

### Capítulo 3 Determinación del tamaño de cristalito y densidad de defectos para grafito recuperado de pilas nuevas y usadas Zn-C

#### Chapter 3 Determining crystallite size and density of recovered graphite defects from new and used Zn-C batteries

MARTINEZ-GONZALEZ, Joel†, REYES-CONTRERAS, Delfino, VIGUERAS-SANTIAGO, Enrique and GARCÍA-OROZCO, Iván\*

*Universidad Autónoma del Estado de México. Facultad de Química. Programa de Doctorado en Ciencia de Materiales, Paseo Colón esq. Paseo Tollocan s/n, 50120, Toluca, México, CP 50120, México*

*Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Ciencias, Campus 'El Cerrillo', Toluca, Estado de México, México.*

*Universidad Autónoma del Estado de México, Laboratorio de investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA), Facultad de Química, Km 14.5 Carretera Toluca – Atlacomulco, C.P. 50200, Toluca, Estado de México.*

ID 1<sup>er</sup> Autor: *Joel, Martínez-González* / **ORC ID:** 0000-0002-6582-8971, **CVU CONACYT ID:** 785526

ID 2<sup>do</sup> Coautor: *Delfino, Reyes-Contreras* / **ORC ID:** 0000-0002-6833-9161, **CVU CONACYT ID:** 290009

ID 3<sup>er</sup> Coautor: *Enrique, Viguera-Santiago* / **ORC ID:** 0000-0001-9403-8808. **CVU CONACYT ID:** 25387

ID 4<sup>to</sup> Coautor: *Iván García-Orozco* / **ORC ID:** 0000-0003-0643-3109

**DOI:** 10.35429/H.2021.12.18.27

J. Martínez, D. Reyes, E. Viguera e I. García

\*joelmartinez1223@gmail.com

J. Sierra, H. Mandujano, F. Anguebes y A. Mohamed (VV. AA.). Ingeniería y Ciencias Aplicadas. Handbooks-TI-©ECORFAN-Mexico, 2021.

## Resumen

La espectroscopia Raman es uno de las técnicas de caracterización más utilizados para determinar las características estructurales de materiales basados en carbono. En este trabajo, se implementa el análisis Raman para cuantificar el tamaño de cristal y la densidad de defectos del grafito recuperadas de pilas nuevas (GPN) y usadas (GPO) de Zn-C marca Panasonic®. Los resultados revelaron una alta calidad para el grafito nuevo, al presentar baja relación de intensidad ( $I_D/I_G$ ) de 0.17, en contraste con la muestra GPO ( $I_D/I_G=0.69$ ). La alta intensidad de las bandas D' y D del espectro Raman de GPN, se asocian a imperfecciones en los bordes del grafito y en su estructura cristalina. El tamaño del cristalito calculado fue de 113 nm (GPN) y 27 nm (GPO), es probable que las reducciones en las dimensiones se deben a las reacciones electroquímicas de la pila. Se calculó la densidad de defectos ( $\eta_D$ ), el cual fue  $4.88 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  para la muestra GPN y de  $19.81 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  para GPO. El diminuto tamaño del cristalito de la muestra de grafito gastado (GPO), puede ser implementado en la síntesis de nanoestructuras de carbono, dado que facilita la reducción del tamaño de partícula por medios mecánicos.

## Espectroscopia Raman, Grafito recuperado, Tamaño de Cristal y Defectos Estructurales

### Abstract

Raman spectroscopy is one of the most widely used characterization techniques to determine the structural characteristics of carbon-based materials. In this work, Raman analysis is implemented to quantify the crystal size and density of graphite defects recovered from new (GPN) and used (GPO) batteries of Panasonic® brand Zn-C. The results revealed a high quality for the new graphite, presenting a low intensity ratio ( $I_D / I_G$ ) of 0.17, in contrast to the GPO sample ( $I_D / I_G = 0.69$ ). The high intensity of the D 'and D bands of the GPN Raman spectrum are associated with imperfections in the edges of the graphite and in its crystalline structure. The calculated crystallite size was 113 nm (GPN) and 27 nm (GPO), it is likely that the reduction in dimensions is due to the electrochemical reactions of the cell. The density of defects ( $\eta_D$ ) was calculated, which was  $4.88 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  for the GPN sample and  $19.81 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  for GPO. The tiny size of the crystallite of the spent graphire (GPO) sample can be implemented in the synthesis of carbon nanostructures, since it facilitates the reduction of the particle size by mechanical milling.

## Raman Spectroscopy, Recovered Graphite, Crystal Size and Structural Defects

### Introducción

Las diversas necesidades del ser humano y la constante búsqueda de mejorar su calidad de vida por medio de la tecnología, ha provocado un aumento en el consumo de productos electrónicos a nivel global. Los artículos electrónicos dependen en gran medida de dispositivos de almacenamiento de energía portátiles, como las pilas primarias y secundarias. El tiempo de vida de las pilas es muy corto, por ende, su consumo es más frecuente; se estima que en 2020 se desecharon más de 80 billones de unidades en todo el mundo (Alcaraz et al., 2020). Estos residuos, considerados peligrosos debido a sus componentes, se convierten en un problema medioambiental, dado que la mayoría de los dispositivos son depositados en vertederos clandestinos o se incineran (Sunaina et al., 2021). El exceso de desechos de pilas se puede visualizar como una fuente abundante de recursos minerales, debido que las pilas contienen materiales útiles como Zn, Mn, Fe y C; algunas veces, las pilas contienen metales pesados como cadmio, plomo y mercurio (Hu et al., 2021). La mayoría de estos componentes se reciclan y reutilizan, sin embargo, las barras de grafito, en particular, se incineran durante el proceso de pirometalurgia (Mocellin et al., 2017), debido que se considera como material poco rentable. Lo anterior vuelve fundamental el conocer las características del electrodo de grafito, con el objetivo de promover alguna ruta para su aprovechamiento.

Existen pocos reportes sobre la caracterización, la reutilización y la aplicación de los electrodos de grafito recuperados en el área de materiales. Prakoso y colaboradores, por ejemplo, reportaron la síntesis de grafeno por el método de exfoliación electroquímica utilizando barras de grafito recuperado como materia prima (Prakoso et al., 2020). De igual forma, Vadivel indujo la formación de láminas de grafeno con el grafito reciclado de pilas (Vadivel et al., 2020). En trabajos recientes, Martínez-González y colaboradores, reportaron la formación de nanocintas de grafeno por medio de molienda mecánica, empleando barras de grafito gastadas de la marca Panasonic® como materia prima (Martínez-González et al., 2021).

En los trabajos reportados hasta el momento, no se ha realizado un análisis sobre los defectos que se inducen en las barras de grafito posterior a su ciclo de vida. Este hecho, se identifica como un área de oportunidad, por tal motivo, en el presente trabajo se reportan las características estructurales (densidad de defectos, distancia entre los defectos y el tamaño del cristalito) de grafito extraído de pilas usadas (GPO), así como las correspondientes a las barras de grafito de pilas nuevas (GPN). El análisis se realizó mediante espectroscopia Raman. A partir de los espectros Raman, se determinó la existencia de una mayor concentración de enlaces  $sp^3$  en el grafito usado, mientras que, en el grafito nuevo, el análisis de la señal Raman indicó una alta calidad estructural del material.

## Descripción del método

### Obtención de las barras de grafito

Las pilas Panasonic® usadas se obtuvieron del centro de acopio de la Universidad Autónoma del Estado de México; las pilas nuevas se adquirieron en el centro comercial. Las pilas se desarticulaban de forma manual con una pinza mecánica; se separaron en sus componentes, entre ellos, cartucho de Zinc, aislantes (cartulina de papel y plásticos), tapas metálicas (hierro), pasta negra (mezcla de óxido de manganeso III y grafito) y la barra de grafito (GR). Se almacenaron en viales de vidrio para su transporte y posterior procesamiento.

### Caracterización por Espectroscopía Raman

El análisis Raman de las muestras obtenidas se realizó mediante un microscopio Raman Horiba Jobin-Yvon, modelo XPLORA-PLUS. Se utilizó un láser de longitud de onda de 533 nm como fuente de excitación y una potencia nominal de 0.2 mW. El haz láser se dirigió y enfocó sobre las muestras con un objetivo de 50 X, que también sirvió para recoger la luz dispersada y dirigirla a un dispositivo de carga acoplada (CCD). Se utilizó una rejilla de 1200 líneas/mm y se promediaron 100 adquisiciones con un tiempo de exposición de 1 s. La resolución espectral del sistema Raman fue de  $2.85\text{ cm}^{-1}$ . La señal Raman se registró en el intervalo de número de onda de 1000 a  $3600\text{ cm}^{-1}$  para todas las muestras.

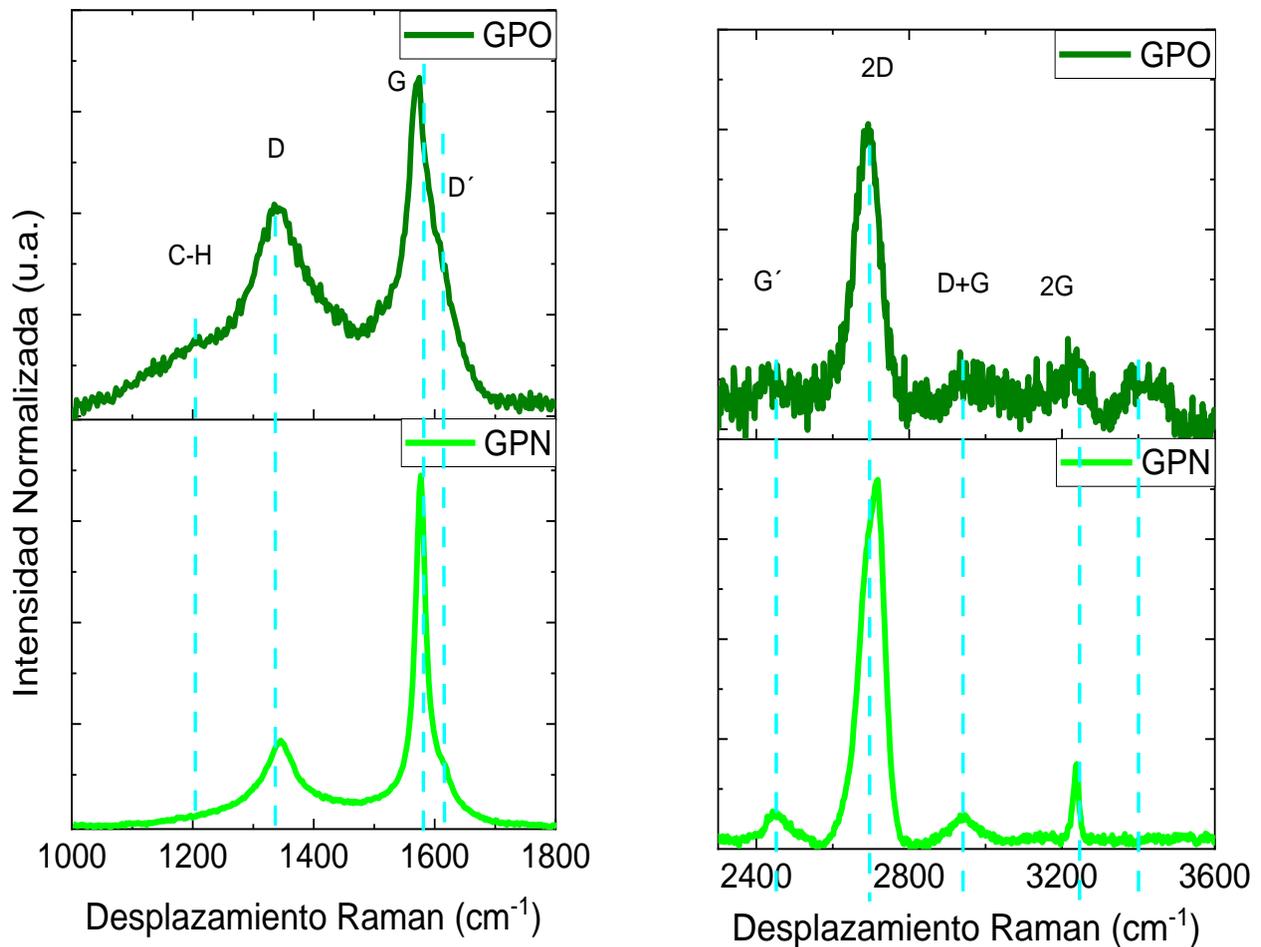
## Resultados

La espectroscopia Raman es una técnica no destructiva, utilizada para analizar e identificar las características topológicas y estructurales de una gran cantidad de materiales. Diferentes tipos de nanoestructuras de carbono (grafeno, nanotubos de carbono, fullerenos, etc.) han sido descritas mediante dicha técnica, identificándose las bandas Raman que les caracterizan. Existen pocos reportes sobre el estudio de la existencia de defectos estructurales presentes en electrodos de grafito recuperados de dispositivos de almacenamiento de energía. El análisis realizado implicó la obtención de espectros Raman del carbono extraído de pilas sin usar (GPN) y su comparación con los correspondientes obtenidos de pilas usadas (GPO). En la Figura 6.1 se muestran los espectros Raman obtenidos de  $1000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ ; para una mejor visualización se han dividido en 2 regiones, de  $1000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$  y de  $2300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ . El espectro inferior (verde claro), corresponde a la muestra GPN, mientras que el superior (verde oscuro) corresponde al ejemplar GPO. En ambos espectros se identifican las bandas Raman que caracterizan a los materiales de carbono, es decir, las bandas D ( $1350\text{ cm}^{-1}$ ), G ( $1590\text{ cm}^{-1}$ ), D' ( $1620\text{ cm}^{-1}$ ) y 2D ( $2680\text{ cm}^{-1}$ ) (Rosenburg et al., 2018), (Omar et al., 2020).

La banda D está relacionada con defectos estructurales presentes en el material (Saiful Badri et al., 2017) y, de acuerdo con Sharma et al., la banda D se relaciona con vacancias en el material, límites de grano y los bordes presentes en las capas del grafito (Sharma et al., 2021). La banda G se asocia con los átomos de carbono hibridados  $sp^2$  (Kasztelan et al., 2021). Malekpour señala que la banda D' corresponde al proceso resonante intra-valle (Malekpour & Balandin, 2018), así mismo, Karikalan menciona que la banda D' se presenta cuando hay bordes desordenados en el grafito (Karikalan et al., 2019). El perfil G\* se atribuye a la morfología altamente desordenada de la hibridación  $sp^3$  de carbono amorfo hibridado (Li et al., 2018). Se sabe que la banda 2D aparece debido a una dispersión de intervalo de doble resonancia (Yogesh et al., 2020). La banda D+G es un armónico de la banda D (Li et al., 2018), al igual que el perfil D, se debe a defectos activos en la estructura del grafito (Seehra et al., 2017).

Como puede verse en la Figura 6.1, existe una gran diferencia en los espectros Raman de primer orden entre ambas muestras. La primera discrepancia, visible a simple vista, es la anchura de las bandas D y G del espectro GPO; su intensidad indica una fuerte transición de átomos de carbono hibridados de  $sp^2$  a  $sp^3$ . La segunda diferencia es el surgimiento de la banda C-H para GPO, a aproximadamente  $1200\text{ cm}^{-1}$ , que demuestra la presencia de enlaces de carbono-hidrógeno. Aparentemente, la banda G se percibe más ancha, sin embargo, lo que ocurre es que la banda D' en realidad aumenta su amplitud, ocasionada por el aumento en el grado de desorden del material. La región de segundo orden se podría visualizar sin cambios aparentes en la posición de las bandas Raman, sin embargo, presentaron pequeñas variaciones en intensidad y anchura, como se puede observar en las Tablas 6.1 y 6.2.

**Figura 6.1** Espectros Raman de la región de primer y segundo orden de las muestras de grafito GPO y GPN

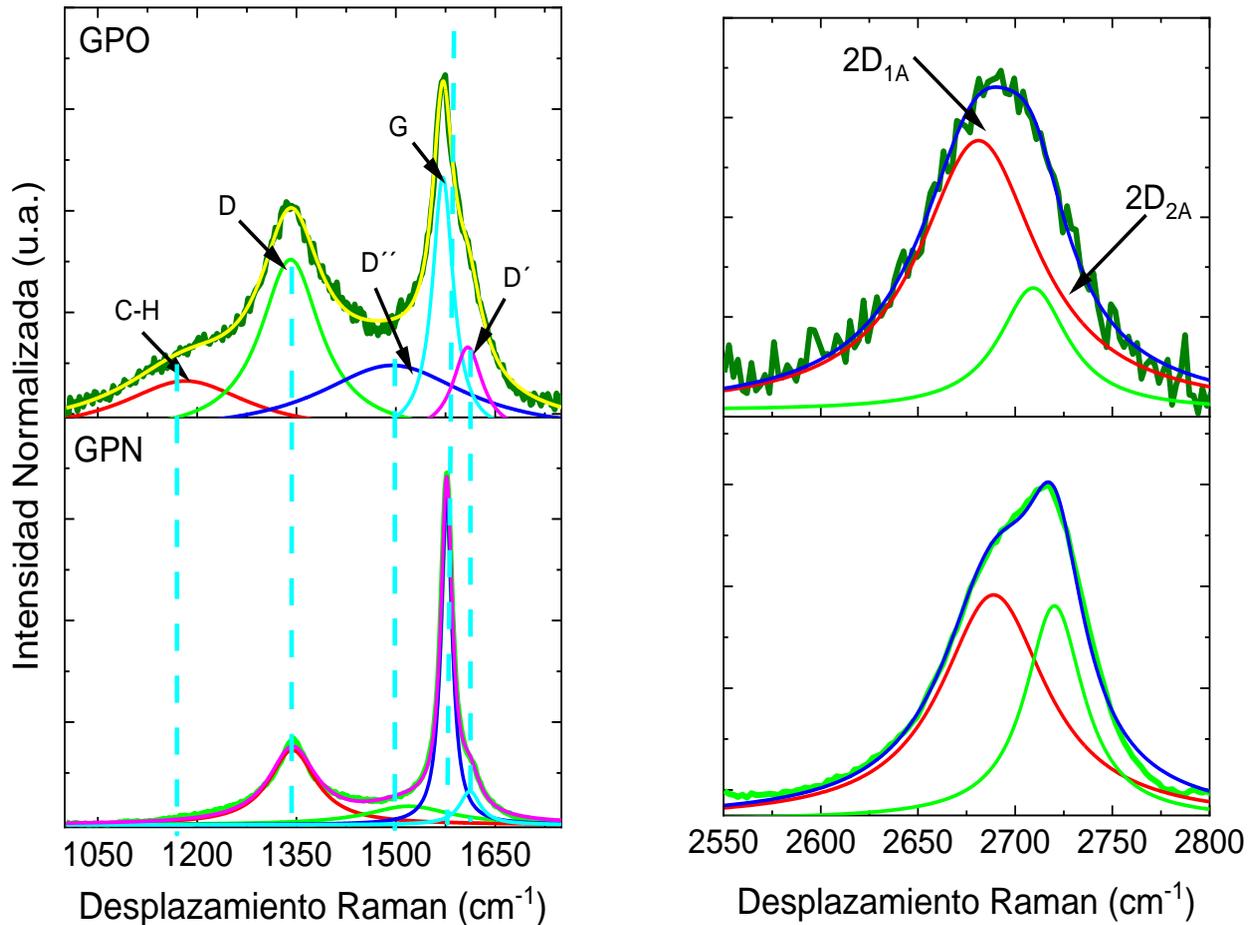


Cuando la banda D tiene un corrimiento hacia números de onda menores, (hacia el rojo), se ha establecido que el material carbónico experimenta un aumento en el desorden (Abraham et al., 2014). Nakagawa reportó que, si las bandas G y 2D sufren un corrimiento hacia frecuencias más bajas, se puede asociar con mecanismos de dopaje del material, así como a efectos de deformación (Nakagawa et al., 2021). Labunov y colaboradores, han reportado que un desplazamiento de la banda G hacia la región de alta frecuencia, es un indicativo de que existen defectos considerables en la estructura del óxido de grafeno (Labunov et al., 2017).

La posición, ancho e intensidad de las bandas Raman se determinan con precisión por medio del proceso de deconvolución, al ajustar las bandas Raman con curvas de Lorentz; los resultados de las muestras GPN y GPO están contenidos en la Figura 6.2. Los detalles del ajuste se pueden observar en las Tablas 6.1, 6.2 y 6.3. La región de primer orden de la muestra GPO, se ajustó a 5 curvas de Lorentz, que pueden identificarse como las bandas Raman D ( $1341\text{ cm}^{-1}$ ), G ( $1571\text{ cm}^{-1}$ ), y D\* ( $1150\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ ), también conocida como C-H, así como D'' ( $1500\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ ) y D' ( $1609\text{ cm}^{-1}$ ) (Lim et al., 2021). El ajuste de la muestra GPN permitió identificar 4 picos; puede observarse que esta carece del pico D\*. La banda D'' se debe a la densidad de fonones asociados con el tamaño finito del cristalito, a las vibraciones del carbono hidrogenado (C-H) y a los defectos tipo salto (Tene et al., 2021), así como al desorden de los materiales carbonosos (Messina, 2021)

La deconvolución de la banda 2D (región de segundo orden), se muestra en la Figura 6.2, revelando 2 sub-bandas localizadas en 2689 ( $2D_{1A}$ ) y 2720  $\text{cm}^{-1}$  ( $2D_{2A}$ ) para GPN, estas bandas son típicas del grafito. En las sub-bandas de la muestra GPO se observa un incremento en intensidad y anchura, esto señala un aumento en el grado de defecto en las láminas apiladas.

**Figura 6.2** Deconvolución de los espectros Raman del grafito recuperado de pila nueva y usada



**Tabla 6.1** Intensidad de las bandas Raman de GPN y GPO

Muestra	Intensidad de las bandas Raman								
	C-H	D	D''	G	D'	2D <sub>1A</sub>	2D <sub>2A</sub>	2D	D+G
GPN	0	0.16	0.05	0.93	0.09	0.26	0.25	0.40	0.03
GPO	0.16	0.53	0.20	0.77	0.26	0.24	0.10	0.28	0.07

**Tabla 6.2** Ancho completo a la mitad máxima de las bandas Raman de los ejemplares

Muestra	FWHM de las bandas Raman								
	C-H	D	D''	G	D'	2D <sub>1A</sub>	2D <sub>2A</sub>	2D	D+G
GPN	0	86	156	20	37	74	43	75	90
GPO	235	111	274	38	54	66	36	82	90

**Tabla 6.3** Posición de los perfiles Raman tras el proceso de ajuste mediante curvas de Lorentz

Muestra	Posición de las bandas Raman ( $\text{cm}^{-1}$ )								
	C-H	D	D''	G	D'	2D <sub>1A</sub>	2D <sub>2A</sub>	2D	D+G
GPN	---	1343	1519	1576	1611	2689	2720	2704	2936
GPO	1182	1341	1495	1571	1609	2681	2709	2689	2930

Los rasgos distintivos de las bandas Raman, ancho, intensidad, y posición, proporcionaron información sobre las características estructurales del tipo de carbón. De las bandas Raman, es posible extraer información adicional al realizar una combinación entre sus intensidades. A continuación, se abordarán las 5 relaciones de intensidades implementadas en el análisis de materiales de carbono y la información que se extrae de dicho análisis.

La primera y más conocida, es la relación de intensidades entre las bandas D y G, que se asocia con la calidad del material, es decir, se relaciona con la densidad de defectos del grafito (Lee et al., 2017). En algunos reportes, se ha utilizado la relación  $I_D/I_G$  como una herramienta para identificar los tipos de óxidos del grafeno; cuando la relación  $I_D/I_G$  se encuentra entre 0.67-1.4, es un indicativo de la formación de óxido de grafeno, pero si los valores están entre 0.91-1.9, señala la presencia de óxido de grafeno reducido (Wróblewska et al., 2017). En la Tabla 6.4 se muestran las diferentes relaciones de intensidades de las bandas Raman de las muestras GPN y GPO; se puede observar que el grafito recuperado de pilas nuevas presenta una baja relación  $I_D/I_G$ , 0.17, lo que indica una alta calidad en la estructura cristalina del material. En el caso de la muestra GPO, se tiene una relación de intensidades  $I_D/I_G$  de 0.69, lo que demuestra un alto grado de desorden en la estructura y, de acuerdo con lo reportado por Wróblewska et al, la relación  $I_D/I_G=0.69$  se encuentra dentro de los valores que caracterizan al óxido de grafeno, por lo tanto, se puede asumir que las barras de grafito se oxidan durante su descarga.

La segunda relación es entre las bandas 2D y G,  $I_{2D}/I_G$ , que se asocia con el número de láminas de grafeno (Rawat et al., 2020), las cuales pueden ser de una, dos, tres, y múltiples capas, reportadas en 1.6, 0.8, 0.3 y 0.07, respectivamente (Songkeaw et al., 2019). Entre mayor sea el número de capas el valor de la relación  $I_{2D}/I_G$  disminuye (Vyshkvorkina et al., 2021). En la Tabla 6.4 se aprecia que las muestras GPN y GPO tienen una  $I_{2D}/I_G$  de 0.43 y 0.36, ambos parámetros se encuentran entre los valores del grafito de múltiples capas, según lo reportado por (Vyshkvorkina et al., 2021). La tercera es la relación  $I_D/I_D'$ , que permite distinguir los tipos de defectos presentes en las barras de grafito. Se pueden detectar, a través de este análisis, tres tipos de defectos; el primero es debido a átomos de carbono hibridado  $sp^3$ , donde el valor de la relación  $I_D/I_D'$  tiene que ser mayor a 7; el segundo es por vacancias ( $I_D/I_D' < 7$ ), y el tercero se asocia a defectos en los bordes y entre los límites de grano, aquí, se cumple que  $0.54 < I_D/I_D' > 3.4$  (Morsin et al., 2017), (Rao et al., 2017), (Lobach et al., 2017). Los valores para GPN y GPO son de 1.80 y 2.03, respectivamente (ver Tabla 3.4), lo que indica la presencia de defectos entre los bordes de grano del grafito; además, puede deberse a la presencia de enlaces en los límites de grano, con impurezas.

**Tabla 6.4** Relación de intensidades de las diversas bandas Raman

Muestra	Relación de Intensidades				
	$I_D/I_G$	$I_D/I_D'$	$I_{2D}/I_D$	$I_{2D}/I_G$	$I_{2D}/I_{D+G}$
GPN	0.17	1.80	2.5	0.43	13.33
GPO	0.69	2.03	0.53	0.36	4

La cuarta relación es entre las bandas 2D y D, que está asociada con la cantidad de átomos de carbono hibridados  $sp^2$ , (Labunov et al., 2017). Los valores obtenidos de ambas muestras fueron de 2.5 y 0.53 para GPN y GPO, que puede interpretarse como sigue; en el caso GPN la barra de grafito, tenía una mayor concentración de C- $sp^2$ , pero al agotarse la pila, se induce un proceso de exfoliación, alterando con ello la hibridación, formando más C- $sp^3$ .

Existen pocos reportes en la literatura donde hace mención sobre la relación  $I_{2D}/I_{D+G}$  (quinta relación); Gai y colaboradores, utilizaron dicha relación para conocer el orden estructural del C aromático de materiales de carbono (Gai et al., 2019). Otros autores, como Meng y colegas, indican que  $I_{2D}/I_{D+G}$ , puede ser empleada como un parámetro de la calidad en la configuración electrónica (hibridación  $sp^2$ ), que se observa como un aumento en su valor al mejorase dicha calidad (Qin et al., 2014), (Xu & Cheng, 2013). Las muestras reportadas, presentan una relación  $I_{2D}/I_{D+G}$  de 13 para GPN y 4 para GPO, esto quiere decir que las configuraciones electrónicas de la barra de grafito en pilas usadas tienen mala calidad, es decir, presenta más hibridación  $sp^3$ , contrario a lo que se observa en la muestra GPN, que tiene un mayor número de átomos hibridados  $sp^2$ .

Además de la información adicional que se puede obtener del análisis de las relaciones de intensidades, se puede calcular el tamaño promedio del cristalito del grafito mediante la ley de Tuinstra-Koenig (Krishna et al., 2017), (Yan et al., 2020), que utiliza como base la relación de intensidades  $I_D/I_G$ , como se aprecia en la siguiente ecuación:

$$L_a \text{ (nm)} = 2.4 \times 10^{-10} * \lambda_L^4 * \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \quad (1)$$

donde  $\lambda_L$  es la longitud de onda de excitación del láser,  $I_D$  e  $I_G$  son las intensidades de las bandas D y G. El tamaño calculado del cristalito es de 113 y 27 nm (ver Tabla 6.5) para GPN y GPO, respectivamente. El tamaño del cristalito se redujo después de finalizar la vida útil de la pila.

De igual forma, a partir de la relación de intensidades  $I_D/I_G$ , se puede conocer la distancia promedio entre los defectos puntuales ( $L_D$ ) y la densidad de defectos ( $n_D$ ) a partir de las ecuaciones 2 y 3 (Sharma et al., 2021).

$$L_D^2(\text{nm})^2 = (1.8 \pm 0.5) * 10^{-9} * \lambda_L^4 * \left(\frac{I_G}{I_D}\right)^{-1} \quad (2)$$

$$n_D(\text{cm})^{-2} = \left(\frac{(1.8 \pm 0.5) * 10^{22}}{\lambda_L^4}\right) * \left(\frac{I_D}{I_G}\right) \quad (3)$$

Los valores calculados para  $L_D$  y  $n_D$ , pueden observarse en la Tabla 6.5, para  $L_D$  se obtuvieron valores de 1083 nm (GPN) y 267 nm (GPO). Dichos valores indican que, en el grafito reciclado, la distancia entre defectos son más cortos que el grafito inicial, es posible que este hecho se pueda atribuir al aumento de defectos en su estructura. Lo anterior se corrobora al obtener la densidad de defectos en ambas muestras, que es mayor por un orden de magnitud en la muestra GPO con respecto a GPN.

**Tabla 6.5** Tamaño de cristal, densidad de defectos y distancia entre defectos de las muestras de estudio.

Muestra	Distancia promedio entre defectos (nm <sup>2</sup> )	Densidad de defectos (cm <sup>-2</sup> )	Tamaño de cristal (nm)
GPN	1083	$4.88 \times 10^{10}$	113
GPO	267	$19.81 \times 10^{10}$	27

## Conclusiones

En este trabajo se ha presentado el análisis Raman de barras de grafito recuperado de pilas nuevas y usadas. Se estudió la posición, ancho e intensidad de las bandas Raman, para conocer y cuantificar el grado de desorden y el tamaño del cristal de los materiales de carbono. Se encontró que las GPO tienen un mayor desorden en su red cristalina al presentar una densidad de defectos ( $19.81 \times 10^{10}$ ), que es cuatro veces mayor al de la muestra GPN. El tamaño de cristal calculado fue de 27 nm para GPO. Se asume que las vacancias, defectos en los bordes, así como la transición de átomos hibridados  $sp^2$  a  $sp^3$ , se indujo por las reacciones electroquímicas durante el proceso de descarga. El conocer las propiedades estructurales del grafito recuperado de pilas, podría ser de utilidad para su implementación en la producción de nanomateriales basados en carbono utilizando dicho material como elemento de partida.

## Agradecimientos

Esta investigación fue posible gracias a la beca CONACyT con número 751847 y al proyecto de Ciencias Básicas A1-S-33899 “Estudio de las propiedades ópticas y eléctricas de nano islas de cobre y oro sometidas a tratamientos térmicos”

## Referencias

- Abraham, S., Ciobota, V., Srivastava, S., Srivastava, S. K., Singh, R. K., Dellith, J., Malhotra, B. D., Schmitt, M., Popp, J., & Srivastava, A. (2014). Mesoporous silica particle embedded functional ngraphene oxide as an efficient platform for urea biosensing. *Analytical Methods*, 6(17), 6711-6720. <https://doi.org/10.1039/C4AY01303D>
- Alcaraz, L., Jiménez-Relinque, E., Plaza, L., García-Díaz, I., Castellote, M., & López, F. A. (2020). Photocatalytic Activity of  $Zn_xMn_{3-x}O_4$  Oxides and ZnO Prepared From Spent Alkaline Batteries. *Frontiers in Chemistry*, 8, 661. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00661>

- Gai, L.-X., Wang, W.-Q., Wu, X., Su, X.-J., & Yang, F.-C. (2019). NIR absorbing reduced graphene oxide for photothermal radiotherapy for treatment of esophageal cancer. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, *194*, 188-193. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2019.03.014>
- Hu, X., Robles, A., Vikström, T., Väänänen, P., Zackrisson, M., & Ye, G. (2021). A novel process on the recovery of zinc and manganese from spent alkaline and zinc-carbon batteries. *Journal of Hazardous Materials*, *411*, 124928. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124928>
- Karikalan, N., Elavarasan, M., & Yang, T. C. K. (2019). Effect of cavitation erosion in the sonochemical exfoliation of activated graphite for electrocatalysis of acebutolol. *Ultrasonics Sonochemistry*, *56*, 297-304. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.04.025>
- Kasztelan, M., Słoniewska, A., Gorzkowski, M., Lewera, A., Pałys, B., & Zoladek, S. (2021). Ammonia modified graphene oxide – Gold nanoparticles composite as a substrate for surface enhanced Raman spectroscopy. *Applied Surface Science*, *554*, 149060. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149060>
- Krishna, R., Wade, J., Jones, A. N., Lasithiotakis, M., Mummery, P. M., & Marsden, B. J. (2017). An understanding of lattice strain, defects and disorder in nuclear graphite. *Carbon*, *124*, 314-333. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.08.070>
- Labunov, V. A., Tabulina, L. V., Komissarov, I. V., Grapov, D. V., Prudnikova, E. L., Shaman, Yu. P., Basaev, S. A., & Pavlov, A. A. (2017). Features of the reduction of graphene from graphene oxide. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, *91*(6), 1088-1092. <https://doi.org/10.1134/S0036024417060140>
- Lee, T., Mas'ud, F. A., Kim, M. J., & Rho, H. (2017). Spatially resolved Raman spectroscopy of defects, strains, and strain fluctuations in domain structures of monolayer graphene. *Scientific Reports*, *7*(1), 16681. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-16969-z>
- Li, X., Liu, Y., Zeng, Z., Wang, P., Fang, Y., & Zhang, L. (2018). Investigation on tip enhanced Raman spectra of graphene. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *190*, 378-382. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.07.069>
- Lim, S., Park, H., Yamamoto, G., Lee, C., & Suk, J. W. (2021). Measurements of the Electrical Conductivity of Monolayer Graphene Flakes Using Conductive Atomic Force Microscopy. *Nanomaterials*, *11*(10), 2575. <https://doi.org/10.3390/nano11102575>
- Lobach, A. S., Kazakov, V. A., Spitsyna, N. G., Baskakov, S. A., Dremova, N. N., & Shul'ga, Yu. M. (2017). Comparative study of graphene aerogels synthesized using sol-gel method by reducing graphene oxide suspension. *High Energy Chemistry*, *51*(4), 269-276. <https://doi.org/10.1134/S0018143917040105>
- Malekpour, H., & Balandin, A. A. (2018). Raman-based technique for measuring thermal conductivity of graphene and related materials. *Journal of Raman Spectroscopy*, *49*(1), 106-120. <https://doi.org/10.1002/jrs.5230>
- Martínez-González, J., Reyes-Contreras, D., Viguera-Santiago, E., Patiño-Carachure, C., Reyes-Esqueda, J. A., Castrejón-Sánchez, V. H., & García-Orozco, I. (2021). Mechano-synthesis of graphene nanoribbons from waste zinc-carbon batteries. *Carbon Letters*. <https://doi.org/10.1007/s42823-021-00279-6>
- Messina, M. M. (2021). *Síntesis de grafeno 3D* [Tesis, Universidad Nacional de La Plata]. <https://doi.org/10.35537/10915/118963>
- Mocellin, J., Mercier, G., Morel, J. L., Charbonnier, P., Blais, J. F., & Simonnot, M. O. (2017). Recovery of zinc and manganese from pyrometallurgy sludge by hydrometallurgical processing. *Journal of Cleaner Production*, *168*, 311-321. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.003>
- Morsin, M., Isaak, S., Morsin, M., & Yusof, Y. (2017). Characterization of Defect Induced Multilayer Graphene. *International Journal of Electrical and Computer Engineering (IJECE)*, *7*(3), 1452-1458.

- Nakagawa, K., Satoh, K., Murakami, S., Takei, K., Akita, S., & Arie, T. (2021). Controlling the thermal conductivity of multilayer graphene by strain. *Scientific Reports*, *11*(1), 19533. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-98974-x>
- Omar, H., Malek, N. S. A., Sulimai, N. H., Khusaimi, Z., Abdullah, S., Rusop, M., & Asli, N. A. (2020). The effect of ball milling speed to the synthesis of graphite particle from local coconut shell charcoal via top down approach. *AIP Conference Proceedings*, *2306*(1), 020031. <https://doi.org/10.1063/5.0033139>
- Prakoso, B., Ma, Y., Stephanie, R., Hanif Hawari, N., Suendo, V., Judawisastra, H., Zong, Y., Liu, Z., & Sumboja, A. (2020). Facile synthesis of battery waste-derived graphene for transparent and conductive film application by an electrochemical exfoliation method. *RSC Advances*, *10*(17), 10322-10328. <https://doi.org/10.1039/D0RA01100B>
- Qin, M.-M., Ji, W., Feng, Y.-Y., & Feng, W. (2014). Transparent conductive graphene films prepared by hydroiodic acid and thermal reduction. *23*(2), 028103. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/23/2/028103>
- Rao, A., Raj, A. M., & Manoj, B. (2017). Extraction and characterization of preformed mixed phase graphene sheets from graphitized sub-bituminous coal. *Asian J Chem*, *29*, 2425-2428.
- Rawat, P. S., Srivastava, R. C., Dixit, G., & Asokan, K. (2020). Structural, functional and magnetic ordering modifications in graphene oxide and graphite by 100 MeV gold ion irradiation. *Vacuum*, *182*, 109700. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109700>
- Rosenburg, F., Ionescu, E., Nicoloso, N., & Riedel, R. (2018). High-Temperature Raman Spectroscopy of Nano-Crystalline Carbon in Silicon Oxycarbide. *Materials*, *11*(1), 93. <https://doi.org/10.3390/ma11010093>
- Saiful Badri, M. A., Salleh, M. M., Md Noor, N. F., Rahman, M. Y. A., & Umar, A. A. (2017). Green synthesis of few-layered graphene from aqueous processed graphite exfoliation for graphene thin film preparation. *Materials Chemistry and Physics*, *193*, 212-219. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.02.029>
- Seehra, M. S., Narang, V., Geddam, U. K., & Stefaniak, A. B. (2017). Correlation between X-ray diffraction and Raman spectra of 16 commercial graphene-based materials and their resulting classification. *Carbon*, *111*, 380-385. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.10.010>
- Sharma, M., Rani, S., Pathak, D. K., Bhatia, R., Kumar, R., & Sameera, I. (2021). Temperature dependent Raman modes of reduced graphene oxide: Effect of anharmonicity, crystallite size and defects. *Carbon*, *184*, 437-444. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.08.014>
- Songkeaw, P., Onlaor, K., Thiawong, T., & Tunhoo, B. (2019). Reduced graphene oxide thin film prepared by electrostatic spray deposition technique. *Materials Chemistry and Physics*, *226*, 302-308. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.01.048>
- Sunaina, Sreekanth, M., Manolata Devi, M., Sethi, V., Ghosh, S., Mehta, S. K., Ganguli, A. K., & Jha, M. (2021). New approach for fabrication of vertically oriented ZnO based field emitter derived from waste primary batteries. *Materials Science and Engineering: B*, *274*, 115480. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115480>
- Tene, T., Guevara, M., Valarezo, A., Salguero, O., Arias Arias, F., Arias, M., Scarcello, A., Caputi, L. S., & Vacacela Gomez, C. (2021). Drying-Time Study in Graphene Oxide. *Nanomaterials*, *11*(4), 1035. <https://doi.org/10.3390/nano11041035>
- Vadivel, S., Tejangkura, W., & Sawangphruk, M. (2020). Graphite/Graphene Composites from the Recovered Spent Zn/Carbon Primary Cell for the High-Performance Anode of Lithium-Ion Batteries. *ACS Omega*, *5*(25), 15240-15246. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01270>

- Vyshkvorkina, I. M., Stebunov, Y. V., Arsenin, A. V., Volkov, V. S., & Novikov, S. M. (2021). Comparison of CVD-grown and exfoliated graphene for biosensing applications. *AIP Conference Proceedings*, 2359(1), 020035. <https://doi.org/10.1063/5.0054960>
- Wróblewska, A., Dużyńska, A., Judek, J., Stobiński, L., Kzerańska, Gertych, A. P., & Zdrojek, M. (2017). *Statistical analysis of the reduction process of graphene oxide probed by Raman spectroscopy mapping*. 29(47), 475201. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa92fe>
- Xu, L., & Cheng, L. (2013). Graphite oxide under high pressure: A raman spectroscopic study. *Journal of Nanomaterials*, 2013, 47:47. <https://doi.org/10.1155/2013/731875>
- Yan, J., Zhong, M., Yu, C., Zhang, J., Ma, M., Li, L., Hao, Q., Gao, F., Tian, Y., Huang, Y., Shen, W., & Guo, S. (2020). Multilayer graphene sheets converted directly from anthracite in the presence of molten iron and their applications as anode for lithium ion batteries. *Synthetic Metals*, 263, 116364. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116364>
- Yogesh, G. K., Shuaib, E. P., Roopmani, P., Gumpu, M. B., Krishnan, U. M., & Sastikumar, D. (2020). Synthesis, characterization and bioimaging application of laser-ablated graphene-oxide nanoparticles (nGOs). *Diamond and Related Materials*, 104, 107733. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107733>