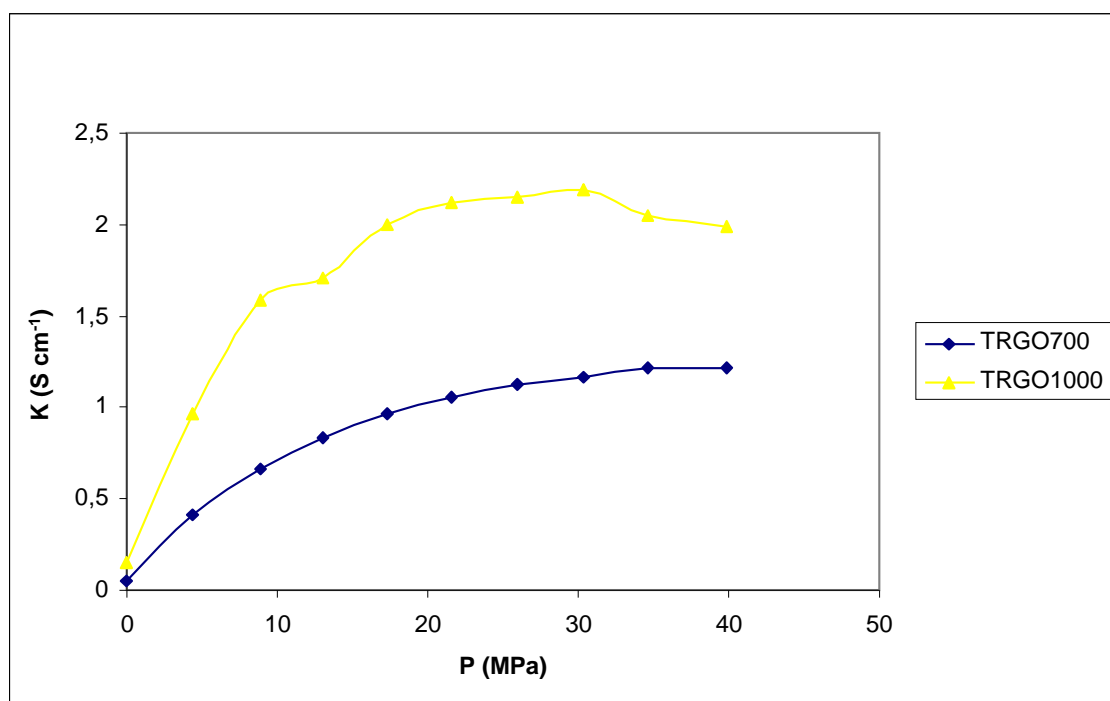


Figura 30. Conductividad eléctrica de los **TRGOs**.

De acuerdo con las curvas obtenidas, la conductividad eléctrica del **TRGO1000** es mayor a todas las presiones ensayadas alcanzándose, por ejemplo, valores de $2,12 \text{ S cm}^{-1}$ a 30 MPa (frente a los $1,05 \text{ S cm}^{-1}$ del **TRGO700**). Este hecho está de acuerdo con su menor % de oxígeno (0,6 % vs. 8,5 % para **TRGO700**, ver Tabla 2), lo que implica una mayor recuperación de la aromaticidad de esta muestra a consecuencia del tratamiento térmico a mayor temperatura²⁷. Teniendo en cuenta los requisitos de los electrodos empleados en sistemas de almacenamiento de energía, las diferencias encontradas en los valores de conductividad eléctrica repercutirán en los rendimientos electroquímicos de ambos **TRGOs**, especialmente cuando sean empleados como electrodos positivos en las **VRFBs** (electrodos tipo batería).

4.6. Caracterización electroquímica de los TRGOs

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en la caracterización electroquímica de los **TRGOs** como electrodos en **SCs** y **VRFBs**. El principal objetivo es estudiar cómo influyen las características morfológicas, texturales, químicas y físicas del **TRGO700** y del **TRGO1000** en su rendimiento electroquímico como electrodos tipo condensador (formación de la doble capa eléctrica) y como electrodos tipo batería (desarrollo de los procesos faradaicos asociados al par redox $V^{4+/5+}$).

4.6.1. Rendimiento electroquímico como electrodos en SCs

De acuerdo con lo mostrado en la introducción, a la hora de seleccionar un material activo de electrodo para su uso en **SCs** una de las principales características deseadas es que presente un elevado valor de área superficial específica (S_{BET}), ya que cuanto mayor sea dicho valor, mejor formación de la doble capa eléctrica (fenómenos puramente electrostáticos) y mayor valor de capacidad.

Teniendo esto en cuenta, la Figura 31 muestra los voltamperogramas cíclicos (**CVs**) registrados, sobre los electrodos de los distintos **TRGOs**, en medio ácido (1,0 M H_2SO_4).

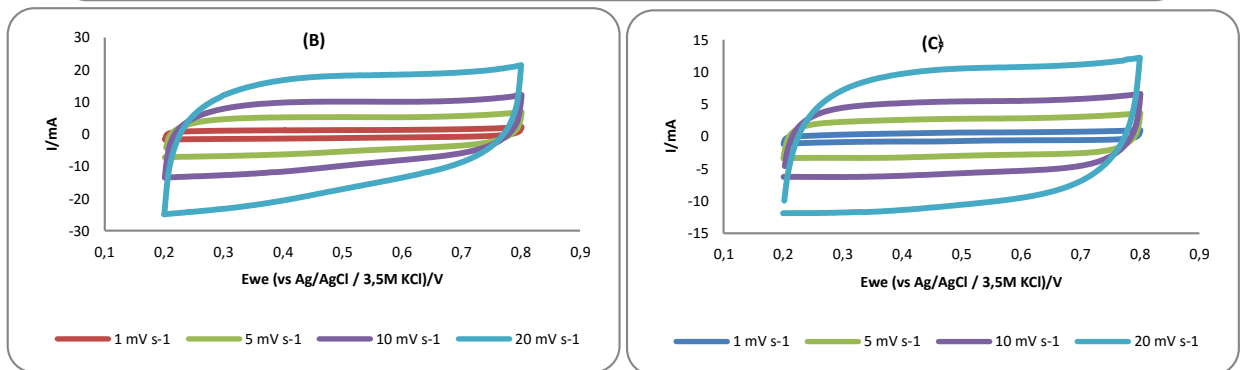
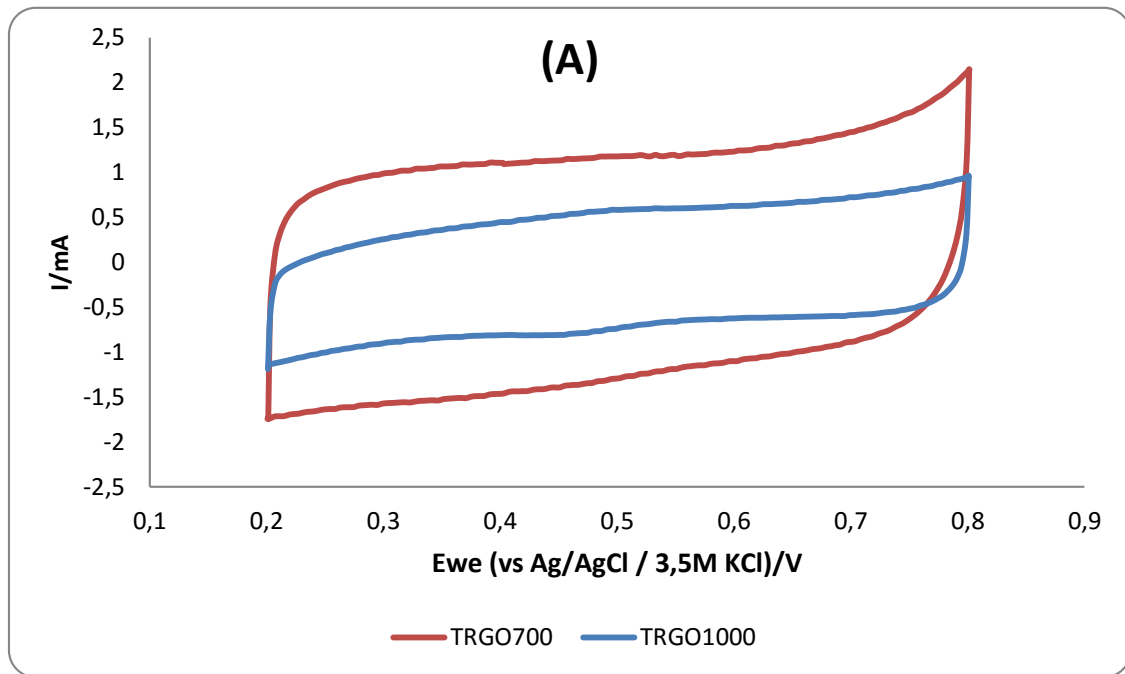


Figura 31. Voltamperogramas cíclicos registrados sobre los TRGOs en H_2SO_4 1M: a) TRGO700 y TRGO1000 a v_{scan} de 1 mVs^{-1} . B) TRGO700 a velocidades crecientes y C) TRGO1000 a velocidades crecientes.

A la vista de la figura, los **CVs** presentan la forma rectangular típica de electrodos tipo condensador resultado de la formación de la doble capa eléctrica en la interfase electrodo/disolución. Si bien de acuerdo con los valores de S_{BET} recogidos en la Tabla 1 es el **TRGO1000** el que presenta mayor área superficial específica (y por tanto, debería tener un valor de capacidad superior) es sobre el electrodo de **TRGO700** donde se miden corrientes capacitivas mayores en la meseta de potenciales y en consecuencia, mayores valores de capacidad específica de electrodo (C_e), de acuerdo con lo descrito en el apartado experimental (Tabla 3).

Tabla 3. Parámetros electroquímicos derivados de los CVs registrados sobre los **TRGOs** en 1,0 M H₂SO₄ a diferentes

v_{scan} .

	v_{scan} mV s ⁻¹	I mA	C _e F g ⁻¹
TRGO700	1	1,52	162
	5	5,78	123
	10	10,4	111
	20	19,34	103
TRGO1000	1	0,77	82
	5	3,22	69
	10	6,01	64
	20	11,29	60

Este hecho puede explicarse teniendo en cuenta el mayor porcentaje de oxígeno de la muestra tratada a 700 °C. Los grupos funcionales oxigenados presentes en la superficie del **TRGO700** pueden sufrir reacciones de oxidación/reducción independientemente del potencial aplicado (fenómenos pseudocapacitivos) los cuales contribuyen al aumento de la capacidad. Sin embargo, la contribución pseudocapacitiva afecta negativamente a la potencia del electrodo del condensador, lo cual queda de manifiesto en un mayor descenso de la C_e al aumentar la v_{scan} . Como se observa en las Figuras 31(B) y 31(C), los CVs a v_{scan} crecientes reflejan una resistencia mayor en el caso del **TRGO700** (pérdida de la forma rectangular ideal) lo cual está de acuerdo con lo anterior. Sin embargo, el electrodo de **TRGO1000** sufre menores caídas de capacidad ya que presenta un menor % de O₂ (menor presencia de grupos funcionales oxigenados) y también una mayor conductividad eléctrica. Estos resultados ponen de manifiesto el hecho de que son numerosos los parámetros a considerar a la hora de seleccionar un electrodo tipo condensador pensando, fundamentalmente, en su aplicación final.

4.6.2. Rendimiento electroquímico como electrodos en VRFBs

El rendimiento electroquímico de los diferentes **TRGOs** como electrodos positivos en **VRFBs** fue evaluado, en primer lugar, mediante la realización de experimentos de voltamperometría cíclica (Figura 32).

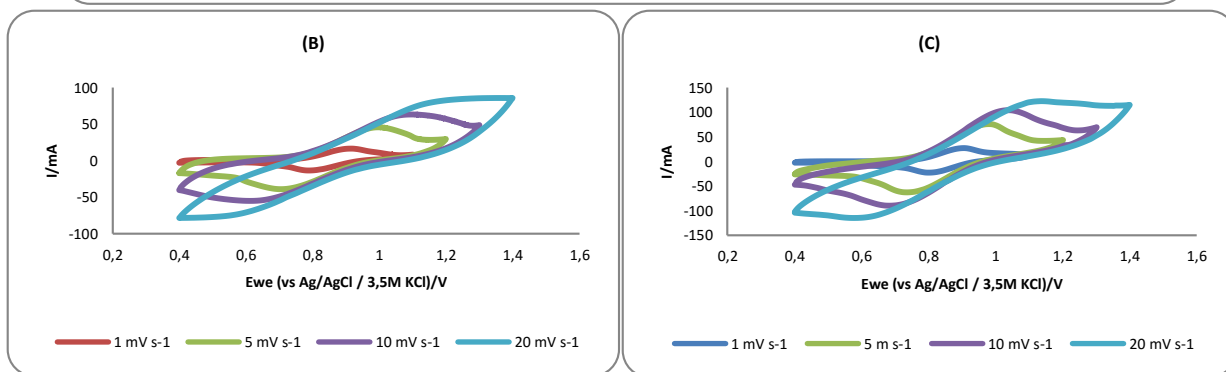
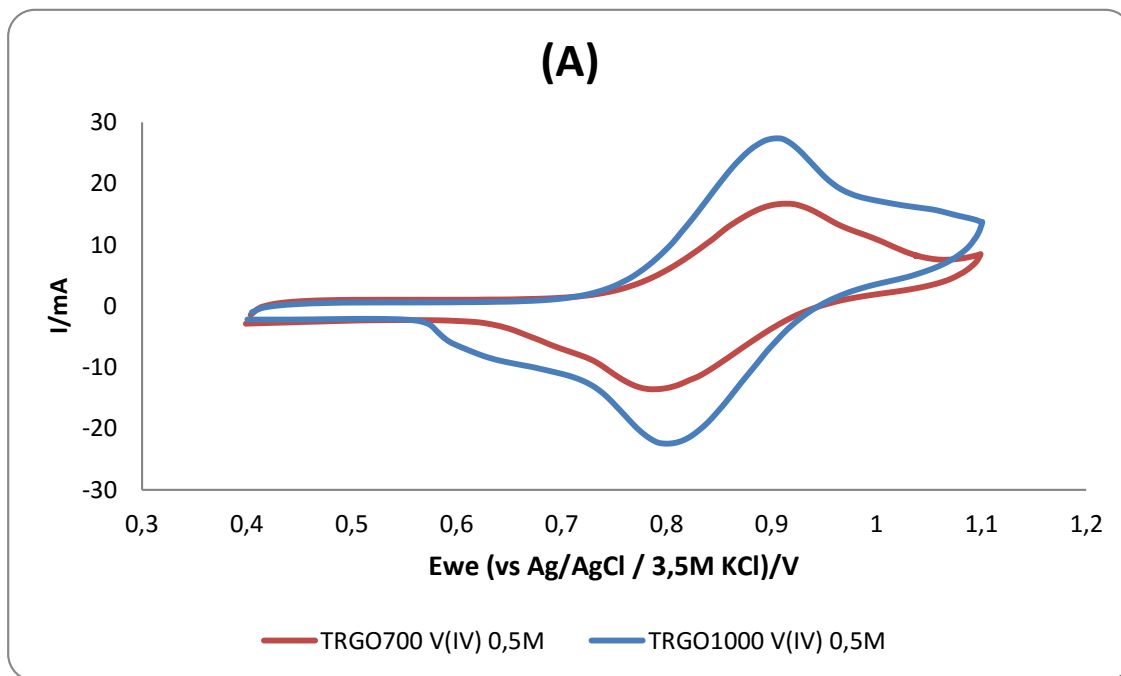


Figura 32. Voltamperogramas cíclicos (CVs) registrados sobre los electrodos de TRGOs en disolución de 0,5 M $VOSO_4$ / 1,0 M H_2SO_4 a: (A) v_{scan} de 1 mV s^{-1} , (B) velocidades crecientes para el TRGO700 y (C) velocidades crecientes para el TRGO1000.

De acuerdo con la Figura 32 (A) sobre los dos electrodos se desarrollan tanto el pico anódico asociado a la oxidación del V(IV) a V(V) como el pico catódico relacionado con el proceso inverso (la reducción del V(V) a V(IV)). Sin embargo, hay diferencias significativas entre ambos electrodos, lo que pone de manifiesto diferencias importantes en el rendimiento electroquímico de ambos electrodos (Tabla 4).

Tabla 4. Parámetros electroquímicos derivados de los CVs registrados sobre los electrodos de **TRGO700** y **TRGO1000**.

Muestra	V_{scan} $mV s^{-1}$	I_{pa} mV	I_{pc} mV	I_a/I_p	ΔE_e V
TRGO700	1	16,71	13,42	1,25	0,11
	5	48,28	48,39	0,99	0,16
	10	68,74	66,15	1,039	0,44
	20	82,9	74,53	1,11	0,66
TRGO1000	1	27,37	22,47	1,22	0,1
	5	79,08	63,16	1,25	0,23
	10	103,6	89,66	1,16	0,33
	20	122,75	114,78	1,07	0,54

Donde I_{pa} e I_{pc} son los valores de intensidad de los picos anódico y catódico respectivamente, (I_a/I_p) y la relación de intensidades de pico y por último, ΔE_p , es la diferencia de potenciales de pico.

En la Figura 32 (A) se puede apreciar que el **TRGO1000** exhibe un mejor comportamiento como electrodo positivo en este tipo de baterías. Por un lado, el sobrepotencial de la reacción de oxidación del VO^{2+} sobre este electrodo es menor que el medido sobre el **TRGO700** y además, la intensidad de los picos anódico y catódico es superior, lo cual pone de manifiesto una mayor actividad electroquímica sobre este electrodo. Por último, la reversibilidad del electrodo **TRGO1000** es también mejor (menores valores de ΔE_p reflejan una mejor cinética electroquímica). Además, los valores de ΔE_p medidos sobre dicho electrodo a v_{scan} crecientes también resultaron menores que los correspondientes al **TRGO700** indicando una menor polarización del electrodo **TRGO1000**. Éste mejor rendimiento electroquímico se puede explicar atendiendo a su mayor S_{BET} y a la mayor recuperación de estructura aromática en este material (debido a la elevada temperatura del tratamiento térmico al cual fue sometido el material activo) lo cual explicaría su mejor conductividad eléctrica repercutiendo de manera positiva tanto en la actividad electroquímica como en la transferencia electrónica³⁸.

Con objeto de investigar más profundamente la resistencia a la transferencia electrónica relacionada con el desarrollo de las reacciones del par $V^{4+}/5+$ de los materiales grafénicos empleados en el presente trabajo, se llevaron a cabo experimentos de espectroscopía de

impedancia (**EIS**). La Figura 33 muestra los mapas de Nyquist registrados sobre cada uno de los electrodos de trabajo utilizados con fines comparativos.

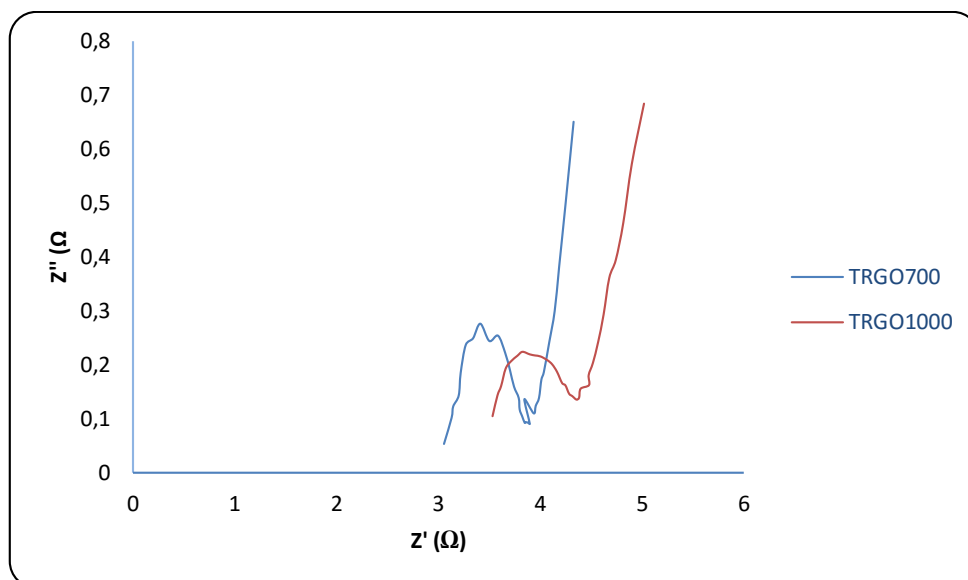


Figura 33. Mapas de Nyquist registrados sobre los diferentes **TRGOs** en una disolución 0,5 M $VOSO_4$ /1,0 M H_2SO_4 a un potencial de 0,9 V (vs Ag/AgCl/3,5M KCl).

El radio de los semicírculos que aparecen en el rango de altas frecuencias está directamente relacionado con la resistencia a la transferencia electrónica asociada a la reacción de oxidación del V(IV) a V(V) en la interfase electrodo/electrolito³⁹. Dicho valor es menor para el **TRGO1000** indicando una mejor transferencia electrónica sobre este electrodo, debido a su mayor conductividad eléctrica, y corroborando los mejores resultados de CV discutidos con anterioridad.

5. Conclusiones

Los resultados obtenidos en el presente trabajo permiten concluir que los materiales grafénicos obtenidos por exfoliación/reducción térmica de óxido de grafito, también denominados óxidos de grafeno reducidos térmicamente (**TRGOs**), son susceptibles de ser utilizados como materiales activos de electrodo en diferentes sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía como son los **SCs** y las **VRFBs**.

Se ha demostrado que la selección de temperatura de reducción en el citado proceso de síntesis da lugar a materiales con diferencias significativas en lo que respecta a sus propiedades morfológicas, texturales, químicas y físicas. Así es la mayor temperatura seleccionada (1000 °C) la que da lugar al material (**TRGO1000**) con un menor contenido en oxígeno y mayor restauración de la red aromática, lo que explica su mejor conductividad eléctrica.

En la caracterización electroquímica de los **TRGOs**, si bien es el **TRGO700** el que presentó valores superiores de C_e (debido fundamentalmente a la contribución pseudocapacitiva de los grupos funcionales oxigenados existentes) resultó ser el **TRGO1000** el que mejor comportamiento presentaba al aumentar la v_{scan} lo cual se explicó atendiendo a su mejor conductividad eléctrica. En cuanto al comportamiento de ambos materiales como electrodos positivos en la VRFB, de nuevo resultó ser el **TRGO1000** el que presentaba un mejor rendimiento electroquímico frente a las reacciones redox del par V^{4+}/V^{5+} en términos de sobrepotenciales de reacción (tanto de oxidación como de reducción), corrientes de pico y reversibilidad cinética. De nuevo, es el mejor orden estructural y, en consecuencia la mayor conductividad eléctrica de este material lo que explicaría su excelente comportamiento.

Por último se ha demostrado que el GO, como precursor de materiales grafénicos, resulta ser un material muy interesante que, dependiendo del grafito de partida puede presentar diferentes características por lo que puede dar lugar a materiales grafénicos aplicables en diferentes campos.

6. Referencias

1. K.S. Novoselov et al. **Science**, (2004); 30, 666.
2. «Announcement of the 2010 Nobel Prize in Physics». **The Nobel Foundation**, (2010); http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/announcement.html
3. C. Berger et al. **J. Phys. Chem. B**, (2004); 108, 19912-19916.
4. H. Huang et al. **ASC Nano**, (2008); 2, 2513.
5. K. Kim et al. **Nature**, (2009); 457, 706.
6. M. Inagaki et al. **J. Mater. Chem.**, (2011); 21, 3280.
7. J. González et al. **Investigación y Ciencia**, (2010); 408, 42.
8. Alexander A. Balandin. **Nature Materials**, (2011); 10, 569-581.
9. H. Wang et al. **IEE Electron Device Letters**, (2009); 30, 547.
10. Yoo E.J., Kim J., Hosono E., Zhou H.S., Kudo T., Honna I. **Nano Lett.** (2008); 8, 2277-2282.
11. D.Chen et al. **Chem. Review** (2012); 122, 6027.
12. B.C. Brodie. **Trans. R. Soc. London**, (1859); 179, 249.
13. D.R. Dreyer et al. **Chem. Soc. Rev.** (2010); 39, 228-240.
14. H.L. Poh et al. **Nanoscale**, 4 (2012); 3515.
15. W. Hummers & R. Offeman, **J.A.M. Chem. Soc.**, (1958); 80, 1339.
16. D.C. Marcano et al. **ACS nano**, 2010; 4, 4806-4814.
17. S. Mao et al. **RSC Adv.**, (2012); 2, 2643.
18. S. Stankovich et al. **Carbon**, (2007); 45, 1558.
19. I. Jung et al. **Nano Lett**, (2007); 7, 3569.
20. C. Botas. **Carbon** (2013). <http://dx.doi.org/10.2016/j.carbon.2013.06.096>.
21. S. Stankovich et al. **Carbon**, (2007); 45, 1558.
22. S. Pei & H. Cheng. **Carbon** (2012); 50, 3210-3228.
23. Y. He et al. **Small Nano Micro**, (2013); 9, 2097.
24. D.R. Dreyer et al. **Chem. Soc. Rev.** (2010); 39, 228-240.
25. R. Kötz & M. Carlen. **Electrochimica Acta** (2000); 45, 2483-2498.
26. Y. Hou, R. Vidu, P. Stroeve. **Ind. Eng. Chem. Res.** (2011), 50, 8954-8964.
27. E.G. Calvo, A. Arenillas, J.A. Menéndez, M. González, J.C. Viera. www.raco.cat.
28. B.E. Conway. **Kluwer Academia/Plenum Publishers**, New Cork (1999).
29. Z. González, C. Botas, P. Álvarez, S. Roldán, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, R. Menéndez. **Carbon** (2012); 50, 828-834.
30. Z. González, C. Botas, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, P. Álvarez, R. Menéndez. **Journal of Power Sources**, (2013); 241, 349-354.
31. Titus S. van Erp, Johan A. Martens. **Microporous and Mesoporous Materials**, (2011); 145, 1-3, 188-193.
32. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, (2015); 17, 1084.
33. P. Yadav, K. Pandey, P. Bhatt, B. Tripathi, M. K. Pandey, M. Kumar. **Materials Science and Engineering: B**, (2016); 206, 22-29.
34. C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, P. Ares, F. Rodríguez-Reinoso, R. Menéndez. **Carbon**, (2012); 50, 275 – 282.
35. Virenda Singh, Daena Joung, Lei Zhai, Soumen Das, Saiful I. Khondaker, Sudipta Seal. **Progress in Materials Science**, (2011); 56, 1178-1271.
36. P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, P. Blanco, Z. González, L. Fernández-García, U. Sierra, M. Granda, A. Páez, R. Menéndez. **Carbon** (2015); 90, 160-163.

37. Z. González, C. Botas, P. Álvarez, S. Roldán, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, R. Menéndez. **Carbon**, (2012); 50, 828 - 834.
38. Z. González, C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, R. Menéndez. **Journal of Power Sources**, (2013), 241, 349-354.
39. W. H. Wang, X. D. Wang. **Electrochimica Acta**, (2007); 52, 6755-6762.