



Propiedades estructurales y magnéticas de nanomateriales basados en carbono

Lic. Lisandro Francisco Venosta

Presentado ante la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación como parte de los requerimientos para la obtención del grado de Doctor en Física de la Universidad Nacional de Córdoba

Marzo de 2019

Directora: Dra. Paula Bercoff



Propiedades estructurales y magnéticas de nanomateriales basados en carbono por *Lisandro Francisco Venosta* se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial 4.0 Internacional](#)

Agradecimientos

Agradezco a Paula, su excelente predisposición y guía incondicional durante estos años, en un tema que siempre presenta desafíos para mí. A Victoria Bracamonte, Silvia Jacobo, Gustavo Castellano, Sergio Suárez y Noelia Bajales, por sus aportes fundamentales para este trabajo. Compartir este proceso con estas excelentes personas, ha sido un gusto y un privilegio. Agradezco también al grupo de Ciencia de Materiales de Famaf. Finalmente, a CONICET y a SECyT - UNC por financiar este trabajo.

Índice general

Agradecimientos	V
Resumen	5
Abstract	7
1. Introducción	9
1.1. Breve historia del magnetismo	9
1.2. Rol del magnetismo en la tecnología actual	10
1.3. Materiales carbonosos	11
1.4. Materiales híbridos	12
1.5. Resumen del estado del arte	13
1.6. Objetivos de esta tesis	14
2. Técnicas experimentales	17
2.1. Aceleración de iones	17
2.2. Difracción de rayos X	18
2.3. Microscopías	19
2.4. Espectroscopía Raman	21
2.5. Magnetometría	22
2.6. Termogravimetría	24

3. HOPG irradiado	25
3.1. Introducción	25
3.1.1. Grafito pirolítico altamente orientado (HOPG)	25
3.1.2. Desorden en HOPG	26
3.2. Materiales y métodos	29
3.3. Resultados y discusión	31
3.3.1. PIXE	31
3.3.2. Difracción de rayos X	32
3.3.3. Caracterización por espectroscopía Raman	33
3.3.4. Caracterización magnética	41
3.3.5. Caracterización mediante AFM	43
3.3.6. Estimación de la presión de las ampollas de las muestras de HOPG irradiado con H^+	46
3.4. Conclusiones	47
4. Nanopartículas de Fe_3O_4 depositadas sobre grafito	49
4.1. Introducción	49
4.2. Síntesis de la magnetita y de los materiales híbridos de Fe_3O_4 sobre grafito	50
4.2.1. Caracterización de las muestras	51
4.3. Resultados y discusión	51
4.3.1. Microscopía electrónica	51
4.3.2. Difracción de rayos X	54
4.3.3. Mediciones magnéticas	55
4.3.4. Espectroscopía Raman	57
4.3.5. Análisis termogravimétrico	59
4.4. Aplicaciones	61

4.4.1. Sensor electroquímico de peróxido de hidrógeno	61
4.4.2. Ánodo de batería de iones de Li	62
4.5. Conclusiones	64
5. Compuestos de grafito y nanopartículas de Ni	65
5.1. Introducción	65
5.1.1. Blindaje de microondas	65
5.2. Materiales y métodos	69
5.2.1. Síntesis y preparación de las muestras	69
5.2.2. Caracterización de las muestras	70
5.3. Resultados y discusión	71
5.3.1. Difracción de rayos X	71
5.3.2. Microscopía electrónica	72
5.3.3. Espectroscopía Raman	74
5.3.4. Propiedades magnéticas	74
5.3.5. Blindaje de microondas	76
5.4. Compuestos de grafito y nanopartículas de $\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	79
5.4.1. Introducción	79
5.4.2. Materiales y métodos	79
5.4.3. Resultados	80
5.4.3.1. Difracción de rayos X	80
5.4.3.2. Microscopía electrónica	81
5.4.3.3. Espectroscopía Raman	82
5.4.3.4. Propiedades magnéticas	83
5.4.3.5. Blindaje de microondas	84
5.5. Discusión	86

5.6. Conclusiones	89
6. Conclusión general y perspectivas	91
Publicaciones originadas en esta tesis	95
Trabajos en preparación	95
Bibliografía	108

Resumen

En este trabajo se estudiaron diversos materiales basados en carbono. En primer lugar se estudió el efecto de la irradiación iónica y electrónica sobre grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) desde una perspectiva estructural y topográfica, con el objetivo de contribuir al entendimiento de la influencia de los defectos producidos en la estructura sobre las propiedades magnéticas en este tipo de grafito. Se eligieron iones H^+ y electrones como los proyectiles incidentes, utilizando diferentes dosis y energías que permiten establecer comparaciones y correlacionar aspectos estructurales y morfológicos con respuestas magnéticas de las muestras. Se concluye a partir de los resultados con irradiación iónica, que ciertos defectos dependen más fuertemente de la dosis que de la energía incidente, y se identifican y clasifican estos defectos utilizando espectroscopía Raman. Adicionalmente, se caracterizan los defectos superficiales observados mediante microscopía de fuerza atómica, concluyendo que los correspondientes a las muestras irradiadas con iones se deben a la rotura superficial de ampollas de gas hidrógeno producidas en las muestras como consecuencia de las irradiaciones. En el caso de las muestras irradiadas con electrones, los defectos superficiales presentan un aspecto rugoso, originado posiblemente por un efecto conjunto entre la generación de defectos puntuales y un aumento de temperatura local en el punto de incidencia de la sonda electrónica, que dan como resultado tensiones y distorsiones en la red sp^2 .

Continuando con el estudio de sistemas carbonosos, se aborda el estudio de sistemas híbridos preparados con diferentes polvos de grafito y nanopartículas de magnetita. Estas nuevas estructuras se caracterizaron mediante diversos métodos. Los resultados muestran que los híbridos poseen una alta densidad de nanopartículas esféricas de magnetita inmovilizada en sus superficies, cuya cantidad se relaciona con el tamaño de las láminas de grafito y con el número y tipo de defectos presentes en los diferentes grafitos. Estos sistemas resultan aptos para su utilización en sensores electroquímicos de H_2O_2 , y para material de ánodos en baterías de iones de Li, exhibiendo excelente capacidad de ciclado y rendimiento.

Finalmente, se sintetizaron exitosamente compuestos de grafito con nanopartículas de níquel, mediante un método de precipitación de un paso, utilizando diferentes tratamientos térmicos. Este material presenta diferentes propiedades electromagnéticas en el rango de frecuencias de

microondas de 0,1 a 3,0 GHz, que dependen del método de preparación. Los resultados indican que al agregar mecánicamente las nanopartículas de Ni, la eficiencia de blindaje electromagnético mejora ampliamente comparando con el grafito. La misma se incrementa aun más al sintetizar químicamente las nanopartículas con el grafito y al someter la muestra resultante a un tratamiento térmico. Esto se debe al incremento del coeficiente de absorción de microondas, promovido por un aumento en la magnetización de saturación de la muestra. Con el objetivo de comparar el rendimiento de los materiales híbridos de grafito y nanopartículas de Ni, se prepararon compuestos de grafito y nanopartículas de ferrita ($\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$), variando el porcentaje en peso de ferrita. En el rango de frecuencias estudiado, los compuestos de grafito con nanopartículas de Ni resultan más eficientes para el blindaje que los compuestos con ferrita. A pesar de las complicadas interacciones entre una onda electromagnética y un material híbrido nanoestructurado, se proponen explicaciones cualitativas sobre los motivos de estos resultados, que se basan en las propiedades estructurales y electromagnéticas de los compuestos híbridos.

Palabras clave: irradiación con electrones e iones, defectos estructurales, ferromagnetismo, magnetita, grafito, material híbrido, peróxido de hidrógeno, sensor, baterías de litio, nanopartículas de Ni, ferritas de MnZn, blindaje de microondas.

Clasificación (PACS):

61.80.Fe - Efectos de irradiación con electrones y positrones.

61.80.Jh - Efectos de irradiación iónica.

75.75.+a - Propiedades magnéticas de nanoestructuras.

81.05.Uw - Carbono, diamante, grafito.

Abstract

In this work we have studied different carbon-based materials. First, we assess irradiation effects in highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) produced by H^+ ions and electrons, from a structural and topographic perspective. The main purpose is to contribute to the understanding of the influence of the produced structural defects on the magnetic properties in this kind of graphite. By using different ion energies and dose, we can correlate structural and morphological characteristics with magnetic signals in the samples. From the results obtained in our ion-irradiated samples, we can conclude that certain kind of defects are more dose-dependent rather than energy-dependent. A classification of these defects is possible by using Raman spectroscopy. Furthermore, the surface defects are observed in atomic force microscopy images, revealing that the ion-irradiated samples present hydrogen gas bursting blisters, as a consequence of H_2 storage after ion irradiation. The images corresponding to the electron irradiated samples show a wrinkled surface, originated by the generation of point defects, and also by a local temperature rise at the irradiation spot, that generates tension and distortions in the sp^2 network.

We continue to investigate carbon-based systems, by evaluating a hybrid material composed by different graphite powders and magnetite nanoparticles. These new structures are characterized by several methods. The results show that the hybrids present a high density of magnetite nanoparticles immobilized at the surfaces, and its number is related with the size and kind of defect present in the different graphite substrates. These systems are tested to be used as an electrochemical sensor of H_2O_2 , and also as Li ion battery anode materials, showing excellent performances in both applications.

The last carbon-based system under study is a compound of graphite flakes and Ni nanoparticles, synthesized by a co-precipitation method, using different heat treatments. The electromagnetic properties of this material in the microwave frequency range 0,1–3,0 GHz depend on the preparation method. The results show that when the Ni nanoparticles are mechanically mixed with the graphite, the shielding properties are improved. The performance is enhanced even more when the mixture is chemically synthesized and an adequate heat treatment is performed. This is due to the improved crystallinity and magnetization properties of the sample. In order to compare

the electromagnetic shielding efficiency of the metal-graphite hybrid material, another compound was synthesized, consisting of the same graphite substrate but with Mn-Zn ($\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$) ferrite nanoparticles. We used different nanoparticles / graphite ratios in the chemical mixture. The results show that in the considered frequency range, the graphite - Ni nanoparticles system is better for microwave shielding. Although the interactions between an electromagnetic wave and a non homogeneous hybrid nanostructured system are a very complicated problem, we propose qualitative explanations for our results, based on the structural and electromagnetic properties of the synthesized systems.

Keywords: ion and electron irradiation, structural defects, ferromagnetism, magnetite, graphite, hybrid materials, hydrogen peroxide, sensor, Li ion batteries, Ni nanoparticles, MnZn ferrites, EMI shielding.

Classification (PACS):

61.80.Fe - Electrons and positron radiarion effects.

61.80.Jh - Ion irradiation effects.

75.75.+a - Magnetic properties of nanostructures.

81.05.Uw - Carbon, diamond, graphite.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Breve historia del magnetismo

El magnetismo empezó a ser un tema de interés para la humanidad en un lejano pasado, cuando los antiguos descubrieron por primera vez el extraño poder de la magnetita, la capacidad de reunir sus propios fragmentos y de adherirse al hierro. Sin embargo, no se sabe con exactitud cuándo se descubrió esto (existen evidencias arqueológicas que datan de 4000 años atrás). Ciertas leyendas chinas relatan el uso de brújulas para orientarse, alrededor del año 2600 a. c. La piedra imán es un mineral de roca oscura, un óxido de hierro cristalino conocido como magnetita (Fe_3O_4), este mineral puede encontrarse en estado natural en muchas partes del mundo. La palabra magneto derivó probablemente de la antigua colonia griega de Magnesia, donde abundaba este mineral, 600 años antes de Cristo. Durante siglos, desde la antigüedad griega, la edad media, incluso el Renacimiento y el Siglo de las Luces, la única fuente práctica de magnetismo era la magnetita. Después de un largo desarrollo que nunca logró avanzar mucho más allá de los rudimentos, el estudio del magnetismo experimentó una ola de actividad e innovación que comenzó en el siglo XIX. Continuó con el asombroso descubrimiento de Hans Christian Oersted de que las corrientes eléctricas producen fuerzas magnéticas. Este fue un momento decisivo de enorme trascendencia: hasta entonces, la electricidad y el magnetismo se consideraban dos fuerzas distintas en la naturaleza, no relacionadas. Y ahora estaban conectadas de alguna manera, en cierto modo eran la misma cosa. Guiado por gente como Ampère, Faraday, Henry y Maxwell, el electromagnetismo se convirtió en un concepto unificado: las cargas generan campos eléctricos. Si éstas se mueven generando corrientes, se producen campos magnéticos. Los dos campos son manifestaciones con la misma naturaleza. Todos los fenómenos magnéticos tienen su origen en cargas móviles. Hasta la fecha se han creado cientos de tipos diferentes de potentes imanes permanentes, y los electro-ímanes existentes en la actualidad, van desde los modestos timbres

en las puertas hasta los gigantescos superconductores que controlan la mayoría de los aceleradores de partículas modernos. Todos los motores y generadores de energía, todos los mecanismos eléctricos son objetos magnéticos, los descendientes de la piedra imán. En la actualidad, el estudio de los materiales magnéticos se ha ampliado más allá de la fabricación de imanes. Existen numerosas aplicaciones tecnológicas relacionadas al magnetismo, entre las cuales se destacan el almacenamiento magnético en dispositivos electrónicos, sensores de movimiento, ferrofluidos, etc. Los avances recientes han permitido miniaturizar componentes y controlar propiedades de los materiales a escalas cada vez más pequeñas (sub-micrométricas), dando origen a la nanotecnología, un campo en el que el magnetismo es un protagonista indiscutible. En la escala nanométrica, las propiedades de los materiales comienzan a ser fuertemente dependientes del tamaño y la forma.

1.2. Rol del magnetismo en la tecnología actual

Los materiales magnéticos ocupan una posición clave en muchas áreas de interés en la sociedad. Algunas de las más importantes son la generación y distribución de la corriente eléctrica, el almacenamiento y procesamiento de información y las comunicaciones. Diversas máquinas industriales, incluyendo motores para diferentes aplicaciones, dependen de los materiales magnéticos o de la fuerza magnética. El magnetismo aparece en varias formas (diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo) en la naturaleza, pero los materiales más usados son aquellos que tienen un comportamiento ferro o ferrimagnético a temperatura ambiente, ya que éstos poseen una magnetización de saturación considerable.

Una de las áreas de mayor interés del siglo XXI es la fabricación y estudio de materiales magnéticos nanoestructurados. Para fabricar estos últimos es necesario manipular objetos del tamaño de los átomos, las moléculas o los agrupamientos de moléculas, aquellos cuya longitud es del orden o menor que 100 nm. La finalidad es crear materiales para dispositivos y sistemas con nuevas propiedades que permitan funciones específicas. Se debe tener en cuenta que el tamaño de una nanopartícula va desde unos pocos a algunas decenas de nanómetros. Por otra parte, fenómenos como confinamiento por tamaño, predominio de las interfases (o superficies) y los efectos de la física cuántica dominan solo en la escala nanométrica. En el caso de los materiales magnéticos, nuevos fenómenos como la magnetorresistencia gigante o los sistemas con alta densidad de información, o bien el avance en la tecnología de imanes permanentes gracias a los sistemas de nanopartículas, constituyen todas propiedades nuevas que surgen a esta escala. En algunos casos es posible cambiar las propiedades del material manipulando la microestructura. En ciertas ocasiones se requiere fabricar nanopartículas con un mismo tamaño o, al menos con poca dispersión en tamaño. La relación de la superficie respecto del volumen crece al reducir las dimensiones de la partícula. Esta superficie puede aprovecharse para recubrirla con otra sustancia, con el fin de

que las nanopartículas magnéticas actúen como soporte para materiales de reactividad química selectiva y formar un recubrimiento estable en su superficie. Es posible obtener así un material altamente reactivo de relativamente bajo volumen y con gran superficie de reacción. Por otro lado, la utilización de nanopartículas magnéticas es fundamental ya que al tener momentos magnéticos muy grandes pueden ser transportadas y conducidas por medio de campos magnéticos externos. En otras palabras, la nanopartícula sirve como el medio de transporte perfectamente controlado de un agente químico, que puede reaccionar fuertemente con el medio. En los últimos años se ha utilizado este concepto para su aplicación en campos tan diversos como medicina, estudios biológicos y tratamiento de residuos peligrosos.

1.3. Materiales carbonosos

El carbono es un elemento químico de número atómico 6, sólido a temperatura ambiente. Es el elemento fundamental de la vida en la tierra. Se halla en los tejidos de animales (el 18 % en masa del cuerpo humano está formado por carbono) y vegetales en combinación con oxígeno e hidrógeno [1]. También se encuentra en los derivados geológicos de la materia viva (petróleos y carbones), sobre todo unido al hidrógeno, con el que forma hidrocarburos. Combinado con el oxígeno se halla en la atmósfera como dióxido de carbono y en las rocas, formando carbonatos, principalmente caliza. El carbono es poco abundante en forma libre, presentándose naturalmente en dos estados alotrópicos: diamante y grafito. Estas formas son posibles, por la capacidad que tiene este elemento de utilizar la hibridación de sus orbitales atómicos para producir diferentes estructuras estables. Además de las ya mencionadas, pueden sintetizarse fullerenos, grafeno, nanotubos (CNTs), láminas, nano-cuernos, sólidos amorfos, etc. Estas formas diferentes de ordenamiento atómico resultan en materiales macroscópicos con propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas y magnéticas muy distintas entre sí. Es el elemento pilar de la química orgánica y además abundan sus diversas aplicaciones en ciencia y tecnología.

El grafito tiene una elevada conductividad eléctrica y térmica, así como una buena resistencia a variaciones térmicas y a las altas temperaturas. Esto lo convierte en un material importante para aplicaciones en electrodos, elementos calefactores, piezas para motores, dispositivos y partes de horno de alta temperatura, materiales para moldes, etc. Una característica importante del grafito es su resistencia a los productos químicos; por ello, se usa en filtros para fluidos corrosivos. También su sección transversal de baja absorción y su sección transversal de alta dispersión para los neutrones térmicos hacen al grafito adecuado para aplicaciones nucleares.

1.4. Materiales híbridos

Recientemente, la necesidad de nuevas funciones específicas ha contribuido al incremento en la investigación y desarrollo de nuevos materiales. En las últimas décadas, los materiales híbridos multifuncionales se han convertido en un nuevo tipo de plataforma multipropósito con aplicaciones muy importantes en un amplio espectro de áreas científico-tecnológicas, tales como la espintrónica, la producción y almacenamiento de energía, la catálisis, y los biosensores, entre otras. Algunos de los materiales híbridos más exitosos pertenecen al grupo de los compuestos, formados al combinar un material básico estructural (relleno) con una segunda sustancia denominada matriz [2, 3]. La investigación de materiales híbridos multifuncionales se ha vuelto una tarea central, pues se ha mostrado que la combinación de matriz y relleno origina nuevos materiales funcionales de mayor complejidad y propiedades superiores comparadas con aquellas de sus componentes puras [4]. Hoy los materiales híbridos más estudiados son los que resultan de una combinación de nanobloques constructores de naturaleza inorgánica y matrices orgánicas, tales como el caso de nanopartículas metálicas y polímeros, biomoléculas o incluso medios líquidos [5]. Sumado a esto, los nuevos híbridos son de interés particular en aplicaciones específicas, con propiedades ajustables que respondan a estímulos externos, imitando las funciones del organismo, como es el caso de los biosensores [6, 7]. Los nanomateriales en general presentan propiedades llamativas, tales como rápida transferencia electrónica, alto cociente superficie-volumen, excelente biocompatibilidad, y estabilidad química. Por lo tanto los nanomateriales son excelentes herramientas para la mejora de dispositivos tales como celdas solares, la producción de imágenes mediante resonancia magnética, biorreconocimiento, el desarrollo de materiales para ánodos de baterías de iones de litio, entre otras aplicaciones [7–11].

Esta tesis está organizada en tres capítulos principales, cada uno estudia diferentes propiedades y características de un sistema carbonoso en particular. El denominador común es el grafito, material que posee una versatilidad notable, permitiendo desde el estudio de defectos producidos por irradiación en una estructura cristalina (HOPG), enfocándonos aquí en la física básica (Capítulo 3), hasta el estudio de sistemas híbridos, siendo el enfoque en estos capítulos la física aplicada. En el caso del Capítulo 4, nos enfocamos en la síntesis y caracterización de un nuevo material, que da origen a aplicaciones en sensores, y en ánodos de baterías de Li. Mientras que en el Capítulo 5, nuestro objetivo es la utilización del sistema híbrido grafito - NPs de Ni como material para blindaje de radiación de microondas en un rango de frecuencias de interés particular. En la sección siguiente se resume el estado del arte correspondiente a cada capítulo, el cual se profundiza en cada uno de los mismos.

1.5. Resumen del estado del arte

HOPG irradiado:

Se han llevado a cabo numerosos estudios sobre irradiación en grafito, motivados fundamentalmente por la necesidad de comprender y caracterizar los defectos en un material que es muy utilizado en la física nuclear [12, 13]. En este sentido, la espectroscopía Raman se destaca como método experimental preferencial, por ser no destructivo, operar a temperatura y presión ambiental, etc. [14–16]. En el espectro Raman de los materiales carbonosos, es conocido que la banda D es una señal asociada a defectos en la red cristalina, existiendo en la actualidad numerosos trabajos que utilizan sus características (intensidad, forma, corrimiento de frecuencia) para clasificar los tipos de defectos en la estructura [17–19]. Aunque hay autores que han identificado dos componentes en esta banda, su análisis se basa solamente en consideraciones matemáticas y muy poco se ha dicho sobre el comportamiento de cada sub-banda con los diferentes tipos de defectos, así como con los parámetros de irradiación (dosis, energía, etc.) [20–22].

Nanopartículas de Fe_3O_4 depositadas sobre grafito:

Entre los materiales nano-estructurados más utilizados, el óxido de hierro ha sido el más estudiado, porque es seguro para el ambiente, no-tóxico, presenta resistencia a las altas temperaturas y a la corrosión, y además es barato [23]. En particular, las nano-partículas de magnetita (Fe_3O_4) y maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) han atraído mucho el interés de la comunidad científica debido a sus propiedades magnéticas en el campo particular de materiales para sensores de biomoléculas [24–27]. Nanopartículas de numerosos materiales magnéticos, han sido incorporadas en matrices de materiales poliméricos orgánicos e inorgánicos para crear sistemas híbridos funcionales con propiedades magnéticas. En este sentido, se han realizado muchos estudios relativos a la inmovilización de magnetita en diferentes sustratos; en particular combinando nanopartículas de magnetita con nanomateriales carbonosos como nanotubos, fibras, fullerenos y grafeno [28–30]. Sin embargo, hasta el momento de la redacción de esta tesis, se desconocen estudios sistemáticos sobre el uso de grafito *bulk* como soporte para nanomagnetita.

Compuestos de grafito y nanopartículas de Ni:

La necesidad de proteger dispositivos electrónicos de la radiación electromagnética que pueda producir interferencia, generando un mal funcionamiento o disminución de rendimiento en estos aparatos, así como la necesidad de proteger la salud ante estas radiaciones, ha estimulado la investigación y el desarrollo de materiales para blindaje electromagnético. En particular, el rango de las microondas es el de mayor interés, dado que en estas frecuencias operan la mayoría de los dispositivos que nos rodean (horno microondas, celulares, antenas, computadoras, etc.). Los materiales híbridos han sido ampliamente estudiados para tal fin, ya que tanto las propiedades eléctricas co-

mo las magnéticas son determinantes en las características y propiedades electromagnéticas de un compuesto. En este sentido, los materiales carbonosos son excelentes candidatos porque permiten la fabricación de membranas protectoras a partir de un material que presenta buenas propiedades de conducción, además de presentar estabilidad mecánica y maleabilidad, baja densidad, y ser económicamente viable [31–33]. Se han estudiado numerosos sistemas híbridos con nanopartículas metálicas para incrementar la conductividad, e incluso con nanopartículas de ferrita, cuyas propiedades magnéticas incrementan la absorción del blindaje [34–36]. Todas estas propiedades son fuertemente dependientes de las características electromagnéticas del material, así como de la frecuencia de la radiación incidente. Si bien ciertos tipos de ferritas han resultado efectivas en un rango de frecuencias bajas (2 – 4 GHz), éstas presentan ciertas desventajas como su alta densidad y la necesidad de un alto porcentaje de material de relleno en los compuestos [37, 38].

1.6. Objetivos de esta tesis

HOPG irradiado:

En esta parte del trabajo (Capítulo 3) apuntamos al problema de asociar el efecto de la dosis y la energía de irradiación de iones H^+ , con la forma, posición y ancho de la banda D. Buscamos no solo identificar y separar sus dos componentes, sino relacionarlas con las características de los defectos de las muestras, así como con los parámetros de irradiación. Asimismo, efectuamos una comparación cualitativa con efectos producidos por irradiación electrónica. Incluimos también mediciones magnéticas, para relacionar los defectos estructurales producidos por la irradiación con los cambios en la remanencia y coercitividad. También mostramos resultados de caracterización topográfica mediante AFM, luego de las mediciones vibracionales y magnéticas.

Nanopartículas de Fe_3O_4 depositadas sobre grafito:

En el Capítulo 4 reportamos un estudio sistemático de diferentes materiales grafiticos, con diferentes tamaños de partícula, utilizados como soporte de las nanopartículas de magnetita para la obtención de híbridos Fe_3O_4 - grafito: un material novedoso. Caracterizamos físicamente los híbridos obtenidos mediante diversas técnicas, pudiendo relacionar, mediante un análisis detallado, la cantidad de magnetita inmovilizada, a la cantidad y tipos de defectos presentes en el grafito, así como al tamaño de partícula. Obtuvimos excelentes resultados al estudiar experimentalmente el rendimiento de estos materiales híbridos, tanto como sensores de H_2O_2 , como para ánodos de baterías de iones de Li.

Compuestos de grafito y nanopartículas de Ni:

Estudiamos el sistema híbrido de nanopartículas de Ni depositadas en láminas de grafito (Capítulo 5), con el objetivo de fabricar un material para blindaje de microondas. Caracterizamos los materiales obtenidos mediante diferentes técnicas y evaluamos su comportamiento electromagnético en una región de frecuencias bajas (donde aún es difícil obtener blindaje adecuado). Posteriormente, comparamos este sistema híbrido con otro compuesto de grafito y nanopartículas de ferrita de MnZn (óxido magnético) que es un compuesto comúnmente utilizado. En el rango de frecuencias estudiado, el híbrido formado con las nanopartículas de Ni resulta más eficiente para el blindaje que el correspondiente a las nanopartículas de ferrita. A pesar de las complicadas interacciones entre una onda electromagnética y un material híbrido nanoestructurado, encontramos posibles explicaciones cualitativas efectuando comparaciones entre estos sistemas.

Capítulo 2

Técnicas experimentales

A continuación se describen brevemente las diferentes técnicas de caracterización utilizadas en esta tesis.

2.1. Aceleración de iones

El acelerador lineal Tandem Peletron es un acelerador electrostático de 3 MV capaz de acelerar una gran variedad de iones en un amplio rango de energías. Estos son generalmente utilizados en experimentos de física nuclear, implantación, y en métodos de caracterización como retrodispersión de Rutherford (RBS), PIXE (*particle induced X-ray emission*), etc. (Ver Fig. 2.1).

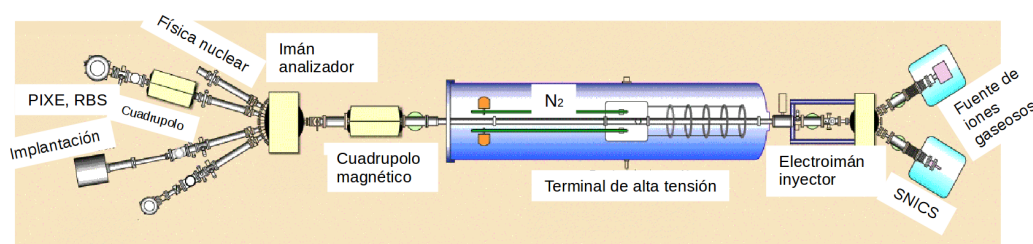


Figura 2.1: Esquema de un acelerador lineal. Los iones son conducidos desde la fuente (derecha) hacia las líneas de trabajo disponibles (izquierda).

El equipo permite la generación de iones de dos fuentes distintas: una está basada en el uso de radiofrecuencias y genera iones negativos a partir de gases (H, He, Ne, etc.) y la otra es una fuente de bombardeo con cesio (SNICS) que genera iones negativos a partir de una muestra sólida. Al salir de la fuente, los iones negativos son acelerados hasta energías del orden de los 50 keV antes de ser inyectados en el acelerador. Este haz de iones se acelera nuevamente hacia la terminal positiva de alta tensión. Dentro del tanque acelerador los iones atraviesan un gas (N_2), conocido

como *stripper*, donde pierden electrones. Este haz positivo experimenta al salir del tanque una nueva etapa de aceleración que duplica su energía, y es enfocado hacia la línea de experimentación mediante un cuadrupolo magnético y un imán analizador permite separar la especie iónica y el estado de carga deseado del resto del haz. De esta manera se obtienen iones monoenergéticos, de gran utilidad para el análisis y modificación de materiales. Al final de la línea de experimentación se encuentra el portamuestra donde se ubica la muestra para ser irradiada. Toda la zona del equipo por donde pasa el haz de partículas se encuentra a un vacío del orden de 10^{-8} Torr, que se logra mediante bombas mecánicas y turbomoleculares.

Cuando una muestra se expone a un haz de iones, se inducen diferentes procesos atómicos y nucleares. Como fruto de estos procesos se generan varios productos y cada uno aporta información sobre las propiedades del material (composición, estructura, etc.). La técnica PIXE es un método analítico nuclear a través del cual puede conocerse la concentración de los elementos en la superficie de la muestra a estudiar (muy similar al microanálisis con sonda de electrones). Al incidir un haz de partículas cargadas (normalmente protones) éstas producen vacancias en las capas electrónicas de los átomos de los elementos de la muestra, que son llenadas por los electrones de niveles superiores de energía, generando en esta transición energética rayos X característicos del elemento. Los rayos X son recogidos por un sistema de detección, que junto a la electrónica y el sistema de adquisición correspondiente, produce un espectro formado por una serie de picos característicos de cada elemento presente en la muestra. Esta técnica es no destructiva, multi-elemental (detecta elementos con número atómico mayor a 11), presenta una alta sensibilidad ($1 \mu\text{g/g}$), y permite su utilización en un amplio campo de aplicaciones. Además de las técnicas de análisis, el acelerador permite la irradiación e implatación de iones para la modificación de materiales.

2.2. Difracción de rayos X

Un método consolidado para estudiar la estructura cristalina de los sólidos es la difracción de rayos X. En un difractómetro de rayos X, un haz de rayos X monocromático incide sobre la muestra cristalina. Cualquier cristal tiene un orden periódico en su estructura, por lo que se puede pensar que está formado de planos que contienen los átomos responsables del patrón observado. Para que se difracten los rayos X se debe cumplir la ley de Bragg: $2d \sin \theta = n\lambda$, donde d es la distancia entre planos cristalinos, θ es el ángulo de incidencia del haz respecto a la normal de los planos, n es la multiplicidad de los planos de Bragg, y λ es la longitud de onda del haz incidente (ver Fig. 2.2). El patrón de difracción se puede obtener de varias maneras, en este trabajo se utiliza la difracción de muestra en forma de polvo. En este método, pequeños granos cristalinos se encuentran orientados al azar. El haz de rayos X incide en la muestra, y las reflexiones que

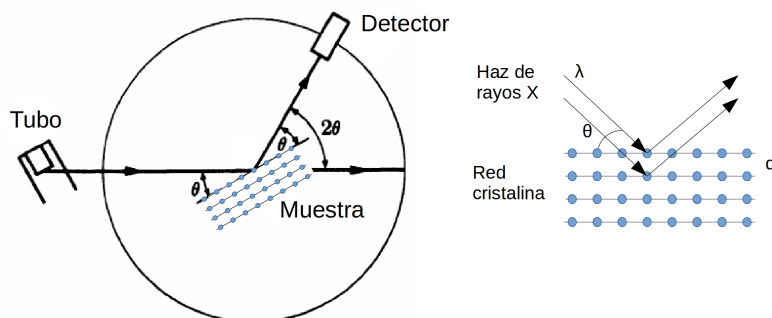


Figura 2.2: Esquema de un equipo de difracción de rayos X (izquierda). A la derecha se esquematizan los planos cristalinos sobre los que incide el haz. Los puntos azules representan los átomos.

ocurren en los distintos planos cristalinos emergen interfiriendo constructiva o destructivamente, en función del ángulo que forman entre sí los haces de rayos X. El detector va formando un arco sobre la muestra para detectar las diferentes intensidades difractadas. Este detector electrónico se basa en la capacidad de ionización de los rayos X. El difractograma de rayos X consiste de una serie de picos de intensidad variable obtenidos para diferentes ángulos de incidencia, que representa unívocamente la estructura cristalina de la muestra.

2.3. Microscopías

El microscopio electrónico de barrido (SEM) permite obtener imágenes a partir de diferentes señales emitidas por la muestra como consecuencia de la incidencia de un haz de electrones que es barrido por la superficie a analizar [39]. Al elegir el modo de detección de señales emergentes apropiado, se obtiene un contraste topográfico o composicional (de número atómico promedio). Pueden obtenerse resoluciones espaciales laterales de ~ 10 nm, y composicionales de ~ 100 nm, aunque en muchas aplicaciones lo más relevante de esta técnica la profundidad de campo (~ 100 veces mayor que la de un microscopio óptico). Comúnmente los microscopios electrónicos disponen de un espectrómetro de rayos X, que permite realizar microanálisis a partir de los rayos X característicos de los elementos presentes en la muestra, como en una microsonda de electrones. Las imágenes topográficas son obtenidas mediante la detección de electrones, pudiendo utilizarse los retro-dispersados (pertenecientes al haz incidente), o los llamados secundarios que emergen de las capas superficiales de la muestra. El SEM consiste esencialmente en una fuente de electrones (ánodo), lentes magnéticas (condensadoras y objetivo) que permiten enfocar el haz, mecanismos electromagnéticos (bobinas de barrido) para barrer el haz sobre la muestra, detectores de las diferentes señales emergentes de la muestra y un sistema de producción de imagen. Los electrones producidos en el ánodo son acelerados hacia la muestra mediante una diferencia de potencial (1–30

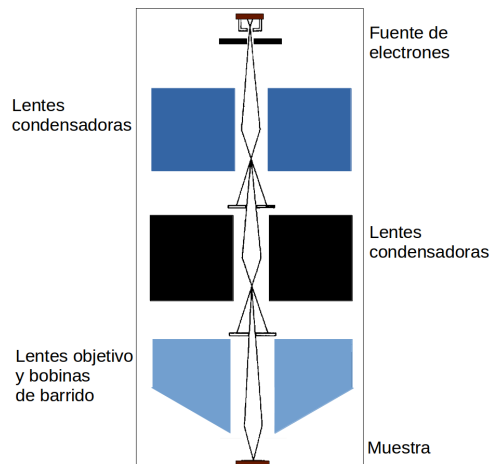


Figura 2.3: Esquema de un SEM. Las líneas negras indican la trayectoria de los electrones desde la fuente hacia la muestra, a través del sistema de lentes.

kV), dentro de un tubo en el que se practica vacío ($\sim 10^{-4}$ Pa) (ver Fig. 2.3). Esto implica que la muestra debe ser conductora, de lo contrario se la recubre de una fina capa metálica para que cumpla con esta condición.

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) comparte muchos principios de funcionamiento con el SEM [40]. La diferencia fundamental es que los electrones del haz incidente deben atravesar la muestra para construir la imagen, por lo que la misma debe ser ultra fina (menor a ~ 100 nm) y debe aplicarse un voltaje acelerador mayor a 100 keV (ver Fig. 2.4). Permite una resolución espacial mejor que el SEM.

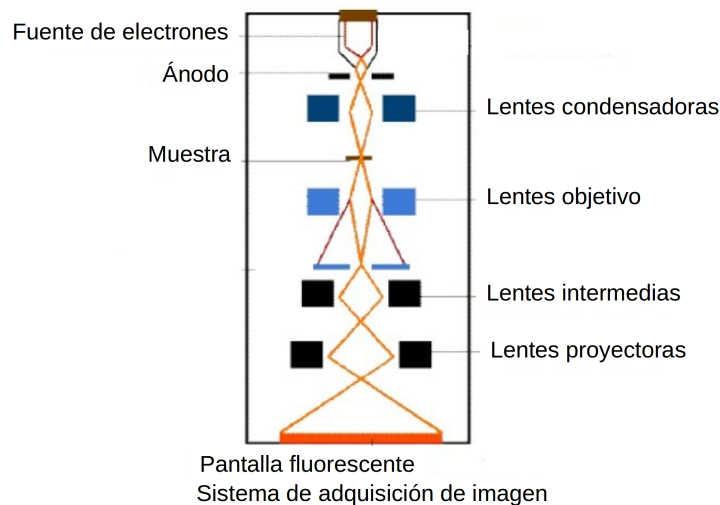


Figura 2.4: Esquema de un TEM. Las líneas naranjas indican la trayectoria de los electrones desde la fuente hacia la muestra, que es atravesada, para luego incidir en la pantalla fluorescente.

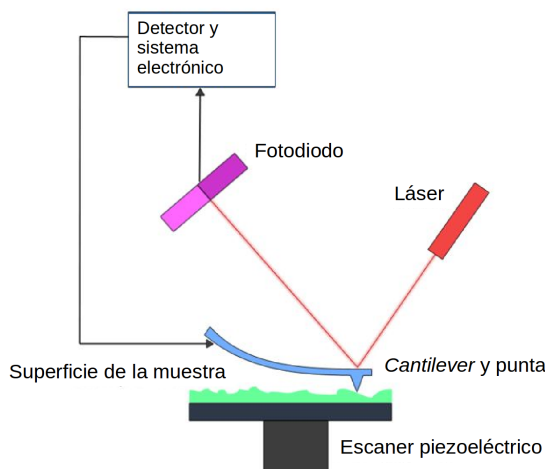


Figura 2.5: Esquema de un AFM.

El microscopio de fuerza atómica (AFM) permite formar imágenes superficiales de una muestra con una resolución espacial subnanométrica [41] (ver Fig. 2.5). La zona de interés es escaneada (la muestra se monta sobre un escaner piezoeléctrico) por una punta afilada (de 5-10 nm de espesor), cuya frecuencia de oscilación (100 Hz - 2 MHz) es dependiente de las fuerzas de interacción (tan pequeñas como 10^{-12} N) entre los átomos de la muestra y de la punta. Un láser es enfocado permanentemente sobre el extremo del *cantilever* donde se encuentra la punta y reflejado hacia un detector óptico (fotodiodo). Las variaciones de esta frecuencia son traducidas a una variación de altura de la topografía mediante un sistema electrónico. Una de las ventajas de esta técnica es su operación a temperatura y presión ambiente.

2.4. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica de caracterización no destructiva, utilizada para estudiar modos de baja frecuencia como los vibratorios y los rotacionales [42]. Se basa en el fenómeno de dispersión inelástica de la luz o dispersión Raman. Generalmente se utiliza un láser en el rango de luz visible, el infrarrojo cercano, o el rango ultravioleta cercano. La luz láser interactúa con fonones u otras excitaciones en el sistema, provocando que la energía de los fotones dispersados del láser experimente un decrecimiento o un crecimiento. El desplazamiento en energía da información sobre los modos vibracionales en el sistema, y éstos a su vez revelan información estructural de la muestra. La misma puede encontrarse a presión y temperatura ambiente. Típicamente, la muestra es iluminada por un láser (de diámetro $\sim 1 \mu\text{m}$). La radiación electromagnética dispersada por la muestra es colectada por una lente, la luz dispersada elásticamente (dispersión Rayleigh) es eliminada mediante un filtro, mientras que el resto de la luz es enviada a un detector *CCD*, a partir del cual se forma un espectro cuyo eje x contiene el corrimiento Raman en número de onda

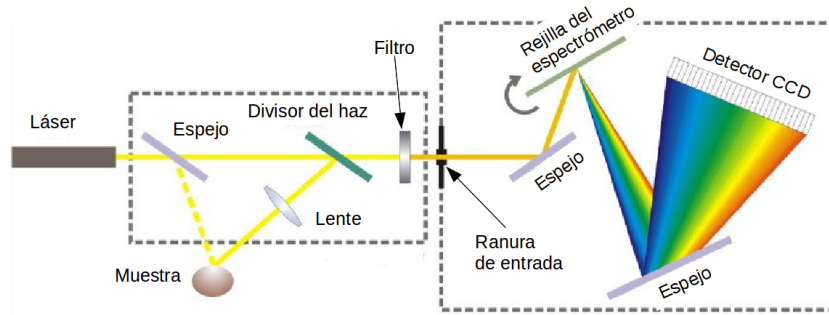


Figura 2.6: Esquema del equipo de espectrofotómetro Raman. El recuadro de la izquierda corresponde al sistema de piezas ópticas, mientras que el recuadro de la derecha, al sistema monocromador del espectrómetro.

(cm^{-1}) y en el eje y la intensidad en número de cuentas. La ubicación, intensidad, ancho, y otras características de las bandas o picos presentes en el espectro brindan información estructural de la muestra. Un esquema del equipo se muestra en la Fig. 2.6.

2.5. Magnetometría

El magnetómetro de muestra vibrante (VSM) mide el momento magnético (así como la susceptibilidad) de una muestra cuando esta vibra en presencia de un campo magnético externo estático [43] (ver Fig. 2.7).

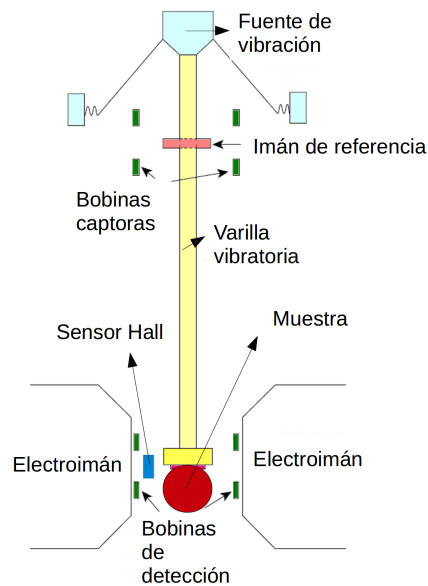


Figura 2.7: Esquema de un VSM.

El funcionamiento se basa en el cambio de flujo de campo magnético en una bobina, cuando una muestra magnetizada vibra en su cercanía. La muestra, en forma de disco pequeño ($\sim 5 - 8$ mm) se coloca al final de una varilla no magnética, cuyo otro extremo está unida a una fuente de vibración mecánica (frecuencia $\sim 40 - 100$ Hz, amplitud $\sim 0,1$ mm). El campo magnético oscilante de la muestra móvil induce una fem en las bobinas de detección, cuya magnitud es proporcional al momento magnético M de la muestra. La pequeña fem generada es amplificada. El aparato se calibra con una muestra de momento magnético conocido. Un sensor Hall mide el campo magnético externo H producido usualmente mediante un potente electroimán, logrando campos magnéticos entre $1 - 8$ T. Variando la corriente del electroimán se controla el campo magnético externo, y mediante un sistema de adquisición de datos puede obtenerse el ciclo de histéresis (diagrama M vs H) magnética de la muestra estudiada.

El magnetómetro SQUID (*superconducting quantum interference device*) es un magnetómetro muy sensible que permite medir campos magnéticos muy pequeños ($\sim 10^{-8}$ emu), basándose en ciclos superconductores que contienen juntas Josephson [44]. Este dispositivo se basa en el efecto túnel que efectúan los electrones superconductores a través de una fina barrera aislante (juntura Josephson) entre dos superconductores. Una corriente superconductor fluye a través del anillo dividiéndose en dos secciones iguales que atraviesan las juntas (ver Fig. 2.8).

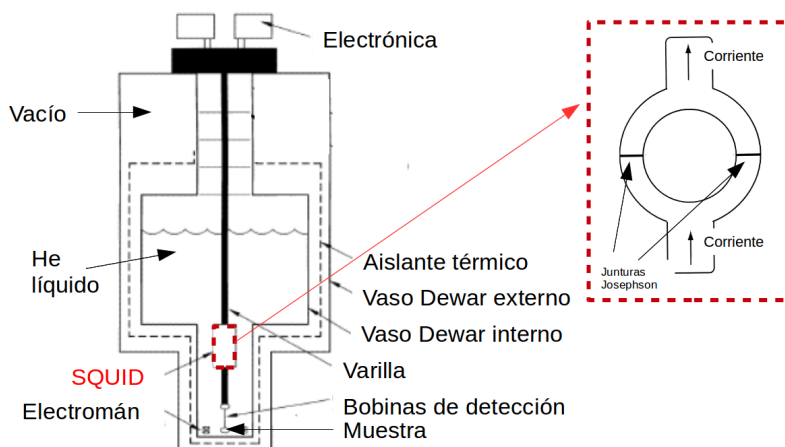


Figura 2.8: Esquema de un magnetómetro SQUID. A la izquierda se muestra el equipo completo. A la derecha se muestra el anillo en el cual tiene lugar la corriente superconductor y el correspondiente flujo magnético.

Un flujo magnético cambiante a través del anillo, genera un voltaje y una corriente en el anillo, de acuerdo a la Ley de Faraday, esta corriente inducida se suma a la corriente preexistente en el anillo en una juntura y se resta en la otra. Debido al carácter de onda de la corriente superconductor, el resultado es una aparición periódica de resistencia en el circuito superconductor y la aparición de una diferencia de voltaje. Cada aparición de diferencia de voltaje corresponde

a la aparición de una línea de flujo cuantizada a través del anillo. El dispositivo se acopla a un solenoide que mide el flujo (y por lo tanto M) de la muestra. El conjunto se sumerge en He o N líquido. La muestra se coloca en una zona próxima al anillo, entre los polos de un electroimán.

2.6. Termogravimetría

La Termogravimetría (TG) se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a variaciones de temperatura en una atmósfera controlada [45]. Estas mediciones permiten obtener información sobre transiciones de fases, absorción y desorción; así como fenómenos químicos como quemisorción, descomposición térmica y reacciones sólido-gas (reducción u oxidación). La masa, temperatura y tiempo se consideran mediciones de base, mientras que otra información se obtiene a partir de ellas. Un equipo típico de TG consiste en una balanza de precisión ($\sim 0,1 \mu\text{g}$) donde se coloca un recipiente con algunos miligramos de muestra, dentro de un horno con control programable de temperatura (ver Fig. 2.9). Generalmente la temperatura es aumentada a un ritmo constante, con el fin de generar una reacción térmica. Esta reacción se produce en una celda de medición con atmósfera controlada que puede contener aire, nitrógeno, argón, vacío, etc., a presiones variables. La información termogravimétrica se presenta en forma de una curva con el porcentaje de masa en el eje y y la temperatura en el eje x . La primera derivada de la curva de TG (curva DTG) puede utilizarse para determinar los puntos de inflexión, útiles para realizar un análisis más profundo de las reacciones. La termogravimetría puede utilizarse para la caracterización de materiales mediante el análisis de los perfiles de descomposición característica.

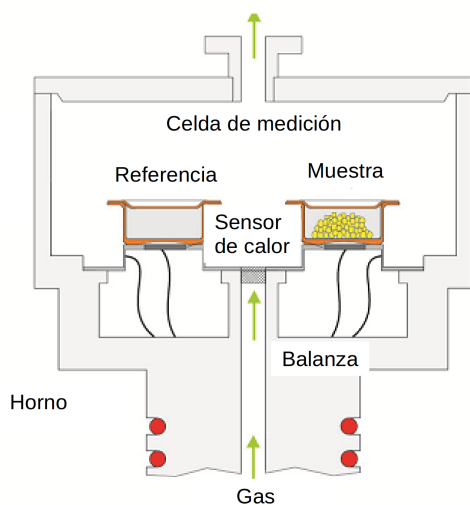


Figura 2.9: Esquema del equipo de TGA.

Capítulo 3

HOPG irradiado

3.1. Introducción

3.1.1. Grafito pirolítico altamente orientado (HOPG)

El grafito tridimensional es una de las formas de carbono puro más conocidas, siendo encontrado en la superficie terrestre como mineral, en forma de láminas. Cada una de ellas puede pensarse como un arreglo bidimensional de átomos de carbono, dispuestos en una red de hexagonal tipo panal de abejas en donde cada átomo está ligado a sus vecinos por un enlace covalente de tipo sp^2 (ver Fig. 3.1).

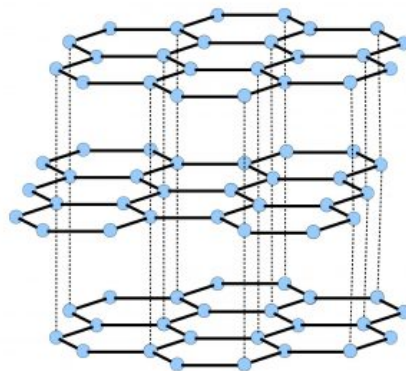


Figura 3.1: Estructura de capas del grafito. Cada capa es un plano de grafeno, constituido por átomos de carbono en un arreglo hexagonal, unidos entre sí por enlaces covalentes sp^2 . Entre capas, existen fuerzas de ligadura de Van der Waals.

La separación entre primeros vecinos es de 0,142 nm. Los enlaces covalentes en el plano dejan libre un electrón por átomo, por lo que este material presenta conductividad eléctrica paralela

a las láminas. La capa adyacente inmediata se encuentra a una distancia de 0,335 nm, y las fuerzas de ligaduras débiles entre capas son de tipo Van Der Waals, por este motivo el material no presenta conductividad eléctrica de manera perpendicular a los planos.

De todos los materiales carbonosos, el grafito posee el punto de fusión más alto (4200 K), la mayor conductividad térmica (1600 – 2000 W/mK paralela, ~ 8 W/mK perpendicular, a las capas) y una movilidad electrónica de 3×10^4 cm²/Vs [42]. El grafito tridimensional sintético fue producido por primera vez en 1960 por Arthur Moore y fue llamado grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) [42]. El grafito y los materiales de fibra de carbono se han utilizado comercialmente durante décadas. Sus aplicaciones van desde rellenos conductores y refuerzos estructurales hasta su utilización en electrodos de baterías de iones de litio, aprovechando su resiliencia. El HOPG está conformado por pequeños cristales de grafito, cuyo tamaño oscila en el rango 1 – 10 μ m. Un parámetro importante que caracteriza al HOPG es su ángulo de dispersión de mosaicos, que se define como el ángulo que forman en promedio los ejes cristalográficos c de cada cristal individual, dando origen a tres categorías o grados comerciales diferentes: ZYA ($0,4^\circ \pm 0,1^\circ$), ZYB ($0,8^\circ \pm 0,2^\circ$) y ZYH ($3,5^\circ \pm 1,5^\circ$). La densidad en todos los casos es 2,27 g/cm³. El contenido de impurezas metálicas asegurado por el fabricante es de menos de 1 μ g/g.

El desarrollo de nuevos métodos para controlar las propiedades de los materiales basados en carbono al introducir desorden es actualmente materia de interés para muchas aplicaciones nanotecnológicas [21, 46, 47]. En particular, la identificación de desorden inducido por partículas en la red de carbono sp², tales como la creación y la aglomeración de defectos y/o impurezas, ha sido mayormente llevada a cabo mediante espectroscopía Raman [16, 18, 18, 19, 21, 22, 48, 49]. Esta técnica permite la caracterización de la “huella digital” del desorden, al observar la banda D, localizada alrededor de los 1345 cm⁻¹, así como la banda D’ localizada en los 1620 cm⁻¹, junto con las bandas G y 2D características del grafito virgen (en 1580 cm⁻¹ y 2725 cm⁻¹, respectivamente) [18, 42, 50]. Sin embargo, aunque muchos trabajos teóricos y experimentales han contribuido a dilucidar las correlaciones entre el desorden y el comportamiento de la banda D, sigue siendo un desafío explicar claramente la dependencia de las componentes de la banda D con el tipo de defectos, así como de los parámetros de irradiación [12, 16, 18, 19, 21, 22, 42, 48–53].

3.1.2. Desorden en HOPG

Los diferentes tipos de materiales gráfiticos pueden clasificarse a partir de su orden estructural, desde micro-cristalino hasta *glassy carbon*. El cociente sp²/sp³ de la cantidad de tipos de enlaces en la muestra, el agrupamiento de la fase sp², los anillos y cadenas, el desorden de enlaces, son los factores que determinan el grado de orden gráfitico y la forma del espectro Raman. Ferrari y Robertson estudiaron la relación entre el cociente de las intensidades de las bandas D y G,

y la posición de la banda G, en función del orden estructural en muestras de grafito, carbono desordenado, carbono amorfo, y carbono tipo diamante [19]. Ellos propusieron un modelo de tres etapas, que define un camino de amorfización que va desde grafito a carbono amorfo, estudiando los efectos principales en la evolución del espectro Raman, descrito a continuación:

Etapa 1: de grafito a grafito nano-cristalino. El cambio estructural principal va desde un material monocristalino a uno policristalino, virtualmente sin sitios sp^3 . Aparece la banda D y el cociente de intensidades I_D/I_G aumenta. Aparece un segundo pico en 1620 cm^{-1} que se fusiona con el pico G, resultando en un incremento neto de este último de 1581 a 1600 cm^{-1} .

Etapa 2: de grafito nanocristalino a carbono amorfo. El carbono amorfo surge con sitios sp^2 que consisten en anillos de orden seis distorsionados (máximo 20 % de tipo sp^3). El cociente I_D/I_G decrece al incrementarse el desorden, la banda G se vuelve suave y su posición se corre de 1600 a 1510 cm^{-1} . No se observan picos en el rango $2400 - 3100\text{ cm}^{-1}$.

Etapa 3: De carbón amorfo a carbón amorfo tetraédrico. El contenido de sp^3 se incrementa de 20 % a 85 %, mientras que los sitios sp^2 cambian gradualmente de anillos a cadenas. El cociente I_D/I_G es muy pequeño o cero, se observa un corrimiento de la posición de la banda G de 1510 a 1570 cm^{-1} .

Con el objetivo de interpretar los resultados de la caracterización estructural, en este trabajo se utilizó el modelo descrito anteriormente para las muestras de HOPG irradiadas.

En este marco, los alótropos de carbono irradiados con hidrógeno han recibido atención especial como materiales prometedores para el desarrollo de dispositivos de almacenamiento, tal como el grafano, un material nuevo con hibridización sp^3 basado en la modificación del grafeno mediante un proceso de hidrogenación que resulta en terminaciones con enlaces C-H [54–59]. En particular, la caracterización de grafeno hidrogenado mediante espectroscopía Raman en el rango visible, revela el levantamiento de la banda D que es notablemente más “afilada” que la esperada para carbonos nanoestructurados con desorden estructural [16,19,55,59]. La banda D prominente del grafeno hidrogenado se origina en la rotura de simetría de enlaces C-C sp^2 al generarse enlaces C-H tipo sp^3 [55,59]. Además, el grafeno hidrogenado muestra un ligero ensanchamiento y menor intensidad en la banda 2D relativa a la intensidad de la G, y una banda localizada alrededor de 2950 cm^{-1} , asignada a un modo combinado (D+D') [55]. También se ha encontrado que las multicapas de grafeno (grafito ordenado) con la misma densidad de defectos en la capa superior que el grafeno, evidencian un cociente entre las intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) menor, debido a que debajo de la capa superior las subcapas se encuentran intactas con apilamiento mediante enlaces π , y también contribuyen al espectro Raman [55,59]. Por otro lado, vale la pena notar que aun cuando la mayoría de los enlaces en el grafeno hidrogenado tienen hibridización sp^3 , no se espera contribución al espectro Raman, porque la sección eficaz para enlaces C-C sp^3

en el rango del visible es despreciable en este caso [19, 53, 55]. Como la espectroscopía Raman con longitudes de onda visible no permite distinguir la contribución de defectos estructurales y topológicos, de las contribuciones de los enlaces C-H a la banda D, especialmente cuando el contenido de H es menor al 20 %, es necesario el uso de técnicas complementarias para obtener más información sobre el origen de los defectos [53, 58]. En este sentido, el AFM puede ayudar a revelar un incremento en la rugosidad superficial del grafeno/grafito, el cual ha sido correlacionado con el desorden generado por el incremento de la dosis de irradiación con H^+ [58, 60]. Además las mediciones magnéticas también son prometedoras como técnica de caracterización complementaria para HOPG irradiado, debido a que en la actualidad se acepta que cierto tipo de desorden inducido por iones en HOPG puede dar origen a momentos magnéticos descompensados, en una magnitud detectable con un magnetómetro SQUID (del orden de $1 \mu\text{emu}$ o menos [61–63]).

En este capítulo se presentan los resultados de experimentos de irradiación realizados en HOPG. Se incluyen mediciones magnéticas, con el fin de correlacionar el desorden originado en la irradiación con cambios en la remanencia y coercitividad. También se muestran resultados de caracterizaciones topográficas de AFM, luego de las mediciones vibracionales y magnéticas. En el caso de irradiaciones con H^+ , se observa una alta densidad de defectos superficiales, probablemente debido al estallido de las moléculas de H_2 almacenadas en la matriz de HOPG. Este fenómeno ha sido reportado previamente en HOPG hidrogenado producido mediante otras técnicas [58, 64]. La morfología rugosa que se obtiene en las muestras de HOPG irradiado podría utilizarse como plataforma para almacenamiento de hidrógeno, *pinning* de moléculas, y otras aplicaciones en generación de energías limpias utilizando materiales basados en carbono. Este es un tema de interés actual en áreas dedicadas al control de propiedades mediante ingeniería de defectos en materiales basados en carbono.

Tal como se menciona en párrafos anteriores, existen en la actualidad muchos interrogantes aun sobre los efectos de irradiación iónica en grafito, y pocas investigaciones sobre irradiación electrónica. Krashennikov et al. estudiaron cómo los electrones incidentes interactúan con el material grafitico transfiriendo energía vía dispersión electrón-electrón y electrón-núcleo [65]. En el primer caso, es necesario que el electrón alcance los 100 keV para que pueda arrancar un átomo de carbono de la estructura, mientras que la dispersión electrón-electrón puede generar daños debido a reacciones químicas locales. Kotakoski et al. mostraron que irradiaciones de 300 keV en grafeno, produce la expulsión y rotación de ligaduras atómicas, e irradiaciones prolongadas con energías en el rango 80–100 keV producen movimiento de vacancias y di-vacancias [66]. En este capítulo también se estudia el proceso de irradiación de muestras de HOPG con electrones, buscando contribuir al entendimiento del rol de los defectos producidos por la irradiación con estas partículas y comparar cualitativamente con las irradiaciones iónicas, sus efectos en la estructura y el magnetismo del HOPG.

3.2. Materiales y métodos

El grafito utilizado en este capítulo es HOPG de grado ZYB. Para efectuar las caracterizaciones, se cortaron varias piezas de la muestra original, en rectángulos idénticos de $4 \times 6 \text{ mm}^2$ de 2 mm de espesor, con el objetivo de repetir los experimentos al menos tres veces y obtener resultados reproducibles. Se prepararon tres conjuntos de seis muestras para las irradiaciones, cinco de ellas para irradiar con H^+ , otra para irradiar con electrones, dejando una adicional en estado virgen para tomar de referencia. Antes de las caracterizaciones, se lavaron las piezas cuidadosamente con acetona, para eliminar posibles contaminantes introducidos durante el corte y manipulación [61].

Se midieron espectros de PIXE (durante el experimento de irradiación) en las muestras antes y después de las irradiaciones. Esta es una técnica muy útil para la detección de contaminantes, permitiendo dar cuenta de concentraciones en el rango de los ppm. Los espectros se midieron con una corriente baja de protones y una energía de 2 MeV, para minimizar los efectos de la irradiación en la red de grafito. Se emplearon medidas de DRX para corroborar la orientación de los cristales de grafito en las muestras, mediante un difractómetro Philips PW 3830. Los experimentos de irradiación con iones H^+ se realizaron con un acelerador lineal Tandem NEC Pelletron 5SDH de 1,7 MV (perteneciente al grupo de colisiones atómicas del centro atómico Bariloche), a tres energías de incidencia: 0,4 MeV (baja energía, LE), 1 MeV (alta energía, HE) y 3 MeV (HHE), utilizando dos dosis: 10^{14} iones/ cm^2 (dosis baja, LD) y 10^{16} iones/ cm^2 (dosis alta, HD). En la Tabla 3.1 se listan las distintas muestras estudiadas y la nomenclatura empleada, según las condiciones de irradiación.

Muestra	Dosis [part/cm^2]	Energía [MeV]	Rango [μm]
LD-LE	10^{14}	0,4	3
LD-HE	10^{14}	1	12
HD-LE	10^{16}	0,4	3
HD-HE	10^{16}	1	12
HD-HHE	10^{16}	3	75
SE	10^{20}	0,025	6

Tabla 3.1: Parámetros de irradiación y rango calculados para cada muestra. El rango para la muestra irradiada con electrones (SE) se calculó utilizando la ecuación de Kanaya-Okayama [67].

Estas condiciones de irradiación fueron elegidas con el objetivo de asegurar una máxima entrega de energía a los átomos de C de la muestra y optimizar la densidad de defectos en el rango de energía. Una energía mayor a 3 MeV produciría menor cantidad de defectos y demandaría una dosis mucho mayor para observar daños, de esta manera la detección de pequeños momentos

magnéticos mediante SQUID sería más dificultosa para estas energías debido al carácter *bulk* de la técnica. La elección de menor dosis ($L_D = 1 \times 10^{14}$ iones/cm²) asegura una cantidad controlada de iones incidentes en la muestra, reduciendo incertezas debido a variaciones del haz de partículas, además de no producir amorfización en la estructura de grafito, lo que ocurre a dosis mayores [13, 68]. La dosis entregada a cada muestra es proporcional al número de iones incidentes. La duración del proceso de irradiación es automáticamente ajustada a la variación de corriente ($I = Q/t$) para mantener constante la carga total acumulada en la muestra. Una carga de $Q = 50 \mu\text{C}$ asegura una dosis de 10^{16} iones/cm², mientras que $Q = 1 \mu\text{C}$ asegura una dosis de 10^{14} iones/cm². La energía de incidencia se elige de tal forma que se obtiene el rango deseado de penetración iónica en la muestra, calculado previamente mediante simulaciones utilizando el programa SRIM (ver Tabla 3.1) [69]. La sección transversal del flujo de radiación es aproximadamente circular, con un diámetro $\sim 1,5$ mm, y se irradia en tres sectores circulares, centrados en el centro geométrico de cada muestra. El grafito destinado a las irradiaciones electrónicas (SE) fue introducido en la cámara de vacío de la microsonda JEOL JXA 8230 (LAMARX, FaMAF, UNC) y sometido al haz de electrones. El proceso se llevó a cabo a 25 keV, en un área rectangular de $\sim 4 \times 10^4 \mu\text{m}^2$, con una corriente de $1 \mu\text{A}$ durante 8 h y una dosis de $4,5 \times 10^{20}$ part/cm². El rango en este caso se calculó utilizando la ecuación de Kanaya-Okayama (ver Tabla 3.1) [67]. Varios espectros Raman se midieron con un espectrofotómetro Confocal Horiba Jobin-Yvon LabRam HR (INFIQC, CONICET) con longitud de onda de excitación de 514 nm y potencia de $(2,8 \pm 0,2)$ mW. El diámetro del haz láser fue de $1 \mu\text{m}$, y los sitios de medición se eligieron dentro de la zona irradiada para obtener suficiente estadística. Luego de las medidas de Raman, se midió el momento magnético en función del campo aplicado, mediante un SQUID a $T = 4$ K con un equipo Quantum Design con RSO (Laboratorio de Bajas Temperaturas, FCEyN, UBA), para obtener una buena precisión en la determinación de señales del orden de $1 \mu\text{emu}$. El campo magnético fue aplicado paralelo a los planos del grafito para disminuir las contribuciones al fondo de la señal diamagnética [70]. El traslado de las muestras desde la cámara de irradiación hasta el equipo de SQUID se realizó en un recipiente cerrado al vacío para evitar la contaminación y preservar el estado de las mismas. Luego de la caracterización Raman y SQUID, se llevaron adelante medidas de AFM, a temperatura ambiente utilizando un microscopio Di-Innova (CEMETRO, UTN, FRC) en modo tapping. Se emplearon puntas estándares de Si para la obtención de imágenes de topografía de alta resolución, y se utilizó el programa *Gwyddion* 2.36 para su procesamiento y análisis [71].

3.3. Resultados y discusión

3.3.1. PIXE

El espectro de PIXE del grafito virgen (previo a las irradiaciones) (Fig. 3.2) presenta una baja cantidad de cuentas en el rango de energía cercano a las líneas K_{α} y K_{β} del hierro, presentes entre los 6 – 7,5 keV, indicando ausencia de este elemento dentro de los límites de detección de la técnica (sub ppm). Notar que como no se midió con estándares con los cuales comparar, las mediciones apuntan solamente a identificar la importante posible contaminación de hierro en las muestras.

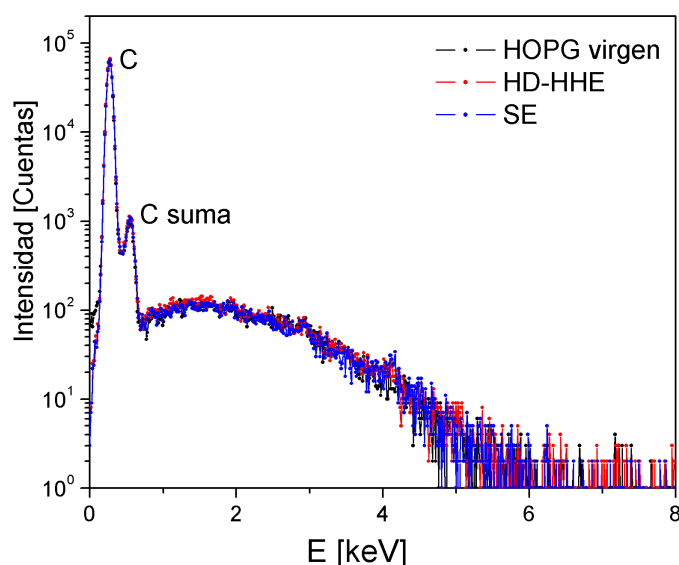


Figura 3.2: Espectro PIXE de las muestras Virgen, HD-HHE, SE.

En vez de éste, se detectó la presencia de aluminio, proveniente no de la muestra, sino de la cámara de irradiación, silicio probablemente del sustrato en el cual se monta la muestra, y trazas de calcio. Como puede observarse en la imagen, la técnica presenta el mismo espectro para el caso de la muestra virgen, la muestra irradiada con protones HD-HHE y la irradiada con electrones SE, indicando que las muestras se mantuvieron limpias durante la manipulación en los procesos de irradiación.

3.3.2. Difracción de rayos X

En la Fig. 3.3 se observa el difractograma de la muestra HOPG virgen, en el que se destacan los picos de la familia de planos del HOPG (002), (004) y (006), verificándose su alto orden estructural. Las posteriores irradiaciones con protones y electrones no afectan apreciablemente la estructura según esta técnica, (debido al carácter bulk de la misma) en acuerdo con las mediciones de espectroscopía de la sección siguiente.

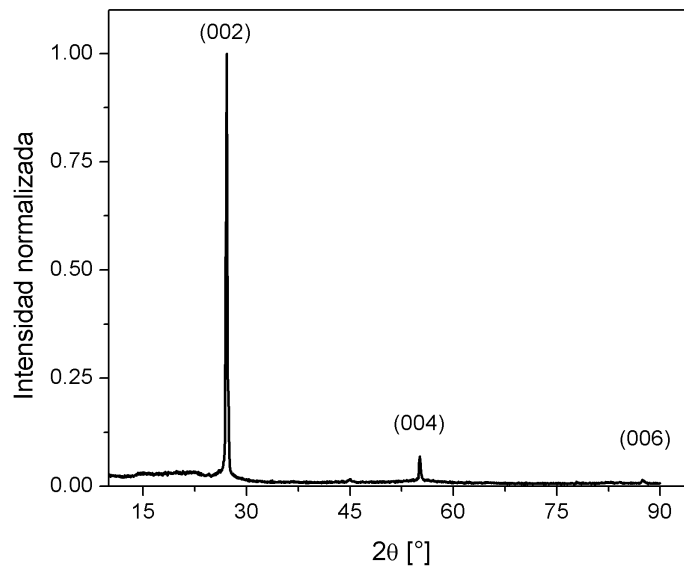


Figura 3.3: Difractograma normalizado al pico más intenso del HOPG virgen.

3.3.3. Caracterización por espectroscopía Raman

El espectro Raman del HOPG virgen es bien conocido, como puede verse en muchos trabajos [16, 18, 72]. El alto orden estructural de este material se refleja en dos picos principales en 1580 cm^{-1} (primer orden o banda G) y en 2690 cm^{-1} (segundo orden o banda 2D). La banda G se origina a partir del modo en el plano degenerado E_{2g} en el centro de la zona de Brillouin (denominado LO), mientras que la banda 2D corresponde al modo transversal armónico en el plano, cercano al punto K del borde de la zona (denominado TO) [16, 18, 72].

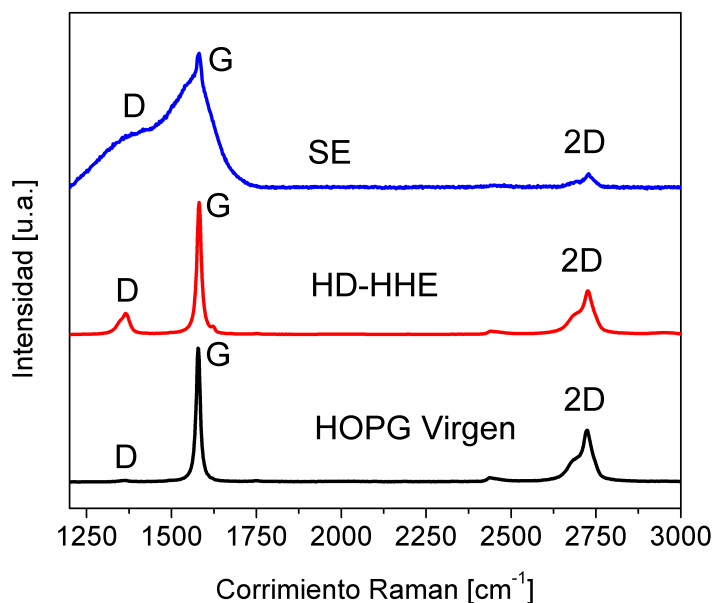


Figura 3.4: Espectro Raman de SE, HD-HHE y HOPG virgen.

La Fig. 3.4 muestra los espectros Raman obtenidos con longitud de onda de 514 nm normalizados a la intensidad de la banda G para enfatizar los cambios en las intensidades relativas entre las bandas G y las relacionadas al desorden D, D' y a las bandas 2D. Se observa que las bandas G y 2D están presentes en todos los espectros, así como la banda D, muy notable en las muestras irradiadas, y una contribución muy pequeña en la muestra virgen. La forma de estas bandas depende de la partícula incidente. En el caso de HD-HHE, el pico D asociado es agudo y bien separado de la adyacente banda G, esta característica del espectro es compartida para el resto de las muestras irradiadas con H^+ . En contraste, la muestra SE presenta un pico D ancho, que está convolucionado con el G.

La Fig. 3.5 presenta la comparación entre todos los espectros, luego de que las muestras de HOPG fueran irradiadas con electrones (SE) e iones H^+ : las dosis baja (LD) y alta (HD) y para las energías de incidencia de 400 keV (LE), 1000 keV (HE) y 3000 keV (HHE).

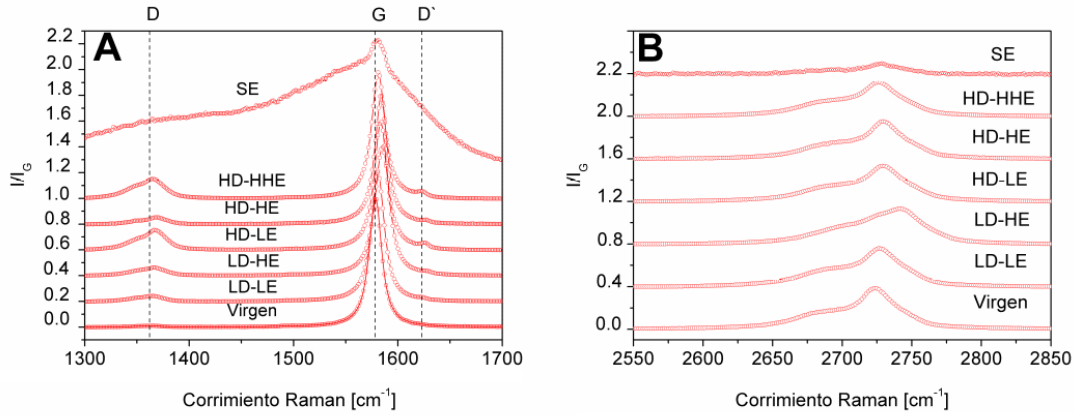


Figura 3.5: Espectros Raman del HOPG irradiado (LD-LE, LD-HE, HD-LE, HD-HE, HD-HHE y SE). El HOPG virgen se muestra para su comparación. (A) Bandas D, G y D' normalizadas al pico G. (B) Banda 2D, normalizada al pico G.

Las bandas D y D' (Fig. 3.5 (A)) se muestran separadamente de la banda 2D, para enfatizar los cambios observados en cada modo. Cada espectro es un promedio de varios medidos en tres grupos de muestras, para aumentar la estadística de los resultados. Puede afirmarse que la irradiación con diferentes partículas en el HOPG produce efectos con características bien diferenciadas. También se observa en la Fig. 3.5 (B) que la intensidad relativa de las bandas 2D es menos intensa en el caso de la muestra SE.

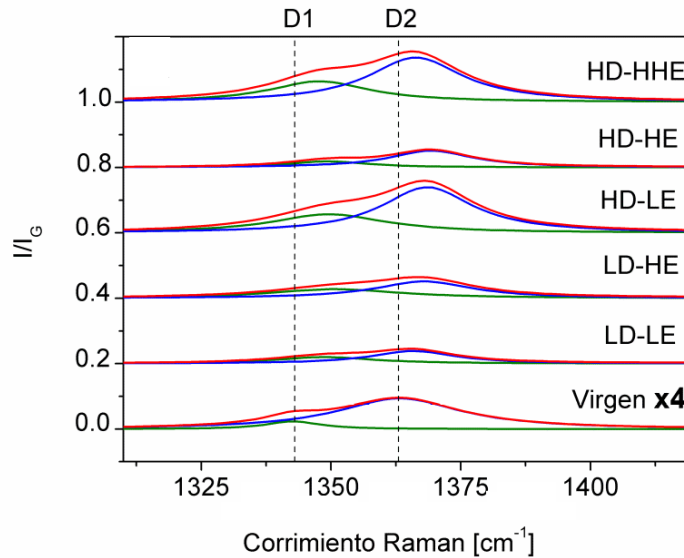


Figura 3.6: Deconvolución de la banda D. Las líneas punteadas verticales se dibujan como guía para el ojo, en las posiciones de los picos correspondientes a la muestra virgen. Notar el cambio de escala para la muestra virgen.

Para comparar cuantitativamente los espectros de las muestras irradiadas, y así comprender mejor las modificaciones inducidas en las bandas D y 2D, las bandas se ajustaron con curvas lorentzianas luego de la sustracción de la línea de base. Los picos D1 y D2 resultantes se muestran en la Fig. 3.6, los picos 2D1 y 2D2 se muestran en la Fig. 3.7. En la Fig. 3.8 se muestran los ajustes correspondientes a la muestra con irradiación electrónica. Los valores obtenidos se listan en la Tabla 3.2.

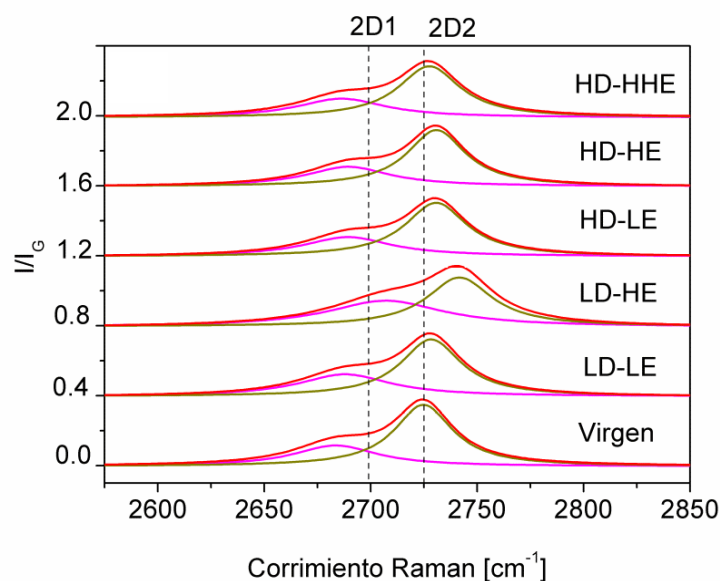


Figura 3.7: Deconvolución de la banda 2D. Las líneas punteadas verticales se dibujan como guía para el ojo, en las posiciones de los picos correspondientes a la muestra virgen.

Muestra	Dosis [part/cm ²]	Energía [MeV]	Posición D1 [cm ⁻¹]	Posición D2 [cm ⁻¹]	I_{D1}/I_G	I_{D2}/I_G	I_{D1}/I_{D2} [%]	Posición D' [cm ⁻¹]	Posición 2D1 [cm ⁻¹]	Posición 2D2 [cm ⁻¹]
Virgen	-	-	1343	1363	0,006	0,024	25	-	2684	2725
LD-LE	10 ¹⁴	0,4	1349	1366	0,020	0,039	51	1623	2688	2728
LD-HE	10 ¹⁴	1	1350	1369	0,028	0,052	54	1628	2707	2742
HD-LE	10 ¹⁶	0,4	1351	1368	0,057	0,140	41	1626	2689	2730
HD-HE	10 ¹⁶	1	1349	1369	0,019	0,052	37	1627	2690	2731
HD-HHE	10 ¹⁶	3	1348	1367	0,064	0,127	38	1623	2686	2727
SE	10 ²⁰	0,025	1374	1513	0,46	0,53	87	--	2687	2729

Tabla 3.2: Parámetros de irradiación y valores promedio de las posiciones e intensidades relativas de las bandas D, D' y 2D, para todas las muestras.

La Fig. 3.5, denota un desorden inicial mínimo en la matriz carbonosa antes de la irradiación (muestra virgen), detectado por la presencia de la banda D con una intensidad muy baja, alrededor de 1367 cm^{-1} . En las muestras irradiadas aparecen diferentes grados de desorden creciente, dependiendo de la combinación de dosis y energía utilizadas en las irradiaciones. Un pico nuevo emerge en las muestras irradiadas con iones a 1630 cm^{-1} (Fig. 3.5). Este corresponde a la banda D', usualmente ausente en estructuras perfectas, pero que se vuelve activo en materiales grafiticos con defectos debido a procesos de dispersión Raman de doble resonancia que se originan en transiciones $\pi - \pi^*$ [16, 18, 19, 73–75]. Este pico es indetectable en el caso de la muestra SE debido al ancho de las bandas D y G [76]. La generación de defectos estructurales inducidos por electrones y por H^+ a dosis y energías diferentes se torna evidente en estos experimentos. Es aceptado que la banda D surge a partir de un proceso de doble resonancia que activa un fonón TO (proceso electrón-hueco “inter-valle” inducido por defectos). Por otro lado, la banda D' se activa por un proceso de doble resonancia similar, activándose un fonón LO (“intra-valle”). Sin embargo, a pesar que la banda D y D' han sido reportadas ampliamente, hasta el momento de la redacción de esta tesis, no ha habido un acuerdo en torno a los mecanismos potenciales que contribuyen a su modificación en intensidad o de forma [16, 18, 19, 72, 74, 75].

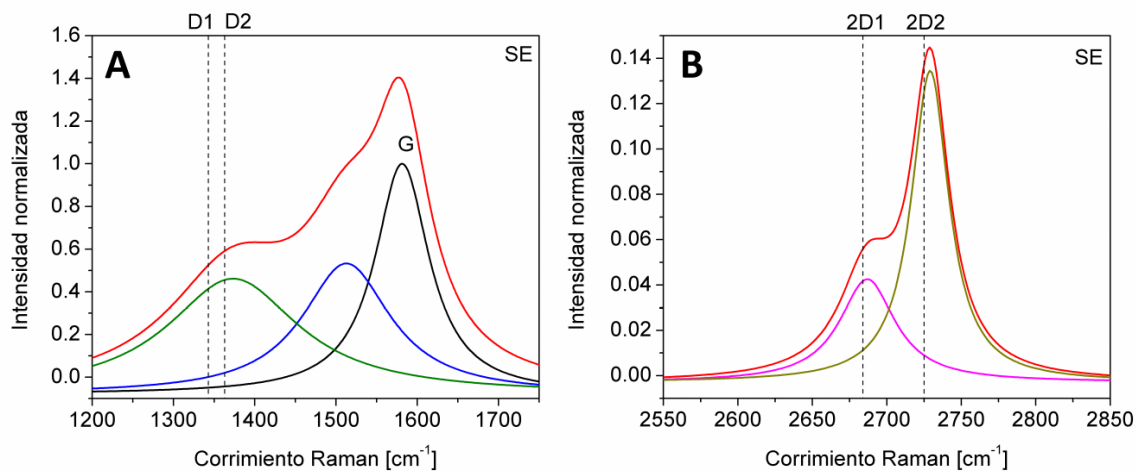


Figura 3.8: Deconvolución de (A) banda D y (B) banda 2D para la muestra SE. Las líneas punteadas verticales se dibujan como guía para el ojo, en las posiciones de los picos correspondientes a la muestra virgen. Notar el cambio de escala en las figuras.

A partir de la deconvolución de la banda D, se verifica que es un doblete (D1 y D2). Las posiciones de D, D', 2D, así como el cociente I_{D1}/I_{D2} se muestran en la Tabla 3.2, para resaltar los cambios de intensidad en las contribuciones de D1 y D2.

El doblete de la banda D se asocia a la ruptura de la simetría espacial en cada capa de grafeno, debido al desorden generado en los bordes *armchair*, defectos puntuales y enlaces C-C sp^2 luego de la formación de enlaces C-H sp^3 [19, 53, 55]. Como se mencionó antes, ambas componentes de

la banda D ya están presentes en el HOPG virgen, aunque con muy baja intensidad. Además, en esta última muestra la intensidad normalizada del pico D2 (I_{D2}/I_G) es 4 veces mayor que la correspondiente al D1 (I_{D1}/I_G) antes de las irradiaciones. De la misma manera, si se analiza este comportamiento para las muestras irradiadas, inspeccionando el cociente I_{D1}/I_{D2} , se nota que la intensidad de la banda D2 se mantiene mayor que la de D1, pero esta vez su incremento varía entre 2 y 3 veces I_{D1}/I_G , al variar la dosis o la energía. De hecho, la componente D2 casi duplica a la D1 (un factor 1,95 para LD-LE y 1,86 para LD-HE), mientras se mantiene la dosis en el valor bajo. Al mantenerse la dosis constante en el mayor valor, se observa que el incremento de la contribución de D2 con respecto a la D1 es más de 2,4 veces mayor (2,43 para HD-LE y 2,74 para HD-HE), mientras que para HD-HHE se obtiene 1,98. Esto podría indicar que la componente D2 es dominada principalmente por la dosis más que por la energía de los iones incidentes. Entonces, un mayor incremento en la intensidad de la componente D2 es esperado cuando la dosis de H^+ se incrementa, a una energía fija. Siguiendo la misma tendencia, manteniendo la energía a un valor constante (bajo o alto), el incremento de la dosis produce diferencias mayores entre las intensidades de D1 y D2 (ver Tabla 3.2). Este efecto sugiere que pueden haberse formado enlaces C-C más cortos, deformados o más tensionados originados luego de la formación de enlaces C-H, contribuyendo fuertemente a la componente D2 [55].

A partir de las Figs. 3.6 y 3.7 se observa también un corrimiento hacia frecuencias mayores en la posición de la banda D, así como también en la posición del armónico 2D, con respecto a las posiciones de éstas en la muestra virgen. También es notable un corrimiento pequeño en la posición de la banda D' (ver Tabla 1) tomando como referencia el pico más bajo en la muestra LD-LE. Estos efectos de corrimiento usualmente se atribuyen a incrementos en la energía de excitación del láser utilizado, aunque esta interpretación no es adecuada para estos resultados, debido a que en nuestras mediciones la energía incidente se mantuvo constante, correspondiendo a la longitud de onda 514 nm, en consecuencia se descartan comportamientos dispersivos. Por lo tanto, puede afirmarse que el desorden estructural se debe principalmente a defectos puntuales y bordes tipo *armchair* generados por la irradiación, aunque esta última contribución puede haber estado presente ya en pequeñas cantidades en la muestra virgen, como se aprecia en la Fig. 3.6 [18–20, 53]. Los bordes tipo *zig-zag* no contribuyen al levantamiento de la banda D [18]. Con respecto a la identificación de enlaces C-H sp^3 originados mediante la hidrogenación entre las capas de HOPG, éstos no pueden distinguirse del desorden estructural, debido a que la sección eficaz para los enlaces C-C sp^3 en la caracterización Raman es despreciable [19, 55, 58]. Además, el comportamiento observado para el cociente I_D/I_G y para la banda G es consistente con el correspondiente a carbono amorfo hidrogenado con bajo contenido de H (menor al 20%), de acuerdo con la clasificación propuesta por Casiraghi y colaboradores [53]. También es notable en la Fig. 3.7, que la banda 2D aparece como un doblete, y que es menos sensible al efecto de la irradiación que las bandas D y D'. Ésta se origina en la separación de los estados electrónicos

π y π^* , debido a las interacciones entre las capas sucesivas del grafito. Para grafeno (una capa), la banda 2D aparece como un singlete, mientras que para dos capas es un cuádruplete. Para un material compuesto por más de 5 capas de grafeno, el espectro Raman es casi el mismo que para el grafito, siendo la banda 2D un doblete [72,75]. A partir de las características de la banda 2D en estas muestras, se puede concluir que (al menos en el rango estudiado) las capas gráficas en las muestras de HOPG se mantienen ordenadas a lo largo del eje cristalográfico hexagonal, incluso luego de las irradiaciones. A partir de los resultados obtenidos, se observa que la irradiación de HOPG con iones H^+ a 400 keV, 1000 keV y 3000 keV, usando diferentes dosis, inducen un corrimiento y un ensanchamiento de las componentes de la banda D con respecto a la muestra virgen. Esta banda es más sensible a los efectos de la irradiación, dependiendo de la combinación de dosis y energía. No se observa una evolución continua desde baja dosis y baja energía a alta dosis y alta energía en los espectros, que permita correlacionar cambios en cada componente de la banda D, con un cierto tipo de defectos o características de desorden, incluyendo cambios en el estado de hibridización a partir de la formación de enlaces C-H. Por lo tanto, se interpretan los resultados como dos comportamientos vibracionales originados en al menos dos tipos diferentes de defectos estructurales, que involucran bordes *armchair*, defectos puntuales y cambios de enlaces C-C sp^2 debido a enlaces C-H.

En la Fig. 3.8 (A) se observan los ajustes en la región de las bandas D y G para la muestra SE. De acuerdo al modelo de tres etapas descrito anteriormente, el estado de la muestra corresponde a la etapa 1 (ver sección 3.1.2). Además se observa que asignando dos componentes D1 y D2 a la banda D se obtiene un ajuste adecuado, en analogía con los espectros de las muestras irradiadas con iones. Este hecho sugiere que los procesos internos inducidos por la introducción de desorden en la estructura del HOPG al irradiar con electrones son similares. Sin embargo, existe una diferencia importante al observar el ancho y el corrimiento de estas componentes con respecto a las mismas en la muestra virgen. Esto podría ser consecuencia de las tensiones generadas por los acortamientos y rotaciones de enlaces en la red sp^2 , consecuencia de las alteraciones en la densidad electrónica del HOPG, inducido por defectos generados a partir de la irradiación electrónica [19]. En la Fig. 3.8 (B) se muestran los ajustes para las bandas 2D. De manera similar que para las muestras irradiadas con iones, no se observan corrimientos sustanciales en estas bandas respecto a las de la muestra virgen. La intensidad relativa de estas bandas con respecto a las de las muestras irradiadas con iones, es notablemente menor. Esto puede deberse a que el daño superficial es mayor que en caso de irradiación con iones (menos capas sanas contribuyen a la señal 2D), los electrones dentro del material poseen un camino libre medio mucho menor al de iones de H^+ , por lo que interactúan con la muestra en muchas más ocasiones antes de perder su energía, en comparación con los iones, produciendo potencialmente mayor densidad de zonas defectuosas.

Numerosos estudios han demostrado que la intensidad relativa I_D/I_G se incrementa con el aumento de desorden, debido a defectos estructurales y topológicos así como a la implantación de hidrógeno en muestras hidrogenadas. Tuinstra et al. introdujeron un método para determinar el tamaño medio de los dominios cristalinos, considerando el cociente de intensidades:

$$I_D/I_G = C(\lambda)/L_a \quad (3.1)$$

donde $C(514\text{ nm}) = 4,4$ nm es el valor de la constante para el valor correspondiente de longitud de onda de excitación del láser, y L_a es el tamaño medio de los dominios cristalinos [16]. También Ferrari propuso que la evolución del espectro Raman puede ajustarse mediante el modelo fenomenológico de tres etapas (mencionado en la introducción, ver sección 3.1.2), de acuerdo con la trayectoria de amorfización para nanocristales grafiticos [19]. Los autores señalan que el cociente I_D/I_G depende del tamaño medio del nanocristal y de la fase del grafito [19]. De acuerdo a este modelo, los distintos factores que influyen en el espectro Raman son: el cociente sp^2/sp^3 de la cantidad de tipos de enlace en la muestra, el *clustering* de fase sp^2 , anillos y cadenas, y desorden de enlaces [16,19,76,77]. Además, Casiraghi et al. investigaron los espectros Raman con múltiples longitudes de onda, de una variedad de grafitos amorfos hidrogenados, y estimaron los valores para sus enlaces, el contenido de hidrógeno y propiedades mecánicas, entre otras [53]. Una conclusión destacable es que mediante espectroscopía Raman ultra violeta es posible la identificación de no solo el desorden estructural y topológico, sino también de los enlaces C-H y C-C sp^3 , una tarea que no es posible mediante espectroscopía Raman visible, debido a la baja probabilidad de ocurrencia de excitación de los enlaces con hibridización sp^3 [53]. Asimismo, Luo y colaboradores estudiaron espectros Raman de grafeno hidrogenado, encontrando hasta cuatro procesos de dispersión Raman resonante que contribuyen a la banda D [20]. Estos procesos se originan a partir de la cobertura de átomos de H, sin embargo no se menciona una correlación entre tipos diferentes de defectos y cada sub-banda. En este sentido, Eckmann et al. identificaron los tipos de defectos generados en muestras de HOPG siendo capaces de relacionar I_D/I_G vs $I_{D'}/I_G$ con diferentes tipos de defectos [78]. Encontraron que $I_D/I_{D'} \sim 13$ se relaciona con sitios sp^3 en grafeno fluorado, $I_D/I_{D'} \sim 7$ se refiere a vacancias en grafeno bombardeado con iones, y $I_D/I_{D'} \sim 3,5$ corresponde a defectos tipo borde en grafito. De acuerdo con este modelo, en esta tesis se estudió el cociente $I_D/I_{D'}$ para los experimentos realizados con irradiación iónica. Los resultados se muestran en la Fig. 3.9.

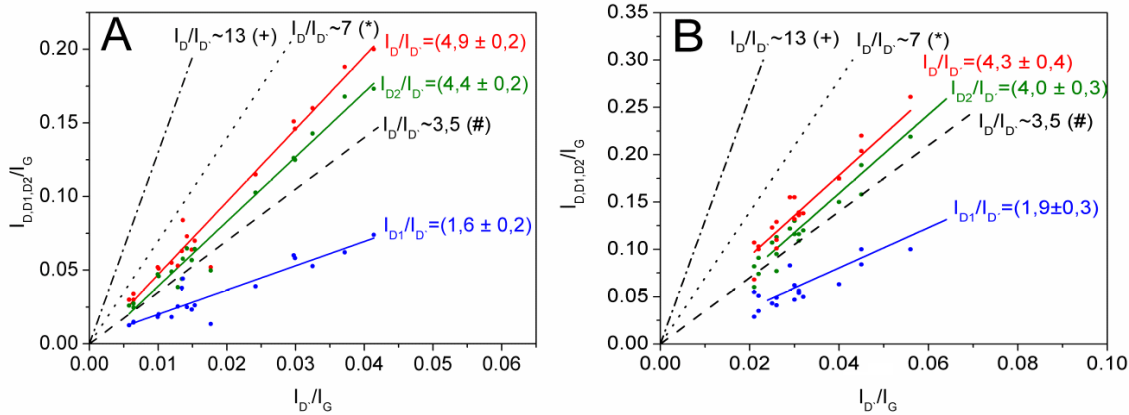


Figura 3.9: Relación lineal para $I_D/I_{D'}$ en las muestras irradiadas. Los puntos y líneas sólidas representan los datos medidos en este trabajo, las líneas discontinuas son tomadas de Eckman et al. [78]. Los símbolos +, * y # corresponden a defectos sp^3 , vacancias y de borde, respectivamente. (A) Rectas obtenidas para las muestras irradiadas con 0, 4 y 1 MeV. (B) Rectas correspondientes a la muestra irradiada con 3 MeV (HD-HHE).

Se ha considerado la contribución total $I_D/I_{D'}$ así como también $I_{D1}/I_{D'}$ y $I_{D2}/I_{D'}$ como contribuciones separadas, encontrándose que cada sub-banda representa un grupo diferente de defectos. Basándose en los resultados para grafeno, puede decirse que D1, con la pendiente más baja ($1,6 \pm 0,2$), se relacionaría con defectos tipo borde en HOPG, mientras que D2 con una pendiente de ($4,4 \pm 0,2$) se asociaría a vacancias, bordes tipo armchair presentes en la muestra virgen y adicionalmente los producidos por la irradiación iónica, y a la contribución de enlaces C-C más cortos y/o doblados, originados al formarse enlaces C-H luego de las irradiaciones [18,51,79]. Se ha reportado que la banda D del grafeno es más sensible a los defectos que la correspondiente al grafito, posiblemente por un efecto de capas, en el que al incrementar el número de ellas se observa un decrecimiento en la intensidad de la banda D [51, 55, 79]. Teniendo esto en mente, puede explicarse por qué se obtienen menores pendientes para $I_D/I_{D'}$ que las obtenidas por Eckmann [78]. Entonces, aplicando el criterio $I_D/I_{D'}$ y comparando los resultados con los de Eckman para grafeno, se encuentra un respaldo adicional a los resultados de esta tesis, para el caso de la dependencia de la componente D2 con la dosis. De hecho, la contribución de enlaces C-C sp^2 , generada a partir de la formación de enlaces C-H, se incrementa al aumentar la dosis de irradiación. Este tipo de defecto contribuiría principalmente a la sub-banda D2, explicando el por qué se observa que esta banda es más sensible a la dosis que a la energía de los iones H^+ . La Fig. 3.9 (B) presenta los mismos comportamientos en la muestra HD-HHE, sugiriendo que se genera el mismo tipo de defectos, por lo que es aplicable el mismo análisis que el de la Fig. 3.9 (A). Los defectos se encuentran más profundamente dentro del material en este caso, debido a que el rango es mayor (ver Tabla 3.1).

Para correlacionar defectos estructurales con el orden ferromagnético en estas muestras, se llevaron a cabo mediciones de magnetización.

3.3.4. Caracterización magnética

Se realizaron mediciones de magnetización para obtener una caracterización más completa de las muestras [80]. Se midieron ciclos de histéresis de la muestra virgen y las irradiadas, a 4 K luego de la caracterización por espectroscopía Raman.

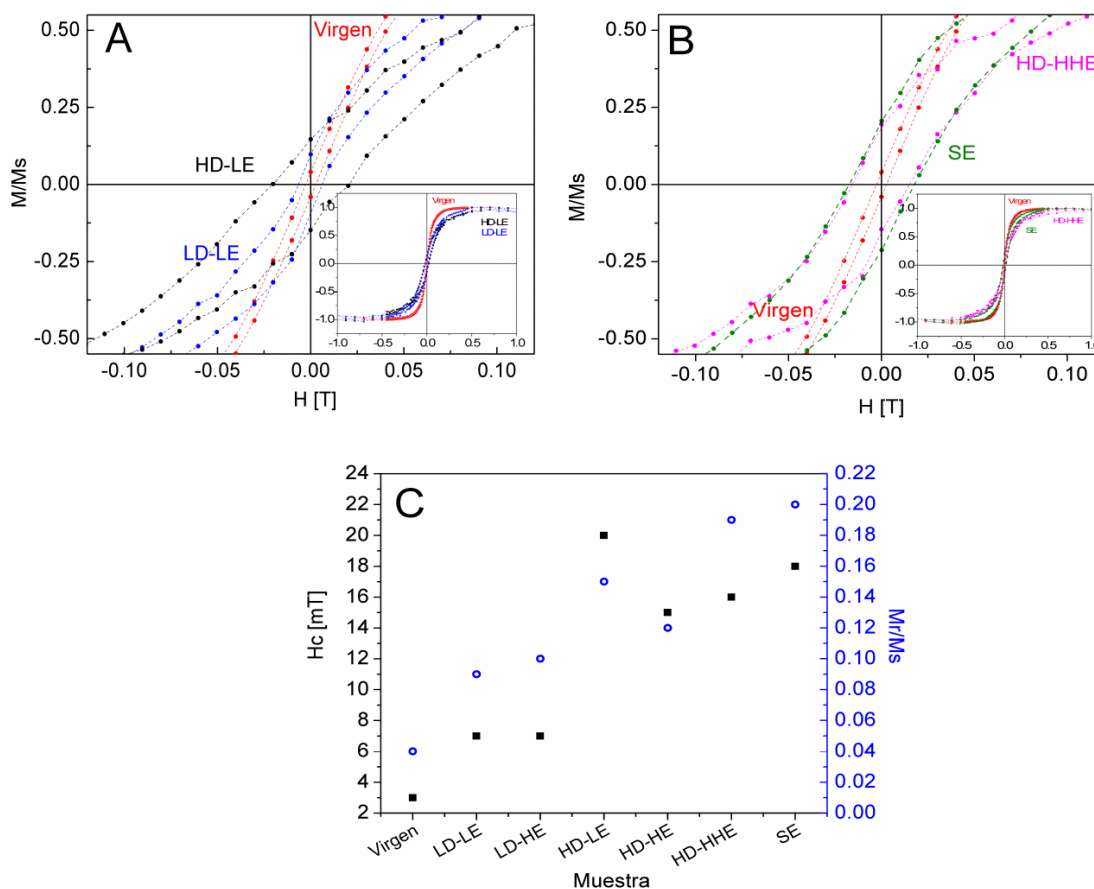


Figura 3.10: Ciclos de histéresis de la muestra virgen y las muestras (A) LD-LE y HD-LE, (B) HD-HHE y SE, en la región de campo nulo, luego de sustraer la contribución diamagnética. El *inset* muestra los ciclos completos, medidos con un campo máximo aplicado de 1 T, perpendicular al eje hexagonal c. (C) Coercitividad (eje izquierdo) y Remanencia normalizada (eje derecho), para todas las muestras estudiadas.

En la Fig. 3.10 (A) se presentan las curvas de magnetización normalizada M/M_s vs H para las muestras irradiadas con una energía de 0,4 MeV (LE), para baja y alta dosis, luego de la sustracción de la pequeña contribución diamagnética inherente al grafito. La Fig. 3.10 (B) presenta

estas mismas curvas para las muestras HD-HHE y SE. En ambos gráficos se incluye el ciclo para el grafito virgen, para su comparación. Aun no habiéndose detectado impurezas magnéticas en la muestra virgen, dentro de los límites de detección de PIXE (Fig. 3.2), es notable una pequeña contribución tipo ferromagnética en este caso. Esto se espera en HOPG de grado ZYB, y ha sido reportado en trabajos anteriores y por el fabricante [61, 81–84].

En la Fig. 3.10 (C) se grafican los parámetros relevantes de las curvas de magnetización en función del campo aplicado, para todas las muestras irradiadas. Es notable el aumento tanto en la remanencia normalizada M_r/M_s como en la coercitividad H_c , luego de la irradiación con H^+ y con electrones, con respecto al grafito virgen. Al irradiar con H^+ puede verse que el incremento en estas magnitudes es aproximadamente proporcional a la dosis, y es mayor en las muestras con dosis alta (HD), consistentemente con una mayor densidad de defectos. Puede observarse que en el caso de la muestra HD-LE, se obtienen valores de coercitividad y de remanencia mayores que para la muestra HD-HE, posiblemente debido a una combinación propicia entre dosis y energía. Para el caso de la muestra HD-HHE, teniendo también alta dosis, se aprecia que existe un aumento en la coercitividad en relación a la muestra HD-HE, manteniéndose aproximadamente constante el campo coercitivo H_c . Para este último par de muestras, se ve que una vez más el parámetro más influyente en el comportamiento magnético es la dosis impartida y no la energía. La Fig. 3.10 (C) muestra este comportamiento, el cual indica que mientras mayor es la dosis (en las muestras irradiadas con H^+), los defectos se encuentran más cerca entre sí, aumentando la interacción entre momentos magnéticos. Estos resultados indican que (al menos en el rango energético estudiado) el parámetro relevante para el control de la respuesta magnética en HOPG es la dosis y no la energía de los iones incidentes. Este resultado está de acuerdo con otros trabajos, en los cuales los autores sugieren que el mecanismo más probable involucrado en el ordenamiento magnético inducido en grafito irradiado con H^+ , está relacionado con los defectos estructurales producidos en el volumen donde los iones son implantados, sin importar la naturaleza química de los mismos [62, 82, 83, 85, 86]. Por otro lado, otros investigadores muestran que el magnetismo inducido por defectos (DIM) no se incrementa simplemente con la dosis, sino que hay una densidad óptima de defectos para una señal máxima de DIM, y que sobrepasada la misma, la señal magnética decrece nuevamente [87]. Para la muestra SE (Fig. 3.10 (B)) se obtiene un campo coercitivo comparable y una remanencia mayor o igual que para las muestras irradiadas con alta dosis de H^+ , los cambios en el comportamiento magnético están relacionados con la probabilidad de obtener un momento magnético finito en las muestras irradiadas, debido a una nueva distribución electrónica alrededor de los defectos generados.

La separación entre defectos correspondiente a una dosis de 10^{16} iones/cm² es del orden de 5 nm [82]. Resultados experimentales publicados muestran que se obtiene comportamiento ferromagnético en grafito irradiado cuando la distancia media entre los defectos producidos es de ~ 2 nm [82]. De acuerdo a estos datos, el aumento observado tanto en la remanencia normalizada

Mr/Ms como en Hc luego de la irradiación, evidencia que se produce una interacción entre momentos magnéticos [62, 81–83, 85].

3.3.5. Caracterización mediante AFM

En la Fig. 3.11 se muestran las imágenes superficiales y los perfiles de altura de las muestras de HOPG antes (Fig. 3.11 (A)) y después de la irradiación de H^+ a 400 keV, para dosis baja (Fig. 3.11 (B)) y alta (Fig. 3.11 (C)). La Fig. 3.11 (D) muestra la superficie y el perfil de altura correspondiente a la muestra SE.

Es evidente la diferencia entre el grafito virgen y el irradiado, siendo notable la distribución de los defectos en ambas muestras irradiadas a 400 keV. Además, se obtiene una altura promedio de 0,4 nm en los perfiles de la muestra virgen, mientras que para las irradiadas se obtienen valores de 2 nm y 5 nm para baja dosis (Fig. 3.11 (B)) y alta dosis (Fig. 3.11 (C)) respectivamente. Comparando los resultados para baja y alta dosis (LD-LE con HD-LE) en las Figs. 3.11 (B) y (C), se nota una diferencia importante entre los defectos superficiales de cada muestra. Por otro lado, las imágenes correspondientes a altas energías (1 MeV y 3 MeV) no evidencian efectos superficiales distinguibles con la muestra virgen que puedan ser relacionados con el proceso de irradiación. Esto es posiblemente debido a que el rango en el cual los defectos son producidos con alta energía de incidencia, es aproximadamente 4 y 25 veces mayor que en el caso de energía más baja, por lo que los defectos se concentran lejos de la superficie. Para el caso de menor energía, resulta un menor camino libre medio de los iones, produciendo una mayor densidad de defectos.

En el caso de la muestra SE, la imagen evidencia una superficie de marcada rugosidad, con una profundidad media de defectos del orden de 1 nm. Estos defectos muestran que los electrones son capaces de producir distorsiones superficiales, que pueden relacionarse con el aumento local de temperatura en el punto de irradiación (tamaño de la sonda $\sim 1\mu\text{m}$) a diferencia de la irradiación protónica cuya área se corresponde con un círculo de 1,5 mm de diámetro. La temperatura local puede calcularse, resultando para los parámetros empleados en este trabajo en un aumento de temperatura de 1500 K (en dirección paralela al eje cristalográfico c , pues la conductividad es anisotrópica), siendo despreciable el aumento de temperatura paralelo a las capas [39]. Es importante notar que la energía de ligadura de los enlaces C-C sp^2 , es del orden de 300 eV, por lo que la energía térmica de los electrones entregada a la muestra equivalente a los 1500 K, del orden de 0,1 eV, está muy lejos de poder arrancar átomos de carbono de la red. Koike et al. reportaron un aumento de separación en las capas del HOPG en la dirección del eje cristalográfico c al irradiar con electrones de 300 keV, además de la fragmentación del cristal, provocando la pérdida del ordenamiento cristalino a escala local, introduciendo tensiones y distorsiones en los enlaces C-C sp^2 , que pueden generar arrugas en los planos gráfiticos [88]. No se puede descartar

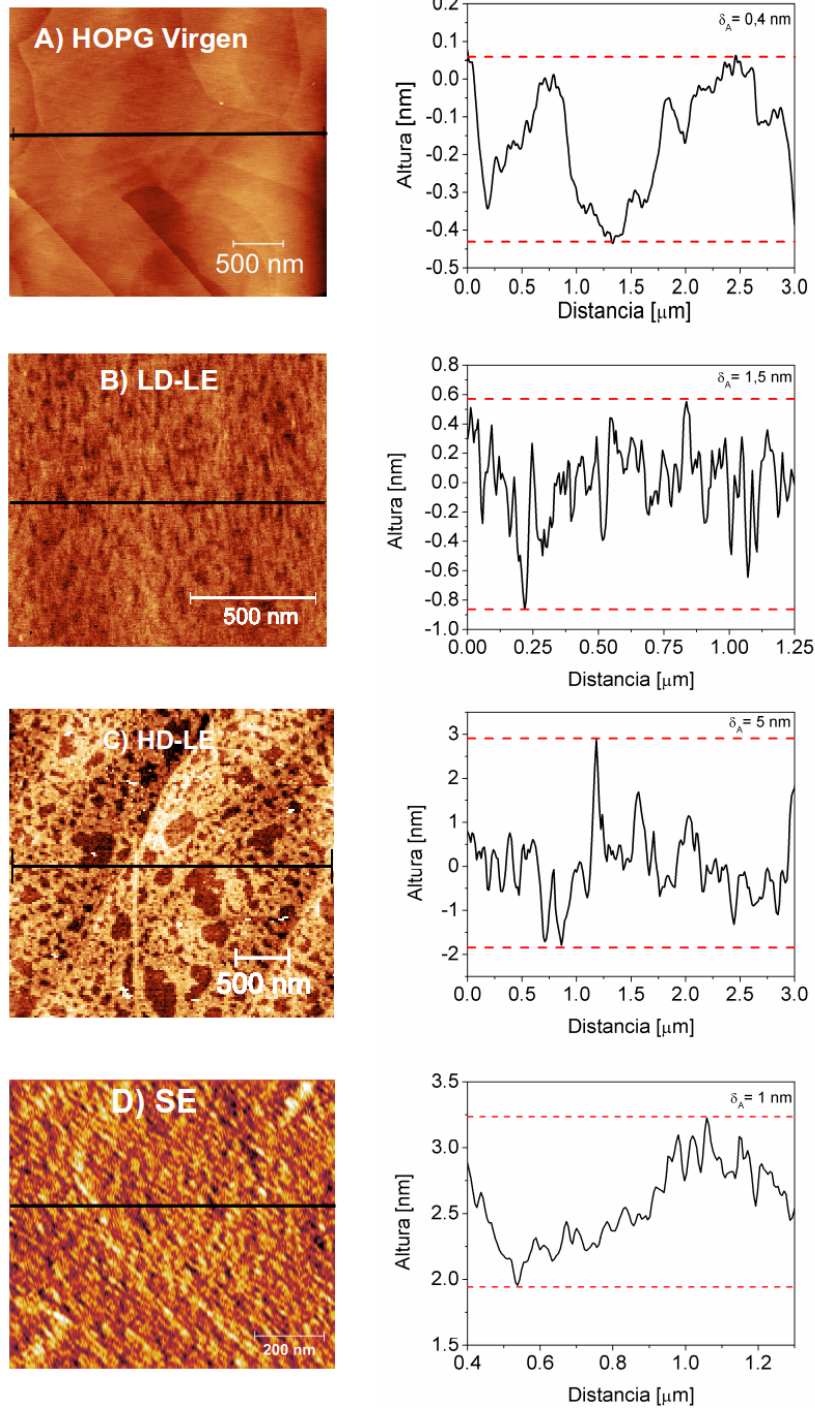


Figura 3.11: Imágenes de AFM y perfiles de altura de HOPG virgen (A), de las muestras irradiadas con baja dosis y energía (LD-LE) (B), de las muestras irradiadas con alta dosis y baja energía (HD-LE) (C), y de la muestra SE (D).

que estos efectos ocurran en la muestra SE.

Los resultados de los análisis estadísticos para determinar el tamaño medio de los defectos en las tres muestras que evidencian defectos superficiales, se muestran en la Fig. 3.12 para LD-LE, HD-LE y SE respectivamente, obteniéndose valores de 30 nm, 130 nm y 21 nm en cada caso.

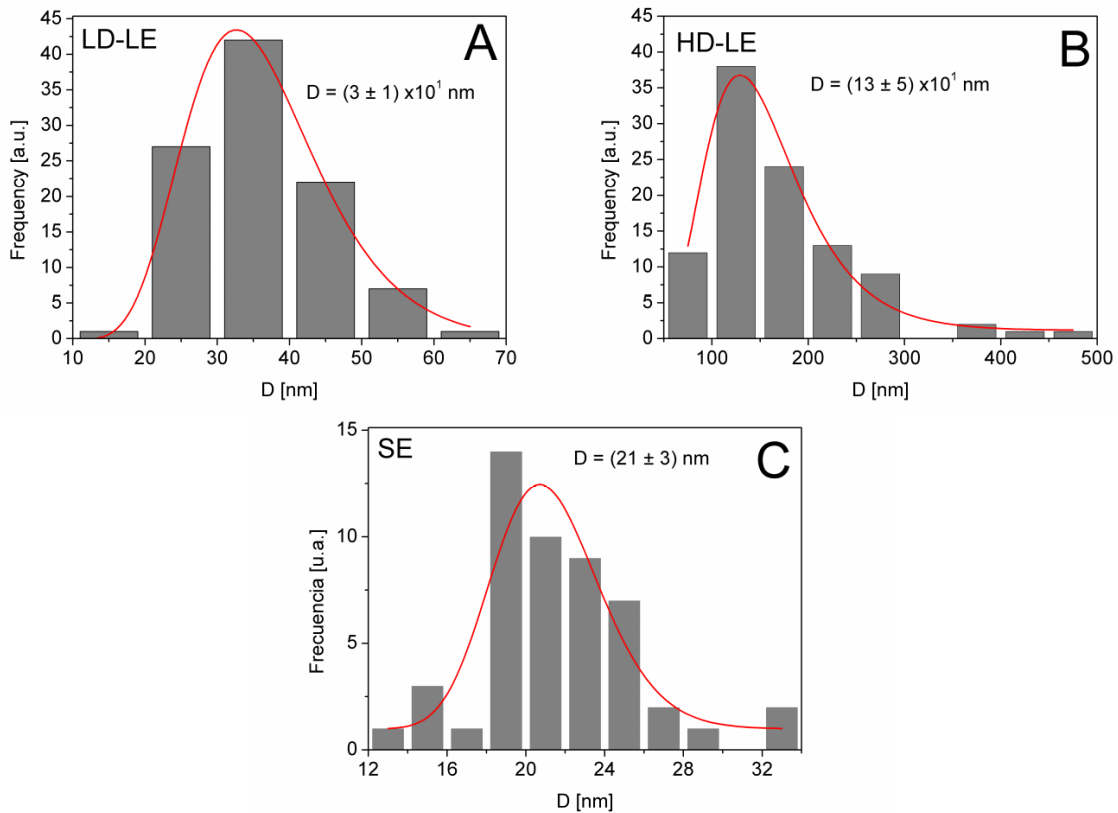


Figura 3.12: Análisis estadístico con datos de AFM de los defectos estructurales en la superficie de las muestras irradiadas LD-LE, HD-LE y SE.

Los defectos observados son ciertamente mucho mayores que los esperados luego de la irradiación iónica. Esto puede deberse a lo explicado en los trabajos de Eren et al. y Waqar et al., donde los autores encuentran que la irradiación con H^+ conlleva a la acumulación de hidrógeno dentro de la matriz de HOPG, en burbujas o ampollas localizadas entre las capas gráficas [58,64]. La topografía defectuosa de la superficie irradiada observada en las Figs. 3.11 (B) y (C) se interpreta como la consecuencia de la ruptura de las ampollas de hidrógeno. Considerando el trabajo de Waqar et al. se llevó a cabo una estimación de la presión interna en estas ampollas (ver sección siguiente), considerando medio elipsoide con un volumen promedio dado por las estadísticas resultantes de las imágenes de AFM [64]. Los resultados son $P_{LD-LE} \sim 2 \times 10^6 \text{ Pa}$ y $P_{HD-LE} \sim 4 \times 10^7 \text{ Pa}$. Teniendo en cuenta que los valores típicos de presiones debido a fuerzas de tensión y compresión en grafito, son del orden de 10^7 Pa se concluye que las presiones estimadas son lo suficientemente

intensas como para ser la causa de la ruptura de las ampollas más superficiales en las muestras HD-LE y LD-LE [64, 89].

3.3.6. Estimación de la presión de las ampollas de las muestras de HOPG irradiado con H^+

Asumimos que el volumen de la ampolla es un semi elipsoide de sección circular, de altura b y radio r : Consideramos las muestras HD-LE y LD-LE.

HD-LE: $b = 5 \text{ nm} = 5 \times 10^{-7} \text{ cm}$; $r = (130/2) \times 10^{-7} \text{ cm}$. (130 nm es el diámetro de la ampolla).

LD-LE: $b = 2 \text{ nm} = 2 \times 10^{-7} \text{ cm}$; $r = (30/2) \times 10^{-7} \text{ cm}$. (30 nm es el diámetro de la ampolla).

El volumen de medio elipsoide es $V = 2/3\pi r^2 b$; obtenemos los valores: $V_{HD-LE} = 4,42 \times 10^{-17} \text{ cm}^3$, $V_{LD-LE} = 1,07 \times 10^{-18} \text{ cm}^3$.

La dosis en cada caso es: $Q_{HD-LE} = 10^{16} \text{ iones/cm}^2$, $Q_{LD-LE} = 2 \times 10^{14} \text{ iones/cm}^2$.

Utilizando los datos de la dosis entregada a las muestras, estimamos el número de moléculas de H_2 retenidas bajo la superficie $S \sim r^2$, $N = QS$, obtenemos

$$N_{HD-LE} = Q_{HD-LE} S_{HD-LE} = (10^{16} \text{ iones/cm}^2) \times (65 \times 10^{-7} \text{ cm})^2 = 422500$$

$$N_{LD-LE} = Q_{LD-LE} S_{LD-LE} = (2 \times 10^{14} \text{ iones/cm}^2) \times (16 \times 10^{-7} \text{ cm})^2 = 512.$$

Si utilizamos la aproximación del gas ideal:

$PV = N_{mol}RT$, siendo ($N_{mol} = N/N_a$) $N_{mol HD-LE} = N_{HD-LE}/N_a = 7,02 \times 10^{-19} \text{ mol}$, $N_{mol LD-LE} = N_{LD-LE}/N_a = 8,50 \times 10^{-22} \text{ mol}$, y $T = 300 \text{ K}$, $R = 8,3 \times 10^6 \text{ Pa cm}^3/(\text{K mol})$

Finalmente obtenemos:

$$P_{HD-LE} \sim 4 \times 10^7 \text{ Pa y}$$

$$P_{LD-LE} \sim 2 \times 10^6 \text{ Pa.}$$

3.4. Conclusiones

Empleamos irradiaciones de iones H^+ con energías de 0,4 MeV, 1 MeV y 3 MeV a dos dosis diferentes, y de electrones, para introducir desorden en muestras de HOPG. El uso de la espectroscopía Raman nos permitió ganar comprensión sobre el conjunto de defectos generado, que contribuyen a los cambios observados en cada una de las componentes de la banda D. Encontramos que en el caso de la irradiación iónica, el efecto en el incremento de I_{D2}/I_G con respecto a I_{D1}/I_G es mayor al incrementar la dosis. Este resultado indica que la banda D, y en particular la componente D2 es dominada fuertemente por la dosis más que por la profundidad de penetración de los H^+ (energía). Este resultado revela que podemos esperar que la componente D2 surja a partir de una gran contribución de defectos, originados en la ruptura de la simetría C-C sp^2 al originarse enlaces C-H sp^3 . En el caso de la irradiación con electrones, observamos que el espectro Raman posee características bien diferenciadas con respecto a las muestras irradiadas con iones. La banda D es notablemente más ancha, pero conserva sus dos componentes. Los resultados están también en buen acuerdo con la esperada señal magnética en respuesta tanto a la irradiación con iones H^+ , como con electrones, aumentando tanto la remanencia como la coercitividad del HOPG virgen. Al irradiar con H^+ puede verse que el incremento en la coercitividad y en la remanencia es aproximadamente proporcional a la dosis, y es mayor en las muestras con dosis alta (HD), consistentemente con una mayor densidad de defectos, lo que aumenta la interacción entre momentos magnéticos. Este resultado está de acuerdo con otros trabajos, en los cuales los autores sugieren que el mecanismo más probable involucrado en el ordenamiento magnético inducido en grafito irradiado con H^+ , está relacionado con los defectos estructurales producidos en el volumen donde los iones son implantados, sin importar la naturaleza química de los mismos, acentuando la importancia de los defectos estructurales. Por otro lado, otros investigadores muestran que el magnetismo inducido por defectos (DIM) no se incrementa simplemente con la dosis, sino que hay una densidad óptima de defectos para una señal máxima de DIM, y que sobrepasada la misma, la señal magnética decrece nuevamente. Esto podría ser el motivo del decrecimiento en estos parámetros entre las muestras HD-LE y HD-HE. Luego de la caracterización por espectroscopía Raman y SQUID, llevamos a cabo mediciones de AFM. Las imágenes provistas revelan una alta densidad de defectos superficiales. En el caso de la muestra SE, se evidencian rugosidades superficiales consecuencia de fragmentaciones de la estructura cristalina, tensiones y distorsiones en la red sp^2 , probablemente producidas por el aumento de temperatura local en el punto de irradiación. En el caso de las muestras irradiadas con iones, estos defectos se deben probablemente a la ruptura de las ampollas conteniendo moléculas de H_2 que se almacenan en la matriz de HOPG. Este último efecto podría utilizarse potencialmente en el área de grabado de patrones, así como contribuir en el desarrollo de materiales carbonosos para almacenamiento de hidrógeno.

Capítulo 4

Nanopartículas de Fe_3O_4 depositadas sobre grafito

4.1. Introducción

En esta sección se estudian sistemas híbridos formados por nanopartículas de magnetita y sustratos de grafito con diferentes tamaños de partícula. Se caracterizan los materiales que conforman los híbridos mediante diversas técnicas que exponen sus características morfológicas, topográficas y magnéticas. A partir de los resultados, se evidencia una relación entre los tamaños de partícula del grafito, los defectos presentes en los mismos, y la cantidad de magnetita depositada, que permite evaluar la aplicabilidad de estos sistemas híbridos como potenciales sensores electroquímicos de H_2O_2 , así como también como ánodos para baterías de iones de Li.

4.2. Síntesis de la magnetita y de los materiales híbridos de Fe_3O_4 sobre grafito

Las nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) fueron sintetizadas mediante un método de coprecipitación asistido mediante ultrasonido [90], en los laboratorios del grupo de Ciencia de Materiales, FaMAF. Se mezcló 1,0 mL de solución FeSO_4 0,20 M con 4,0 mL de FeCl_3 0,10 M. La solución mezclada $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ se sonicó durante 30 min en un baño ultrasónico (*Sonic Bath Testlab TB02*) a una frecuencia de 40 kHz con una potencia de 80 W. Luego, se agregó a la mezcla gota a gota 18 mL de solución de amoníaco 0,70 M, y se sonicó durante otros 30 min. Las nanopartículas (NPs) de magnetita generadas, de color negro, se recolectaron mediante separación magnética y luego se lavaron con agua, hasta alcanzar pH neutro, y luego con acetona. Luego las NPs fueron filtradas y secadas a 80°C en vacío durante 18 h. Cuando se utilizó como soporte el grafito para las NPs, éste se incluyó durante el primer paso de la síntesis, mezclando 0,30 g de grafito con la solución de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Posteriormente el proceso de síntesis continuó como se describió anteriormente.

Las muestras obtenidas de los materiales híbridos se etiquetaron $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cap \text{Gxyz}$, siendo xyz el número correspondiente al tamaño medio (en micrones) de partícula de grafito (ver Tabla 4.1).

Grafitos utilizados para preparar los híbridos	Etiqueta	Tamaño de partícula [μm]
Nanotubos de carbono	CNTs	-
Grafito micrograf	G002	2
Polvo de grafito	G016	16
Grafito expandido molido	G100	100
Grafito expandido	G500	500

Tabla 4.1: Nomenclatura y tamaño medio de partícula de cada tipo de grafito utilizado.

4.2.1. Caracterización de las muestras

Una vez preparadas las muestras de los materiales híbridos Fe₃O₄ / Gxyz, se obtuvieron diagramas de difracción de rayos X (DRX) en un equipo Philips PW1800/10 operado a 40 kV y 30 mA con fuente de radiación de Cu K_α (LAMARX, FaMAF). Se obtuvieron imágenes de SEM con un equipo FE-SEM, *Sigma Zeiss* (LAMARX, FaMAF) aplicando un voltaje de 5 kV, e imágenes de TEM mediante un equipo *Hitachi* HT7700 de alta resolución, con una energía de haz de 100 keV (estas imágenes se utilizaron para calcular el tamaño de las nanopartículas de magnetita). Se realizó un microanálisis mediante un detector de rayos X dispersivo en energías ubicado dentro del SEM. El tamaño medio de las partículas de cada muestra de grafito se determinó estadísticamente midiendo distancias en varias imágenes SEM correspondientes a los grafitos sin magnetita. El espectro Raman fue medido con un espectrofotómetro láser (*Horiba Jobin-Yvon HR Confocal*) (INFIQC, CONICET) con una longitud de onda de excitación de 514 nm.

Las mediciones de las propiedades magnéticas de las muestras se realizaron en un VSM *Lakeshore* 7300 (FaMAF, UNC). Las curvas de histéresis se midieron aplicando campos magnéticos entre ±0,9 T, a temperatura ambiente.

Se realizó un análisis de TGA, utilizando aproximadamente 5 mg de cada muestra, con un equipo TGA Q600 (*TA Instruments*) (FaMAF, UNC) en atmósfera de aire, equilibrando a una temperatura de 100°C, empleando una rampa de calentamiento de 10°C min⁻¹ hasta los 1200°C. El equipo permite determinar diferencias de masa de hasta 0,1 μg.

4.3. Resultados y discusión

4.3.1. Microscopía electrónica

Se realizaron análisis de SEM/EDS para investigar la morfología y composición elemental de los materiales híbridos. La Fig. 4.1 muestra los diferentes tipos de grafitos utilizados como sustrato (así como los histogramas correspondientes), previo a la adición de NPs de magnetita. El tamaño medio de partícula de los grafitos se determinó a partir de varias imágenes de cada muestra, utilizando el software *Gwyddion* (Tabla 4.1) [71].

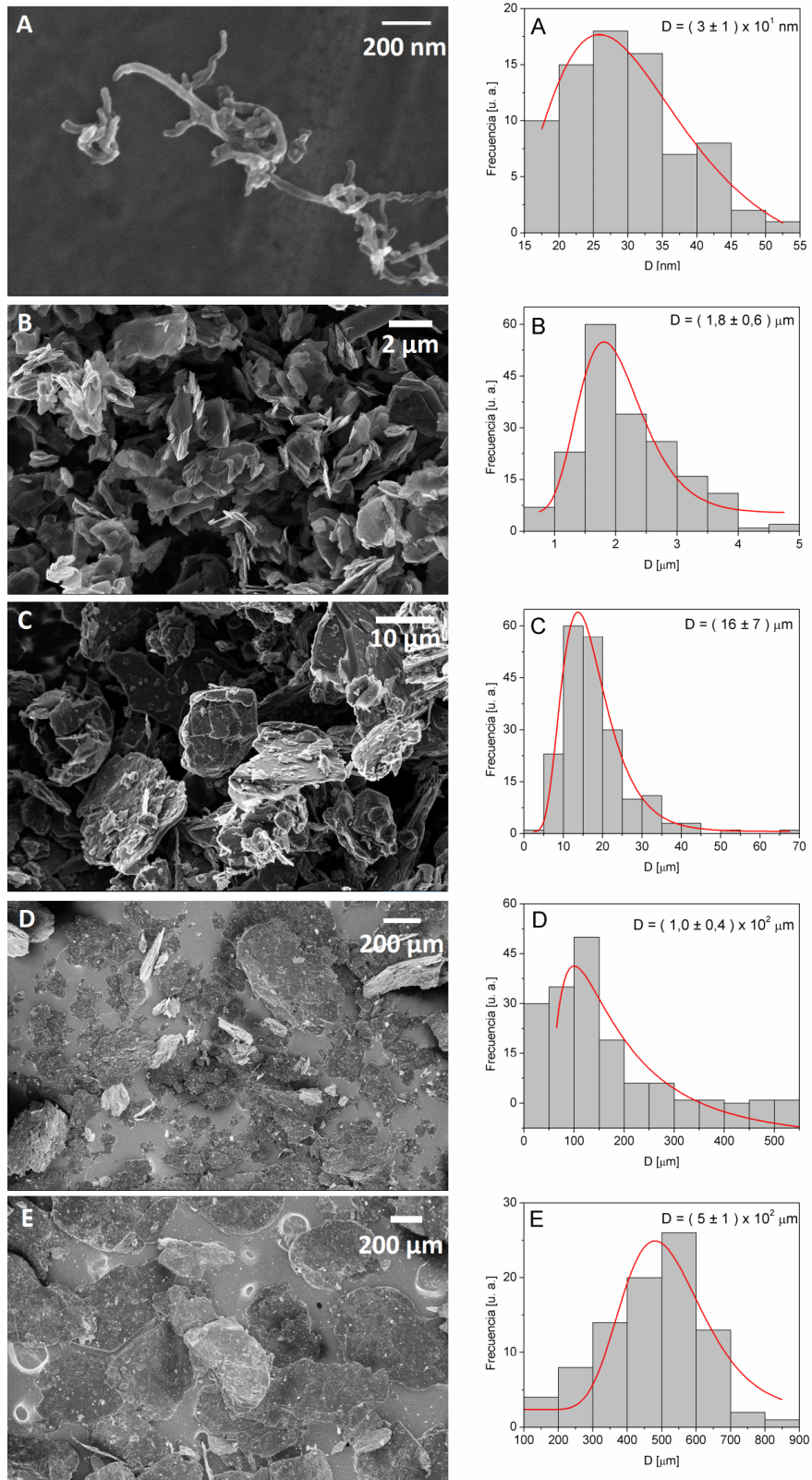


Figura 4.1: Imágenes de SEM e histogramas de tamaño de partículas de CNTs (A), G002 (B), G016 (C), G100 (D), G500 (E).

La Fig. 4.2 muestra las imágenes de SEM obtenidas de las diferentes muestras con las NPs depositadas sobre los sustratos gráficos. Las NPs de magnetita se ven como puntos brillantes, evidenciándose que las muestras de grafito con menor tamaño de partícula presentan un mayor recubrimiento.

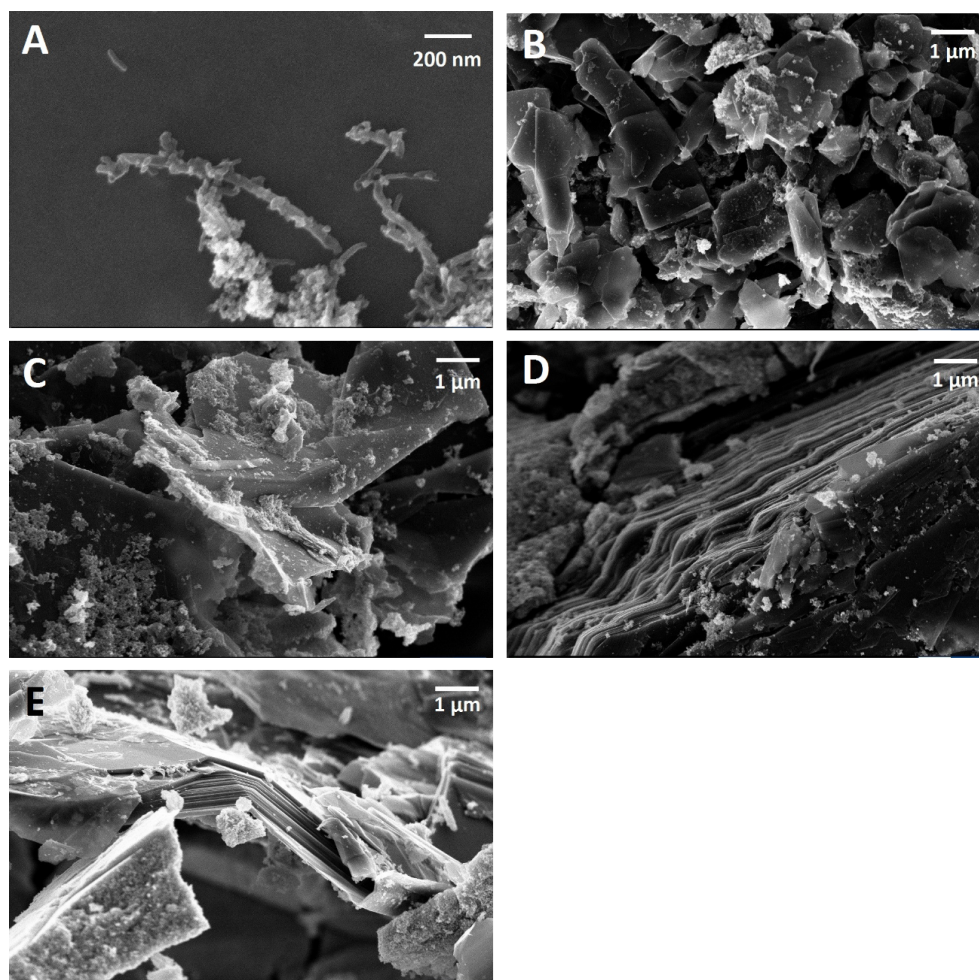


Figura 4.2: Imágenes SEM de Fe_3O_4 \cap CNTs (A), Fe_3O_4 \cap G002 (B), Fe_3O_4 \cap G016 (C), Fe_3O_4 \cap G100 (D), Fe_3O_4 \cap G500 (E). La barra corresponde a 200 nm en (A) y a 1 μm en el resto.

Aun cuando las NPs aparentan estar distribuidas de manera homogénea en la superficie de grafito, los mapas de EDX (ver Fig. 4.3 mostrando uno de ellos representativo) permiten determinar que las NPs están principalmente inmovilizadas en los bordes de las estructuras. Este resultado está en buen acuerdo con informes previos sobre una mayor reactividad localizada en los bordes de los materiales basados en carbono [91].

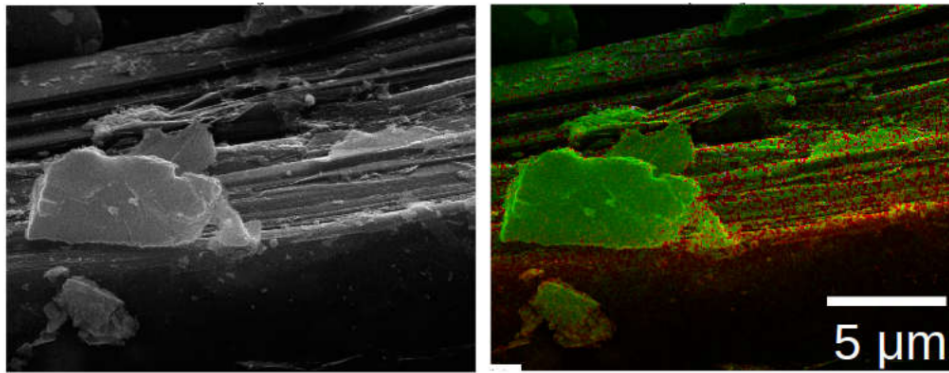


Figura 4.3: Imágenes de electrones secundarios (izquierda), y de mapa de rayos X (derecha), mostrando la distribución de las NPs de magnetita sobre la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cap \text{G500}$. C: verde, Fe: rojo.

Se utilizaron imágenes de TEM de NPs de magnetita (sin el sustrato carbonoso) para determinar el tamaño medio de partícula de (16 ± 5) nm. La Fig. 4.4 muestra una de estas imágenes y el histograma correspondiente. Se observan aglomerados de partículas, así como algunas partículas aisladas, de forma esférica.

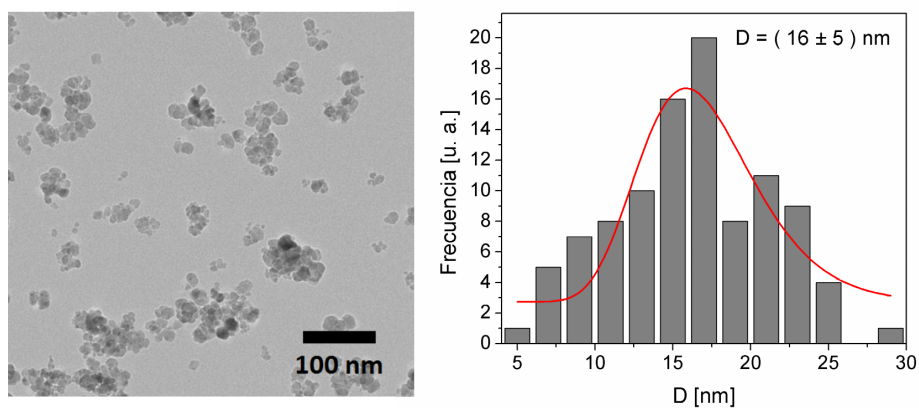


Figura 4.4: Imagen TEM de las NPs de magnetita (izquierda) e histograma de la distribución de tamaños de partícula (derecha).

4.3.2. Difracción de rayos X

Con el fin de confirmar que el óxido de hierro presente en las estructuras carbonosas es magnetita, se obtuvieron difractogramas de rayos X de los materiales híbridos. Los resultados se muestran en la Fig. 4.5.

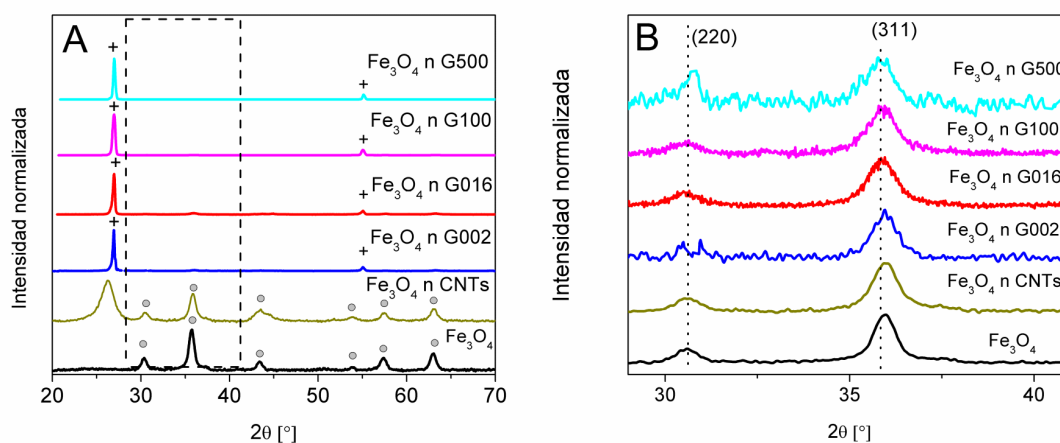


Figura 4.5: (A) Difractogramas de rayos X de las partículas de magnetita y de los híbridos de grafito. Se indexan con (+) las reflexiones (200) y (100) de los picos del grafito, mientras que los correspondientes a la fase espinela de la magnetita se indexan con (•). (B) Región aumentada de la Fig. (A), correspondiente al recuadro marcado con línea a trazos, mostrando los picos característicos de las reflexiones (220) y (311) de la magnetita.

El difractograma de las NPs de magnetita (incluido para su comparación), presenta picos en $2\theta = 30,6^\circ$; $35,9^\circ$; $43,4^\circ$; $53,7^\circ$; $57,4^\circ$ y $63,0^\circ$, correspondientes a los planos cristalinos (220), (311), (400), (422), (511) y (440) de la estructura espinela, marcados con círculos en la Fig. 4.5 (A). Todas las muestras con grafito contienen un pico cerca de los $2\theta = 27,0^\circ$ el cual se asocia a la reflexión (200) del grafito. En el caso de $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cap \text{CNTs}$, se observan dos picos en $2\theta = 26,3^\circ$ y $2\theta = 43,5^\circ$, que están relacionados con las reflexiones de los planos cristalinos (200) y (100) respectivamente, de los CNTs. También se encuentran presentes en los difractogramas de los híbridos, las típicas líneas de la estructura de la magnetita, lo que confirma la inmovilización de la misma en cada sustrato de carbono. El tamaño de cristal de la Fe_3O_4 se estimó mediante la fórmula de Scherrer utilizando la reflexión (311) de la magnetita, resultando un valor de ~ 10 nm, en concordancia con los resultados de TEM. Esto indica que las NPs obtenidas son policristalinas. Esta característica se mantiene al sintetizar los compuestos.

4.3.3. Mediciones magnéticas

Una vez que fueron confirmadas la inmovilización de la magnetita y la naturaleza del óxido presente en las muestras, se midió la magnetización específica (M) en función del campo aplicado (H) (Fig. 4.6 (A)).

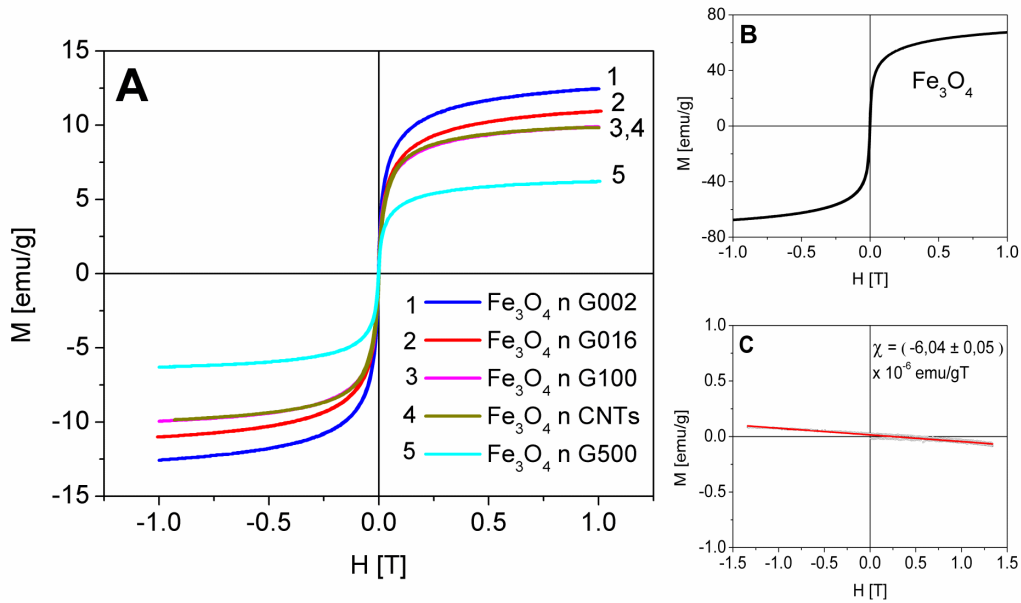


Figura 4.6: Ciclos de histéresis de: (A) los híbridos estudiados, (B) NPs de magnetita, (C) muestra de grafito puro G016.

En todos los casos se observa un comportamiento superparamagnético, caracterizado por una lenta aproximación a la saturación, y una ausencia de coercitividad y remanencia. Este resultado está de acuerdo con el tamaño de partículas obtenido mediante TEM y de acuerdo con el trabajo de Upadhyay et al., quienes afirman que por debajo de los 36 nm, las NPs son de magnetita son monodominio, obteniendo un diámetro crítico de 14 nm por debajo del cual las partículas exhiben superparamagnetismo [92]. La magnetización en función del campo H de las NPs de magnetita (sin grafito) se muestra en la Fig. 4.6 (B). Éstas presentan una magnetización de saturación de 69,2 emu/g, lo que está de acuerdo con valores reportados para esta fase en la literatura [92,93]. Las muestras de grafito puro que sirvieron de matriz para las NPs presentan un comportamiento diamagnético débil, caracterizado por una curva M vs H lineal de pendiente pequeña y negativa ($\chi = (-6,04 \pm 0,05) \times 10^{-6} \text{ emu/gT}$) que puede despreciarse frente a los valores de las curvas de magnetización obtenidas, en todos los casos (ver Fig. 4.6 (C)).

Muestra	Contenido de Fe_3O_4 [%]
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \cap \text{G500}$	$9,1 \pm 0,2$
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \cap \text{G100}$	$14,5 \pm 0,3$
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \cap \text{G016}$	$16,1 \pm 0,3$
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \cap \text{G002}$	$18,5 \pm 0,4$
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \cap \text{CNTs}$	$14,7 \pm 0,4$

Tabla 4.2: Contenido de magnetita en cada híbrido

Basándose en los resultados mencionados, que muestran que el único óxido de hierro presente corresponde a Fe_3O_4 , se calculó la cantidad de magnetita presente en cada híbrido considerando que la máxima magnetización corresponde al 100 % de contenido de este óxido. Los valores calculados para cada muestra se listan en la Tabla 4.2, donde puede apreciarse un aumento de la proporción de masa de magnetita inmovilizada al disminuir el tamaño de partícula de grafito.

4.3.4. Espectroscopía Raman

Las NPs y los materiales híbridos sintetizados también se caracterizaron mediante espectroscopía Raman. La Fig 4.7 (A) muestra los espectros Raman de los materiales híbridos.

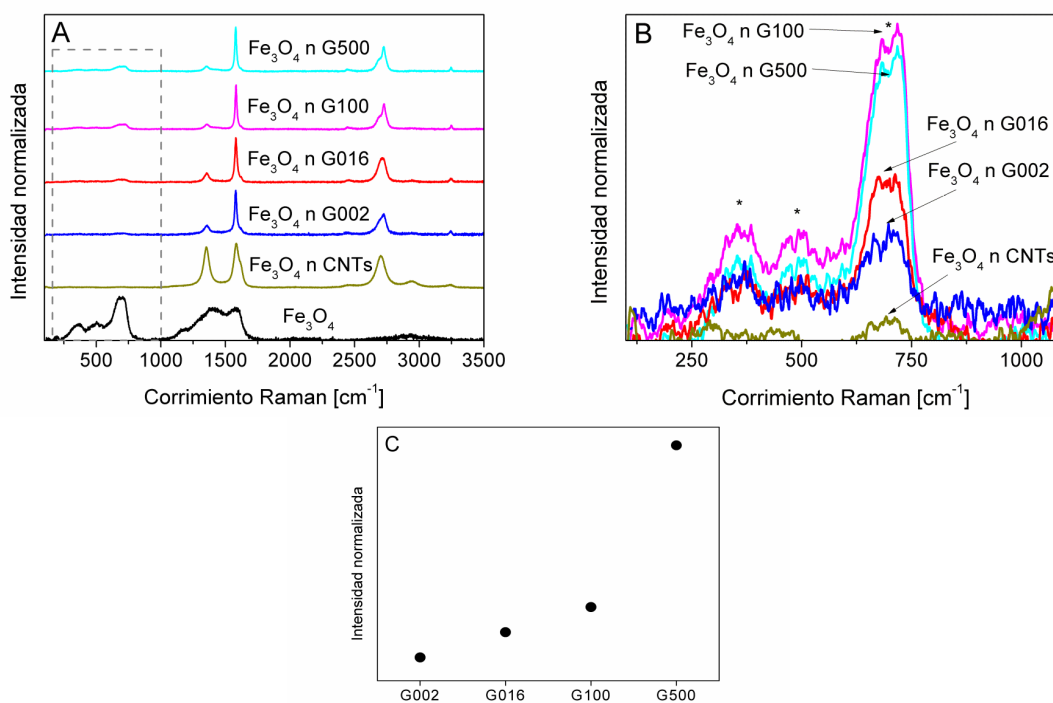


Figura 4.7: (A) Espectro Raman de los materiales híbridos con diferentes sustratos. Se muestra como referencia el espectro de las NPs de magnetita en la base del gráfico. El rectángulo de líneas punteadas marca la región ampliada en la Fig. (B). (B) Bandas características de la magnetita, presentes en cada espectro de los sistemas híbridos. (C) Intensidad relativa del modo A_{1g} para cada muestra.

En la parte inferior del gráfico, el espectro de las NPs de magnetita muestra las bandas principales del espectro de primer orden en 350 cm^{-1} (E_g), 500 cm^{-1} ($T_{2g}(2)$) y 700 cm^{-1} (A_{1g}) [42, 94]. Los modos por encima de los 600 cm^{-1} representan vibraciones de los sitios tetraédricos

de la estructura de espinela, mientras que los modos restantes de frecuencias bajas corresponden a la subred octaédrica. Los híbridos no solamente presentan los picos característicos D y G de los materiales grafiticos, en $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente, sino también los picos de la magnetita, marcados con (*) en la Fig. 4.7 (B). La presencia tanto de las bandas del sustrato (carbono sp^2) como del óxido (Fe_3O_4), confirman una vez mas la formación exitosa de los híbridos.

El ancho notable de las bandas de la magnetita (entre 50 y 100 cm^{-1}) se relaciona con un fuerte entrelazamiento electrón-fonón y con un tamaño pequeño de partículas [94,95]. La banda A_{1g} presenta un hombro aproximadamente a los 700 cm^{-1} , indicando defectos de la red o pérdida de simetría en los sitios tetraédricos [96]. Es notable el hecho de que la intensidad de este pico resulte fuertemente dependiente del sustrato del híbrido. Para intentar comprender este efecto, se analizó para cada muestra la intensidad relativa del pico A_{1g} normalizado a la cantidad de magnetita. El resultado que se muestra en la Fig. (C) revela un decrecimiento en la intensidad del pico al disminuir el tamaño de partícula, independientemente de la cantidad de magnetita. Puede relacionarse el decrecimiento de la intensidad de esta banda con un endurecimiento de la red en los enlaces tetraédricos Fe-O. Este efecto se origina probablemente en una interacción más fuerte entre los átomos de hierro con los átomos de carbono del sustrato, lo que podría indicar un contacto mas íntimo entre las fases [97]. De acuerdo con esta hipótesis, los sustratos más efectivos para la inmovilización de las NPs de magnetita son G002 y G016. Los CNTs no se tienen en cuenta en esta discusión, debido a que en este tipo de nanoestructura, la curvatura juega un rol especial en su reactividad, por lo que la interpretación del espectro Raman se convierte en un problema no trivial.

Los resultados obtenidos mediante espectroscopía Raman fueron estudiados en mayor profundidad, analizando la cantidad de magnetita inmovilizada en los sustratos, en función del número intrínseco de defectos presentes en el grafito original.

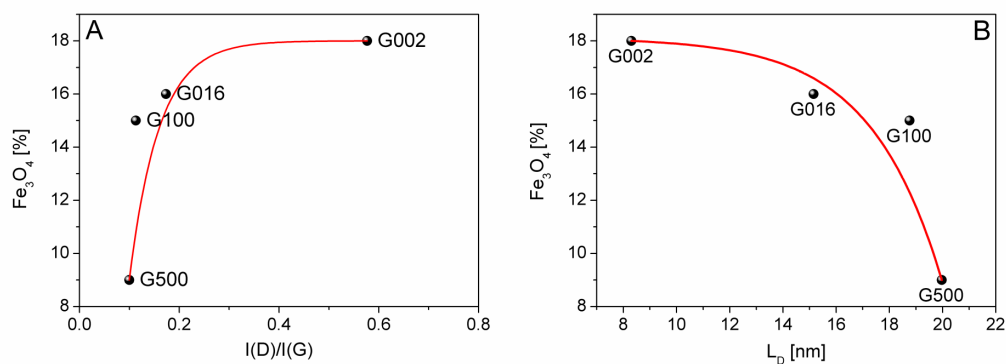


Figura 4.8: Cantidad de magnetita (porcentaje en peso) inmovilizada sobre diferentes grafitos en función de: (A) los cocientes I_D/I_G , (B) la distancia entre defectos L_D del material grafitico antes de su modificación con Fe_3O_4 . Las líneas se dibujan como guía.

Esta cantidad fue inferida a partir del cociente de intensidades entre las bandas D y G (I_D/I_G) del espectro del grafito, antes de ser modificado con las NPs [42]. Como se muestra en la Fig. 4.8 (A), la cantidad de magnetita depositada se incrementa con la densidad de defectos.

Se analizó también el efecto de la distancia entre defectos L_D (estimado utilizando la ecuación 3.1) y su relación con la cantidad de magnetita inmovilizada [14]. La Fig. 4.8 (B) muestra que al disminuir L_D , aumenta el contenido de Fe_3O_4 , indicando que los defectos son el sitio principal para la interacción entre la magnetita y el sustrato de grafito. Los tipos de defectos posibles son: bordes, defectos topológicos, vacancias, impurezas sustitucionales y defectos tipo sp^3 los cuales pueden ser identificados a partir del cociente entre las bandas D y D' [78,98]. En este trabajo, el valor típico de $I_D/I_{D'}$ para cada sustrato carbonoso resulta de 2,5, un valor correspondiente a defectos tipo bordes y/o topológicos en todas las muestras.

4.3.5. Análisis termogravimétrico

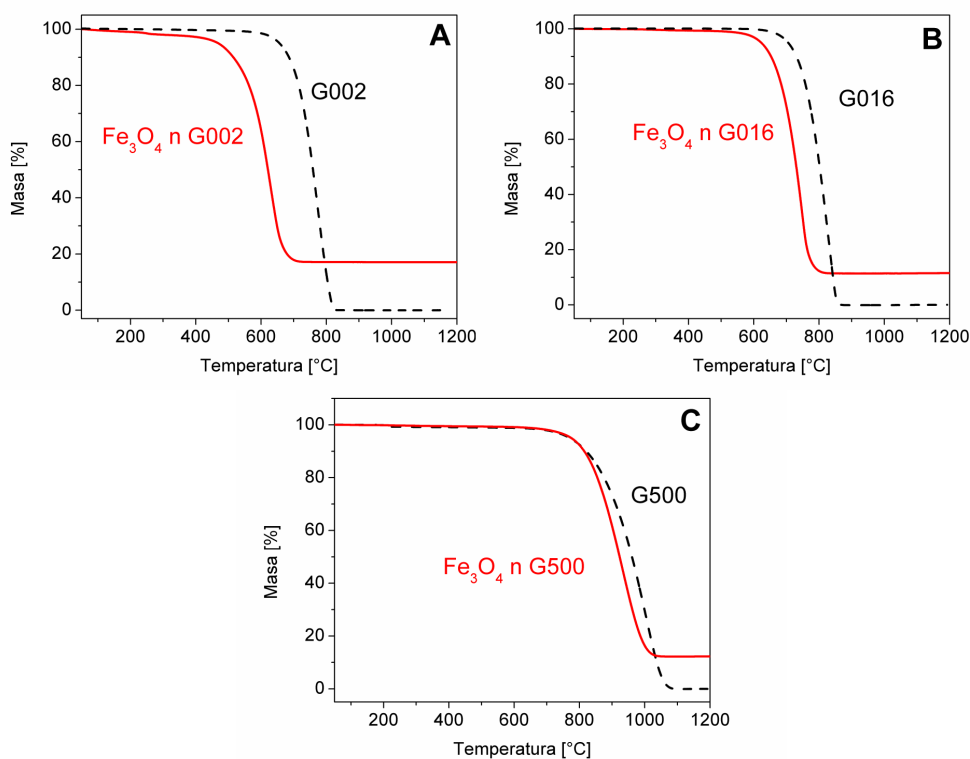


Figura 4.9: Perfiles de masa en función de temperatura de las muestras G002 (A), G016 (B) G500 (C), realizadas en atmósfera de aire a una tasa de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Las líneas discontinuas corresponden a los grafitos puros, mientras que las líneas continuas corresponden a los materiales híbridos.

La Fig. 4.9 muestra las curvas de termogravimetría realizadas en atmósfera de aire, con el objetivo de comparar las dos muestras más eficientes en la inmovilización de magnetita (G002 y G016), con la de mayor tamaño de partícula (G500).

En las muestras de grafito puro, la pérdida de masa se debe a la oxidación del carbono. Al decrecer el tamaño de partícula del material grafitico, la densidad de bordes aumenta, produciendo un decrecimiento en la temperatura de activación (T_0) como puede verse en la Tabla 4.3.

Muestra	T_0 sin Fe_3O_4 [°C]	T_0 con Fe_3O_4 [°C]	ΔT_0 [°C]	$\Delta T_0/m_{\%magne}$ [°C]
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \cap \text{G002}$	700 ± 3	554 ± 3	146 ± 6	$7,7 \pm 0,5$
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \cap \text{G016}$	750 ± 4	674 ± 4	76 ± 8	$4,8 \pm 0,6$
$\text{Fe}_3\text{O}_4 \cap \text{G500}$	874 ± 5	836 ± 5	43 ± 10	4 ± 1

Tabla 4.3: Temperaturas de activación para los grafitos y los materiales híbridos. Los datos se calcularon a partir de los perfiles de TGA de la Fig. 4.9. Los resultados en la última columna se obtuvieron a partir de los porcentajes de magnetita en cada muestra (ver Tabla 4.2).

En las curvas de masa vs T correspondientes a los híbridos, luego de la pérdida de peso del carbono, los perfiles se estabilizan, debido a que la magnetita apenas experimenta una pequeña modificación al aumentar la temperatura, en el rango analizado. Al ser la muestra G002 la que presenta mayor densidad de defectos, contiene la mayor cantidad de magnetita inmovilizada. Es interesante notar que la presencia de las NPs de magnetita, reduce significativamente la temperatura T_0 (Tabla 4.3). El decrecimiento en la temperatura de combustión se debe probablemente a la presencia de las partículas de Fe_3O_4 que actúan como catalizadoras, revelando el contacto íntimo entre las superficies de las NPs y los bordes de grafito. Este efecto ha sido observado anteriormente en otros materiales híbridos modificados con NPs, las cuales actúan como “puntos activos” favoreciendo la calcinación del carbono [30,99]. Este contacto íntimo es más notable en la muestra G002 que presenta una mayor diferencia entre temperaturas de activación con y sin magnetita. Esta diferencia, normalizada con respecto a la cantidad de magnetita presente (última columna de la Tabla 4.3), confirma una vez más la relación íntima entre la cantidad de defectos presentes en el grafito con la cantidad de magnetita asimilado en las muestras.

4.4. Aplicaciones

4.4.1. Sensor electroquímico de peróxido de hidrógeno

Estudiamos estos sistemas híbridos mediante caracterización electroquímica, investigando su aplicabilidad como sensores de peróxido de hidrógeno. La Fig. 4.10 muestra diagramas de voltamperometría cíclica de los híbridos.

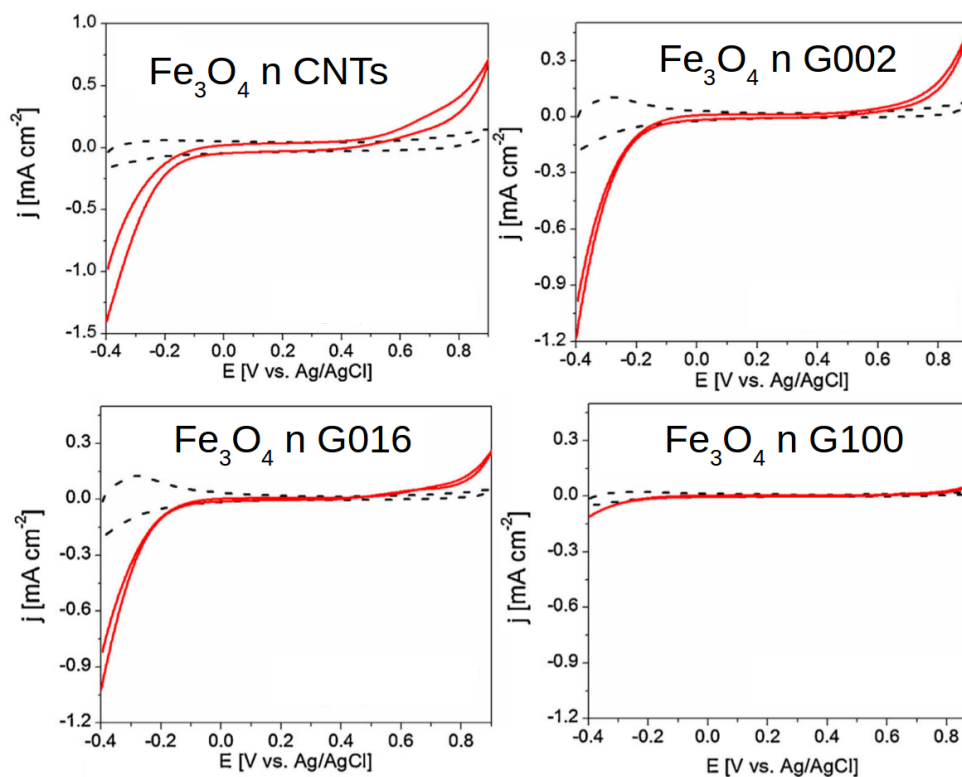


Figura 4.10: Voltamperometría cíclica de los híbridos, en solución de buffer fosfato. Las líneas discontinuas corresponden a la solución sin H_2O_2 , mientras que las líneas rojas sólidas corresponden a la solución con H_2O_2 0,01 M.

Uno de los parámetros relevantes que se obtiene de estos gráficos es el valor del potencial de activación, con el correspondiente aumento en la densidad de corriente. Éste resulta $-0,06$ V para $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cap \text{G002}$, así como para $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cap \text{G016}$, mientras que el valor correspondiente a $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cap \text{G100}$ resulta $-0,25$ V. El valor de este potencial para el control ($\text{Fe}_3\text{O}_4 \cap \text{CNTs}$) resulta de $-0,05$ V, revelando el excelente nivel de respuesta catalítica de los híbridos para la reducción de H_2O_2 . La sinergia entre el óxido metálico y el grafito resulta evidente. Esto puede deberse a que se produce un contacto más íntimo entre las NPs de magnetita y el sustrato, al disminuir el tamaño de partícula, aumentando el número de sitios de anclaje y superficie de bordes, de acuerdo al análisis de los resultados de la espectroscopía Raman.

Proponemos a partir de estas consideraciones, el diseño de un nuevo sensor basado en este material híbrido utilizando nanomagnetita y grafitos con un tamaño de partícula pequeño, como una alternativa de bajo costo, de preparación simple, buen rendimiento analítico y disponibilidad. El trabajo completo puede consultarse en la referencia [100].

4.4.2. Ánodo de batería de iones de Li

Estudiamos los sistemas híbridos como materiales para ánodos de baterías de iones de litio. La Fig. 4.11 muestra los perfiles de litiación de los ánodos fabricados con los grafitos de mayor tamaño de partícula, y con los dos de menor tamaño, a una densidad de corriente de $0,10 \text{ Ag}^{-1}$.

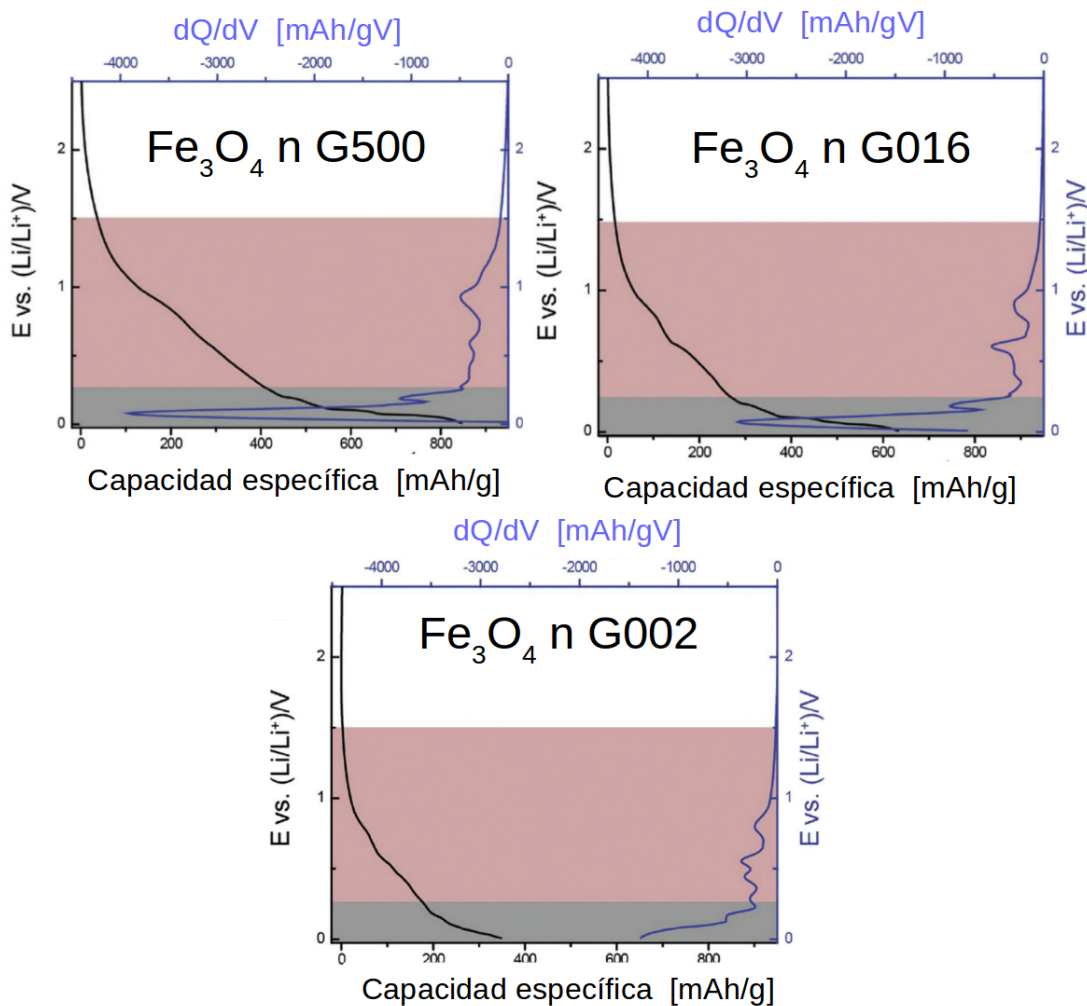


Figura 4.11: Perfil de litiación (líneas negras) y su derivada (dQ/dV , línea azul) de los ánodos. La zona sombreada roja corresponde a la reacción de conversión de la magnetita, y la región sombreada gris a la reacción de intercalación del grafito.

En general, los híbridos exhiben buena eficiencia, en particular $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cap \text{G002}$ es el que presenta mayor capacidad específica (845 mAhg^{-1}), superando ampliamente el valor correspondiente al ánodo de $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cap \text{G500}$ cuyo valor de capacidad específica resulta 348 mAhg^{-1} .

Encontramos que los diferentes tamaños de grafito determinan no solo la cantidad de magnetita inmovilizada, sino también la morfología de las películas resultantes. Estas características modifican el rendimiento electroquímico de los ánodos de magnetita sobre grafito, obteniéndose la mejor respuesta con el grafito de menor tamaño de partícula, conteniendo apenas 16 % de magnetita. Explicamos este comportamiento considerando que la cantidad de magnetita inmovilizada, así como el área efectiva para los procesos electroquímicos se incrementan, al reducir el tamaño de partícula del grafito. Esto favorece la transferencia de carga y genera una interfase de electrolito sólida (SEI) más estable y conductora, como resultado de la sinergia entre los dos materiales. Los materiales híbridos presentan un rendimiento notablemente superior a sus correspondientes mezclas físicas, evidenciando una fuerte interconexión entre las NPs y el grafito.

Todas estas características hacen que este nuevo material sea prometedor para mejorar el rendimiento electroquímico de los ánodos en las baterías de iones de Li. El trabajo completo puede consultarse en la referencia [101].

4.5. Conclusiones

Se sintetizaron materiales híbridos de Fe_3O_4 sobre grafito mediante un método de coprecipitación, produciendo NPs de magnetita dispersadas en diferentes sustratos grafiticos. La cantidad de magnetita inmovilizada se asocia al número y tipo de defectos presentes en los materiales grafiticos originales. El análisis de espectroscopía Raman permite inferir que mientras más cantidad de defectos presenta el sustrato, más cantidad de NPs de magnetita es inmovilizada. De acuerdo con la interpretación de los resultados de esta técnica, puede decirse que el decrecimiento del modo vibracional A_{1g} de la magnetita se relaciona con un endurecimiento de la red en los sitios tetraédricos, debido a una interacción con el sustrato de grafito. Este contacto íntimo entre las NPs y el sustrato grafitico es confirmado también mediante el análisis termogravimétrico, al obtenerse una diferencia de temperaturas de activación relativas al contenido de magnetita mayor en la muestra con menor tamaño de partícula.

Capítulo 5

Compuestos de grafito y nanopartículas de Ni

5.1. Introducción

5.1.1. Blindaje de microondas

El blindaje de interferencia electromagnética (EMI, por sus siglas en inglés) se refiere a la reflexión y/o a la absorción de radiación electromagnética por parte de un material, que actúa como un escudo en contra de la radiación incidente. En particular, la radiación de alta frecuencia, como ondas de radio o microondas, puede interferir con la electrónica de dispositivos como los celulares, las computadoras y los circuitos en general. Por lo tanto, es necesario un blindaje que asegure su correcto funcionamiento, brindando confiabilidad y un rendimiento adecuado.

La eficiencia del blindaje SE_T es generalmente medida en términos de la reducción en magnitud de la potencia incidente al atravesar el blindaje. Matemáticamente la SE_T puede expresarse en escala logartítmica:

$$SE_T = SE_R + SE_A + SE_M = 10 \log_{10} \left(\frac{P_T}{P_I} \right) = 20 \log_{10} \left(\frac{E_T}{E_I} \right) \quad (5.1)$$

donde SE_R y SE_A son las contribuciones al blindaje debido a la reflexión y a la absorción, respectivamente [31, 102]; SE_M se refiere a las reflexiones múltiples que pueden darse dentro del material; P es la potencia, E es el módulo del campo eléctrico, y los subíndices T e I se refieren a estos valores transmitidos e incidentes, respectivamente. La eficiencia del blindaje se expresa en decibeles (dB). Una eficiencia de 10 dB corresponde a una atenuación del 90 % y se considera un

nivel adecuado de blindaje para muchas aplicaciones [32].

Experimentalmente, el blindaje se mide utilizando un analizador de redes. El analizador vectorial de redes (VNA, por sus siglas en inglés) mide magnitudes y fases de varias señales, permitiendo medir cantidades complejas como la permitividad y la permeabilidad. Este equipo permite realizar mediciones electromagnéticas a través de dos procedimientos experimentales diferentes. Una posibilidad es la medición de la pérdida de reflexión R_L , enviando una señal electromagnética a la muestra, que la atraviesa y luego es reflejada por una placa metálica para volver a atravesar la muestra antes de ser detectada por el equipo. De esta manera, se asocia la pérdida de energía de la onda reflejada con la absorción que se produce en la muestra, por lo que no se obtiene información sobre la transmisión. En este experimento, la pérdida de reflexión queda determinada por

$$R_L = 20 \log[|Z_{in} - 1| / |Z_{in} + 1|], \quad (5.2)$$

donde Z_{in} es la impedancia relativa (a la impedancia del aire) de la muestra, que se calcula de la siguiente manera

$$Z_{in} = \sqrt{\mu/\epsilon} \tanh[-i(2\pi fD/c)\sqrt{\mu\epsilon}], \quad (5.3)$$

donde c es la velocidad de la luz, D es el espesor de la muestra, y f es la frecuencia. De esta forma, utilizando los valores experimentales de la permeabilidad μ y permitividad ϵ complejos, es posible estimar las propiedades de atenuación de la muestra (ver Fig. 5.1) [103].

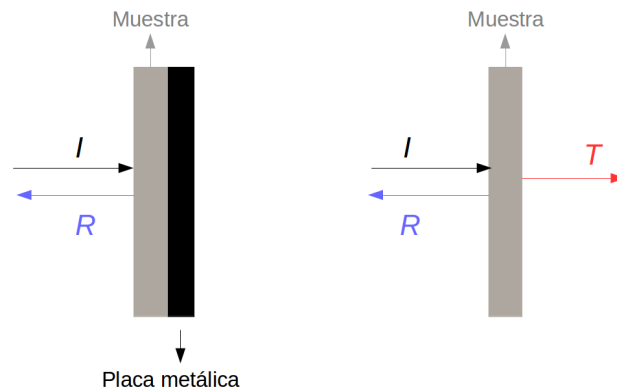


Figura 5.1: Esquema de dos procedimientos experimentales para estudiar propiedades electromagnéticas. A la izquierda se muestra el método de pérdida de reflexión, a la derecha el método de transmisión, utilizado en esta tesis. I , R y T simbolizan la onda incidente, reflejada y transmitida, respectivamente.

En el otro procedimiento de medición de parámetros de atenuación, la radiación electromagnética incidente puede tanto reflejarse como transmitirse. Ésta es la técnica experimental que se llevó a cabo en esta tesis. Las ondas incidentes y transmitidas en un VNA de dos puertos, se pueden representar mediante parámetros de dispersión complejos: S_{11} (o S_{22}) y S_{12} (o S_{21}) que se relacionan con la reflectancia R y transmitancia T de esta manera [104]:

$$T = \left| \frac{E_T}{E_I} \right| = |S_{12}|^2 = |S_{21}|^2 \quad (5.4)$$

$$R = \left| \frac{E_R}{E_I} \right| = |S_{11}|^2 = |S_{22}|^2 \quad (5.5)$$

(se tiene que $S_{nm} = S_{mn}$ puesto que en el caso estudiado la red es recíproca: pasiva, lineal y se analiza un material isótropo) resultando para la absorción

$$A = 1 - R - T . \quad (5.6)$$

Cuando SE_A es mayor que 10 dB, SE_M se vuelve despreciable [105]. Adicionalmente, la intensidad de la onda electromagnética dentro del blindaje, luego de la primera reflexión se basa en la cantidad $1 - R$, que puede utilizarse para normalizar la absorción A para la obtención de la absorción efectiva $A_{ef} = \left(\frac{A}{1 - R} \right)$, de manera que experimentalmente las pérdidas por reflexión y absorción pueden expresarse de la siguiente manera:

$$SE_R = -10 \log_{10} (1 - R) , \quad (5.7)$$

$$SE_A = -10 \log_{10} (1 - A_{ef}) = -10 \log_{10} \left(\frac{T}{1 - R} \right) , \quad (5.8)$$

$$SE_T = SE_R + SE_A , \quad (5.9)$$

entonces, a partir del conocimiento de las señales reflejadas y transmitidas R y T , el VNA permite calcular las pérdidas por reflexión y absorción del blindaje total [31, 102, 106].

El mecanismo principal del blindaje es usualmente la reflexión. Para que ésta tenga lugar, el material del escudo debe poseer cargas libres que interactúen con el campo electromagnético de la onda incidente. Por este motivo, los materiales utilizados suelen ser conductores, sin requerir alta conductividad (una resistividad de $1 \Omega\text{cm}$ es suficiente) [107]. Sin embargo la conductividad eléctrica no es un requisito indispensable, pues ésta requiere que exista un camino de conducción dentro del material, mientras que para que un material cumpla la función de blindaje, este camino no es necesario. Los metales son los materiales más comúnmente utilizados, debido a sus electrones libres. Estos blindajes metálicos, se construyen usualmente en forma de láminas delgadas, fabricadas mediante deposición en vacío [108, 109]. El recubrimiento puede realizarse en

bulk, fibras o partículas [110].

Otro mecanismo importante para el blindaje es la absorción. Para que ésta resulte significativa, el blindaje debe poseer dipolos eléctricos y/o magnéticos que interactúen con los campos de la radiación incidente. Los dipolos eléctricos pueden ser provistos por materiales con alto valor de la constante dieléctrica. Los dipolos magnéticos se pueden encontrar en materiales como la magnetita, u otros que dispongan de valores considerables de permeabilidad magnética, como materiales magnéticos laminares o multicapa [111, 112].

Los metales poseen desventajas para su aplicación en blindaje como la alta densidad, dificultades para su procesamiento, susceptibilidad a la corrosión, altos costos de fabricación, etc, de manera que los materiales compuestos han surgido como una alternativa eficiente para la fabricación de blindajes de microondas. En particular, los materiales basados en carbono (grafito, grafito expandido, *carbon black*, nanotubos de carbono, grafeno, etc.) han sido ampliamente estudiados buscando posibles aplicaciones en el área de blindaje de microondas [31–33, 113–115]. Sin embargo el grafito presenta poca dispersibilidad y alto umbral de percolación, esto significa que se necesita un alto porcentaje de material (o una alta densidad de este material) en el compuesto para lograr valores de conductividad eléctrica que aseguren un blindaje efectivo [102]. Los nanotubos de carbono, por su parte, no son viables para este tipo de aplicaciones en el sentido económico, son difíciles de producir a gran escala y requieren métodos de purificación, tratamientos auxiliares y etapas de funcionalización [116, 117].

Aunque la mayoría de los materiales carbonosos utilizados en el blindaje de radiación electromagnética se eligen por su conductividad eléctrica más que por su comportamiento magnético, la adición de nanopartículas magnéticas es prometedora para aumentar las propiedades de absorción. Algunos autores han reportado propiedades de absorción interesantes en diferentes materiales mixtos de carbono y metal o carbono y óxidos [118–120]. En este sentido, los sistemas híbridos de grafito y nanopartículas metálicas pueden ofrecer una alternativa interesante debido a su fácil síntesis, su bajo costo y propiedades electromagnéticas adecuadas [34–36].

Ciertos tipos de ferritas han resultado efectivas en la absorción en un rango de frecuencias bajas (2–4 GHz), donde resulta particularmente difícil obtener una absorción efectiva [37, 38]. Sin embargo presentan ciertas desventajas como su alta densidad y la necesidad de un alto porcentaje de material de relleno en los compuestos (60 – 90 % en masa).

Teniendo en cuenta los antecedentes mencionados, como parte de esta tesis se prepararon compuestos de grafito y níquel, depositando pequeñas cantidades de nanopartículas de níquel (Ni NPs) sobre láminas de grafito (G) y caracterizando sus propiedades como material para blindaje electromagnético. Se utilizaron pequeñas cantidades de Ni NPs ($\sim 5\%$ en masa) con el objetivo de evitar su aglomeración para que el material sea homogéneo y la distribución sea uniforme. Se

realizaron mediciones de blindaje de microondas en el rango de frecuencias 0,1 a 3,0 GHz, para estudiar el comportamiento del compuesto en una región de frecuencias en la que aún es un desafío obtener una buena absorción de radiación de microondas, en particular utilizando espesores de muestras delgados y bajo porcentaje en masa de material de relleno.

5.2. Materiales y métodos

5.2.1. Síntesis y preparación de las muestras

Las nanopartículas de níquel fueron sintetizadas a partir de la sal de níquel en medio ácido [34, 35, 121], en los laboratorios del grupo de Ciencia de Materiales, FaMAF, UNC. Para ello, se preparó una solución de NiCl_2 1 M en HCl, dejando la agitación por 20 min para asegurar una total disolución de la sal. Posteriormente, 50 mL de una solución acuosa de NaBH_4 1 M fue agregada gota a gota, manteniendo la agitación. A medida que se agrega el reductor, se observa la formación de un precipitado negro acompañado de la producción de burbujas, debido a la formación de H_2 . Una vez completada la adición de NaBH_4 (aproximadamente luego de 20 min) el sólido obtenido fue filtrado y secado en vacío a 50°C por 1 h.

Se prepararon compuestos de láminas de grafito (> 300 mesh) con Ni NPs inmovilizadas en sus superficies (etiquetados como “G//Ni”) utilizando un método similar que para las Ni NPs, agregando 0,3 g de láminas de grafito. Luego del precipitado de las Ni NPs el producto se lavó cuidadosamente, y el polvo resultante se secó en vacío a 50°C por 18 h. Cierta cantidad de muestra G//Ni se calcinó en vacío a 500°C durante 1 h y luego se dejó enfriar en vacío a temperatura ambiente. Este material se denominó G//Ni-TT.

Con el fin de comparar las propiedades del compuesto sintetizado químicamente con una mezcla física de grafito y Ni NPs, se preparó una muestra que contiene la misma proporción de grafito//Ni NPs, utilizando un mortero de ágata, moliendo por varios minutos. Esta muestra se denominó G+Ni.

En la Tabla 5.1 se nombran las diferentes muestras utilizadas en el estudio desarrollado en este capítulo.

Muestra	Etiqueta
Láminas de grafito	G
Ni NPs inmovilizadas sobre láminas de grafito	G//Ni
Ni NPs inmovilizadas sobre láminas de grafito tratada térmicamente	G//Ni-TT
Ni NPs mezcladas físicamente con las láminas de grafito	G+Ni

Tabla 5.1: Nomenclatura de las muestras estudiadas.

5.2.2. Caracterización de las muestras

Se obtuvieron difractogramas de rayos X en un difractómetro Philips PW1800/10 con un voltaje de 40 KV y una corriente de 30 mA utilizando una fuente de radiación Cu-K α . Se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica con un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo FE-SEM Sigma Zeiss, aplicando un voltaje de trabajo de 5 kV. Las imágenes de microscopía de transmisión se obtuvieron con un TEM Hitachi HT7700 de alta resolución, operando a 100 kV. El tamaño medio de partícula en cada muestra, fue determinado estadísticamente midiendo varias distancias en las imágenes de SEM y TEM.

Se midieron espectros Raman con un espectrómetro Confocal Horiba Jobin-Yvon LabRam HR, utilizando una longitud de onda de 514 nm. Se utilizó un magnetómetro de muestra vibrante VSM *Lake Shore* 7300, para estudiar las propiedades magnéticas de las muestras. Los ciclos de histéresis magnética se midieron con campos entre $\pm 1,3$ T, a temperatura ambiente.

Para las mediciones de blindaje electromagnético (SE), se mezclaron los polvos sintetizados con resina epoxy ($\sim 30\%$) y endurecedor ($\sim 20\%$) en una fracción de peso de aproximadamente el 50%. Cada mezcla fue colocada en moldes de silicona en forma de anillo y puestas a secar a temperatura ambiente por 48 h. Las dimensiones de los anillos se determinan a partir de las características del portamuestra del equipo, resultando en un diámetro interno de 5,5 mm, un diámetro externo de 12,5 mm y un espesor de 3,5 mm. Esta preparación se realizó en los laboratorios de DiQuiMMAI, FIUBA.

Las mediciones de blindaje electromagnético se llevaron a cabo mediante un sistema de guías de onda en un rango de frecuencias entre 0,1 y 3,0 GHz. Luego de la calibración electrónica del equipo VNA (mediante módulos Ecal), los adaptadores de la guía de ondas se conectaron al portamuestras cilíndrico con el anillo de muestra en su interior y se midieron los parámetros S

para cada compuesto. El equipo VNA pertenece a la FIUBA.

5.3. Resultados y discusión

5.3.1. Difracción de rayos X

La Fig. 5.2 presenta los difractogramas de las muestras, normalizadas al pico (111) del Ni en $44,5^\circ$. En el difractograma superior se indexan los planos de reflexión del grafito y del níquel. Los picos característicos del grafito, correspondientes a los planos (002), (004) y (110) aparecen en las mismas posiciones en todas las muestras. Las Ni NPs poseen estructura fcc, según el archivo PDF 96-210-2273. No se observan óxidos u otras impurezas en esta muestra, dentro de los límites de detección de esta técnica. Los picos en $2\theta = 44,35^\circ$; $51,67^\circ$ y $76,10^\circ$ corresponden a las familias de planos de Ni (111), (002) y (022) respectivamente.

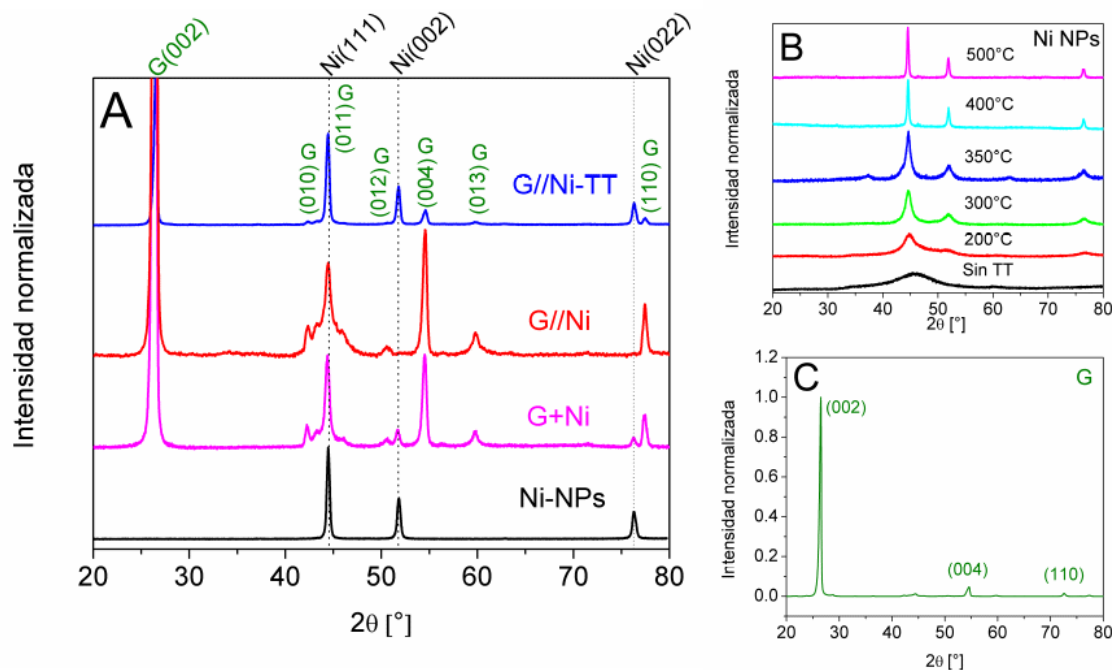


Figura 5.2: (A) Difractogramas de todas las muestras. Los picos de reflexión correspondientes al grafito se indexan con G(hkl) en el diagrama superior. El difractograma inferior corresponde a las Ni NPs. Las líneas de puntos se muestran como referencia en las posiciones correspondientes a los planos de reflexión del Ni (111), (002) y (022). (B) Difractogramas de las Ni-NPs para diferentes tratamientos térmicos. (C) Difractograma del grafito previo a la modificación con Ni-NPs.

En la muestra G//Ni sólo se observa el pico (111) que es el más intenso, mientras que luego del tratamiento térmico, aparecen nuevas reflexiones como resultado del aumento de cristalinidad de las Ni NPs (en la muestra G//Ni-TT); en este último difractograma, los picos del grafito y de

las nanopartículas de Ni se distinguen claramente.

Vale la pena mencionar que para obtener Ni NPs cristalinas, es necesario un tratamiento térmico adecuado. Con el objetivo de determinarlo se realizaron pruebas a distintas temperaturas, durante una hora en vacío. La Fig. 5.2 (B) muestra los difractogramas de las nanopartículas tratadas a distintas temperaturas, donde se ve que ya a los 400°C se alcanza una buena cristalinidad, siendo ésta óptima a los 500°C. Los resultados están de acuerdo con los reportados en bibliografía [122]. Por otro lado, cuando la síntesis se lleva a cabo sobre las láminas de grafito (como en la muestra G//Ni), el material así preparado contiene Ni NPs con cristalinidad relativamente buena, como lo demuestra el pico de difracción principal (111) que aparece en el difractograma correspondiente de la Fig. 5.2 (A). Una explicación posible para este resultado es que la superficie del grafito favorece el crecimiento cristalino, al brindar sitios de nucleación apropiados. El difractograma de las láminas de grafito se muestra en la Fig. 5.2 (C). Los picos correspondientes a los planos (002) (004) y (110) tienen el mismo ancho que los correspondientes a las muestras con níquel, por lo que puede deducirse que el espaciamiento interplanar se mantiene al incorporar el Ni al grafito.

5.3.2. Microscopía electrónica

La Fig. 5.3 (A) es una imagen SEM de las láminas de grafito con su correspondiente histograma de tamaños. Se observan estructuras laminares, características de este material, con un tamaño medio de partícula de $(12 \pm 5) \mu\text{m}$. En las Fig. 5.3 (A), (C) y (D) se muestran las imágenes TEM y sus histogramas correspondientes de las muestras Ni NPs, G//Ni y G//Ni-TT, respectivamente. Puede observarse que el método de síntesis produce partículas de Ni aproximadamente esféricas con un tamaño medio de $(24 \pm 8) \text{ nm}$, luego de un tratamiento térmico a 500°. El tamaño de cristal calculado mediante la fórmula de Scherrer (utilizando el pico (111), ver Fig. 5.2) resulta $\sim 26 \text{ nm}$, indicando que las mismas son monocristalinas. En la muestra G//Ni, las NPs están ampliamente distribuidas en la superficie de las láminas de grafito, con un tamaño medio de partícula de $(18 \pm 4) \text{ nm}$. La imagen de la muestra G//Ni-TT indica que el tamaño de partícula se mantiene similar al que tenían antes del tratamiento térmico $(17 \pm 4) \text{ nm}$, confirmando que la temperatura seleccionada es suficiente para incrementar la cristalinidad sin producir crecimiento de grano. El tamaño de partícula de las Ni NPs en ausencia de grafito resulta mayor debido a un efecto de crecimiento promovido por el tratamiento térmico, mientras que el confinamiento sobre las láminas de grafito y la distribución de las partículas separadas entre sí previene este fenómeno en presencia de grafito.

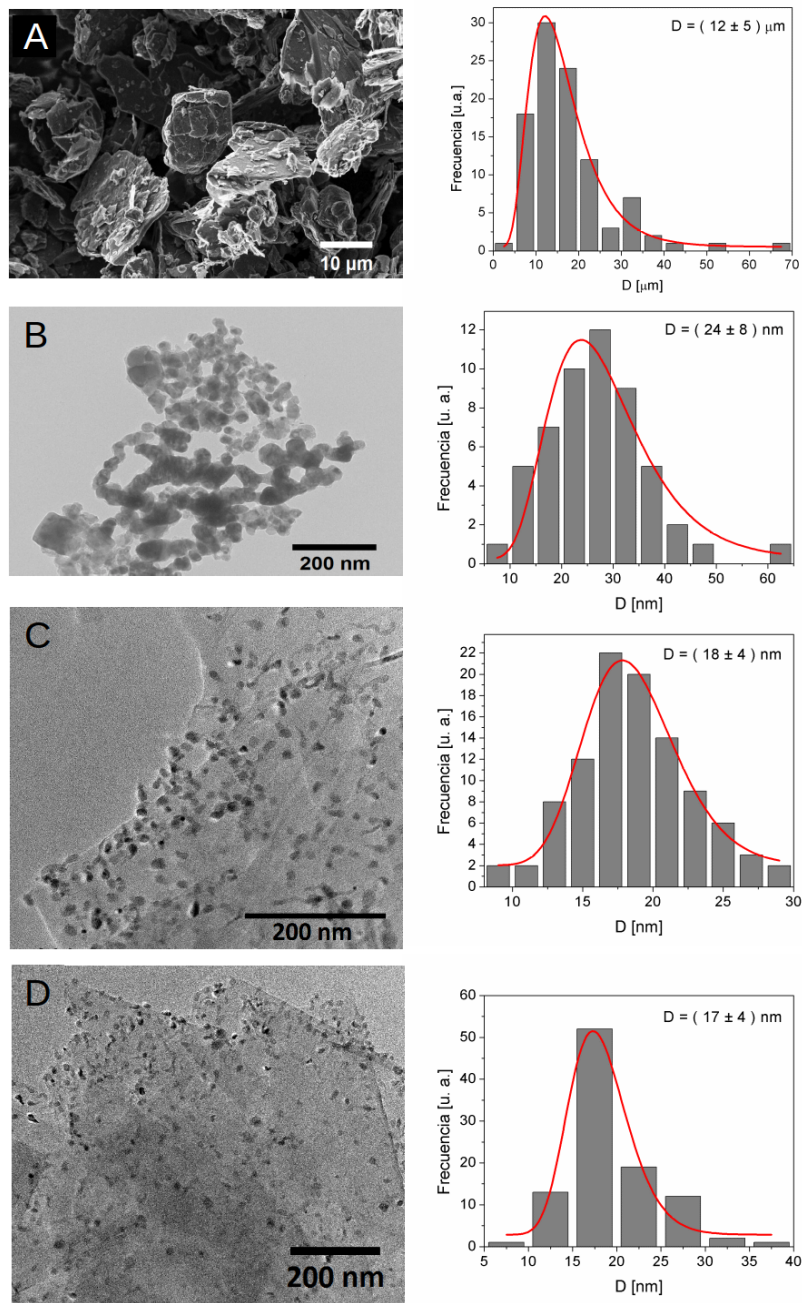


Figura 5.3: Imagen de SEM del grafito y su histograma de tamaños correspondiente (A). Imágenes TEM y sus histogramas correspondientes: Ni NPs (B), G//Ni (C) y G//Ni-TT (D).

5.3.3. Espectroscopía Raman

En la Fig. 5.4 se grafican los espectros Raman obtenidos para todas las muestras. Las bandas D, G y 2D del grafito se distinguen claramente en $\sim 1355 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1582 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 2709 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. En el *inset* de la Fig. 5.4 se grafica el ajuste de las bandas D para cada muestra, que evidencian un ligero corrimiento hacia frecuencias mayores en las muestras tratadas químicamente, con respecto a la muestra G (se grafica una línea discontinua vertical como referencia). Se sabe que la frecuencia de la banda D depende de la naturaleza de los defectos, de las tensiones presentes y de las características eléctricas de la muestra, por lo que el corrimiento de la banda D puede relacionarse con un cambio en el comportamiento eléctrico de toda la muestra debido a un contacto más íntimo entre las Ni NPs y las láminas de grafito, cuando la muestra es sintetizada químicamente [17,42]. Es importante notar que las características grafiticas en todos los espectros, en lo que respecta a las posiciones y formas de las bandas G y 2D se mantienen inalteradas, por lo que no se produce amorfización, ni oxidación significativa de las muestras durante el tratamiento químico o la mezcla física con las Ni NPs.

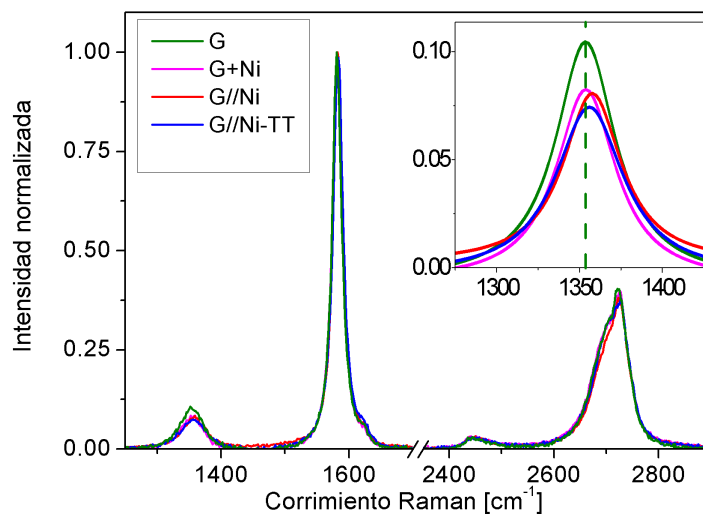


Figura 5.4: Espectro Raman de las muestras G (verde), G+Ni (rosa), G//Ni (rojo), G//Ni-TT (azul), medidos con una longitud de onda de 514 nm. El *inset* muestra los ajustes con curvas Lorentzianas de las bandas D. La línea vertical discontinua marca a modo de referencia la posición de la banda D para el grafito.

5.3.4. Propiedades magnéticas

El *inset* de la Fig. 5.5 muestra el ciclo de histéresis de las Ni NPs, presentando el perfil típico de un material ferromagnético. La magnetización de saturación se alcanza para valores bajos de

campo aplicado y llega a los 35 emu/g, un valor inferior al correspondiente al material *bulk* (55 emu/g). Este comportamiento es el esperado para las nanopartículas magnéticas, pues el incremento del cociente superficie/volumen asociado a su tamaño (24 nm) provoca la disminución de la magnetización de saturación, debido al aumento de capas con espines magnéticos desordenados, efecto denominado *canting* [123, 124]. La coercitividad de la muestra G//Ni es de 3 mT, y de la muestra G//Ni-TT resulta de 13 mT, este último valor está de acuerdo con los valores reportados por He y colaboradores [123].

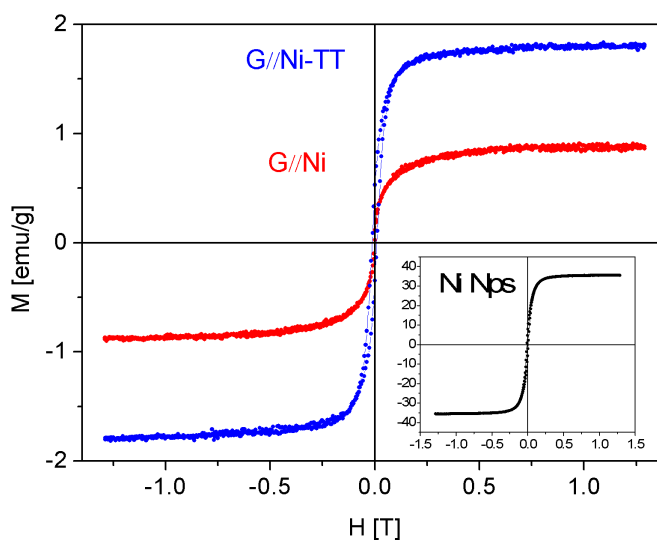


Figura 5.5: Ciclos de histéresis de los compuestos G//Ni y G//Ni-TT, medidos a temperatura ambiente. El *inset* corresponde al ciclo de las Ni NPs.

El tamaño (diámetro) crítico requerido para que las Ni NPs sean monodominio es menor o igual a ~ 40 nm, por lo que las Ni NPs sintetizadas son monodominio, lo que explica su mayor coercitividad respecto a nanopartículas de mayor tamaño [123, 125].

Tanto G//Ni como G//Ni-TT presentan un comportamiento ferromagnético (Fig. 5.5). La muestra sin tratamiento G//Ni posee una magnetización de saturación notablemente menor a la tratada G//Ni-TT. Esto puede explicarse considerando la presencia de algunos compuestos residuales que pueden haber quedado luego de la síntesis (NaBH_4), y debido a la baja cristalinidad de las Ni NPs. Sin embargo, ambas condiciones son mejoradas luego del tratamiento térmico. A partir de la magnetización de saturación, se calculó el contenido de Ni en el compuesto G//Ni-TT resultando del $\sim 5\%$ en masa. Los resultados de DRX y de VSM indican que es necesario el tratamiento térmico para mejorar la estructura y las propiedades magnéticas de las muestras.

5.3.5. Blindaje de microondas

La Fig. 5.6 muestra el comportamiento del blindaje total calculado (SE_T) mediante la ecuación 5.9 en función de la frecuencia. Es interesante notar que la capacidad de blindaje aumenta con la frecuencia en todas las muestras. Por encima de los 2,5 GHz la muestra G//Ni-TT supera el 90% de atenuación de radiación de microondas, siendo la *performance* de este material superior a la de los demás.

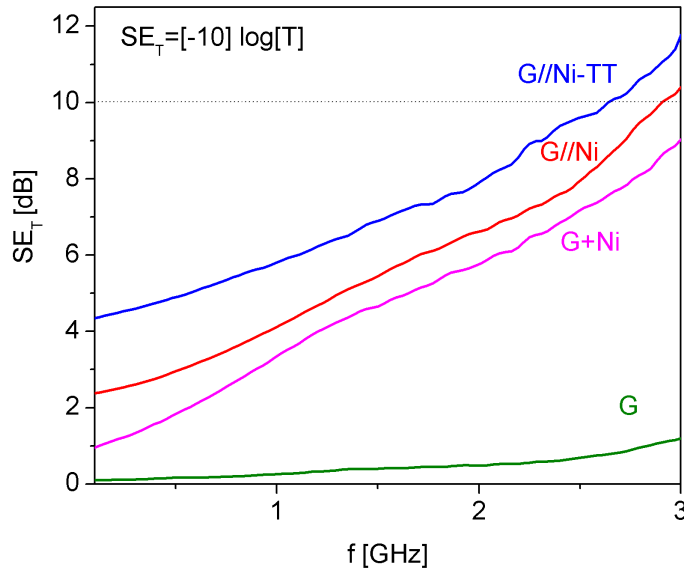


Figura 5.6: Eficiencia de blindaje de las muestras G, G+Ni, G//Ni, G//Ni-TT en la región 0,1 – 3,0 GHz. Por encima de la línea horizontal punteada, el blindaje supera el 90% de la radiación incidente.

En este trabajo no se considera la contribución de las reflexiones múltiples dentro del material al blindaje total separadamente de la reflexión y la absorción. Usualmente SE_M es importante solo cuando se tienen muestras metálicas delgadas, y las mediciones son efectuadas a frecuencias muy bajas (\sim kHz). Además, si el material tiene buenas capacidades de absorción, o cuando se trabaja en altas frecuencias (\sim GHz) en general se cumple que $|SE_A| > 10$ dB pudiendo ignorarse SE_M [126]. Sin embargo, aun no cumpliéndose esta última condición, en todos los casos SE_R y SE_A proveen información práctica sobre el grado de contribución de la reflexión y de la absorción al blindaje total SE_T [106].

Como SE_T es el resultado de los procesos de absorción y reflexión, es interesante analizar las diferentes contribuciones en cada muestra. La Fig. 5.7 muestra estos parámetros (dados por las ecuaciones 5.4, 5.5, y 5.6) en todos los compuestos. Se sabe que el mecanismo principal de blindaje en el caso del grafito es la pérdida por reflexión debido a su alta conductividad, sin embargo en

el rango estudiado tanto la reflexión como la absorción en la muestra G es baja (ver Fig. 5.7), por lo que la transmisión de la radiación electromagnética resulta alta.

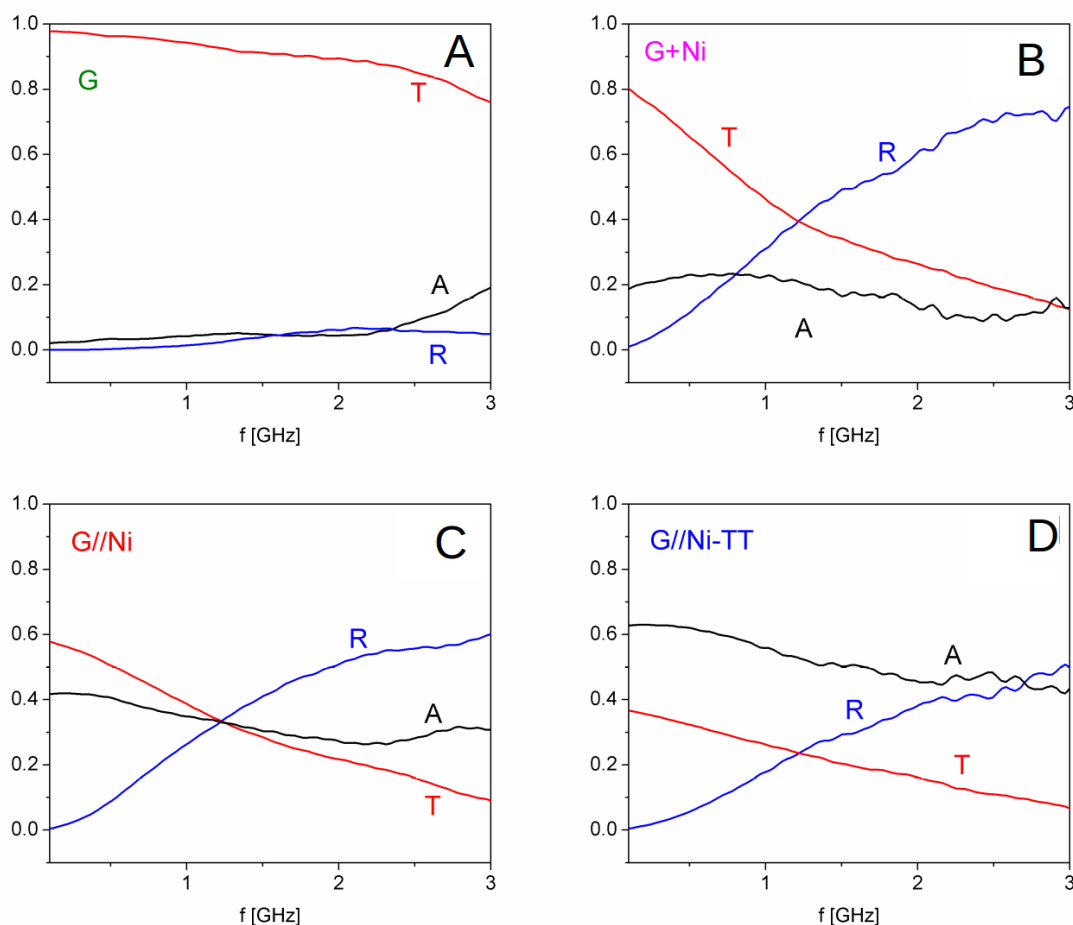


Figura 5.7: Parámetros de reflectancia (R), absorbancia (A) y transmitancia (T) para las muestras G (A), G+Ni (B), G//Ni (C), G//Ni-TT (D).

Por otro lado, la pérdida por absorción es una función del producto entre la conductividad eléctrica y la permeabilidad magnética, mientras que la pérdida por reflexión es una función del cociente entre estas cantidades [107]. Esto implica que en los materiales compuestos estudiados, al incorporar el níquel, este metal ferromagnético juega un rol fundamental en la absorción de radiación electromagnética, especialmente hacia frecuencias bajas. Por lo tanto, los compuestos de grafito y metales magnéticos pueden exhibir absorción y pérdidas por reflexión, incrementando así la eficiencia de blindaje en un amplio rango de frecuencias [127].

La adición mecánica de las Ni NPs (muestra G+Ni en la Fig. 5.7 (B)) incrementa tanto la absorción como la reflexión con respecto a la muestra G, en consecuencia T decrece con la frecuencia. Este efecto ha sido reportado por Huang et al. en grafito expandido [128]. Este comportamiento

es común al resto de las muestras y se debe a que en el rango estudiado la reflexión aumenta con la frecuencia.

La Fig. 5.7 (C) muestra que la adición química mediante reducción *in situ* incrementa la capacidad de absorción del compuesto G//Ni comparado con G+Ni (Fig. 5.7 (B)), lo cual está probablemente relacionado con las modificaciones superficiales de la matriz gráfica, que actúa como soporte para las NPs magnéticas, evitando su aglomeración (ver Fig. 5.3 (C)). Yuan-Li et al. estudiaron el blindaje de microondas de un material compuesto por nanotubos de carbono funcionalizados, preparados mediante rutas *in situ* y *ex situ* y obtuvieron mejores resultados en la eficiencia de blindaje SE en el primer caso (~ 17 dB) que en el segundo (~ 10 dB), ambos a 12 GHz, una frecuencia bastante por encima del rango estudiado en esta tesis [129].

Las propiedades de absorción de la muestra G//Ni-TT, pueden verse en la Fig. 5.7 (D). La reflexión es similar a la de la muestra G//Ni, sin embargo la transmisión se reduce, al aumentar considerablemente la absorción. Este comportamiento puede comprenderse considerando el mejoramiento en la cristalinidad y en las propiedades magnéticas (respaldado por los resultados de DRX y VSM, Figs. 5.2 y 5.5) producido al realizar el tratamiento térmico. Para esta muestra, SE_T alcanza 11,7 dB a 3 GHz (Fig. 5.6). Al considerar la onda electromagnética efectiva incidente, SE_R y SE_A (ecuaciones 5.7 y 5.8) contribuyen al blindaje total con 3 dB y 8,7 dB respectivamente, evidenciando la importancia intrínseca de la absorción en este compuesto. Este resultado implica que en el rango de frecuencias estudiado, la muestra G//Ni-TT es una alternativa viable y competitiva frente a los materiales absorbentes utilizados en la actualidad, teniendo en cuenta el bajo contenido de Ni NPs y el espesor delgado de las muestras [36].

5.4. Compuestos de grafito y nanopartículas de $\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$

5.4.1. Introducción

A partir de los resultados de este capítulo, obtenidos con los híbridos de grafito y nanopartículas de Ni metálico, surge la motivación de estudiar el comportamiento como absorbedores de microondas (en el mismo rango de frecuencias explorado) de híbridos similares, pero combinando grafito con un óxido magnético. Las ferritas en general, y en particular las de tipo espinela, han sido ampliamente estudiadas, demostrando ser materiales aptos para blindaje electromagnético en un amplio rango de frecuencias, en particular para valores del orden de los 5 GHz [38, 130–132].

Teniendo en cuenta estos antecedentes, para continuar con el estudio encarado en esta parte de la tesis, preparamos compuestos de grafito y nanopartículas de ferritas de manganeso-zinc ($\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$) en los laboratorios de DiQuiMMAI, FIUBA. Esta composición se elige debido a que estudios previos muestran la capacidad de absorción de este tipo de material en el rango de frecuencias 1 MHz-1 GHz [37]. Las muestras se prepararon con diferentes proporciones de masa de ferrita, utilizando valores por encima y por debajo del 5%, con el objetivo de comparar con el material híbrido de grafito y Ni. Por lo tanto, se midieron propiedades electromagnéticas para estas nuevas muestras en el mismo intervalo de frecuencias es decir, de 0,1 a 3,0 GHz.

5.4.2. Materiales y métodos

Las nanopartículas de $\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ fueron sintetizadas mediante el método de autocombustión, y los híbridos se prepararon siguiendo el mismo procedimiento, pero sobre suspensiones de grafito (el mismo que se utilizó para depositar las Ni NPs), con el objetivo de que la ferrita quedara sintetizada, en distintas proporciones, sobre las láminas de grafito [133]. Luego de la síntesis, las muestras son secadas a 120°C durante 24 h. Para prevenir la segregación del Mn en óxidos simples y la pérdida de grafito, no se realizaron tratamientos térmicos a mayores temperaturas.

Posteriormente, los compuestos en forma de polvo, se caracterizaron mediante DRX, SEM, espectroscopía Raman, y VSM de la misma forma que para los compuestos de grafito con Ni. Luego se prepararon (también de manera análoga, y con las mismas proporciones de material compuesto, resina epoxy y endurecedor) las muestras en forma de anillo para las mediciones de las propiedades electromagnéticas, mediante el VNA (ver Sección 5.2.2).

En la Tabla 5.2 se lista la nomenclatura de las diferentes muestras utilizadas en el estudio desarrollado en esta sección.

Muestra	Etiqueta
Grafito	G
Compuesto 98 % grafito-2 % ferrita	F02
Compuesto 95 % grafito-5 % ferrita	F05
Compuesto 90 % grafito-10 % ferrita	F10
Compuesto 85 % grafito-15 % ferrita	F15
NPs de ferrita	FMZ

Tabla 5.2: Nomenclatura de cada muestra con el correspondiente contenido en porcentaje en masa de ferrita.

5.4.3. Resultados

5.4.3.1. Difracción de rayos X

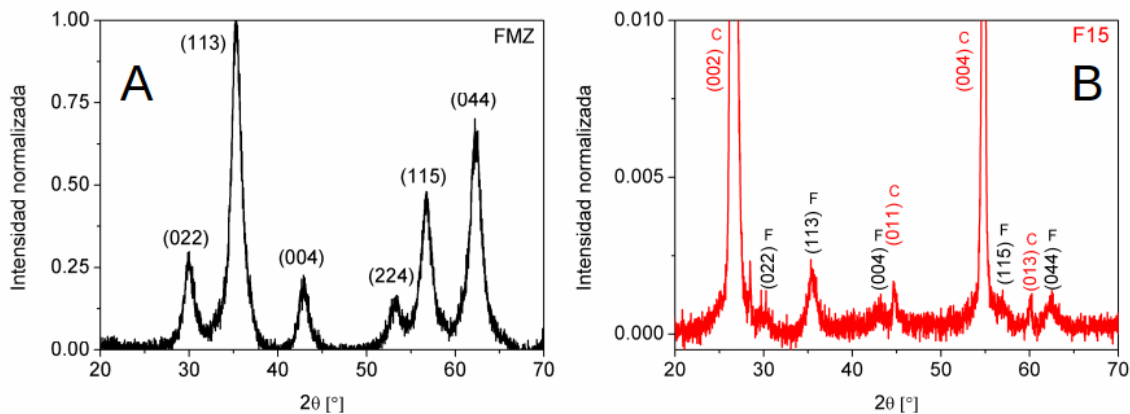


Figura 5.8: Difractogramas de (A) nanopartículas de FMZ, (B) muestra F15 representativa de todos los sistemas híbridos de grafito con ferrita. En la Fig. (B) los picos indexados con “C” corresponden a los planos del grafito, y los indexados con “F” corresponden a los de FMZ.

La Fig. 5.8 presenta los difractogramas de las muestras FMZ y F15, normalizadas al pico (113) de la ferrita en $35,2^\circ$ (A), y al pico (002) del grafito en $35,2^\circ$ (B). En la Fig. (A), los picos en $2\theta = 29,87^\circ$; $35,17^\circ$; $42,74^\circ$; $53,02^\circ$; $56,51^\circ$ y $62,05^\circ$ corresponden a las familias de planos de FMZ (022), (113), (004), (224), (115) y (044) respectivamente. Las NPs de FMZ poseen estructura de espinela, según el archivo PDF 96 – 200 – 9104. El tamaño de cristal, calculado a partir de la fórmula de Scherrer, resulta de ~ 7 nm.

En el difractograma de la Fig. 5.8 (B) se indexan los planos de reflexión del grafito (002), (011), (004) y (013), junto con los picos característicos de la FMZ, evidenciando que la síntesis del compuesto es exitosa. Este resultado es representativo de todos los compuestos de grafito con FMZ.

No se observan otros productos o impurezas en ninguna muestra, dentro de los límites de detección de esta técnica. Sin embargo, no se puede descartar la presencia de compuestos orgánicos amorfos, que aparecen como residuos típicos del método de síntesis empleado [133], ya que luego de la autocombustión no se realizan tratamientos térmicos a altas temperaturas que permitan eliminarlos.

5.4.3.2. Microscopía electrónica

La Fig. 5.9 muestra un aglomerado de nanopartículas de FMZ, luego de la síntesis. El tamaño medio de las mismas resulta de $D = (80 \pm 10)$ nm. Este valor, junto con el de tamaño de cristal (~ 7 nm) indica que las NPs son policristalinas.

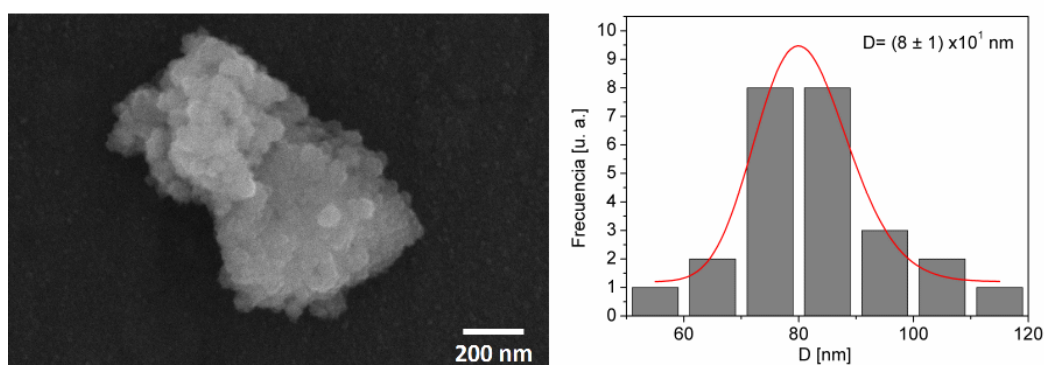


Figura 5.9: Imagen de SEM de una aglomerado de nanopartículas de FMZ. A la derecha se muestra el histograma de tamaños correspondiente.

5.4.3.3. Espectroscopía Raman

En la Fig. 5.10 (A) se grafica el espectro Raman de la muestra FMZ, donde puede apreciarse la banda más ancha en $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ compuesta de un conjunto de picos con simetría A_{1g} correspondiente a ferritas de tipo espinela. Estos modos se activan a partir del movimiento de los iones en los sitios tetraédricos. Los otros cuatro modos entre 200 y 400 cm^{-1} representan características de los sitios octaédricos [134]. La Fig. 5.10 (B) muestra el espectro del compuesto F02 con las características bandas D, G y 2D del grafito, indicando que la estructura del grafito se mantiene luego de la síntesis química. En este espectro son notables las bandas de la ferrita descritas en la Fig. 5.10 (A), en el área demarcada con línea discontinua. A partir de estas consideraciones puede confirmarse la formación exitosa de la fase espinela, así como de los compuestos grafito - ferrita, en buen acuerdo con los resultados de DRX.

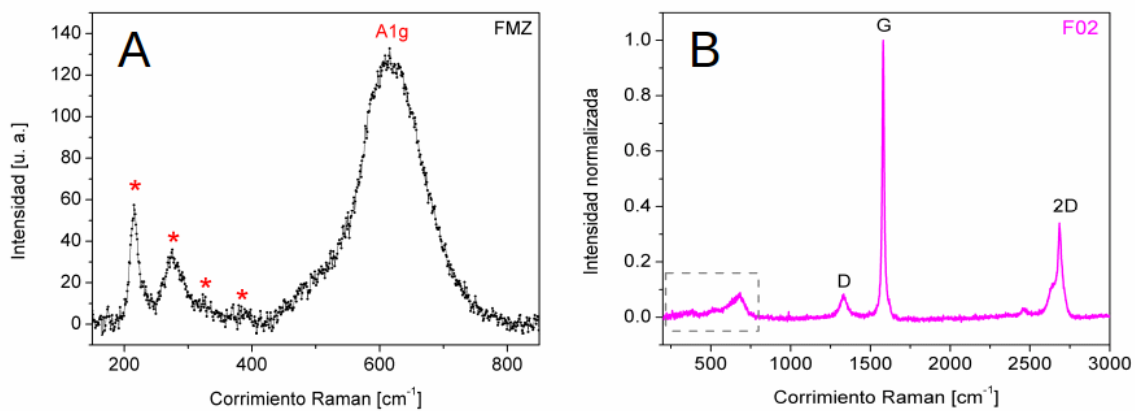


Figura 5.10: Espectros de Raman de las muestras (A) FMZ y (B) F02. Se verifica la formación de la fase espinela y de los compuestos. Este resultado es representativo de todas las muestras. Los asteriscos en la Fig. (A) denotan los modos de vibración de sitios octaédricos en la estructura espinela.

5.4.3.4. Propiedades magnéticas

La Fig. 5.11 muestra el comportamiento magnético de la muestra FMZ. La ausencia de coercitividad y lenta aproximación a la saturación indica que esta ferrita está formada por nanopartículas superparamagnéticas. El valor de la magnetización de saturación, obtenido mediante la ley $1/H \sim 0$ para M vs $1/H$, se utilizó para calcular el porcentaje de FMZ contenido en los compuestos.

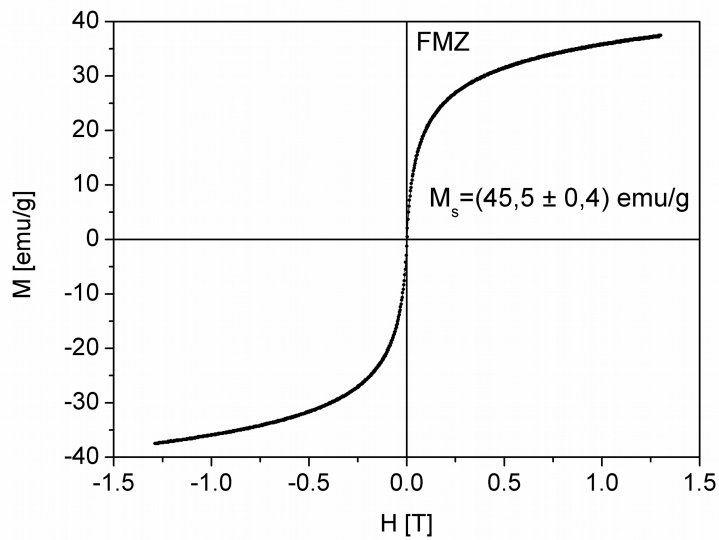


Figura 5.11: Ciclo de histéresis de FMZ. La magnetización de saturación fue calculada mediante la Ley de aproximación a la saturación [135].

5.4.3.5. Blindaje de microondas

En la Fig. 5.12 (A) se muestran las curvas de blindaje total SE_T calculadas según la ecuación 5.9.

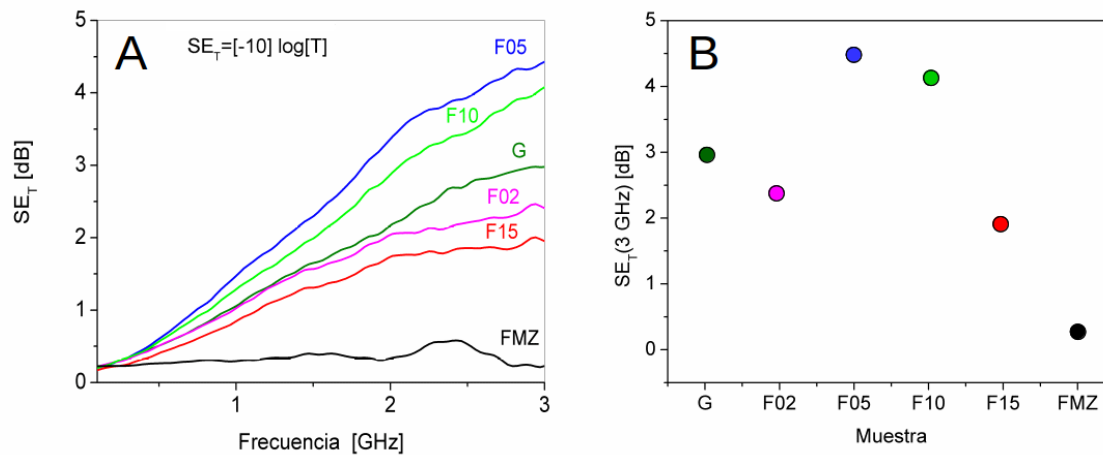


Figura 5.12: Eficiencia de blindaje de las muestras F05, F10, G, F02, F15 y FMZ, en la región 0,1 – 3,0 GHz. (A) curvas de eficiencia total SE_T . (B) valores de SE_T para 3,0 GHz.

Se observa que la máxima magnitud en todos los casos no supera los 4,5 dB, en contraste con los resultados obtenidos para los compuestos de grafito con Ni, cuyos valores máximos se encuentran por encima de los 9 dB, a 3 GHz para todas las muestras, superando los 11 dB en el mejor caso (muestra G+Ni-TT). Además se observa en la Fig. 5.12 (B), que para bajas cantidades de ferrita (< 10 %) el efecto del agregado de ferrita incrementa las propiedades de blindaje total, ya que se incluye la componente magnética de la ferrita sin modificar las propiedades eléctricas del grafito, lo cual se manifiesta en el elevado valor de la componente de reflexión R . Luego del máximo en el blindaje a 3 GHz para la muestra F05, el SE_T decrece nuevamente para mayores incrementos de ferrita (> 10 %), al superarse el límite de percolación, disminuyendo R y en consecuencia el blindaje total SE_T . Esto se debe a la naturaleza aislante de la ferrita. Puede decirse que para $\sim 5\%$ de masa de ferrita se obtiene un balance óptimo en las propiedades electromagnéticas de este material compuesto.

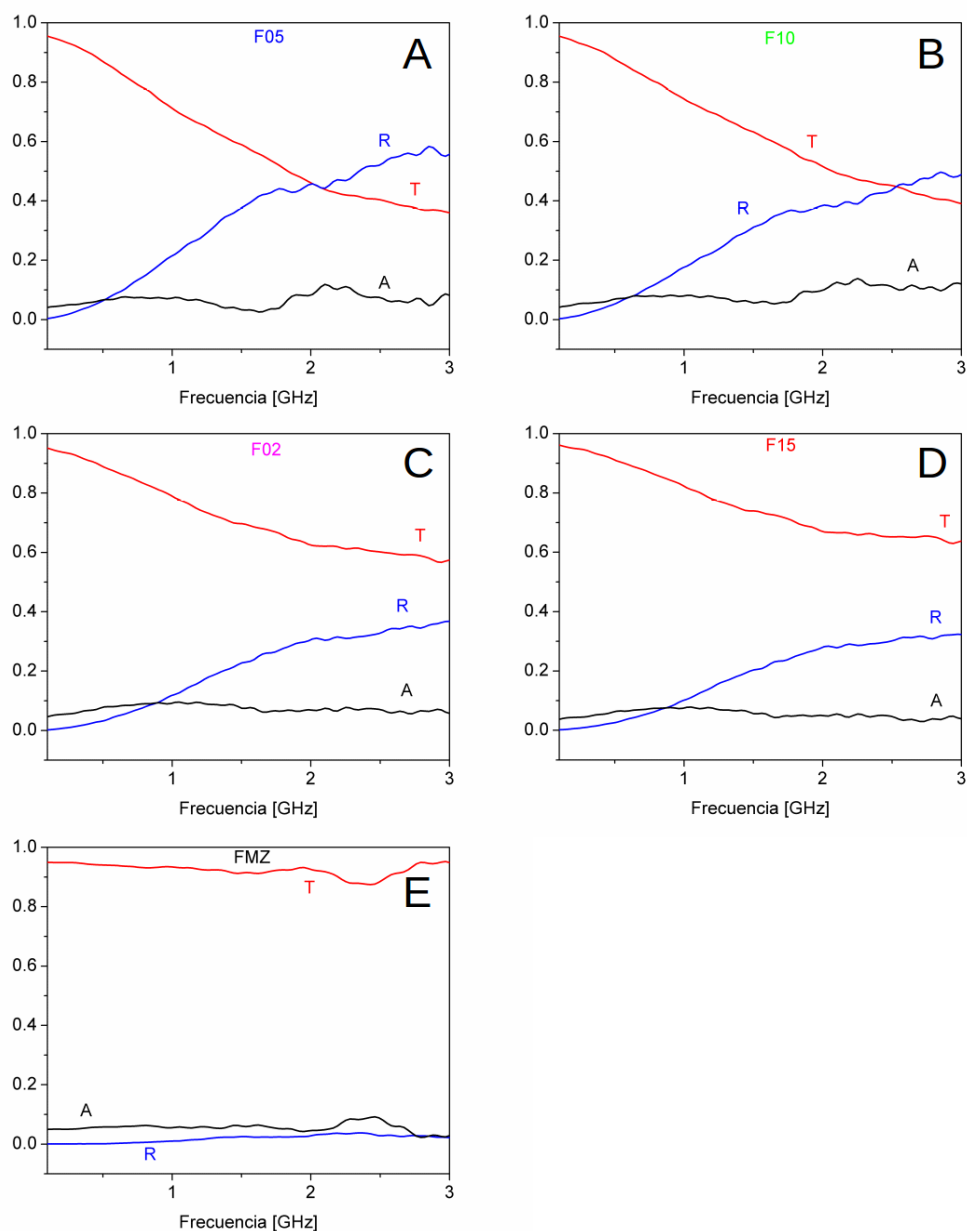


Figura 5.13: Parámetros de reflectancia (R), absorbancia (A) y transmitancia (T) para las muestras F05 (A), F10 (B), F02 (C), F15 (D) y FMZ (E).

En la Fig. 5.13 se muestran las contribuciones al blindaje total en cada muestra, dados por las ecuaciones 5.4, 5.5 y 5.6. El mecanismo principal de blindaje se debe a la reflexión, debida principalmente a la presencia mayoritaria de grafito en las muestras. Esta variable aumenta con la frecuencia de la misma manera que en los híbridos grafito - Ni NPs, generando una disminución en la transmisión. En la muestra FMZ, se observa que la componente de absorción supera a la reflexión, el nivel de absorción generado por la presencia de ferrita mantiene el mismo perfil y magnitud en el resto de las muestras.

5.5. Discusión

El incremento en las propiedades de blindaje de un sistema requiere que la permitividad dieléctrica y la permeabilidad magnética generen mecanismos de pérdida asociados a procesos de conducción y de relajación. La permitividad compleja es función de la frecuencia, estando relacionada la parte real con el almacenamiento de energía y la parte imaginaria con la disipación de la energía eléctrica. La pérdida de energía eléctrica de un campo electromagnético que ingresa a un material puede producirse por procesos de conducción, así como por mecanismos de resonancia dieléctrica y procesos de relajación. La permeabilidad comparte este comportamiento de almacenamiento en la parte real y pérdida en la parte compleja, los mecanismos de pérdida de energía magnética en este caso se deben a un efecto de resonancia ferromagnética, cuando la frecuencia de la onda EM iguala la frecuencia de Larmor del sistema:

$$f_L = \mu_0 \gamma_m H_A / 2\pi , \quad (5.10)$$

donde μ_0 es la permeabilidad del vacío, γ_m es la razón giromagnética, y H_A es el campo de anisotropía asociado a los ejes cristalográficos.

Experimentalmente, para requerimientos de absorción (materiales para absorber radiación de radares, por ejemplo), es necesario que no exista reflexión, o que ésta sea mínima. Para que esto ocurra se debe tener una igualdad entre las componentes reales e imaginarias de la permitividad y la permeabilidad. El segundo requisito es un alto valor de ambas componentes imaginarias. Sin embargo, para muchas aplicaciones de blindaje (protección de un dispositivo, por ejemplo) se busca simplemente disminuir la transmisión de una interferencia electromagnética, por lo que la eficiencia del blindaje puede deberse a una alta reflexión, sin importar que la absorción sea baja.

El incremento de la magnetización debido a la movilidad de los dominios promovido por un campo coercitivo H_c chico, demanda energía en la estructura electrónica, favoreciendo la absorción de radiación, considerando que al absorber energía de la onda EM se altera el estado de los espines, facilitando la disipación de energía en forma de calor al inducir corrientes en el sistema. En este sentido, el bajo nivel de absorción de la ferrita FMZ en nuestro caso, puede deberse a que las partículas son monodominio a pesar de ser policristalinas. Van der Zaag et al. determinaron mediante despolarización de neutrones, el tamaño medio para la transición de multi a monodominio en partículas de ferrita de MnZn ($\text{Mn}_{0,60}\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_{2,05}\text{O}_4$) policristalinas, obteniendo $D \sim 4 \mu\text{m}$, esto es 50 veces el tamaño de las partículas de ferrita estudiada en esta tesis [136]. Esto es posible debido a que en este sistema de estructura cúbica, el valor de la constante de anisotropía magnetocristalina es bajo ($-3,8 \times 10^3 \text{ J/m}^3$) [137].

El mecanismo de absorción depende fundamentalmente de la permeabilidad magnética del

material, la cual brinda información sobre la relación entre la inducción B y la acción de un campo externo H . Es aceptado actualmente que la permeabilidad en las ferritas depende de dos mecanismos: movimiento de paredes de dominio magnéticos y rotación de los dominios [138]. Se ha determinado que la contribución del movimiento de paredes decrece fuertemente para valores de frecuencia mayores a 100 MHz. De acuerdo con estos resultados, en nuestro sistema intervendría principalmente la componente de rotación de dominios [130, 139].

Un tratamiento térmico podría producir partículas de mayor tamaño y con mayor coercitividad y magnetización de saturación, lo que genera mejoras en la absorción de las ferritas, incluso en frecuencias altas. Lima y colaboradores obtienen una mejora notable en la absorción (en el rango 8 – 12 GHz) de la ferrita de NiZn al aumentar la temperatura en los tratamientos térmicos (alcanzando 14 dB para 1100°C) [140]. Las partículas monocristalinas que estudiaron, tienen un tamaño de 1 – 1,5 μm y son multidominio ($H_c \sim 3$ mT); ellos atribuyen a esta característica el hecho de que se facilite la absorción por el movimiento de paredes, además de poseer una alta magnetización de saturación de ~ 80 emu/g. Ruiz et al. obtienen un excelente rendimiento en la absorción (mediante el método de pérdida de reflexión, utilizando las ecuaciones 5.2 y 5.3) para la ferrita $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tratada térmicamente a 1100°C, en el rango de frecuencias 1 MHz - 1,8 GHz [141]. El blindaje alcanza los 40 dB en este material policristalino, con un tamaño de partícula de 0,4 μm , magnetización de saturación de 57 emu/g y coercitividad de ~ 30 mT. Debe aclararse que en el método utilizado por estos autores, la onda reflejada atraviesa dos veces el material, por lo que al comparar con el método de transmisión utilizado en esta tesis (en el que la onda atraviesa sólo una vez el material) debería considerarse la mitad de este blindaje (20 dB). Al situarse el pico máximo de absorción por debajo de los 100 MHz, en el proceso de absorción de microondas estarían interviniendo ambos mecanismos, tanto la rotación de dominios magnéticos como el movimiento de paredes de dominio, revelando la importancia del tratamiento térmico, así como de la síntesis (en este caso el método cerámico). Sin embargo, cualquier tratamiento térmico por encima de los 700°C es inviable en los compuestos híbridos con carbono, ya que superaría su temperatura de combustión.

Parámetro	Ni NPs	FMZ NPs
Tamaño de partícula	18 nm	80 nm
Tamaño de cristal (Scherrer)	26 nm	7 nm
Tamaño crítico de monodominio	40 nm [125]	4 μm [136]
Coercitividad	13 mT	~ 0
Magnetización de saturación	35 emu/g	45 emu/g

Tabla 5.3: Comparación entre los parámetros correspondientes a las nanopartículas de Ni y ferrita de MnZn. Las Ni NPs resultan monocristalinas, monodominio y ferromagnéticas. Las NPs de ferrita resultan policristalinas, monodominio y superparamagnéticas.

En el rango de frecuencias estudiado, las Ni NPs resultan más eficientes para el blindaje que las NPs de ferrita, aun teniendo menor magnetización de saturación. A pesar de las complicadas interacciones entre una onda electromagnética y un material híbrido nanoestructurado, pueden intentarse explicaciones cualitativas al respecto efectuando comparaciones entre un sistema y el otro. Basándonos en las consideraciones de los párrafos anteriores, un factor determinante es la existencia de un campo coercitivo pequeño pero no nulo, que permite que se active la disipación de energía electromagnética por movimiento de paredes, además de la rotación de dominios. En este sentido, un sistema superparamagnético estará siempre en desventaja frente a uno ferro o ferrimagnético.

En la Tabla 5.3 se muestran los parámetros correspondientes a las partículas sintetizadas en esta tesis. En ambos casos se tienen partículas monodominio, por lo que el mecanismo de absorción de energía en el caso magnético, se debe principalmente a la rotación de dominios. En el caso del Ni, el campo coercitivo pequeño (pero no nulo) hace que las ondas electromagnéticas pierdan más energía al generar una rotación de los espines, en comparación con la ferrita que tiene coercitividad nula. En ningún caso se observan picos de absorción, por lo que en el rango de frecuencias estudiado no existe una frecuencia de resonancia en conjunto del tipo de la ecuación 5.10. Sin embargo no puede descartarse que la atenuación de energía magnética se deba a activaciones de ciertos momentos magnéticos en particular, para ciertas frecuencias de las ondas incidentes. En las Ni NPs, este efecto puede ser más notable. La componente de pérdida de energía eléctrica podría ser el motivo por el cual las Ni NPs poseen mayor rendimiento en estas frecuencias, por ser partículas metálicas con alta conductividad, mientras que las ferritas son materiales aislantes, que disipan energía eléctrica mediante polarización de cargas.

Estas consideraciones podrían aclararse mediante la obtención de los parámetros μ y ϵ (que pueden calcularse a partir del método de Nicholson-Ross-Weir [142]), ya que como se mencionó más arriba, el comportamiento de la absorción depende de la interrelación entre la permeabilidad y la permitividad (esta dependencia manifiesta que los fenómenos eléctricos y magnéticos están íntimamente ligados en estos procesos). Las mediciones por separado de estas cantidades (así como mediciones de conductividad) pueden utilizarse para determinar cuál es el mecanismo microscópico que prevalece al atenuar radiaciones electromagnéticas.

5.6. Conclusiones

Se sintetizaron exitosamente compuestos de grafito con Ni NPs, mediante un método de precipitación de un paso, utilizando un tratamiento térmico de baja temperatura. Este material, preparado y compactado en anillos de 3 mm de espesor presenta diferentes propiedades electromagnéticas en el rango de frecuencias de microondas 0,1 a 3,0 GHz, que dependen del método de preparación.

Aunque la inclusión de Ni NPs mediante mezcla mecánica resulta en un aumento de la eficiencia de blindaje SE_T , la síntesis química seguida de un tratamiento térmico brinda mejores resultados, al incrementarse notablemente la contribución debido a la absorción.

Este estudio revela que el compuesto G//Ni-TT es un buen candidato para el propósito de atenuar señales electromagnéticas, aun considerando la pequeña cantidad de NPs presente en la matriz grafitica. Este resultado es consecuencia del contacto íntimo entre el grafito y las nanopartículas de Ni, que incrementa las propiedades de blindaje.

Se estudió el sistema grafito - NPs de ferrita $Mn_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ (sintetizadas por autocombustión) como material compuesto para blindaje de radiación de microondas, variando el porcentaje en peso de ferrita, en el mismo rango de frecuencias mencionado anteriormente. El mejor blindaje total SE_T se obtiene para la muestra conteniendo el 5% en peso de ferrita, lo que podría indicar que para esta fracción de ferrita y grafito se obtiene permeabilidad y permitividad particularmente favorables para la atenuación.

En comparación, el sistema grafito - Ni NPs resulta más eficiente en el rango estudiado. Esto puede deberse a que las NPs poseen un campo coercitivo pequeño (pero no nulo), por lo que la rotación de espines magnéticos demanda más energía que en un material sin coercitividad, como ocurre con las NPs de ferrita. Además, al ser un material conductor (y las ferritas un aislante), una mejor disipación por generación de corrientes debe considerarse, frente a las pérdidas dieléctricas por polarización de cargas de la ferrita. La obtención de la permeabilidad y permitividad complejas (junto con mediciones de conductividad) para estas dos muestras brindaría información adecuada para establecer cuál es el mecanismo que prevalece para la absorción (y reflexión) en función de la frecuencia, en ambos nanomateriales híbridos.

Los resultados obtenidos revelan que el comportamiento en el rango de las microondas es fuertemente dependiente del tipo de material utilizado, del tamaño de las partículas, de las propiedades electromagnéticas de las mismas, de la síntesis empleada y la preparación de las muestras.

Capítulo 6

Conclusión general y perspectivas

En este trabajo estudiamos diversos materiales basados en carbono. Estudiamos el efecto de la irradiación iónica y electrónica sobre grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) desde una perspectiva estructural y topográfica, con el objetivo de contribuir al entendimiento de la influencia de los defectos producidos en la estructura sobre las propiedades magnéticas en este tipo de grafito. Elegimos iones H^+ y electrones como los proyectiles incidentes, utilizando diferentes dosis y energías que nos permitieron establecer comparaciones y correlacionar aspectos estructurales y morfológicos con respuestas magnéticas de las muestras. Concluimos a partir de los resultados con irradiación iónica, que ciertos defectos dependen más fuertemente de la dosis que de la energía incidente, e identificamos y clasificamos estos defectos. Los defectos superficiales observados se deben a la rotura superficial de ampollas de gas hidrógeno producidas en las muestras como consecuencia de las irradiaciones iónicas. Los defectos superficiales presentan un aspecto rugoso, originado posiblemente por la generación de defectos puntuales y un aumento de temperatura local en el punto de incidencia de la sonda electrónica.

Basándose en los resultados obtenidos, en el futuro podrían realizarse estudios complementarios basados en nuevas irradiaciones con iones de diferentes elementos: C, Ni, Fe, etc. Al irradiar con iones más pesados que el H, se producen defectos de otras características, orden magnético, dinámica de defectos, aparición de nuevas fases, creando una amplia gama de posibilidades para nuevas aplicaciones. La irradiación con iones magnéticos sin duda produciría señales magnéticas más notables, que pueden caracterizarse mediante las mismas técnicas utilizadas en esta tesis. A partir de las investigaciones de estos últimos años, resulta un hecho comprobado que la irradiación de las nanoestructuras no produce solamente defectos en detrimento de las propiedades estructurales, sino que se ha desarrollado una verdadera ingeniería de defectos en nanomateriales que permite ajustar sus propiedades de manera controlada.

Abordamos posteriormente el estudio de sistemas híbridos formados por diferentes grafitos compuestos con nanopartículas de magnetita, y caracterizamos estas nuevas estructuras mediante diversos métodos. Los resultados nos muestran que las estructuras grafiticas poseen una alta densidad de nanopartículas esféricas de magnetita inmovilizada en sus superficies, cuya cantidad se relaciona con el tamaño de las láminas de grafito y con el número y tipo de defectos presentes en los diferentes grafitos. Las técnicas de caracterización que empleamos, revelan un íntimo contacto existente entre las nanopartículas y el grafito, que se incrementa al aumentar la densidad de defectos del sustrato. Estos sistemas resultan aptos para su utilización en sensores electroquímicos de H_2O_2 , y para material de ánodos en baterías de iones de Li, exhibiendo excelente capacidad de ciclado y rendimiento.

Las aplicaciones de este nuevo material híbrido de grafito - nanomagnetita se proyecta más allá de las estudiadas en esta tesis. Diversos sistemas híbridos muy similares han sido estudiados, para su aplicación como absorbedores de dióxido de carbono, como matrices para almacenamiento de hidrógeno, por nombrar sólo algunas. Continuando con esta línea de investigación, que apunta al desarrollo de las energías limpias y renovables, el material híbrido grafito - magnetita podría caracterizarse además para estos fines específicos.

Por otra parte, sintetizamos exitosamente compuestos de grafito con nanopartículas de níquel, mediante un método de precipitación de un paso, y diferentes tratamientos térmicos. Estos materiales presentan diferentes propiedades electromagnéticas en el rango de frecuencias de microondas de 0,1 a 3,0 GHz, que dependen del método de preparación. Los resultados indican que al agregar mecánicamente las nanopartículas de Ni, la eficiencia de blindaje electromagnético mejora ampliamente comparando con el grafito. La misma se incrementa aun más al sintetizar químicamente las nanopartículas en presencia del grafito y al someter la muestra resultante a un tratamiento térmico. Esto se debe al incremento del coeficiente de absorción de microondas, promovido por un aumento en la magnetización de saturación de la muestra. Con el objetivo de comparar el rendimiento de las muestras de grafito - Ni NPs, preparamos compuestos de grafito - NPs de ferrita ($\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$), variando el porcentaje en peso de ferrita. En el rango de frecuencias estudiado, las Ni NPs resultan más eficientes para el blindaje que las NPs de ferrita. A pesar de las complicadas interacciones entre una onda electromagnética y un material híbrido nanoestructurado, proponemos explicaciones cualitativas sobre los motivos de estos resultados, que se basan en las propiedades estructurales y electromagnéticas de los compuestos híbridos.

Queda pendiente la determinación de la permeabilidad y permitividad complejas, así como las mediciones de conductividad en estos compuestos, para determinar cuáles son las contribuciones principales que dan origen a la atenuación de las ondas electromagnéticas en el rango de frecuencias que estudiamos. Estos estudios podrían permitirnos profundizar sobre el entendimiento de cada uno de los sistemas estudiados, para identificar los procesos físicos involucrados en la

interacción de la radiación de microondas con estos materiales nanoestructurados.

A partir de los resultados reportados en cada uno de los capítulos podemos concluir que se ha estudiado una variedad de sistemas en los que las propiedades de los materiales nanoestructurados resultan determinantes para sus propiedades macroscópicas, así como para el tipo de respuestas de los mismos a estímulos externos. Los defectos inducidos por irradiaciones en sistemas de grafito puro, así como los defectos presentes en los grafitos que sirven de puntos de anclaje para nanopartículas de distintos materiales juegan un rol esencial, son los sitios donde ocurren las interacciones íntimas que dan a estos materiales muchas de sus notables propiedades de sistemas híbridos. En estos últimos años se ha incrementado notablemente el número de trabajos que se dedican a su caracterización y su control, que son las claves para lograr generar nanomateriales con las características deseadas para fines específicos y poder desarrollar aplicaciones en un amplio rango de áreas. En lo personal, considero que esta tesis ha contribuido al entendimiento de estos sistemas, y sienta las bases para que continuemos el estudio de las propiedades estructurales y magnéticas de nanomateriales basados en carbono, abriendo nuevos e interesantes interrogantes que nos motivan a continuar por este camino.

Publicaciones originadas en esta tesis

L. Venosta, N. Bajales Luna, S. Suárez, P. Bercoff. Disorder in H⁺ irradiated HOPG: effect on impinging energy and dose on Raman D-band splitting and surface topography. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 9: 2708-2717, 2018.

M. V. Bracamonte, E. N. Primo, G. L. Luque, L. Venosta, P. G. Bercoff, D. E. Barraco. Lithium dual uptake anode materials: crystalline Fe₃O₄ nanoparticles supported over graphite for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 258: 192-199, 2017.

L. Venosta, M. V. Bracamonte, M. C. Rodríguez, S. E. Jacobo, P. G. Bercoff. Comparative studies of hybrid functional materials based on different carbon structures decorated with nanomagnetite. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 248: 460-469, 2017.

M. Ávila, L. Venosta, N. Bajales, P. G. Bercoff. Structural and magnetic changes induced by electron and ion irradiation on HOPG. *Procedia Materials Science*, 9: 62-68, 2015.

Trabajos en preparación

M. V. Bracamonte, L. Venosta, S. E. Jacobo, P. G. Bercoff. *Microwave absorption properties of Graphite-Ni nanoparticles hybrid materials.*

L. Venosta, C. Herme, S. E. Jacobo, P. G. Bercoff. *Graphite - Mn_{0,6}Zn_{0,4}Fe₂O₄ nanoparticles composites: EMI shielding efficiency in the microwave range 0,1 – 3,0 GHz.*

Bibliografía

- [1] R. Chang. *General Chemistry: The Essential Concepts*. Boston: McGraw-Hill, 2008.
- [2] A.V. Povolotskaya, A.V. Povolotskiy, y A. A. Manshina. Hybrid nanostructures: synthesis, morphology and functional properties. *Russian Chemical Reviews*, 84(6):579, 2015.
- [3] S. Mallakpour y E. Khadem. Carbon nanotube–metal oxide nanocomposites: Fabrication, properties and applications. *Chemical Engineering Journal*, 302:344–367, 2016.
- [4] M. Pagliaro y J. M. Nedelec. Hybrid materials. *Nanoscale*, 6(12):6219–6219, 2014.
- [5] M. J Buehler, P. Rabu, y A. Taubert. Advanced hybrid materials: Design and applications. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012(32):5092–5093, 2012.
- [6] A. S Campbell, H. Murata, S. Carmali, K. Matyjaszewski, M. F Islam, y A. J. Russell. Polymer-based protein engineering grown ferrocene-containing redox polymers improve current generation in an enzymatic biofuel cell. *Biosensors and Bioelectronics*, 86:446–453, 2016.
- [7] D. Diaz-Diestra, B. Thapa, J. Beltran-Huarac, B. R. Weiner, y G. Morell. L-cysteine capped zns: Mn quantum dots for room-temperature detection of dopamine with high sensitivity and selectivity. *Biosensors and Bioelectronics*, 87:693–700, 2017.
- [8] R. Tala-Ighil. Nanomaterials in solar cells. In *Handbook of Nanoelectrochemistry*, pages 1251–1270. Springer, 2016.
- [9] X. Zheng, Y. Wang, L. Sun, N. Chen, L. Li, S. Shi, S. Malaisamy, y C. Yan. TbF₃ nanoparticles as dual-mode contrast agents for ultrahigh field magnetic resonance imaging and x-ray computed tomography. *Nano Research*, 9(4):1135–1147, 2016.
- [10] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, y J. M. Tarascon. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature*, 407(6803):496, 2000.
- [11] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, y G. Yushin. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today*, 18(5):252–264, 2015.

-
- [12] A. Theodosiou, A. F. Carley, y S. H. Taylor. Ion-induced damage in graphite: A raman study. *Journal of Nuclear Materials*, 403(1-3):108–112, 2010.
- [13] D. Schroyen, M. Bruggeman, I. Dezsi, y G. Langouche. Ion implantation in highly oriented pyrolytic graphite. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 15(1-6):341–343, 1986.
- [14] S. Reich y C. Thomsen. Raman spectroscopy of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362(1824):2271–2288, 2004.
- [15] M. S. Dresselhaus y R. Kalish. *Ion implantation in diamond, graphite and related materials*, volume 22. Springer Science & Business Media, 2013.
- [16] F. Tuinstra y J. Koenig. Raman spectrum of graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 53(3):1126–1130, 1970.
- [17] J. Liu, Q. Li, Y. Zou, Q. Qian, Y. Jin, G. Li, K. Jiang, y S. Fan. The dependence of graphene raman D-band on carrier density. *Nano Letters*, 13(12):6170–6175, 2013.
- [18] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cancado, A. Jorio, y R. Saito. Studying disorder in graphite-based systems by raman spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(11):1276–1290, 2007.
- [19] A. C. Ferrari y J. F. Robertson. Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61(20):14095, 2000.
- [20] Z. Luo, C. Cong, J. Zhang, Q. Xiong, y T. Yu. The origin of sub-bands in the raman D-band of graphene. *Carbon*, 50(11):4252–4258, 2012.
- [21] S. Eswara, J. N. Audinot, B. El Adib, M. Guennou, T. Wirtz, y P. Philipp. Defect formation in multiwalled carbon nanotubes under low-energy He and Ne ion irradiation. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 9:1951, 2018.
- [22] A. V. Krasheninnikov y F. Banhart. Engineering of nanostructured carbon materials with electron or ion beams. *Nature Materials*, 6(10):723, 2007.
- [23] N. Kang, Ji H. Park, J. Choi, J. Jin, J. Chun, I. G. Jung, J. Jeong, J. G. Park, S. M. Lee, y H. J. Kim. Nanoparticulate iron oxide tubes from microporous organic nanotubes as stable anode materials for lithium ion batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(27):6626–6630, 2012.
- [24] H. El Ghandoor, H. M. Zidan, M. M. H. Khalil, y M. I. M. Ismail. Synthesis and some physical properties of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles. *Int. J. Electrochem. Sci*, 7(6):5734–5745, 2012.
-

- [25] M. Eshraghi y P. Kameli. Structural and magnetic properties of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ micro and nanometer-sized manganite samples. *Journal of Materials Science Research*, 3(2):1, 2014.
- [26] X. Hu y C. Wang. Hydrogen peroxide sensor based on a stainless steel electrode coated with multi-walled carbon nanotubes modified with magnetite nanoparticles. *Microchimica Acta*, 179(3-4):329–335, 2012.
- [27] S. Chairam, W. Sroysee, C. Boonchit, C. Kaewprom, T. G. N. Wangnoi, M. Amatongchai, P. Jarujamrus, S. Tamaung, y E. Somsook. Nonenzymatic sensor for hydrogen peroxide using a carbon paste electrode modified with a composite consisting of silver nanoparticles, poly (o-aminobenzoic acid) and magnetite. *Int. J. Electrochem. Sci*, 10:4611–4625, 2015.
- [28] K. Osouli-Bostanabad, H. Aghajani, E. Hosseinzade, H. Maleki-Ghaleh, y M. Shakeri. High microwave absorption of nano- Fe_3O_4 deposited electrophoretically on carbon fiber. *Materials and Manufacturing Processes*, 31(10):1351–1356, 2016.
- [29] R. Snovski, J. Grinblat, y S. Margel. Novel magnetic Fe onion-like fullerene micrometer-sized particles of narrow size distribution. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(1):90–94, 2012.
- [30] S. Zhu, J. Guo, J. Dong, Z. Cui, T. Lu, C. Zhu, D. Zhang, y J. Ma. Sonochemical fabrication of Fe_3O_4 nanoparticles on reduced graphene oxide for biosensors. *Ultrasonics Sonochemistry*, 20(3):872–880, 2013.
- [31] P. Saini, V. Choudhary, B. P. Singh, R. B. Mathur, y S. K. Dhawan. Enhanced microwave absorption behavior of polyaniline-CNT/polystyrene blend in 12.4–18.0 GHz range. *Synthetic Metals*, 161(15-16):1522–1526, 2011.
- [32] S. Yang, K. Lozano, A. Lomeli, H. D. Foltz, y R. Jones. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon nanofiber/LCP composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36(5):691–697, 2005.
- [33] L. Wang, B. Tay, K. See, Z. Sun, L. K. Tan, y D. Lua. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon-based materials prepared by screen printing. *Carbon*, 47(8):1905–1910, 2009.
- [34] G. N. Glavee, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, y G. C. Hadjipanayis. Borohydride reduction of nickel and copper ions in aqueous and nonaqueous media. Controllable chemistry leading to nanoscale metal and metal boride particles. *Langmuir*, 10(12):4726–4730, 1994.
- [35] M. Gong, D. Wang, C. Chen, B. Hwang, y H. Dai. A mini review on nickel-based electrocatalysts for alkaline hydrogen evolution reaction. *Nano Research*, 9(1):28–46, 2016.
-

-
- [36] C. Wang, R. Lv, Z. Huang, F. Kang, y J. Gu. Synthesis and microwave absorbing properties of feco alloy particles/graphite nanoflake composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(2):494–498, 2011.
- [37] E. De Fazio, P. G. Bercoff, y S. E. Jacobo. Electromagnetic properties of manganese–zinc ferrite with lithium substitution. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323(22):2813–2817, 2011.
- [38] L. Yan, J. Wang, Y. Ye, Z. Hao, Q. Liu, y F. Li. Broadband and thin microwave absorber of nickel–zinc ferrite/carbonyl iron composite. *Journal of Alloys and Compounds*, 487(1-2):708–711, 2009.
- [39] S. J. B. Reed. *Electron microprobe analysis and scanning electron microscopy in geology*. Cambridge University Press, 2005.
- [40] B. Fultz y J. M. Howe. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [41] P. Eaton y P. West. *Atomic force microscopy*. Oxford University Press, 2010.
- [42] A. Jorio, M.S. Dresselhaus, R. Saito, y G. Dresselhaus. *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*. Wiley, 2011.
- [43] B. D. Cullity y C. D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. John Wiley & Sons, 2011.
- [44] J. Clarke y A. I. Braginski. *The SQUID handbook: Applications of SQUIDs and SQUID systems*. John Wiley & Sons, 2006.
- [45] L. S. K. Pang, J. D. Saxby, y S. P. Chatfield. Thermogravimetric analysis of carbon nanotubes and nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(27):6941–6942, 1993.
- [46] J. O. Sofo, A. S. Chaudhari, y G. D. Barber. Graphane: A two-dimensional hydrocarbon. *Physical Review B*, 75(15):153401, 2007.
- [47] M. C. Evora, X. Lu, N. Hiremath, N. G. Kang, K. Hong, R. Uribe, G. Bhat, y J. Mays. Single-step process to improve the mechanical properties of carbon nanotube yarn. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 9:545, 2018.
- [48] A. Jorio, M. M. Lucchese, F. Stavale, y C. A. Achete. Raman spectroscopy study of Ar⁺ bombardment in highly oriented pyrolytic graphite. *Physica Status Solidi (B)*, 246(11-12):2689–2692, 2009.
-

-
- [49] M. M. Lucchese, F. Stavale, E.H. Ferreira, Martins V. C., M. V. O. Moutinho, R. B. Capaz, C. A. Achete, y A. Jorio. Quantifying ion-induced defects and raman relaxation length in graphene. *Carbon*, 48(5):1592–1597, 2010.
- [50] V. Zólyomi, J. Koltai, y J. Kürti. Resonance raman spectroscopy of graphite and graphene. *Physica Status Solidi (b)*, 248(11):2435–2444, 2011.
- [51] G. Compagnini, F. Giannazzo, S. Sonde, V. Raineri, y E. Rimini. Ion irradiation and defect formation in single layer graphene. *Carbon*, 47(14):3201–3207, 2009.
- [52] J. Zeng, J. Liu, H. J. Yao, P. F. Zhai, S. X. Zhang, H. Guo, P. P. Hu, J. L. Duan, D. Mo, y M. D. Hou. Comparative study of irradiation effects in graphite and graphene induced by swift heavy ions and highly charged ions. *Carbon*, 100:16–26, 2016.
- [53] C. Casiraghi, A. C. Ferrari, y J. Robertson. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons. *Physical Review B*, 72(8):085401, 2005.
- [54] Keith E. Whitener J. Hydrogenated graphene: A user’s guide. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*, 36(5):05G401, 2018.
- [55] D. C. Elias, R. R. Nair, T. M. G. Mohiuddin, S. V. Morozov, P. Blake, M. P. Halsall, A. C. Ferrari, D. W. Boukhvalov, M. I. Katsnelson, y A. K. Geim. Control of graphene’s properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane. *Science*, 323(5914):610–613, 2009.
- [56] O. Leenaerts, B. Partoens, y F. M. Peeters. Hydrogenation of bilayer graphene and the formation of bilayer graphane from first principles. *Physical Review B*, 80(24):245422, 2009.
- [57] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth, y S. Roth. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 446(7131):60, 2007.
- [58] B. Eren, D. Hug, L. Marot, R. Pawlak, M. Kisiel, R. Steiner, D. M. Zumbühl, y E. Meyer. Pure hydrogen low-temperature plasma exposure of hopg and graphene: Graphane formation? *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 3:852, 2012.
- [59] S. Ryu, M. Y. Han, J. Maultzsch, T. F. Heinz, P. Kim, M. L. Steigerwald, y L. E. Brus. Reversible basal plane hydrogenation of graphene. *Nano Letters*, 8(12):4597–4602, 2008.
- [60] I. S. Byun, D. Yoon, J. S. Choi, I. Hwang, D. H. Lee, M. J. Lee, T. Kawai, Y. W. Son, Q. Jia, y H. Cheong. Nanoscale lithography on monolayer graphene using hydrogenation and oxidation. *ACS Nano*, 5(8):6417–6424, 2011.
- [61] P. Esquinazi, J. Barzola-Quiquia, D. Spemann, M. Rothermel, H. Ohldag, N. Garcia, A. Setzer, y T. Butz. Magnetic order in graphite: Experimental evidence, intrinsic and
-

- extrinsic difficulties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(9-12):1156–1161, 2010.
- [62] H. Xia, W. Li, Y Song, X Yang, X. Liu, M. Zhao, Y: Xia, C. Song, T. W. Wang, Dezhang Zhu, et al. Tunable magnetism in carbon-ion-implanted highly oriented pyrolytic graphite. *Advanced Materials*, 20(24):4679–4683, 2008.
- [63] J. Červenka, M. I. Katsnelson, y C. F. J. Flipse. Room-temperature ferromagnetism in graphite driven by two-dimensional networks of point defects. *Nature Physics*, 5(11):840, 2009.
- [64] Z. Waqar. Hydrogen accumulation in graphite and etching of graphite on hydrogen desorption. *Journal of Materials Science*, 42(4):1169–1176, 2007.
- [65] A. V. Krasheninnikov y K. Nordlund. Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials. *Journal of Applied Physics*, 107(7):3, 2010.
- [66] J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, U. Kaiser, y J. C. Meyer. From point defects in graphene to two-dimensional amorphous carbon. *Physical Review Letters*, 106(10):105505, 2011.
- [67] K. Kanaya y S. Okayama. Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 5(1):43, 1972.
- [68] T. Venkatesan, B. S. Elman, G. Braunstein, M. S. Dresselhaus, y G. Dresselhaus. Ion channeling studies of regrowth kinetics of disordered surface layers on graphite. *Journal of Applied Physics*, 56(11):3232–3240, 1984.
- [69] J. F. Ziegler, M. D. Ziegler, y J. P. Biersack. Srim—the stopping and range of ions in matter (2010). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(11-12):1818–1823, 2010.
- [70] J. W. McClure. Theory of diamagnetism of graphite. *Physical Review*, 119(2):606, 1960.
- [71] D. Nečas y P. Klapetek. Gwyddion: an open-source software for spm data analysis. *Open Physics*, 10(1):181–188, 2012.
- [72] L. Bokobza, J. L. Bruneel, y M. Couzi. Raman spectra of carbon-based materials (from graphite to carbon black) and of some silicone composites. *C*, 1(1):77–94, 2015.
- [73] B. S. Elman, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, E. W. Maby, y H. Mazurek. Raman scattering from ion-implanted graphite. *Physical Review B*, 24(2):1027, 1981.
-

-
- [74] R. Saito, A. Jorio, Souza F. A. G., G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, y M. A. Pimenta. Probing phonon dispersion relations of graphite by double resonance raman scattering. *Physical Review Letters*, 88(2):027401, 2001.
- [75] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, y S. Roth. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, 97(18):187401, 2006.
- [76] N. Bajales, M. Ávila, V. Galván, y P. G. Bercoff. Multi-characterization of electron-induced defects in highly oriented pyrolytic graphite. *Current Applied Physics*, 16(3):421–427, 2016.
- [77] M. Ávila, L. Venosta, N. Bajales, y P. Bercoff. Structural and magnetic changes induced by electron and ion irradiation on HOPG. *Procedia Materials Science*, 9:62–68, 2015.
- [78] A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko, L. Britnell, R. Krupke, K. S. Novoselov, y C. Casiraghi. Probing the nature of defects in graphene by raman spectroscopy. *Nano Letters*, 12(8):3925–3930, 2012.
- [79] H. Peng, M. Sun, D. Zhang, D. Yang, H. Chen, R. Cheng, J. Zhang, Y. Wang, W. Yuan, y T. Wang. Raman spectroscopy of graphene irradiated with highly charged ions. *Surface and Coatings Technology*, 306:171–175, 2016.
- [80] X. Miao, S. Tongay, y A. F. Hebard. Extinction of ferromagnetism in highly ordered pyrolytic graphite by annealing. *Carbon*, 50(4):1614–1618, 2012.
- [81] P. Esquinazi, D. Spemann, R. Höhne, A. Setzer, K. H. Han, y T. Butz. Induced magnetic ordering by proton irradiation in graphite. *Physical Review Letters*, 91(22):227201, 2003.
- [82] M. A. Ramos, J. Barzola-Quiquia, P. Esquinazi, A. Munoz-Martin, A. Climent-Font, y M. García-Hernández. Magnetic properties of graphite irradiated with mev ions. *Physical Review B*, 81(21):214404, 2010.
- [83] X. Yang, H. Xia, X. Qin, W. Li, Y. Dai, X. Liu, M. Zhao, Y. Xia, S. Yan, y B. Wang. Correlation between the vacancy defects and ferromagnetism in graphite. *Carbon*, 47(5):1399–1406, 2009.
- [84] <https://www.2spi.com/item/436hp-ab/>.
- [85] Z. He, X. Yang, H. Xia, T. Z. Regier, D. K. Chevrier, X. Zhou, y T. K. Sham. Role of defect electronic states in the ferromagnetism in graphite. *Physical Review B*, 85(14):144406, 2012.
- [86] D. Spemann, P. Esquinazi, A. Setzer, y W. Böhlmann. Trace element content and magnetic properties of commercial hopg samples studied by ion beam microscopy and squid magnetometry. *AIP Advances*, 4(10):107142, 2014.
-

-
- [87] H. Ohldag, T. Tyliczszak, R. Höhne, D. Spemann, P. Esquinazi, M. Ungureanu, y T Butz. π -electron ferromagnetism in metal-free carbon probed by soft x-ray dichroism. *Physical Review Letters*, 98(18):187204, 2007.
- [88] J. Koike y D. F. Pedraza. Dimensional changes in highly oriented pyrolytic graphite due to electron-irradiation. *Journal of Materials Research*, 9(7):1899–1907, 1994.
- [89] H. Chang y A. J. Bard. Scanning tunneling microscopy studies of carbon-oxygen reactions on highly oriented pyrolytic graphite. *Journal of the American Chemical Society*, 113(15):5588–5596, 1991.
- [90] H. Wei y E. Wang. Nanomaterials with enzyme-like characteristics (nanozymes): next-generation artificial enzymes. *Chemical Society Reviews*, 42(14):6060–6093, 2013.
- [91] J. Zhang, Z. Xia, y L. Dai. Carbon-based electrocatalysts for advanced energy conversion and storage. *Science Advances*, 1(7):e1500564, 2015.
- [92] S. Upadhyay, K. Parekh, y B. Pandey. Influence of crystallite size on the magnetic properties of Fe_3O_4 nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 678:478–485, 2016.
- [93] A. L. Andrade, M. A Valente, J. M. F. Ferreira, y J. D. Fabris. Preparation of size-controlled nanoparticles of magnetite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 324(10):1753–1757, 2012.
- [94] O. N. Shebanova y P. Lazor. Raman spectroscopic study of magnetite: a new assignment for the vibrational spectrum. *Journal of Solid State Chemistry*, 174(2):424–430, 2003.
- [95] P. Chandramohan, M. P. Srinivasan, S. Velmurugan, y S. V. Narasimhan. Cation distribution and particle size effect on raman spectrum of CoFe_2O_4 . *Journal of Solid State Chemistry*, 184(1):89–96, 2011.
- [96] X. Zhao, W. Wang, Y. Zhang, S. Wu, F. Li, y J. P. Liu. Synthesis and characterization of gadolinium doped cobalt ferrite nanoparticles with enhanced adsorption capability for Congo Red. *Chemical Engineering Journal*, 250:164–174, 2014.
- [97] A. K. Mishra y S. Ramaprabhu. Magnetite decorated graphite nanoplatelets as cost effective CO_2 adsorbent. *Journal of Materials Chemistry*, 21(20):7467–7471, 2011.
- [98] M. V. Bracamonte, G. I. Lacconi, S. E. Urreta, y L. E. F. Foa Torres. On the nature of defects in liquid-phase exfoliated graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(28):15455–15459, 2014.
- [99] M. V. Bracamonte, M. Melchionna, A. Giuliani, . Nasi, C. Tavagnacco, M. Prato, y P. Fornasiero. H_2O_2 sensing enhancement by mutual integration of single walled carbon nanohorns
-

- with metal oxide catalysts: the CeO₂ case. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 239:923–932, 2017.
- [100] L. Venosta, M. V. Bracamonte, M. C. Rodríguez, S. E. Jacobo, y P. G. Bercoff. Comparative studies of hybrid functional materials based on different carbon structures decorated with nano-magnetite. Suitable application as platforms for enzyme-free electrochemical sensing of hydrogen peroxide. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 248:460–469, 2017.
- [101] M. V. Bracamonte, E. N. Primo, G. L. Luque, L. Venosta, P. G. Bercoff, y D. E. Barraco. Lithium dual uptake anode materials: crystalline Fe₃O₄ nanoparticles supported over graphite for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 258:192–199, 2017.
- [102] P. Saini, V. Choudhary, B. P. Singh, R. B. Mathur, y S. K. Dhawan. Polyaniline–MWCNT nanocomposites for microwave absorption and EMI shielding. *Materials Chemistry and Physics*, 113(2-3):919–926, 2009.
- [103] E. De Fazio, P. G. Bercoff, y S. E. Jacobo. Electromagnetic properties of manganese–zinc ferrite with lithium substitution. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323(22):2813–2817, 2011.
- [104] Y. Yang, M. C. Gupta, K. L. Dudley, y R. W. Lawrence. Conductive carbon nanofiber–polymer foam structures. *Advanced Materials*, 17(16):1999–2003, 2005.
- [105] N. F. Colaneri y L. W. Schacklette. EMI shielding measurements of conductive polymer blends. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 41(2):291–297, 1992.
- [106] Y. K. Hong, C. Y. Lee, C. K. Jeong, D. E. Lee, K. Kim, y J. Joo. Method and apparatus to measure electromagnetic interference shielding efficiency and its shielding characteristics in broadband frequency ranges. *Review of Scientific Instruments*, 74(2):1098–1102, 2003.
- [107] D. D. L. Chung. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials. *Carbon*, 39(2):279–285, 2001.
- [108] S. Shinagawa, Y. Kumagai, y K. Urabe. Conductive papers containing metallized polyester fibers for electromagnetic interference shielding. *Journal of Porous Materials*, 6(3):185–190, 1999.
- [109] D. S. Dixon y J. Masi. Thin coatings can provide significant shielding against low frequency EMF/magnetic fields. In *Electromagnetic Compatibility, 1998. 1998 IEEE International Symposium on*, volume 2, pages 1035–1040. IEEE, 1998.
- [110] N. C. Das, D. Khastgir, T. K. Chaki, y A. Chakraborty. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon black and carbon fibre filled EVA and NR based composites. *Composites part A: Applied Science and Manufacturing*, 31(10):1069–1081, 2000.
-

-
- [111] R. C. Che, L. M. Peng, X. F. Duan, Q. Chen, y X. L. Liang. Microwave absorption enhancement and complex permittivity and permeability of Fe encapsulated within carbon nanotubes. *Advanced Materials*, 16(5):401–405, 2004.
- [112] C. A. Grimes. EMI shielding characteristics of permalloy multilayer thin films. In *Aerospace Applications Conference, 1994. Proceedings., 1994 IEEE*, pages 211–221. IEEE, 1994.
- [113] M. Mishra, A. P. Singh, y S. K. Dhawan. Expanded graphite–nanoferrite–fly ash composites for shielding of electromagnetic pollution. *Journal of Alloys and Compounds*, 557:244–251, 2013.
- [114] N. Li, Y. Huang, F. Du, X. He, X. Lin, H. Gao, Y. Ma, F. Li, Y. Chen, y P. C. Eklund. Electromagnetic interference (EMI) shielding of single-walled carbon nanotube epoxy composites. *Nano Letters*, 6(6):1141–1145, 2006.
- [115] M. Rahaman, T. K. Chaki, y D. Khastgir. Development of high performance EMI shielding material from EVA, NBR, and their blends: effect of carbon black structure. *Journal of Materials Science*, 46(11):3989–3999, 2011.
- [116] P. Ma, N. A. Siddiqui, G. Marom, y J. Kim. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: a review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(10):1345–1367, 2010.
- [117] P. Saini y V. Choudhary. Enhanced electromagnetic interference shielding effectiveness of polyaniline functionalized carbon nanotubes filled polystyrene composites. *Journal of Nanoparticle Research*, 15(1):1415, 2013.
- [118] R. Kumar, S. Kumari, y S. R. Dhakate. Nickel nanoparticles embedded in carbon foam for improving electromagnetic shielding effectiveness. *Applied Nanoscience*, 5(5):553–561, 2015.
- [119] Y. Huang, Z. Xu, J. Shen, T. Tang, y R. Huang. Dispersion of magnetic metals on expanded graphite for the shielding of electromagnetic radiations. *Applied Physics Letters*, 90(13):133117, 2007.
- [120] C. H. Phan, M. Mariatti, y Y. H. Koh. Electromagnetic interference shielding performance of epoxy composites filled with multiwalled carbon nanotubes/manganese zinc ferrite hybrid fillers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 401:472–478, 2016.
- [121] D. S. Hall, D. J. Lockwood, C. Bock, y B. R. MacDougall. Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties. *Proc. R. Soc. A*, 471(2174):20140792, 2015.
-

-
- [122] S. B. Dalavi y R. N. Panda. Magnetic properties of nanostructured Co and Ni synthesized by modified NaBH_4 reduction route. *Particulate Science and Technology*, 33(1):97–101, 2015.
- [123] X. He, W. Zhong, C. T. Au, y Y. Du. Size dependence of the magnetic properties of ni nanoparticles prepared by thermal decomposition method. *Nanoscale Research Letters*, 8(1):446, 2013.
- [124] K. Shafi, A. Gedanken, R. Prozorov, y J. Balogh. Sonochemical preparation and size-dependent properties of nanostructured CoFe_2O_4 particles. *Chemistry of Materials*, 10(11):3445–3450, 1998.
- [125] G. G. Couto, J. J. Klein, W. H. Schreiner, D. H. Mosca, A. J. A. de Oliveira, y A. J. G. Zarbin. Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: synthesis, characterization, and magnetic properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 311(2):461–468, 2007.
- [126] P. Saini y M. Arora. Microwave absorption and emi shielding behavior of nanocomposites based on intrinsically conducting polymers, graphene and carbon nanotubes. In *New Polymers for Special Applications*. InTech, 2012.
- [127] B. P. Singh, D. K. Saket, A. P. Singh, S. Pati, T. K. Gupta, V. N. Singh, S. R. Dhakate, S. K. Dhawan, R. K. Kotnala, y R. B. Mathur. Microwave shielding properties of Co/Ni attached to single walled carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(25):13203–13209, 2015.
- [128] Y. Huang, Z. Xu, J. Shen, T. Tang, y R. Huang. Dispersion of magnetic metals on expanded graphite for the shielding of electromagnetic radiations. *Applied Physics Letters*, 90(13):133117, 2007.
- [129] Y. L. Huang, S. M. Yuen, C. C. M. Ma, C. Chuang, K. Yu, C. Teng, H. Tien, Y. C. Chiu, S. Wu, y S. H. Liao. Morphological, electrical, electromagnetic interference (EMI) shielding, and tribological properties of functionalized multi-walled carbon nanotube/poly methyl methacrylate (PMMA) composites. *Composites Science and Technology*, 69(11-12):1991–1996, 2009.
- [130] K. Praveena, K. Sadhana, y H. S. Virk. Structural and magnetic properties of Mn-Zn ferrites synthesized by microwave-hydrothermal process. *Solid State Phenomena*, 232:45, 2015.
- [131] X. Zhang y W. Sun. Microwave absorbing properties of double-layer cementitious composites containing Mn-Zn ferrite. *Cement and Concrete Composites*, 32(9):726–730, 2010.
-

-
- [132] G. R. Amiri, M. H. Yousefi, M. R. Abolhassani, S. Manouchehri, M. H. Keshavarz, y S. Fatahian. Magnetic properties and microwave absorption in Ni–Zn and Mn–Zn ferrite nanoparticles synthesized by low-temperature solid-state reaction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323(6):730–734, 2011.
- [133] C. Rath, K. K. Sahu, S. Anand, S. K. Date, N. C. Mishra, y R. P. Das. Preparation and characterization of nanosize Mn–Zn ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 202(1):77–84, 1999.
- [134] J. Joseph, R. B. Tangsali, V. P. M. Pillai, R. J. Choudhary, D. M. Phase, y V. Ganeshan. Structure and magnetic properties of highly textured nanocrystalline Mn–Zn ferrite thin film. *Physica B: Condensed Matter*, 456:293–297, 2015.
- [135] William F. Brown J. Theory of the approach to magnetic saturation. *Physical Review*, 58(8):736, 1940.
- [136] P. J. Van der Zaag, J. J. M. Ruigrok, A. Noordermeer, M. Van Delden, P. T. Por, M. T. Rekveldt, D. M. Donnet, y J. N. Chapman. The initial permeability of polycrystalline MnZn ferrites: the influence of domain and microstructure. *Journal of Applied Physics*, 74(6):4085–4095, 1993.
- [137] J. Smit y H. P. J. Wijn. Ferrites: Physical properties of ferrimagnetic oxides in relation to their technical applications. 1959.
- [138] S. Chikazumi y C. D. Graham. *Physics of Ferromagnetism 2ed*, volume 94. Oxford University Press on Demand, 2009.
- [139] T. Nakamura. Low-temperature sintering of NiZnCu ferrite and its permeability spectra. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 168(3):285–291, 1997.
- [140] U. R. Lima, M. C. Nasar, R. S. Nasar, M. C. Rezende, y J. H. Araújo. Ni–Zn nanoferrite for radar-absorbing material. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(10):1666–1670, 2008.
- [141] M. S. Ruiz, P. G. Bercoff, y S. E. Jacobo. Shielding properties of CuNiZn ferrite in the radio frequency range. *Ceramics International*, 39(5):4777–4782, 2013.
- [142] O. Luukkonen, S. I. Maslovski, y S. A. Tretyakov. A stepwise Nicolson–Ross–Weir-based material parameter extraction method. *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, 10:1295–1298, 2011.
-