

MATERIALES PARA APANTALLAMIENTO
ELECTROMAGNÉTICO. CONTROL DE
TAMAÑO Y FORMA DE LA POROSIDAD EN
AEROGEL DE GRAFENO Y NANOTUBOS
DE CARBONO

Marcos Álvarez Robledo

Tesis depositada en cumplimiento parcial de los requisitos para el
grado de Doctor en

Ciencia e Ingeniería de Materiales

Universidad Carlos III de Madrid

Directores:

Javier Pozuelo de Diego

Juan Baselga Llidó

Tutor:

Javier Pozuelo de Diego

Septiembre del 2023

Esta tesis se distribuye bajo licencia “Creative Commons **Reconocimiento – No Comercial – Sin Obra Derivada**”.



A mi familia que, cuando yo no lo hice, siempre creyó en mí.

“Todo tiene remedio menos la muerte”.

Refranero español

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis ha conllevado horas, sudor y lágrimas. Pero, aún con todo ello, no hubiera salido adelante sin el apoyo y ayuda de muchas personas a lo largo de este, a veces, interminable camino.

No es fácil para un chico forastero como yo, hacerse a la vida y la gente madrileña, pero los compañeros del doctorado más veteranos, me hicieron integrarme y sentirme cómodo desde el primer día que llegué aquí.

El apoyo personal y las amistades que se crean, no son lo único que aportan los compañeros becarios. Cualquiera que haya hecho un doctorado podrá estar de acuerdo en que gran parte de lo que se aprende en estos cuatro años, te lo enseñan compañeros predoctorales. Por ello, gracias a todos los veteranos que me ayudaron al llegar, y gracias a los que han ido llegando porque también me han enseñado muchas cosas. Espero, del mismo modo, haber podido servir de soporte para otros doctorandos con los que me he cruzado por el camino.

Sin personificar demasiado en la gente que me apoyó al llegar (ya que me faltarían líneas) me acuerdo especialmente de Máfer, María, Eric, Alberto, Tabares, Beti, Andrea, Paula, Nieves, Carmen, Catherina o Raquel, la cual ejerció de perfecta anfitriona dentro de mi grupo de investigación.

A lo largo de la travesía he ganado amistades que espero que duren muchos años (Irene, José Luis, Nacho, Facu, Tamara, Raúl, Ainhoa con la que empecé y ahora acabo, Manu que siempre me ha ofrecido su ayuda cuando la he necesitado, o incluso la gente más novata como Zhu, Juan, Álex, Ángel o Ángela que desde luego, van a dejar el listón del programa muy alto). Pero aparte de amigos, me llevo hermanos, Segundo y Charlie, hemos pasado muchas cosas juntos que han creado un vínculo de por vida entre nosotros.

Pero lo más importante, es que me llevo de aquí a una compañera de vida, Xiomi. Sólo por haberte conocido merece la pena haber hecho todas las cosas buenas y no tan buenas, que me empujaron a llegar aquí hace algo más de cuatro años. Sin ti, no hubiera alcanzado el final de este pedregoso camino. Sin Bolti también hubiera sido mucho más complicado, porque me ha acompañado lealmente y me ha animado durante las horas interminables de escritura.

Mi agradecimiento también a mis directores de tesis y a la gente de mi grupo de investigación, especialmente a Javier, por el ejercicio que hemos hecho para entendernos y llevar esto delante del mejor modo posible. Sé que a veces no es sencillo.

Una mención especial a mi gente de Guímara y Ponferrada, porque tienen un concepto de mí mucho más alto del que yo tengo y del que seguramente me merezco, y nunca dudaron de mí.

Y, por último, gracias a mis padres y a mi hermano, que siempre han sido un ejemplo de trabajo, sacrificio y dignidad en la vida. Nunca me han abandonado a pesar de los errores de juventud que haya podido cometer, o lo insoportable que haya podido estar.

A todos, mi inmenso agradecimiento, esta tesis es en parte vuestra.

CONTENIDOS PUBLICADOS Y PRESENTADOS

Contenidos publicados

- Marcos Álvarez, Juan Baselga, Javier Pozuelo, Tuning the electromagnetic shielding mechanism with nitrogen-doped graphene aerogels. *ChemNanoMat* **2022**, 9(1), 10.1002/cnma.202200451. El material de esta fuente incluido en la tesis no está señalado por medios tipográficos ni referencias.
- Xiomara Santos, Marcos Álvarez, Diogo Videira-Quintela et al, Antibacterial capability of MXene ($Ti_3C_2T_x$) to produce PLA active contact surfaces for food packaging applications, *Membranes* **2022**, 12(11), 1146, 10.3390/membranes12111146. Todo material de esta fuente incluido en la tesis está señalado por medios tipográficos y una referencia explícita. Capítulos 1, 2 y 3.

Pendientes de publicación

- M. Álvarez, J. Baselga, J. Pozuelo, Porous carbon nanotube frameworks for electromagnetic interference shielding. *Porous nanocomposites for electromagnetic interference shielding*. Elsevier, **2023**. Estatus: Aceptado y editado, ahora en “Manuscript Processing System” Todo material de esta fuente incluido en la tesis está señalado por medios tipográficos y una referencia explícita. Capítulo 1.
- M. Álvarez, J. Baselga, X. Santos, A. Fest, D. E. Sánchez, J. Pozuelo, Lightweight nanostructures of cellulose nanofiber and ($Ti_3C_2T_x$) MXenes for their application in EMI shielding, *ACS Appl. Eng. Mater.* **2023**. Estatus: bajo revisión tras correcciones. El material de esta fuente incluido en la tesis no está señalado por medios tipográficos ni referencias.

ABSTRACT

MATERIALES PARA APANTALLAMIENTO ELECTROMAGNÉTICO. CONTROL DE TAMAÑO Y FORMA DE LA POROSIDAD EN AEROGEL DE GRAFENO Y NANOTUBOS DE CARBONO.

by Marcos Álvarez Robledo

Advanced carbonaceous nanomaterials offer a wide set of structural, mechanical, thermal or chemical features that arise them as one of the most explored options in many fields of science and engineering. This type of material presents great lightness, electrical and thermal conductivity, as well as a relatively simple manipulability.

Among their many uses it can be highlighted their potential application to construct electromagnetic shielding materials, which is the application that is explored with special attention in this thesis. An electromagnetic interference is an unwanted signal generated in an electronic device by the action of an electromagnetic field that is often emitted by other electronic part. The generation of electromagnetic interferences can deteriorate the performance of the affected equipment. Due to the increasing electrification and automation of human activity, this phenomenon can be a serious obstacle to the proper development of life and industrial activities.

Graphene and MXenes ($Ti_3C_2T_x$) are of special interest, due to the possibility they offer to create superlight EM absorbing aerogels. In this work, different strategies for the fabrication of highly porous-conductive pure or hybrid materials made with these particles are developed, and their potential application as EM shields in the 8 - 18 GHz range is evaluated. Different electronic doping strategies with N and transition metals are carried out. The way in which the dopant atoms are incorporated into the carbonaceous structure and its relationship with the morphological and electrical properties of the material will be studied.

Carbonaceous materials have also demonstrated to possess advantageous features for their use as coatings for supercapacitor electrodes or as reinforcement for materials with antibacterial properties. In this case, MXenes are subjected to different N and S doping treatments to achieve a possible improvement of these properties

RESUMEN

MATERIALES PARA APANTALLAMIENTO ELECTROMAGNÉTICO. CONTROL DE TAMAÑO Y FORMA DE LA POROSIDAD EN AEROGEL DE GRAFENO Y NANOTUBOS DE CARBONO.

por Marcos Álvarez Robledo

Los nanomateriales avanzados carbonáceos presentan una amplia gama de características morfológicas, mecánicas, térmicas o químicas que los han erigido como una de las opciones más exploradas en amplios campos de la ciencia o la ingeniería. Este tipo de material presenta gran ligereza, conductividad eléctrica y térmica, además de una relativamente simple manipulabilidad.

Entre sus múltiples usos destaca la fabricación de materiales apantallantes de la radiación electromagnética, que es la aplicación que se explora con especial atención en esta tesis. Una interferencia electromagnética es una señal no deseada generada en un dispositivo electrónico por acción de un campo electromagnético que es a menudo emitido por otro equipo electrónico. La generación de interferencias electromagnéticas puede suponer un problema para el correcto funcionamiento del equipo afectado. Debido a la creciente electrificación y automatización de la actividad humana, este fenómeno puede suponer un grave obstáculo para el correcto desarrollo de la vida y la actividad industrial.

El grafeno y los MXenos ($Ti_3C_2T_x$) son de especial interés, por la posibilidad que ofrecen para crear aerogeles superligeros absorbentes de la radiación electromagnética. En este trabajo se desarrollan distintas estrategias para fabricar con estas partículas materiales puros o híbridos altamente porosos y conductores, así como se evalúa su potencial aplicación como apantallantes EM en el rango de 8 - 18 GHz. Se llevan a cabo diferentes estrategias de dopaje electrónico con N y metales de transición. Se estudiará el efecto de la manera en la que los átomos dopantes se incorporan a la estructura carbonosa sobre las propiedades morfológicas y eléctricas del material.

Los materiales carbonáceos han demostrado además poseer características ventajosas para su uso como recubrimientos para electrodos de supercondensadores o como refuerzo para materiales con propiedades antibacterianas. En este caso, los MXenos son sometidos a diferentes tratamientos de dopaje con N y S para conseguir una posible mejora de esas propiedades.

Índice

Capítulo 1. Introducción y objetivos	3
1.1 Interferencias electromagnéticas y apantallamiento.....	3
1.2. Teoría del apantallamiento electromagnético.....	6
1.2.1. Reflexión.....	10
1.2.2. Reflexiones múltiples.....	10
1.2.3. Absorción.....	11
1.3. Materiales apantallantes de radiación electromagnética.....	12
1.3.1. Materiales reflectantes.....	12
1.3.2. Materiales absorbentes.....	12
1.3.3. Materiales absorbentes por reflexión.....	13
1.4. Materiales carbonáceos avanzados.....	15
1.4.1. Materiales apantallantes exclusivamente de partículas carbonáceas.....	18
1.4.2. Materiales compuestos híbridos.....	22
1.4.3. Dopaje para la mejora del apantallamiento EM.....	26
1.5. Condensadores y supercondensadores.....	29
1.5.1. Fundamentos de la electroquímica.....	29
1.5.2. Materiales carbonáceos para electrodos de condensadores.....	30
1.5.3. Dopaje para la mejora de la capacitancia específica.....	32
1.6. Materiales carbonáceos para aplicaciones antibacterianas.....	33
1.6.1. Dopaje para la mejora de la actividad antibacteriana.....	33
1.7. Optimización de la síntesis y fabricación de materiales carbonáceos.....	34
1.7.1. Materiales con grafeno.....	34
1.7.2. Materiales con MXenos (Ti_3C_2Tx).....	37
1.7.3. Dopaje de materiales carbonáceos.....	41
1.7.4. Estrategias generales para la fabricación de filmes.....	41
1.7.5. Estrategias de secado para la obtención de aerogeles.....	42
1.8. Objetivos.....	43
1.9. Bibliografía.....	47
Capítulo 2. Materiales, síntesis y equipos	57
2.1. Materiales y reactivos.....	57
2.2. Síntesis de los materiales.....	58
2.2.1. Aerogeles de grafeno.....	58
2.2.2. Aerogeles y filmes con MXenos.....	61
2.2.3. Infiltrado de los sistemas en resina epoxi.....	65

2.3. Equipos y métodos operativos.....	67
2.3.1. Caracterización de los materiales base	67
2.3.2. Caracterización de los Filmes y aerogeles.....	70
2.3.3. Medida de las propiedades necesarias para la aplicación final del material	71
2.4. Bibliografía.....	79
Capítulo 3. Caracterización de los materiales de partida.....	83
3.1. Óxido de grafeno	83
3.2. MXenos	86
3.3. Conclusiones del capítulo.....	119
3.4. Bibliografía.....	121
Capítulo 4. Caracterización de los aerogeles y filmes	127
4.1. Aerogeles GR_N	127
4.1.1. Caracterización estructural: SEM y porosidad	127
4.1.2. Análisis cristalográfico: DRX	129
4.1.3. Análisis atómico: Raman y XPS	130
4.1.4. Análisis composicional: microanálisis elemental.....	134
4.1.5. Análisis térmico: TGA.....	135
4.2. Aerogeles GR_N:CVD.....	137
4.2.1. Caracterización estructural: SEM y porosidad	137
4.2.2. Análisis cristalográfico: DRX	138
4.2.3. Análisis atómico: Raman y SEM-EDS.....	138
4.2.4. Análisis térmico: TGA.....	140
4.3. Aerogeles GR_M.....	140
4.3.1. Caracterización estructural: SEM y porosidad	140
4.3.2. Análisis cristalográfico: DRX	141
4.3.3. Análisis atómico: SEM-EDS	142
4.3.4. Análisis térmico: TGA.....	143
4.4. Aerogeles MX_CNF.....	144
4.4.1. Caracterización estructural: SEM y porosidad	144
4.4.2. Análisis cristalográfico: DRX	146
4.4.3. Análisis atómico: SEM-EDS	148
4.5. Filmes MX_Q/CNF	151
4.5.1. Caracterización estructural: SEM y densidad aparente	151
4.5.2. Análisis atómico: SEM-EDS	151
4.5.3. Análisis térmico: TGA y DSC.....	152

4.6. Conclusiones del capítulo.....	153
4.7. Bibliografía.....	155
Capítulo 5. Caracterización electromagnética.....	159
5.1. Aerogeles GR_N	159
5.1.1. Conductividad DC y permitividad dieléctrica	159
5.1.2. Apantallamiento electromagnético	161
5.2. Aerogeles GR_N:CVD.....	167
5.2.1. Conductividad DC y permitividad dieléctrica.....	167
5.2.2. Apantallamiento electromagnético	168
5.3. Aerogeles GR_M.....	170
5.3.1. Caracterización eléctrica: conductividad DC y permitividad dieléctrica	170
5.3.2. Apantallamiento electromagnético	171
5.4. Aerogeles MX_CNF.....	173
5.4.1. Caracterización eléctrica: conductividad DC y permitividad dieléctrica	173
5.4.2. Apantallamiento electromagnético	175
5.5. Filmes MX_Q/CNF	180
5.5.1. Permitividad dieléctrica.....	180
5.5.2. Apantallamiento electromagnético	180
5.6. Conclusiones del capítulo.....	182
5.7. Bibliografía.....	185
Capítulo 6. Otros trabajos	189
6.1. Propiedades supercapacitivas de los MXenos dopados con S y/o N.....	189
6.2. Propiedades antibacterianas de los MXenos dopados con S y/o N	191
6.4. Conclusiones del capítulo.....	194
6.5. Bibliografía.....	195
Capítulo 7. Conclusiones.....	199
Capítulo 8. Información suplementaria	211

Abreviaturas

<i>GO</i>	Óxido de grafeno
<i>rGO</i>	Óxido de grafeno reducido
<i>CNTs</i>	Nanotubos de carbono
<i>MWCNTs</i>	Nanotubos de carbono multipared
<i>CNF</i>	Nanofibras de celulosa
<i>CVD</i>	Chemical vapor deposition
<i>EMI</i>	Interferencia electromagnética
<i>EM</i>	Electromagnético
<i>SE</i>	Eficiencia de apantallamiento electromagnético
<i>SE_R</i>	Eficiencia de apantallamiento por reflexión
<i>SE_A</i>	Eficiencia de apantallamiento por absorción
<i>SE_T</i>	Eficiencia de apantallamiento total
<i>DC</i>	Corriente continua
<i>C_s</i>	Capacitancia específica
<i>EDLC</i>	Capacitancia eléctrica de doble capa
<i>ufc</i>	Unidad formadora de colonias
<i>PCA</i>	Placas de agar para recuento

Sistemas

<i>GR_N</i>	Aerogeles de rGO dopado con N mediante urea.
<i>GR_N:CVD</i>	Aerogeles de rGO dopado con N mediante CVD con gas NH ₃
<i>GR_M</i>	Aerogeles de rGO dopado con nanopartículas metálica
<i>MX_{CNF}</i>	Aerogeles de MXenos y nanocelulosa
<i>MX_Q/CNF</i>	Films quitosano/nanocelulosa y MXenos

Caracterización

<i>SEM</i>	Microscopía electrónica de barrido
<i>EDS</i>	Dispersión de energía de rayos X

<i>HRTEM</i>	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
<i>SAED</i>	Difracción de electrones de área selectiva
<i>DRX</i>	Difracción de rayos X
<i>XPS</i>	Espectroscopía de fotoemisión de rayos X
<i>TGA</i>	Análisis termogravimétrico
<i>DSC</i>	Calorimetría diferencial de barrido

Símbolos

θ	Ángulo de difracción de rayos X
λ	Longitud de onda
f	Frecuencia
ρ	Densidad
σ	Conductividad eléctrica
R	Resistencia eléctrica
I	Intensidad de corriente
V	Voltaje
P_T	Potencia transmitida
P_R	Potencia reflejada
P_I	Potencia incidente
γ	Constante de atenuación
δ	Espesor de piel
η	Impedancia
μ	Permeabilidad compleja
μ_r	Permeabilidad relativa
ε	Permitividad compleja
ε_r	Permitividad relativa compleja
ε'	Parte real de ε_r
ε''	Parte imaginaria de ε''

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Capítulo 1. Introducción y objetivos

1.1 Interferencias electromagnéticas y apantallamiento

Un campo magnético, según la Ley de Maxwell-Faraday, se produce por la presencia de un campo eléctrico cambiante; del mismo modo un campo magnético cambiante es capaz de generar una fuerza automotriz e inducir un campo eléctrico. [1] De este modo se puede explicar la existencia de las ondas electromagnéticas (EM), que son una combinación de ondas eléctricas y magnéticas oscilantes que transportan energía y se propagan a través del espacio. [2,3] La componente eléctrica y la componente magnética de una onda EM están siempre en fase de 90 ° la una respecto a la otra. La principal diferencia entre las ondas electromagnéticas y las ondas mecánicas (por ejemplo, el sonido), es que las primeras pueden propagarse a través del vacío. [2] Los campos electromagnéticos pueden ser de origen natural, si no son generados por acción del hombre (la radiación solar es un ejemplo) o artificial si han sido generadas por el hombre (como las ondas de telefonía móvil). [4] Son ondas EM las ondas de radio (10 kHz-10 THz), las microondas (300 MHz-300 GHz), la radiación infrarroja (300 GHz-430 THz), la luz visible (384 THz-769 THz), la radiación ultravioleta (800 THz-30000 THz), los rayos X (30 PHz– 30000 PHz) y los rayos gamma ($f > 10^{19}$ Hz). [5]

El entendimiento del funcionamiento de las ondas EM y de los problemas que puede generar uso, es un gran desafío para el desarrollo de mucha de la tecnología actual. Las interferencias sufridas por equipos electrónicos son uno de los perjuicios que la presencia de campos electromagnéticos puede suponer. Las interferencias electromagnéticas EMIs (por sus siglas en inglés *Electromagnetic interferences*) son el fenómeno responsable de estas situaciones. Una EMI es el ruido no deseado causado por las ondas electromagnéticas propagadas desde un emisor externo. Estas interferencias pueden perjudicar o incluso inutilizar un dispositivo electrónico. El proceso que sigue una onda electromagnética antes de generar una interferencia en un equipo se explica en la **Figura 1.**

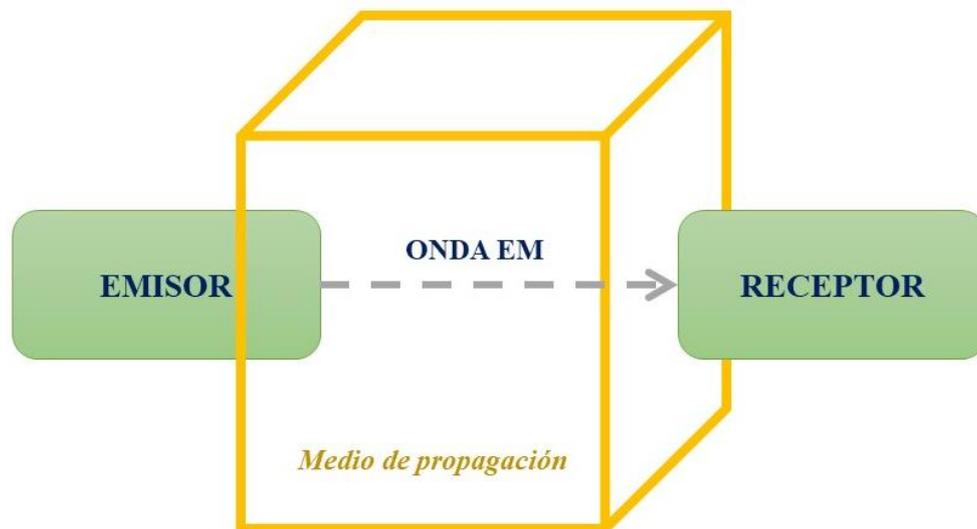


Figura 1. Esquema simple del proceso de generación y propagación de una onda EM antes de generar una EMI.

Si el medio de propagación de la onda EM es un sólido conductor, se dice que la EMI se genera por un proceso de acoplamiento por conducción. Si el medio es un gas, como por ejemplo el aire, o es a través del vacío, la EMI se puede generar mediante acoplamiento por radiación, inducción y capacitancia. El acoplamiento por radiación tiene lugar si la distancia entre emisor y receptor es mayor que $\lambda/2\pi$ (siendo λ la longitud de onda de las ondas EM en cuestión). Será acoplamiento por inducción si el campo magnético generado en un conductor de corriente eléctrica provoca una corriente no deseada sobre otro conductor separado de él, pero a distancia menor a $\lambda/2\pi$. El acoplamiento capacitivo se da cuando se acumula una carga eléctrica entre dos conductores separados, pero a una distancia menor de $\lambda/2\pi$. [6,7]

El efecto que una EMI causará en un equipo dependerá de la energía y la frecuencia de las ondas generadas por el emisor y la resistencia del dispositivo receptor a verse afectado, también llamada inmunidad. Un dispositivo podrá ser más o menos inmune frente a las EMIs dependiendo de su nivel de protección y umbral de tolerancia a las interferencias. Se le considerará inmune si las EMIs generadas no afectan gravemente a su correcto funcionamiento y susceptible si sobrepasa el nivel aceptable de tolerancia del dispositivo. [8] Para hacer frente a la generación de EMIs por acoplamiento conductivo, se suele hacer uso de dispositivos como transformadores integrados en el propio camino conductor. Por otro lado, para evitar los acoplamientos por inducción, capacitancia y radiación se hace

uso de un apantallamiento físico que aisle el emisor de ondas o al receptor susceptible de sufrir una EMI. Este apantallamiento físico se logra con el empleo de materiales apantallantes de radiación EM, los cuales tienen como objetivo eliminar o atenuar la radiación transmitida en su camino hacia el interior del material. [4,9,10] Los materiales apantallantes EM se pueden basar en la reflexión o en la absorción de las ondas EM, o incluso una combinación de ambas, dependiendo de su aplicación. Los apantallantes por absorción se suelen usar para aislar al emisor de la radiación. Son de especial interés cuando varios equipos electrónicos se encuentran en un mismo entorno y se necesita que las ondas emitidas por uno de los dispositivos no perjudiquen al correcto funcionamiento de otro. El material apantallante aislará al emisor y tratará de reducir la cantidad de ondas que emita hacia el exterior. Los apantallantes por reflexión tienen como objetivo aislar al dispositivo receptor de radiación susceptible de verse afectado por la EMI. En ese caso, sólo importará que el dispositivo aislado no se vea afectado por la radiación, sin importar qué efectos puedan tener las ondas reflejadas sobre otros objetos.

Muchos sistemas de telecomunicaciones, como el sistema radar o la telefonía móvil usan ondas EM principalmente del rango de las microondas. Existen sistemas de tecnología radar que trabajan desde el orden de los 3 a 30 MHz (banda HF) hasta el rango entre los 75-110 GHz (banda W). [11] Por su parte, los sistemas de telefonía móvil 2G, 3G y 4G trabajan en frecuencias de 450 a 3800 MHz y de 24 a 80 GHz en el caso de la telefonía 5G. No se considera que estas ondas, que se encuentran por debajo de la frecuencia del ultravioleta lejano, afecten directamente la salud. Esto es así porque la radiación no ionizadora como son las ondas de radio o las microondas, no presenta energía suficiente para ionizar átomos o moléculas. Pese a esto, sí que pueden deteriorar o inutilizar el funcionamiento de implantes con componentes electrónicos, como los marcapasos. En estos casos el implante es un potencial perjudicado por la generación de EMIs y, por tanto, será de gran importancia su protección con un apantallante que haga que la radiación no penetre hacia él. Para este uso el apantallamiento se diseñará de modo que la radiación sea reflejada por completo. Además, el creciente desarrollo tecnología para la mejora del rendimiento humano, HPET por sus siglas en inglés (*human performance enhancement technology*), hará que en un futuro próximo sean muchos más los chips o prótesis biónicas que las personas lleven implantadas. Para asegurar su correcto funcionamiento será necesario que se complementen con un buen apantallamiento. [8] La presencia de interferencias provocadas por ondas de frecuencias no deseadas puede, de modo similar,

empeorar la calidad de los sistemas de llamada o mensajería de telefonía móvil o la precisión de detección de los sistemas radar. Los apantallamientos para teléfonos móviles o dispositivos radar se basan fundamentalmente en el mecanismo de reflexión de la radiación EM, de modo que se evite que la onda llegue y perjudique al equipo. En el campo de la defensa/inteligencia, la tecnología de muy baja detectabilidad o tecnología furtiva, intenta que armas u objetos no sean detectados por los sistemas radar del enemigo. Las ondas de radar impactan sobre los cuerpos y reciben de vuelta las ondas reflejadas para así trazar un mapa de la zona inspeccionada. El uso de un material apantallante por absorción en torno al cuerpo que se quiere esconder del enemigo podrá eliminar las ondas radar incidentes y evitar que el objeto sea detectado. [12]

El diseño y desarrollo de materiales apantallantes en el rango de las radio y microondas es, en definitiva, un desafío que lleva años centrando estudios de la comunidad científica, gobiernos y empresas. Para ello tiene especial interés y complejidad el control de los diferentes mecanismos y frecuencias de apantallamiento dependiendo de su aplicación.

1.2. Teoría del apantallamiento electromagnético

El objetivo principal de los materiales apantallantes es eliminar la radiación transmitida a través del material o, al menos, atenuarla considerablemente. Para ello, la estructura del material debe aprovechar o controlar los fenómenos que las ondas incidentes sufren al interactuar con él. Cuando una onda electromagnética incide sobre un material, se generan dos señales diferentes: una que se refleja y que está relacionada con la diferencia de impedancias entre los medios receptor y fuente, y una onda transmitida hacia el interior del material. Parte de la onda transmitida se disipa en forma de calor debido al efecto Joule y se refleja parcialmente cada vez que encuentra una superficie en su camino. El conjunto de procesos de reflexión que tienen lugar en todos los planos secundarios del interior del material puede causar interferencias destructivas, provocando el efecto de reflexión múltiple. La aparición de este mecanismo dependerá no sólo del espesor de la muestra y de la frecuencia de la onda, sino también de la permitividad del material. En consecuencia, la eficiencia de apantallamiento electromagnético (SE) de un determinado material se cuantifica como la suma de tres contribuciones: reflexión, absorción y reflexiones múltiples. De este modo la SE puede optimizarse aprovechando uno de estos

mecanismos o incluso combinando los diferentes mecanismos de apantallamiento. [13,14]

$$SE = SE_R + SE_A + SE_{MR} \quad (1)$$

La SE puede expresarse en función de la diferencia de impedancias entre el medio η_0 y el material η , el espesor de la muestra t y el espesor de piel δ . El espesor de piel es la distancia que una onda EM necesita penetrar en un material para sufrir una disminución de $1/e$ veces de su intensidad inicial: [15,16]

$$SE = 20 \log \left(\frac{4\eta}{\eta_0} \right) + 20 \log \left(\exp \left(\frac{t}{\delta} \right) \right) - 20 \log \left(1 - \exp \left(-\frac{2t}{\delta} \right) \right) \quad (2)$$

Habitualmente el espesor del material es mucho mayor que el espesor de piel y, en consecuencia, el tercer término de la ecuación puede ignorarse. Así pues, los dos únicos mecanismos que se suelen considerar en la mayoría de los casos son la reflexión y la absorción. Las impedancias pueden expresarse como la relación entre los campos eléctrico y magnético η ,

$$\eta = \frac{|E|}{|H|} = \left(\frac{j\omega\mu}{\sigma + j\omega\varepsilon} \right)^{1/2} \quad (3)$$

donde ω es la frecuencia angular del campo aplicado y j indica la contribución de un valor imaginario contenido en la permitividad compleja ε , y en la permeabilidad compleja μ . [17]

Si la conductividad eléctrica del medio de propagación es despreciable ($\sigma = 0$) y el material apantallante es un material conductor ($\sigma \gg \omega\varepsilon$), las impedancias del medio y del material serán respectivamente:

$$\eta_0 = \left(\frac{\mu_0}{\varepsilon_0} \right)^{1/2} \quad \eta = \left(\frac{\omega\mu}{\sigma} \right)^{1/2} \quad (4)$$

En consecuencia, la contribución de la reflexión recogida en la **Ecuación 2** puede expresarse como:

$$SE_R = 10 \log \left(\frac{\sigma \mu_0}{16 \omega \epsilon_0 \mu_r} \right) = 10 \log \left(\frac{\sigma}{16 \omega \epsilon_0 \mu_r} \right) \quad (5)$$

Sabiendo que el espesor de piel es: $\delta = \left(\frac{\omega \mu \sigma}{2} \right)^{-1/2}$, la eficiencia del apantallamiento electromagnético debido al proceso de absorción puede expresarse como:

$$SE_A = 20 \log \left(\exp \left(\frac{t}{\delta} \right) \right) = 6.1 \cdot t (\omega \mu \sigma)^{1/2} \quad (6)$$

En resumen, el proceso de reflexión electromagnética es siempre proporcional al cociente σ/μ y el proceso de absorción electromagnética es proporcional al producto $\sigma\mu$. El equilibrio o balance entre los mecanismos de reflexión y absorción puede controlarse mediante diferentes estrategias de fabricación de los materiales apantallantes, en función de su aplicación final. [4]

A pesar de la existencia de los diferentes mecanismos de apantallamiento, en muchas ocasiones se desea que la absorción sea el mecanismo primario de apantallamiento. Esto es debido a los problemas de interferencia causados por las ondas reflejadas al alcanzar otros dispositivos electrónicos. [18] Esta condición es justamente la opuesta a la de los metales, que han sido tradicionalmente empleados como materiales apantallantes y que son puramente reflectivos. Esto se debe tanto a su gran conductividad eléctrica, como a la alta diferencia de impedancias entre el medio de propagación de la onda EM entrante y la superficie del metal. Por este motivo, durante los últimos tiempos, los materiales basados en carbono destacan como la opción más adecuada para estos fines. Los materiales carbonáceos poseen alta porosidad que permite reducir la diferencia de impedancias con el medio, a la vez que mantienen una buena conductividad eléctrica. [19] Además de ello, estos materiales presentan otras propiedades ventajosas para un material apantallante. Las estructuras fabricadas con materiales carbonáceos presentan baja densidad, buena estabilidad térmica, flexibilidad, manipulabilidad o resistencia a la corrosión. [19]

La conductividad eléctrica favorece tanto el proceso de reflexión como el de absorción. El proceso de reflexión se produce antes que el proceso de absorción, por lo que para favorecer el proceso de absorción es necesario reducir al máximo el proceso de reflexión. Ya que el proceso de reflexión se debe a la diferencia de impedancias entre el medio y el material, para preparar apantallantes absorbentes se utilizan materiales conductores que además posean una estructura porosa tridimensional. En estos casos su alta porosidad propicia la reducción de la diferencia de impedancias entre el primer plano de incidencia del material y el medio circundante. [10] El espesor del material también mejora el apantallamiento por absorción de la radiación EM.

En la **Figura 2** se esquematizan los tres mecanismos diferentes de apantallamiento que tienen lugar cuando una onda EM alcanza un material apantallante.

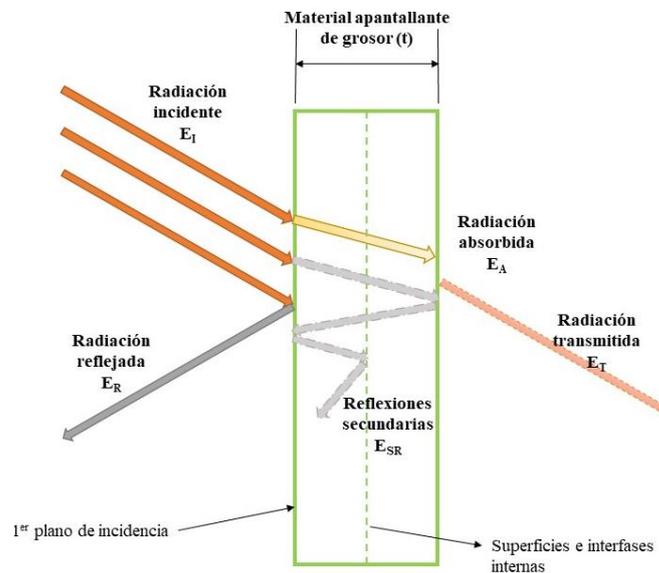


Figura 2. Esquema de los tres mecanismos de apantallamiento EM originados en un material apantallante.

Dependiendo del rango de frecuencias, un material apantallante será efectivo en diferente grado debido a su estructura y/o composición. Por eso es esencial identificar el rango de frecuencias donde el material es eficaz para una aplicación particular. En el caso de este trabajo, el rango de frecuencias de estudio será el de las bandas X (8 a 12 GHz) y Ku (12 GHz a los 18 GHz). Estas bandas se emplean ampliamente en sistemas de comunicaciones por satélite, tecnología radar o defensa. [20]

1.2.1. Reflexión

La reflexión es el primer mecanismo que tiene lugar cuando una onda EM alcanza el primer plano de incidencia de un material apantallante de radiación EM. Para facilitar este mecanismo, como se muestra en la **Ecuación 2**, es necesario aumentar la diferencia de impedancias entre el medio y el material. [4] De cualquier modo, el mecanismo principal responsable de la reflexión se debe a la interacción de los portadores de carga (electrones o huecos) con las ondas electromagnéticas incidentes. Por lo tanto, como se ha dicho anteriormente, los materiales apantallantes por reflexión suelen ser conductores eléctricos. De hecho, la conductividad eléctrica total del material no tiene que ser necesariamente alta. Tampoco es necesaria una conectividad continua entre las diferentes partículas conductoras dentro del material o camino de percolación en el caso de materiales compuestos. Esto se debe a la existencia de otros fenómenos de interacción de la corriente eléctrica con la estructura apantallante. Aunque la conectividad no es absolutamente necesaria, sí mejora las prestaciones de apantallamiento por reflexión del material y por ello es deseable para lograr la mejora del apantallamiento por reflexión. Por todo ello, los metales han sido tradicionalmente la opción más empleada para este propósito, aunque han sido gradualmente sustituidos por materiales carbonáceos debido a su mejor resistencia a la corrosión y mayor ligereza. [21]

1.2.2. Reflexiones múltiples

Este término hace referencia a los sucesivos procesos de reflexión que tienen lugar en las diferentes superficies/interfases contenidas en el interior del material receptor de radiación EM. [21] Para observar este fenómeno es necesario que el material apantallante sea fino o que el área de la interfase en cuestión sea lo suficientemente grande. Las reflexiones múltiples se presentan en el caso de materiales muy porosos como espumas, aerogeles o esponjas. Este fenómeno sólo se considera de importancia en casos en que el apantallante sea muy delgado y/o a frecuencias muy bajas por debajo de los 20 kHz. Si el espesor del material es mayor que el espesor de piel o su SE_A es superior a 10 dB, este fenómeno puede ser ignorado. [22] González et al. también comprobaron que el efecto causado por las reflexiones múltiples puede despreciarse a altas frecuencias. [4] Si el espesor del material es inferior al espesor de piel, este fenómeno disminuirá la SE global. En el caso de materiales porosos, el efecto de las reflexiones múltiples puede llegar a ser beneficioso para la eficiencia global de apantallamiento electromagnético SE_T , y más específicamente para la absorción global SE_A . Los procesos de reflexiones múltiples que

tienen lugar en las diferentes superficies e interfaces dentro del material atenuarán la energía de las ondas reflejadas y se disiparán en forma de calor contribuyendo a la SE_A global. [23,24]

1.2.3. Absorción

Durante la absorción, la radiación electromagnética puede disiparse a través del material y/o almacenarse en él. [4] Como requisito para facilitar la absorción de radiación EM, el material apantallante debe contener dipolos eléctricos y/o magnéticos que propaguen la radiación incidente. Los dipolos eléctricos son los principales responsables de la absorción de radiación EM en materiales con altos valores de constante dieléctrica. En materiales con alta permeabilidad magnética los dipolos magnéticos facilitan la absorción. [21] Además de la pérdida dipolar, tanto en el caso de materiales no magnéticos como magnéticos, la pérdida por conducción también es responsable de la disipación de radiación EM a través de absorción. Los materiales magnéticos también sufren pérdidas por histéresis, resonancia de dominio de pared y resonancia espín-electrón. [4] En el caso de este trabajo, se trabajará principalmente con materiales conductores eléctricos.

En el caso de los materiales conductores, la absorción está relacionada con la permitividad compleja ϵ y la tangente de pérdidas $\tan \delta$. Esta propiedad física representa la interacción entre el material y el campo electromagnético y está relacionada tanto con la estructura como con las propiedades fisicoquímicas del material:

$$\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (7)$$

$$\tan \delta = \epsilon''/\epsilon' \quad (8)$$

La permitividad compleja indica la capacidad de un determinado material para absorber y almacenar energía eléctrica. Contiene una contribución real ϵ' y una contribución imaginaria ϵ'' . La contribución real indica la capacidad del material para almacenar energía cuando se encuentra bajo la influencia de un campo eléctrico. Este término puede influir en la distribución del campo eléctrico y en la fase de las ondas incidentes. La contribución imaginaria describe la capacidad de disipar energía en forma de calor debido al efecto Joule cuando el material está bajo la influencia de un campo eléctrico o bajo la acción de otros mecanismos de polarización. [4] La tangente de pérdidas indica la capacidad del material para convertir la energía en calor. Para disipar la energía en forma

de calor a través del efecto Joule, el material de apantallamiento debe poseer una buena conductividad térmica. Las cargas libres, electrones, iones o dipolos pueden sufrir movimientos de traslación debido al campo interno inducido en materiales dieléctricos. Las fuerzas inerciales, elásticas y de fricción pueden oponerse a los movimientos inducidos causando pérdidas que aumentan la temperatura del material. [4]

1.3. Materiales apantallantes de radiación electromagnética

1.3.1. Materiales reflectantes

Los materiales apantallantes por reflexión se emplean para la protección de dispositivos o componentes electrónicos frente a la radiación de ondas electromagnéticas externas. Por tanto, mediante el uso de estos apantallantes no se intenta reducir la radiación emitida por un equipo hacia el exterior, sino que lo único que interesa es que el funcionamiento del dispositivo no se vea afectado por ninguna perturbación exterior. Cualquier onda electromagnética que llegue al material debe ser reflejada hacia el exterior evitando que penetre hacia el dispositivo. Para la creación de materiales reflectantes se intenta reducir la fracción de radiación que es absorbida y optimizar el mecanismo de reflexión aumentando la relación σ/μ . Una de las estrategias más ampliamente utilizadas para este propósito, es la de la colocación de jaulas de Faraday alrededor del equipo apantallado. También se han empleado sistemas fabricados con materiales de alta conductividad eléctrica. Pese a su buena conductividad eléctrica, los materiales ferromagnéticos no se pueden usar para esta aplicación, ya que provocan pérdidas por otros procesos debido a su tendencia al almacenamiento, carga y transporte de la radiación. [14,25]

1.3.2. Materiales absorbentes

Los apantallantes por absorción buscan incrementar el producto $\sigma\mu$ para aumentar el valor de la SE_A como se muestra en la **Ecuación 6**. Tanto el mecanismo de absorción como el de reflexión dependen de la conductividad, por lo que ambos procesos son competitivos entre sí. Si se pretende reducir la reflexión generada por un material con alta conductividad eléctrica, se deben controlar otras características tanto composicionales como estructurales del mismo para propiciar que la mayoría de la radiación penetre en el material. Mientras que la reflexión se produce en la superficie del apantallante, la absorción tiene lugar en el interior del material. En el caso de materiales homogéneos, lo primero que ocurre cuando la onda incidente llega al primer plano de incidencia es la

reflexión, que será elevada si la conductividad eléctrica es alta. Cuanto mayor sea la fracción de la radiación reflejada, menor será la fracción que entre en el material y pueda ser absorbida, por lo que un material absorbente primero debe reducir al máximo el fenómeno de reflexión.

Para reducir la reflexión y optimizar la absorción se debe reducir la diferencia de impedancias entre el medio y el material apantallante. Para ello se hace uso de materiales porosos. En estos sistemas, se da una transición gradual entre la impedancia del primer plano de incidencia y la del medio circundante. Esto es debido a que el aire o gas del medio circundante penetra y llena el interior de los múltiples poros extendidos a lo largo del primer plano de incidencia. Gracias a esto, la radiación penetra en el material, puede ser absorbida y, en consecuencia, se produce un aumento de la temperatura. [14]

1.3.3. Materiales absorbentes por reflexión

Esta clasificación se refiere a materiales apantallantes que son puramente reflectantes durante todo el espectro de frecuencias, excepto en determinados intervalos. En esos rangos de frecuencia muestran un comportamiento absorbente. Durante el proceso de reflexión, se generan ondas EM en el primer plano de reflexión mientras que en los siguientes planos sucesivos ondas secundarias. Todas las ondas generadas en los diferentes planos de incidencia pueden crear interferencias destructivas o constructivas. El conjunto de interferencias destructivas puede causar una aparente eliminación de la radiación contribuyendo al apantallamiento total por absorción, mientras que las interferencias constructivas pueden contribuir al apantallamiento por reflexión si alcanzan y traspasan el primer plano de incidencia.

Las pantallas Salisbury consisten en una estructura tipo sándwich como la de la **Figura 3** en la que un plano dieléctrico se sitúa entre dos capas conductoras. En este caso, cuando una onda EM incide sobre la primera capa conductora, parte de las ondas se refleja y el resto penetra en la capa dieléctrica. Cuando estas ondas llegan al segundo plano conductor, son reflejadas en la dirección del primer plano de incidencia, donde parte de la radiación puede atravesar esa capa y ser redirigida fuera del material. Las ondas reflejadas en los planos primario y secundarios pueden generar interferencias destructivas si la distancia entre las capas conductoras (t) es múltiplo de un cuarto de la longitud de onda de la radiación incidente:

$$t = \frac{n\lambda}{4\sqrt{\epsilon}}; \quad (n = 1, 2, \dots) \quad (9)$$

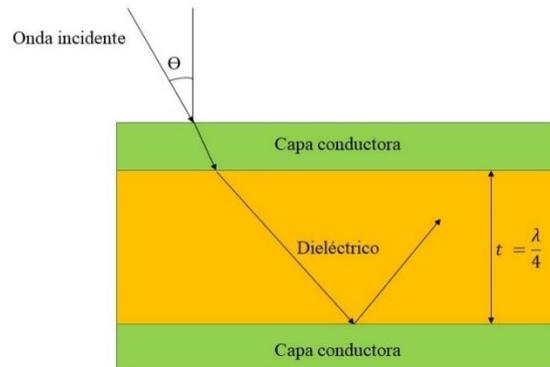


Figura 3. Estructura habitual de una pantalla de Salisbury.

Donde ϵ representa la permitividad y λ es la longitud de onda de la radiación incidente. En el caso de materiales homogéneos, este comportamiento puede darse siempre y cuando la conductividad y el espesor del apantallante no sean excesivos. En esas situaciones, se apreciarán señales agudas en el proceso de reflexión, representadas por un valor máximo de apantallamiento electromagnético a una determinada frecuencia. La amplitud de la señal se verá afectada por otros procesos de disipación y su intensidad dependerá del espesor del material. [14]

Los absorbedores piramidales también son materiales absorbentes por reflexión. Estos sistemas están compuestos por un patrón repetitivo regularmente distribuido de apantallantes de forma piramidal o cónica y una altura aproximadamente del mismo orden de magnitud de la longitud de onda de la radiación incidente. Como se muestra en la **Figura 4**, cada uno de los apantallantes individuales del sistema son perpendiculares a la superficie a proteger. [26] Gracias a su forma, se produce una transición gradual entre la impedancia del medio y la impedancia del material apantallante.

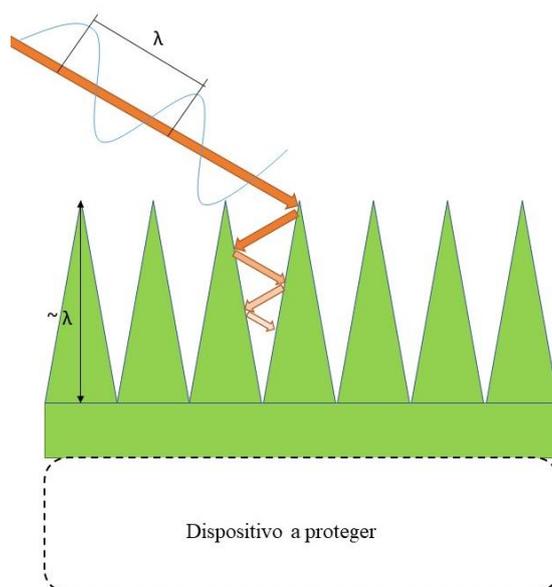


Figura 4. Estructura de los dispositivos absorbentes piramidales.

1.4. Materiales carbonáceos avanzados

Como se ha mencionado anteriormente, los materiales carbonáceos constituyen una nueva familia de materiales que han sustituido a los materiales metálicos tradicionalmente empleados como apantallantes de la radiación electromagnética. Estos materiales presentan alta conductividad eléctrica, gran porosidad, ligereza y versatilidad. A lo largo de los años se han empleado diferentes materiales basados en el carbono: nanotubos de carbono, nanocintas de carbono, fibra de carbono, grafeno o, más recientemente, los MXenos. [4,14,27] Los valores de eficiencia de apantallamiento EM de los materiales de carbono puro son moderadamente altos en comparación con los materiales apantallantes tradicionales. Esto es así incluso si se utilizan apantallantes de bajo espesor, como se muestra en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Valores de SE de referencia de diferentes materiales apantallantes monocomponente, macizos o de baja porosidad.

Material	Morfología	Espesor, mm	SE, dB	Rango de frecuencias	Conductividad, S/m	Ref.
Grafito flexible	Sólido macizo	3.1	129.4	1-2 GHz	1.33E+05	[28]
Grafito policristalino	Sólido macizo	2.6	91.5	1-2 GHz	5.26E+04	[28]
Cobre	Sólido macizo	3.1	100.6	1-2 GHz	5.96E+07	[28]
Níquel	Sólido macizo	3.1	85.8	1-2 GHz	1.40E+07	[28]
Nanotubos de carbono multipared (MWCNT)	Film	0.15	41	Banda X	1.43E+02	[29]
Grafeno	Film	0.15	35,8	Banda X	4.46E+01	[29]
MXenos $Ti_3C_2T_x$	Film	0.005	58	Banda X	8.57E+05	[30]

Dos de los materiales carbonáceos más utilizados para el apantallamiento EM son el grafeno y los MXenos, que son también los dos tipos de materiales estudiados en este trabajo. El grafeno es una capa independiente de átomos de carbono sp^2 unidos entre sí formando una estructura bidimensional de anillos hexagonales. Es químicamente inerte y permite densidades de corriente muy altas, de hasta 1.18×10^8 A/cm², alta conductividad térmica de hasta $4000 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, transmitancia óptica de hasta el 98 % y alta hidrofilia a nivel nanoscópico. [31-33] Un átomo de carbono tiene cuatro electrones de valencia con una configuración electrónica [He] $2s^2 2p^2$. En el grafeno, los enlaces químicos carbono-carbono se generan por la existencia de orbitales híbridos originados por la superposición de orbitales 2s con orbitales $2p_x$ y $2p_y$. Estos orbitales híbridos lineales forman enlaces σ , que son energéticamente estables y se localizan con tres átomos de carbono próximos entre sí formando una estructura de panal como se muestra en la **Figura 5**. Estos orbitales son responsables de la mayor parte de la energía de enlace y de las propiedades elásticas de la lámina de grafeno. El resto de orbitales libres $2p_z$ se solapan con orbitales similares de otros átomos circundantes mediante enlaces de tipo π deslocalizados. Estos enlaces son de especial interés debido a su influencia sobre las propiedades electrónicas del grafeno. [34] En este caso se explorará la aplicación concreta de este material para fabricar aerogeles apantallantes de radiación EM, pero se debe decir que existen múltiples trabajos como los de Ren o Urade y sus respectivos equipos en los que se hace una revisión exhaustiva sobre la estructura, propiedades y potenciales aplicaciones del grafeno. [35,36]

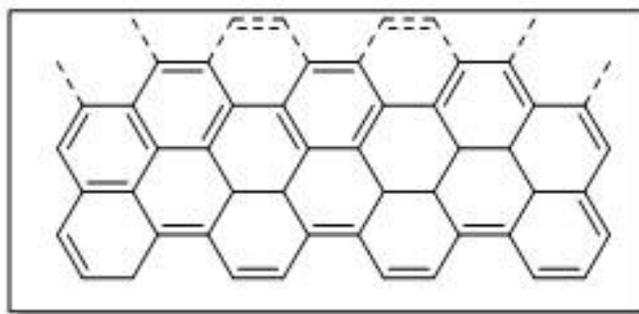


Figura 5. Estructura atómica del grafeno.

Los MXenos son carburos y nitruros bidimensionales, que constituyen una gran familia de materiales formados por múltiples compuestos de diferentes composiciones químicas y estequiometrías. La fórmula general de estos compuestos es $M_{n+1}X_nT_z$ ($n=1,2$, ó 3), donde M es un metal de transición, X es carbono y/o nitrógeno y T_z representa diferentes terminaciones como -F, -OH, =O. Para simplificar esta nomenclatura, la fórmula suele reducirse a $M_{n+1}X_n$ como en el caso de las especies Ti_3C_2 (variedad que se estudia aquí) y de las especies Ti_2C . [37] A diferencia del grafeno, sus abundantes terminaciones O y/o OH hacen que su superficie sea hidrofílica. La combinación de hidrofilia, alta conductividad eléctrica y la presencia de diferentes grupos funcionales han convertido a estos materiales no sólo en perfectos candidatos para su aplicación en apantallamiento EM sino también para su uso en materiales antibacterianos, almacenamiento de energía o para su uso en la construcción de electrodos conductores para diferentes fines. [38-40] Como se muestra en la **Figura 6**, su estructura suele estar formada por entre dos y cuatro capas de M que se intercalan con capas de carbono y/o nitrógeno. Los MXenos del tipo Ti_3C_2 son conductores eléctricos de tipo metálico, aunque sus propiedades electrónicas pueden modificarse mediante la sustitución de los grupos terminales superficiales. [41]. Aunque se ha demostrado que una lámina individual de MXenos de esta tipología puede soportar una densidad de corriente de hasta $1.2 \times 10^8 \text{ A cm}^{-2}$, presentar una conductividad eléctrica de 11000 S cm^{-1} y una resistencia mecánica a tracción de hasta 670 MPa, se sabe que el apilamiento de capas puede tener un efecto negativo sobre las propiedades electrónicas de los MXenos. [42,43]. Debido a este potencial empeoramiento de las propiedades eléctricas en los MXenos multicapa, es de especial importancia que las diferentes nanoláminas presenten buen contacto en las zonas de unión. De este modo se puede reducir al máximo la resistencia eléctrica generada en las interfases de las láminas, evitando pérdidas eléctricas que puedan perjudicar a la conductividad final del material. [44]

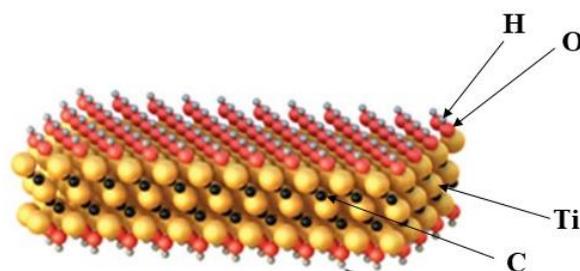


Figura 6. Distribución atómica en MXenos $Ti_3C_2T_x$, en el caso expuesto las terminaciones T son grupos -OH. [45]

Las partículas carbonáceas se pueden emplear de dos modos en la fabricación de materiales apantallantes. Una vía consiste en la construcción de sistemas compuestos exclusivamente por partículas carbonáceas. La otra se basa en el uso del material carbonáceo activo frente a la radiación EM como refuerzo, mientras que se usa otro material complementario, muchas veces no activo, como “bloque de construcción”. [46,47] Los bloques de construcción tienen como principal objetivo, mejorar la estabilidad mecánica de los sistemas construidos y reducir el desperdicio de material activo.

1.4.1. Materiales apantallantes exclusivamente de partículas carbonáceas

Para la construcción de materiales apantallantes de carbono puro, normalmente el factor de mayor importancia es la búsqueda del umbral de percolación necesario para obtener una estructura de partículas de carbono bien interconectada. Además, el material debe ser mecánicamente estable y ser capaz de disipar la radiación gracias a su alta conductividad y/o porosidad. [48]

i. Filmes

Aunque los filmes 2D puramente carbonáceos no son la opción más empleada para apantallamiento electromagnético, algunos trabajos han explorado esta posibilidad. Una de las principales dificultades de estos sistemas es el limitado espesor de los apantallantes que como ya se ha comentado, limita la eficiencia del apantallamiento por absorción del material. Además de esto, el uso de materiales como los nanotubos de carbono, grafeno, MXenos o fibra de carbono por sí solos, sin utilizar ningún polímero como bloque de construcción complementario, hace que estas estructuras sean realmente difíciles de fabricar y manipular. Esto se debe a su baja densidad, ligereza, espesor limitado y/o fragilidad. Es poco habitual encontrar en bibliografía trabajos en los que un material

carbonáceo sea utilizado de manera exclusiva para la fabricación de un film. Es más habitual que si no se usa un polímero de forma complementaria, se combinen varios materiales carbonáceos para mejorar las propiedades mecánicas del material.

El proceso de colada de filmes convencional se ve especialmente perjudicado por la problemática previamente mencionada, por ello este tipo de sistema suele ser fabricado mediante otros métodos. Un ejemplo de ello son los procesos de carbonización y prensado de láminas de madera. [49] Ma et Al. obtuvieron de este modo una estructura en capas de alta densidad y 140 μm de espesor. El material obtenido es conductor (5800 S m^{-1}) y posee altos valores de eficiencia de apantallamiento total. [49] Mediante filtración también pueden obtenerse filmes de nanotubos de carbono multipared (MWCNT) o de grafeno, empleando N, N-dimetilformamida (DMF) como disolvente. Los filmes producidos son conductores (143 S m^{-1} y 44.6 S m^{-1} respectivamente) y poseen elevados valores de eficiencia de apantallamiento total de hasta 41 dB y 35.8 dB respectivamente con un espesor de sólo 150 μm en ambos casos. Estos filmes son puramente reflectantes y el mecanismo de absorción es despreciable en ellos debido a su bajo espesor y baja porosidad. [29]

Más recientemente se han podido fabricar filmes de MXenos puros. Además de las limitaciones ya comentadas de los materiales de carbono puro (centradas en las limitaciones mecánicas del film), el rendimiento de estas estructuras está muy limitado por los defectos y procesos de oxidación que intervienen durante su fabricación. Empleando el disolvente adecuado, la agitación apropiada o mediante el uso de tratamientos térmicos con gas inerte se pueden llegar a obtener filmes de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ puro. Se han conseguido así valores de SE_T de hasta 21 dB, con espesores de tan sólo 40 nm. Los filmes se prepararon por colada de dispersiones prestando especial cuidado a la oxidación de los MXenos y la generación de defectos. [50] Para evitar las limitaciones de procesabilidad de los MXenos, también se ha estudiado su combinación con otros materiales carbonáceos como ocurre en el trabajo de Hui et Al. donde se emplean junto con grafeno para obtener filmes biosensores de glucosa. [51]

ii. Aerogeles

Además de poseer ventajosas propiedades eléctricas, MXenos y grafeno permiten construir estructuras carbonosas altamente porosas de paredes interconectadas. De este modo se puede reducir la diferencia de impedancias entre el material y el entorno,

facilitando la absorción EM. Además, la construcción de una estructura de poros jerarquizada ofrece la posibilidad de generar poros a diferentes escalas, mostrando nanoporos dentro de poros más grandes, facilitando el mecanismo de reflexiones múltiples que contribuirán a la absorción total del material como se muestra en la **Figura 7**. En resumen, dicha red nanoporosa interconectada presenta abundantes interfases conductoras que facilitan la atenuación de la radiación a través del mecanismo de absorción. De esta manera se hace que el proceso de reflexión sea menos decisivo. [52]

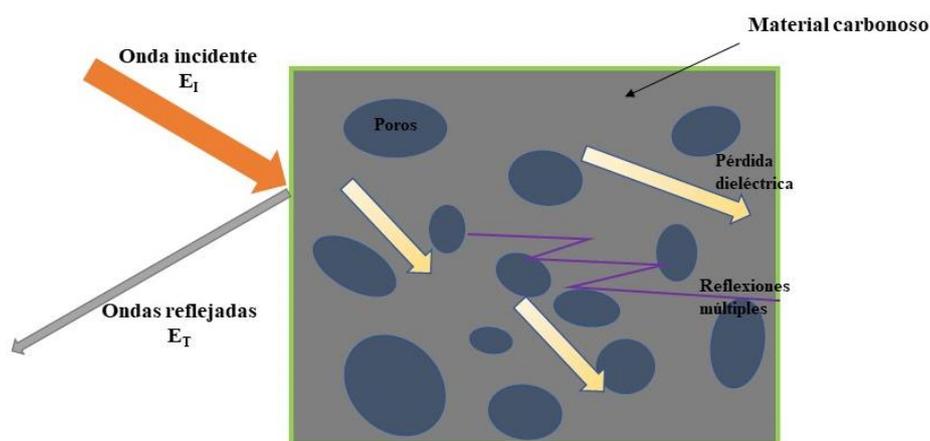


Figura 7. Funcionamiento de los materiales apantallantes porosos carbonáceos.

La alta porosidad de estos materiales permite la fabricación sencilla de estructuras compuestas exclusivamente por partículas carbonáceas. Siguiendo esta ruta se necesita menos material en comparación con los filmes. En el caso de los filmes es necesario más material por unidad de volumen y es esencial la buena adhesión entre las diferentes partículas para conseguir unas propiedades mecánicas aceptables. La estructura porosa del aerogel proporciona ligereza, pero también facilita la unión física y la organización de las partículas de carbono alrededor de los poros.

Tabla 2. Valores SE de diferentes aerogeles de material de carbono avanzado puro.

Material	Morfología	Espesor, mm	SE, dB	Densidad Aparente, g/cm ³	Rango de frecuencias	Conductividad, S/m	Ref.
Óxido de grafeno reducido (rGO)	aerogel	5	30	0.0085	Banda X	8.20E+00	[4]
Grafeno	aerogel	2.5	43	~ 0.007	Banda X	1.82E+02	[53]
Nanotubos de carbono (CNTs)	aerogel	1.6	29.8	-	2-18 GHz	-	[54]
Ti ₃ C ₂ T _x	espuma	0.06	70	3.5	Banda X	4.80E+04	[55]
SiC cerámico poroso	espuma	1.65	32	0.87	Banda X	2.50E+01	[56]

La **Tabla 2** muestra múltiples estudios que se han centrado en la producción de estructuras carbonáceas puras altamente porosas a través de diferentes estrategias, donde ligereza se combina con una alta conductividad eléctrica. Las vías de fabricación posibles son numerosas y sencillas. Como ejemplos sencillos y específicos de construcción de aerogeles, se pueden destacar las estructuras de CNTs de 3 mm de espesor. Para ello Crespo et Al. siguieron una vía de deposición química de vapor (CVD) para finalmente obtener aerogeles con una SE_T puramente absorbente de más de 20 dB. [57] La síntesis solvotermal, y más concretamente la hidrotermal, puede utilizarse para producir fácilmente aerogeles de óxido de grafeno reducido rGO. Para ello se parte de dispersiones acuosas de óxido de grafeno GO, que tras la síntesis y secado del hidrogel dan lugar al aerogel. González et Al. obtuvieron por esta vía aerogeles de 5 mm de espesor con valores SE_T de más de 30 dB y un comportamiento puramente absorbente. [4] Aunque esta opción ha sido menos explorada debido a sus limitaciones, también se ha demostrado que es posible obtener aerogeles fabricados únicamente con MXenos que sean mecánicamente robustos, mediante un simple proceso de dispersión-congelación-liofilización. [58]

Varios trabajos han estudiado también la posibilidad de combinar dos o más tipos de partículas carbonáceas, para producir el material apantallante final. En esos casos, ambas tipologías de partículas serán activas frente a la radiación EM y una o más de ellas actuarán también como bloques de construcción para facilitar o mejorar la creación de la estructura o las propiedades mecánicas del aerogel. Este es el caso del trabajo de Sambyal et Al. que combinó MXenos y CNTs para obtener aerogeles ultraligeros de densidad aparente 0.025 g/cm^3 para apantallamiento electromagnético. [59]

En todos estos trabajos se distinguen dos estrategias para controlar la forma macroscópica final del aerogel: 1) si la ruta de procesado lo permite, el molde que se emplea (por ejemplo, en la congelación previa a la liofilización), puede ser modificado para cumplir con los requisitos de forma y tamaño del apantallante necesario, o 2) tras la obtención del aerogel, éste puede ser embutido en una resina o una cera que no afectará a la forma ni a las propiedades de apantallamiento del material. El empleo de resinas epoxi permite que, tras el curado, las estructuras porosas embutidas puedan ser mecanizadas para obtener la forma deseada.

1.4.2. Materiales compuestos híbridos

A veces es realmente difícil obtener materiales apantallantes puramente carbonáceos. Las razones están relacionadas con las posibles limitaciones en cuanto a las propiedades obtenidas, problemas de procesabilidad o el alto coste económico de este proceso. En estos casos, la utilización de un bloque de construcción complementario es la solución más sencilla y su adición puede ser de vital importancia. Este bloque de construcción puede ser activo o no activo (como sucede en la mayoría de las ocasiones). En consecuencia, es necesario facilitar la correcta conectividad entre las partículas activas/conductoras dentro de la matriz circundante para alcanzar el umbral de percolación. [48] En estos casos es de gran importancia, encontrar el equilibrio adecuado entre partículas activas y no activas. Si el balance entre ambos componentes es el adecuado, se puede mejorar el comportamiento absorbente del material. A modo de ejemplo, si se emplea un polímero como bloque de construcción complementario para la construcción de un aerogel híbrido con MXenos, la conductividad eléctrica disminuirá a medida que aumente la cantidad de polímero en la estructura del aerogel. El polímero atenuará el comportamiento eléctrico de los MXenos dieléctricos y, llegado cierto punto, dificultará el contacto entre las nanoláminas de MXenos. Por otro lado, la diferencia de conductividades entre las nanoláminas de MXenos y las cadenas de polímero conducirá

a altas polarizaciones interfaciales. Este fenómeno combinado con la presencia de portadores de carga generados en los MXenos hará que el material híbrido presente un comportamiento puramente absorbente. En contraposición, un excesivo contenido de polímero podría disminuir la conductividad demasiado y dificultar la creación de portadores de carga desde los MXenos. [10,60,61]

i. Filmes

Existen múltiples ejemplos de filmes híbridos en los que las partículas carbonosas se combinan en diferentes proporciones con un bloque de construcción no activo complementario. En todos los casos en los que el material tiene como aplicación principal el apantallamiento EM, el porcentaje de material carbonáceo respecto a la matriz suele ser de al menos un 5 % en peso, ya que por debajo de ese valor las propiedades del material no activo serán más dominantes. [62,63] La **Tabla 3** muestra distintos ejemplos de este tipo de sistema.

Tabla 3. Valores SE de diferentes materiales híbridos poco porosos tipo film que contienen al menos un componente carbonáceo.

Material	Morfología	Espesor, mm	SE, dB	Rango de frecuencias	Conductividad, S/m	Material activo, %	Ref.
Celulosa/rGO/ Fe ₃ O ₂	Film	0.16	20	Banda X	8.10E-03	5 wt%	[64]
PU/grafeno	Film	3	21	Banda X	1.00E-01	5.5 %vol	[65]
MXenos/SA	Film	0.008	40	Banda X	1.18E+05	60 wt%	[66]
Ti ₃ C ₂ T _x /NF de aramida	Film	0.012	34.7 1	Banda X	-	90 wt%	[67]
CNTs/PE	Film	2.1	45	Banda X	5.00E+01	5 wt%	[62]
CNTs/PS	Film	2	20	Banda X	3.20E+00	5 wt%	[68]
CNTs/PMMA	Film	2.1	40	Banda X	1.50E+02	10 vol%	[69]
Ti ₃ C ₂ T _x /Quito sano	Film	0.0035	40	Banda X	9.69E+02	25.9 wt%	[70]
Ti ₃ C ₂ T _x /PEDOT:PS	Film	0.0066	40.5	Banda X	6.75E+04	70 wt%	[71]
Ti ₃ C ₂ T _x /celulosa	Film	0.2	43	Banda X	2.76E+03	1 vol%	[72]
rGO-epoxi	Sólido macizo	0.1	38	0.5-4 GHz	1.00E+00	2 wt%	[73]

El uso de un componente adicional, un polímero, supone mayor simplicidad y más opciones de procesabilidad. Siguiendo esta estrategia, se han creado filmes de polietileno PE con nanotubos de carbono CNTs como refuerzo. Este sistema se fabricó mediante dos procedimientos diferentes: un proceso de mezcla mecánica + compactación en caliente y un proceso de mezcla en disolución + compactación en caliente. De ese modo se obtuvieron materiales apantallantes con valores de SE_T de hasta 45 dB utilizando un 5 wt% en peso de CNTs y un espesor de 2.1 mm. [62] Otro caso se basó en el moldeo por inyección de poliestireno PS o la colada de disolución de poli(metacrilato de metilo) PMMA con CNTs (5 wt% y 10 wt% respectivamente) para obtener filmes de 2 mm de espesor y una SE_T de 20 y 40 dB respectivamente. [68,69] El grafeno, o incluso los MXenos ya se han empleado en diversos estudios de la misma manera. Como ejemplos, el grafeno se ha utilizado junto al PE o al poli(3,4 etilendioxitiofeno) / poli(estirenosulfonato) (PEDOT/PSS) y los MXenos se han combinado con (PEDOT/PSS) para producir filmes mediante filtración asistida por vacío, para la misma aplicación. [71,74] Aunque el rendimiento de apantallamiento EM de estos filmes es realmente bueno incluso a espesores muy limitados, el uso de polímeros para la creación de estos sistemas tiene algunas desventajas. Los filmes obtenidos poseen una porosidad y un espesor realmente bajos. En consecuencia, el mecanismo de absorción no está optimizado. Además, los polímeros sintéticos, que son la opción más empleada para este propósito, no suelen ser biodegradables. Esta condición choca frontalmente con las inquietudes y necesidades de la sociedad moderna, que limitan cada vez más el uso de materiales que pueden considerarse no ecológicos. Es por ello, que hay un número creciente de trabajos en los que se emplean polímeros naturales como la celulosa, el colágeno o el quitosano. Dichos polímeros se consideran biodegradables y además facilitan la generación de una mayor porosidad incluso si se combinan en cierta proporción con polímeros sintéticos. En estos casos el polímero biodegradable se utiliza como bloque de construcción no activo para fabricar filmes apantallantes. [70,75] Por ejemplo, Tan et Al. fabricaron filmes de MXenos/Quitosano con un porcentaje en peso de MXenos del 25.9 wt%, para obtener un film de espesor 35 μm y valores SE_T de hasta 40 dB. [70]

ii. Aerogeles

Como se ha explicado anteriormente, una elevada porosidad facilita la acción del mecanismo de absorción de radiación EM. Además, la creación de estructuras 3D

aumenta el espesor del apantallante mejorando la eficiencia apantallante total del material. En ocasiones, el material carbonáceo, debido a su tamaño, forma u organización tiene dificultades por sí solo para formar estructuras porosas 3D. Además, la creación de esa estructura podría requerir cantidades realmente elevadas de material, que suele ser caro. Por ello, el uso de un bloque de construcción no activo puede ser de gran importancia, ya que puede facilitar la creación de la estructura porosa, mejorando el mecanismo de absorción. Su uso también puede ayudar a optimizar y no desperdiciar las partículas activas de carbono.

En este sentido, tal y como se presenta en la **Tabla 4**, se han descrito muchos sistemas diferentes en los que CNTs, grafeno, fibras de carbono o MXenos se combinan con un determinado polímero para obtener redes porosas 3D apantallantes. Al igual que en el caso de los filmes híbridos, se han empleado tanto polímeros sintéticos como naturales.

Tabla 4. Valores de SE de diferentes materiales híbridos porosos que contienen al menos un componente de tipo carbonáceo.

Material	Morfología	Espesor, mm	SE, dB	Rango de frecuencias	Conductividad, S/m	Material activo, %	Ref.
CNTs/rGO	Espuma	2	31	Banda X	9.70E+01	91.4 wt% CNTs	[76]
Ti ₃ C ₂ T _x /rGO	Espuma	3	51	Banda X	1.00E+03	75 wt% rGO	[77]
Ti ₃ C ₂ T _x /CNTs	Aerogel	3	104	Banda X	9.43E+02	75 wt% CNTs	[59]
PI/CNT	Espuma	2	41	Banda X	1.71E+01	66.6 wt%	[78]
CNTs/PVDF	Aerogel	1	41	Banda X	1.00E-03	8 wt%	[79]
rGO/CNFs	Aerogel	3	32	Banda X	5.53E+01	50 wt%	[80]
PI/grafeno	Aerogel	2.5	29	Banda X	2.58E+00	13 wt%	[81]
Ti ₃ C ₂ T _x /CNF	Aerogel	3	45	Banda X	2.80E+01	83 wt%	[60]

Como ejemplos visuales de estos sistemas, se puede destacar la fabricación mediante el proceso de mezcla con reómetro de torsión, de espumas de CNTs al 8 wt% en peso con matriz de poli(fluoruro de vinilideno) PVDF. Los aerogeles obtenidos fueron de 1 mm de

espesor y valores de SE_T de 41 dB. [79] También se han desarrollado aerogeles de nanofibras de celulosa (CNF) y rGO con estructura multicapa mediante congelación-liofilización. Los aerogeles obtenidos presentaron un espesor de 3 mm con 50 wt% en peso de rGO y valores de SE_T de 32 dB. [80]

Teniendo en cuenta los trabajos publicados en este campo, la congelación-liofilización destaca como la vía de fabricación más empleada para obtener estas estructuras. Este proceso es compatible con la mayoría de los bloques de construcción, activos y no activos, y permite obtener fácilmente estructuras de alta porosidad a partir de una dispersión acuosa del material.

1.4.3. Dopaje para la mejora del apantallamiento EM

Como puede verse en la **Tabla 5**, numerosos estudios han explorado una posible mejora de las propiedades de apantallamiento de diferentes materiales carbonáceos mediante su dopaje con átomos de diversos elementos. En general, debido al carácter conductor de los materiales carbonáceos, su dopaje puede clasificarse en dopajes de tipo n y dopajes de tipo p. Muchas veces, las moléculas con grupos receptores de electrones adsorbidas en la superficie de las redes de carbono darán lugar al dopaje de tipo p, y las moléculas con grupos donadores darán lugar al dopaje de tipo n. El dopaje de tipo p suele facilitarse mediante la adición de átomos con menos electrones de valencia que el carbono y el dopaje de tipo n se induce mediante la adición de átomos con más electrones de valencia que el carbono. [82] La relación entre el efecto de los heteroátomos y, más concretamente, del dopaje sustitutivo, sobre el rendimiento del apantallamiento EM y la estructura heteroatómica del material de carbono es, no obstante, un campo de estudio constante. Esto se debe a que no se ha encontrado una explicación común para todos los casos. [83] Una de las opciones más extendidas es la del dopaje con átomos de nitrógeno. Este dopante tiene la particularidad de poder presentar tanto dopaje de tipo n como de tipo p dependiendo de la configuración de enlace de los átomos de N. Como ejemplo visual, la **Figura 8** muestra las diferentes configuraciones que pueden presentar los átomos de N cuando se incorporan a la estructura de grafeno. El nitrógeno grafitico hace referencia al N sustitucional. El nitrógeno piridínico es el enlace entre el N y dos átomos de C en los defectos/bordes de la red de grafeno. Al igual que el piridínico, el nitrógeno pirrólico consiste en la inserción de especies de N aromáticas que aumentan la densidad electrónica del grafeno. Los N piridínicos oxidados pueden observarse en el grafeno dopado con N sintetizado a partir de óxido de grafeno (GO). La razón de esto es la gran cantidad de

grupos alcohol y epoxi en el GO. [84-86] Se sabe que el dopaje de tipo n se facilita mediante N grafitico y el de tipo p se produce mediante N piridínico oxidado, pirrólico y piridínico. [87] La incorporación de esos átomos a la estructura puede inducir una pérdida por polarización dipolar que conduzca a una eventual mejora de la eficiencia global de apantallamiento EM del material.

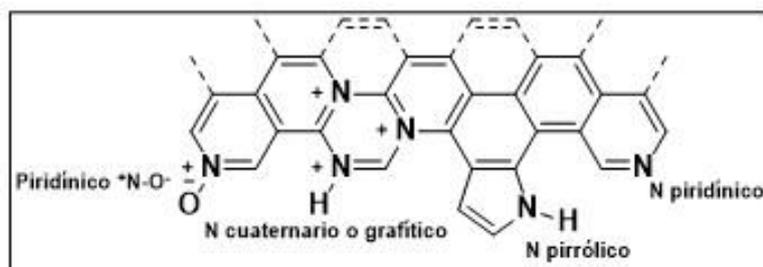


Figura 8. Esquema de las distintas configuraciones de dopaje del N en la estructura del grafeno. [13]

Otros trabajos han explorado el uso de átomos de S con el mismo fin, para el grafeno. La introducción de estos átomos conduce a un dopaje de tipo n que induce, en el caso del grafeno, una estructura similar al tiofeno y/o una pérdida por polarización que mejora tanto sus propiedades eléctricas y magnéticas, como la eficiencia de apantallamiento por absorción del material. [88]

Tabla 5. Dopaje heteroatómico de materiales carbonáceos para el apantallamiento EM.

Material	Dopante	Espesor, mm	SE, dB	Rango de frecuencias	Conductividad, S/m	Dopante, %	Ref.
rGO	N	2	82	Banda X	461.9	0.6	[83]
rGO	S	0.14	25	0.1-4 GHz	7500	2.19	[88]
rGO	Fe II	0.73	26	2-8 GHz	-	39.5	[89]
MXenos Ti ₃ C ₂ T _x	N	2	50	Banda X	95	14.92	[90]
Parafina- MXenos Ti ₃ C ₂ T _x	S	2	25.61	Banda X	0.27	16.15	[91]

Los iones de metales de transición también se han empleado para mejorar las propiedades de apantallamiento del grafeno, mostrando resultados realmente buenos. Normalmente presentan mecanismos de dopaje de tipo n, tal y como se recoge en la bibliografía. [92]

Los enlaces entre los iones metálicos y la estructura del carbono están en estos casos fuertemente relacionados con la mejora de las propiedades eléctricas y catalíticas del material. [89,93]

En el caso de los MXenos, se ha comprobado que los átomos dopantes de nitrógeno aumentan la distancia interplanar y al igual que en el caso del grafeno, la introducción de átomos de N en la estructura puede generar un mecanismo de pérdidas por polarización. Este dopaje puede mejorar la eficiencia apantallante del material. Se ha demostrado, además, que la forma en la que estos átomos se incorporan a la estructura tiene tres posiciones energéticamente favorables como se muestra en la **Figura 9**: sustitución reticular del carbono (LS), sustitución funcional de los grupos -OH (FS) y absorción superficial en las terminaciones -O (SA). [94]

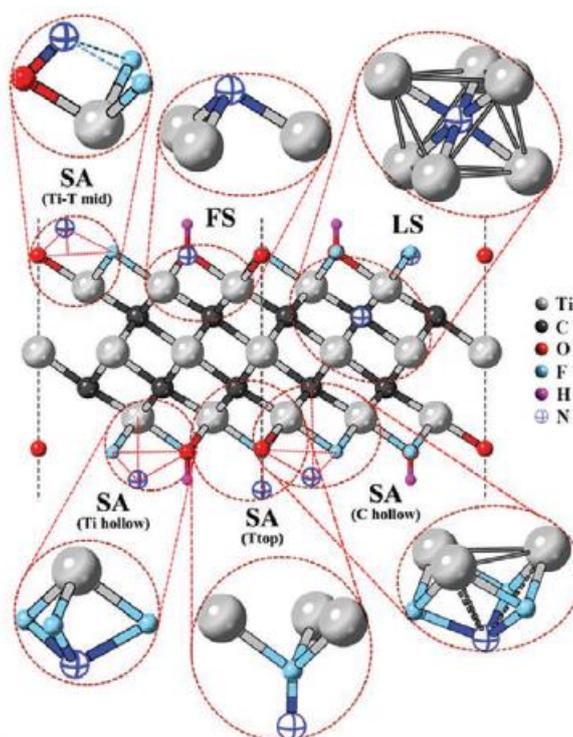


Figura 9. Posiciones energéticamente favorables para el dopaje por N de los MXenos Ti_3C_2 . [88]

La introducción de átomos de S como dopante también contribuye al incremento de la distancia interplanar de los MXenos. La causa de este fenómeno es principalmente el mayor número de posiciones activas derivadas del alto radio iónico y electronegatividad del azufre. [95] El efecto de este fenómeno es una mayor conductividad eléctrica. [96] Los trabajos publicados sugieren que el mecanismo de dopaje con S energéticamente

preferente, en el caso de los MXenos $Ti_3C_2T_x$ consiste en la coordinación de especies donadoras de S (n-dopante) con átomos superficiales de Ti. De este modo se da lugar a la unión interfacial S-Ti-C y a la absorción de azufre en las posiciones del Ti y en los grupos hidroxilo superficiales. [96]

1.5. Condensadores y supercondensadores

1.5.1. Fundamentos de la electroquímica

En algunas ocasiones, los materiales carbonáceos que reúnen ciertas condiciones estructurales son capaces de ofrecer espléndidas propiedades como materiales apantallantes EM o como electrodos para condensadores o supercondensadores. Dicha propiedad se debe a su elevado área superficial y conductividad eléctrica. [97] El almacenamiento de energía es un tema de creciente interés que implica el uso de materiales capaces de hacer frente a una alta densidad de energía. Esta necesidad puede cubrirse mediante la fabricación de nuevos materiales con características adecuadas para este uso. Para ello es esencial el control de la vía de preparación del material y su correcto empleo. Los materiales carbonáceos han sido ampliamente empleados como materiales para electrodos negativos en condensadores y supercondensadores debido a su estructura porosa jerárquica, estabilidad química, excelente compatibilidad química, alto área superficial y excelente conductividad. [98]

A pesar de no ser el tema principal de esta tesis, vale la pena aclarar algunos conceptos sobre el funcionamiento de condensadores y supercondensadores. La capacitancia de un condensador no sólo se basa en los materiales de los electrodos activos, sino también en los colectores de corriente y electrolitos del sistema del condensador. Debido a su elevado área superficial, conductividad eléctrica y flexibilidad, el grafeno y los MXenos han surgido como candidatos perfectos para su uso en la construcción de electrodos de condensadores y supercondensadores. [97] La principal diferencia entre un condensador y un supercondensador radica en que, en el caso de los supercondensadores, el valor de la capacitancia es mucho mayor, pero los límites de voltaje son menores. [99] Mientras que los electrodos de los condensadores suelen estar hechos de materiales metálicos, en los últimos años, los electrodos de los supercondensadores se han construido o recubierto con materiales carbonáceos. [100]

La mayoría de los trabajos publicados en los que se utilizan materiales carbonáceos como electrodos cuentan con una configuración de tres electrodos en la que hay un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia, un contraelectrodo y un electrolito. [101] Una forma sencilla y habitual de analizar y medir la calidad del condensador es la voltamperometría cíclica. La voltamperometría cíclica (CV) es una técnica electroquímica que puede emplearse para investigar procesos de reducción y oxidación de especies inorgánicas. Otro uso, como el que se le da en este caso, es el de estudiar reacciones químicas iniciadas por transferencia de electrones como respuesta a un barrido de potenciales linealmente cíclico. [102,103] A partir de esta medida, se puede obtener un parámetro denominado capacitancia específica C_s que se utiliza para evaluar el rendimiento del electrodo de trabajo. Este parámetro puede calcularse gracias a las curvas CV mediante la siguiente ecuación: [104]

$$C_s = \frac{\int_{V_0}^{V_t} I(V) dV}{2 \times k \times m \times \Delta V} \quad (10)$$

donde C_s ($F \cdot g^{-1}$) es la capacitancia específica, m (g) es la masa de los materiales activos, $\int_{V_0}^{V_t} I(V) dV$ es el área del ciclo CV con V_0 como el voltaje inicial y V_t como el voltaje final, k es la velocidad de barrido y ΔV es la ventana de voltaje. [95,101,105]

En general, se pueden identificar dos mecanismos diferentes de almacenamiento de energía: la capacitancia eléctrica de doble capa (EDLC, por sus siglas del inglés *electric double layer capacitance*) y el comportamiento pseudocondensador. A veces, ambos mecanismos pueden tener lugar al mismo tiempo.

1.5.2. Materiales carbonáceos para electrodos de condensadores

Los procesos EDLC se definen comúnmente como aquellos procesos que tienen lugar en la doble capa eléctrica localizada en la interfase entre el electrodo y el electrolito. En estos casos, se puede obtener una mayor cantidad de cargas y, por tanto, una mayor capacitancia específica si se aumenta la superficie específica accesible en los materiales del electrodo. Por esta razón, los materiales carbonáceos han surgido como una de las opciones más extendidas para fabricar electrodos, debido a su alta porosidad, conductividad eléctrica y la ya mencionada gran superficie específica. Por otro lado, la pseudocapacitancia produce capacitancia gracias al almacenamiento de carga proporcionado a través de reacciones redox rápidas y reversibles de especies del oxígeno, nitrógeno o azufre. [106] En

comparación con los condensadores EDLC, los pseudocondensadores ofrecen una mayor capacitancia, pero un ciclo de vida peor. Los materiales más utilizados para los pseudocondensadores son polímeros conductores y óxidos de metales de transición, debido a sus múltiples estados de valencia. [107]

Los materiales carbonáceos son especialmente atractivos para materiales de electrodos EDLC debido a su alta superficie específica, alta conductividad eléctrica y estabilidad química. Muchos estudios han tratado de encontrar una relación entre la porosidad y la capacitancia específica y se ha comprobado que no están necesariamente relacionadas de forma positiva. Se cree que los microporos no contribuyen al almacenamiento de energía en los materiales carbonáceos a menos que los poros sean menores de 1 nm, umbral bajo el cual la capacitancia aumenta inexplicablemente. [108]

Entre todos los materiales carbonáceos, los MXenos están emergiendo como una de las mejores opciones para la fabricación de electrodos de supercondensadores. Los MXenos presentan ventajas de rendimiento y propiedades controlables en función del número de capas o de los grupos funcionales presentes. A diferencia de otros materiales carbonáceos, los MXenos pueden presentar no sólo un comportamiento de condensador de doble capa, sino también un mecanismo de pseudocapacitancia por intercalación. Los MXenos presentan una rápida intercalación de iones, lo que provoca una gran superficie activa, que es electroquímicamente accesible favoreciendo un comportamiento pseudocapacitivo en electrolitos acuosos de tipo ácido. [109]

Múltiples estudios han explorado el uso de MXenos y grafeno para condensadores, como se muestra en la **Tabla 6**. Para ello, se han implementado diferentes vías de procesamiento y estrategias de dopaje que mejoren sus propiedades. Como referencia (ya que es la vía de procesamiento habitual para obtener MXenos), se ha detectado que los filmes fabricados con el sobrenadante obtenido de la síntesis de Ti_3C_2 mediante decapado de las fases MAX asistido con LiF/HCl, alcanzan valores de capacitancia específica de hasta 245 F g^{-1} , lo que es superior que algunos de los valores ofrecidos por materiales de similar tipología como el rGO (212 F g^{-1}), el SiC (175 F g^{-1}) o los CNTs (100 F g^{-1}). [110-112]

Tabla 6. Capacitancia específica de diferentes electrodos fabricados con MXenos y/o materiales de grafeno.

Material	Técnica de obtención	C _s , F/g	Velocidad de barrido, mV/s	Ref.
Ti ₃ C ₂ T _x	Sobrenadante	245	5	[113]
Ti ₃ C ₂ T _x	Sedimento tras 4 centrifugaciones	296	5	[97]
Ti ₃ C ₂ T _x	Sedimento tras 1 centrifugación	116	5	[97]
Ti ₃ C ₂ T _x + grafeno	CVD de grafeno + sedimento de los MXenos tras 4 centrifugaciones	542	5	[97]
N-TiO ₂ /TiN/Ti ₃ C ₂ T _x	Láminas intercaladas mediante proceso hidrotérmal	336	5	[105]
Ti ₃ C ₂ T _x dopado con S	CVD (polvo de S)	410	5	[95]
Ti ₃ C ₂ T _x dopado con N	Preintercalación + CVD NH ₃	475	5	[114]
Ti ₃ C ₂ T _x dopado con N y S	Intercalación del N con C ₆ H ₁₇ N ₃ O ₇ y CVD (polvo de S)	450	5	[95]

1.5.3. Dopaje para la mejora de la capacitancia específica

Como se muestra en la **Tabla 6**, los heteroátomos de S y N también se han empleado en numerosas ocasiones como dopantes para mejorar las propiedades electroquímicas de los materiales carbonáceos. Esto se ha desarrollado más intensamente con los MXenos de tipo Ti₃C₂T_x. En estos casos, el dopaje con ambos átomos aumenta el espaciado entre capas y la conductividad eléctrica. Se ha observado que así se mejora el transporte de iones y se genera mayor número de posiciones activas, causando una mejora de la capacitancia específica. [96] Más concretamente, los MXenos dopados con N poseen una elevada área superficial, un gran volumen de poros y un mayor espaciado entre capas, lo que conduce a una mejora de la capacitancia específica. [94] Por otro lado, el dopaje con S facilita la creación de una mayor superficie accesible y de mejores canales de difusión de iones, facilitando la transferencia rápida y más eficiente de iones. [95] A veces, debido a su gran radio iónico, los átomos de azufre sufren algunas dificultades para ser introducidos entre las capas de los MXenos. En consecuencia, se ha explorado el uso de dopantes de N como intercalantes para mejorar el proceso de dopaje por azufre. Este paso preliminar, facilita la adición de más átomos de S en la estructura de los MXenos y

también mejora el rendimiento capacitivo global del material debido a la presencia de ambas especies dopantes. [95]

1.6. Materiales carbonáceos para aplicaciones antibacterianas

El grafeno se ha empleado para estos fines y se ha demostrado que posee actividad antibacteriana tanto contra bacterias gram-negativas como gram-positivas. [115] El rGO contiene defectos reticulares como vacantes, huecos y grupos funcionales superficiales que contienen oxígeno tanto en el interior como en los bordes de las láminas de grafeno. Se cree que estos defectos son los principales responsables de sus propiedades antibacterianas debido a un posible daño oxidativo causado en la membrana celular. [116] Por otro lado, los MXenos, son partículas muy versátiles que también han demostrado ser eficaces tanto contra bacterias gram-positivas como gram-negativas. La razón de este comportamiento puede explicarse por diferentes mecanismos. El contacto contra los bordes de las nanoláminas de los MXenos podría causar el deterioro parcial o total de la membrana celular de las bacterias y, por tanto, se esperaría que la presencia de nanoláminas más pequeñas y por tanto con mayor área de borde, indujeran un mayor daño sobre las bacterias. Otra teoría es que la generación y liberación de especies reactivas de oxígeno (ROS) por parte de los MXenos induzca procesos generadores de estrés oxidativo sobre las bacterias. La creación de puentes conductores que podrían facilitar la transferencia de electrones entre el interior de la bacteria y el medio circundante podría ser provocada por la presencia de MXenos. [39]

1.6.1. Dopaje para la mejora de la actividad antibacteriana

Se ha demostrado que es posible mejorar la actividad antibacteriana del rGO frente a bacterias gram-positivas mediante su dopaje con átomos de azufre. Esta mejora está asociada a la generación de ROS que pueden inducir estrés oxidativo en la célula y también debido al contacto físico y/o adsorción de especies que contienen S sobre la célula bacteriana. [117] Debido a esto, se podría esperar que un eventual dopaje de los MXenos con S también mejore su actividad antibacteriana.

1.7. Optimización de la síntesis y fabricación de materiales carbonáceos

En este subcapítulo se harán dos distinciones diferentes: la síntesis y obtención de la partícula carbonácea básica (grafeno o MXenos) y métodos de fabricación de los diferentes materiales que contienen esas partículas carbonosas (filmes o aerogeles).

1.7.1. Materiales con grafeno

El grafeno suele sintetizarse por una vía indirecta, es decir, mediante la obtención previa de óxido de grafeno (GO). La síntesis de GO ha sido ampliamente estudiada en bibliografía, siendo la vía de procesado óptima y más empleada la denominada como método Hummers modificado. Este método es una modificación del método tradicional Hummers desarrollado en 1958 por el citado científico y su colega Offeman. El método original consiste en la oxidación de grafito para dar óxido de grafito mediante la disolución de NaNO_3 y KMnO_4 en H_2SO_4 concentrado. [118] La principal problemática de este método está relacionada con el bajo rendimiento de la reacción y la generación de nitrato residual y gases tóxicos (especialmente NO_2 y N_2O_4). [118] Por ello, la modificación de esta vía para obtener GO se centra en minimizar inconvenientes y en la exfoliación, parcial al menos, del óxido de grafito para obtener óxido de grafeno. A lo largo de los años se han tomado diferentes estrategias para conseguirlo. Como consecuencia el término método Hummers modificado hace referencia a un conjunto de diferentes variaciones de la vía tradicional y no a una vía en concreto.

Una de las opciones más empleadas, y la que se va a utilizar en este trabajo consiste en un paso de pre-oxidación del grafito previo a la oxidación inducida por el KMnO_4 . A modo de ejemplo, una cierta cantidad de NaNO_3 (en baja proporción respecto al grafito, para controlar la generación de productos no deseados) puede utilizarse como pre-oxidante. Esto se hará con agitación a baja velocidad, baja temperatura (ya que el proceso es muy exotérmico) y en medio ácido H_2SO_4 (para facilitar la reacción redox y actuar como intercalante al introducirse entre las láminas de grafito). Posteriormente se añade KMnO_4 (en mayor proporción que el grafito) y se agita a mayor velocidad para actuar como oxidante y obtener el GO parcialmente exfoliado. Como se indica en la **Figura 10**, siguiendo este método se produce al mismo tiempo la exfoliación parcial y la oxidación del grafito. Como paso final, la reacción tiene que ser detenida haciendo uso de H_2O y H_2O_2 (que eliminará el permanganato no reaccionado). El producto de la síntesis será lavado a través de ciclos de centrifugación hasta aumentar el pH del sedimento obtenido hasta un valor cercano a 7. [119] La congelación y liofilización del sedimento obtenido,

facilitará la posterior delaminación completa de las escamas de GO individuales mediante vibración o sonicación.

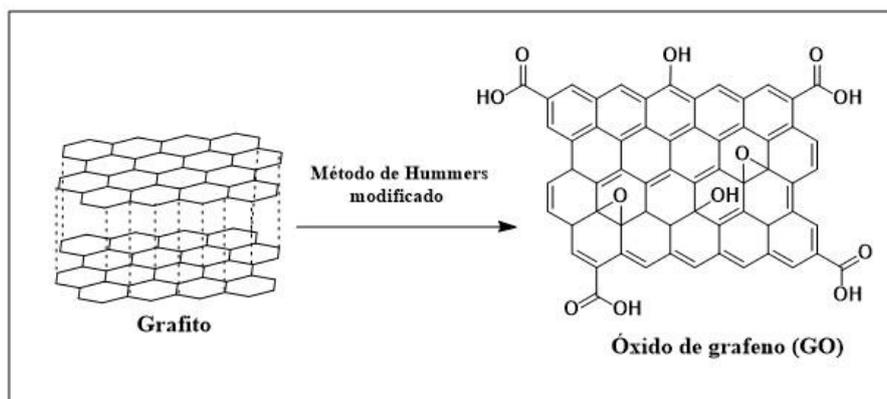


Figura 10. Esquema de obtención de GO a partir de grafito a través de un método Hummers modificado.

Dado que este proceso conduce a la obtención de óxido de grafeno, es necesario un tratamiento de reducción posterior si se quieren obtener escamas de grafeno o de óxido de grafeno altamente reducido. Para llegar a ese punto se pueden emplear diferentes estrategias de reducción: reducción química, reducción térmica, microondas/foto-reducción, foto-reducción catalítica y reducción solvotermal/hidrotermal. [120] Entre ellas, las tres estrategias más extendidas son la reducción química, la térmica y solvotermal.

Durante la reducción química del óxido de grafeno, se añade un agente reductor a una dispersión que contiene GO. El agente reductor puede seguir dos estrategias diferentes: o ha sido diseñado deliberadamente para atacar y reducir las funcionalidades del oxígeno siguiendo un modo específico de reacción o puede seguir una ruta de reducción aleatoria atribuida a sus propiedades antioxidantes y/o neutralizadoras del oxígeno. [121]

En el caso del proceso solvotermal, el óxido de grafeno se somete a temperaturas relativamente bajas, pero dentro de un autoclave. Durante la reducción solvotermal en agua, el GO sufre un fenómeno de deprotonación seguido de una posterior reducción de los grupos funcionales oxigenados, provocando una elevada interacción hidrofóbica entre las capas de óxido de grafeno reducido. [4]

Los procesos de reducción térmica suelen conocerse como reducción por recocido. La reducción del GO se lleva a cabo a temperaturas elevadas bajo vacío, atmósfera inerte o

reductora. El proceso consta de dos pasos: eliminación del agua residual intercalada y eliminación de grupos carboxilo, grupos hidroxilo y grupos epoxi. Si el material se calienta demasiado rápido, la expansión de los gases de CO y/o CO₂ desprendidos en los espacios interlaminares puede provocar un fenómeno de tipo explosivo. Por lo tanto, es importante controlar la velocidad de calentamiento, la atmósfera y el reactor. [120] Como consecuencia del fenómeno previamente comentado, es habitual aplicar sobre el GO un primer tratamiento que tenga como fin expandir la estructura del GO de manera controlada. Con este paso se evitan los procesos de tipo explosivo que puedan darse durante la reducción térmica. Ya que eliminar todas las especies que contienen oxígeno de la estructura del GO es experimentalmente casi imposible, el material obtenido de la reducción del GO se suele denominar óxido de grafeno reducido (rGO) y no grafeno. No obstante, las estrategias de reducción comentadas buscan optimizar el proceso y disminuir al máximo la presencia de otras especies en el grafeno más allá del carbono.

i. Aerogeles de grafeno

Las redes porosas tridimensionales de grafeno se han empleado durante más de una década como una de las herramientas más eficaces para conseguir materiales absorbentes de radiación EM. Para conseguirlo se han explorado una gran variedad de vías de procesado, tratando de reducir la complejidad del procedimiento sin perder propiedades en el producto final.

Los procesos solvotermales parecen ser la vía más apropiada para obtener aerogeles de grafeno cuando el material de partida es el GO. Si el disolvente empleado para la creación de la dispersión del GO es agua, el procedimiento suele adoptar el nombre de síntesis hidrotermal. El aspecto más atractivo de esta alternativa es que se puede lograr, al mismo tiempo, la reducción parcial del óxido de grafeno y su gelificación para obtener un hidrogel. Durante la síntesis hidrotermal, la reducción parcial del GO a rGO se consigue gracias a una disminución significativa del número de grupos funcionales oxigenados causada por el proceso de deprotonación que sufren las escamas de GO en presencia de agua. La particularidad de este proceso tiene que ver con el uso de un autoclave como reactor. De este modo, el proceso se puede dar a temperaturas relativamente bajas (menos de 200 °C) gracias a la elevada presión que se genera en interior del reactor. El proceso de reducción genera simultáneamente, una alta interacción hidrofóbica entre las láminas de óxido de grafeno reducido. Estas fuerzas de interacción provocan la separación de

fases entre las escamas de rGO y el agua, facilitando una eventual gelificación del sistema. [4] Otra posibilidad se basa en la creación de la dispersión de las escamas de rGO en el disolvente adecuado, una congelación de la dispersión para crear el criogel y un posterior proceso de secado mediante liofilización. En estos casos la reducción del GO a rGO puede realizarse previamente a la creación de la dispersión y/o mediante un tratamiento de reducción complementario tras la obtención de la estructura porosa. En este caso es de gran importancia encontrar la concentración mínima de partículas dispersas en el disolvente, capaz de dar lugar a la construcción y mantenimiento de la estructura tras su liofilización. También supone un problema la pobre dispersabilidad en muchos disolventes del rGO comparada con la del GO. [52,76]

Otra posibilidad de reciente desarrollo es la de la creación de aerogel mediante impresión 3D. El interés de esta técnica radica en la posibilidad de crear estructuras complejas 3D con geometrías curvas, de redes porosas altamente interconectadas y continuas. La principal diferencia respecto a otras vías de procesamiento es la posibilidad de diseñar la red porosa principal siguiendo un determinado patrón deseado. La creación de tintas de óxido de grafeno u óxido de grafeno reducido con un comportamiento reológico adecuado es crucial para implementar esta técnica, ya que la mayoría de las veces el proceso consiste en la extrusión de un hidrogel mediante *robocasting* o escritura directa de tinta. El comportamiento reológico ideal que debe presentar la tinta durante su extrusión es pseudoplástico (*shear-thinning*). Para conseguirlo, se pueden seguir dos estrategias, controlar la concentración de GO o rGO de la tinta y/o añadir otro agente que facilite ese comportamiento. Además, ya que la pieza obtenida será un hidrogel, siempre es necesario un eventual tratamiento para eliminar el disolvente, el agente reológico o para reducir el GO a rGO y obtener el aerogel final. [122]

Con la excepción de los procesos de CVD en los que las redes porosas de rGO crecen sobre un sustrato a través de un método seco utilizando ciertos precursores, en todas las vías comentadas es necesario un paso final de secado. De este modo se elimina el disolvente que fue empleado para la creación del hidrogel para finalmente obtener el aerogel. [57]

1.7.2. Materiales con MXenos ($Ti_3C_2T_x$)

Como ya se ha mencionado, la fórmula general de los MXenos es $M_{n+1}X_nT_z$, pero para simplificar esta nomenclatura, la fórmula suele reducirse a $M_{n+1}X_n$ como en el caso de las

especies Ti_3C_2 y Ti_2C . [37] En términos de estructura, entre dos y cuatro capas de M están intercaladas con capas de carbono y/o nitrógeno. [41] Para facilitar la creación de esta estructura ordenada, los MXenos se preparan generalmente mediante el decapado selectivo de ciertos átomos de algunos precursores laminados, que suelen denominarse fases MAX. En estos compuestos se intercalan láminas de aluminio entre las capas de MXenos y siguen las fórmulas generales $M_{n+1}AlT_n$. A modo de ejemplo, en el caso de los MXenos Ti_3C_2 , el camino esperado para obtener esa formulación debería partir del decapado de las capas de Al de las fases MAX de tipo Ti_3AlC_2 . Algunos estudios han explorado la modificación de fases MAX de una determinada estequiometría para obtener MXenos con una formulación diferente a la que presentan las fases MAX iniciales. Estudios previos en bibliografía han intentado lograrlo mediante la sustitución de los átomos de C por átomos de N o a través de la conversión de las terminaciones T_z para dar una determinada funcionalidad. De cualquier modo, se ha observado que cualquiera de esos procesos es realmente complejo y el grado de variación de la formulación obtenida respecto a la formulación de la fase MAX inicial, es bajo. [94,123,124] Por lo tanto, en la mayoría de los casos, estos procesos no pueden considerarse más que un dopaje atómico de los MXenos obtenidos. Por una cuestión de economía de tiempo y recursos, la formulación de los MXenos a sintetizar se establece a partir de la selección del precursor, es decir, a partir de la formulación de la fase MAX inicial y la posterior eliminación del Al, como se muestra en la **Figura 11**.

Se han desarrollado diferentes estrategias para decapar las capas de Al de las fases MAX: mediante reacción con sales ácidas de Lewis fundidas, con procesos de decapado electroquímico, con decapado hidrotermal y, la mayoría de las veces, decapado mediante el uso de ácido fluorhídrico como agente decapante. [41,113,125-129] A pesar de la amplia gama de métodos de decapado disponibles, el uso del método con ácido fluorhídrico se impone como la estrategia más sencilla y empleada. Durante el proceso de decapado del plano atómico de Al, se rompen los enlaces Ti-Al que son más débiles que los enlaces Ti-C. De este modo se generan láminas de titanio con desequilibrio electrónico que se compensa rápidamente mediante la unión con especies del HF. [130] Su capacidad de eliminar el Al de las fases MAX depende de la energía libre de Gibbs de la reacción de decapado y de la energía libre de Gibbs asociada a la formación de subproductos. El interés del uso de HF radica en que es capaz de superar la fuerza del enlace Ti-Al y no afectar al enlace Ti-C. El Al tiene un estado de oxidación igual a cero

en las fases MAX Ti_3AlC_2 , por lo que el proceso de decapado se basa en su oxidación a Al^{3+} por acción de los protones H^+ que actúan como agente oxidante. El proceso de exfoliación final también depende de la oxidación del aluminio y de la acción de los iones F^- que actuarán como ligandos para solubilizar el subproducto Al^{3+} . De este modo se evita que los óxidos generados limiten la llegada del agente decapante hasta el Al de las fases MAX. El HF además es capaz de eliminar la capa protectora de óxido que suele estar presente en la superficie de las partículas de las fases MAX. [130] Por esta vía los átomos de Al se desprenden de la estructura de las fases MAX, generando una estructura multicapa intercalada de Ti_3C_2 . Los MXenos monocapa o de pocas capas (la mayoría de las veces más atractivos en muchas aplicaciones que los multicapa) pueden obtenerse mediante sonicación y/o intercalación de iones metálicos entre las capas de MXenos. Es aquí donde otra estrategia se impone sobre las demás. El HF puede añadirse directamente a la dispersión de fases MAX o generarse in situ mediante la reacción entre LiF y HCl. De este modo, los iones de Li^+ pueden intercalarse entre las diferentes capas de los MXenos y mejorar su delaminación durante el propio proceso de síntesis. [131] Al igual que en la síntesis del grafeno, también es necesario un proceso de lavado/centrifugación del producto para acercar su pH a 7 y eliminar impurezas.

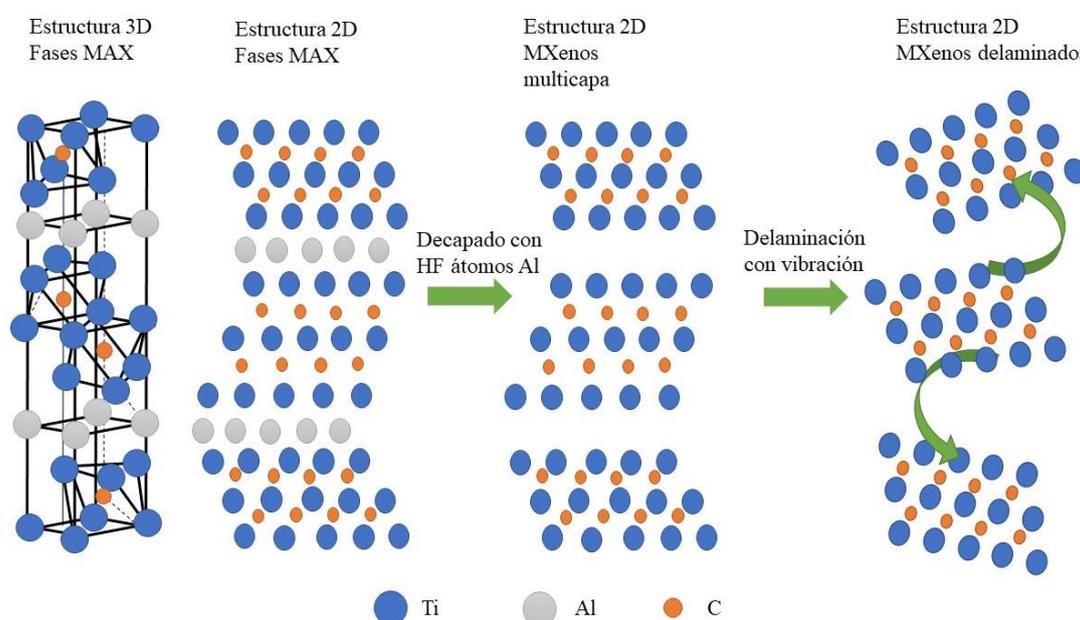


Figura 11. Proceso de decapado de las fases MAX Ti_3AlC_2 para obtener MXenos Ti_3C_2 .

i. Degradación de los MXenos

Los MXenos de $Ti_3C_2T_x$ se oxidan con el tiempo, lo que limita su aplicación en determinados campos debido al deterioro de algunas de sus propiedades. Los parámetros de la reacción de la síntesis por sí mismos y la calidad de las fases MAX empleadas son también determinantes sobre la vida útil de los MXenos. Como signos de degradación de los MXenos, se ha observado que la estabilidad coloidal disminuye con la oxidación. También el color de los MXenos $Ti_3C_2T_x$ en dispersión evoluciona de negro a blanco con el aumento del efecto de la oxidación. Los MXenos prístinos son generalmente negros mientras que las partículas de TiO_2 son blancas. [132] En relación con este fenómeno, los estudios consultados han descubierto que se produce una oxidación menos severa cuando los MXenos se dispersan en disolventes orgánicos en comparación con su dispersión en agua. El tamaño de las láminas, la concentración y el método de almacenamiento de los MXenos son también decisivos para la prevención de la oxidación. En el caso de los MXenos dispersados en agua, dicho efecto se puede desacelerar controlando el gas ambiental y la temperatura de almacenaje. La ultrasonicación y los tratamientos posteriores a la síntesis pueden mejorar o deteriorar la resistencia a la degradación de los MXenos, ya que afectan directamente al tamaño de las láminas y a los grupos funcionales superficiales presentes. [131]

ii. Aerogeles de MXenos

A pesar de sus extraordinarias propiedades para apantallamiento electromagnético, los MXenos presentan gran fragilidad cuando son empleados por sí solos para crear estructuras porosas tridimensionales, lo que obliga en muchas ocasiones a hacer uso de otros nanomateriales como bloque complementario de construcción de aerogeles. [46,47] En comparación con los MXenos solos, estas estructuras híbridas muestran mejoras mecánicas significativas sin una pérdida pronunciada de las propiedades eléctricas, debido a la sinergia entre la porosidad y la estructura laminar de los MXenos. En la bibliografía se ha reportado el empleo para estos fines tanto de partículas carbonáceas de otras tipologías que son activas frente a las EMIs (CNTs, GO o rGO), como de bloques de construcción no activos. De este modo se puede obtener un buen balance entre propiedades mecánicas y rendimiento electromagnético global. El uso de bloques de construcción no activos reduce la cantidad de MXenos necesaria para obtener aerogeles tridimensionales bien estructurados. En consecuencia, el coste económico del material

obtenido puede verse reducido. En muchos casos las estrategias seguidas para la generación de estas estructuras consisten en la creación de dispersiones, su congelación y posterior liofilización.

1.7.3. Dopaje de materiales carbonáceos

El dopaje de materiales carbonáceos puede inducirse mediante el uso de diferentes procedimientos experimentales. Como ya se ha comentado, las propiedades químicas de los materiales carbonáceos pueden ser controladas por procesos físicos, térmicos y químicos, que pueden generar la creación de diferentes funcionalidades químicas. La química superficial tiene una influencia decisiva sobre el rendimiento del material carbonáceo para una aplicación específica. [133]

El dopaje físico consiste en la adición de los átomos deseados en el borde/superficie externa de los materiales carbonáceos mediante la aplicación de una energía mecánica. La sustancia dopante y el material carbonáceo se ponen en contacto al mismo tiempo que se aplica un trabajo mecánico (molino de bolas). [134] Los procesos de dopaje químico se basan en la reacción química entre el material carbonáceo y el compuesto dopante, bien de forma directa, bajo la influencia de un tercer compuesto o por la acción de un catalizador de la reacción. Muchas veces, la reacción debe llevarse a cabo en determinadas condiciones térmicas, de agitación y/o de pH para que tenga lugar. Se observa un mayor dopaje de heteroátomos si se compara con el dopaje físico pues aquí los átomos pueden introducirse no sólo en la superficie del material. Los procesos solvotermales también pueden considerarse procesos de dopaje químico. [134] El dopaje de tipo térmico es un proceso donde la energía térmica aplicada al sistema es la causante de facilitar la adición de heteroátomos al material carbonáceo. La deposición química de vapor (CVD), la pirólisis o el recocido térmico son ejemplos de esta estrategia. [134]

1.7.4. Estrategias generales para la fabricación de filmes

Los trabajos publicados en los que se utilizan materiales carbonáceos para preparar filmes o sistemas 2D con diferentes propósitos emplean, en general, dos estrategias diferentes. Una de ellas consiste en la preparación de una dispersión que contiene las partículas carbonáceas, para su posterior deposición sobre un sustrato plano y un eventual proceso de secado. La concentración de estas partículas ha de ser suficiente para formar una superficie continua y manipulable tras la eliminación del disolvente. Si el film está constituido exclusivamente por la partícula carbonácea, la deposición de la dispersión

puede realizarse a temperatura ambiente, pero si se mezcla con un polímero soluble y se obtiene el film mediante colada en disolución, la temperatura de agitación previa a la deposición suele ser superior a la temperatura ambiente. La deposición del film puede hacerse utilizando una rasqueta o cuchilla (doctor Blade) o utilizando un molde (una placa de Petri, por ejemplo) para controlar el espesor y las dimensiones del film. [39]

La otra estrategia es necesaria cuando el polímero no es soluble en ningún disolvente. En esos casos las partículas carbonosas y el polímero se mezclan mediante la fusión del polímero en un reo-mezclador para preparar un material base que luego puede prensarse en caliente para obtener un film. [135]

1.7.5. Estrategias de secado para la obtención de aerogeles

Los procesos de secado son siempre necesarios para eliminar el disolvente contenido en el gel correspondiente o en la dispersión de partículas carbonáceas en cuestión, y así obtener finalmente el aerogel o la espuma deseados. Los dos procesos de secado más extendidos en la bibliografía para estos fines, son la liofilización y el secado con CO₂ supercrítico.

La liofilización consiste en la eliminación del agua retenida de un criogel mediante el uso de una presión muy reducida (inferior a 0.1 mPa) y una temperatura realmente baja (-50 °C), por debajo del punto triple del agua. En esa zona es posible transformar directamente el agua de estado sólido a vapor. Por lo tanto, es necesario congelar la muestra de interés para crear un criogel y, en consecuencia, el proceso de congelación debe realizarse a una temperatura realmente baja y durante el tiempo suficiente. De ese modo se facilita la creación de una estructura porosa sólida estable. Los cristales de hielo funcionan como pilares que mantienen firmes las paredes de los poros evitando su colapso. La posibilidad de sublimar agua bajo las condiciones comentadas permite evitar posibles fenómenos de degradación u oxidación que el material pueda sufrir durante un secado a temperaturas más elevadas. Estas condiciones también permiten que el aerogel obtenido mantenga la forma del criogel inicial, con una baja contracción. Esto es debido a la eliminación directa a gas de los cristales de hielo que funcionaban como pilares, para así mantener la red porosa del criogel prácticamente intacta. [136]

El dióxido de carbono puede utilizarse para eliminar el disolvente orgánico de un determinado gel gracias a su comportamiento como fluido supercrítico a baja temperatura. Para ello, el disolvente que llena el hidrogel (la mayoría de las veces agua)

tiene que ser primero completamente intercambiado por un disolvente orgánico. A continuación, el gel puede secarse supercríticamente en un reactor a presión. Para ello, el reactor en cuestión se llena con dióxido de carbono líquido y el hidrogel se lava con él varias veces durante las horas siguientes para sustituir el disolvente orgánico por el disolvente supercrítico. Una vez el disolvente orgánico del interior de los poros del gel se haya intercambiado completamente por dióxido de carbono líquido, éste se calentará por encima de su temperatura y presión críticas. A continuación, el reactor se despresuriza isotérmicamente para obtener el aerogel final. [137]

1.8. Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es la fabricación de aerogeles empleando nanomateriales de tipo carbonáceo: grafeno y MXenos $Ti_3C_2T_x$, como absorbedores de radiación electromagnética en el rango de frecuencias de 8 a 18 GHz. Puesto que los parámetros que determinan el poder apantallante de los aerogeles son tanto el tamaño, forma y cantidad de los poros, como la composición y modo en que los diferentes átomos presentes están enlazados, se intentará i) variar la porosidad del aerogel y ii) modificar las propiedades electrónicas del material base carbonáceo mediante la aplicación de diferentes estrategias de dopaje heteroatómico. Mediante estas dos vías se busca incrementar el porcentaje de radiación electromagnética que es absorbida y a la vez que se reduzca la fracción transmitida y reflejada. Para ello se fabricarán los siguientes aerogeles y filmes cuyas propiedades apantallantes serán medidas y analizadas:

- 1) Aerogeles de rGO dopados (con N y metales de transición) y sin dopar.
- 2) Aerogeles de nanocelulosa (CNF) como bloque de construcción y MXenos dopados (con N y S) y sin dopar.
- 3) Filmes de quitosano y CNF como bloques de construcción, y MXenos como material activo frente a las EMI.

Como objetivos secundarios, se evaluará la posible aplicación de los MXenos dopados con N y S, como electrodos para condensadores y como refuerzo para filmes con capacidad antibacteriana. De este modo, se plantean las siguientes preguntas, que intentan ser contestadas mediante los estudios realizados en esta tesis:

- ¿Se puede controlar la porosidad de aerogeles de rGO mediante la adición de un dopante de nitrógeno y/o con tratamientos térmicos posteriores?
- ¿Se puede optimizar la eficiencia de absorción de radiación electromagnética mediante el dopaje con nitrógeno de aerogeles de rGO?
- ¿Es posible fabricar aerogeles mediante la dispersión en agua y posterior congelación-liofilización de escamas de rGO del mismo modo que es posible conseguirlo mediante un proceso de síntesis hidrotermal?
- ¿Es posible conseguir efectos similares mediante el dopaje con nitrógeno mediante CVD con NH_3 que mediante dopaje químico con urea?
- ¿Es posible mejorar las propiedades apantallantes de los aerogeles de rGO mediante el dopaje químico con iones de metales de transición?
- ¿Se pueden crear filmes nanohíbridos MXenos/CNF/quitosano absorbentes de radiación electromagnética?
- ¿Se pueden obtener aerogeles nanohíbridos de MXenos/CNF con propiedades competitivas de absorción de la radiación electromagnética?
- ¿Mejora el dopaje con N y/o con S la eficiencia apantallante de los MXenos?
- ¿Mejora el dopaje con N y/o con S la capacitancia específica de los MXenos para su aplicación en condensadores?
- ¿Mejora el dopaje con S las propiedades antibacterianas de los MXenos?
- ¿Mejora el dopaje con N y/o con S la resistencia frente a oxidación de los MXenos?

Este documento de tesis está organizado en los siguientes capítulos:

La *Introducción*, que presenta la problemática relacionada con las interferencias electromagnéticas y tras un estudio sobre su funcionamiento, plantea la necesidad de hacer frente a ella mediante la creación de materiales apantallantes absorbentes y por qué estos son preferibles ante otras opciones planteadas. Además, en este capítulo se discuten otras virtudes de los materiales carbonáceos, como son su uso para condensadores y supercondensadores o para materiales con propiedades antibacterianas.

El segundo capítulo, *Materiales y métodos*, presenta los materiales, procedimientos experimentales y técnicas de caracterización empleadas para llevar a cabo los diferentes estudios, además de los métodos empleados para evaluar la potencial utilización de los materiales fabricados para la aplicación correspondiente que ha sido planteada.

Los siguientes capítulos 3, 4 y 5 tratan sobre los resultados obtenidos y la discusión de los mismos. Mientras que el capítulo 6, *Conclusiones*, presenta las distintas conclusiones a las que se ha llegado a partir de los resultados obtenidos en esta tesis.

El capítulo, *Información suplementaria* incluye tablas con la información correspondiente a las principales características y nomenclatura de todas las muestras fabricadas.

1.9. Bibliografía

- [1] S. J. Ling, J. Sanny, W. Moebis, *Física universitaria, volumen 2*, OPENSTAX, **2021**.
- [2] Science Mission Directorate, *science.nasa.gov/ems/02_anatomy*, NASA Sci., **2016**.
- [3] S. Gandía, S. Meliá, *La teledetección en el seguimiento de los fenómenos naturales. Recursos renovables: Agricultura*, Universitat de Valencia, **1991**.
- [4] M. González, J. Baselga, J. Pozuelo, *Tesis doctoral: Aerogeles de grafeno y nanotubos de carbono nuevos materiales para el apantallamiento electromagnético*, Universidad Carlos III de Madrid, **2018**.
- [5] R. T. Smith, F. P. M. Jjunju, I. S. Young, S. Taylor, S. A. Maher, *Proc R Soc A*. **2016**, 472(2191).
- [6] A. M. Pashazadeh, M. Aghajani, I. Nabipour, M. Assadi, *Radiat. Prot. Dosimetry*. **2013**;156(4):401-406.
- [7] M.S. Kumar, A.J. Rani, *Comput. Electr. Eng.* **2018**, 72, 169-178.
- [8] M. Álvarez, J. Pozuelo, J. Baselga, X. Santos, A. Fest, D.E. Sánchez, *ACS Appl. Eng. Mater.* **2023**, -.
- [9] A. Mark, M. A. Richards, J. A. Scheer, W. A. Holm, *Principles of modern radar (vol. I)*, SciTech, **2010**.
- [10] A.R. Pai, A. N. Puthiyaveetil, B. Thankan et al, *Energies* **2022**, 15(11), 3901.
- [11] M. Álvarez, J. Pozuelo, J. Baselga, *ChemNanoMat* **2023**, 9(1).
- [12] M. Álvarez, J. Pozuelo, J. Baselga, *Porous carbon nanotube frameworks for electromagnetic interference shielding. In: Porous nanocomposites for electromagnetic interference shielding*, Elsevier, **2023**.
- [13] M. González, G. Mokry, M. Nicolás, J. Pozuelo, *Carbon Nanotube Composites as Electromagnetic Shielding Materials in GHz Range*, Intech, **2016**.
- [14] M. Zahid, S. Siddique, R. Anum, M.F. Shakir, Y. Nawab, Z.A. Rehan, *J. Supercond. Nov. Magn.* **2021**, 34(4), 1019-1045.
- [15] B. Zhao, M. Hamidinejad, S. Wang et al, *J. Mater. Chem. A* **2021**, 9(14), 8896-8949.
- [16] J. Cheng, C. Li, Y. Xiong et al, *Nano-Micro Lett.* **2022**, 14(1), 80.
- [17] X. Xia, Mazzeo AD, Zhong Z, Weng GJ, *Journal of Applied Physics* **2017**, 122(2).

- [18] S. Ganguly, P. Bhawal, R. Ravindren, N. C. Das, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2018**, 18, 7641–7669.
- [19] K. Gonschorek, R. Vick, *Electromagnetic compatibility for device design and system integration*, Springer, **2009**.
- [20] S. Zhang, H. Sun, T. Lan, X.X. Liu, Q. Ran, *J. Appl. Polym. Sci.* **2021**, 138(44).
- [21] F. X. Qin, H. X. Peng, N. Pankratov et al, *J. App. Phys.* **2010**, 108(4).
- [22] K. Majcher, M. Musiał, W. Pakos, A. Róžański, M. Sobótka, T. Trapko, *Materials* **2020**, 13(23), 5509.
- [23] M. Crespo, J. Pozuelo, M. González, *Tesis Doctoral: EMI shielding composites based on magnetic nanoparticles and nanocarbons*, Universidad Carlos III de Madrid, **2014**.
- [24] V. Eswaraiah, V. Sankaranarayanan, A.K. Mishra, S. Ramaprabhu, *International Conference on Chemistry and Chemical Engineering* **2010**.
- [25] M. Han, C.E. Shuck, R. Rakhmanov et al, *ACS Nano.* **2020**, 14(4), 5008.
- [26] M. Sang, J. Shin, K. Kim, K. J. Yu, *Nanomat. MDPI.* **2019**, 9(3), 374.
- [27] X. Xiong, C. Jiang, Q. Xie, *Results Phys.* **2019**, 14, 102521.
- [28] S. Debroy, S. Sivasubramani, G. Vaidya, S.G. Acharyya, A. Acharyya, *Sci. Rep.* **2020**, 10(1), 6240.
- [29] S. Ren, P. Rong, Q. Yu, *Ceram. Int.* **2018**, 44(11), 11940-11955.
- [30] A.R. Urade, I. Lahiri, K.S. Suresh, *JOM.* **2023**, 75(3), 614-630.
- [31] C. Xing, S. Chen, X. Liang et al, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10(33), 27631.
- [32] M. Naguib, O. Mashtalir, J. Carle et al, *ACS nano.* **2012**, 6(2), 1322-1331.
- [33] X. Santos, M. Álvarez, D. Videira-Quintela et al, *Membranes* **2022**, 12(11).
- [34] C. Cui, C. Xiang, L. Geng et al, *J. Alloys. Compd.* **2019**, 788, 1246-1255.
- [35] L. Verger, V. Natu, M. Carey, M.W. Barsoum, *Trends Chem.* **2019**, 1(7), 656-669.
- [36] K. L. Firestein, J.E. Von Treifeldt, D.G. Kvashnin et al, *Nano. Lett.* **2020**, 20(8), 5900.
- [37] A. Lipatov, A. Goad, M.J. Loes et al, *Matter.* **2021**, 4(4), 1413-1427.
- [38] C. Mao-Sheng, C. Yong-Zhu, H. Peng, S. Jin-Cheng, C. Wen-Qiang, J. Jie, *Chem. Eng. J.* **2019**, 359, 1265-1302.
- [39] A. Lipatov, H. Lu, M. Alhabeab et al, *Sci. Adv.* **2018**, 4(6).

- [40] N. Wu, Q. Hu, R. Wei et al, *Carbon (New York)* **2021**, 176, 88-105.
- [41] M. Hamed, E. Karabulut, A. Marais, A. Herland, G. Nyström, L. Wågberg, *Angew. Chem.* **2013**, 52(46), 12038-12042.
- [42] S. Gupta, N. Tai, *Carbon (New York)* **2019**, 152, 159-187.
- [43] X. Ma, J. Pan, H. Guo et al, *Adv. Funct. Materials* **2023**, 33(16), 2213431.
- [44] P. He, Z. Liu, G. Mao et al, *Composites. Part A* **2022**, 157, 106935.
- [45] H. Gu, Y. Xing, P. Xiong et al, *ACS App. Nano. Mat.* **2019**, 2(10), 6537-6545.
- [46] Z. Jia, M. Zhang, B. Liu, F. Wang, G. Wei, Z. Su, *ACS Appl. Nano. Mater.* **2020**, 3(7), 6140.
- [47] C. Li, Y. Li, Q. Zhao et al, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12(27), 30686.
- [48] Y. Cheng, H. Zhao, H. Lv, T. Shi, G. Ji, Y. Hou, *Adv. Electron. Mater.* **2020**, 6(1), 1900796.
- [49] J. Liu, H. Zhang, R. Sun et al, *Adv. Mater.* **2017**, 29(38), 1702367.
- [50] C. Liang, Z. Wang, L. Wu, X. Zhang, H. Wang, Z. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9(35), 29950.
- [51] M. Crespo, M. González, A.L. Elías et al, *Phys. Status. Solidi. RRL.* **2014**, 8(8), 698-704.
- [52] J. Orangi, H. Tetik, P. Parandoush, E. Kayali, D. Lin, M. Beidaghi, *Mater. Today. Adv.* **2021**, 9, 100135.
- [53] P. Sambyal, A. Iqbal, J. Hong et al, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11(41), 38046.
- [54] Z. Zeng, C. Wang, G. Siqueira et al, *Adv. Sci.* **2020**, 7(15), 2000979.
- [55] M. Ma, X. Liao, Q. Chu et al, *Compos. Sci. Technol.* **2022**, 226, 109540.
- [56] L. Jia, D. Yan, C. Cui, X. Jiang, X. Ji, Z. Li, *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3(36), 9369-9378.
- [57] S. M. Zachariah, Y. Grohens, N. N. Kalarikkal, S. Thomas, *Polym. Compos.* **2022**, 43(5), 2507.
- [58] Y. Chen, P. Pötschke, J. Pionteck, B. Voit, H. Qi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12(19), 22088.
- [59] M. Verma, P. Verma, S.K. Dhawan, V. Choudhary, *RSC Adv.* **2015**, 5(118), 97349-97358.
- [60] F. Shahzad, M. Alhabeab, C.B. Hatter et al, *Science* **2016**, 353(6304), 1137-1140.

- [61] H. Wei, M. Wang, W. Zheng, Z. Jiang, Y. Huang, *Ceram. Int.* **2020**, 46(5), 6199-6204.
- [62] M. Arjmand, T. Apperley, M. Okoniewski, U. Sundararaj, U. Sundararaj, *Carbon (New York)* **2012**, 50(14), 5126-5134.
- [63] S. Pande, B. Singh, R. Mathur, T. Dhama, P. Saini, S. Dhawan, *Nanoscale Res. Lett.* **2009**, 4, 327-334.
- [64] Z. Tan, H. Zhao, F. Sun et al, *Composites. Part A* **2022**, 155, 106809.
- [65] Y. Wan, X. Li, P. Zhu, R. Sun, C. Wong, W. Liao, *Composites. Part A* **2020**, 130, 105764.
- [66] D. Hu, X. Huang, S. Li, P. Jiang, *Compos. Sci. Technol.* **2020**, 188, 107995.
- [67] N. Yousefi, X. Sun, X. Lin et al, *Adv. Mater.* **2014**, 26(31), 5480-5487.
- [68] J. Yin, W. Zhang, *Acta. Mater. Comp. Sin.* **2019**, 36(2), 293-303
- [69] M. S. B. Reddy, D. Ponnamma, R. Choudhary, K.K. Sadasivuni, *Polymers* **2021**, 13(7).
- [70] L. Kong, X. Yin, H. Xu et al, *Carbon (New York)* **2019**, 145, 61-66.
- [71] Z. Fan, D. Wang, Y. Yuan et al, *Chem. Eng. J.* **2020**, 381,122696.
- [72] Y. Wang, Z. Zhou, C. Zhou et al, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12(7), 8704.
- [73] D. Dun, J. Luo, M. Wang et al, *Macro. Mater. Eng.* **2021**, 306(12).
- [74] M. Li, M. Zhang, Y. Zhao et al, *Carbohydr. Polym.* **2022**, 286, 119306.
- [75] Z. Yu, T. Dai, S. Yuan, H. Zou, P. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2020**, 12(27), 30990-31001.
- [76] H. Liu, Y. Liu, D. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21(10), 3335-3345.
- [77] M. Wang, Z. Zhou, J. Zhu et al, *Carbon (New York)* **2022**, 198, 142-150.
- [78] P. Liu, Y. Zhang, J. Yan, Y. Huang, L. Xia, Z. Guang, *Chem. Eng. J.* **2019**, 368, 285-298.
- [79] H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang, *ACS catalysis.* **2012**, 2(5), 781-794.
- [80] T. H. Nguyen, D. Yang, B. Zhu, H. Lin, T. Ma, B. Jia, *J. Mater. Chem. A* **2021**, 9(12), 7366-7395.
- [81] H.S. Kim, S.S. Kim, Y. Kim, *Nanoscale* **2014**, 6(24), 14911-14918.
- [82] F. Shahzad, P. Kumar, S. Yu et al, *J. Mater. Chem. C* **2015**, 3(38), 9802-9810.
- [83] R. Manna, S.K. Srivastava, *ACS Omega.* **2021**, 6(13), 9164-9175.

- [84] X. Xiaodan, W. Yanxiang, Y. Yang, W. Chengjuan, X. Zhenhao, L. Dongming, *Compos. Commun.* **2022**, 35, 101301.
- [85] J. Wu, Y. Feng, Y. Xia et al, *J. Alloys. Compd.* **2022**, 891, 161942.
- [86] K. Pi, K.M. McCreary, W. Bao et al, *Phys. Rev. B* **2009**, 80(7).
- [87] K. Tadyszak, L. Majchrzycki, L. Szyller, B. Scheibe, *J. Mater. Sci.* **2018**, 53(23), 16086-16098.
- [88] C. Lu, L. Yang, B. Yan et al, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 30(47), 2000852.
- [89] F. Yang, D. Hegh, D. Song et al, *Mater. Rep. Energy.* **2022**, 2(1), 100079.
- [90] S. N. Shuvo, A.M. Ulloa, A. Mishra, W.Y. Chen, A.M. Dongare, L.A. Stanciu, *ACS sensors.* **2020**, 5(9), 2915-2924.
- [91] S. Kumar, M.A. Rehman, S. Lee et al, *Sci. Rep.* **2020**, 11(1), 123456789.
- [92] H. Fredrik, D. Jerker, *Energy Harvesting Syst.* **2018**, 5(3-4).
- [93] S. Rajagopal, V. R. Pulapparambil, I. M. Mohamed, D. G. Velez, *Condensed matter.* **2022**, 7(1), 6.
- [94] A. Álvarez-Gómez, J. Yuan, J. P. Fernández-Blázquez, V. San-Miguel, M. B. Serrano, *Polymers* **2022**, 14(23), 5109.
- [95] N. Elgrishi, K.J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *J. Chem. Educ.* **2018**, 95(2), 197-206.
- [96] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley and sons, **1974**.
- [97] C. Jiang, *Interview with Prof. Hiroyuki Oizumi*, ASVIDE, **2016**.
- [98] B. Yang, Y. She, C. Zhang, S. Kang, J. Zhou, W. Hu, *Nano. Mater.* **2020**, 10(2).
- [99] Q. Zhou, Q. Yao, *Energy Rep.* **2022**, 8, 656-661.
- [100] R. Chen, M. Yu, R. P. Sahu, I. K. Puri, I. Zhitomirsky, *Adv. Energy Mater.* **2020**, 10(20).
- [101] Z. Zhai, L. Zhang, T. Du et al, *Mater. Des.* **2022**, 221, 111017.
- [102] Q. Zhu, J. Li, P. Simon, B. Xu, *Energy Storage Mater.* **2021**, 35, 630-660.
- [103] A. Burke, *J. Power Sources* **2000**, 91(1), 37.
- [104] J. Yang, X. Li, S. Han et al, *ChemElectroChem* **2017**, 4(9), 2243.
- [105] C. Cheng, J. Zhu, X. Yang, L. Qiu, Y. Wang, D. Li, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1(33), 9332-9340.
- [106] M. Ghidui, M. R. Lukatskaya, M. Zhao, Y. Gogotsi, M. W. Barsoum, *Nature (London)* **2014**, 516(7529), 78-81.

- [107] F. Yang, D. Hegh, D. Song et al, *J. Mater. Chem. A* **2021**, 9(10), 6393-6401.
- [108] R. Mann, D. Mitsidis, Z. Xie et al, *J. Nano. Mater.* **2021**, 2021, 1-10.
- [109] F. Naseer, E. Zahir, E. Y. Danish, M. Gull, S. Noman, M.T. Soomro, *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, 8(5), 104424.
- [110] R. Niranjana, S. Zafar, B. Lochab, R. Priyadarshini, *Nanomaterials* **2022**, 12(2), 191.
- [111] H. Yu, B. Zhang, C. Bulin, R. Li, R. Xing, *Sci. Rep.* **2016**, 6(1), 36143.
- [112] N. I. Zaaba, K. L. Foo, U. Hashim, S. J. Tan, W. Liu, C. H. Voon, *Proced. Eng.* **2017**, 184, 469-477.
- [113] R. K. Singh, R. Kumar, D. P. Singh, *RSC Adv.* **2016**, 6(69), 64993-6511.
- [114] C. K. Chua, M. Pumera, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43(1), 291-312.
- [115] X. Tang, H. Zhou, Z. Cai et al, *ACS Nano.* **2018**, 12(4), 3502-3511.
- [116] V. Kamysbayev, A.S. Filatov, H. Hu et al, *Am. Assoc. Adv. Sci.* **2020**, 369(6506), 979-983.
- [117] W. Xu, S. Li, W. Zhang, B. Ouyang, W. Yu, Y. Zhou, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13(41), 49242.
- [118] M. Li, J. Lu, K. Luo et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141(11), 4730.
- [119] F. Dong, S. Sattayasamitsathit, Y. X. Zhang, Y. Zhou, *J. Chem.* **2014**, 2014, 1-3.
- [120] C. Peng, P. Wei, X. Chen et al, *Ceram. Int.* **2018**, 44(15), 18886-18893.
- [121] P. Urbankowski, B. Anasori, T. Makaryan et al, *Nanoscale* **2016**, 8(22), 11385-11391.
- [122] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser et al, *Adv. Mater.* **2011**, 23(37), 4248-4253.
- [123] K. R., G. Lim, M. Shekhirev, B. C. Wyatt, B. Anasori, Y. Gogotsi, Z. W. Seh, *Nat. Synt.* **2022**, 1(8), 601-614.
- [124] A. Iqbal, J. Hong, T. Ko, C. M. Koo, *Nano Convergence* **2021**, 8(1).
- [125] T. Habib, X. Zhao, S. A. Shah et al, *npj 2D Mater. Appl.* **2019**, 3(1).
- [126] S. Morales-Torres, A. F. Pérez-Cadenas, F. Carrasco-Marín, *Materials* **2020**, 13(2), 333.
- [127] X. Feng, M. Liu, Y. Bai et al, *Energy Environ. Sci.* **2021**, 14, 2036.
- [128] G. Spinelli, R. Kotsilkova, E. Ivanov et al, *Nanomaterials* **2019**, 10(1).
- [129] L. Hu, R. He, Z. Lu, K. Zhang, X. Bai, *RSC Adv.* **2019**, 9(18), 9931-9936.

[130] Y. Cheng, S. Zhou, P. Hu et al, *Sci. Rep.* **2017**, 7(1),1439-11.

CAPÍTULO 2: MATERIALES, SÍNTESIS Y EQUIPOS

Capítulo 2. Materiales, síntesis y equipos

2.1. Materiales y reactivos

Para la realización de los estudios llevados a cabo durante esta tesis, se emplearon los siguientes materiales de partida:

- Grafito (200 mesh, 99.9995 %, Alfa Aesar).
- Urea (pureza > 99%, Sigma-Aldrich Co.).
- Resina epoxi: derivado hidrogenado del diglicidil éter de bisfenol-A (HDGEBA) (CVC Specialty Chemicals, USA). $P_{eq}=210.3$ g/eq.
- Agente de curado: metaxilendiamina, (MXDA), (Sigma-Aldrich Co.). $P_{eq}=34.05$ g/eq.
- $KMnO_4$ (Panreac).
- $NaNO_3$ (Sigma- Aldrich).
- H_2SO_4 (98% v/v, Panreac).
- $FeCl_3$ Hexahidratado (Pureza > 98.0 %, Panreac).
- $FeCl_2$ Tetrahidratado (Pureza > 99.0 %, Fluka Analytical).
- $CuCl_2$ Dihidratado (Pureza > 99.0 %, Sigma-Aldrich Co.).
- $NiCl_2$ Hexahidratado (Pureza > 98.0 %, Fluka Analytical).
- LiF (Sigma-Aldrich Co.).
- Fases MAX (Ti_3AlC_2), (Carbon-Ukraine Co.).
- Polímero desmoldeante (Castro composites).
- Quitosano (peso molecular medio, Aldrich).
- Nanofibras de celulosa (nanopowder, Nanografi).
- Perfluorinated resin solution containing NAFION (5 wt% in lower aliphatic alcohols and wáter, contains 15-20% water, Merck).

Además de los siguientes disolventes necesarios para las reacciones químicas:

- Ácido sulfúrico (98% v/v, Panreac).
- Agua destilada
- H_2O_2 (30% w/v, Panreac).
- Acetona.
- Ácido acético (Sigma-Aldrich).
- Ácido clorhídrico (Sigma-Aldrich Co.).

2.2. Síntesis de los materiales

La denominación de cada uno de los sistemas y muestras preparadas, así como sus características principales se incluyen en la **Tabla S1**.

2.2.1. Aerogeles de grafeno

i. Óxido de grafeno

El GO se preparó mediante un método Hummers modificado. [1] Para ello se siguió el siguiente procedimiento. Se añadieron 4 g de grafito, 2 g de NaNO_3 en 180 mL de H_2SO_4 (98% v/v) y se agitó vigorosamente durante 3 h. Se introdujo el matraz en un baño de hielo y posteriormente se añadieron 11 g de KMnO_4 lenta y cuidadosamente pues esta reacción puede ser explosiva. Una vez añadido todo el permanganato potásico se retiró el matraz del baño con hielo y se mantuvo en agitación durante dos horas más. Transcurrido este tiempo se añadió, gota a gota, agua destilada para detener la reacción de oxidación. La adición se realiza gota a gota debido a que esta reacción es muy exotérmica y el matraz puede alcanzar temperaturas superiores a los 70 °C. Posteriormente se añadieron 30 mL de H_2O_2 (30% w/v) para eliminar los restos de permanganato que permanecieran sin reaccionar. Por último, se realizaron procesos de centrifugación a 6500 rpm y lavados con agua destilada hasta que el sobrenadante llegó a valores de pH cercanos a 7. En ese momento se pudo observar como el volumen del sedimento de GO aumentó considerablemente debido a la gran cantidad de moléculas de agua intercaladas en su estructura. El GO final fue obtenido tras congelar el sedimento de la centrifugación y liofilizarlo.

ii. Fabricación de los aerogeles dopados con nitrógeno

Los aerogeles de rGO se obtuvieron mediante la síntesis hidrotérmica de dispersiones acuosas de GO de concentración 10 mg/mL. La síntesis hidrotérmica genera simultáneamente la reducción de GO a rGO y la gelificación de la dispersión preparada. La síntesis se lleva a cabo a alta temperatura y presión dentro de un reactor tipo autoclave que es calentado. El proceso de reducción origina la descomposición de los grupos funcionales oxigenados, induciendo una alta interacción hidrofóbica entre las láminas de óxido de grafeno reducido. Las fuerzas de interacción provocan la separación de fases entre las escamas de rGO y el agua, facilitando la eventual gelificación del sistema. [1] El dopaje con nitrógeno se realizó por dos vías: introduciendo urea en las dispersiones

iniciales de GO (aerogeles GR_N) o mediante tratamiento térmico CVD con gas de NH_3 del rGO obtenido tras la síntesis hidrotermal (aerogeles GR_N:CVD).

La urea libera carbimida y NH_3 cuando es calentada. La carbimida reacciona con los grupos hidroxilo del GO generando átomos de nitrógeno de tipo pirrónico a la temperatura de la síntesis hidrotermal. [2] Las dispersiones contenían 10, 20 y 30 mg/mL de urea (muestras GR_N1, GR_N2 y GR_N3 respectivamente); estos rangos de concentración fueron como los utilizados por Anjali et col. [3] Para cada muestra, se congelaron 20 mL de la dispersión acuosa en cuestión a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ dentro del recipiente donde se iba a realizar la síntesis hidrotermal. Este proceso produce la gelificación antes del proceso hidrotermal. Posteriormente, se aumentó la temperatura del reactor hidrotermal hasta $180\text{ }^\circ\text{C}$ y se mantuvo durante 7 h para formar un hidrogel. Tras este tiempo, el reactor se enfrió y los hidrogeles se lavaron varias veces con agua destilada para eliminar el exceso de urea. Los criogeles se formaron a partir de los hidrogeles mediante congelación a $-30\text{ }^\circ\text{C}$ y posteriormente se transformaron en aerogeles mediante liofilización. Estos aerogeles se denominaron GR_N0 (sin urea), GR_N1, GR_N2 y GR_N3. Los aerogeles fueron sometidos a tratamiento térmico posteriormente a dos temperaturas (500 y $1000\text{ }^\circ\text{C}$) bajo atmósfera de Ar/H_2 para estudiar la influencia de los tratamientos térmicos en los procesos de dopaje y sus propiedades electromagnéticas. Estas dos temperaturas se seleccionaron ya que se consideraron representativas de los cambios composicionales y estructurales de los aerogeles inducidos por la temperatura, tal y como se muestra en los gráficos TGA de la **Figura 54**. [4] La nomenclatura de las muestras tratadas térmicamente consiste en los términos mencionados anteriormente más un tercer término que hace referencia a la temperatura del tratamiento térmico (ejemplo: GR_N2:1000).

Por otro lado, como se comentó previamente, se realizó también el dopaje con nitrógeno por medio de CVD con NH_3 sobre rGO. Para ello, como paso previo, se procedió a la síntesis hidrotermal de dispersiones de GO para que se produjera una primera reducción del GO a rGO y además evitar los problemas relacionados con el calentamiento brusco y directo de GO. Tras esto, las dispersiones de rGO obtenidas son congeladas y liofilizadas para su secado. Las escamas obtenidas se trataron con NH_3 durante 2 h haciendo uso de un horno tubular de CVD con sistema de ultra alto vacío y tubo de cuarzo como se ilustra en la **Figura 12**.



Figura 12. Horno tubular con sistema de ultra alto vacío y flujo de NH_3 (izquierda). Muestras de polvo en barquilla y aspecto de la misma cubierta con papel de cobre (derecha).

Dichos tratamientos se llevaron a cabo a dos temperaturas: 400 o 500 °C, a una velocidad de flujo de NH_3 de 50 mL/min y haciendo uso de Ar-H_2 como gas portador con una velocidad de flujo de 200 mL/min. En cada tratamiento, se depositan 100 mg de rGO en una barquilla de porcelana y se reparten uniformemente. Dicha barquilla se recubre con papel de cobre perforado con orificios de muy pequeño tamaño, para evitar pérdidas de material por el flujo de gas portador. Para la fabricación de los aerogeles, se prepararon dispersiones acuosas de 4 mL y concentración de 10 mg/mL haciendo uso de un ultrasonotrodo durante 30 segundos y una potencia del 70% de la potencia del dispositivo (750 vatios). Las dispersiones fueron congeladas a -30 °C y luego liofilizadas. Las muestras obtenidas se denominaron GR_N:CVD300 y GR_N:CVD500 dependiendo de la temperatura de tratamiento (300 °C o 500 °C).

iii. Fabricación de los aerogeles dopados con nanopartículas de metales de transición

Diferentes cloruros metálicos fueron empleados para la generación de dopaje de nanopartículas metálicas en aerogeles de rGO (aerogeles GR_M). Para ello, se prepararon dispersiones acuosas de GO de concentración 10 mg/mL a las que se les añadieron 0.16 mg/mL del cloruro metálico correspondiente (CuCl_2 , FeCl_2 o FeCl_3) de modo similar al reportado por Tadzysak et Al.. [5] En total se prepararon dos dispersiones de cada tipo, que fueron homogeneizadas del modo ya empleado para los sistemas N-rGO haciendo uso del ultrasonotrodo. Las dispersiones son introducidas en viales de teflón y congeladas a -30 °C durante 24 h previo a la síntesis hidrotérmica, que tendrá lugar en autoclave a 180 °C durante 7 h. Los hidrogeles obtenidos fueron secados mediante un proceso de

congelación/liofilización, para obtener aerogeles de rGO dopados con Cu II, Fe II y Fe III de denominación GR_Cu, GR_FeII y GR_FeIII respectivamente.

2.2.2. Aerogeles y filmes con MXenos

i. MXenos

La fase MAX Ti_3AlC_2 se utilizó como material base de partida para la síntesis de MXenos ($Ti_3C_2T_x$). La síntesis, tal y como se ha descrito en trabajos anteriores, consiste en eliminar la capa de aluminio de las fases MAX mediante un proceso de decapado in situ. [6]

A modo de ejemplo, se añadió lentamente 1 g de fases MAX a 20 mL de disolución de ácido clorhídrico 9 mol/L que contenía 2 g de fluoruro de litio que se mantuvo la agitación magnética durante 48 h a 35 °C. Se realizaron múltiples ciclos de lavado en una centrifugadora (Rotofix 32A, Hettich) a 6000 rpm hasta que el pH se aproximó a 7. La delaminación parcial de los MXenos multicapa se indujo por agitación en vortex durante 48 h. El MXeno se encuentra disperso en el sobrenadante que se separó por centrifugación a 3500 rpm durante 30 min. El sobrenadante se congeló a -30 °C y liofilizó para obtener polvo seco de MXenos. La concentración de MXenos en el sobrenadante se estimó midiendo su masa antes y después del proceso de secado, resultando ser de 8.15 mg/mL.

Muestras de MXenos se sometieron a diferentes procesos de dopaje del modo explicado en los puntos ii, iii y iv de este apartado. La nomenclatura de las muestras obtenidas tras los diferentes tratamientos, se incluyen en la **Tabla S2**. Dichas denominaciones consisten en 4 términos. El primero de ellos hace referencia a si se trata de dopaje por N con NH_3 (MX:N), N con plasma de amoníaco (MX:Np), S con H_2S (MX:S) o dos de los tratamientos aplicados consecutivamente (MX:NS). El segundo término hace referencia a la temperatura del tratamiento, o tratamientos si se aplicó una sulfuración tras la nitruración (por ejemplo: 400/500C). El tercer término hace referencia a las temperaturas de los tratamientos aplicados, que serán dos si fueron dos tratamientos sucesivos (por ejemplo: 2/1h). El último término de la nomenclatura va entre paréntesis y hace referencia a las velocidades de flujo de gas, que serán dos si se aplicaron dos tratamientos sucesivos (por ejemplo: 30/5). La cuantificación XPS de los diferentes elementos presentes en las muestras tratadas se presenta en la **Tabla S3**.

ii. Dopaje con N de los MXenos

El dopaje de MXenos se realizó de la misma manera que se dopó el rGO (ver apartado 2.2.1. ii). Las variables del proceso de dopaje fueron: a) tiempo de reacción 1, 2 o 3 h; b) temperatura 300, 400, 500 o 600 °C; caudal de NH_3 : 20, 30 o 50 mL/min. En cada síntesis se emplearon 50 mg de polvo de MXenos.

iii. Tratamiento con plasma de NH_3 de los MXenos

El polvo de MXenos fue también nitrurado mediante un tratamiento con plasma de amoníaco durante periodos de 3 minutos (con espaciados de 2 minutos entre ellos) y un tiempo total de 3 y 12 minutos. Dicho tratamiento se llevó a cabo haciendo uso de un horno tubular de CVD con sistema de ultra alto vacío, tubo de cuarzo y flujo de gas NH_3 como el de la **Figura 12**, empleando el dispositivo para la generación de plasma mostrado en la **Figura 13**.

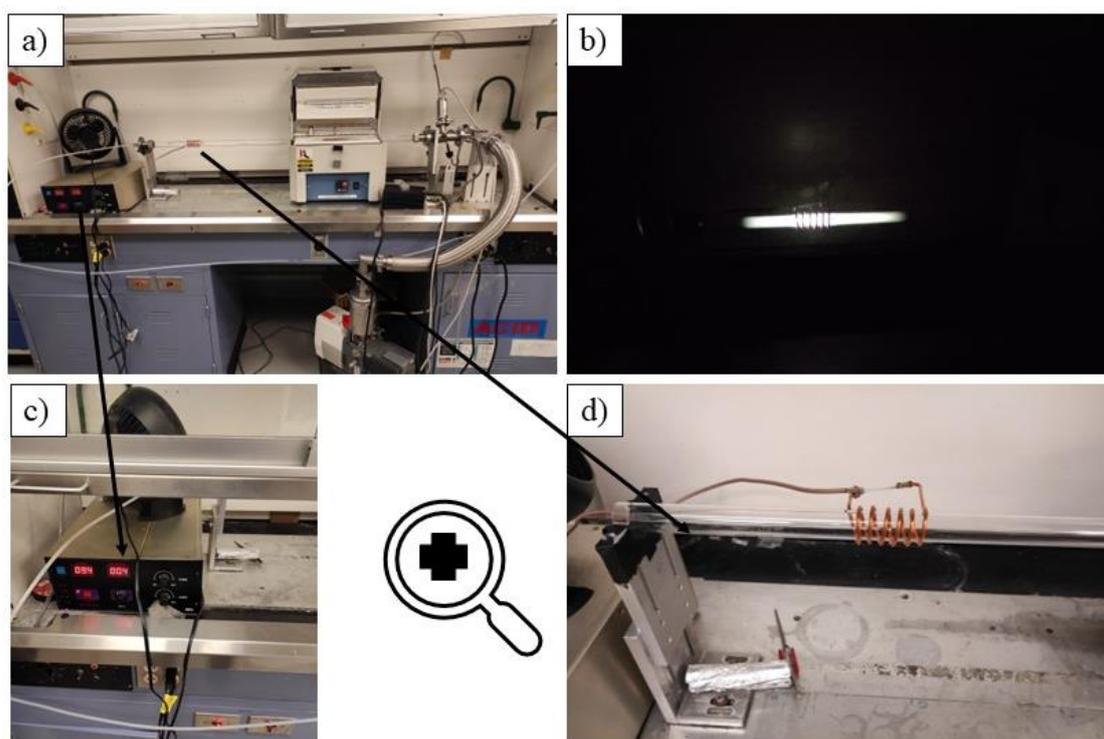


Figura 13. Vista general del horno tubular CVD con el complemento para la generación de plasma de NH_3 instalado a), vista del plasma de NH_3 generado en el interior del tubo de cuarzo b), dispositivo generador de la corriente c) y bobina a la que llega la corriente desde el generador para crear el plasma cuando el gas de NH_3 pasa por ese punto del tubo d).

Para ello se emplearon dos temperaturas (400 y 500 °C) a una velocidad de flujo de NH_3 fija de 50 mL/min con Ar- H_2 como carrier gas (200 mL/min). Igual que en la nitruración convencional, 50 mg de polvo de MXenos fue repartido uniformemente a lo largo de una barquilla de porcelana que se cubrió con papel de cobre agujereado.

iv. Dopaje con azufre de los MXenos

El procedimiento fue similar al empleado para dopar rGO con nitrógeno. Las muestras de polvo de MXenos se trataron con gas H_2S durante 1 o 2 h en un horno tubular de CVD como el de la **Figura 14**. Dicho horno cuenta con unos sistemas de seguridad mucho más severos que el horno CVD para tratamientos con NH_3 , como por ejemplo, detectores de fuga de H_2S , debido a la peligrosidad y gran toxicidad del gas con el que se trabaja. Además, el horno cuenta con un protocolo de seguridad especial a cumplir siempre que vaya a ser usado. Las variables del proceso fueron: a) temperatura: 400 o 500 °C; caudal de H_2S : 5, 10 o 30 mL/min. En este caso se empleó un caudal inferior de 30 mL/min de gas portador y una masa de 50 mg de polvo de MXenos. La barquilla de porcelana se cubrió con otra en lugar de papel de cobre para evitar que el cobre reaccione con el azufre dando lugar a productos no deseados como puede ser el sulfuro de cobre. [7]

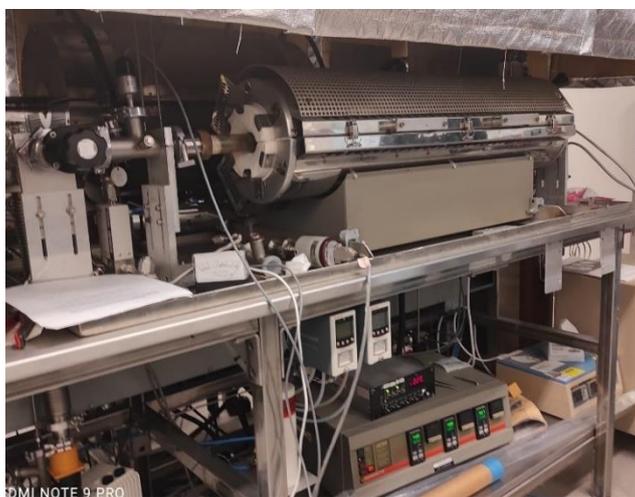


Figura 14. Horno tubular con sistema de vacío y flujo de H_2S .

v. Filmes de CNF-quitosano y MXenos

Para la manufactura de los filmes de MXenos con nanofibras de celulosa (CNF) y quitosano, primeramente, se determinó la proporción idónea de estos dos últimos polímeros mediante la preparación de dispersiones con distintas concentraciones en ácido acético 0.15 M. Para la correcta obtención de un film se requiere que la dispersión

obtenida posea una viscosidad adecuada para conservar su forma tras su deposición, sin exceder el punto a partir del cual se dificultaría su manipulación y aplicación uniforme con el contorno deseado. De este modo se comprobó que la proporción en peso adecuada quitosano:CNF es de 1:9. Además, se observó que la adición de Ti_3C_2 a la dispersión también aumenta su viscosidad. Con todo ello, se decidió preparar dispersiones 0.5 wt% de Ti_3C_2 , 3 wt% de CNF y 0.33 wt% de quitosano en ácido acético 0.15 M. Es importante, debido a la viscosidad de la dispersión y al modo de aplicación del film, identificar cuál es el rango de espesores del film húmedo en el cual es posible mantener la forma deseada y conseguir una distribución homogénea del material. Se realizaron pruebas con múltiples grosores, tras lo que se determinó que el espesor ideal de la película húmeda para cumplir con estos requisitos era de 1 mm. Para la obtención del film deseado, se vertieron 6 mL de la dispersión de MXenos/CNF/quitosano en el centro del instrumento denominado Dr. Blade como el mostrado en la **Figura 15**.



Figura 15. Dispositivo Dr. Blade empleado para la fabricación de Filmes.

Un Dr. Blade consiste en un molde metálico hueco, con forma de prisma de base rectangular (sin tapas), en el que, en cada arista larga de dichas bases, dispone de una ranura con un grosor diferente, de las cuales una es de 1 mm. Esta arista se colocó en el lado opuesto a la dirección de aplicación del film y el Dr. Blade se desplazó siguiendo dicha trayectoria sobre una superficie plana de vidrio. Tras esto, se obtiene una película homogénea de la dispersión. Dicha lámina se dejó secar en una cámara termostática durante dos días a 35 °C. Tras el secado, el film seco se despega cuidadosamente de la superficie de vidrio, ayudándose de una fina cuchilla. El film obtenido se denominó MX_Q/CNF y su espesor tras secado fue de 0.019 mm.

vi. Aerogeles de nanofibras de celulosa y MXenos (Ti_3C_2)

Para la preparación de los monolitos MXenos-CNF (aerogeles MX_CNF) se pesó la cantidad deseada de polvo de CNF y se añadió al sobrenadante de MXenos; la suspensión se diluyó con agua desionizada hasta alcanzar la concentración deseada de MXenos. A

continuación, las suspensiones se sonicaron durante 10 minutos en baño de ultrasonidos hasta la completa dispersión del CNF; posteriormente, se congelaron a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se liofilizaron para obtener el aerogel deseado. Como paso previo a la preparación de las muestras, se congelaron y liofilizaron un conjunto de dispersiones acuosas con diferentes concentraciones de CNF y MXenos. Los aerogeles obtenidos se inspeccionaron visualmente y se comprobó que la concentración óptima de CNF para obtener monolitos manipulables robustos era del 0.5% en peso. Por último, se prepararon muestras cilíndricas con un volumen de 3.5 cm^3 , una concentración inicial fija de CNF de 0.5 wt% y diferentes concentraciones de MXenos (0.75 wt%, 0.65 wt%, 0.6 wt%, 0.5 wt% y 0.35 wt%), que se denominaron MX_CNF(0.75), MX_CNF(0.65), MX_CNF(0.6), MX_CNF(0.5) y MX_CNF(0.35) respectivamente. Otra vía de procesamiento explorada consistió en dispersar el polvo seco de MXenos mediante un ultrasonotrodo en lugar de utilizar el sobrenadante de síntesis de los MXenos. Para comprobar la influencia del modo de adición de los MXenos al sistema; se prepararon y se estudiaron tres muestras diferentes de MX_CNF(0.75): haciendo uso del sobrenadante de la síntesis recién obtenido, sobrenadante después de un año de su obtención y polvo de MXenos dispersado.

Además, se prepararon muestras con la concentración de CNF previamente estudiada y haciendo uso de polvo de MXenos dopado con nitrógeno y/o azufre dispersado, con una concentración fija de 0.75 wt%.

2.2.3. Infiltrado de los sistemas en resina epoxi

En todos los casos de sistemas porosos recogidos en esta tesis, para poder llevar a cabo las medidas de apantallamiento EM, el material en cuestión ha de ser mecanizado. Esto es así debido a los requerimientos dimensionales del portamuestras del analizador de redes. Debido a su gran ligereza y porosidad, son materiales muy frágiles, lo que hace imposible ningún mecanizado una vez producido el material. Por este motivo, es necesario infiltrar los aerogeles con cera o algún tipo de resina termoendurecible. En este trabajo se ha seleccionado el derivado hidrogenado de una resina epoxi basada en diglicidil éter del bisfenol A cuya fórmula estructural se muestra en la **Figura 16**. [8] Las razones de esta elección son: a) se puede curar con una diamina alifática como la metaxililendiamina (MXDA, ver **Figura 16**) a baja temperatura; b) tiene una constante dieléctrica baja (alrededor de 3.6) por lo que tendrá una influencia despreciable sobre la eficiencia apantallante total del aerogel; c) tiene buena resistencia mecánica. [9]

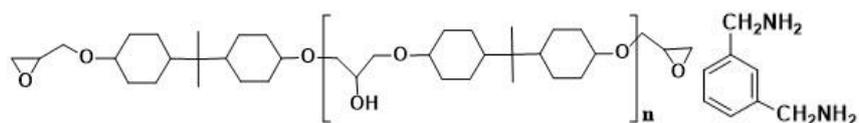


Figura 16. Estructura de la HDGEBA y estructura de la MXDA.

El curado de la resina se realizó en condiciones estequiométricas para conseguir la máxima densidad de entrecruzamientos. Para cumplir con ello, teniendo en cuenta los datos de la **Tabla 7** y sabiendo que el margen de error aceptable de la relación estequiométrica entre los dos componentes ha de encontrarse entre 0.999 y 1.001:

$$0.999 = \frac{m_{\text{HDGEBA}} / 210.5 \text{ g/eq}}{m_{\text{MXDA}} / 34.05 \text{ g/eq}} \quad (11)$$

$$1.001 = \frac{m_{\text{HDGEBA}} / 210.5 \text{ g/eq}}{m_{\text{MXDA}} / 34.05 \text{ g/eq}} \quad (12)$$

la razón de masas entre polímero y agente de curado ha de estar comprendida en el rango

$$6.176 < \frac{m_{\text{HDGEBA}}}{m_{\text{MXDA}}} < 6.188$$

Tabla 7. Propiedades generales de la resina epoxi empleada y el agente de curado seleccionado.

	HDGEBA	MXDA
Peso equivalente (g/eq)	210	34.05
Peso molecular (g/mol)	411 ± 15	138
Viscosidad (25°C, mPa·s)	1300	-
Grado de polimerización	0.196 ± 0.006	-

Para el infiltrado de los aerogeles se hizo uso de tubos de ensayo de vidrio como moldes, en los que se introdujeron las muestras y sobre los que se vertió ya desgasificada, una mezcla homogénea de resina epoxi con la cantidad correspondiente de agente de curado en proporción estequiométrica. Como paso previo a ello, los viales fueron cubiertos con entre 3 y 4 capas de un polímero desmoldeante previamente curado. Los viales con la muestra y la resina fueron desgasificados durante 20 minutos para eliminar cualquier burbuja que pudiera permanecer dentro de la estructura porosa del aerogel. Dicha desgasificación se llevó a cabo en un vacuómetro a temperatura ambiente. Para el curado de las piezas embutidas, se llevó a cabo un curado a 90 °C durante una hora y un post-curado de 2 h a 130 °C, ambos en una estufa convencional. Posteriormente las muestras pueden ser fácilmente desmoldeadas y mecanizadas con la forma deseada. Las diferentes fases del proceso de preparación de los aerogeles se incluyen en la **Figura 17**.

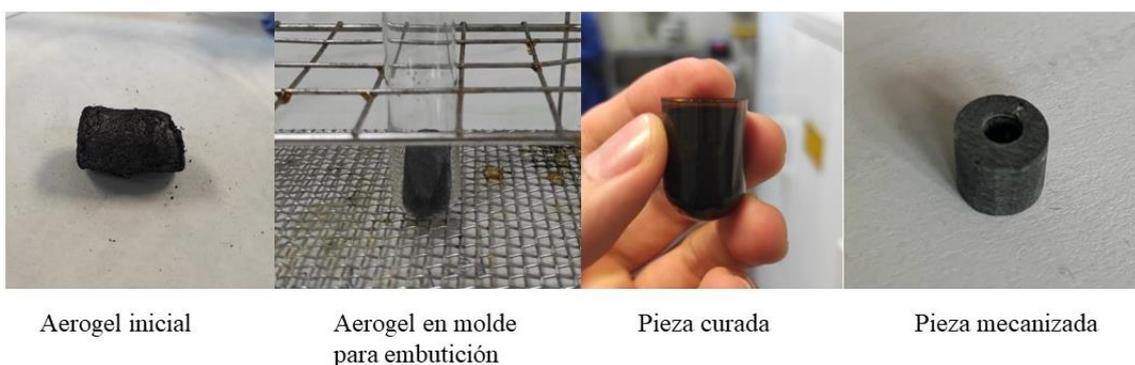


Figura 17. Proceso de infiltrado y preparación de los aerogeles.

2.3. Equipos y métodos operativos

2.3.1. Caracterización de los materiales base

i. Difracción de rayos X, DRX

La difracción de rayos X (DRX) se utilizó para determinar la estructura cristalina de los MXenos, GO y rGO, para determinar la presencia de impurezas, así como para calcular la distancia interplanar de MXenos y rGO tras los diferentes tratamientos aplicados. La distancia interplanar se calcula mediante la ecuación de Bragg ($n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$) donde λ es la longitud de onda del difractómetro, θ es el ángulo de scattering, n es un número

entero de n veces la longitud de onda, d es la distancia interplanar y (hkl) son los índices de Miller del plano correspondiente. El análisis DRX se llevó a cabo haciendo uso de un difractómetro de rayos X (Panalytical, Modelo Empyrean) con radiación Cu $K\alpha$ ($\lambda=0.15406$ nm) con un paso de 0.02° y de 10 segundos por paso, realizando un barrido desde 10 hasta 80° . Las muestras en polvo se molieron en un mortero de ágata y se dispersaron en acetona. La dispersión se añadió gota a gota sobre un portamuestras específico del equipo esperando a que la acetona se evaporase para evitar formar aglomerados del polvo. Los aerogeles se cortaron cuidadosamente con bisturí de hoja muy fina, se colocaron sobre un portamuestras y se analizaron sobre la parte cortada.

ii. Análisis termogravimétrico, TGA

El análisis termogravimétrico (TGA) se llevó a cabo utilizando un analizador térmico simultáneo Perkin Elmer 6000 STA desde temperatura ambiente hasta los 1000°C con una velocidad de calentamiento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$ con atmósfera inerte de N_2 a 20 mL/min. Se analizaron muestras de polvo de GO, rGO (con y sin dopaje), MXenos (con y sin dopaje) y CNF. Las muestras se pulverizaron en un mortero de ágata. Esta técnica se emplea aquí particularmente, para identificar las temperaturas de degradación de los diferentes materiales empleados en la tesis.

iii. Calorimetría diferencial de barrido, DSC

Se realizaron estas medidas para los sistemas preparados que estuvieran compuestos con algún polímero (Filmes quitosano/CNF/MXenos y aerogeles MXenos/CNF), así como para los polímeros por ellos solos, teniendo especial interés en su temperatura de transición vítrea T_g . Para ello se hizo uso de un equipo DSC de METTLER TOLEDO (Greifensee, Zürich, Suiza). El tratamiento térmico se realizó de 25 a 180°C . La velocidad de calentamiento fue de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ y se utilizó una atmósfera de nitrógeno. Se realizaron dos ciclos de calentamiento-enfriamiento para eliminar la historia térmica del material.

iv. Espectroscopía Raman, FT-Raman

Los espectros Raman se adquirieron utilizando un espectrómetro HORIBA LabRAM HR Evolution utilizado con la configuración de retrodispersión y una excitación láser de 532 nm. Las medidas se tomaron con un objetivo de $100\times$ y una rejilla de 1800 gr mm^{-1} . En

el caso de los MXenos la espectroscopia Raman se usó para confirmar su correcta obtención tras el dekapado de las fases MAX. En ese caso se producirá la aparición de las típicas bandas D y G del carbono, así como las típicas bandas E_g y A_{1g} asociadas a las vibraciones de los enlaces Ti-C. En el caso de las muestras con grafeno, esta técnica fue empleada para el estudio de la relación de las intensidades de la banda D y G (cociente I_D/I_G) ya que está relacionada con la modificación del estado de hibridación normal sp^2 del carbono en la estructura del grafeno. Cuando la intensidad de la banda D (asociada a defectos en la estructura grafitica) crece frente a la G (grafitica) se puede esperar una mayor presencia de defectos sp^3 en la estructura. La aparición de estos defectos puede estar relacionada con el dopaje de la estructura del grafeno.

v. Espectroscopía de fotoemisión de rayos X, XPS

La técnica XPS se fundamenta en la detección de los fotoelectrones emitidos por la superficie de la muestra al ser expuesta a un haz de rayos X. Permite obtener la concentración atómica de los elementos presentes en la superficie (salvo H y He) con una profundidad de análisis de aproximadamente 5nm (3-10nm). También es capaz de dar información relativa al estado químico de los elementos presentes. Se pueden estudiar capas más profundas mediante el dekapado de la superficie con Ar^+ . La técnica permite detectar elementos con concentraciones mínimas del 0.1%, alcanzando una precisión ~5-10% en su cuantificación. El área de muestreo puede variar entre 15-1000 μm de diámetro. El análisis XPS en este caso se realizó utilizando un dispositivo Physical Electronics VersaProbe II equipado con una fuente monocromática de rayos X Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486.7$ eV) y un analizador semiesférico concéntrico. El eje de energía de enlace se calibró utilizando láminas de Cu limpiadas por pulverización catódica (Cu $2p_{3/2} = 932.62$ eV, Cu $3p_{3/2} = 75.1$ eV) y Au (Au $4f_{7/2} = 83.96$ eV). Se aplicó este análisis a muestras de grafeno y grafeno dopado, así como MXenos con y sin dopaje fueron analizadas para obtener su composición atómica y determinar las tipologías de enlace presentes.

vi. Microanálisis elemental

La técnica de microanálisis elemental por combustión determina el contenido en masa de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre. El análisis elemental se llevó a cabo haciendo uso de un LECO CHNS-932 y determinar la composición de las muestras de grafeno dopado con nitrógeno. Esta técnica es aplicable a muestras homogéneas, sólidas, líquidas

no volátiles y viscosas, con temperatura de combustión a 970 °C o a menor temperatura. El intervalo de validación acreditado del equipo utilizado es: % C (0.54 – 82.42), % H (2.75 – 6.71), % N (0.45 – 20.13), % S (0.57 – 26.69).

vii. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, HRTEM

Esta técnica puede ser empleada para observar la estructura atómica de muestras cristalinas, determinar su estructura cristalina y hacer una cuantificación composicional aproximada de la muestra. En este caso se aplicó a muestras de MXenos con y sin dopaje para tratar de identificar posibles cambios a nivel estructural atómico debido al tratamiento correspondiente. La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) se realizó en un FEI Talos F200X operado a 200 kV. La espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) se adquirió en el modo de microscopia electrónica de transmisión de barrido (STEM) utilizando un detector SuperX EDS. Las muestras se dispersaron en etanol, se sometieron a un proceso de sonicación y, a continuación, se colocaron por moldeo gota a gota sobre rejillas TEM de cobre recubiertas de carbono.

2.3.2. Caracterización de los Filmes y aerogeles

i. Densidad aparente y porosidad

La densidad aparente se calculó mediante la relación peso-volumen, es decir, se midió la masa de cada muestra y se dividió por su volumen. Para la medida del volumen se realizaron tres medidas de cada dimensión de la muestra y se calculó su media aritmética. De este modo, en el caso de los monolitos cilíndricos, se calculó el área media de la base y la longitud media de la muestra, para mediante su producto, obtener el volumen del cilindro. Se calculó una aproximación a la porosidad como se ha hecho en trabajos anteriores para materiales similares, utilizando las siguientes expresiones.

$$\text{Porosidad (\%)} = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0}\right) * 100 \quad (13)$$

donde ρ es la densidad aparente de la muestra, y ρ_0 es la densidad de referencia definida como la densidad aparente de un hipotético sólido con la misma composición que el aerogel. Para el caso de los sistemas híbridos CNF/MXenos, ρ_0 se calculó utilizando la

siguiente ecuación donde W_{CNF} es la fracción en peso de CNF, y ρ_{CNF} y ρ_{MXenos} son las densidades de la nanocelulosa (1.6 g/cm^3) y de los MXenos (5.2 g/cm^3). [10,11]

$$\rho_0 = \rho_{\text{CNF}} * W_{\text{CNF}} + \rho_{\text{MXenos}} * (1 - W_{\text{CNF}}) \quad (14)$$

Para hallar el tamaño medio de los poros se utilizaron imágenes de SEM de los aerogeles. Mediante un programa de tratamiento de imagen llamado ImageJ se halló el área de la sección de los poros en la que fue tomada la imagen. Aproximando estas secciones a la forma de una circunferencia se calculó el diámetro medio de los poros.

ii. Microscopía electrónica de barrido, SEM

La técnica SEM permite observar y caracterizar superficies de sólidos de forma ampliada y detallada gracias a la aplicación de un haz de electrones la superficie de un objeto. Las imágenes SEM se obtuvieron haciendo uso de un microscopio electrónico de barrido Philips XL 30, equipado con un complemento de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS). Mediante el detector de electrones secundarios es posible obtener imágenes de alta resolución SEI; con el detector de electrones retrodispersados BEI (Backscattered Electron Image) se puede distinguir la distribución de los distintos componentes del material a través de la superficie de las paredes de poro y estudiar su rugosidad, mientras que el complemento EDS permite realizar una cuantificación composicional aproximada de la zona deseada de una muestra.

2.3.3. Medida de las propiedades necesarias para la aplicación final del material

i. Conductividad eléctrica, DC

Las propiedades eléctricas de las muestras se evaluaron utilizando un equipo con una fuente HP 34401 A, con una resolución de $100 \mu\Omega$ en una configuración DC de 4 hilos para minimizar el efecto de la resistencia eléctrica de los cables. La temperatura durante las mediciones fue de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Se registró la intensidad (I) durante un barrido lineal de voltaje (V) entre -1 y $+1 \text{ V}$ y se calculó la pendiente para obtener la resistencia (R) de la muestra analizada.

Conociendo la resistencia de la muestra y sus dimensiones, se pudo obtener la conductividad eléctrica de las mismas mediante la siguiente expresión:

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot A} \quad (15)$$

Siendo σ la conductividad eléctrica de las muestras en la dirección en que la medida fue realizada, L la distancia entre electrodos, y A el área de la sección de la muestra perpendicular a la dirección de la medida. Para la correcta medida esta propiedad, se aplica pintura de plata en las dos caras de la muestra entre las que se desea hacer circular la corriente eléctrica (dirección de la medida), para así asegurar un contacto adecuado de los electrodos con la muestra y evitar pérdidas en otras zonas de la muestra.

ii. Apantallamiento electromagnético

Las medidas de apantallamiento electromagnético se realizaron haciendo uso de un analizador de redes de dos puertos. Se emite radiación electromagnética (I) desde ambos puertos, entre los cuales se posicionará la muestra a analizar, y se mide la cantidad radiación transmitida (T) que llega al puerto opuesto, y la reflejada (R) que vuelve al puerto de origen. En este caso para realizar las medidas se hizo uso de una guía de onda coaxial como la mostrada en la **Figura 18**, esto requiere mecanizar las muestras a analizar en forma de toroide con las dimensiones mostradas.

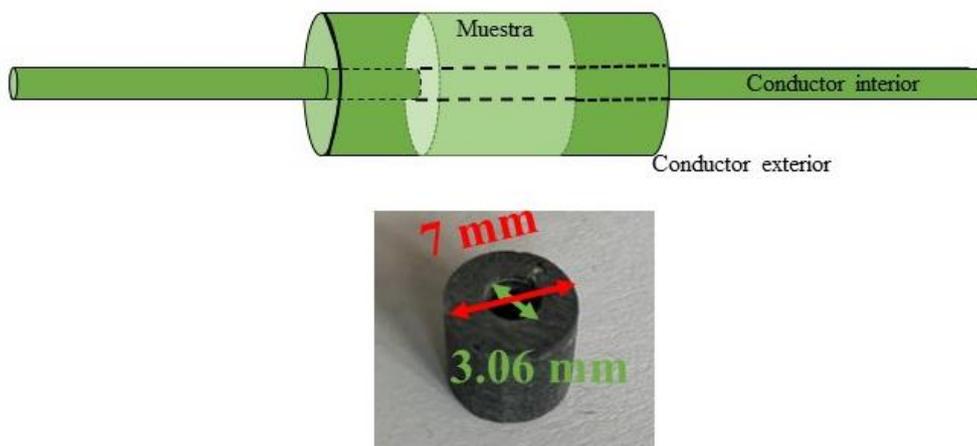


Figura 18. Línea coaxial, localización de muestra toroidal en su interior y dimensiones de la muestra.

Para la realización de las medidas, la muestra se colocará siempre a una distancia fija respecto a uno de los dos extremos de la línea coaxial. Este tipo de guía permite realizar

medidas entre los 0.5 y los 18 GHz mediante el uso de un conductor externo de 7 mm de diámetro y uno interno de 3.06 mm.

A partir de los coeficientes T, I y R se puede obtener el coeficiente de absorción A. Pero para el cálculo posterior de dichos coeficientes, lo que hace el analizador de redes de dos puertos es hallar en ambos puertos la relación de voltaje entre las ondas EM emitidas (V_{a1} y V) y recibidas (V_{b1} y V_{b2}) que se esquematizan en la **Figura 19**.

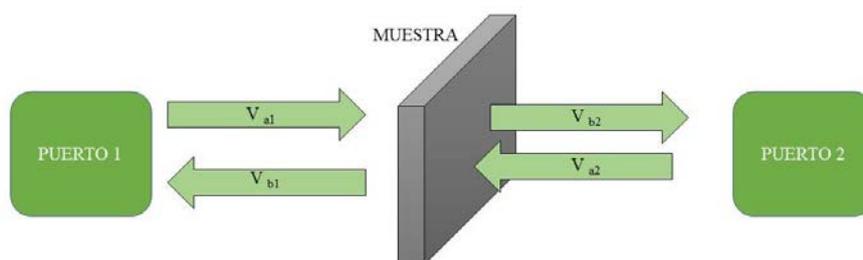


Figura 19. Voltaje de las ondas emitidas y recibidas en ambos puertos de un analizador de redes de dos puertos.

Los parámetros de scattering se obtuvieron haciendo uso de un analizador de red vectorial de dos puertos (Agilent, ENA, E5071) con un adaptador de línea de transmisión coaxial de 7 mm como se muestra en la **Figura 20**. Las medidas se realizaron entre 1 y 18 GHz. Dicho equipo es capaz de establecer una relación entre los voltajes medidos y los parámetros de scattering del siguiente modo: [1]

$$\begin{pmatrix} V_{b1} \\ V_{b2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} V_{a1} \\ V_{a2} \end{pmatrix} \quad (16)$$

Que como resultado definirá los parámetros como se indica a continuación:

$$V_{b1} = S_{11}V_{a1} + S_{12}V_{a2}; \quad V_{b2} = S_{21}V_{a1} + S_{22}V_{a2} \quad (17)$$

Mediante el teorema de transferencia máxima, se considera que el puerto opuesto al emisor se carga con un voltaje igual a la impedancia del sistema y por lo tanto:

$$S_{11} = \frac{V_{b1}}{V_{a1}}; \quad S_{22} = \frac{V_{b2}}{V_{a2}}; \quad S_{12} = \frac{V_{b1}}{V_{a2}}; \quad S_{21} = \frac{V_{b2}}{V_{a1}} \quad (18)$$

Estos parámetros se pueden reducir a dos si la muestra es homogénea composicionalmente y es simétrica: [1]

$$S_{11}=S_{22} ; S_{12}=S_{21} \quad (19)$$

De este modo se podrán definir los coeficientes de reflexión y transmisión como función de los parámetros de scattering y como consecuencia, se podrá hacer lo propio con el parámetro de absorción del modo siguiente:

$$R = \frac{P_R}{P_I} = |S_{11}|^2 ; T = \frac{P_T}{P_I} = |S_{21}|^2 ; A=1 - (R+T)=1 - (|S_{11}|^2+|S_{21}|^2) \quad (20)$$

De este modo se podrá definir la eficiencia de apantallamiento electromagnético (con unidad dB) como función de los coeficientes de absorción, reflexión y transmisión, y como consecuencia, de los parámetros de scattering: [1,12-14]

$$SE_T = 10 \log\left(\frac{1}{T}\right) ; SE_R = 10 \log\left(\frac{1}{1-R}\right) ; SE_A = 10 \log\left(\frac{1-R}{T}\right) \quad (21)$$

$$SE_T=10 \log\left(\frac{1}{|s_{21}|^2}\right) ; SE_R = 10 \log\left(\frac{1}{1-|s_{11}|^2}\right) ; SE_A=10 \log\left(\frac{1-|s_{11}|^2}{|s_{21}|^2}\right) \quad (22)$$

Donde SE es un parámetro que indica el mecanismo principal de disipación o apantallamiento de la radiación, mientras que SE_R y SE_A se refieren a la radiación apantallada mediante reflexión y absorción, cuando las reflexiones múltiples son despreciables, circunstancia que se dará en la mayoría de las ocasiones en esta tesis debido al espesor de las muestras y rango de frecuencias estudiado.

Para el estudio de la permitividad compleja como función de la frecuencia, el equipo incorpora en su software un algoritmo basado en el método de Nicholson-Ross-Weir que hará los cálculos necesarios para obtener estos valores a partir de los parámetros de scattering medidos. Dicho algoritmo es capaz de expresar los coeficientes de reflexión y transmisión como función de los parámetros de scattering y de unos parámetros de corrección Γ_1 y Γ_2 relacionados con los planos de referencia y la distancia de la muestra a los extremos de la línea coaxial. [15]

$$S_{11} = \Gamma_1^2 \left[\frac{R(1-T^2)}{(1-T^2 R^2)} \right] \quad (23)$$

$$S_{22} = \Gamma_2^2 \left[\frac{R(1-T^2)}{(1-T^2 R^2)} \right] \quad (24)$$

$$S_{21} = S_{12} = \Gamma_1 \Gamma_2 \left[\frac{R(1-T^2)}{(1-T^2 R^2)} \right] \quad (25)$$

Además, R y T se pueden expresar como función de la impedancia del medio η_0 y de la muestra η constante de atenuación compleja dentro del material (γ), del espesor de la muestra (d) y de la permeabilidad compleja (μ):

$$T = e^{-\gamma d} \quad (26)$$

$$R = \frac{\eta - \eta_0}{\eta + \eta_0} = \frac{\left(\frac{\gamma_0}{\mu_0} - \frac{\gamma}{\mu} \right)}{\left(\frac{\gamma_0}{\mu_0} + \frac{\gamma}{\mu} \right)} \quad (27)$$

La constante de atenuación compleja se puede definir como:

$$\gamma = j \sqrt{\epsilon_r \mu_r} \frac{2\pi f}{c_0} \quad (28)$$

donde f es la frecuencia de medida y c_0 es la velocidad de propagación de la onda en el vacío.

El algoritmo Nicholson-Ross-Weir llevará a cabo el cálculo de esta matriz compleja, para así obtener los valores de las contribuciones real e imaginaria de la permitividad (ϵ' y ϵ'') para el rango de frecuencias de estudio. [15]

Para definir con precisión los parámetros de reflexión y transmisión del material sometido a análisis, el sistema debe calibrarse antes de la medición mediante el Vector de

Corrección de Errores (VCE). La calibración se realiza para cada uno de los dos puertos haciendo uso de tres patrones: un conector abierto, un conector corto y un conector de carga de impedancia coincidente, que en todos los casos se conectan al extremo opuesto de la línea en la que se está realizando la calibración. Este procedimiento permite eliminar los errores sistemáticos que afectan a los coeficientes de reflexión, como son la directividad de la señal, la adaptación de impedancia a la fuente y el seguimiento de la reflexión. Además, se lleva a cabo una segunda calibración para la transmisión a través de la línea de vacío para comprobar que la transferencia entre ambos puertos sea máxima y no haya pérdidas. [13,15]

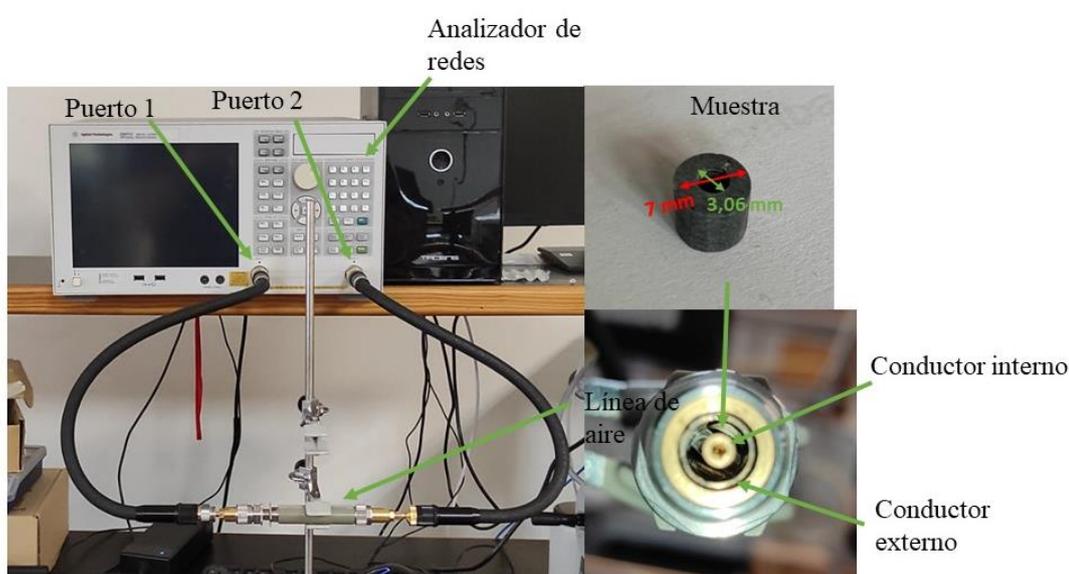


Figura 20. Montaje para la caracterización electromagnética de las muestras.

Los aerogeles embutidos en epoxi fueron mecanizados con las dimensiones adecuadas al montaje mostrado en la **Figura 20**, con las dimensiones indicadas. La longitud de dichas piezas fue en general fijada en 5 mm, aunque en algunos casos esta dimensión se varió para evaluar el efecto del espesor de la muestra sobre la SE del material.

iii. Análisis electroquímico

El análisis electroquímico se realizó utilizando un potenciostato VERSASTAT4-400 de Princeton Applied Research en configuración de tres electrodos. Las muestras de MXenos en polvo, con y sin dopaje, se dispersaron en etanol en baño ultrasónico a una concentración fija de 2 mg/mL. Se depositaron 3 μ l de la dispersión en un electrodo de

trabajo de carbono vítreo de 3 mm de diámetro, se secaron a temperatura ambiente y se cubrieron con polímero conductor NAFION. Se utilizó grafito como contraelectrodo, AgCl como electrodo de referencia y una disolución 1 M de H₂SO₄ como electrolito. Se realizaron voltametrías cíclicas en una ventana de -0.4 a 0.25 V y velocidades de barrido de 5, 10, 20, 100 y 500 mV/s, haciendo 5 ciclos por cada velocidad. Finalmente se escogió para cada velocidad la mejor medida y se calculó la capacitancia específica correspondiente en F/g mediante el cálculo del área de dichos ciclos.

iv. Capacidad antibacteriana

La capacidad antibacteriana de los MXenos prístinos y dopados se determinó frente a dos bacterias: *Listeria monocytogenes* y *Salmonella* entérica, mediante el método de recuento de colonias. Para ello se prepararon dispersiones de MXenos en agua con una concentración de 8 mg/mL mediante ultrasonidos. Las bacterias se cultivaron en placas de agar para recuento (PCA) durante 24 h a 37 °C. A continuación, se recogieron algunas colonias y se suspendieron en 20 mL de medio de caldo Mueller-Hinton y se agitaron durante 24 h a 37 °C. Al día siguiente, se ajustó la concentración a 10⁸ unidades formadoras de colonias, (ufc)/mL (absorbancia entre 0,08-0,11 a $\lambda = 625$ nm). El ensayo se realizó en placas multipocillo tal y como se muestra en la **Figura 21**. Durante 24 h de agitación a 37 °C, interaccionaron 100 μ L de las dispersiones de MXenos, 100 μ L del medio Muller-Hinton doblemente concentrado y 5 μ L de las bacterias. Tras 24 h, se tomaron 100 μ L de las dispersiones que se encontraban en los pocillos y se realizaron diluciones diez veces mayores de la dispersión inicial y se cultivaron en placas de PCA durante 24 h a 37 °C. A continuación, se contó el número de colonias y se calculó la ufc/mL. Se hicieron tres réplicas del blanco (empleando 100 μ L de agua para sustituir la dispersión de MXenos) y de las muestras analizadas. Los resultados se describen como una reducción logarítmica media con la correspondiente desviación estándar por comparación con el control de bacterias. La reducción logarítmica se determinó calculando la resta del logaritmo base 10 de la ufc/mL para el control de bacterias y el logaritmo base 10 de la ufc/mL correspondiente a las muestras de los MXenos prístinos y dopados.

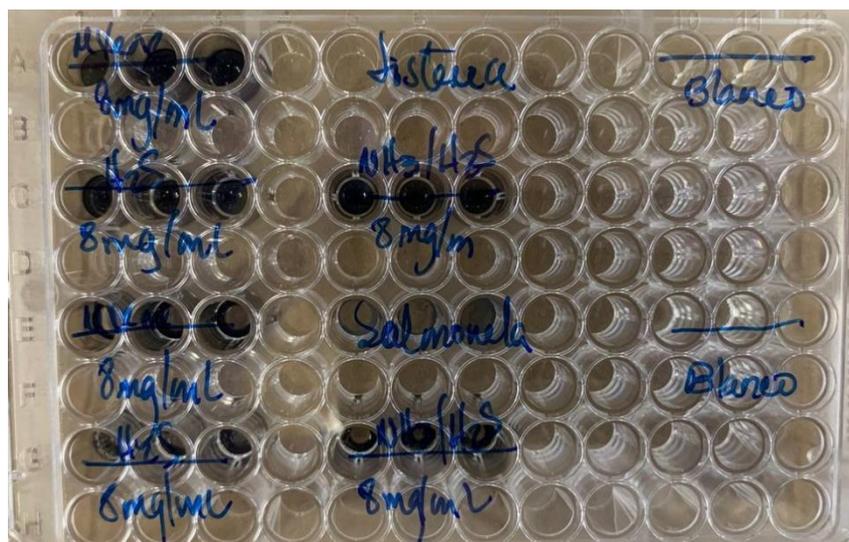


Figura 21. Placa multipocillos con las muestras analizadas, donde cada pocillo contiene 100 μL de la dispersión 8 mg/mL del biocida (sustituida por 100 μL de agua en el caso del blanco), 100 μL de medio Mueller-Hinton doblemente concentrado y 5 μL de la dispersión del microorganismo testado.

v. Degradación de los MXenos

Siguiendo el ejemplo de otros estudios sobre este fenómeno, se prepararon dispersiones acuosas de polvo de MXenos con y sin dopaje de concentración 2 mg/mL. Se tomaron fotografías de las dispersiones después de distintos periodos de tiempo. Finalmente se definió el grado de afectación por oxidación de los MXenos a partir de diferentes vías. Por un lado, a partir de su color, ya que se sabe que pasan a tener un color blanquecino cuando este efecto se agrava. [16,17] Por otro lado, por medio del estudio de sus patrones DRX después de un tiempo de dispersión en agua de 45 días, ya que la desaparición de los picos asociados a los planos característicos de Ti_3C_2 se considera signo de degradación. [18] Además, mediante termogravimetría se analizó la respuesta de los MXenos frente a un gradiente de temperatura de 50 °C a 900 °C.

2.4. Bibliografía

- [1] M. González, J. Baselga, J. Pozuelo, *Tesis doctoral: Aerogeles de grafeno y nanotubos de carbono nuevos materiales para el apantallamiento electromagnético*, Universidad Carlos III de Madrid, **2018**.
- [2] Y. Shang, H. Shu, M. Li, G. Zhang, *Nano*. **2017**, 12, (2), 1750018, 2017.
- [3] J. Anjali, V. K. Jose, J. Lee, *J. Mater. Chemistry. A* **2019**, 7, (26), 15491-15518.
- [4] M. González, J. Baselga, J. Pozuelo, *Carbon (New York)* **2019**, 147, 27-34.
- [5] K. Tadzyszak, L. Majchrzycki, L. Szyller, B. Scheibe, *J. Mater. Sci.* **2018**, 53(23), 16086-16098.
- [6] X. Santos, M. Álvarez, D. Videira-Quintela et al, *Membranes* **2022**, 12(11).
- [7] S. A. Azzam, A. Boubnov, A. S. Hoffman et Al, *Inorg. Chem* **2020**, 59, (20), 15276-15288.
- [8] Z. Wang, G. Meng, L. Wang et al, *Sci Rep* **2021**, 11(1), 123456789.
- [9] D. Kazuho, K. Kobayashi, S. Fujisawa, T. Saito, *Biomacromolecules* **2020**, 21, 2, 939–945.
- [10] O. Mashtalir, *Tesis doctoral: Chemistry of two-dimensional transition metal carbides (MXenes)*, Drexel University, **2015**.
- [11] P. Romero, M. González, M. B. Serrano, *PFC: Monitorización del proceso de absorción de agua en materiales termoestables híbridos modificados con termoplásticos y elastómeros*, Universidad Carlos III de Madrid, 2007.
- [12] M. Cao, W. Song, Z. Hou, B. Wen, J. Yuan, *Carbon (New York)* **2010**, 48, (3), 788-796.
- [13] A. Martín-Cobos, M. Crespo, J. Pozuelo, *PFC: Nanocompuestos epoxi/cnts para su aplicación en tecnologías de apantallamiento electromagnético*, Universidad Carlos III de Madrid, **2013**.
- [14] M. Crespo, J. Pozuelo, M. González, *Tesis Doctoral: EMI shielding composites based on magnetic nanoparticles and nanocarbons*, Universidad Carlos III de Madrid, **2014**.
- [15] M. Cao, C. Han, X. Wang et al, *J. Mater. Chemistry. C* **2018**, 6(17), 4586-462.
- [16] A. Iqbal, J. Hong, T. Ko, C. M. Koo, *Nano Convergence* **2021**, 8(1).
- [17] S. Seyedin, J. Zhang, K. A. S. Usman et Al, *Global Challenges* **2019**, 3(10), 1900037.
- [18] F. Yang, D. Hegh, D. Song et al, *Mater. Rep. Energy*. **2022**, 2(1), 100079.

CAPÍTULO 3: CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

Capítulo 3. Caracterización de los materiales de partida

3.1. Óxido de grafeno

La síntesis de GO, como se explicó en el apartado 2.2.1., se realizó siguiendo un método Hummers modificado. El proceso consiste en la oxidación del grafito para dar óxido de grafito y mediante el aumento de la separación entre sus láminas, obtener óxido de grafeno. [1] Durante dicho proceso, la introducción de grupos funcionales hidrogenados y oxigenados en la estructura del grafito, no sólo causa la separación de las láminas, si no que aumenta su carácter hidrófilo. Ambos efectos permitirán la separación completa de las láminas en agua cuando se le apliquen fuerzas de cizalla (con ultrasonidos, por ejemplo). [2], [3] El empleo del GO para la obtención de aerogeles de rGO es una vía de especial interés. Por medio de la síntesis hidrotermal el GO se reduce y se eliminan un gran número de los grupos funcionales oxigenados. Este proceso ocasiona un aumento de la hidrofobicidad entre las láminas de rGO que causa la separación de fases entre las láminas de grafeno reducido y el agua, conduciendo a la gelificación final. La reducción del GO a rGO se da por la deprotonación del GO bajo las condiciones que se dan en el interior del reactor. [4]

En este caso, el método Hummers modificado se llevó a cabo, empleando las mismas cantidades de reactivos y condiciones de reacción utilizadas por González et Al. [4] La densidad aparente del GO obtenido fue de 0.66 g/cm^3 . Se realizó DRX, al GO obtenido y al polvo de grafito de partida para confirmar que la síntesis transcurrió de la forma esperada. Los difractogramas obtenidos se muestran en la **Figura 22**, donde se puede observar cómo a 26.5° el plano característico del grafito (002) se estrecha y prácticamente desaparece tras la síntesis. Un nuevo pico más amplio, asociado al GO, aparece en torno a los 11° . De este modo la distancia interplanar del plano (002) calculada mediante la ley de Bragg, pasa de los 0.34 nm en el grafito a los 0.8 nm en el GO. Esto se debe a que, tras la síntesis, se induce una distorsión del apilamiento grafitico por causa de los mayores niveles de oxidación y la mayor separación de las láminas grafiticas. También se observa que dicho pico es más ancho que en el caso del grafito, lo que sugiere una estructura más amorfa por la presencia de grupos oxigenados. [5] De igual modo, se sigue observando un pequeño pico situado a 26.5° en el caso de la muestra de GO, que se puede asociar a la presencia residual de grafito que no ha llegado a reaccionar.

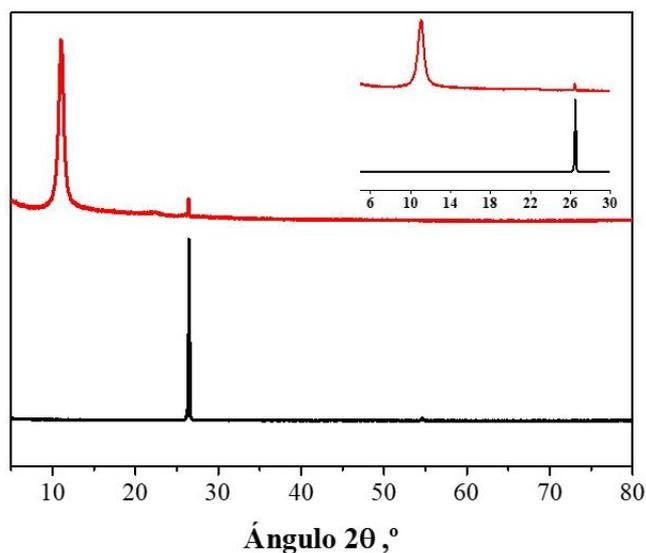


Figura 22. Patrones de difracción por rayos X del grafito (negro) y GO (rojo).

El óxido de grafeno preparado se caracterizó por espectroscopía Raman, **Figura 23**. Mediante esta técnica se pueden estudiar bandas asociadas a enlaces de tipo C-C. [6] La banda G, que corresponde al fonón E_{2g} de los átomos sp^2 del C, del grafito se observa habitualmente según bibliografía a unos 1550 cm^{-1} , ligeramente por debajo de la del GO que se encuentra en este caso a 1580 cm^{-1} . [4] El GO también presenta una banda D a 1346 cm^{-1} , que corresponde al modo de vibración A_{1g} . Dicha banda D, se conoce como banda de desorden o banda de defecto y representa un modo de vibración A_{1g} de los anillos de carbono sp^2 que, para estar activo, debe ser adyacente a un borde de la lámina de grafeno, a un defecto, una vacante o una especie amorfa del carbono. [7] Por esta razón la banda D suele ser débil en el grafito y especialmente intensa en el GO. La intensidad de la banda D es directamente proporcional al nivel de defectos de la muestra. La relación de intensidades de las bandas, I_D/I_G , (que indica el nivel de desorden de la estructura gráfica) es de 1.01 en el caso del óxido de grafeno, lo que confirma la presencia de múltiples defectos debido al alto nivel de oxidación de la estructura. [6] Se observa otra banda a 2670 cm^{-1} conocida como banda 2D, que es indicadora del número de capas del óxido de grafeno. Aquí, la banda presenta una intensidad reducida en comparación con las bandas D y G, lo que hace pensar que, aunque el GO obtenido no es monocapa antes de dispersarse, sí que presenta un bajo número de capas. Además, dicha banda es ancha, lo que se atribuye a que el GO preparado contiene pocas capas, pero con gran cantidad de defectos. [6], [8], [9]

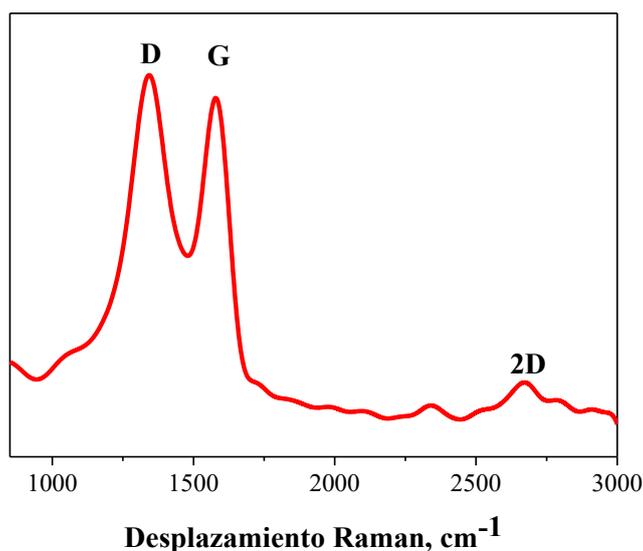


Figura 23. Espectros RAMAN del óxido de grafeno (GO).

La **Figura 24** muestra el análisis termogravimétrico de grafito y GO hasta 900 °C en atmósfera de N_2 . Se ve cómo, de forma similar a lo reportado en bibliografía, el GO tiene una pérdida de masa en el rango de temperaturas estudiado de cerca del 55 % de su masa inicial, mientras que el grafito no presenta apenas pérdidas en dicho intervalo. La derivada de la masa en función de la temperatura muestra cómo en el caso del GO hay un cambio brusco de masa que se da entre 185 °C y 300 °C. Antes de esto se da una pérdida gradual de masa que se puede relacionar a la eliminación de humedad retenida y continua hasta solaparse con ese cambio brusco que se asocia a la descomposición de otros grupos funcionales oxigenados localizados entre los diferentes planos de la estructura de óxido de grafeno. [10] Este proceso se inicia a temperaturas más bajas en comparación con el caso del grafeno puro. La energía térmica necesaria para romper los enlaces de carbono es en el GO menor, debido a la alta presencia de defectos sp^3 tras la oxidación del grafito durante el método Hummers. [11]

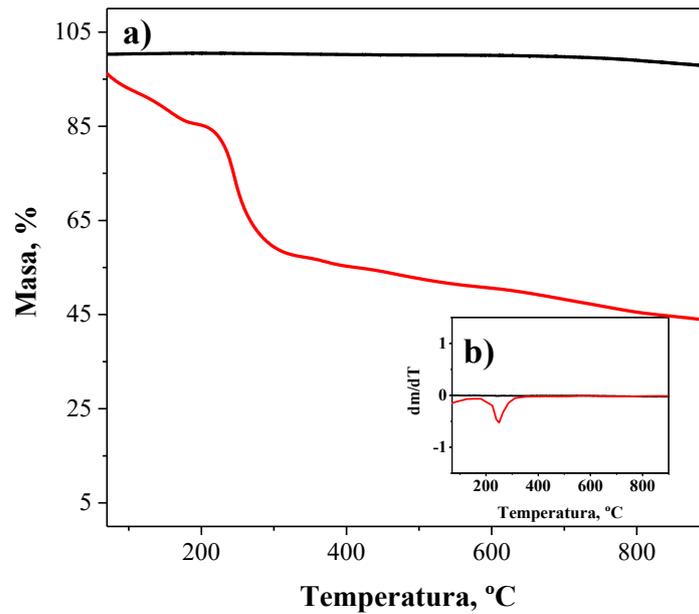


Figura 24. Análisis termogravimétrico (TGA) de grafito (negro) y GO (rojo) a) y sus derivadas correspondientes b).

3.2. MXenos

Los MXenos $Ti_3C_2T_x$ se han sintetizado mediante el decapado selectivo de las láminas de átomos de aluminio intercaladas entre capas de C y Ti en los precursores laminados conocidos como fases MAX de tipo Ti_3AlC_2 . Este proceso fue inducido mediante la generación de ácido fluorhídrico in situ a través de la reacción entre LiF y HCl. El HF, que es un ácido fuerte, es indispensable para la exfoliación de las fases MAX, debido a la gran fuerza que poseen los enlaces metálicos entre el Al y el Ti que deben romperse para decapar las láminas de aluminio. Al mismo tiempo los iones de Li^+ pueden intercalarse entre las diferentes capas y mejorar el proceso de delaminación. De este modo, los átomos de Al se desprenden de la estructura de las fases MAX, generando una estructura multicapa intercalada Ti-C-Ti-C-Ti de alta conductividad eléctrica, rica en terminaciones -F, -Cl, -O y -OH debido a la vía de procesamiento empleada. Como consecuencia, se obtienen MXenos $Ti_3C_2T_x$ donde el término T corresponde a la multitud de grupos funcionales presentes, que dan lugar al carácter hidrofílico de este material. [12]-[14]

Los MXenos obtenidos tras la síntesis y procesos de lavado/centrifugación llevados a cabo se dispersan en agua por agitación mecánica con un dispositivo vortex. Este paso produce la delaminación, al menos parcial, de las estructuras generadas. Un último

centrifugado a menor tiempo y velocidad de rotación hace que los MXenos se mantengan en el sobrenadante obtenido.

La concentración de dicho sobrenadante dependerá de varios factores, como son el número de centrifugaciones después de la síntesis o el proceso de delaminación en vortex. Como referencia, un volumen del sobrenadante de la síntesis obtenido tras los lavados y vibración, se congeló y liofilizó para hallar la concentración de MXenos en dicha dispersión. Este sobrenadante es el que se usa posteriormente para la fabricación de los aerogeles de MXenos con CNF. El cálculo de la concentración se llevó a cabo midiendo su peso antes y después del proceso de secado, resultando ser de 8.15 mg/mL. En la **Figura 25**, se muestra la estructura microscópica obtenida tras el secado mediante liofilización del sobrenadante de síntesis. Se observa una estructura altamente porosa, constituida por una red interconectada de poros uniformemente distribuida con diferentes escalas de tamaño. Los tamaños de poro oscilan entre los 20 y los 250 μm .

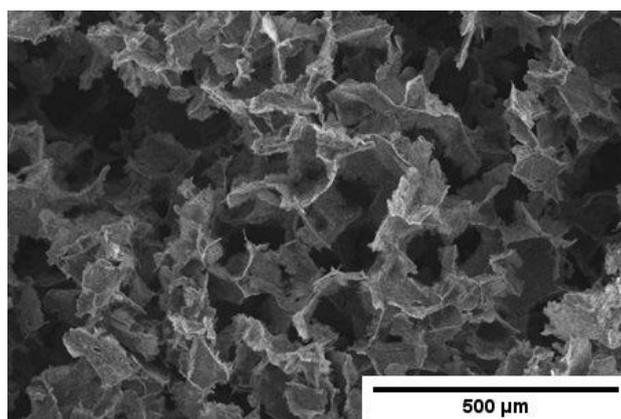


Figura 25. Estructura porosa del sobrenadante de MXenos liofilizado.

La densidad aparente de la estructura de la que se tomó la **Figura 25** fue de 0.036 g/cm^3 . La cohesión de las partículas que forman la pieza es débil, lo que hace a este tipo de estructura muy frágil y difícil de manipular sin dañarla. La porosidad correspondiente, calculada mediante la **Ecuación 13**, es del 99.31 %.

La **Figura 26** muestra una imagen HRTEM de una muestra de MXenos. Gracias a esta técnica se pudo determinar que la estructura obtenida es de pocas capas y el patrón de difracción de electrones obtenido en un área pequeña de la muestra (SAED) confirmó la presencia de la típica estructura hexagonal con los planos característicos indicados ((100), (110), (300) y (220)) y sus distancias interplanares esperadas. Todos los anillos

observados corresponden a planos propios de los MXenos Ti_3C_2 y no se detectó ningún plano extra inesperado. [15], [16]

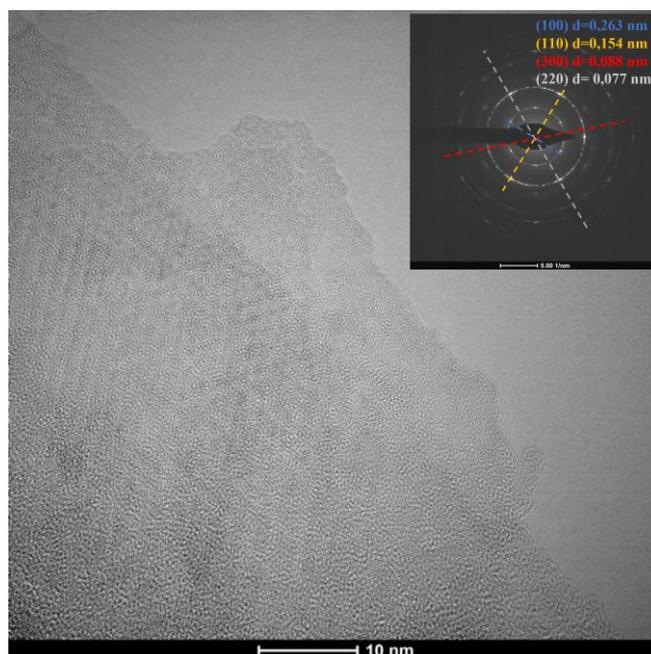


Figura 26. Imagen HRTEM de nanolaminas de MXenos y patrón SAED correspondiente.

La **Figura 27** muestra los espectros XPS de los MXenos $Ti_3C_2T_x$ obtenidos y sus fases MAX correspondientes, confirmando el éxito de la síntesis de MXenos llevada a cabo. En el caso de las fases MAX se pueden identificar cuatro picos, que corresponden a la energía de los orbitales electrónicos de Al 2p, C 1s, Ti 2p y O 1s situados a 74, 285, 458 y 530 eV respectivamente. Además, puede identificarse un pico adicional en torno a 62 eV, posiblemente debido al Ti 3s. [17] En el caso de los MXenos también puede identificarse una importante contribución de los grupos funcionales contenedores de Cl 2p y F 1s a energías de 198 y 684 eV respectivamente. Los otros elementos también presentes en el espectro de las fases MAX (Al 2p, C 1s, Ti 2p y O 1s) son visibles a 75, 284, 455 y 529 eV respectivamente. En este caso, también es visible un amplio pico a 59 eV que puede atribuirse a una contribución conjunta del Ti 3s y de Li 1s residual. [17], [18] Al igual que en estudios anteriores, los MXenos contienen aluminio residual de las fases MAX, pero con una contribución minoritaria, como refleja la reducción de la relación Al at.:%:Ti at.% presentada en la **Tabla 8**. [19]-[21] En los espectros de alta resolución de cada uno de los elementos de los MXenos es visible que las posiciones de los picos principales están desplazadas a energías de enlace más altas que en las fases

MAX. Esto se debe a las contribuciones de los abundantes grupos funcionales superficiales producidos por el proceso de decapado del Al (O, OH, Cl y F). La presencia de estos grupos conduce a generar una carga superficial negativa, que dependiendo del proceso de decapado empleado provocará variaciones en las energías de enlace en comparación a los valores reportados en bibliografía. [19]

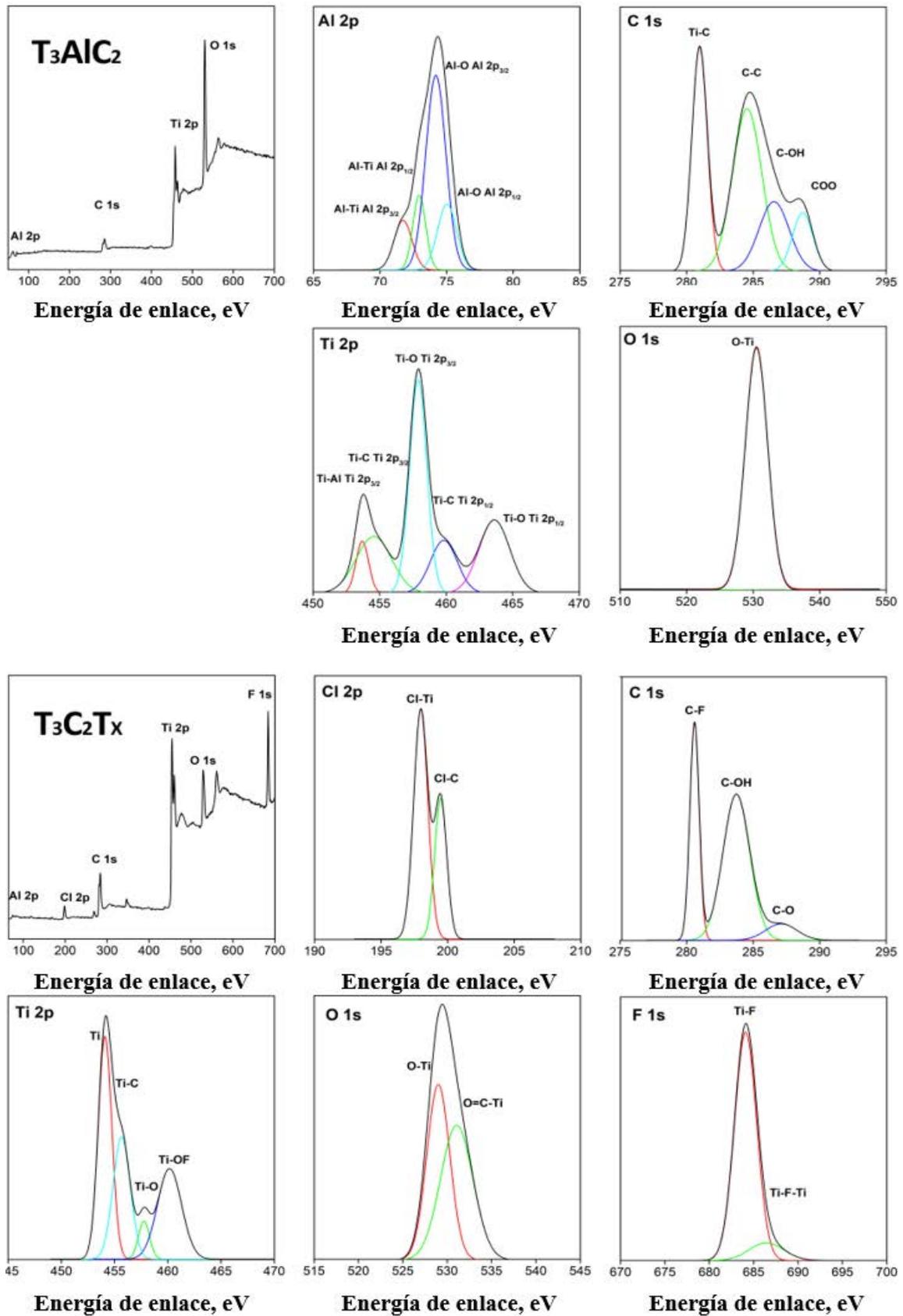


Figura 27. Espectros XPS de las fases MAX Ti₃AlC₂ y de los MXenos Ti₃C₂T_x.

Como se muestra en la **Tabla 8** la composición atómica global de los MXenos sintetizados, en general, concuerda con la bibliografía: alrededor de 32 at% de C, bajo contenido en Al del 2 at% (ligeramente superior al de la bibliografía) y contenido en F de alrededor del 25 at% debido a la presencia de grupos funcionales con flúor. [22], [23] Los valores muestran algunas diferencias en el caso de los contenidos de Ti y O, que son inferiores (10 at%) y superiores (28 at%) respectivamente, en comparación a la bibliografía. Este fenómeno puede explicarse observando la composición atómica de las fases MAX empleadas incluido en la **Tabla 8**.

Tabla 8. Cuantificación atómica XPS de las diferentes tipologías de enlace de C, Ti, Al, Cl, F y O dentro de la estructura atómica de las fases MAX y los MXenos correspondientes.

Fases MAX, %		MXenos, %	
C	12.7	C	32.5
Ti-C	30.1	C-F	31.3
CC+CH _z	41.3	C-OH	60.7
C-OH	18.2	C-O	8.0
COO	10.4		
Ti	7.3	Ti	9.4
Ti-Al 2p _{3/2}	6.5	Ti	39.0
Ti-C Ti 2p _{3/2}	20.0	Ti-O	5.5
Ti-C Ti 2p _{1/2}	14.1	Ti-O _x F _y	28.3
Ti-O Ti 2p _{3/2}	36.9	Ti-C	27.3
Ti-O Ti 2p _{1/2}	22.5		
Al	8.8	Al	2.4
Al-Ti Al 2p _{3/2}	12.7	Al-Ti Al 2p _{3/2}	1.4
Al-Ti Al 2p _{1/2}	13.7	Al-Ti Al 2p _{1/2}	5.9
Al ₂ O ₃ Al 2p _{3/2}	55.7	Al ₂ O ₃ Al 2p _{3/2}	31.9
Al ₂ O ₃ Al 2p _{1/2}	17.9	Al ₂ O ₃ Al 2p _{1/2}	60.8
O	71.3	O	28.3
Ti-O	100.0	Ti-O	48.0
		Ti-C=O	52.0
		Cl	2.3
		Cl-Ti	65.6
		Cl-C	34.4
		F	25.2
		Ti-F	89.2
		Ti-F-Ti	10.8
Ratios		Ratios	
C:Ti	1.74	C:Ti	3.5
Al:Ti	1.20	Al:Ti	0.3
O:Ti	9.8	O:Ti	3.0
		Cl:Ti	0.3
		F:Ti	2.7

Como informaron previamente Scheibe et al., se observa que las fases MAX presentan un contenido extrañamente alto de O (71 at%) que podría estar relacionado con la calidad del proceso de síntesis. La atmósfera utilizada u otros parámetros experimentales pueden ser responsables de la absorción de oxígeno ambiental que podrá contribuir a la creación de inclusiones de α -Al₂O₃ y, por lo tanto, a aumentar la cantidad de oxígeno. [24] La presencia de estas inclusiones en las fases MAX hace más difícil la eliminación completa de Al y O. Estas impurezas son visibles en el difractograma de DRX de las fases MAX mostrado en la **Figura 28** donde los pequeños picos alrededor de 35 y 38 ° son planos característicos de las inclusiones de α -Al₂O₃. La deconvolución e integración de las señales de C 1s, Ti 2p, y O, Cl y F se presenta en la **Tabla 8**. [19], [20], [23], [25]-[27]

La **Figura 28** muestra los difractogramas DRX de las fases MAX y de los MXenos. Los planos cristalográficos característicos de las fases MAX Ti₃AlC₂ se observan a 9.58 ° para el plano (002), 19.19 ° para el (004) y una pequeña señal a 25.65 ° para el plano (006). Los MXenos obtenidos muestran un desplazamiento del pico (002) a 7.98 ° debido al aumento de la distancia interplanar causado por la introducción de grupos hidroxilo durante el proceso de síntesis. [14] También se observa el plano paralelo (004) a 16.15 °, pero su señal es más débil y ancha. Este efecto observado en el plano (004) así como la ausencia de otros planos en el difractograma, invitan a afirmar que los MXenos obtenidos son monocapa o al menos cuentan con pocas capas de modo similar al reportado en la bibliografía. [28]

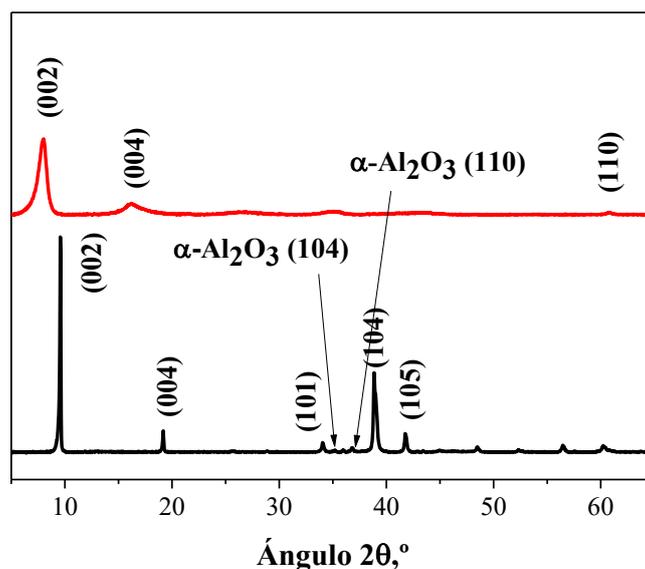


Figura 28. Patrones DRX de los MXenos (rojo) y las fases MAX (negro).

La espectroscopia Raman también ayudó a confirmar la correcta obtención de los MXenos tras el decajado del Al de las fases MAX, como se muestra en la **Figura 29**. La aparición de las bandas D y G del carbono, así como las típicas bandas E_g y A_{1g} asociadas a las vibraciones de los enlaces Ti-C, demuestran que la eliminación del aluminio de las fases MAX fue un éxito; además, la banda E_g relacionada con el oxígeno, situada a 400 cm^{-1} , refleja la presencia de grupos OH en la posición T de la estructura $Ti_3C_2T_x$. [19]

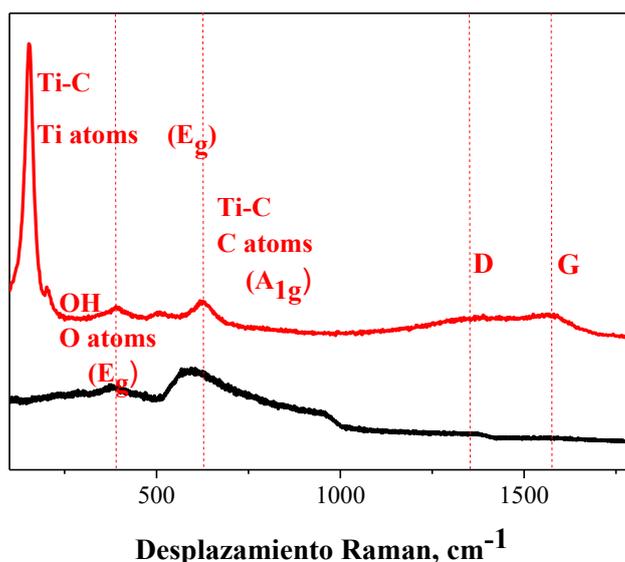


Figura 29. Espectro Raman de los MXenos $Ti_3C_2T_x$ y sus fases MAX correspondientes.

El análisis termogravimétrico en N_2 de la **Figura 30** muestra cómo las fases MAX no sufren ninguna pérdida ni ganancia de masa significativa entre los 50 y los 900 °C . Por su parte los MXenos sufren una pérdida de masa hasta los 250 °C asociada a la eliminación de humedad y HF absorbidos físicamente. A continuación, se produce una ganancia de masa de hasta el 25% que se inicia a 310 °C y una pérdida posterior de masa hasta llegar a menos del 90% de la masa inicial a unos 900 °C . La ganancia de masa se debe a la primera etapa de oxidación de las capas superficiales de los MXenos para formar posiblemente óxido de titanio anatasa. [29] El TiO_2 anatasa protege las capas no oxidadas de los MXenos y evita la emisión del CO_2 generado hacia el exterior. La pérdida de masa que se da posteriormente se debe a la transformación del TiO_2 anatasa en TiO_2 rutilo que es seguido por la oxidación de las capas no reaccionadas de MXenos. [29] Como consecuencia, se forma y libera CO_2 , que unido a la eliminación de OH y F absorbidos químicamente, se traduce en una pérdida de masa. [29] De este modo se demuestra la alta

sensibilidad de los MXenos frente al fenómeno de oxidación, ya que como se demuestra, se oxidan incluso bajo atmósfera de nitrógeno, que es considerada de tipo reductor.

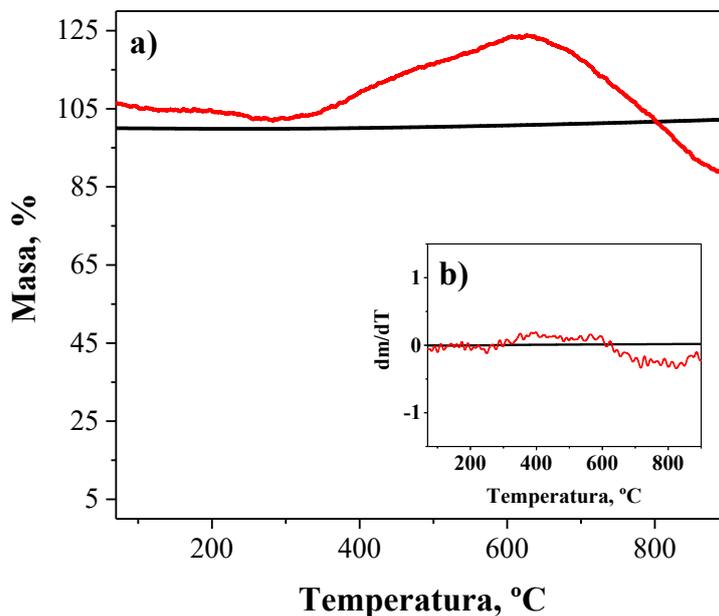


Figura 30. Análisis termogravimétrico (TGA) de fases MAX (negro) y MXenos (rojo) a), y sus derivadas correspondientes b).

i. MXenos dopados

El sobrenadante obtenido tras la síntesis de los MXenos fue congelado y liofilizado. La estructura esponjosa obtenida, fue reducida a partículas del orden del mm haciendo uso de una espátula. El polvo seco de MXenos obtenido, fue sometido a diferentes tratamientos térmicos CVD para su dopaje con átomos de nitrógeno (con gas de NH_3 o plasma de NH_3) y/o azufre (con gas de H_2S). Todos los tratamientos llevados a cabo se muestran en la **Tabla S2**, así como su nomenclatura. Aunque el número total de muestras obtenidas fue 35, sólo se mostrarán los resultados de los tratamientos que se consideran más representativos o exitosos y que como consecuencia cuentan con una caracterización más completa. Como se explicó en las secciones 1.4.1, 1.5.3. y 1.6.1 de la introducción, estos procesos de dopaje pueden suponer una mejora del rendimiento apantallante, capacitivo y antibacteriano de los MXenos respectivamente.

a) Dopaje con átomos de nitrógeno

En la **Figura 31** se muestran imágenes tomadas mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución HRTEM de las muestras de MXenos nitruradas, así como sus patrones SAED correspondientes. Se puede ver como en todos los casos mostrados,

aunque los MXenos son multicapa, existen zonas cercanas a los bordes donde se observa una menor acumulación de capas. Por lo general, para comprender mejor la estructura cristalina de la muestra y evitar interferencias entre planos de distintas capas, es en estas regiones donde se ha realizado el estudio de los patrones SAED. Se observa cómo existe una orientación preferente de los planos unitarios de las estructuras atómicas de los MXenos dependiendo de la zona de la muestra observada. Esto es especialmente evidente en las muestras tratadas a menor temperatura, lo que podría indicar una menor presencia de otras fases o impurezas diferentes a las de los propios MXenos. De hecho, en las muestras nitruradas a 500 °C se puede observar la existencia de zonas más oscuras de contorno equiaxial, que son especialmente abundantes y extensas en el caso de la muestra tratada con plasma de amoniaco. Esas zonas podrían ser debidas a la presencia de fases de óxido de titanio TiO_2 o TiN . Este efecto es confirmado por los patrones SAED, que además de los planos característicos de los MXenos prístinos Ti_3C_2 (300), (110), (220) y (100), presentan en todos los casos los planos (220) y (101) del TiO_2 anatasa. [30]-[32] Se puede ver, que ninguna de las nitruraciones llevadas a cabo induce cambios en las distancias interplanares de los planos propios de MXenos. [15], [16], [30]-[32]

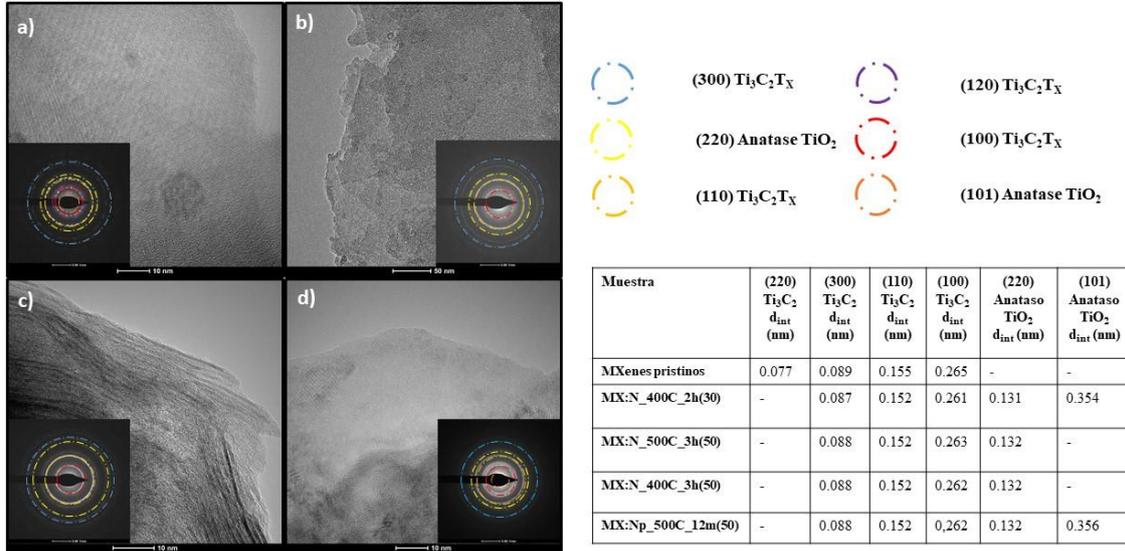


Figura 31. Imágenes HRTEM y patrones de difracción de electrones de área selectiva (SAED) de a) MX:N_400C_2h(30), b) MX:N_500C_3h(50), c) MX:N_400C_3h(50) y d) MX:Np_500C_12m(50).

La **Figura 32**, tomada a menores aumentos, acaba de confirmar la oxidación generada en los MXenos durante el tratamiento con plasma de NH_3 . En ese caso se observa la

morfología típica tipo flor, generada cuando los MXenos sufren oxidación severa. [33]-[35]

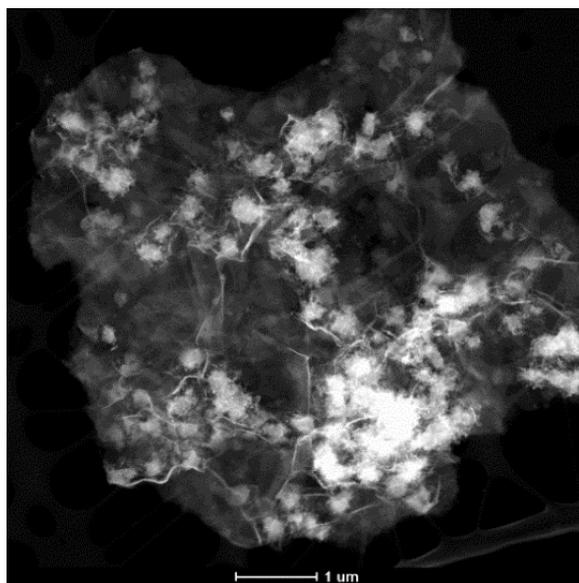


Figura 32. Vista general HRTEM de una partícula del polvo de la muestra MX:Np_500C_12m(50).

El análisis SAED mostrado en la **Figura 33**, corresponde a una región diferente de la muestra tratada con plasma de amoníaco MX:Np_500C_12m(50). Esta imagen muestra un anillo adicional de baja intensidad que corresponde a un plano cristalográfico de distancia interplanar 0.22 nm. Dicha distancia se puede asociar a la creación de fases residuales de TiN, y más concretamente a su plano cristalográfico (020). [36]

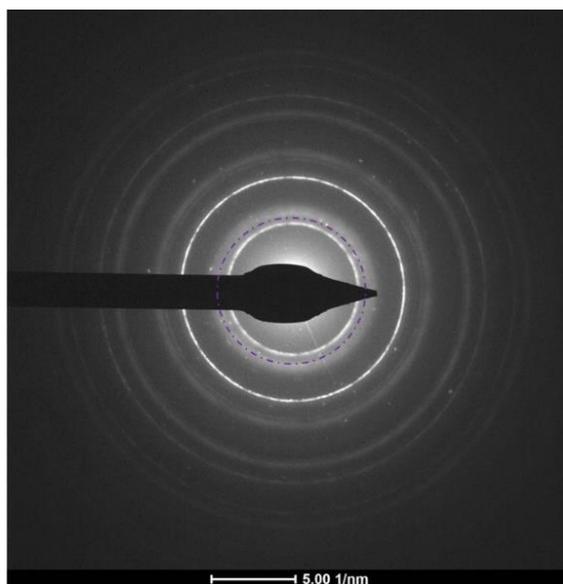


Figura 33. Anillo observado en la muestra MX:Np_500C_12m(50) de distancia interplanar 0.22 nm.

Pese a esto, los planos característicos de los MXenos permanecen inalterados y por lo tanto, se puede afirmar que los tratamientos generan principalmente un dopaje atómico por nitrógeno y no una modificación de la estructura básica del Ti_3C_2 . Por otro lado, en tratamientos donde se aplica una mayor energía a las muestras, se induce la generación de nuevas fases residuales como TiO_2 anatasa o TiN .

En la **Figura 34** se presentan tanto los barridos generales XPS como los espectros de alta resolución de Ti 2p, O 1s y N 1s junto con sus correspondientes deconvoluciones. Todas las muestras presentan un pico adicional asociado al N 1s además de los picos ya observados en los MXenos prístinos. [22] Se identifican los picos de Cl 2p y F 1s debido a la presencia de grupos funcionales superficiales, un pico asociado a Al 2p provocado por el aluminio residual de las fases MAX y picos de C 1s y Ti 2p que forman la estructura principal de los MXenos. En estos casos el pico del O 1s se debe a la presencia de grupos funcionales tipo hidroxilo, epoxi y a la posible oxidación sufrida por las muestras. Dichos picos se encuentran situados siguiendo el orden mencionado (N 1s, Cl 2p, F 1s, Al 2p, C 1s, Ti 2p y O 1s) a 393, 196, 682, 72, 278, 453 y 528 eV para la muestra MX:N_400C_3h(50). En la muestra MX:N_500C_3h(50) se encuentran centrados a 393, 196, 682, 71, 283, 453 y 529 eV respectivamente, mientras que en la muestra MX:Np_500C_12m(50) se localizan a 394, 197, 683, 73, 283, 454 y 529 eV. También es observable en todos los casos en torno a 57-59 eV el pico previamente mencionado, que se atribuye a una contribución conjunta de Ti 3s y Li 1s residual. [17], [18]

CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

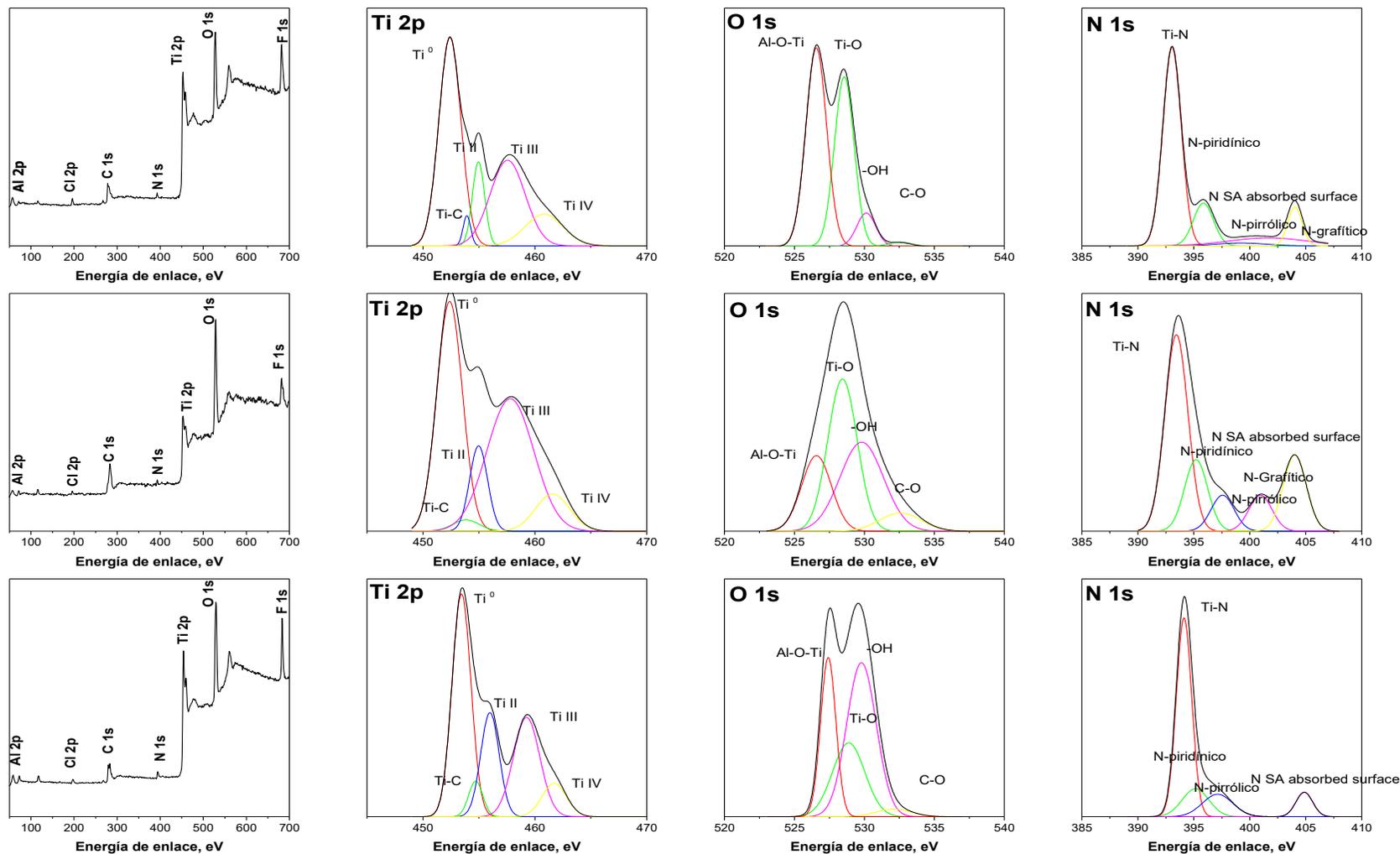


Figura 34. Barridos generales XPS y espectros de alta resolución de Ti 2p, O 1s y N 1s de las muestras MX:N_400C_3h(50) (arriba), MX:N_500C_3h(50) (centro) y MX:Np_500C_12m(50) (abajo).

La **Tabla S3** muestra cómo, se consiguieron porcentajes de nitrógeno 3.9, 4.4 y 3.8 at% para las muestras MX:N_400C_3h(50), MX:N_500C_3h(50) y MX:Np_500C_12m(50) respectivamente. Estos valores son similares o incluso superiores a muchos de los valores de bibliografía en los que se emplean métodos de dopaje parecidos. [21], [22], [37]-[39] Este contenido es especialmente bueno, teniendo en cuenta que a diferencia de en otros estudios, este se alcanza sin generar gran degradación de la estructura de los MXenos. Una degradación avanzada de la estructura se suele asociar con una reducción significativa o incluso desaparición del pico asociado al plano (002) en el análisis DRX de los MXenos. Este efecto no se da de forma agresiva en ninguna de las muestras nitruradas, como se puede observar más adelante en la **Figura 35**. [38] De cualquier modo, para mejor evaluación de la degradación de los MXenos, se puede hacer un estudio del estado de oxidación del Ti. Se debe aclarar que en las tres muestras sólo es apreciable la componente espín-orbital Ti 2p_{3/2}, mientras que la Ti 2p_{1/2} no es distinguible. [40] Aunque en los tres casos la contribución conjunta de titanio metálico Ti⁰ (453 eV), enlaces Ti-C (455 eV) y Ti II (456 eV) son mayoritarios, la aplicación de estos tratamientos conduce a un incremento de la presencia de Ti III (460 eV) y Ti IV (462 eV). Las dos últimas contribuciones están asociadas a la oxidación del Ti. Son especialmente altas en el caso de la muestra MX:N_500C_3h(50), ya que llegan a suponer cerca del 50 at% del Ti total, lo que es considerablemente superior a su contribución en los MXenos prístinos donde suponen algo más del 30 at% del Ti total. [38] Esto coincide con los valores de O 1s total de esta muestra, que es del 50 at%, lo que es mayor que en los otros dos casos analizados. El espectro de alta resolución del O 1s, muestra cómo efectivamente, tanto en el caso de la muestra MX:N_500C_3h(50), como en el de la MX:Np_500C_12m(50), la mayoría del oxígeno presente se encuentra enlazado al titanio o incluso a las impurezas de aluminio remanentes de las fases MAX. Aunque en el caso de la muestra MX:N_400C_3h(50) el contenido en oxígeno es cercano al 40 at%, se puede ver cómo mayoritariamente está formando grupos epoxi o hidroxilo, lo cual indica su menor grado de oxidación. El espectro de alta resolución del N da información sobre el modo en que los átomos de nitrógeno se incorporan a la estructura de los MXenos. En los tres casos es mayoritaria la contribución del Ti-N (394 eV), siendo especialmente alta en el caso de la muestra MX:N_400C_3h(50), lo cual es llamativo en comparación con estudios de referencia. La contribución del pico Ti-N podría indicar la formación de fases de TiN, lo cual puede confirmarse gracias al patrón SAED de la **Figura 33**. El N grafitico (401 eV)

se asocia a la sustitución reticular del carbono en los MXenos y su concentración se mantiene estable (en torno al 10 at%) en los tres casos. [39] Subiendo la temperatura del tratamiento térmico de 400 a 500 °C, se observa un incremento de la contribución de N piridínico (395 eV) y N pirrólico (398 eV). Esta denominación del mecanismo de dopaje con N hace una analogía a los mecanismos típicos de dopaje en otros materiales carbonosos puros como el grafeno. Concretando más y haciendo referencia a los mecanismos de dopaje de N en MXenos (mostrados en la **Figura 9**), el N piridínico está asociado a un átomo de N enlazado a dos átomos de carbono en bordes o defectos de la lámina y por tanto se puede considerar dopaje por sustitución reticular de carbono. El N pirrólico está asociado a enlaces O-Ti-N, Ti-O-N, y/o Ti-N-O y está asociado a dopaje sustitucional de grupos funcionales -OH. [22] [39] La mayor presencia de N pirrólico y nitrógeno absorbido en las terminaciones -O, SA-N (405 eV) puede estar asociado a la mayor oxidación de las muestras tratadas a 500 °C. [21], [41]

La intercalación de átomos de nitrógeno en la estructura del Ti_3C_2 , en algunos casos, incrementa la distancia interplanar (d_{int}) de los planos basales. Es de esperar que la d_{int} sea mayor en muestras con mayor presencia de dopaje por sustitución reticular de N por átomos de C, en este caso se da a menores temperaturas de tratamiento. [22], [38] Este efecto se confirma gracias al análisis DRX, como se muestra en la **Figura 35**. En este caso se muestran los difractogramas de diferentes temperaturas de tratamiento durante el mismo periodo de tiempo de 2 h y misma velocidad de flujo de NH_3 de 50 mL/min. Como se muestra en la **Tabla 9**, todas las temperaturas ensayadas (300, 400, 500 y 600 °C) aumentan la distancia interplanar d_{int} del plano basal (002). Es posible ver como a mayor temperatura de tratamiento, la degradación de las muestras es mayor, ya que la intensidad del pico (002) es menor y además se ensancha indicando menor cristalinidad. [22], [37]-[39] Dicho pico además se desdobra pudiendo sugerir la heterogeneidad de la muestra. El pico secundario aparecido, se encuentra en una posición más similar a la del plano (002) de los MXenos sin dopar o incluso a mayor ángulo, lo que podría estar indicando un dopaje no uniforme del polvo. Puede ser que debido a la superposición de diferentes capas de polvo de MXenos dentro de la barquilla contenedora, haya un gradiente térmico de unas zonas a otras de la muestra. Por tanto, dependiendo zona de la barquilla donde se encuentren unas partículas concretas de MXenos, estos sufrirán el mecanismo de dopaje típico correspondiente a la temperatura real que se dé en ese punto. El dopaje por sustitución en la red grafitica tiende a aumentar la distancia interplanar del plano (002),

mientras que el dopaje por absorción superficial o por sustitución de grupos funcionales no suele tener un efecto tan claro. [22] Como consecuencia, la heterogeneidad del mecanismo preferente de dopaje dependiendo de la zona del polvo, puede dar lugar a un desdoblamiento del pico (002). La muestra tratada con plasma (MX:Np_500C_12m(50)) presenta una intensidad del pico (002) muy baja, lo que indica que este tratamiento ha causado gran degradación en los MXenos.

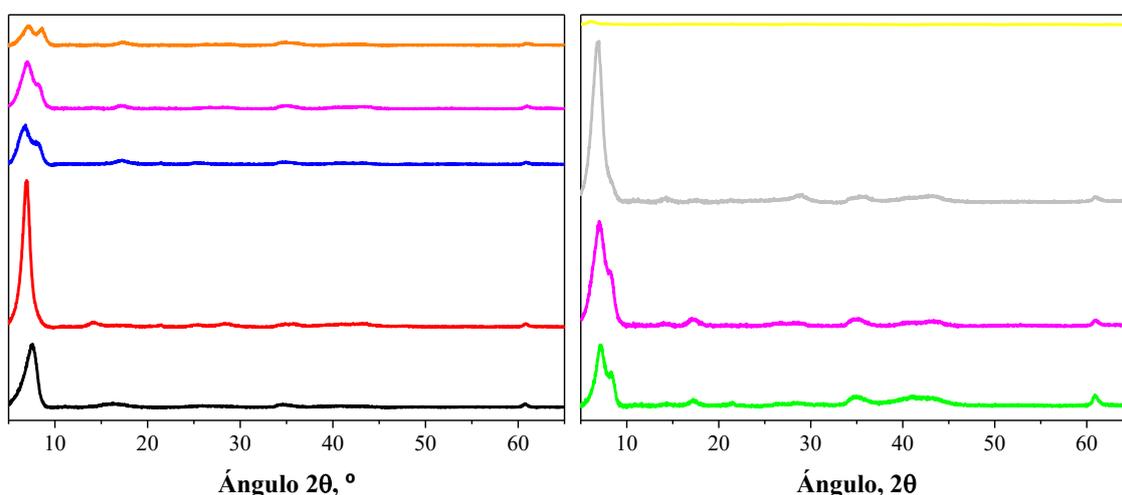


Figura 35. Análisis DRX de muestras en la izquierda: MXenos prístinos (negro) y MX:N_300C_2h(50) (rojo), MX:N_400C_2h(50) (azul), MX:N_500C_2h(50) (magenta) y MX:N_600C_2h(50) (naranja). A la derecha muestras: MX:N_500C_2h(20) (verde), MX:N_500C_2h(50) (magenta), MX:N_500C_3h(50) (gris) y MX:Np_500C_12m(50) (amarillo).

Tabla 9. Distancias interplanares de los planos característicos de las muestras analizadas en la Figura 35.

Muestra	Posición reflexión (002), °	d_{int} , nm	Posición reflexión (110), °	d_{int} , nm
MXenos prístinos	7.58	1.16	60.76	0.176
MX:N 300C 2h(50)	6.95	1.28	60.84	0.176
MX:N 400C 2h(50)	6.82	1.36	60.97	0.174
MX:N 500C 2h(50)	7.06	1.26	60.91	0.176
MX:N 600C 2h(50)	7.06	1.26	60.84	0.176
MX:N 500C 2h(20)	7.16	1.24	61.1	0.176
MX:N 500C 3h(50)	6.79	1.3	60.92	0.176

Tanto la degradación como la heterogeneidad del polvo se puede reducir, como se muestra en el caso del tratamiento a 500 °C, cuando la velocidad de flujo de NH₃ y el tiempo de tratamiento aumentan. Esto se debe, posiblemente, a que así se estén dando las

condiciones necesarias para que el gas dopante llegue a todos los puntos de la muestra de polvo y tenga el tiempo suficiente para alcanzar una temperatura similar en toda la muestra. De este modo se dará un dopaje bajo el mismo mecanismo en todas las partículas. Además, el tratamiento con plasma de NH_3 parece ser demasiado agresivo para los MXenos.

En las muestras nitruradas con gas de NH_3 convencional, se pueden observar también dos reflexiones a 28° y 36° que podrían asociarse a los planos (110) y (101) del TiO_2 rutilo respectivamente. De este modo se confirma la oxidación parcial de los MXenos cuanto mayor es la temperatura de tratamiento térmico, ya que gracias a los patrones SAED ya se había observado la generación de la otra tipología de óxido de titanio: TiO_2 anatasa. De cualquier modo, la intensidad de estos picos es muy baja y además se ve reducida con el incremento del flujo de NH_3 . [42] Aunque el pico situado a 61° puede asociarse al plano (110) de la estructura Ti_3C_2 , tras los tratamientos de nitruración aumenta su intensidad y aparece otro pico a 43° . Esto puede indicar que el pico a 61° es una contribución conjunta del plano (110) de los MXenos y del plano (220) del TiN , ya que el pico a 43° puede asociarse al plano (200) también del nitruro de titanio. [43] Aunque se observen picos relacionados con planos del TiN , su presencia es residual ya que sólo se observó un anillo SAED de baja intensidad asociado al plano (020) en la muestra MX:Np_500C_12m(50). Como se observa en la **Tabla 9**, los tratamientos no parecen tener un efecto destacable en la posición del pico situado a 61° .

La **Figura 36** presenta los espectros Raman de distintas muestras nitruradas, donde se pueden identificar las bandas previamente identificadas para los MXenos prístinos, además, se identifica una banda a unos 260 cm^{-1} que aparece en trabajos similares en bibliografía. [22] Esta banda se puede asociar a enlaces Ti-N. En las muestras nitruradas a más de 400°C se observa una reducción de la intensidad de la banda situada a 153 cm^{-1} asociada a las vibraciones E_g de los enlaces Ti-C. Esto podría estar relacionado con la degradación de los MXenos cuando son sometidos a esos tratamientos. Por otro lado, la ratio de intensidades de las bandas D y G es menor a 1 en todos los casos sin cambios apreciables para los distintos tratamientos.

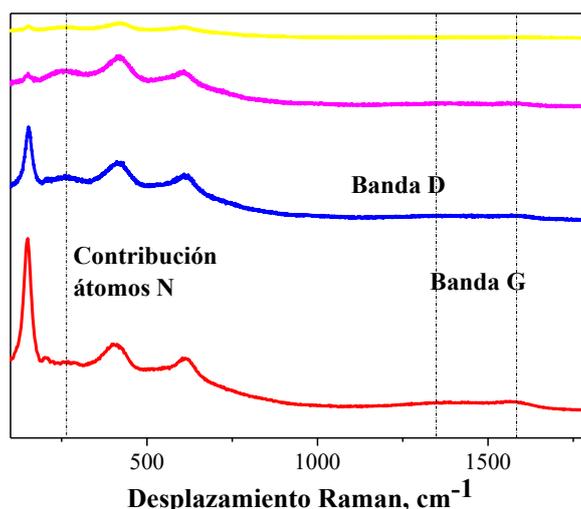


Figura 36. Espectros Raman de las muestras de MXenos prístinos (rojo), MX:N_400C_3h(50) (azul), MX:N_500C_3h(50) (magenta) y MX:Np_500C_12m(50) (amarillo).

El análisis termogravimétrico en atmósfera de N₂ de la **Figura 37** indica que la muestra MX:N_500C_3h(50), presenta los mismos procesos térmicos que la muestra de MXenos sin tratar. Se produce la misma pérdida de masa al inicio asociada a la eliminación de humedad y HF absorbidos físicamente. La ganancia de masa asociada al primer paso de oxidación, se produce a 348 °C y supone un 10 % de la masa inicial de la muestra. El aumento de masa es menor y se inicia más tarde comparado con los MXenos prístinos, lo que puede indicar o bien que la muestra es más resistente a la oxidación, o bien ya se encontraba parcialmente oxidada debido al tratamiento de nitruración. La pérdida posterior de masa hasta los 900 °C es de menos del 10% de la masa inicial, menor que la sufrida por los MXenos prístinos. Esto puede confirmar que la resistencia a oxidación es mayor en esta muestra. La energía de enlace de los enlaces C-C (83 kcal/mol) y la de los enlaces C-N (99 kcal/mol), por lo que se podría decir que es ligeramente más fácil romper enlaces C-C y oxidar los MXenos, que romper los enlaces C-N. [44]

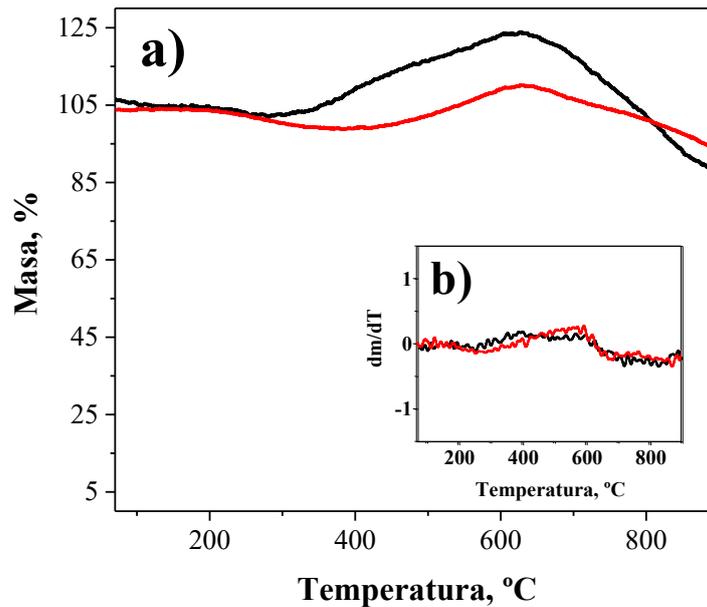


Figura 37. Análisis termogravimétrico (TGA) de MXenos (negro) y la muestra MX:N_500C_3h(50) (rojo), y sus derivadas correspondientes.

b) Dopaje con átomos de azufre

En la **Figura 38** se muestran imágenes HRTEM de las muestras de MXenos sulfurizadas MX:S_400C_1h(5) y MX:S_500C_2h(30), además de sus patrones SAED. De modo similar a lo que se hizo con las muestras nitruradas, se realiza el estudio de los patrones SAED en zonas cercanas a los bordes de las láminas. Ambas muestras presentan zonas más oscuras de contorno equiaxial, que podrían ser debidas a la presencia de fases de óxido de titanio TiO_2 . Este efecto es confirmado por los patrones SAED, que además de los planos característicos de los MXenos prístinos Ti_3C_2 (300), (110), (103) y (100), presentan además en todos los casos planos cristalográficos (220) y (101) del TiO_2 anatasa. [30]-[32] Ninguna de las sulfuraciones llevadas a cabo induce cambios en las distancias interplanares de los planos propios de MXenos. [15], [16], [30]-[32] Por lo tanto, se puede afirmar que los tratamientos aplicados generan un dopaje atómico por azufre y no una modificación de la estructura básica de los MXenos Ti_3C_2 , aunque se generan fases de TiO_2 anatasa.

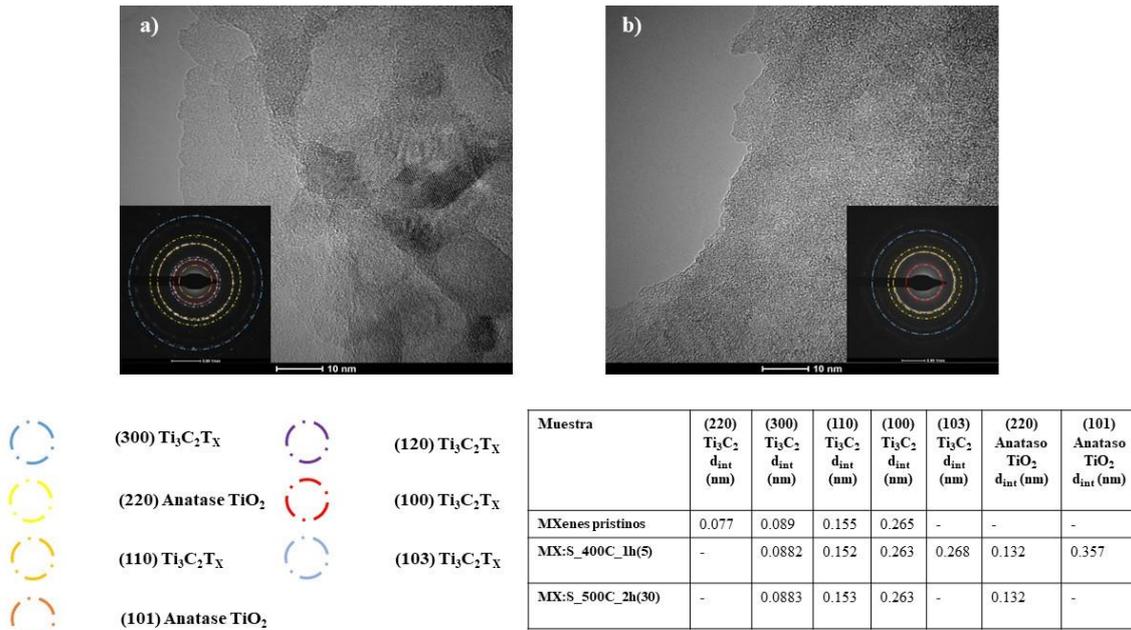


Figura 38. Imágenes HRTEM y patrones de difracción de electrones de área selectiva (SAED) de a) MX:S_400C_1h(5) y b) MX:S_500C_2h(30).

La **Figura 39** muestra el barrido general XPS de las muestras sulfurizadas y los espectros de alta resolución de Ti 2p, O 1s y S 2p, junto con sus correspondientes deconvoluciones. Las tres muestras presentan una banda adicional asociada al S 2p además de los picos ya observados en los MXenos prístinos. [45] Aparecen también los picos de Cl 2p y F 1s debido a la presencia de grupos funcionales superficiales, un pico asociado a Al 2p provocado por el aluminio residual de las fases MAX y picos de C 1s y Ti 2p propios de la formulación principal de los MXenos. El pico del O 1s se asocia tanto a la presencia de grupos funcionales tipo hidroxilo, epoxi como a la posible oxidación sufrida por las muestras. Las posiciones de los picos son, siguiendo el orden mencionado (S 2p, Cl 2p, F 1s, Al 2p, C 1s, Ti 2p y O 1s), 163, 199, 685, 74, 281, 455 y 529 eV para la muestra MX:S_400C_2h(5). En la muestra MX:S_500C_2h(5) se posicionan a 164, 196, 686, 71, 278, 453 y 527 eV respectivamente, mientras que en la muestra MX:S_500C_2h(30) se localizan a 162, 197, 683, 72, 282, 453 y 527 eV. En todos los casos se identifica en torno a 57-59 eV el pico previamente mencionado, que se atribuye a una contribución conjunta de Ti 3s y de Li 1s residual. [17], [18]

CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

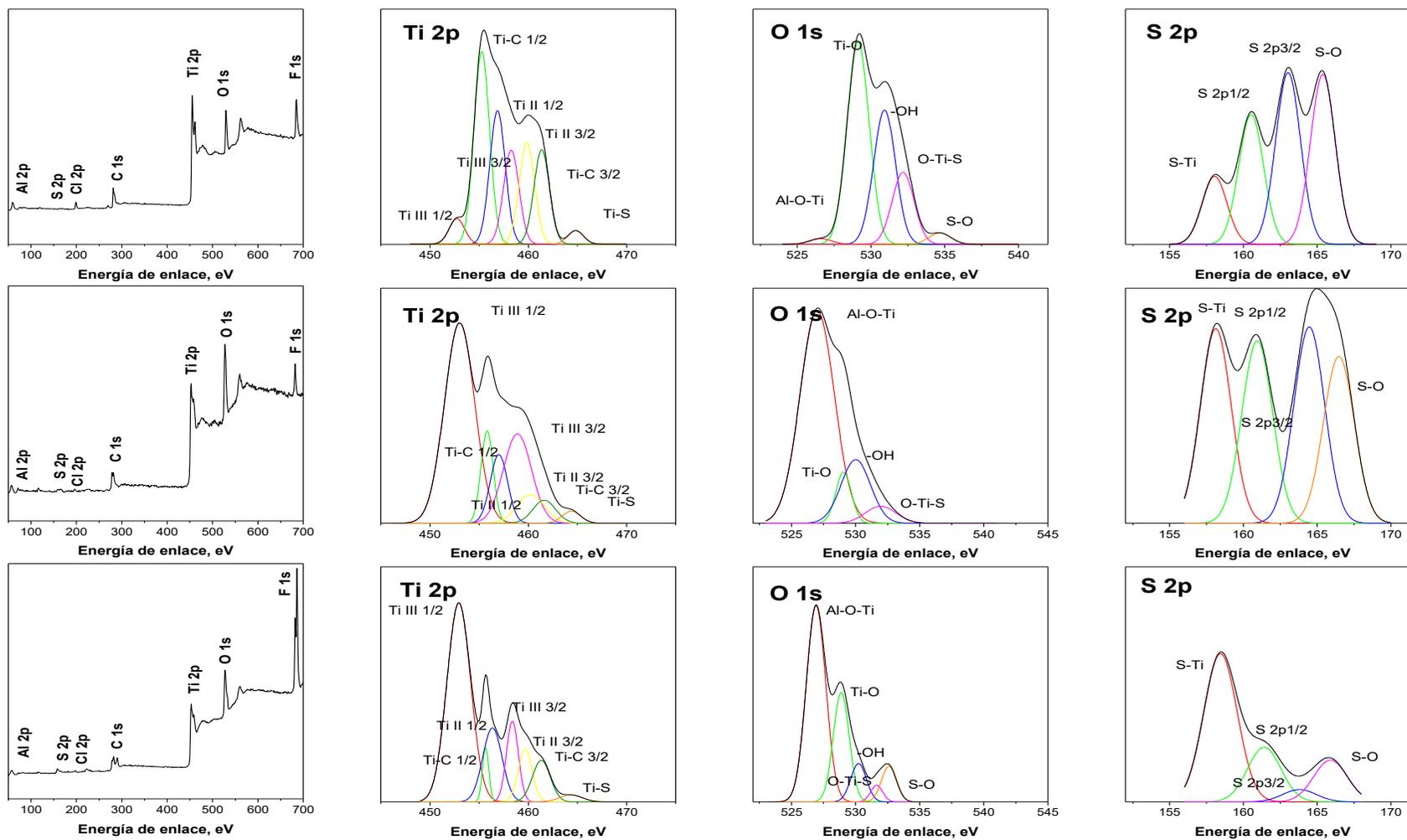


Figura 39. Barridos generales XPS y espectros de alta resolución de Ti 2p, O 1s y S 2p de las muestras MX:S_400C_2h(5) (arriba), MX:S_500C_2h(5) (centro) y MX:S_500C_2h(30) (abajo).

Como se puede ver en la **Tabla S3**, los porcentajes atómicos de azufre conseguidos fueron 0.8, 3 y 3.4 at% para las muestras MX:S_400C_2h(5), MX:S_500C_2h(5) y MX:S_500C_2h(30) respectivamente. Estos valores son superiores a los valores obtenidos en trabajos en los que se dopa Ti_3C_2 con azufre y además supone un cambio en el proceso experimental. En este trabajo la fuente de S es el gas de H_2S a diferencia de los métodos hasta ahora reportados para el dopaje de MXenos Ti_3C_2 , en los que se realiza a partir polvo de azufre o de precursores sólidos de estos átomos, como la tiourea. [21], [45] Además este nivel de dopaje se consigue sin degradar de forma significativa los MXenos como se puede observar en la **Figura 40**. El análisis DRX muestra una reducción poco agresiva de la intensidad del pico asociado al plano (002) en el análisis DRX de los MXenos. [38]

El estado de oxidación de las muestras se valora mediante XPS con la cuantificación de las diferentes contribuciones identificadas bajo el pico del Ti 2p. En las tres muestras se puede diferenciar tanto la componente espín-orbital Ti $2p_{3/2}$ como la contribución Ti $2p_{1/2}$. [40] En la muestra MX:S_400C_2h(5) es mayoritaria la contribución de Ti II ($2p_{3/2}$: 459.9 eV y $2p_{1/2}$: 456.9 eV), enlaces Ti-C ($2p_{3/2}$: 461.4 eV y $2p_{1/2}$: 455.3 eV) y enlaces Ti-S (464.8 eV), lo que indica una oxidación reducida de la muestra. En las otras dos muestras estudiadas mediante XPS se da un incremento considerable de la presencia de Ti III ($2p_{3/2}$: 458.9 eV y $2p_{1/2}$: 453 eV) más asociado a la oxidación del Ti. Llama la atención que, aunque el Ti III indica que las muestras se están oxidando, no se observa la presencia de Ti IV. [38] Los valores de O 1s total de las muestras, no llega en ningún caso al 40 at%, lo que podría indicar una menor oxidación si es comparado con los valores de las muestras nitririzadas. El espectro de alta resolución del O 1s confirma que en las muestras MX:S_500C_2h(5) y MX:S_500C_2h(30), una gran parte del oxígeno presente se encuentra enlazado al titanio o incluso al aluminio de las impurezas remanentes de las fases MAX. El espectro de alta resolución del S 2p da información sobre el modo en que los átomos de azufre se incorporan a la estructura de los MXenos. Las contribuciones S $2p_{1/2}$ (160.5 eV) y S $2p_{3/2}$ (163 eV) hacen referencia al azufre de las funcionalidades Ti-O-S y son mayoritarios en las muestras MX:S_400C_2h(5) y MX:S_500C_2h(5). Esto, junto con la contribución S-O (166 eV) indica que, bajo esas condiciones, el dopaje se da principalmente en los grupos -OH de los MXenos. [21] Las muestras tratadas a 500 °C muestran una contribución creciente de los enlaces Ti-S (158 eV), que alcanza un máximo

de 58 at% en la muestra MX:S_500C_2h(30). Este tipo de enlace puede estar indicando la coordinación de especies donadoras de S (n-dopante) con átomos superficiales de Ti para dar lugar a una unión interfacial S-Ti-C. [46]

Como se observa en la **Figura 40** y en la **Tabla 10** la intercalación de átomos de azufre también incrementa la distancia interplanar (d_{int}) de los planos basales. Por tanto, es de esperar que la d_{int} sea mayor en muestras con mayor presencia de dopaje por unión Ti-S, ya que como se ha comentado, de este modo se estaría creando una unión interfacial S-Ti-C que llevaría a un incremento de la distancia interplanar. Este efecto se confirma, ya que las muestras tratadas a 500 °C que son las que mayor cantidad de azufre contienen y a su vez mayor contribución de enlaces Ti-S, son las que presentan mayor distancia interplanar.

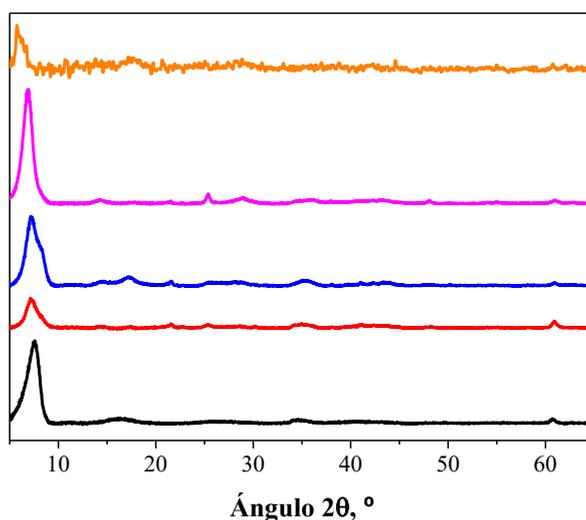


Figura 40. Análisis DRX de MXenos prístinos (negro) y MX:S_400C_1h(5) (rojo), MX:S_400C_2h(5) (azul), MX:S_500C_2h(5) (magenta) y MX:S_500C_2h(30) (naranja).

Al igual que en algunas de las muestras nitruradas, en las muestras sulfurizadas a 500 °C aparecen dos picos de baja intensidad a 28 ° y 35 ° que podrían asociarse a los planos (110) y (101) del TiO₂ rutilo respectivamente. Al aumentar la velocidad de flujo de H₂S parece reducirse considerablemente este fenómeno y también aumenta de forma considerable la distancia interplanar del pico (002), indicando posiblemente un mayor dopaje. Por otro, lado la degradación parece baja, ya que incluso a 500 °C la intensidad del pico (002) sigue siendo alta.

Tabla 10. Distancias interplanares de los planos característicos de las muestras analizadas en la Figura 40.

Muestra	Posición reflexión (002), °	d_{int} , nm	Posición reflexión (110), °	d_{int} , nm
MXenos prístinos	7.58	1.16	60.76	0.176
MX:S 400C 1h(5)	7.14	1.24	60.89	0.176
MX:S 400C 2h(5)	7.16	1,23	60.97	0.176
MX:S 500C 2h(5)	6.93	1.27	61	0.176
MX:S 500C 2h(30)	5.74	1.54	60.76	0.176

La **Figura 41** presenta los espectros Raman de los MXenos sulfurizados, donde se pueden identificar las bandas previamente identificadas para los MXenos prístinos . No se observa ninguna banda que pueda asociarse a una contribución del azufre. En las muestras sulfurizadas a 500 °C se produce una reducción de la intensidad de la banda situada a 153 cm^{-1} asociada a las vibraciones E_g de los enlaces Ti-C. Esto se relaciona con una mayor degradación de los MXenos. Por otro lado, la ratio que relaciona la intensidad de las bandas D y G es mayor a 1 en todos los casos y no se aprecian diferencias significativas.

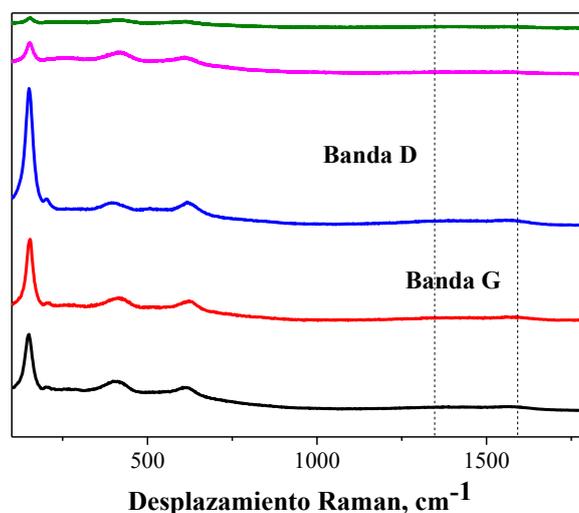


Figura 41. Espectros Raman de las muestras de MXenos prístinos (negro), MX:S_400C_1h(5) (rojo), MX:S_400C_2h(5) (azul), MX:S_500C_2h(5) (magenta) y MX:S_500C_2h(30) (verde oliva).

El TGA en nitrógeno mostrado en la **Figura 42** indica que la muestra MX:S_500C_2h(30), presenta los mismos procesos térmicos que las muestras nitruradas de MXenos. Se produce la misma pérdida de masa al inicio asociada a la eliminación de humedad y HF absorbidos físicamente. El primer paso de oxidación se inicia a 491 °C y supone una ganancia de masa del 120 %. Este paso se inicia mucho más tarde comparado

tanto con los MXenos prístinos como con los MXenos nitrurados, lo que puede indicar que la muestra sea más resistente a la oxidación. La pérdida posterior de masa es de menos del 10% de la masa inicial hasta los 900 °C, sensiblemente menor que en los MXenos prístinos, lo cual confirmaría una mayor resistencia a oxidación. Esto se puede explicar por la creación de la unión interfacial S-Ti-C que puede estar protegiendo las láminas de Ti de su oxidación. [46]

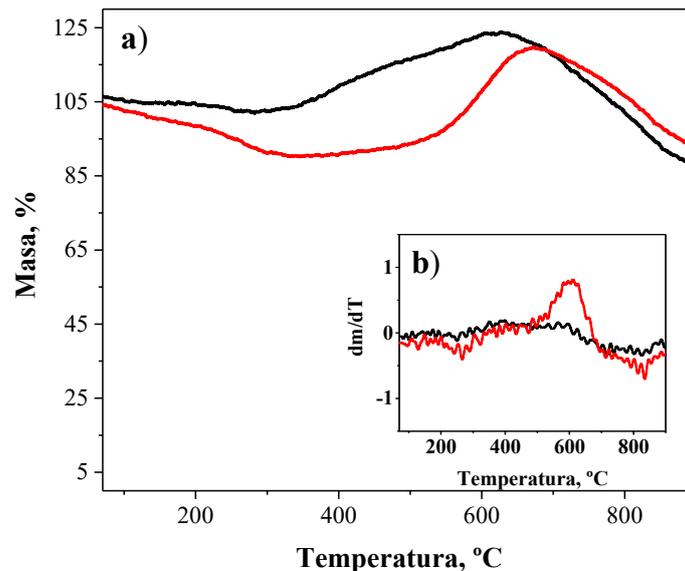


Figura 42. Análisis termogravimétrico (TGA) de MXenos (negro) y la muestra MX:S_500C_2h(30) (rojo) a), y sus derivadas correspondientes b).

c) Dopaje S-N

En la **Figura 43** se muestran imágenes HRTEM de dos muestras de MXenos a las que se le aplicó en primer lugar un proceso de nitruración y en segundo lugar uno de sulfuración. Además se representan sus respectivos patrones SAED junto con una imagen (**Figura 43c**) a menos aumentos de la muestra MX:N/S_500/500C_3/2h(50/30). En ambos casos el estudio de los patrones SAED se realiza en zonas cercanas a los bordes de las láminas. Se pueden distinguir en ambos casos zonas más oscuras de contorno equiaxial, que podrían ser debidas a la presencia de fases de óxido de titanio TiO_2 . Además, la **Figura 43c** muestra una presencia abundante de zonas de morfología tipo flor, típica del óxido de titanio generado cuando se da una oxidación severa de los MXenos. [33]-[35] Esto confirma que la oxidación es especialmente avanzada en esta muestra, lo que podría significar que la aplicación de dos tratamientos térmicos consecutivos a 500 °C causa un efecto oxidativo demasiado grande sobre los MXenos. Esta oxidación se confirma a través

de los patrones SAED, que además de los planos característicos de los MXenos prístinos Ti_3C_2 (300), (110), y (100), presenta en ambos casos, el plano cristalográfico (220) del TiO_2 anatasa. En el caso de la muestra $\text{MX:N/S}_{500/500\text{C}_3/2\text{h}(50/30)}$ también aparece el plano (101) del TiO_2 anatasa. [30]-[32] Los tratamientos realizados no inducen cambios significativos en las distancias interplanares de los planos propios de MXenos. [15], [16], [30]-[32] Por lo tanto, igual que en los casos previos, se puede afirmar que los tratamientos aplicados generan un dopaje atómico por azufre y nitrógeno, y no una modificación de la estructura básica de los MXenos Ti_3C_2 .

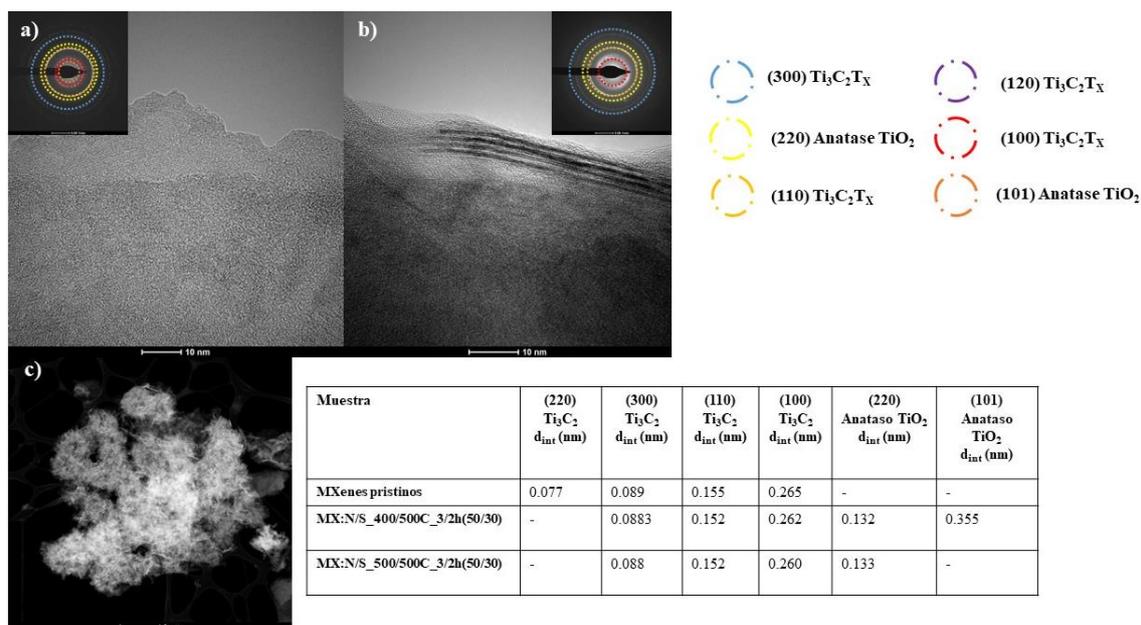


Figura 43. Imágenes HRTEM y patrones de difracción de electrones de área selectiva (SAED) de a) $\text{MX:N/S}_{400/500\text{C}_3/2\text{h}(50/30)}$ y b/c) $\text{MX:N/S}_{500/500\text{C}_3/2\text{h}(50/30)}$.

En la **Figura 44** se incluye el barrido general XPS de las muestras dopadas con S y N, así como los espectros de alta resolución de Ti 2p, O 1s, N 1s y S 2p y sus correspondientes deconvoluciones. Ambas muestras presentan un pico asociado al N 1s y un pico asociado al S 2p además de los picos ya observados en los MXenos sin dopar. [45] Se identifican también los picos de Cl 2p y F 1s asociados a la presencia de grupos funcionales superficiales, el pico del Al 2p debido a aluminio residual de las fases MAX y picos de C 1s y Ti 2p debidos a la formulación principal de los MXenos. El pico del O 1s se debe a los grupos funcionales tipo hidroxilo, epoxi y a la oxidación sufrida por los MXenos muestras durante los tratamientos. Siguiendo el orden mencionado (N 1s, S 2p, Cl 2p, F 1s, Al 2p, C 1s, Ti 2p y O 1s) los picos se encuentran a 395, 167, 198, 683, 80, 283, 454 y 529 eV para la muestra $\text{MX:N/S}_{400/500\text{C}_3/2\text{h}(50/30)}$, mientras que en la muestra

MX:N/S_500/500C_3/2h(50/30) se localizan a 393, 158, 196, 686, 72, 282, 453 y 528 eV. Se observa además un pico en torno a 57-59 eV que se atribuye a una contribución conjunta de Ti 3s y Li 1s residual. [17], [18]

CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

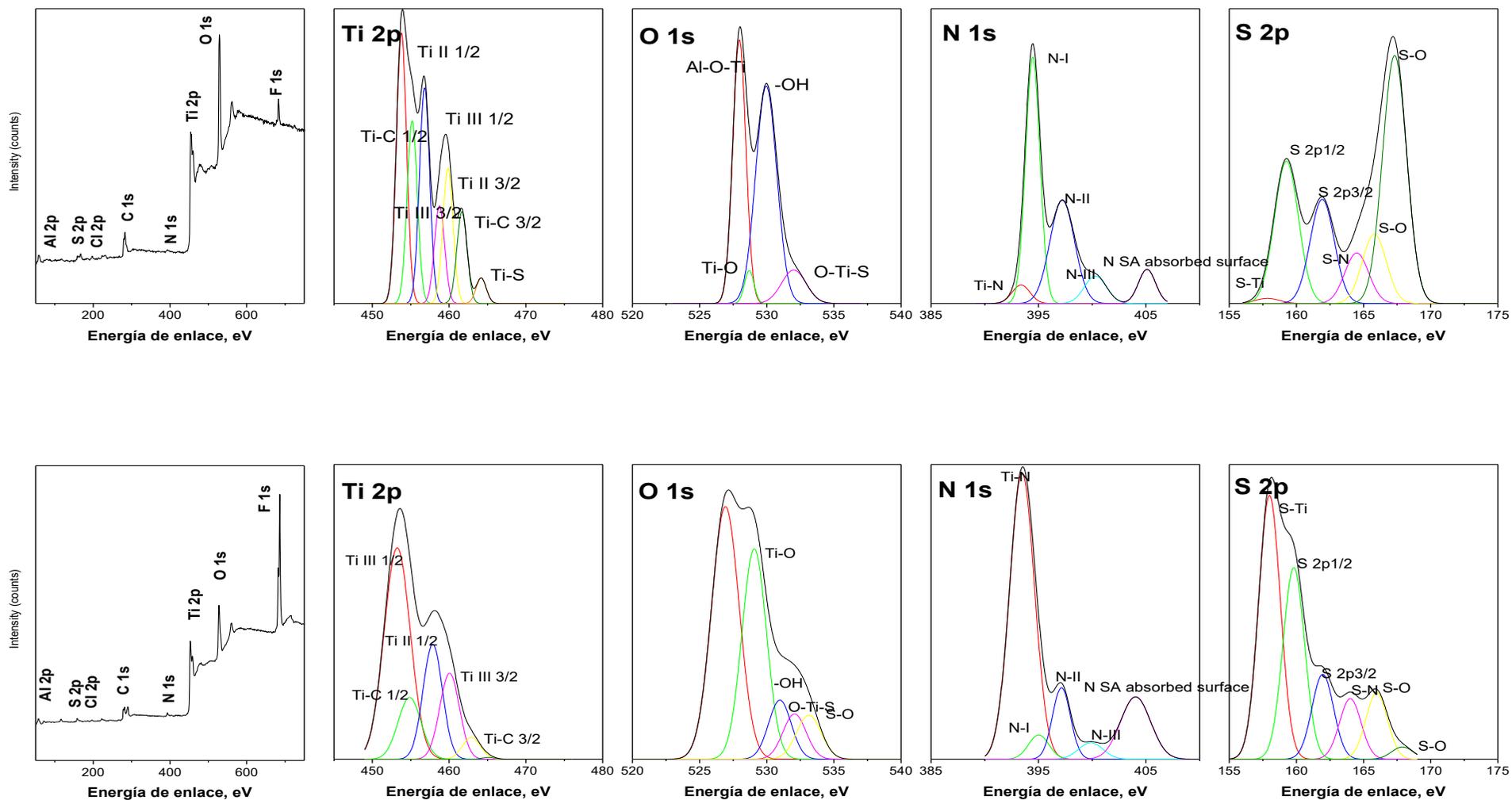


Figura 44. Barridos generales XPS y espectros de alta resolución de Ti 2p, O 1s, N 1s y S 2p de las muestras MX:N/S_400/500C_3/2h(50/30) (arriba) y MX:N/S_500/500C_3/2h(50/30) (abajo).

En la **Tabla S3**, se puede ver cómo la intercalación de átomos de N incrementa el porcentaje de azufre que se consigue con un tratamiento de sulfuración posterior como el de la muestra MX:S_/500C_2h(30). Se confirma que el tratamiento de nitruración mejora la mayor incorporación de átomos de azufre. Esto se puede explicar gracias al aumento de la distancia interplanar que abre espacio entre las láminas de MXenos. De este modo, se facilita que los átomos de azufre, que tienen un radio muy grande (101 pm), penetren al interior de la estructura. [47] El porcentaje de S de la muestra MX:N/S_400/500C_3/2h(50/30) es del 6.7 at%, lo que es muy superior al de la muestra MX:S_500C_2h(30) que es del 3.4 at% y muy superior a los valores referencia de bibliografía. [21] Se observa que durante el tratamiento de sulfuración hay una gran pérdida del nitrógeno ganado durante la nitruración previa, ya que su contenido baja del 3.9 al 1.9 at%. El proceso de dopaje se consigue además con un nivel de degradación en los MXenos bajo como se puede observar en el análisis DRX de la **Figura 45** donde el plano (002) se ve poco reducido. [38] El estado de oxidación de los MXenos se puede valorar mediante la deconvolución del pico del Ti 2p. En las tres muestras se diferencia tanto la contribución espín-orbital Ti 2p_{3/2} como la del Ti 2p_{1/2}. [40] La muestra MX:N/S_400/500C_3/2h(50/30) presenta una contribución principal de Ti II (2p_{3/2}: 459.8 eV y 2p_{1/2}: 456.8 eV), enlaces Ti-C (2p_{3/2}: 461.4 eV y 2p_{1/2}: 455.3 eV) y enlaces Ti-S (464.2 eV), lo que indica una oxidación no excesiva de la muestra. Por su parte la muestra MX:N/S_500/500C_3/2h(50/30) presenta una contribución muy mayoritaria de Ti III (2p_{3/2}: 458.9 eV y 2p_{1/2}: 453.8 eV) lo que se asocia a una alta oxidación del Ti. No se identifica una presencia del Ti IV. [38] La muestra MX:N/S_400/500C_3/2h(50/30) posee cerca de un 50 at% de O, lo que a priori se podría asociar a una alta oxidación, aunque se observa cómo la contribución del oxígeno enlazado al titanio o al aluminio es minoritaria. La deconvolución del pico S 2p da información sobre el modo en que los átomos de azufre se incorporan a la estructura de los MXenos. Las contribuciones S 2p_{1/2} (160.5 eV) y S 2p_{3/2} (163 eV) asociadas a las funcionalidades Ti-O-S y enlaces Ti-S son importantes, aunque los enlaces S-O también tienen una contribución reseñable especialmente en la muestra MX:N/S_400/500C_3/2h(50/30), lo que indica tanto la oxidación de la muestra como el enlace de los átomos de S con grupos -OH de los MXenos. [21] Además también hay una contribución de en torno al 10 at% de enlaces S-N lo que podría indicar que se estén formando fases minoritarias de mononitruro de azufre. En la muestra MX:N/S_400/500C_3/2h(50/30), la contribución mayoritaria al N

Is es de nitrógeno piridínico y pirrólico. Como se comentó previamente estos tipos de nitrógeno se pueden equiparar a los mostrados en la **Figura 9**; el N piridínico se puede considerar dopaje por sustitución reticular de carbono y el N pirrólico está asociado a dopaje sustitucional de grupos funcionales -OH. [22] [39] La mayor presencia de N pirrólico y nitrógeno absorbido en las terminaciones -O, SA-N (405 eV) puede estar asociado a la mayor oxidación de las muestras tratadas a 500 °C. [21], [41].

En la **Figura 45** pueden observar dos picos a 28 ° y 35 ° que pueden asociarse a los planos (110) y (101) del TiO₂ rutilo respectivamente y que parecen tener mayor importancia en la muestra sometida a los dos tratamientos térmicos sucesivos. La degradación aumenta cuando se encadenan los dos tratamientos, aunque intensidad del pico (002) sigue siendo bastante alta indicando una degradación controlada.

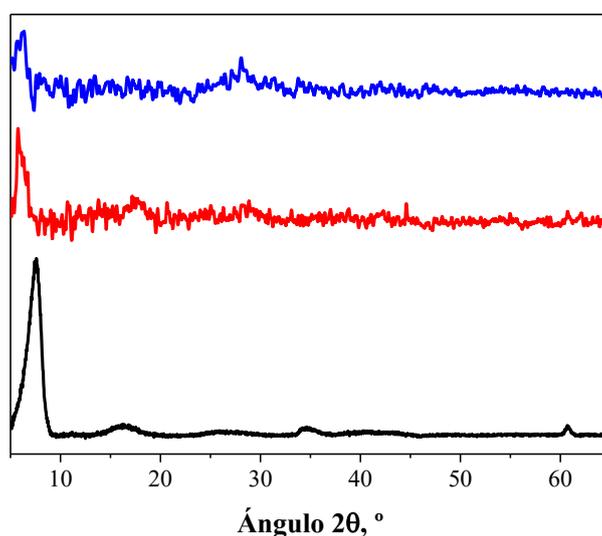


Figura 45. Análisis DRX de MXenos prístinos (negro), MX:S_500C_2h(30) (rojo) y MX:N/S_400/500C_3/2h(50/30) (azul). Estas dos las voy a hacer esta semana.

La **Figura 46** muestra que ambas muestras dopadas presentan las bandas típicas de los MXenos prístinos y además se observa una banda a unos 260 cm⁻¹ que se puede asociar a la contribución de átomos de N enlazados con C. En la muestra nitrurada a 500 °C se produce una reducción de la intensidad de la banda situada a 153 cm⁻¹ asociada a las vibraciones E_g de los enlaces Ti-C. Esto se relaciona con una mayor degradación de los MXenos. Por otro lado, la ratio que relaciona la intensidad de las bandas D y G es mayor a 1 en todos los casos y no se aprecian diferencias significativas en este parámetro entre las diferentes muestras.

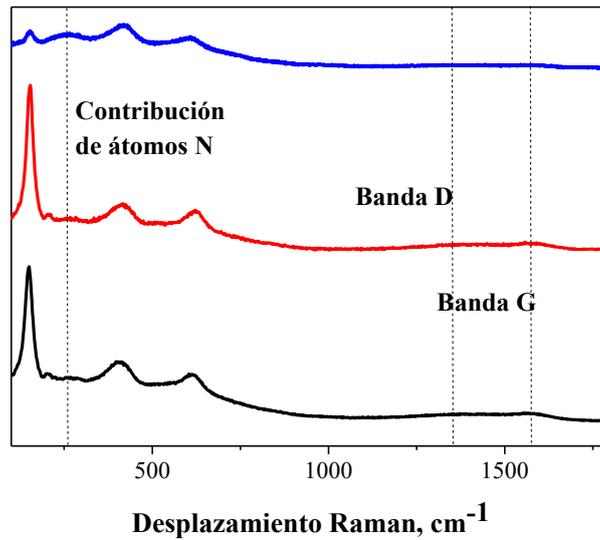


Figura 46. Espectros Raman de las muestras de MXenos prístinos (negro), MX:N/S_400/500C_3/2h(50/30) (rojo) y MX:N/S_500/500C_3/2h(50/30) (azul).

En la **Figura 47** se comparan los TGA de los MXenos sin dopar, dopados con nitrógeno, dopados con azufre y dopados con N y S. La muestra MX:N/S_400/500C_3/2h(50/30) presenta los mismos procesos térmicos que los demás MXenos. Se da una primera pérdida de masa al inicio asociada a la eliminación de humedad y HF absorbidos físicamente. Existe un primer paso de oxidación que se inicia a unos 390 °C y supone una ganancia de masa del 135 % lo que es muy superior a los otros dos casos evaluados, y podría indicar que este tratamiento no mejora la resistencia a oxidación de los MXenos.

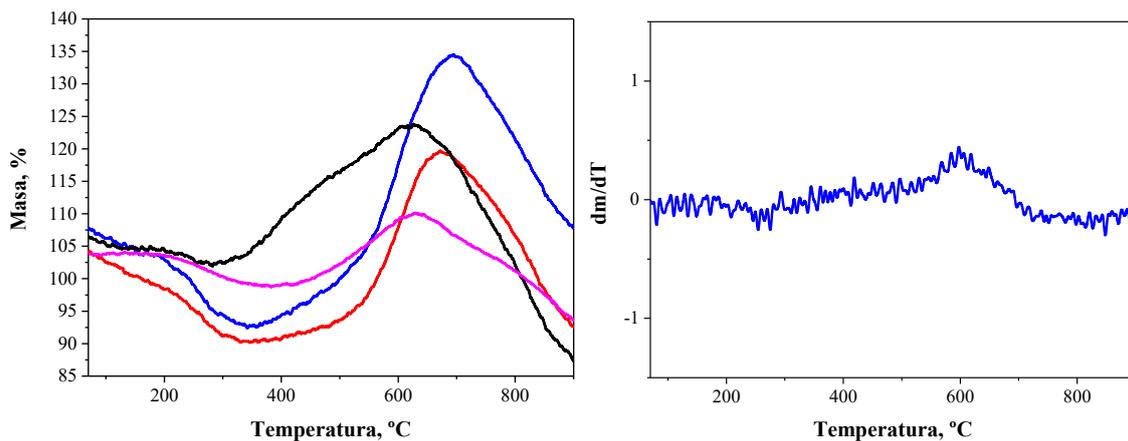


Figura 47. Izquierda: TGA de MXenos (negro), MX:N_500C_3h(50) (magenta), MX:S_500C_2h(30) (rojo) y MX:N/S_400/500C_3/2h(50/30) (azul). Derecha: Derivada de la masa respecto a la temperatura de MX:N/S_400/500C_3/2h(50/30).

d) Resistencia a oxidación de los MXenos tras su dopaje

Varios de los MXenos dopados fueron dispersados en agua y su color se evaluó con el paso de los días. Como se observa en la **Figura 48**, el color de las dispersiones demuestra una mejor resistencia frente a degradación en la muestra que fue únicamente sulfurizada MX:S_500C_2h(30). Esta dispersión permanece negra tras 15 días en dispersión, mientras que en las dos muestras dopadas con S y N, la oxidación parece ligeramente menor que en los MXenos prístinos. A los 45 días, la dispersión de la muestra MX:S_500C_2h(30) se ha aclarado considerablemente, pero sigue conservando un color más oscuro que el de las otras dispersiones. Este fenómeno se uniría a lo observado en el TGA de esta muestra (**Figura 42**) donde se observaba que, tras el tratamiento, la oxidación de los MXenos se retrasa hasta los 491 °C, sensiblemente más que si los MXenos no son sulfurizados.



Figura 48. Aspecto de las dispersiones acuosas de MXenos después de diferentes periodos de tiempo.

La **Figura 49** confirma que, aunque todas las muestras presentan una degradación agresiva, ya que han desaparecido los picos asociados a planos característicos de los MXenos Ti_3C_2 , la muestra MX:S_500C_2h(30) aún presenta el pico de plano (002) de los MXenos, aunque de baja intensidad. Esto hace pensar que este tratamiento, protege en cierta medida a los MXenos frente a su oxidación, incluso en ambiente oxidativo adverso como es su dispersión en agua. La explicación de este efecto sería la creación una unión interfacial S-Ti-C protectora. [46]

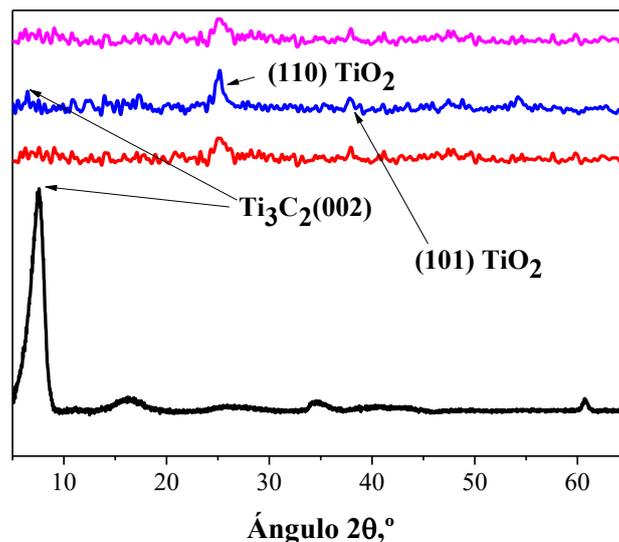


Figura 49. DRX de los MXenos prístinos sin degradación (negro) y las siguientes muestras tras 45 días en dispersión acuosa: MXenos prístinos (rojo), MX:S_500C_2h(30) (azul) y MX:N/S_400/500C_3/2h(50/30) (magenta).

Aunque el dopaje con N y S no parece mejorar significativamente la resistencia a degradación de las muestras, su efecto sobre las propiedades electrónicas y electroquímicas del material es potencialmente positivo. La inclusión de altos contenidos de S y N puede suponer una mejora de estas propiedades. Su efecto se evalúa en el siguiente capítulo.

3.3. Conclusiones del capítulo

El análisis DRX permite confirmar la correcta obtención de GO a partir de grafito; la posición del pico asociado al plano cristalográfico (002) se desplaza de 26.5 ° a 11 °. El análisis Raman muestra, además, la presencia de las bandas típicas D, G y 2D, cuya relación de intensidades indica la presencia de defectos causados por la existencia de grupos oxigenados en la estructura grafitica del grafeno y un bajo número de capas. El análisis TGA presenta las pérdidas de masa típicas del óxido de grafeno.

En el caso de los MXenos también se observó en su DRX el desplazamiento del pico asociado al plano (002) desde los 9.58 ° de las fases MAX a los 7.98 °, confirmando el correcto decajado de los átomos de aluminio. Los patrones SAED no mostraron presencia de fases distintas a las de los propios MXenos. El análisis XPS indica la

presencia de grupos contenedores de F, Cl y O, además de impurezas de Al. El análisis termogravimétrico permite ver la gran sensibilidad de los MXenos frente a la degradación, incluso en atmósfera de N₂.

El XPS de los MXenos dopados mediante CVD en NH₃ y H₂S permite afirmar que los mayores contenidos en N y S se consiguieron para las muestras MX:M_500C_3h(50) y MX:N/S_400/500C_3/2h(50/30) respectivamente. Una nitruración previa puede mejorar la eficiencia del tratamiento de sulfuración debido al incremento de la distancia entre las capas de MXenos. Tanto la eficiencia del dopaje como la oxidación sufrida por los MXenos parecen verse reducidas tras los tratamientos con mayor flujo de gas dopante. Los tratamientos de sulfuración parecen mejorar la resistencia frente a oxidación de los MXenos dispersados en agua debido a la creación de una unión interfacial S-Ti-C protectora.

3.4. Bibliografía

- [1] H. Yu, B. Zhang, C. Bulin, R. Li, R. Xing, *Sci. Rep.* **2016**, 6(1), 36143.
- [2] F. Álvarez, J. Pozuelo, *TFG: Preparación de supercondensadores de grafeno por deposición electroforética*, Universidad Carlos III de Madrid, **2014**.
- [3] H. E. Cid, A. Argüello, A. Romano et al, *Síntesis y caracterización de grafeno*, Centro de física aplicada y tecnología avanzada Universidad nacional autónoma de México, **2012**.
- [4] M. González, J. Baselga, J. Pozuelo, *Tesis doctoral: Aerogeles de grafeno y nanotubos de carbono nuevos materiales para el apantallamiento electromagnético*, Universidad Carlos III de Madrid, **2018**.
- [5] P. T. Nam, V. K. Nguyen, T. Nguyen et Al, *Vietnam J. Chem.* **2018**, 56(6), 778, 2018.
- [6] F. T. Johra, J. Lee, W. Jung, *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, 20(5), 2883-2887.
- [7] D. Parobek, G. Shenoy, F. Zhou et al, *J. Chem. Educ.* **2016**, 93(10), 1798-1803, 2016.
- [8] Y. Hwangbo, C. Lee, A. E. Mag-Isa et al, *Carbon (New York)* **2014**, 77, 454-461.
- [9] V. Kumar, A. Kumar, D. Lee, S. Park, *Materials* **2021**, 14(16), 4590.
- [10] P. Ren, D. Yan, X. Ji, T. Chen, Z. Li, *Nanotechnology* **2011**, 22(5), 055705.
- [11] F. Farivar, P. L. Yap, R. U. Karunagaran, D. Losic, *J. Carbon Res.* **2021**, 7, 41.
- [12] C. Xing, S. Chen, X. Liang et al, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10(33), 27631.
- [13] C. Mao-Sheng, C. Yong-Zhu, H. Peng, S. Jin-Cheng, C. Wen-Qiang, J. Jie, *Chem. Eng. J.* **2019**, 359, 1265-1302.
- [14] X. Santos, M. Álvarez, D. Videira-Quintela et al, *Membranes* **2022**, 12(11).
- [15] Alnoor, A. Elsukova, J. Palisaitis et al, *Mater. Today Adv.* **2021**, 9, 100123.
- [16] J. Wu, Y. Feng, Y. Xia et al, *J. Alloys. Compd.* **2022**, 891, 161942.
- [17] S. Mesoraca, J. E. Kleibeuker, B. Prasad, J. L. MacManus, M. G. Blamire, *J. Cryst. Growth* **2016**, 454, 134-138.
- [18] Y. Wan, X. Li, P. Zhu, R. Sun, C. Wong, W. Liao, *Composites. Part A* **2020**, 130, 105764.
- [19] A. Sengupta, B. Rao, V. Bhaskara et al, *Nanoscale* **2020**, 12(15), 8466-8476.

- [20] L. Näslund, P. O. Å Persson, J. Rosen, " *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124(50), 27732.
- [21] F. Yang, D. Hegh, D. Song et al, *Mater. Rep. Energy*. **2022**, 2(1), 100079.
- [22] C. Lu, L. Yang, B. Yan et al, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 30(47), 2000852.
- [23] S. Kumar, D. Kang, H. Hong, M. A. Rehman et al, *RSC Adv.* **2020**, 10(68), 41837.
- [24] B. Scheibe, V. Kupka, B. Peplinska, M. Jarek, K. Tadyszak, *Materials* **2019**, 12(3), 353.
- [25] L. Zhao, Z. Wang, Y. Li et al, *J Mater. Sci. Technol.* **2021**, 78, 30-37.
- [26] A. Álvarez-Gómez, J. Yuan, J. P. Fernández-Blázquez, V. San-Miguel, M. B. Serrano, *Polymers* **2022**, 14(23), 5109.
- [27] A. Tanvir, P. Sobolciak, A. Popelka et al, *Polymers* **2019**, 11(8), 1272.
- [28] V. Kamysbayev, A.S. Filatov, H. Hu et al, *Am. Assoc. Adv. Sci.* **2020**, 369(6506), 979-983.
- [29] Z. Li, L. Wang, D. Sun et al, *Mater. Sci. Eng, B* **2015**, 191, 33-40.
- [30] O. Mashtalir, *Tesis doctoral: Chemistry of two-dimensional transition metal carbides (MXenes)*, Drexel University, **2015**.
- [31] R. Chen, Y. Liu, C. Chan, Y. Huang et al, *Appl. Phys. Lett.* **2014**, 105(15), 153107.
- [32] S. Dai, Y. Wu, T. Sakai et al, *Nanoscale Res. Lett.* **2010**, 5(11), 1829-1835.
- [33] W. L. Zhang, W. Wei, W. Liu et al, *Chem. Eng. J.* **2019**, 378, 122170.
- [34] S. Li, J. Huang, M. Ge et al, *Adv. Mater. Interfaces* **2015**, 2(14), 1500220.
- [35] J. Zhu, S. Wang, Z. Bian, C. Cai, H. Li et al, *Res. Chem. Intermed* **2009**, 35(6-7), 769-777.
- [36] M. Mühlbacher, F. Méndez-Martín, B. Sartory et al, *Thin Solid Films* **2015**, 574, 103-109.
- [37] F. Yang, D. Hegh, D. Song et al, *J. Mater. Chem. A* **2021**, 9(10), 6393-6401.
- [38] Y. Wen, T. T. Rufford, X. Chen et al, *Nano Energy* **2017**, 38, 368-376.
- [39] W. Xu, S. Li, W. Zhang, B. Ouyang, W. Yu, Y. Zhou, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13(41), 49242.
- [40] T. Aguilar, I. Carrillo, P. Martínez et al, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2021**, 144(3), 895-905.
- [41] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science* **2001**, 293, 269.

- [42] K. Thamaphat, P. Limsuwan, B. Ngotawornchai, *Nat. Sci.* **2008**, 42, 357.
- [43] Q. Guo, Y. Xie, X. Guang *et al*, *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, 88(1), 249.
- [44] G. Glockler, *Journal of Chemical Physics* **2004**, 19(1).
- [45] S. N. Shuvo, A.M. Ulloa, A. Mishra, W.Y. Chen, A.M. Dongare, L.A. Stanciu, *ACS sensors*. **2020**, 5(9), 2915-2924.
- [46] S. Kumar, M.A. Rehman, S. Lee *et al*, *Sci. Rep.* **2020**, 11(1), 123456789.
- [47] L. Qie, W. Chen, X. Xiong *et al*, *Adv. Sci.* **2015**, 2(12), 1500195.

CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE LOS AEROGELÉS Y FILMES

Capítulo 4. Caracterización de los aerogeles y filmes

En este capítulo se hace una caracterización morfológica y composicional de los sistemas fabricados a partir de los materiales de partida. De este modo se pretende llegar a un mejor entendimiento de los procesos que explican sus propiedades apantallantes, electroquímicas o antibacterianas. El capítulo se divide en 4 apartados, en los que se tratan por separado los cinco sistemas fabricados (aerogeles GR_N, GR_N:CVD GR_M y MX_CNF, y film MX_Q/CNF), que se definen en la **Tabla S1**.

4.1. Aerogeles GR_N

4.1.1. Caracterización estructural: SEM y porosidad

En la **Figura 50** se presentan las imágenes ópticas y de SEM más representativas de los aerogeles de rGO dopado con N por síntesis hidrotérmica en presencia de urea (GR_N). Se presentan imágenes de los sistemas GR_N0 y GR_N2 para buscar la influencia que pueda tener la adición de urea sobre la estructura porosa del aerogel. Del mismo modo, se muestran las imágenes de la muestra GR_N2 con tratamientos térmicos a 500 °C y 1000 °C para detectar posibles cambios inducidos por estos procesos sobre la porosidad. Estas imágenes se tomaron en una sección transversal perpendicular al eje del cilindro del aerogel. En todos los casos, en las zonas cercanas a las paredes del aerogel los poros presentan una morfología alargada paralela al perímetro externo del cilindro. En el centro del aerogel, cerca del eje longitudinal del cilindro, los poros tienen una forma más equiaxial. Este hecho podría explicarse como un efecto de las fuerzas de compresión que afectan a la muestra durante el proceso de síntesis hidrotérmica. Estas tensiones, comprimen el cilindro, lo hacen más compacto y hacen que los poros de zonas periféricas sean menos esféricos.

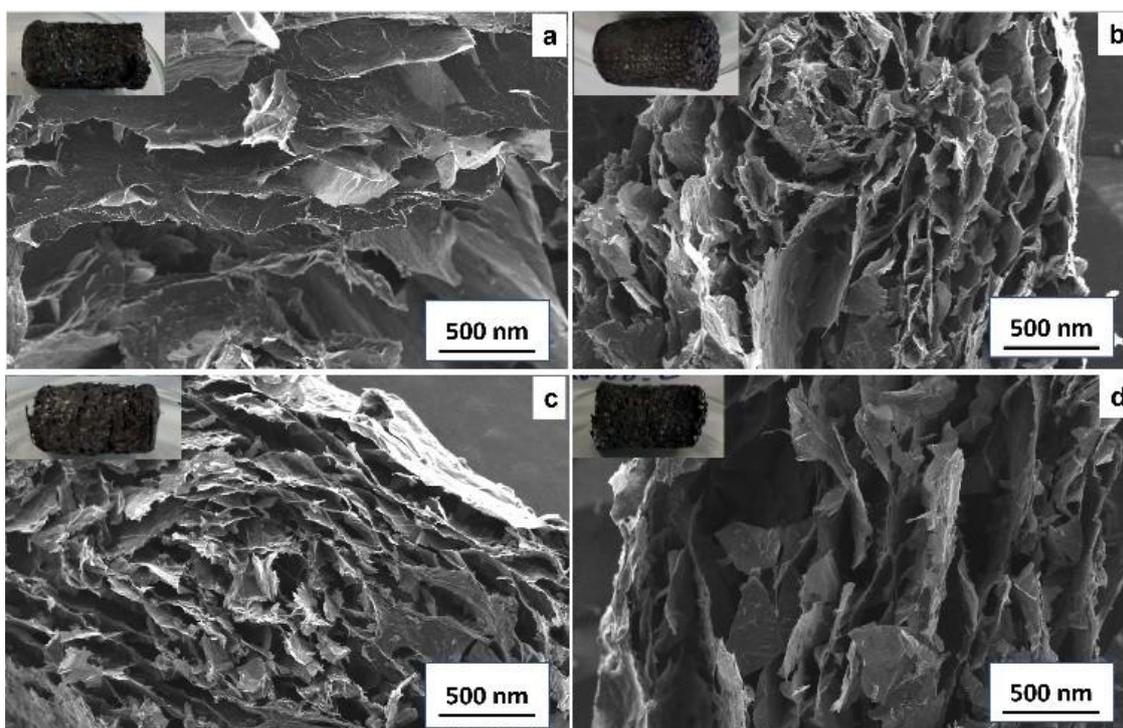


Figura 50. Imágenes ópticas y SEM de GR_N0 (a), GR_N2 (b), GR_N2:500 (c) y GR_N2:1000 (d).

El tamaño de poro de todos los aerogeles (**Tabla 11**) se midió con la ayuda del software ImageJ. [1] No se observaron grandes cambios en el tamaño de los poros entre muestras diferentes y estas variaciones se deben más bien a la irregularidad de los poros que a un efecto del proceso de dopaje. En esta tabla, también se presenta la densidad aparente y porosidad de los sistemas calculada mediante la **Ecuación 13**, para lo que se toma como densidad de un sólido de referencia de rGO 2 g/cm^3 . [2] Se observa una cierta tendencia a reducir la densidad aparente y aumentar la porosidad al incrementar la cantidad de urea en las muestras, pero las diferencias son muy reducidas.

Tabla 11. Diámetro medio, densidad aparente y porosidad de todas los aerogeles de rGO dopado con urea.

Muestra	Diámetro medio de poro, μm	Densidad aparente, g/cm^3	Porosidad, %
GR N0	220	0.029	98.55
GR N0:500	160	0.027	98.65
GR N0:1000	130	0.027	98.65
GR N1	240	0.021	98.95
GR N1:500	130	0.017	99.15
GR: N1:1000	120	0.021	98.95
GR N2	160	0.02	99
GR N2:500	90	0.018	99.1
GR N2:1000	130	0.017	99.15
GR N3	100	0.019	99.05
GR N3:500	80	0.019	99.05
GR N3:1000	110	0.017	99.15

4.1.2. Análisis cristalográfico: DRX

Los difractogramas presentados en la **Figura 51a** señalan a la correcta reducción del GO a rGO, ya que el pico asociado al plano grafitico (002) se mueve a una posición cercana a 26.5° . También se observa un efecto de ensanchamiento de este pico en las muestras dopadas, de modo similar a lo que reportó Krishnamoorthy et col.. Este fenómeno se atribuye a la distorsión del apilamiento grafitico de las capas de grafeno debido a los mayores niveles de oxidación, aunque también sugiere una estructura menos cristalina. [3] Este efecto es el contrario en las muestras GR_N2 sugiriendo un menor grado de oxidación. Los tratamientos térmicos parecen mejorar la cristalinidad de las muestras (difractogramas de la **Figura 51b**). [4]

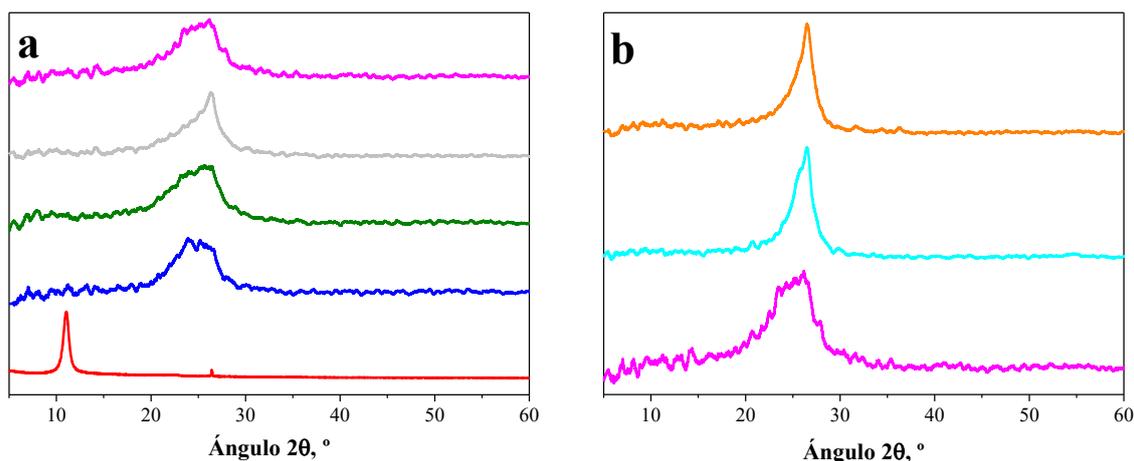


Figura 51. Diagrama DRX de a) muestras de óxido de GO (rojo), GR_N0 (azul), GR_N1 (verde oliva), GR_N2 (gris) y GR_N3 (magenta) sin tratamiento térmico y b) muestras GR_N3 sin tratamiento (magenta), tratadas térmicamente a 500 °C (cian) y 1000 °C (naranja).

4.1.3. Análisis atómico: Raman y XPS

Los aerogel de rGO dopados con urea y posteriores tratamientos térmicos se han estudiado mediante espectrometría Raman (**Figura 52**), gracias a lo que se pueden identificar las bandas D y G típicas en materiales carbonosos. La relación entre las señales I_D/I_G se muestra en la **Tabla 12**. Se puede observar cómo esta relación aumenta cuando se emplea una mayor cantidad de dopante, pero no se ve una tendencia clara entre el uso de una mayor temperatura de tratamiento y el aumento o reducción de este parámetro. En función del balance entre los diferentes mecanismos de dopaje por N que se generen a una temperatura de tratamiento concreta, se generará una mayor o menor densidad de defectos sp^3 . Como consecuencia, aumentará o disminuirá respectivamente, el valor de la relación I_D/I_G . El dopaje de tipo pirrólico o piridínico es responsable de la generación de más defectos sp^3 en comparación con el dopaje de tipo grafitico, aunque la generación de vacantes también puede ser responsable originarlos. [7], [8] Como se puede ver en los valores recogidos en la **Tabla 13**, al aumentar la temperatura a 1000 °C, se da dopaje principalmente grafitico y piridínico oxidado pero, además de estas configuraciones, coexistirán los otros tipos de dopaje, así como vacantes generadas por el propio tratamiento térmico. [9]

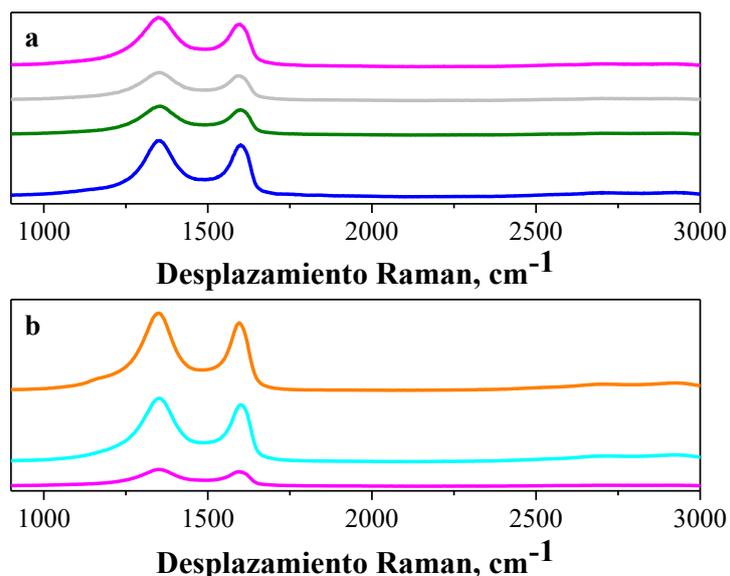


Figura 52. Espectrografía Raman de a) GR_N0 (azul), GR_N1 (verde oliva), GR_N2 (gris) y GR_N3 (magenta) sin tratamiento térmico y b) muestras GR_N3 sin tratamiento (magenta), tratadas térmicamente a 500 °C (cian) y 1000 °C (naranja).

Tabla 12. Relación I_D/I_G a partir de espectroscopia Raman para muestras tal como se prepararon y muestras GR_N3 tratadas térmicamente a 500 y 1000°C

Muestra	I_D/I_G
GR_N0	1.06
GR_N1	1.09
GR_N2	1.08
GR_N3	1.12
GR_N3:500	1.10
GR_N3:1000	1.13

Se ha utilizado la técnica XPS para estudiar el dopaje y enlaces de las muestras GR_N2, GR_N2:500 y GR_N2: 1000. La **Figura 53** muestra los espectros XPS de estas tres muestras en las que se pueden identificar tres picos que corresponden a la energía de los orbitales electrónicos C 1s, N 1s y O 1s a 284, 400 y 534 eV respectivamente. El espectro correspondiente al C 1s puede ajustarse a cuatro señales gaussianas, centradas en 284.40, 285.39, 286.41 y 289.90 eV. La primera señal, centrada en 284.40 eV, corresponde a átomos de C sp^2 de tipo grafitico. La segunda señal, centrada en 286.41 eV, puede asignarse a átomos de C sp^3 unidos a nitrógeno u oxígeno. [13] La tercera señal, centrada

en 285.39 eV, puede asignarse a átomos de carbono sp^2 unidos a nitrógeno u oxígeno. A diferencia de otros trabajos similares, aparece una cuarta señal a 289.90 eV, posiblemente debida a óxidos de nitrógeno piridínicos. [14]-[18] El espectro N1s del grafeno dopado con nitrógeno habitualmente se deconvoluciona en tres picos que se asignan al nitrógeno piridínico (398.1-399.3 eV), al nitrógeno pirrólico (399.8-401.2 eV) y al nitrógeno cuaternario (401.1-402.7 eV) con una posición que varía en un rango relativamente amplio en diferentes estudios. [6], [16], [18] Tanto la carga del nitrógeno y de sus átomos vecinos, como la redistribución de los electrones tras la ionización influirán en la posición de los distintos tipos de nitrógeno. Además de estos tres tipos de nitrógeno, en los sistemas que implican el uso de óxido de grafeno también se suele observar el pico correspondiente a los N piridínico oxidado a ~ 402.8 eV. La señal O1s se puede deconvolucionar en cuatro señales. La primera señal a 530.5 eV se debe principalmente a dobles enlaces con átomos de carbono de tipo cetona. Una segunda señal a 532.0 eV que se atribuye a la formación de óxidos con nitrógeno. La tercera señal a 533.3 eV se debe principalmente a enlaces simples con átomos de carbono, como anhídridos, ésteres, éteres y alcoholes/fenoles. La cuarta señal a 535.3 eV se debe principalmente a grupos carboxílicos. La **Tabla 13** recoge la cantidad de cada una de las configuraciones de enlace específicas de los átomos de C, N y O para la muestra GR_N2, tanto sin tratamiento como tratada térmicamente a 500 y 1000°C. El contenido global de heteroátomos disminuye con los tratamientos térmicos, aunque el enlace específico cambia significativamente con la temperatura. Aunque están presentes todos los tipos de enlace, en la **Tabla 13** se puede ver claramente que los átomos de N en los aerogel sometidos a la síntesis hidrotérmica a 180 °C, son principalmente de tipo pirrólico. Por su parte, los átomos de O están enlazados principalmente a átomos de N formando óxidos. Los primeros son grupos donadores de electrones, mientras que los segundos son aceptadores, por lo que el efecto global sobre la conductividad en corriente continua debería equilibrarse. Cuando la muestra se trata a 500°C los átomos de N pirrólico parecen transformarse en piridínicos, una forma de N más estable. En ese punto el conjunto de ambas contribuciones representa casi el 80% de todos los átomos de N. Al calentar a 1000°C, el N pirrólico pasa a ser minoritario. Es notable el hecho de que la mayoría de los átomos de O restantes se encuentran en forma de N piridínico oxidado.

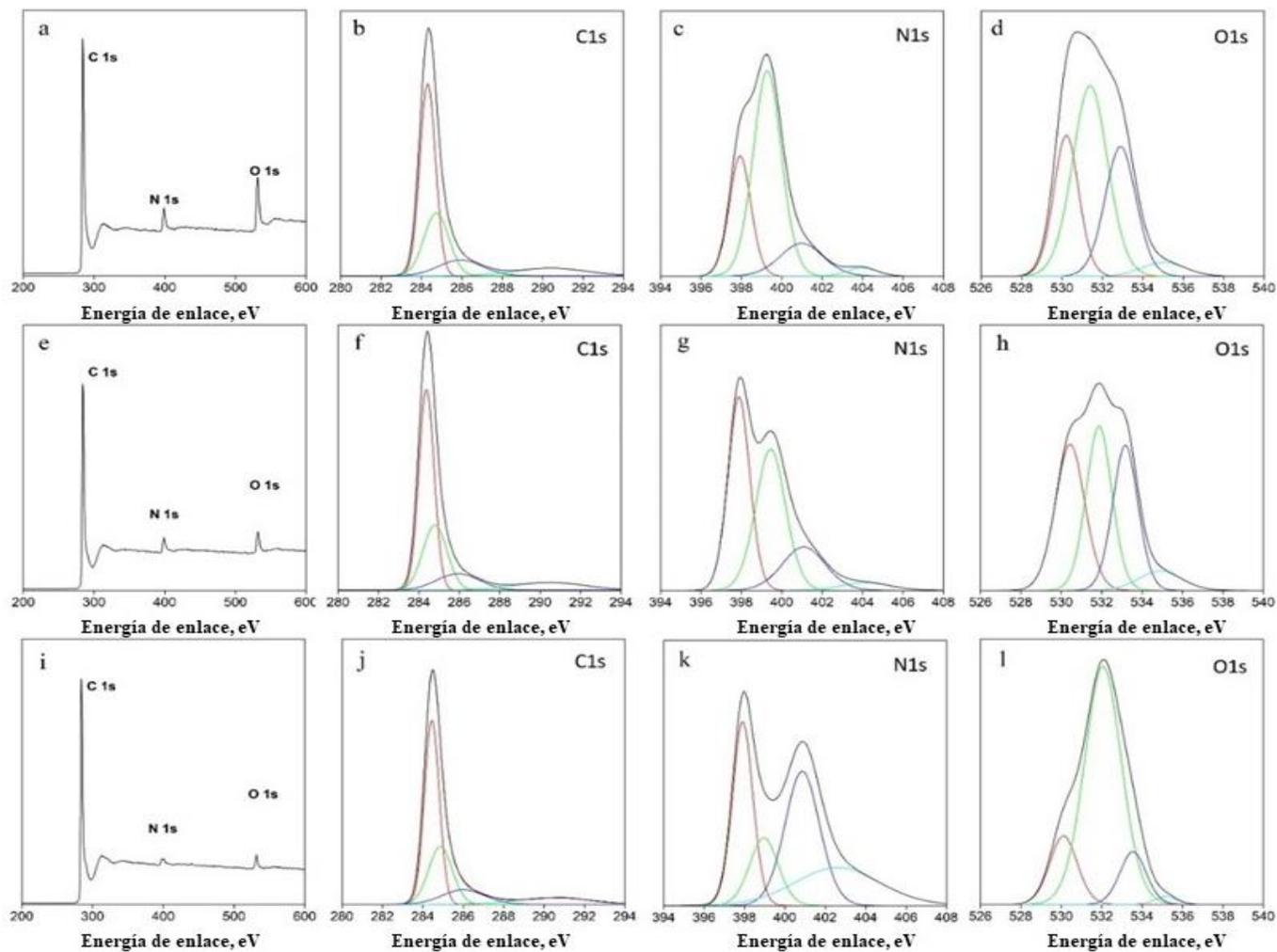


Figura 53. Espectros XPS de GR_N2 (a,b,c,d); GR_N2:500 (e,f,g,h); GR_N2:1000 (I,j,k,l); deconvolución de C1s (b,f,j); deconvolución de N1s (c,g,k) y deconvolución de O1s (d,h,l).

Tabla 13. Cuantificación atómica XPS de diferentes configuraciones de enlace de C, N y O dentro de la estructura atómica de las muestras GR_N2, GR_N2:500 y GR_N2:1000.

	GR_N2, at%	GR_N2:500, at%	GR_N2:1000, at%
C	86.3	90.9	95.2
C=C	53.3	52.8	53.9
C-O, C-N	28.8	28.1	28.1
C=O, C=N	14.2	13.7	14.2
C-N(oxidado)	11.8	11.4	11.8
N	8.1	4.6	2.4
N(piridínico)	25.7	39.3	27.6
N(pirrólico)	57.7	39.5	14.3
N(cuaternario)	14.1	17.6	34.3
N(oxidado)	2.5	3.6	23.8
O	5.6	4.3	2.2
O(C=O)	23.8	33.0	15.5
O(N(oxidado))	45.1	32.5	71.7
O(C-O)	28.1	28.1	11.3
O(COO)	4.0	6.4	1.5

4.1.4. Análisis composicional: microanálisis elemental

La cuantificación en masa de los diferentes elementos presentes en los aerogel de rGO con diferentes cantidades de urea fue medida mediante análisis elemental y los valores obtenidos se muestran en la **Tabla 14**. Para evaluar la evolución del contenido de nitrógeno con los diferentes tratamientos térmicos, se seleccionó la muestra GR_N2, cuyos resultados también se presentan en la **Tabla 14**. Se puede observar que la cantidad de nitrógeno aumenta con el contenido inicial de dopante, sin embargo, aunque se triplica la cantidad de urea, el contenido de nitrógeno en el aerogel sólo aumenta del 5.6 al 6.3%, lo que sugiere una posible saturación de los puntos en la superficie del grafeno para el anclaje de átomos de nitrógeno. También se puede observar que la proporción de átomos de oxígeno disminuye a medida que aumenta el contenido de nitrógeno, posiblemente debido a reacciones de sustitución de grupos hidroxilo y epoxi, que se eliminan en la síntesis

hidrotermal, lo que genera posiciones activas para el dopaje por nitrógeno, especialmente aminas primarias y secundarias. [19], [6] Como se observó gracias al análisis XPS, la cantidad de átomos de nitrógeno y oxígeno disminuye al aumentar la temperatura del tratamiento térmico, como refleja la variación de composición de las muestras GR_N2, GR_N2:500 y GR_N2:1000. Sin embargo, el contenido de oxígeno disminuye de manera considerable del 17.5 % al 6.2 %, mientras que el de nitrógeno sólo lo hace del 6.0 % al 3.4 %. Este efecto podría deberse a la mayor estabilidad térmica de los átomos de nitrógeno en la red de carbono del grafeno. La explicación sería la formación de aminas terciarias mediante la sustitución de átomos de carbono por nitrógeno grafitico, piridínico y pirrólico.

Tabla 14. Cuantificación relativa wt% medida por microanálisis elemental de C, H, N y O para todas las muestras después de la síntesis hidrotermal y las muestras GR_N2 después del tratamiento térmico a 500 y 1000 °C.

Muestra	C, wt%	H, wt%	N, wt%	O, wt%
GR_N0	73.0	2.7	0.0	24.3
GR_N1	74.7	1.8	5.6	17.9
GR_N2	74.9	1.6	6.0	17.5
GR_N3	74.1	1.6	6.3	18.0
GR_N2	74.9	1.6	6.0	17.5
GR_N2:500	84.5	1.3	5.4	8.8
GR_N2:1000	89.42	1.0	3.4	6.2

4.1.5. Análisis térmico: TGA

En la **Figura 54** se incluyen las curvas TGA en atmósfera de N₂ de las tres muestras de rGO dopadas con urea y del óxido de grafeno antes de los tratamientos térmicos. Como se vio en el capítulo previo, el GO sufre una pérdida de masa de cerca del 55 % de su masa inicial al llegar a los 900 °C. Entre los 100 y los 185 °C se da una pérdida gradual de masa asociada a la eliminación de humedad retenida, tras lo cual existe un cambio brusco de masa entre los 185 °C y los 300 °C atribuidos a la descomposición de otros grupos funcionales oxigenados localizados entre las diferentes capas de óxido de grafeno. [20], [21] Las muestras dopadas tienen en general mejor estabilidad térmica que el GO, probablemente debido a su menor grafitización reflejado en su mayor ratio I_D/I_G. En las

muestras dopadas se produce una pérdida gradual de masa muy pequeña (alrededor del 1 %) hasta los 200 °C, que está asociada a la pequeña cantidad de agua que queda tras el proceso de liofilización. Entre 200 °C y 600 °C, la pérdida de masa se sitúa en torno al 10-15 % para todas las muestras dopadas y está probablemente asociada a la eliminación de algunas funcionalidades: grupos funcionales que contienen oxígeno residual, como los grupos hidroxilo y epoxi. Además, algunos grupos funcionales que contienen nitrógeno que se incorporaron a la estructura del grafeno se encuentran en configuraciones de enlace energéticamente débiles y se eliminan. Ngidi et col. ya reportaron este efecto, mediante el establecimiento de una relación entre la configuración de enlace del N y la estabilidad térmica del grafeno dopado con N. [6] Dicho fenómeno puede confirmarse por la relación de átomos C/N en función de la temperatura reportado por Li et col. y por nuestros propios resultados de XPS y microanálisis elemental [22] A partir de 600 °C, la reducción de masa supone un 15-20 % adicional que se asocia con la degradación de la muestra. Curiosamente, más del 65 % de la masa del aerogel permanece estable hasta 900 °C, especialmente para la muestra GR_N3, la de mayor contenido en nitrógeno.

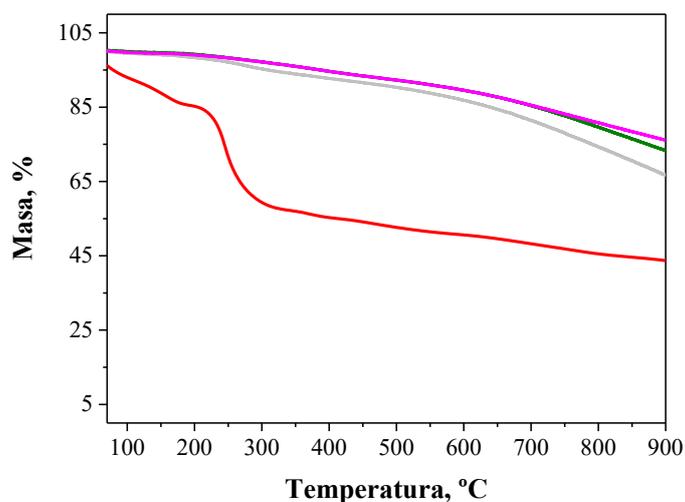


Figura 54. TGA en N₂ de GO (rojo), GR_N1 (verde oliva), GR_N2 (gris) y GR_N3 (magenta).

4.2. Aerogeles GR_N:CVD

4.2.1. Caracterización estructural: SEM y porosidad

En la **Figura 55** se incluyen las imágenes SEM de los sistemas GR_N:CVD en las que se puede observar cómo la cohesión entre partículas en estos aerogeles es muy mala. Como consecuencia y como se aprecia en las imágenes ópticas presentadas, se hace casi imposible manipularlos sin provocarles ningún daño. Las imágenes que se muestran se tomaron de trozos de la muestra del mayor tamaño posible pues fue imposible extraer una sección uniforme perpendicular al eje del cilindro de superficie plana. Se observa un tamaño de partícula y de poro mucho menor que en las muestras dopadas haciendo uso de urea. Los poros presentan morfología equiaxial por lo general, y no se orientan en ninguna dirección concreta, debido a la congelación convencional llevada a cabo antes de la liofilización.

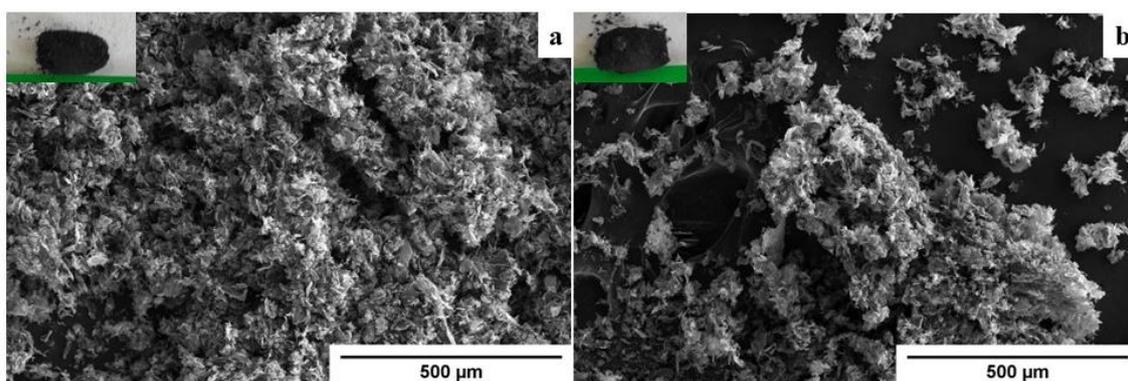


Figura 55. Imágenes ópticas y SEM de a) GR_N:CVD300 y b) GR_N:CVD500.

Mediante el estudio de los resultados presentados en la **Tabla 15** se puede confirmar que estos aerogeles poseen un tamaño de poro mucho menor que los aerogeles dopados con urea, lo que se traduce en una mayor densidad aparente y menor porosidad global.

Tabla 15. Diámetro medio, densidad aparente y porosidad de los aerogeles de rGO dopados con gas de NH₃.

Muestra	Diámetro medio de poro, μm	Densidad aparente, g/cm^3	Porosidad, %
GR_N:CVD300	15.5	0.06	97.21
GR_N:CVD500	16.1	0.05	97.26

4.2.2. Análisis cristalográfico: DRX

La **Figura 56** presenta los patrones DRX de los sistemas GR_N:CVD. Ambos aerogeles presentan el pico característico del plano (002) del rGO a unos 25.5 °, lo que confirma que el GO se encuentra reducido también en estos casos. Comparado con los aerogeles obtenidos directamente por síntesis hidrotérmica, este pico se encuentra ligeramente desplazado a menor ángulo y por tanto a una mayor distancia interplanar. Este efecto se podría explicar por agua residual remanente tras el proceso de liofilización que se intercaló entre las láminas durante la dispersión del rGO en agua. [5] La muestra tratada a 500 °C presenta el pico del plano (002) a mayor ángulo 2θ , lo que significa una menor distancia interplanar. Este efecto puede ser explicado por un mayor nivel de dopaje por N. [6]

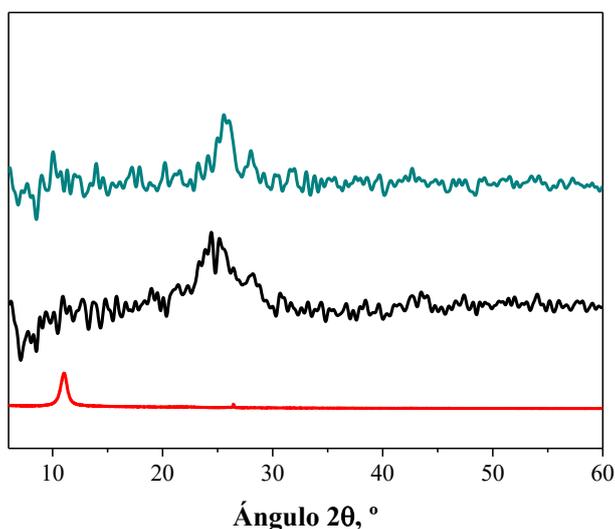


Figura 56. Diagrama DRX de GO (rojo), GR_N:CVD300 (negro) y GR_N:CVD500 (cian oscuro).

4.2.3. Análisis atómico: Raman y SEM-EDS

La **Figura 57** muestra los espectros Raman de los aerogeles GR_N:CVD, en los que se pueden distinguir las bandas características D y G, además de la 2D en el caso de la muestra GR_N:CVD300. Cuando el rGO se somete al tratamiento CVD con NH_3 a 500 °C, la relación I_D/I_G es mayor que 1. Este valor indica un alto grado de defectos, que podría ser explicado por la mayor presencia de átomos dopantes de nitrógeno, que pueden inducir defectos sp^3 en la estructura carbonosa del grafeno. [6] En la muestra de rGO que se sometió a CVD a 300 °C esta ratio disminuye hasta 0.87, lo que indica una mayor grafitización de la estructura, que podría relacionarse con un menor número de átomos de

N introducidos en la estructura del grafeno. Además, la forma afilada de la banda 2D señala también a un bajo número de defectos. [10]-[12]

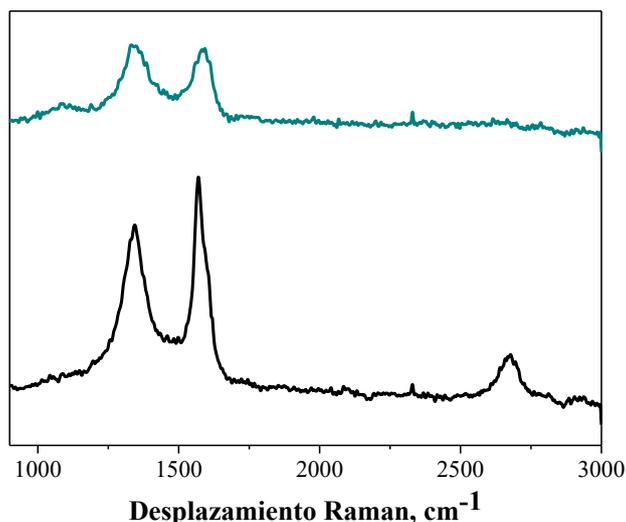


Figura 57. Espectrografía Raman de GR_N:CVD300 (negro) y GR_N:CVD500 (cian oscuro).

Para evaluar la eficacia del dopaje por CVD con NH_3 de los aerogel de rGO, se empleó la técnica EDS del SEM que, aunque no es precisa para obtener una cuantificación composicional, puede ser útil para detectar tendencias de un conjunto de muestras diferentes. Los resultados obtenidos se presentan en la **Tabla 16**, donde se puede ver cómo en la muestra de rGO que se sometió a un proceso de CVD en NH_3 a 300 °C no se detecta presencia de N, mientras que en la que se sometió a CVD a 500 °C se identifica un 3.8 at%. Estos datos confirman lo observado en DRX y Raman, donde se detectó menor distancia interplanar del plano (002) y mayor ratio I_{2D}/I_G para la muestra GR_N:CVD500.

Tabla 16. Cuantificación atómica EDS de los componentes de los aerogel de rGO dopado con N por CVD.

	C, at%	N, at%	O, at%
Muestra			
GR N:CVD300	91.5	-	8.5
GR N:CVD500	87.3	3.8	8.9

4.2.4. Análisis térmico: TGA

Como se puede observar en la **Figura 58**, los aerogeles dopados por CVD presentan mayor estabilidad térmica que el GO, ya que su temperatura de inicio de la degradación es mucho mayor, lo que coincide con estudios previos similares. [6] De cualquier modo, aunque los fenómenos de pérdida de masa que sufre la muestra son similares, los aerogeles dopados por CVD sufren una pérdida mucho mayor (de más del 60 wt%) comparado con las muestras dopadas con urea.

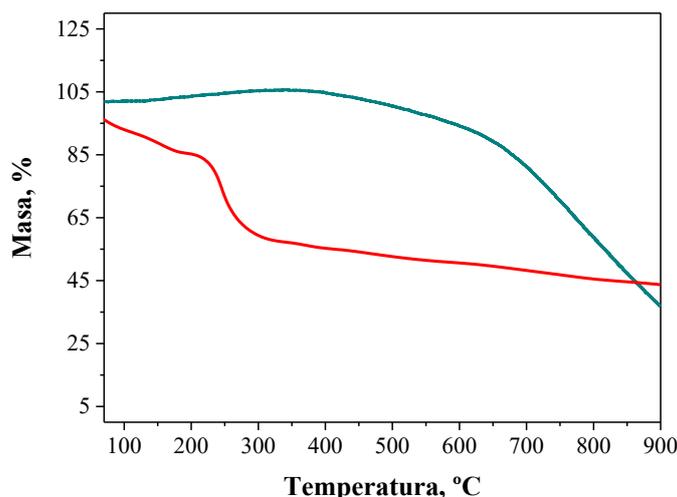


Figura 58. TGA en N₂ de GO (rojo) y rGO_N:CVD500 (cian oscuro).

4.3. Aerogeles GR_M

4.3.1. Caracterización estructural: SEM y porosidad

En la **Figura 59** se presentan las imágenes SEM de los aerogeles de rGO dopados con metales (GR_M), así como una imagen óptica de la muestra correspondiente. Para la toma de las imágenes SEM se intentó también extraer un trozo plano de la sección transversal perpendicular al eje del cilindro. En todos los casos, los poros presentan una morfología alargada paralela al perímetro externo del cilindro como efecto de las fuerzas de compresión que afectan a la muestra durante el proceso de síntesis hidrotérmica. En las muestras dopadas con Fe II y Fe III, los poros presentan un tamaño menor y el aerogel presenta una forma macroscópica menos cilíndrica que en muestras sin dopaje o con dopaje por Cu II.

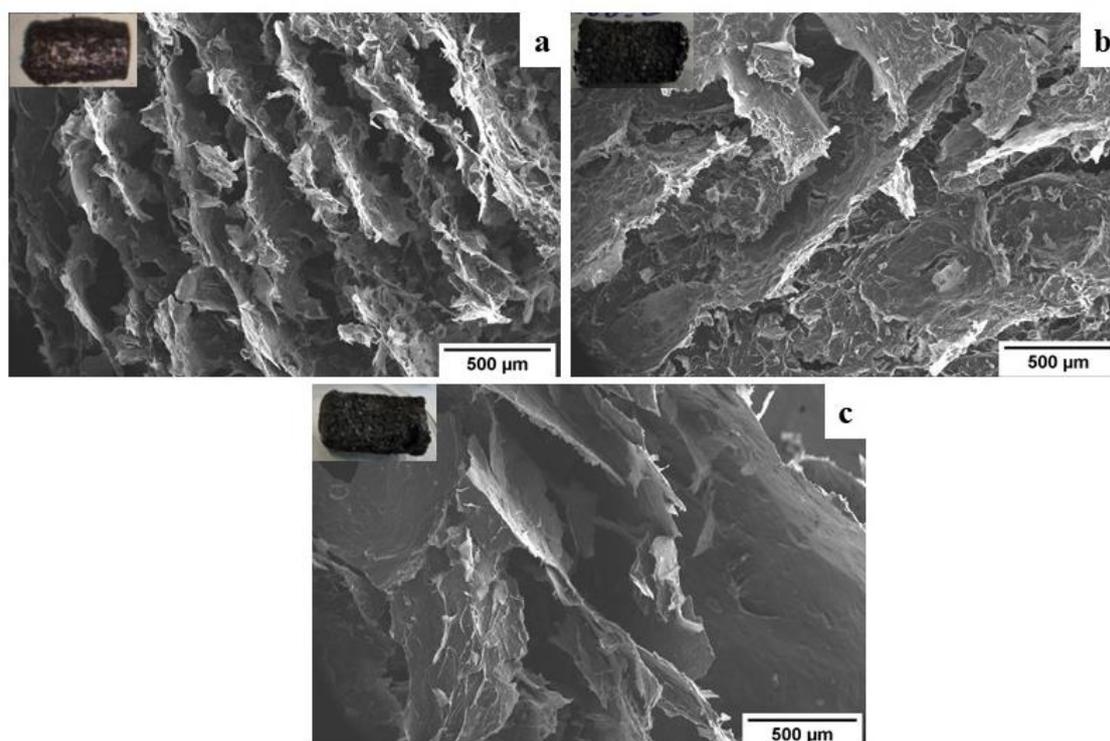


Figura 59. Imágenes ópticas y SEM de a) GR_Cu, b) GR_FeII y c) GR_FeIII.

Como se puede ver en la **Tabla 17**, los tamaños de poro no sufren grandes cambios tras su dopaje con metales de transición si se comparan con los valores obtenidos para aerogel de rGO sin dopar. Tanto el tamaño de poro como la porosidad total sufren un muy ligero incremento con el dopaje por Cu II y Fe III.

Tabla 17. Diámetro medio, densidad aparente y porosidad de los aerogel de rGO dopados con metales de transición.

Muestra	Diámetro medio de poro, μm	Densidad aparente, g/cm^3	Porosidad, %
GR FeII	239.0	0.035	98.25
GR FeIII	274.7	0.032	98.4
GR Cu	277.8	0.032	98.4

4.3.2. Análisis cristalográfico: DRX

La **Figura 60** muestra los patrones DRX de los aerogel de rGO dopados con iones de metales de transición. En todos los casos, la posición del pico grafítico (002) se encuentra por encima de los 25° , lo que confirma la reducción de GO a rGO. De forma similar a los estudios de referencia, la distancia interplanar observada para los aerogel dopados

(en el entorno de los 0.34 nm) es menor que en la muestra sin dopar (0.36 nm obtenido a partir de la **Figura 52a**). [23] Además de esto, en los aerogeles dopados con Fe II y Fe III se identifican varios picos adicionales, algunos de ellos muy intensos y de apariencia cristalina. Todos los picos corresponden a planos característicos de la magnetita Fe_3O_4 que aparentemente se ha generado durante la síntesis hidrotérmal y se señalan en el difractograma. [24] En el caso de las muestras GR_FeII y GR_FeIII aparece además un pico ancho denotado como X, a un ángulo de unos 16° que puede ser atribuido a zonas del aerogel que quizás, por la aglomeración de partículas de magnetita, tuvieron dificultades para eliminar grupos funcionales oxigenados durante la síntesis hidrotérmal.

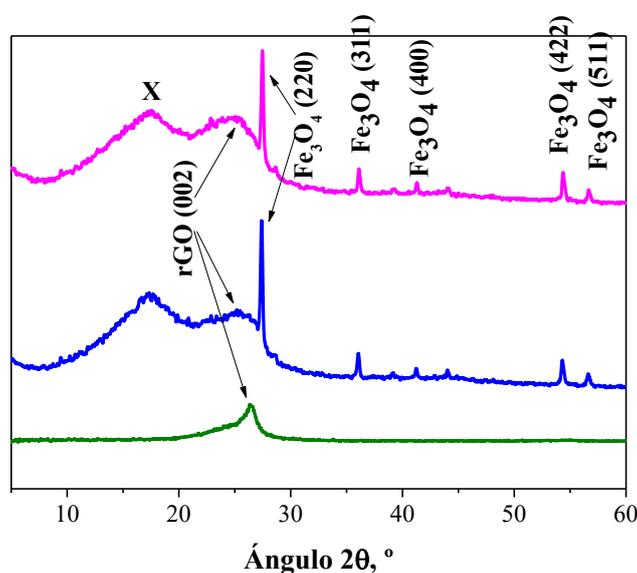


Figura 60. DRX de GR_Cu (verde oliva), GR_FeII (azul) y GR_FeIII (magenta).

4.3.3. Análisis atómico: SEM-EDS

El complemento EDS del SEM fue empleado para hacer una cuantificación composicional aproximada de los aerogeles y evaluar el nivel de dopaje por Fe II, Fe III y Cu de estos. Gracias a los valores presentados en la **Tabla 18**, se puede confirmar la presencia de cobre y hierro en los aerogeles fabricados. Parece a priori, que la estrategia de dopaje con CuCl_2 es la que consiguió introducir mayor cantidad de átomos metálicos en la estructura del rGO. Además, en todos los casos se detectan restos de cloro.

Tabla 18. Cuantificación atómica EDS de los elementos presentes en los aerogel de rGO dopado con iones metálicos.

Muestra	C	O	Cu	Fe	Cl
GR Cu	76.3	23.4	0.2	-	0.1
GR FeII	85.6	13.9	-	0.3	0.2
GR FeIII	88.5	11.2	-	0.1	0.1

4.3.4. Análisis térmico: TGA

En la **Figura 61** se incluyen las curvas obtenidas tras los análisis TGA en atmósfera de N₂ de los tres aerogel de rGO dopado con metales, donde se puede apreciar que tienen mayor estabilidad térmica que el GO, ya que en ninguno de los tres casos experimentan una pérdida de masa significativa hasta más allá de los 400 °C. Mientras que la pérdida de masa es muy similar en las tres muestras hasta los 500 °C, a partir de ahí se produce un decrecimiento mucho más significativo de la muestra dopada con Fe III, lo que además de atribuirse a la degradación de la muestra, se debe asociar aquí a la reducción de Fe III a Fe II. [25]

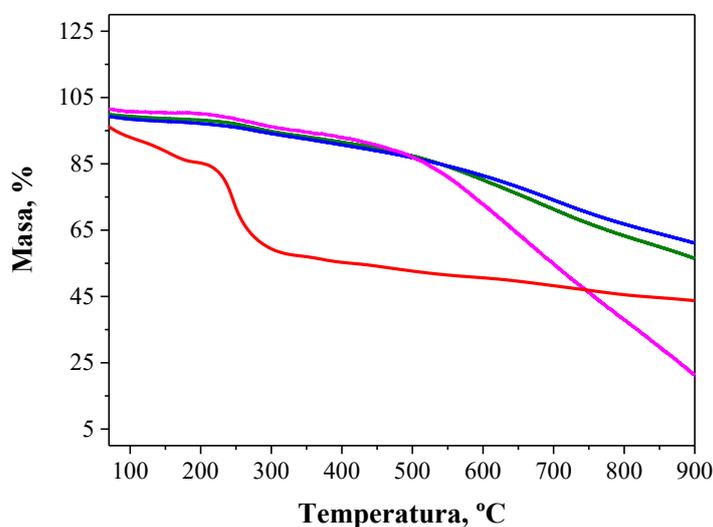


Figura 61. TGA en N₂ de GO (rojo), GR_Cu (verde oliva), GR_FeII (azul) y GR_FeIII (magenta).

4.4. Aerogeles MX_CNF

4.4.1. Caracterización estructural: SEM y porosidad

La **Figura 62** recoge imágenes SEM de las secciones transversales ortogonales al eje del cilindro de aerogeles de nanofibras de nanocelulosa y MXenos (MX_CNF). La concentración inicial de CNF de las muestras presentadas fue de 0.5 wt% y la concentración de MXenos se modificó de una muestra a otra. En todos los casos, la porosidad es alta, sin cambio aparente de forma u orientación, independientemente de su distancia a las paredes del monolito. No hay una forma preferente de los poros ni una orientación de las paredes en ninguna dirección, lo que sugiere una distribución isotrópica de la porosidad debida al proceso de congelación realizado antes de la liofilización. No se detectó anisotropía en las propiedades a diferencia de otros estudios en los que los poros están claramente organizadas. [26-28] Además de fabricar los aerogeles mediante el uso del sobrenadante de la síntesis de los MXenos, una de las composiciones fue repetida haciendo uso de polvo liofilizado de MXenos. La **Figura 62b** corresponde a la sección transversal al eje de ese aerogel. Se puede observar que en ese caso los MXenos y las fibras de CNF tienen algunos problemas para distribuirse homogéneamente, como demuestra el cúmulo de fibras que hay en la esquina inferior izquierda de la imagen.

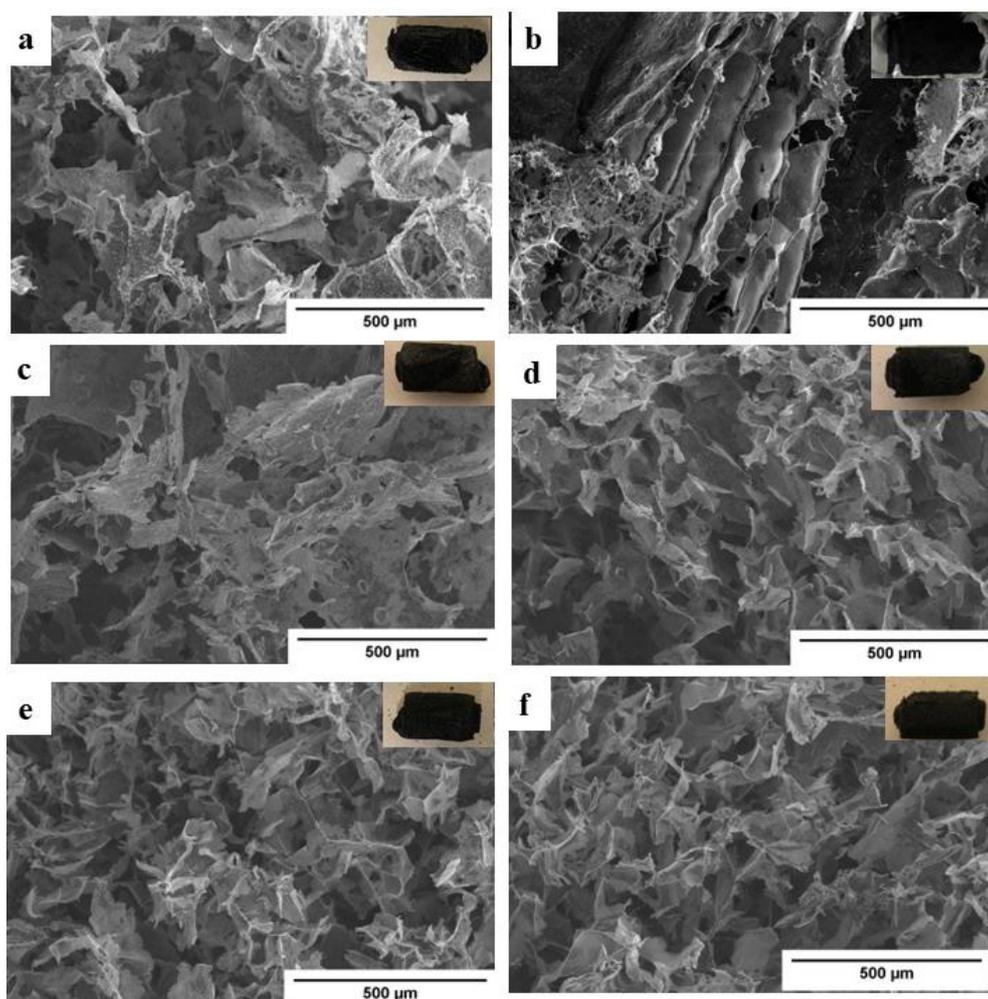


Figura 62. Imágenes ópticas y SEM de muestras fabricadas con CNF y sobrenadante de la síntesis de MXenos: MX_CNF(0.75) (a), MX_CNF(0.65) (c), MX_CNF(0.6) (d), MX_CNF(0.5) (e), MX_CNF(0.35) (f) y con polvo liofilizado de MXenos: MX_CNF(0.75) (b).

Los datos de porosidad y densidad aparente se presentan en la **Tabla 19**. Los valores de porosidad y densidad de referencia fueron calculados gracias a las **Ecuaciones 13 y 14** respectivamente. La porosidad es similar para todas las muestras, no obstante, la densidad aparente disminuye cuando también disminuye la cantidad de MXenos, lo que confirma que el CNF aumenta la porosidad de los aerogels.

Tabla 19. Diámetro medio, densidad de referencia, densidad aparente y porosidad de los aerogeles fabricados con diferentes cantidades de MXenos y CNF.

Muestra	Diámetro medio de poro, μm	Densidad de referencia, g/cm^3	Densidad aparente, g/cm^3	Porosidad, %
MX CNF(0.75)	135.0	3.8	0.01	99.7
MX CNF(0.75) polvo	194.6	3.8	0.01	99.7
MX CNF(0.65)	100.7	3.6	0.01	99.8
MX CNF(0.6)	106.7	3.6	0.01	99.7
MX CNF(0.5)	90.0	3.4	0.01	99.7
MX CNF(0.35)	100.9	3.1	0.01	99.7

Xu, Wu y sus equipos reportaron las potenciales mejoras del rendimiento como apantallantes EM de sistemas formados por MXenos si se dopan con N y S respectivamente. [29], [30] En este caso se dopó polvo de MXenos y este se empleó para fabricar aerogeles MX_CNF(0.75). De este modo se evalúa si puede mejorar la eficiencia apantallante de estos sistemas pese a los problemas de porosidad y homogeneidad observados en las estructuras porosas fabricadas con sobrenadante liofilizado de MXenos. Los resultados de este estudio, como el resto de caracterización electromagnética, se presenta en el capítulo 5.

4.4.2. Análisis cristalográfico: DRX

Como se muestra en la **Figura 63** un aumento de la cantidad de CNF respecto a la cantidad de MXenos se traduce en un desplazamiento a menor ángulo 2θ , lo que se traduce en un aumento de la distancia interplanar de los MXenos. Esto se debe a la intercalación de celulosa entre las capas de MXenos. También es visible cómo la cristalinidad de la muestra disminuye y los planos característicos de los MXenos se vuelven más débiles en intensidad debido a la introducción en la estructura de un material amorfo como es el CNF. [26], [31]

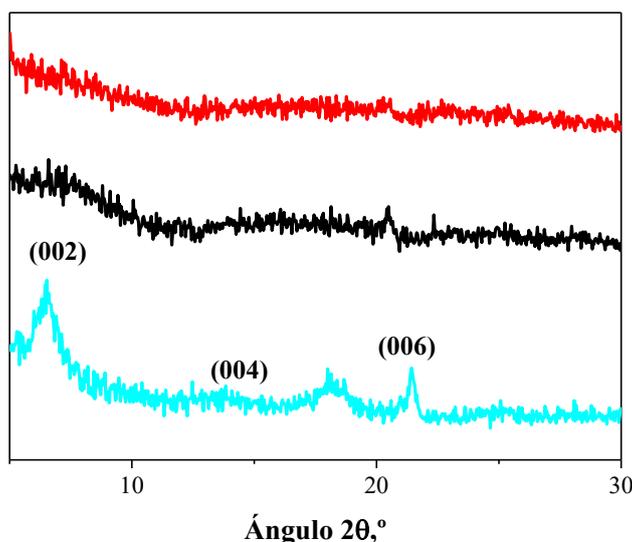


Figura 63. Difractogramas XRD de MXenos prístinos (axul cian), MX_CNF(0.75) (negro) y MX_CNF(0.65) (rojo).

En la **Figura 64** se presentan dos DRX de muestras de MXenos recién sintetizados: una del polvo obtenido tras la liofilización del sobrenadante y otra tras dispersar ese polvo en agua con dedo de ultrasonidos y después liofilizarlo. Además, se presenta también el DRX de polvo de MXenos un año después de su síntesis, habiéndolo almacenado en congelador. Esta comparación se hace para evaluar la importancia del modo en el que se usen los MXenos y el efecto que esto tiene sobre su degradación. Según Zhao, la reducción de la intensidad del plano (002) indica la degradación provocada por la oxidación de los MXenos tras un año de su síntesis, incluso en este caso donde han sido almacenados a baja temperatura. [32] Los MXenos dispersados tras liofilizar el sobrenadante de la síntesis también muestran una clara disminución de la intensidad del plano (002). Esto podría explicarse como consecuencia de la reducción del tamaño de las nanoláminas de MXenos generada por el tiempo de ultrasonicación necesario para la dispersión. [33] La reducción del tamaño de las nanoláminas de MXenos es un tipo de degradación física que puede deteriorar de forma pronunciada la conductividad eléctrica de los MXenos. [34], [35] Por otro lado, los MXenos dispersados y los que se han almacenado durante un año también sufren un incremento de la distancia interplanar (002) probablemente debido a la absorción de agua ambiental. Estos resultados aportan información valiosa sobre la importancia de la forma en que se almacenan y utilizan los MXenos para la preparación de aerogel nanohíbridos. Es crucial reducir el tiempo transcurrido tras la síntesis para su utilización y reducir al máximo el tiempo de

sonicación para evitar la reducción del tamaño de las nanoláminas. Parece preferible utilizar el sobrenadante de MXenos tras su síntesis, que emplear polvo seco de MXenos.

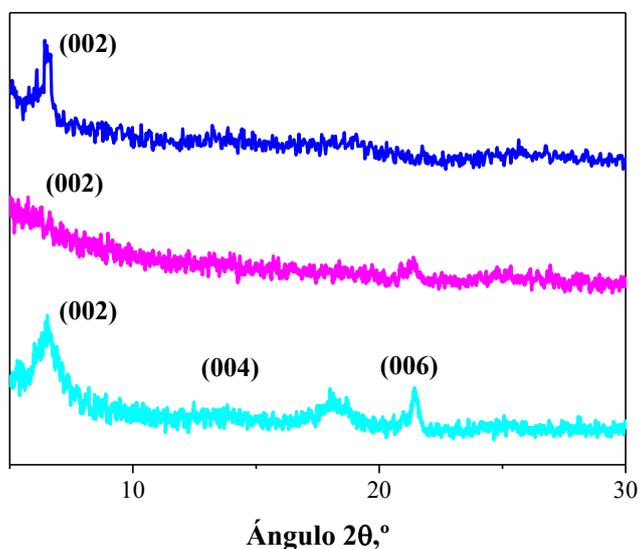


Figura 64. Difractograma DRX de MXenos recién sintetizados (azul cian), MXenos tras un año de almacenamiento (magenta) y polvo de MXenos dispersado por sonicación (azul).

4.4.3. Análisis atómico: SEM-EDS

Como se muestra en la **Tabla 20**, se analizaron tres áreas diferentes de la muestra MX_CNF(0.75), por EDS, para confirmar la distribución uniforme del CNF y los MXenos. Si se toma el Ti at% como indicador de la presencia de MXenos dentro de la estructura del aerogel, se puede confirmar que las nanoláminas de $Ti_3C_2T_x$ se distribuyen de forma bastante homogénea a lo largo de las paredes de los poros del aerogel en casos en los que se usa sobrenadante de la síntesis y no polvo liofilizado de MXenos. Cabe decir que la técnica EDS es una herramienta realmente útil para comparar similitudes o tendencias de un conjunto de muestras/mediciones diferentes, pero no para obtener una cuantificación atómica numérica de precisión.

Tabla 20. Cuantificación del porcentaje de Titanio por EDS en los cinco aerogeles CNF/MXenos fabricados con sobrenadante de la síntesis de MXenos. Tanto en el aerogel MX_CNF(0.75) fabricado con este método como la fabricada con polvo de MXenos se realizaron tres medidas en tres puntos diferentes de la muestra.

Muestra	N° medición	Ti, at%
MX_CNF(0.35)	1	7.1
MX_CNF(0.5)	1	7
MX_CNF(0.6)	1	11.4
MX_CNF(0.65)	1	15.5
MX_CNF(0.75)	1	21.4
MX_CNF(0.75)	2	22
MX_CNF(0.75)	3	26
MX_CNF(0.75) POLVO	1	16.1
MX_CNF(0.75) POLVO	2	6.2
MX_CNF(0.75) POLVO	3	21.5

4.4.4. Análisis térmico: DSC y TGA

La **Figura 65** muestra los TGA en atmósfera de N₂ de MXenos prístinos y aerogel de nanocelulosa-MXenos. A diferencia del TGA de los MXenos, el del aerogel no presenta ganancia de masa alguna que pueda asociarse a su oxidación, lo que puede atribuirse a que se encuentran protegidos frente a este fenómeno cuando se rodean de una matriz polimérica como esta. El primer paso de pérdida de masa que llega hasta los 500 °C se puede asociar, con la descomposición de la nanocelulosa, mientras que el resto de la pérdida sería debida a la degradación de los MXenos presentes. De este modo, se podría calcular el porcentaje en masa real de la muestra y compararlo con el teórico, que era de un 56.5 wt% de MXenos para este aerogel. [36] Mediante este método se puede decir que el porcentaje en masa de MXenos de este aerogel es del 55 wt%, lo que es muy similar a lo que se estimaba.

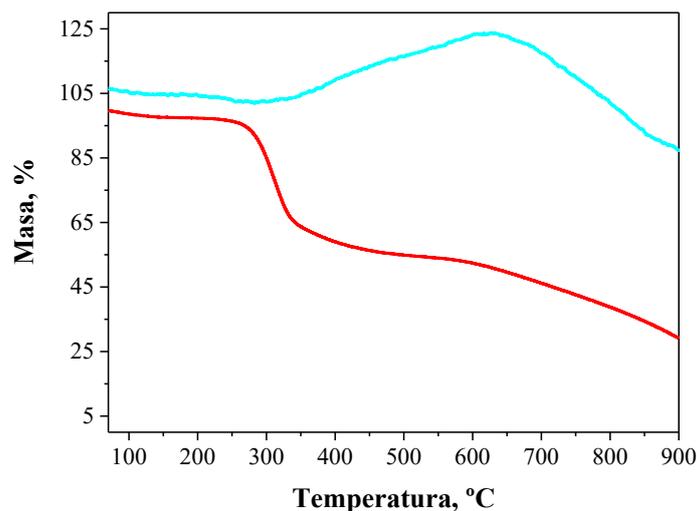


Figura 65. TGA en N₂ de MXenos prístinos (azul cian) y MX_CNF(0.65) (rojo).

En la **Figura 66** se muestran las curvas de DSC de nanocelulosa y aerogel MX_CNF(0.65). El pico endotérmico situado a unos 100 °C se corresponde a humedad retenida por el material. Se puede observar que la degradación de la nanocelulosa se da en dos pasos endotérmicos a 300 °C y 325 °C, lo que coincide con lo observado gracias al TGA de la **Figura 65**. [37] La adición de MXenos al sistema no modifica estas temperaturas.

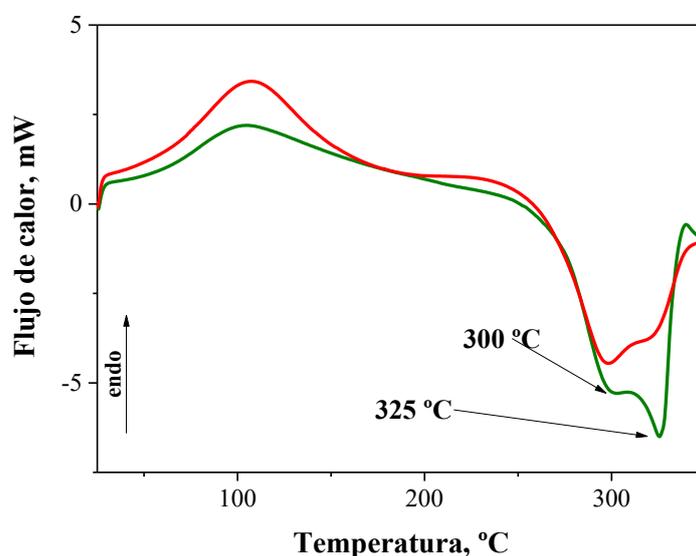


Figura 66. DSC de nanocelulosa (verde) y MX_CNF(0.65) (rojo).

4.5. Filmes MX₂/CNF

4.5.1. Caracterización estructural: SEM y densidad aparente

En la **Figura 67** se muestran dos imágenes SEM a diferentes aumentos de la sección transversal del film 0.5 wt% de Ti₃C₂, 3 wt% de CNF y 0.33 wt% de quitosano (MX₂/CNF) fabricado. En ellas se puede observar que el espesor de la lámina es muy reducido (18.69 μm) y que los tres componentes parecen estar homogéneamente distribuidos a lo largo del material. Además, se distingue una superposición de diferentes estratos que dar lugar al film. La porosidad es inexistente a nivel microscópico en la sección transversal del film. Al mirar la superficie (**Figura 67b**) de la lámina desde arriba se distingue cierta irregularidad y como consecuencia, algunos huecos entre las partículas apiladas.

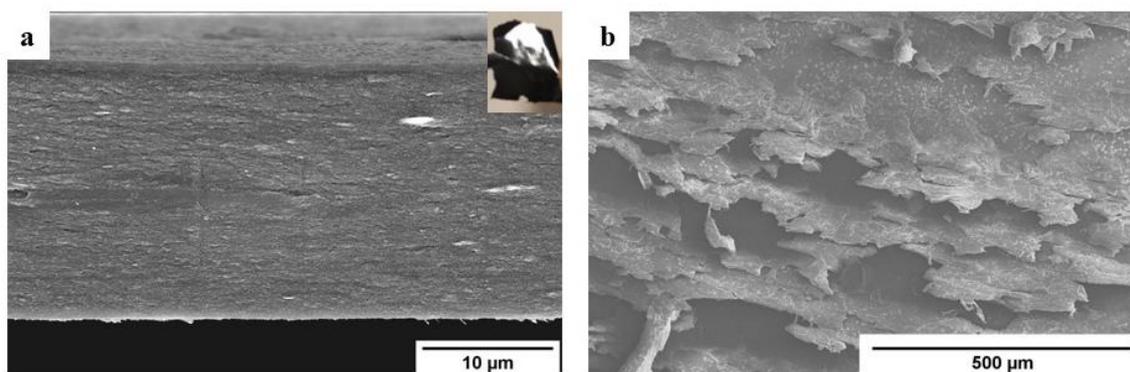


Figura 67. Imágenes SEM de la sección e imagen óptica del film (a) y superficie (b) del film MX₂/CNF (0.5 wt% de Ti₃C₂, 3 wt% de CNF y 0.33 wt% de quitosano).

La densidad de un sólido no poroso teórico de esta misma composición sería de 1.53 g/cm³. Dicho valor se calculó mediante la expresión $\rho_0 = \rho_{CNF} * W_{CNF} + \rho_{MXenes} * W_{MXenes} + \rho_{quitosano} * W_{quitosano}$ de modo similar a como se hace en la **Ecuación 14**. La densidad aparente real medida del film resultó ser 2.07 g/cm³ lo que demuestra que su porosidad es muy reducida o inexistente, ya que es incluso mayor que el valor del sólido teórico.

4.5.2. Análisis atómico: SEM-EDS

Gracias a la cuantificación EDS cuyos valores se incluyen en la **Tabla 21**, se puede determinar el balance aproximado de la composición del film. Se observa que aparece una gran cantidad de C, lo cual es esperable debido a la presencia tanto de los polímeros, como de los MXenes. Llama la atención que no aparece N que podría causar la presencia

de quitosano, pero esto puede deberse a la baja precisión de esta técnica para detectar elementos en baja proporción y a que su pico puede solaparse con el del C y O. Se detecta F, Cl y O debido a los grupos funcionales presentes en los MXenos, así como Al residual de las fases MAX y Ti propio de este tipo de MXenos Ti_3C_2 . Aparece también sodio, cuya presencia es debida a que las nanofibras de celulosa están fabricadas a partir de celulosa, que puede contener Na.

Tabla 21. Cuantificación atómica EDS de los elementos presentes en el film compuesto por film 0.5 wt% de Ti_3C_2 , 3 wt% de CNF y 0.33 wt% de quitosano.

	C, at%	O, at%	F, at%	Na, at%	Al, at%	Cl, at%	Ti, at%
FILM	62.3	30.0	2.1	3.8	0.2	0.7	1.0

4.5.3. Análisis térmico: TGA y DSC

La **Figura 68** muestra los TGA en atmósfera de N_2 de MXenos prístinos y film de nanocelulosa-quitosano-MXenos. El film no presenta ninguna ganancia de masa que pueda asociarse a su oxidación. Como en el caso del aerogel con nanocelulosa, esto puede asociarse a que se encuentran protegidos frente a este fenómeno cuando se encuentran rodeados de una matriz polimérica como esta. El primer paso de pérdida de masa llega a los 300 °C y se puede asociar la descomposición del quitosano, mientras que el segundo paso se asocia a la descomposición de la nanocelulosa. A partir de los 480 °C la pérdida de masa restante se puede asociar a la degradación de los MXenos.

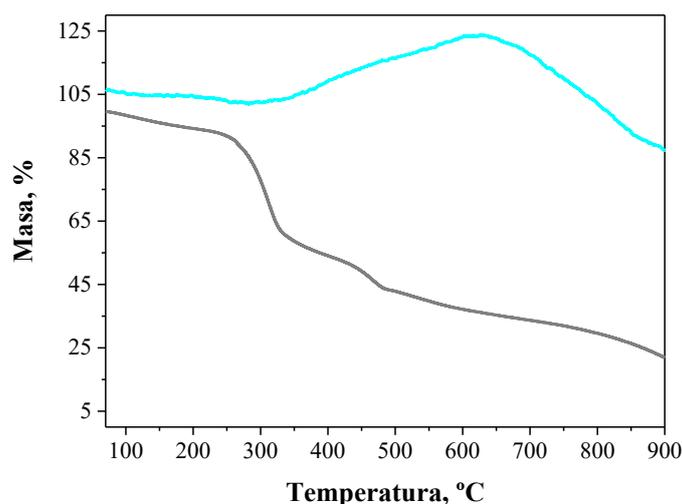


Figura 68. TGA en N_2 de MXenos prístinos (azul cian) y film MX_Q/CNF (gris).

En la **Figura 69** se muestra el DSC de quitosano, nanocelulosa y film fabricado con los tres componentes. El pico endotérmico situado a unos 100 °C se corresponde a la eliminación de la humedad retenida por el material. [38] La temperatura de transición vítrea del quitosano se observa en este caso a 259 °C, mientras que esta transición se da a 261 °C tras la creación del film. [39] La degradación (exotérmica) tanto del quitosano como del film se da a unos 300 °C, aunque en el caso del film el pico es más ancho y sigue hasta los 318 °C.

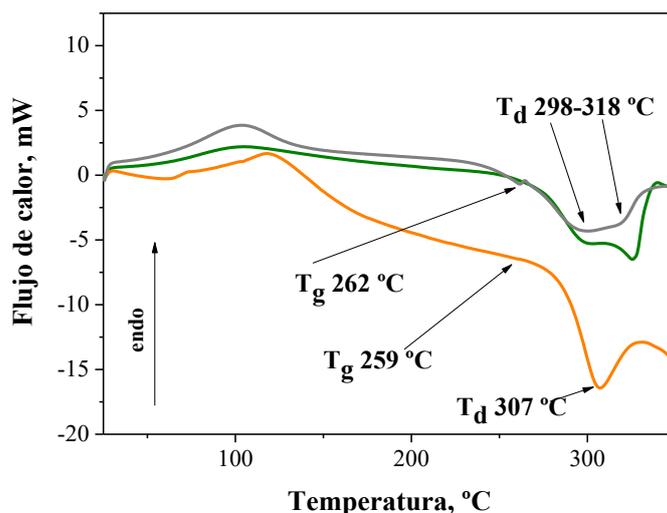


Figura 69. DSC de quitosano (naranja) nanocelulosa (verde oliva) y film MX_Q/CNF (gris).

4.6. Conclusiones del capítulo

En este capítulo se ha podido demostrar la gran porosidad de todos los aerogeles fabricados, en todos los casos cercana o por encima del 99 %.

La síntesis hidrotérmica de las dispersiones de GO, dio lugar a aerogeles de rGO, como se confirmó a partir del análisis DRX, ya que el pico atribuido al plano característico (002) se desplazó de los 11 ° a más de 20 ° en todos los casos. La microscopía SEM permitió comprobar cómo la síntesis hidrotérmica es la vía más apropiada para obtener aerogeles de rGO con una estructura porosa bien organizada y una buena estabilidad estructural. Por su parte el método de dispersión-congelación-liofilización de escamas ya reducidas de rGO no parece apropiada para estos fines.

El análisis XPS permitió ver cómo la adición de una mayor cantidad de urea genera una mayor cantidad de átomos de N en la estructura del rGO, aunque la diferencia entre los sistemas GR_N2 y GR_N3 es baja. Además, se pudo ver cómo la temperatura de tratamiento térmico posterior modifica la forma mediante la cual los átomos de nitrógeno se introducen en la estructura del grafeno, siendo mayoritario a bajas temperaturas un dopaje de tipo pirrónico y piridínico, y a mayores temperaturas dopaje grafitico y piridínico oxidado.

El análisis EDS confirmó el dopaje por N en la muestra GR_N:CVD500, indicando que a 300 °C no se dan las condiciones apropiadas para que se dé dopaje con N por este método. Gracias a esta técnica también se pudo corroborar el dopaje con iones metálicos del rGO durante la síntesis hidrotérmica de GO en presencia de cloruros metálicos.

Los aerogel de MXenos y nanocelulosa mostraron, mediante microscopía electrónica de barrido, una estructura altamente porosa y bien organizada, siempre y cuando los MXenos se empleen haciendo uso del sobrenadante de su síntesis. Además, los TGAs y DSCs indican una mejor resistencia a oxidación de los MXenos cuando se encuentran dentro de estos sistemas híbridos.

Los filmes MX_Q/CNF no presentan porosidad, se organizan en laminas apiladas compactas y presentan un comportamiento térmico dominado por las características del quitosano. La resistencia a oxidación de los MXenos parece ser también mayor dentro de estos filmes.

4.7. Bibliografía

- [1] Image Processing and Analysis in Java, *ImageJ*, National Institutes of Health, **2019**.
- [2] L. Torrisi, M. Cutroneo, A. Torrisi, L. Silipigni, *Phys. Status Solidi A* **2022**, 128, 7.
- [3] K. Krishnamoorthy, M. Veerapandian, K. Yun, S. Kim, *Carbon (New York)* **2013**, 53, 38-49.
- [4] P. Liu, Y. Zhang, J. Yan et al, *Chem. Eng. J.* **2019**, 368, 285-298.
- [5] B. Lee, K. Li, H. S. Yoon et al, *Sci. Rep.* **2016**, 6(1), 28056.
- [6] P. D. N. Ngidi, M. A. Ollengo, V. O. Nyamori, *Materials* **2019**, 12(20), 3376.
- [7] Z. Guo, Z. Ye, M. Yin et al, *Materials* **2023**, 16(3), 1120.
- [8] L. Fan, J. Xu, Y. Hong, *RSC Advances* **2022**, 12(11), 6772-6782.
- [9] R. Rozada, J. I. Paredes, M. J. López et al, *Nanoscale* **2015**, 7(6), 2374-239.
- [10] Y. Hwangbo, C. Lee, A. E. Mag-Isa et al, *Carbon (New York)* **2014**, 77, 454-461.
- [11] V. Kumar, A. Kumar, D. Lee, S. Park, *Materials* **2021**, 14(16), 4590.
- [12] F. T. Johra, J. Lee, W. Jung, *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, 20(5), 2883-2887.
- [13] I. K. Moon, S. Yoon, K. Chun, J. Oh, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25(45), 6976-6984.
- [14] J. Zhou, Y. Chen, H. Li et al, *J. Mater. Sci.* **2018**, 53(6), 4067-4077.
- [15] C. Li, Y. Li, Q. Zhao et al, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12(27), 30686.
- [16] F. H. B. Baldovino, A. T. Quitain, N. P. Dugos et al, *RSC Adv.* **2017**, 7(7), 3852.
- [17] F. Chen, L. Guo, X. Zhang et al, *Nanoscale* **2017**, 9(1), 326-333.
- [18] Z. Mou, X. Chen, Y. Du et al, *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 258(5), 1704-1710.
- [19] A. Sengupta, B. Rao, V. Bhaskara et al, *Nanoscale* **2020**, 12(15), 8466-8476.
- [20] F. Farivar, P. L. Yap, R. U. Karunagaran, D. Losic, *J. Carbon Res.* **2021**, 7, 41.
- [21] P. Ren, D. Yan, X. Ji, T. Chen, Z. Li, *Nanotechnology* **2011**, 22(5), 055705.
- [22] X. Li, X. Yu, J. Liu et al, *Chin. J. Chem. Phys.* **2012**, 25(3), 325-329.
- [23] K. Tadyszak, L. Majchrzycki, L. Szyller, B. Scheibe, *J. Mater. Sci.* **2018**, 53(23), 16086-16098.
- [24] S. Shukla, A. Jadaun, V. Arora et al, *Toxicol. Rep.* **2015**, 2, 27-39.
- [25] Y. V. Konyukhov, V. M. Nguyen, D. I. Ryzhonkov, *Inorg. Mater. Appl. Res.* **2019**, 10(3), 706-712.

- [26] Z. Zeng, C. Wang, G. Siqueira et al, *Adv. Sci.* **2020**, 7(15), 2000979.
- [27] K. J. De France, T. Hoare, E. D. Cranston, *Chem. Mater.* **2017**, 29(11), 4609-4631.
- [28] G. Tontini, M. Greaves, S. Ghosh, V. Bayram, S. Barg, *J. Phys. Mater.* **2020**, 3(2), 22001.
- [29] W. Xu, S. Li, W. Zhang, B. Ouyang, W. Yu, Y. Zhou, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13(41), 49242.
- [30] J. Wu, Y. Feng, Y. Xia et al, *J. Alloys. Compd.* **2022**, 891, 161942.
- [31] M. Ma, X. Liao, Q. Chu et al, *Compos. Sci. Technol.* **2022**, 226, 109540.
- [32] X. Zhao, A. Vashisth, E. Prehn et al, *Matter.* **2019**, 1(2), 513-526.
- [33] R. Bhaskar, J. Li, L. Xu, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **1994**, 55(7), 605-609.
- [34] S. Seyedin, J. Zhang, K. A. S. Usman et Al, *Global Challenges* **2019**, 3(10), 1900037.
- [35] Y. Xu, L. Yuan, J. Cai, J. Lv, D. Zhang, *Acta. Metall. Sin.* **2013**, 26(4), 366-372.
- [36] W. Cao, F. Chen, Y. Zhu et al, *ACS Nano.* **2018**, 12(5), 4583.
- [37] S. Huang, L. Zhou, M. Li, Q. Wu, D. Zhou, *Materials* **2017**, 10(1), 80.
- [38] Y. Dong, Y. Ruan, H. Wang, Y. Zhao, D. Bi, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 93(4), 1553-1558.
- [39] T. U. Rashid, M. M. Rahman, S. Kabir, et Al, *Polym. Int.* **2012**, 61(8), 1302-1308.

CAPÍTULO 5: CARACTERIZACIÓN ELECTROMAGNÉTICA

Capítulo 5. Caracterización electromagnética

La aplicación principal para todos los sistemas fabricados es el de materiales apantallantes electromagnéticos. Por ese motivo, las propiedades electromagnéticas de cada uno de ellos, son tratadas individualmente en los diferentes apartados de este capítulo (aerogeles GR_N, GR_N:CVD GR_M y MX_CNF, y film MX_Q/CNF). La denominación de cada una de estos sistemas se define en la **Tabla S1**. En todos los casos, a excepción del film, el espesor de las muestras analizadas es de 5 mm, a no ser que se indique lo contrario.

5.1. Aerogeles GR_N

5.1.1. Conductividad DC y permitividad dieléctrica

La **Figura 70** muestra los valores de conductividad eléctrica en corriente continua obtenidos para todos los aerogeles de rGO dopados con N usando urea. Se puede observar cómo en las muestras sin tratamiento térmico la introducción de urea, previa a la síntesis hidrotérmica, disminuye la conductividad. Posiblemente este efecto se deba a la introducción de grupos con nitrógeno no integrados en la estructura hexagonal del grafeno. El tratamiento térmico a 500 °C provoca un aumento de la conductividad eléctrica en todas las muestras, sin embargo, en ninguno de los casos alcanza los valores de la muestra de GR_N0:500.

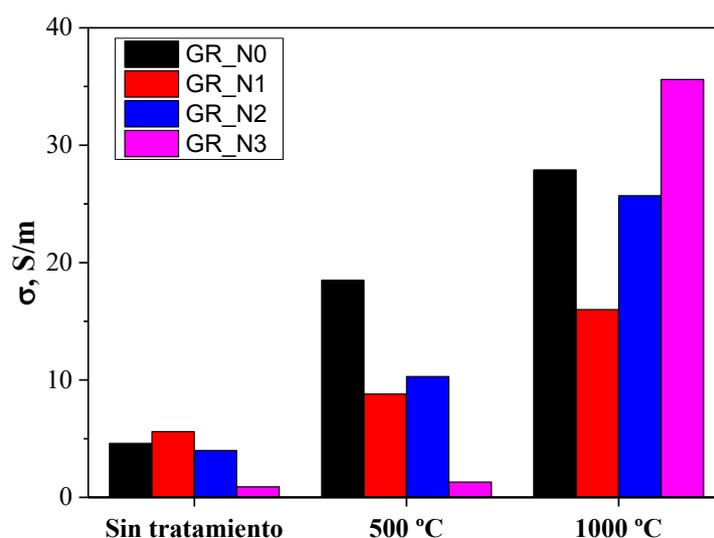


Figura 70. Conductividad eléctrica en corriente continua de todas las muestras con y sin tratamiento térmico posterior.

Aparentemente, como se pudo ver gracias al análisis XPS, el tratamiento a 500 °C elimina los grupos piridínico y pirrol, pero no produce la reorganización electrónica necesaria para producir un aumento de la conductividad. El tratamiento térmico a 1000 °C sí produce un aumento considerable de la conductividad, este efecto puede deberse al aumento de nitrógeno cuaternario y nitrógeno oxidado, tendencia que se puede observar en la **Figura 71** (véase **Figura 8** para mejor comprensión de los tipos de dopaje por N). Estos átomos constituyen un dopaje sustitutivo en la estructura de óxido de grafeno reducido. Un aumento de la relación Q:P expresada en la **Ecuación 29** conduce a un aumento considerable de la conductividad eléctrica.

$$Q:P = \frac{\text{at\% N cuaternario} + \text{at\% N oxidado}}{\text{at\% N piridínico} + \text{at\% N pirrólico}} \quad (29)$$

Esta ecuación no representa una propiedad química que haya sido previamente reportada en otros materiales dopados con N. Se ha ideado para simplificar y disponer de un parámetro que represente el balance entre el N cuaternario y N oxidado con respecto a la presencia de N piridínico y pirrólico. Esta relación será menor que 1 si el N piridínico y pirrólico son más predominantes y mayor que 1 en la situación contraria. La **Figura 71** se muestra que mientras que los N pirrólicos y piridínicos tienen un impacto negativo sobre la conductividad, el N cuaternario y oxidado tienen un impacto positivo sobre ella.

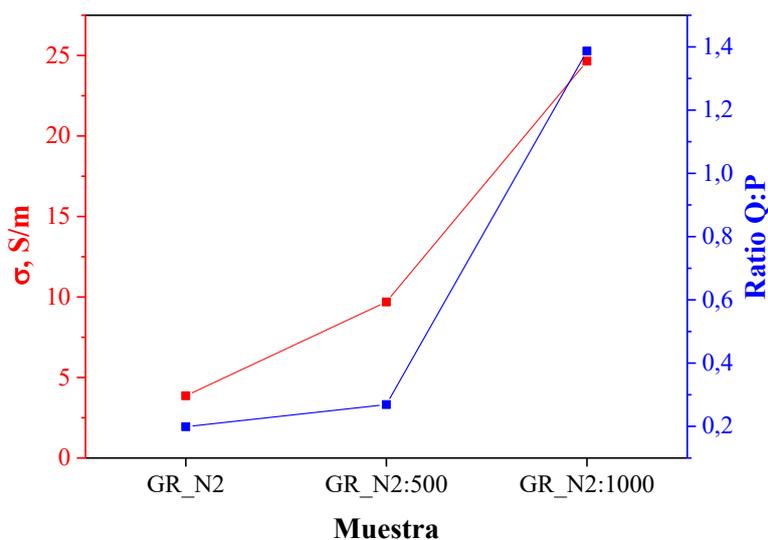


Figura 71. Relación entre el tratamiento térmico con el parámetro Q:P (azul) y con la conductividad eléctrica del material (rojo).

La **Figura 72** muestra cómo las contribuciones real e imaginaria de la permitividad disminuyen al introducir N en la estructura del rGO y cómo ambas aumentan al aplicar sucesivos tratamientos térmicos a los aerogeles. El momento dipolar y la conductividad eléctrica de los sistemas están estrechamente relacionados, por lo que es lógico que ambas contribuciones de la permitividad aumenten al aumentar el grado de reducción de GO a rGO, que se consigue a mayores temperaturas de tratamiento térmico. [1] La polarización dipolar disminuye al aumentar el contenido de N si no se aplica ningún tratamiento térmico tras la síntesis hidrotérmal. Esto se debe a que a bajas temperaturas los átomos de N presentan un mecanismo de dopaje principalmente pirrólico. Los átomos de N pirrólico reducen el momento dipolar eléctrico global del material. De este modo, la conductividad decrece, aunque al mismo tiempo se incrementa la absorción de radiación. [2] Al aplicar tratamientos térmicos tras la síntesis hidrotérmal, la configuración de enlace del N cambia a nitrógeno grafitico y piridínico principalmente. Así se aumenta la polarización dipolar global del material y su conductividad, lo que incrementa los valores de permitividad real e imaginaria.

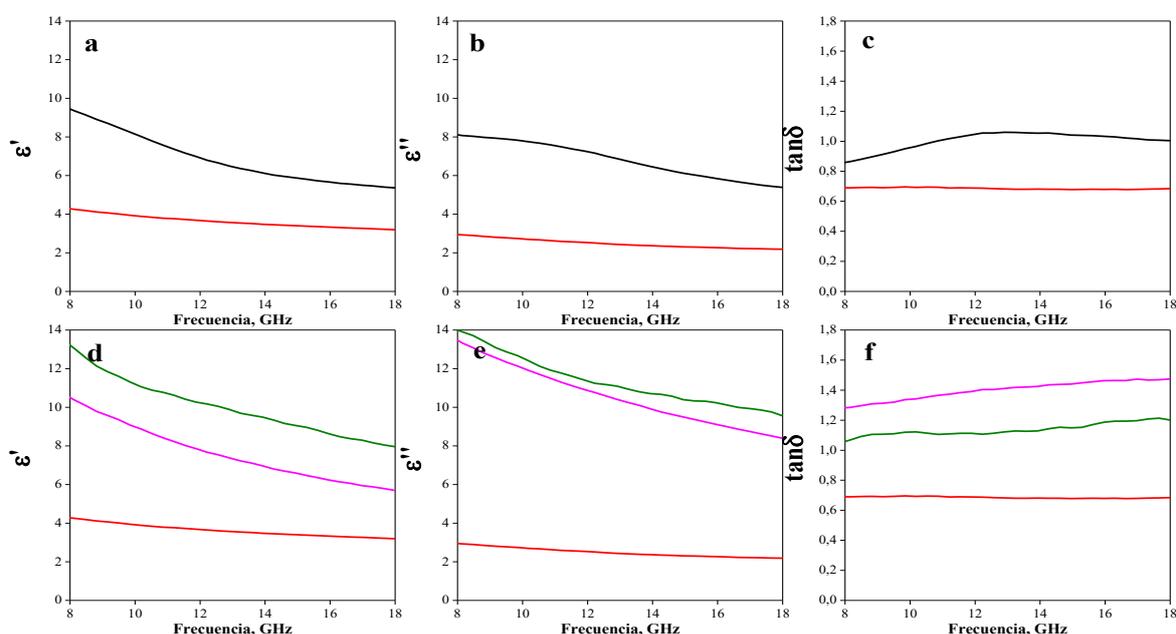


Figura 72. Contribuciones real (a y d) e imaginaria (b y e) de la permitividad compleja y tangente de pérdidas (c y f) de GR_N0 (negro), GR_N2 (rojo), GR_N2:500 (magenta) y GR_N2:1000 (verde oliva).

5.1.2. Apantallamiento electromagnético

Un material apantallante requiere una evaluación inicial de los coeficientes de reflexión y absorción. Estos parámetros determinan la relación entre la potencia reflejada,

absorbida o transmitida con respecto a la potencia de la radiación incidente. Dichos coeficientes dependen en gran medida de la conductividad de la muestra. Para materiales con alta conductividad, tanto el mecanismo de reflexión como el de absorción serán significativos, pero, si el coeficiente de reflexión es alto, la fracción de la onda incidente que puede entrar dentro del material será pequeña y, por tanto, el coeficiente de absorción será pequeño. [3] Un factor que está íntimamente relacionado en la explicación del comportamiento electromagnético es la porosidad. Como se desarrolló en el capítulo 1.4.1. sección ii. la porosidad en los sistemas conductores adapta la diferencia de impedancias entre el medio y el material. Si se aumenta la porosidad, el material se vuelve menos reflectante, y una mayor proporción de la onda electromagnética puede entrar en el material para ser absorbida. La **Figura 73** muestra la relación R/A de las muestras estudiadas. Dicha relación representa el cociente del valor medio del coeficiente de reflexión entre el valor medio del coeficiente de absorción en el rango de frecuencias entre los 8 y los 18 GHz. Mediante el estudio de estos valores se puede evaluar la importancia que tiene la reflexión sobre el apantallamiento total del material. Si la relación es cercana o mayor a 1, el material se considerará reflectante y por tanto, la mayoría de la radiación que lo alcanza no penetra hacia su interior. Los valores de SE_A son calculados en función de la radiación que penetra en el material y no es transmitida. Si el cociente R/A es alto, se estará ignorando buena parte de la radiación que fue previamente reflejada y por tanto, materiales con una R/A cercana o mayor a 1, no presentan valores de SE_A fiables. Los valores de la **Figura 73** indican cómo hay un aumento de esta relación con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico. El aumento del tratamiento térmico provoca una grafitización de las paredes de los poros que conlleva un aumento de la conductividad. El aumento de la conductividad aumenta la diferencia de impedancias entre el medio y la muestra, lo que conduce a un aumento de la reflexión. Como se ha mencionado anteriormente, un aumento de la reflexión significa que una menor proporción de la radiación electromagnética puede entrar en el material y, por lo tanto, la absorción disminuye.

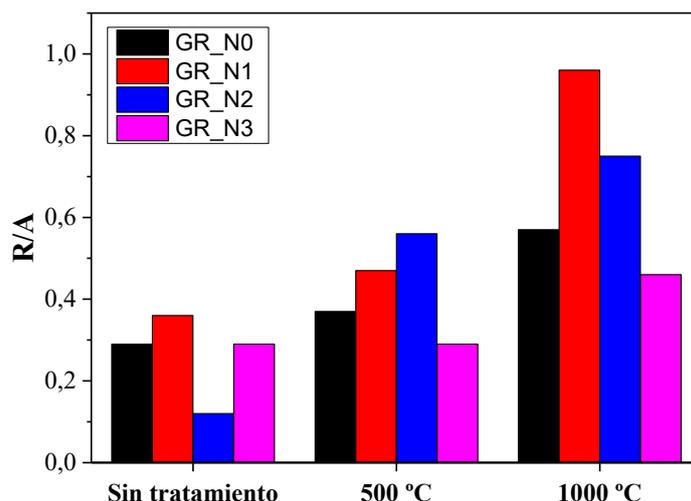


Figura 73. Relación reflexión/absorción para todas las muestras rGO-urea

La **Figura 74** muestra coeficientes de reflexión, absorción y transmisión para todas las muestras en función de la frecuencia. En todas ellas, el coeficiente de reflexión es siempre inferior al coeficiente de absorción, por lo que se puede afirmar que el mecanismo más importante es la absorción de radiación. La **Figura 74** muestra cómo la inclusión de N mejora el comportamiento absorbente de las muestras GR, aumentando la potencia absorbida, pero produciendo también un ligero aumento de la potencia transmitida. Este efecto no deseado puede corregirse aplicando un tratamiento térmico, como se observa en los resultados de las muestras GR_N2. Se puede observar que, en general, el dopaje con N, para todas las cantidades de urea estudiadas, mejora el comportamiento absorbente del material.

Se detecta un comportamiento especialmente bueno de las muestras dopadas con nitrógeno y tratadas térmicamente a 1000 °C (GR_N1:1000, GR_N2:1000, GR_N3:1000). El tamaño de los poros que se mostraba en la **Tabla 11** muestra que no hay cambios considerables en ninguna de estas tres muestras. Las densidades aparentes tampoco muestran cambios notables. La conductividad de estas muestras aumenta, como se muestra en la **Figura 70**, a medida que aumenta el contenido de nitrógeno, por lo que cabría esperar un aumento de la relación R/A, pero se detecta justo lo contrario. Por tanto, se puede afirmar que la introducción de átomos de nitrógeno en la estructura del grafeno genera puntos de absorción que disminuyen la relación R/A y hacen que los materiales sean menos reflectantes y más absorbentes de la radiación. Con estos resultados, se podría encontrar un nuevo método para alterar los procesos de reflexión y absorción de la radiación electromagnética. La reflexión-absorción de la radiación electromagnética

dependerá de la conductividad de la muestra, del tamaño de los poros y de la presencia de impurezas atómicas incorporadas a la red hexagonal del grafeno.

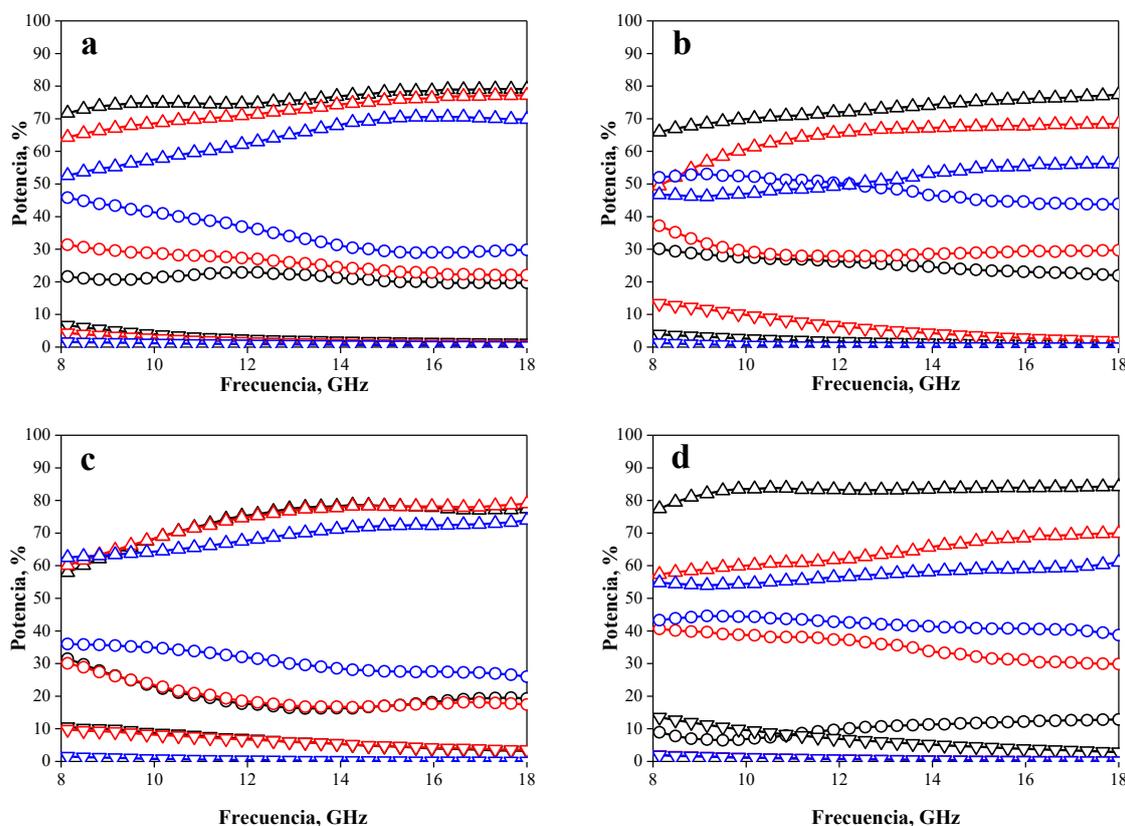


Figura 74. Coeficientes de potencia reflejada R (O), absorbida A (Δ) y transmitida T (∇), muestras no tratadas térmicamente (negro) y tratadas térmicamente: T=500 °C (rojo), T=1000 °C (azul) de GR_N0 (a), GR_N1 (b), GR_N2 (c) y GR_N3 (d).

La **Figura 75** muestra los valores de eficiencia electromagnética (concepto que se define en el capítulo 2 en la **Ecuación 21**) para las muestras con y sin dopaje de N y/o tratamientos térmicos. La eficiencia electromagnética por absorción SE_A es considerablemente superior a la contribución por reflexión SE_R para todas las muestras. Según la **Ecuación 21**, la SE_A viene determinada por la fracción de la onda electromagnética que penetra en el interior del material, por lo que se puede afirmar que el mecanismo preferente de desactivación es la absorción de la radiación en todas ellas.

El cociente R/A es especialmente bajo en los aerogeles dopados con N pero sin tratamiento térmico posterior a la síntesis hidrotermal. Entre ellos, destacan las muestras GR_N2 y GR_N3, ya que la relación es inferior a 0.3 en ambos casos. En estos aerogeles se reduce al máximo el mecanismo de reflexión de modo que una mayor fracción de la radiación pueda ser absorbida. Aunque la absorción es muy dominante frente al

mecanismo de absorción, tanto la SE_A como la SE_T son en estos casos excesivamente bajas. Por tanto, aunque la reflexión está muy controlada, la absorción no es lo suficientemente buena como para generar un apantallamiento EM realmente alto. Dichos valores de SE_T se encuentran para estos casos en todo el rango de frecuencias en torno a los 10 dB. Se observa que en general se puede conseguir un incremento significativo de la SE_T si se realiza un tratamiento térmico después de la síntesis, especialmente a 1000 °C. De este modo, la contribución de la reflexión crece moderadamente y la SE_T aumenta por encima de 17 dB durante todo el rango de frecuencias. En las muestras GR_N2 y GR_N3, que son las que menor R/A presentaban previamente al tratamiento, se alcanzan unos 30 dB cerca de los 18 GHz con una R/A inferior a 0.8 en los dos casos. En el caso del aerogel GR_N1, se pueden alcanzar valores de SE_T aún mayores, hasta 35 dB cerca de los 18 GHz, si el tratamiento se realiza a 1000 °C, pero la relación R/A alcanza casi 1, haciendo que el material sea casi más reflectante que absorbente.

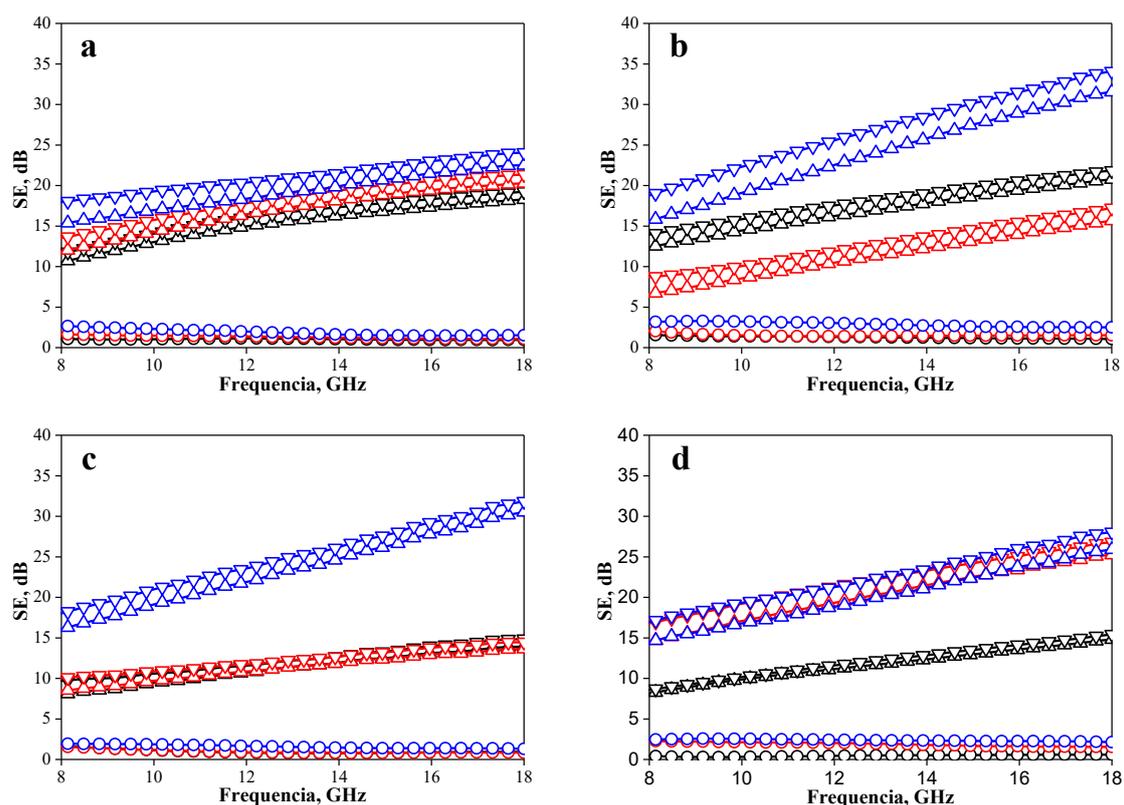


Figura 75. Eficiencia electromagnética para GR-N0 (a), GR-N1 (b), GR-N2 (c), GR-N3 (d); SE_R (-O-), SE_A (-Δ-), SE_T (-∇-) y sin tratamiento térmico (negro), T=500 °C (rojo), T=1000 °C (azul).

Este fenómeno, en el que las muestras con urea y tratamiento térmico a 1000 °C presentan la mejor SE_T , podría deberse a su correcto balance de porosidad y conductividad con el

cambio composicional debido a la reducción de grupos funcionales y mejor grafitización de la red sp^2 .

La **Figura 76** muestra que mientras que un aumento de la conductividad eléctrica siempre significa un aumento de la SE_R media, no siempre tiene un efecto positivo sobre el valor SE_A medio, especialmente a las temperaturas más altas. Esto se debe, probablemente, al aumento de la relación Q:P mostrado en la **Figura 71**, como consecuencia de una disminución del N pirrólico y piridínico. Los valores medios de SE_A están calculados en el rango de frecuencias estudiado (8-18 GHz). Por ello, estos promedios pueden no ser un parámetro en el que confiar siempre, ya que los valores SE a lo largo del rango de frecuencias no constituyen una línea plana, sino más bien una recta de pendiente positiva con diferentes valores SE dependiendo del valor de frecuencia concreto.

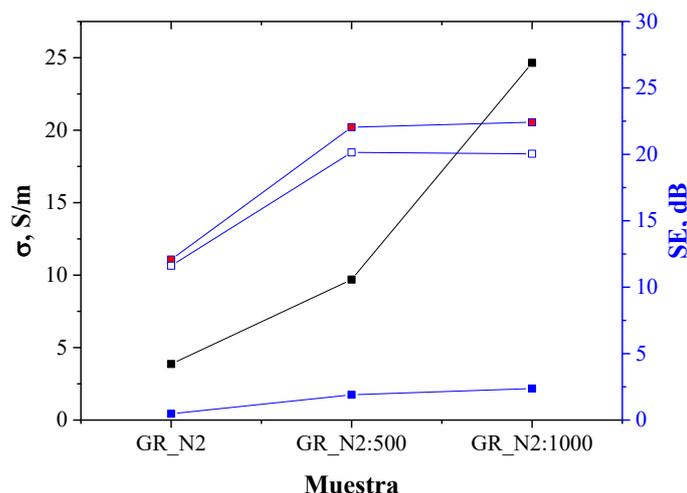


Figura 76. SE_T media (cuadrados rojos), SE_A medio (cuadrados blancos), SE_R medio (cuadrados azules) y conductividad eléctrica del material (cuadrados negros).

Como parámetro adicional que contribuye a una mayor eficiencia apantallante del aerogel, se encuentra su espesor. Como se observa en la **Figura 77**, en la que se toman tres de las muestras como ejemplo, cuanto mayor espesor tiene el aerogel, mayor su eficiencia.

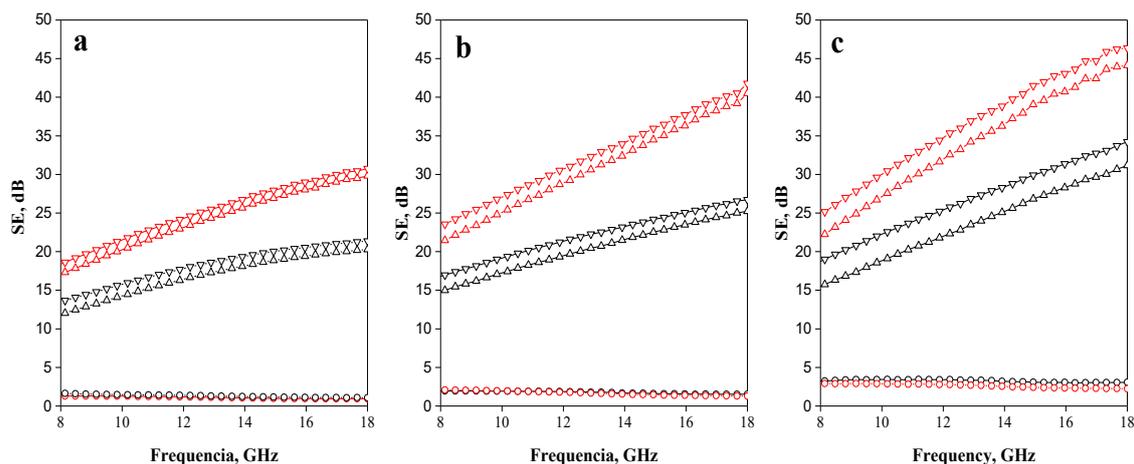


Figura 77. Contribución a la eficiencia de apantallamiento de la reflexión SE_R (O), la absorción SE_A (Δ) y la eficiencia total SE_T (∇) para muestras de 5 mm de espesor (negro) y 8 mm de espesor (rojo) de GR_N0:500 (a), GR_N2:500 (b) y GR_N1:1000 (c).

5.2. Aerogeles GR_N:CVD

5.2.1. Conductividad DC y permitividad dieléctrica

En la **Tabla 22** se presentan los valores de conductividad eléctrica DC de los aerogeles de rGO sometidos a tratamiento CVD con gas de NH_3 . En ambos casos se observan valores muy bajos lo que, como mostraba la caracterización previa, indica una construcción del aerogel defectuosa sin apenas conectividad entre las diferentes partículas que lo componen. Esto es obvio teniendo en cuenta que la conductividad individual de las láminas de rGO o incluso de GO, es mucho mayor que la medida. [4]

Tabla 22. Conductividad eléctrica DC de los aerogeles GR_CVD.

Muestra	Conductividad, 10^3 S/m
GR_CVD300	0.009
GR_CVD500	0.0003

Las contribuciones real e imaginaria de estos aerogeles se muestran en la **Figura 78**. Se observa que la contribución real, que está relacionada tanto con la conductividad del material como con la capacidad de almacenar radiación, es mayor para la muestra tratada a 500 °C. Esto se explicaría mediante la mayor presencia de átomos de N en este aerogel

que, aunque no aumentan la conductividad del material debido a que probablemente se encuentran como N piridínico o pirrólico, pueden generar el almacenamiento de energía en los defectos de red generados. [5], [6] Por su parte, la contribución imaginaria de la permitividad compleja, presenta valores muy bajos y similares para ambas muestras, ya que está más relacionada con la conductividad del material. La tangente de pérdidas muestra valores muy bajos para ambos aerogel prediciendo un pobre poder apantallante.

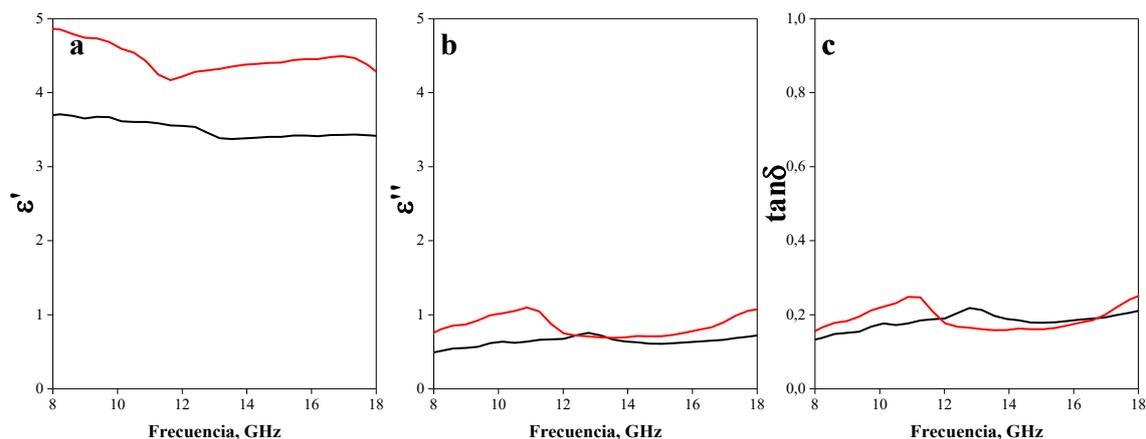


Figura 78. Permitividad real (a), permitividad imaginaria (b) y $\tan \delta$ (c) de GR_CVD:300 (negro) y GR_CVD:500 (rojo).

5.2.2. Apantallamiento electromagnético

En la **Figura 79** se puede observar cómo para ambos casos, en el rango de frecuencias de estudio, la mayoría de la radiación incidente se transmite a través del material y no se apantalla. A partir de 14 GHz parece haber una tendencia a mejorar la capacidad apantallante del material, especialmente en el caso del aerogel GR_CVD:500, que empezará a absorber hasta un 60 % de la radiación a los 18 GHz. La reflexión, al igual que la transmisión, se ve reducida a mayores frecuencias.

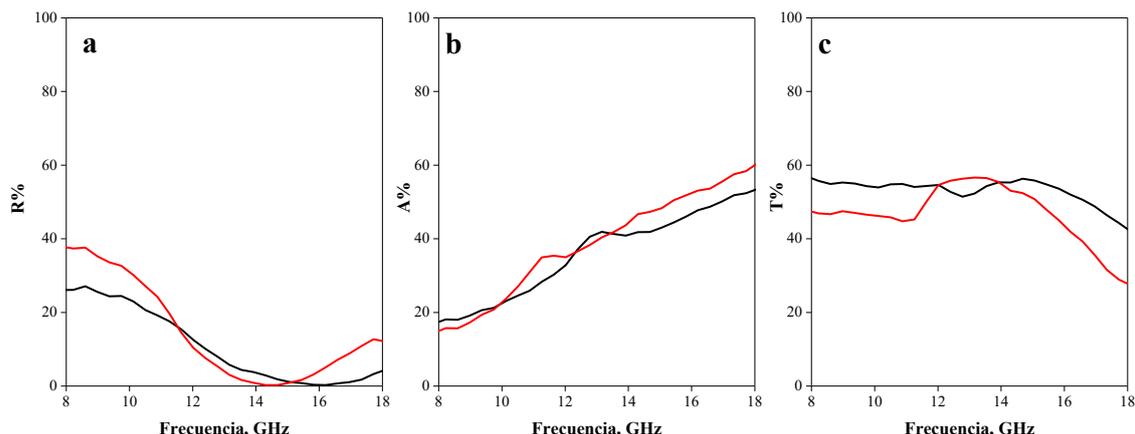


Figura 79. Coeficientes de potencia: reflexión (a), absorción (b), transmisión (c) de GR_CVD:300 (negro) y GR_CVD:500 (rojo).

Como se recoge en la **Tabla 23**, la absorción es el mecanismo preferente de apantallamiento a lo largo de este rango de frecuencias, aunque como se observa en la **Figura 80**, la eficiencia apantallante del material es baja.

Tabla 23. Ratio R/A para las muestras GR_CVD.

Muestra	R/A
GR_CVD300	0.16
GR_CVD500	0.20

Como se ve en la **Figura 80**, los valores de eficiencia apantallante de estos sistemas son muy reducidos comparados con los de los aerogel obtenidos mediante síntesis hidrotérmica y dopaje con urea. De cualquier modo, el CVD a 500 °C parece ofrecer mejores resultados, probablemente a causa de la mayor cantidad de N introducida, para alcanzar valores máximos de SE_T de 5.8 dB a 18 GHz con un comportamiento primordialmente absorbente.

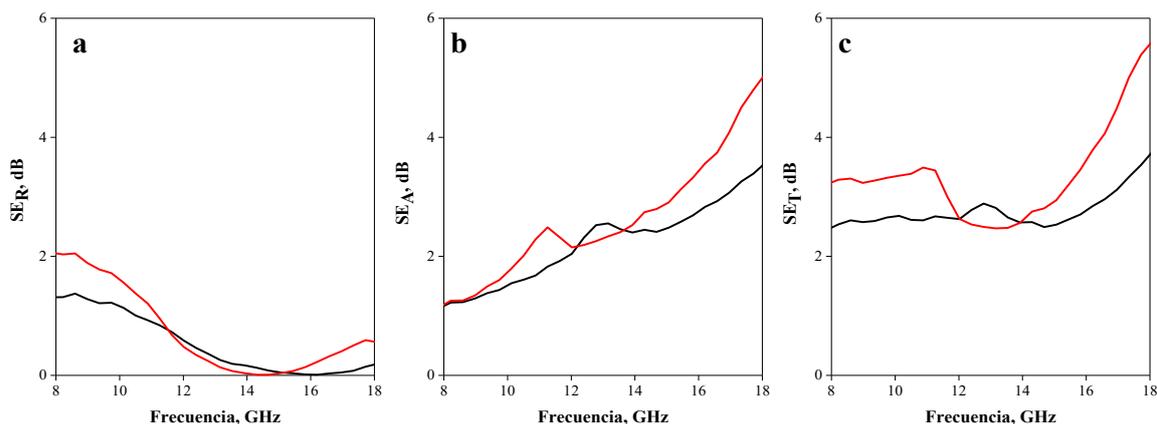


Figura 80. Eficiencia apantallante SE por reflexión (a), absorción (b) y total (c) para GR_CVD:300 (negro) y GR_CVD:500 (rojo).

5.3. Aerogeles GR_M

5.3.1. Caracterización eléctrica: conductividad DC y permitividad dieléctrica

En la **Tabla 24** se muestran los valores de conductividad de los tres aerogeles de rGO dopado con metales de transición. Se puede observar cómo los aerogeles presentan conductividades del mismo orden de magnitud que la muestra GR_N0. En los aerogeles GR_Cu y GR_FeII se obtienen valores de conductividad de más del doble del de la muestra sin dopar y significativamente mayores que en el estudio de referencia, donde eran del entorno de los 2 S/m. [7] En el caso del dopaje con cobre, se puede decir que se ha conseguido que no se formen aglomeraciones ni óxidos de cobre, ya que se sabe que ambos fenómenos pueden reducir la conductividad final del aerogel. [8] La explicación de la mayor conductividad de las muestras dopadas sería la creación de fuertes dipolos interfaciales entre el metal y el grafeno que facilitarían la transferencia de carga. [9] La presencia de magnetita en las muestras dopadas con hierro, también puede tener un efecto positivo sobre la conductividad eléctrica ya que se ha reportado que puede mejorar la interconexión entre las láminas de grafeno. [10]

Tabla 24. Conductividad de las muestras de rGO dopado con metales de transición.

Muestra	Conductividad, S/m
GR_Cu	10.40
GR_FeII	8.25
GR_FeIII	4.14

La **Figura 81** muestra las contribuciones real e imaginaria de la permitividad y la tangente de pérdidas. Las muestras dopadas con Cu II y Fe II presentan valores similares de ambas contribuciones respecto a la muestra sin dopar GR_N0. Estos resultados son consistentes debido a la conocida relación entre ambos parámetros con el momento dipolar y la conductividad eléctrica, que es superior en ambos casos a la de la muestra dopada con Fe III. Teniendo en cuenta lo observado en la **Figura 81c**, donde se muestra el parámetro de tangente de pérdidas, sería previsible que la muestra GR_Cu presente mejores valores globales de apantallamiento. [11]

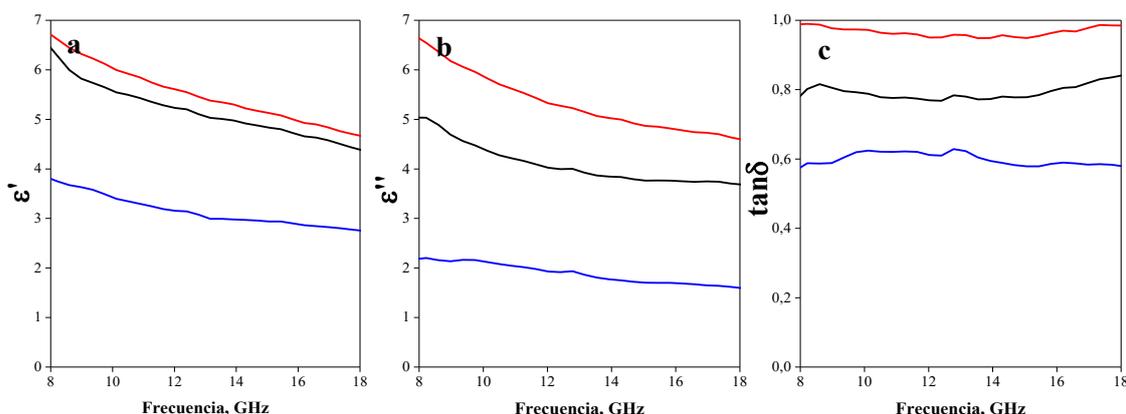


Figura 81. Permitividad real (a), permitividad imaginaria (b) y $\tan\delta$ (c) de GR_Cu (negro), GR_FeII (rojo) y GR_FeIII (azul).

5.3.2. Apantallamiento electromagnético

La **Figura 82** muestra cómo en todos los casos el mecanismo de absorción es prioritario frente al de reflexión. Por otro lado, el coeficiente de transmisión es excesivamente alto en la muestra GR_FeIII, probablemente debido al colapso de parte de las paredes de poro que se intuye en la **Figura 59**. Las muestras dopadas con Cu II y Fe II presentan los mayores valores tanto de reflexión como de absorción, siendo especialmente reseñable el caso de la muestra GR_Cu que llega a valores de absorción de en torno al 85 % con valores R/A muy reducidos de menos de 0.3 (como se muestra en la **Tabla 25**).

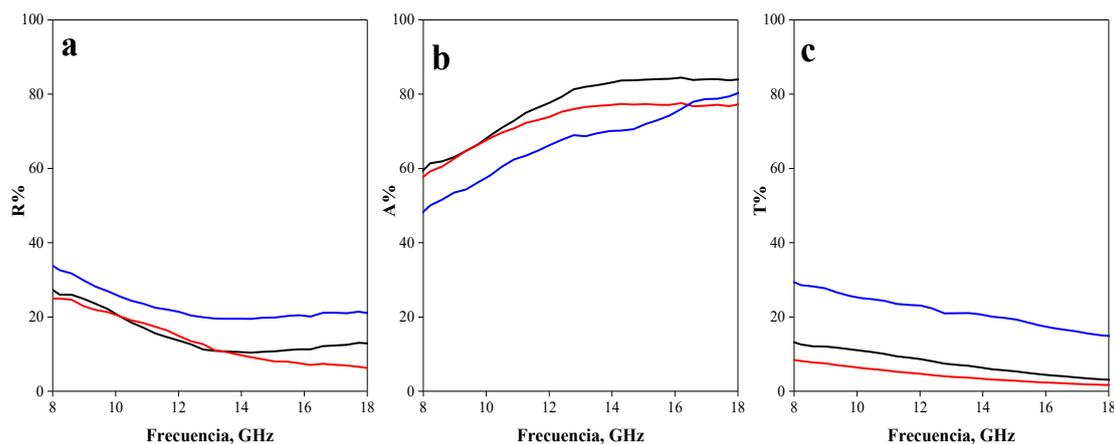


Figura 82. Coeficientes de potencia: reflexión (a), absorción (b), transmisión (c).
GR_Cu (negro), GR_FeII (rojo) y GR_FeIII (azul).

Tabla 25. Relación R/A para las tres muestras de rGO dopado con iones metálicos.

Muestra	R/A
GR_Cu	0.28
GR_FeII	0.24
GR_FeIII	0.19

La **Figura 83** muestra cómo en la muestra dopada con Fe II se alcanzan valores de SE_T de hasta 18 dB, mientras que en la muestra dopada con Cu II se llega a cerca de 16 dB. Por lo tanto, se puede decir que en esos dos casos se obtiene un material apantallante con carácter puramente absorbente. El aerogel GR_FeII alcanza valores similares de apantallamiento a los de la muestra GR_N0 sin tratamiento térmico.

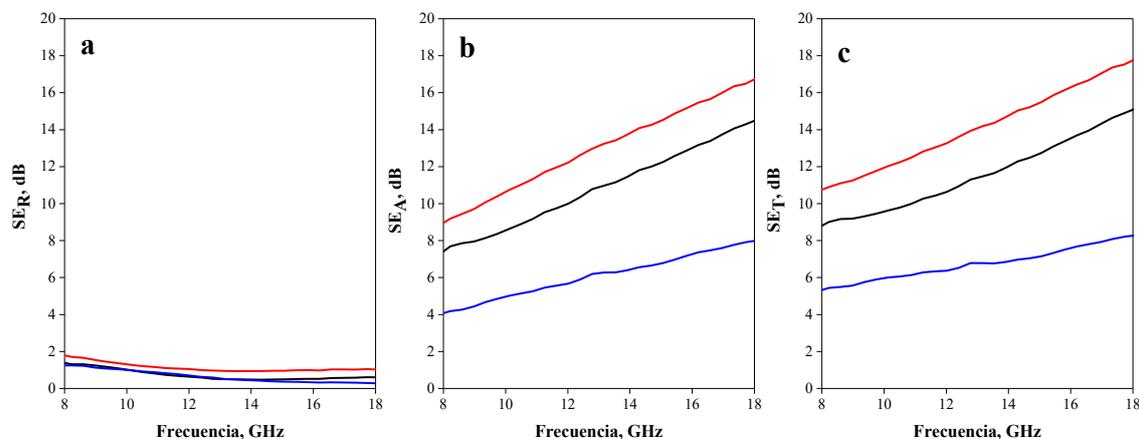


Figura 83. Eficiencia apantallante SE por reflexión (a), absorción (b) y total (c) para GR_Cu (negro), GR_FeII (rojo) y GR_FeIII (azul).

5.4. Aerogeles MX_CNF

5.4.1. Caracterización eléctrica: conductividad DC y permitividad dieléctrica

La **Tabla 26** muestra los valores de conductividad eléctrica en corriente continua de las muestras de nanocelulosa y sobrenadante de la síntesis de MXenos. Las muestras son conductoras, pero menos que los MXenos puros ya que el CNF es un material no conductor. Se puede observar cómo la conductividad eléctrica se reduce a medida que disminuye la cantidad de MXenos en la estructura del aerogel. El CNF reduce el momento dipolar total del aerogel dificultando la organización y contacto eléctrico entre las nanoláminas de los MXenos. Este efecto ha sido previamente reportado en estudios que han tratado de establecer la influencia del CNF sobre la creación de portadores de carga en los MXenos. La diferencia de conductividades entre las nanoláminas de MXenos y las cadenas de CNF conduce a altas polarizaciones interfaciales. Este efecto combinado con los portadores de carga de los MXenos da lugar al comportamiento absorbente del material híbrido. Al mismo tiempo el alto contenido de CNF (comparado con el contenido de MXenos) puede disminuir la conductividad y hacer más difícil la creación de portadores de carga. [12], [13] En este caso, en comparación con el trabajo de Zeng et col., la conductividad eléctrica es ligeramente inferior para concentraciones similares de CNF. Por contraposición, en estos aerogeles la porosidad es isótropa por lo que no influye la dirección de medición en la conductividad. Como consecuencia, se da el efecto contrario al de los aerogeles con porosidad organizada unidireccionalmente, como el del estudio de referencia, donde la conductividad es mayor en la dirección de las paredes de los poros, pero drásticamente menor en otras direcciones. [12]

Tabla 26. Conductividad de las muestras CNF-MXenos.

Muestra	Conductividad, 10³ S/m
MX_CNF(0.75)	97.5
MX_CNF(0.65)	22.4
MX_CNF(0.6)	11.0
MX_CNF(0.5)	2.42
MX_CNF(0.35)	0.35

La **Figura 84** presenta las contribuciones real e imaginaria de la permitividad y la tangente de pérdidas. En términos generales, ambas contribuciones disminuyen al

aumentar el contenido de CNF. Estos resultados son consistentes debido a la conocida relación entre ambos parámetros, el momento dipolar y la conductividad eléctrica. En este caso, dichos parámetros son directamente proporcionales a la presencia de portadores de carga, que se organizarán y formarán un camino orientado a través de las nanoláminas de MXenos si la relación CNF:MXenos es baja. [2] Una disminución en el contenido de MXenos conduce a una reducción de la polarización dipolar global del sistema. Esta alteración del momento dipolar eléctrico global del material provoca una reducción de la conductividad eléctrica. [14] Curiosamente, la muestra MX_CNF(0.75) no sigue esta regla ya que su permitividad real es inferior a la de la muestra MX_CNF(0.65). En contraposición, posee un mejor comportamiento apantallante y mejor conductividad eléctrica. Este fenómeno podría explicarse por la relación entre la contribución real de la permitividad compleja y la capacidad del material para almacenar radiación. El almacenamiento de radiación tendrá lugar en la interfaz MXenos-CNF. A medida que aumenta el contenido de MXenos mejora la conexión entre estas partículas y se reduce el número de interfaces con el polímero. La contribución imaginaria de la permitividad está más estrecha y únicamente relacionada con la conductividad eléctrica. Por lo tanto, aumentará con un mayor contenido de MXenos. Esta explicación es coherente con los valores de la tangente de pérdidas ($\tan\delta=\epsilon''/\epsilon'$) presentados en la **Figura 84c**, ya que este parámetro está relacionado con mejores valores globales de apantallamiento. Como era previsible, la muestra MX_CNF(0.75) tiene el $\tan\delta$ más alto de todos los materiales fabricados. [11]

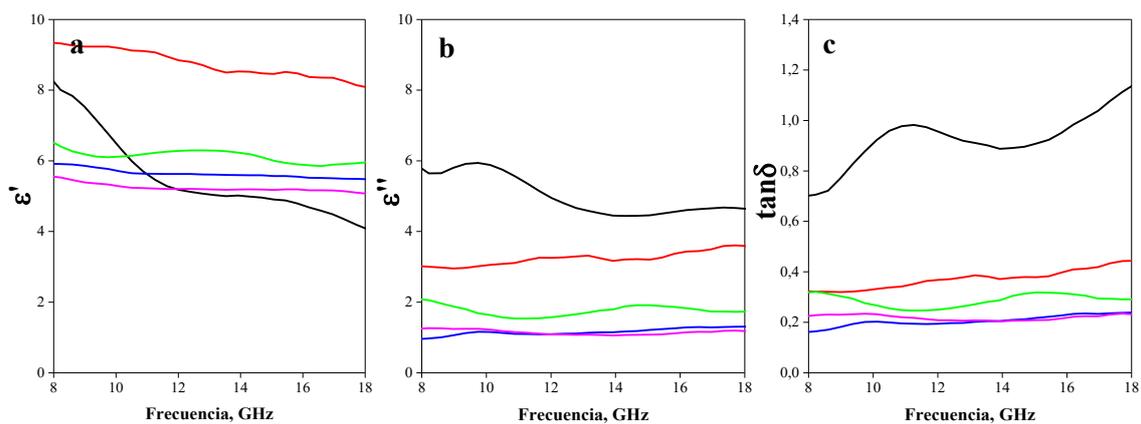


Figura 84. Permitividad real (a), permitividad imaginaria (b) y $\tan\delta$ (c) de MX_CNF(0.75) (negro), MX_CNF(0.65) (rojo), MX_CNF(0.6) (gris), MX_CNF(0.5) (azul) y MX_CNF(0.35) (magenta).

5.4.2. Apantallamiento electromagnético

La **Figura 85** muestra los coeficientes de reflexión (R), absorción (A) y transmisión (T) en función de la frecuencia. La conductividad eléctrica favorece tanto el proceso de absorción como el de reflexión. Una elevada porosidad limita el aumento de la reflexión que genera una mayor conductividad eléctrica. El incremento de la absorción se asocia al ligero aumento de la conductividad que se produce al aumentar la cantidad de MXenos (véase la **Tabla 26**). Como se puede observar, la absorción es el proceso más relevante en el apantallamiento electromagnético en todos los casos, confirmando que los materiales preparados son absorbentes de radiación electromagnética.

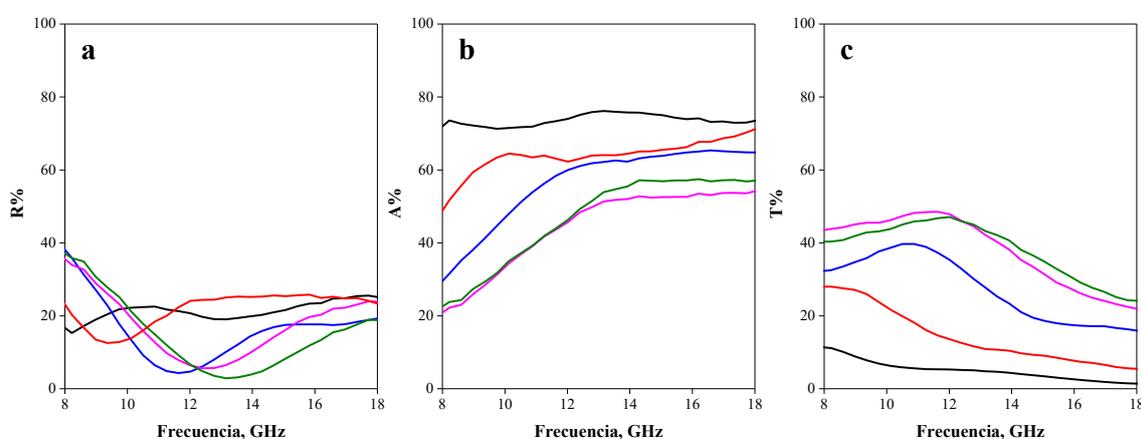


Figura 85. Coeficientes de potencia: reflexión, absorción, transmisión. MX_CNF(0.75) (negro), MX_CNF(0.65) (rojo), MX_CNF(0.6) (verde), MX_CNF(0.5) (azul) y MX_CNF(0.35) (magenta).

Como se mostraba en la **Tabla 26**, la conductividad eléctrica no es elevada en ninguna de las muestras. Por lo tanto, la diferencia de impedancias entre el medio y la muestra también será baja, lo que conduce a un comportamiento reflectivo reducido. También se pueden observar fluctuaciones y una bajada que alcanza un valor de reflexión mínimo en todas las muestras excepto en la muestra MX_CNF(0.75). Este efecto puede explicarse por la existencia de diferentes escalas de tamaños de poro a lo largo de la red porosa, con diferente comportamiento en función de la frecuencia de las ondas incidentes. [15] Los valores de eficiencia de apantallamiento (SE) se presentan en la **Figura 86**. Se pueden observar valores muy bajos de reflexión (SE_R) y una alta SE_A . La absorción aumenta con la conductividad, confirmando que el mecanismo preferente en todas las muestras es el de absorción.

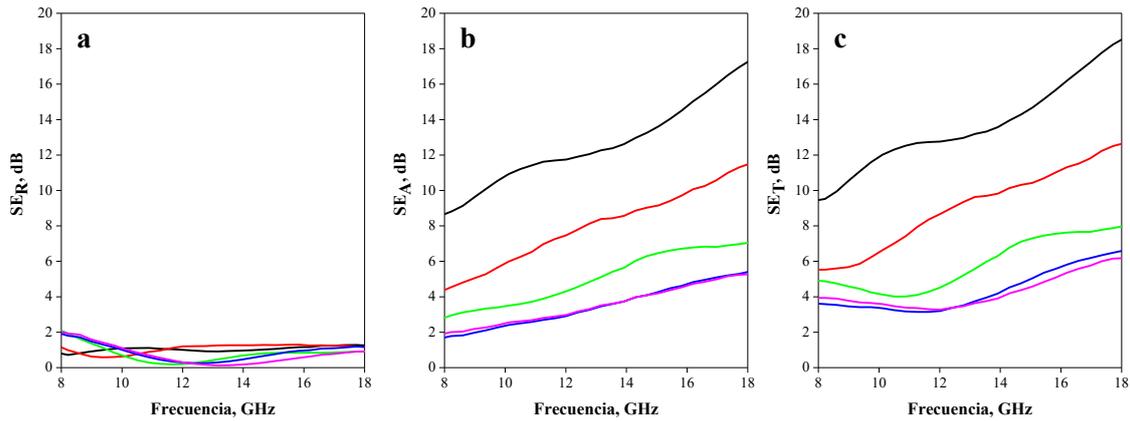


Figura 86. SE_R (a), SE_A (b) y SE_T (c) de MX_CNF(0.75) (negro), MX_CNF(0.65) (rojo), MX_CNF(0.6) (gris), MX_CNF(0.5) (azul) y MX_CNF(0.35) (magenta).

Para afirmar que un material es absorbente de radiación electromagnética, es necesario considerar los valores de potencia reflejada y absorbida comentados anteriormente. La **Tabla 27** demuestra que todos los sistemas son puramente absorbentes ya que su R/A es en todos los casos inferior a 1. Incluso para los valores más altos de SE_T y conductividad eléctrica, presentados por la muestra MX_CNF(0.75), esta relación es inferior a 0.3.

Tabla 27. Relación R/A para los aerogeles CNF/MXenos.

Muestra	R/A
MX_CNF(0.75)	0.29
MX_CNF(0.65)	0.38
MX_CNF(0.6)	0.33
MX_CNF(0.5)	0.37
MX_CNF(0.35)	0.27

Observando la **Figura 86**, se puede detectar que no hay apenas cambios en los valores de SE_R para las diferentes muestras. Las variaciones de la conductividad eléctrica al aumentar la cantidad de MXenos en la muestra, no parecen ser suficientes para tener un impacto significativo en la SE_R del material. Esto se debe principalmente a que la porosidad es elevada en todos los casos y, en consecuencia, se minimiza la diferencia de impedancias. Todas las muestras tienen un comportamiento reflectante reducido, gracias a su elevada porosidad, por lo que puede decirse que la mayor parte de la radiación entrará en el material y se disipará, previsiblemente mediante absorción. Por lo tanto, el sistema propuesto constituye un material absorbente de radiación EM. Los dos parámetros que

determinan la SE_A y, en consecuencia, la SE_T de estas muestras son la conductividad y el espesor de la muestra (como puede observarse en la **Figura 87**). Como se ha indicado en otros trabajos y se muestra en la **Figura 87**, el espesor de la muestra influye directamente en el rendimiento apantallante de los aerogeles. Como ejemplo visual, uno de los sistemas preparados se midió con dos espesores diferentes para confirmar esta tendencia. La influencia del espesor no es aquí tema principal de estudio y, por lo tanto, se utilizó un espesor fijo de 5 mm para el resto de las mediciones. De este modo, se descarta cualquier efecto de este parámetro sobre las mediciones de apantallamiento EM.

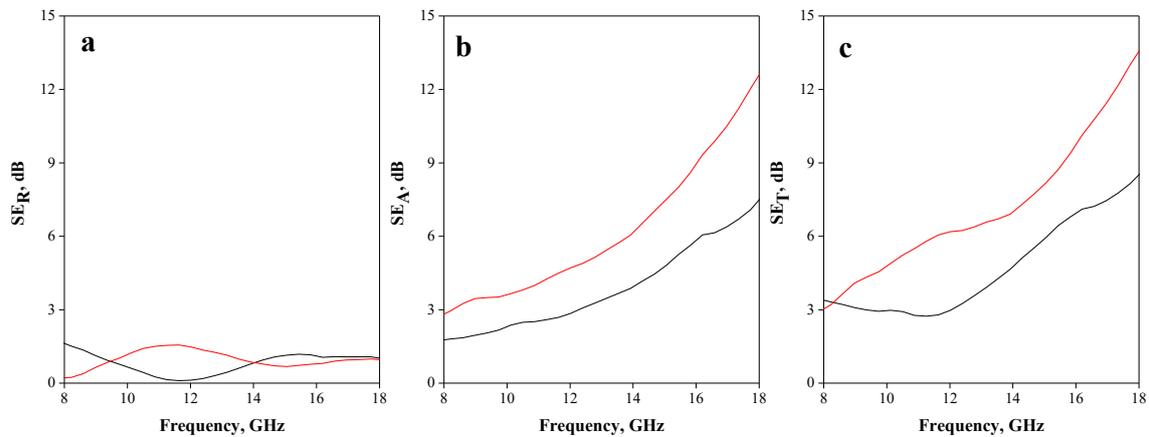


Figura 87. SE_R (a), SE_A (b) y SE_T (c) de aerogeles de polvo dispersado MX:CNF(0.75) de 5 mm de espesor (negro) y muestras de 8 mm de espesor (rojo).

En definitiva, para el mismo espesor (5 mm) y el mismo contenido de CNF (0.5 % en peso), la SE_T puede aumentarse mediante la adición de más MXenos. Los mecanismos de apantallamiento implicados en los materiales obtenidos serán la reflexión, que se reduce con el polímero, pero sigue presente debido al comportamiento conductor de los MXenos, y la absorción. La absorción puede cuantificarse en este caso como una contribución colectiva de la pérdida dieléctrica que tiene lugar en las interfaces relleno/matriz y las reflexiones secundarias que se producen en las múltiples paredes de poro.

La conductividad intrínseca de las nanopartículas y la interacción entre ellas es decisiva para las propiedades electromagnéticas del aerogel. [16] Por esta razón, es de especial interés la forma en que los MXenos se manipulan y se añaden al sistema. La dispersión del polvo seco de MXenos en agua y disolventes polares es un reto. Varios trabajos lo han abordado y para ello han empleado diferentes estrategias de modificación de la estructura de los MXenos. De lo contrario, es difícil dispersarlas, necesita una sonicación

prolongada que reduce el tamaño de las nanolaminas y, por tanto, produce una menor conductividad eléctrica y una mayor degradación. [17]-[19] Como se menciona en el capítulo 2, esta circunstancia se ha explorado utilizando diferentes vías de procesado y su efecto sobre el rendimiento del apantallamiento EM se muestra y explica en la **Figura 88**.

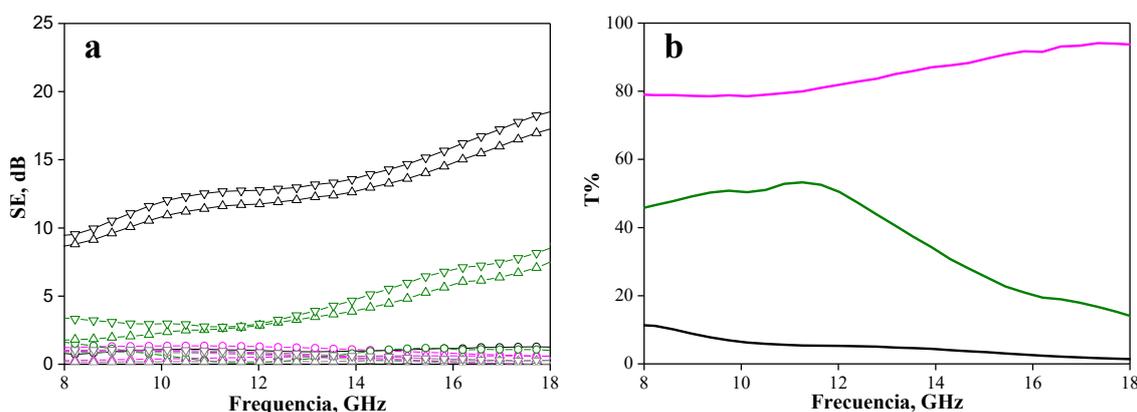


Figura 88. a) Eficiencia de apantallamiento EM: SE_R (-O-), SE_A (Δ), SE_T (- ∇ -) para MX_CNF(0.75) fabricado con sobrenadante nuevo (negro), polvo dispersado nuevo (verde), polvo dispersado viejo (gris) y sobrenadante viejo (magenta). b) Coeficiente de transmisión de MX_CNF(0.75) fabricado con sobrenadante nuevo (negro), polvo dispersado nuevo (verde) y sobrenadante viejo (magenta).

En la **Figura 88** se presentan la eficiencia apantallante y coeficiente de transmisión de tres muestras MX_CNF(0.75) en las que se emplearon tres estrategias diferentes de uso de los MXenos. La primera, que es la utilizada a lo largo del estudio, se basa en la utilización del sobrenadante obtenido tras el proceso de síntesis; la segunda, utilizando un sobrenadante antiguo conservado en el congelador; y una tercera, polvo de MXenos nuevo obtenido por liofilización y posterior dispersión con ultrasonidos. Con el segundo proceso se puede determinar la influencia de la oxidación incluso en condiciones de baja temperatura. El tercer proceso de dispersión proporciona información sobre la influencia de los ultrasonidos en las propiedades finales del aerogel. La eficiencia de apantallamiento electromagnético de la muestra MX_CNF(0.75) mostró buenos valores si se preparaba tanto con sobrenadante nuevo como con polvo liofilizado dispersado. Sin embargo, como se muestra en la **Figura 88b**, en las muestras preparadas con sobrenadante antiguo congelado y polvo dispersado, el coeficiente de transmisión fue mucho mayor que en las preparadas con sobrenadante nuevo. Este efecto se debe principalmente a la degradación-oxidación de los MXenos. En el primer caso se debe principalmente a la

oxidación de los MXenos y en el segundo a la degradación física sufrida por las nanoláminas de MXenos durante el proceso de sonicación llevado a cabo para su dispersión. La dispersión del polvo de MXenos en agua requiere una sonicación prolongada que reduce el tamaño de las nanoláminas y por tanto, produce una menor conductividad eléctrica y mayor degradación. [17]-[19] Tras estas comprobaciones, se ha confirmado que la forma más sencilla y óptima de añadir MXenos al sistema es mediante el uso del sobrenadante de la síntesis, preferiblemente transcurrido poco tiempo desde que se obtuvo.

Se exploró además una alternativa, en la que se aplicó un dopaje con N y/o S al polvo de MXenos para tratar de mejorar sus propiedades electromagnéticas. Como se puede apreciar en la **Figura 89** pese a los tratamientos aplicados, la eficiencia apantallante total del aerogel MX_CNF(0.75) no se ve mejorada, sino que incluso empeora. El codopaje con estos dos elementos había demostrado ser positivo para estos propósitos en bibliografía. [20], [21] En este caso, este efecto no se produce, probablemente debido a las dificultades ya comentadas del uso de polvo de MXenos. En este caso la degradación de los MXenos tendrá que ver con la reducción del tamaño de partícula durante la dispersión o la oxidación inducida por los diferentes tratamientos térmicos.

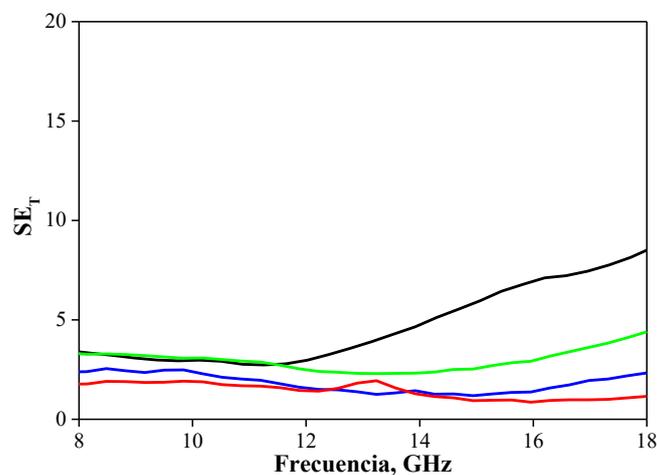


Figura 89. Eficiencia de apantallamiento SE_T para MX_CNF(0.75) fabricado con polvo de MXenos prístinos (negro), MX:S_500C_2h(30) (verde), MX:N_500C_3h(50) (rojo) y MX:N/S_400/500C_3/2h(50/30) (azul).

5.5. Filmes MX_Q/CNF

5.5.1. Permitividad dieléctrica

El film obtenido resultó tener una conductividad DC de 1.2 S/m, lo que es un valor considerablemente alto teniendo en cuenta la baja carga de MXenos del sistema. Para la medida de apantallamiento electromagnético del film, se superpusieron sucesivas porciones del mismo. Esto se hizo para estudiar la influencia del espesor del material sobre sus propiedades apantallantes. Curiosamente en la **Figura 90**, tanto las contribuciones real como imaginaria del film son altas, debido a la gran presencia de interfaces polímero-MXenos y a la relativamente alta conductividad del film, respectivamente. De cualquier modo, la tangente de pérdidas ofrece valores más acordes con la capacidad apantallante del material, que es muy limitada debido a su reducido espesor.

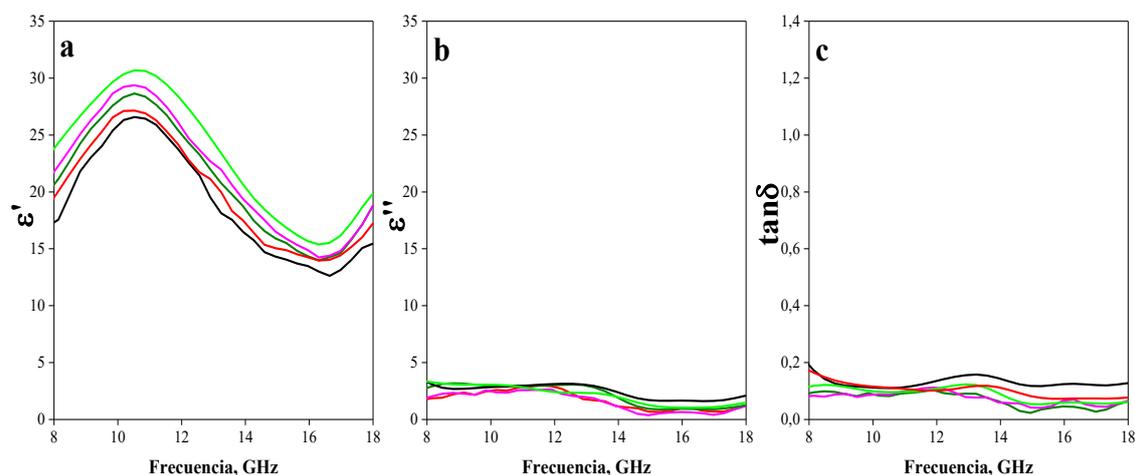


Figura 90. Permitividad real (a) e imaginaria (b) y tangente de pérdidas (c) del film para un espesor de muestra de 0.019 mm (negro), 0.038 mm (rojo), 0.057 mm (verde), 0.076 mm (azul oscuro), 0.095 mm (azul cian), 0.133 mm (magenta) y 0.152 mm (verde oliva).

5.5.2. Apantallamiento electromagnético

Como se puede observar en la **Figura 91**, la mayoría de la radiación se transmite para cualquiera de los espesores, aunque se observa una tendencia clara a reducir este parámetro con el incremento del espesor. De hecho, para un espesor de 0.152 mm se llega a apantallar en torno al 20 % de la radiación incidente, lo que es subrayable para un espesor tan reducido de material con una carga tan grande de polímero. Debido al

reducido espesor de las muestras, se observa en todos los casos un ligero aumento en torno a 11 GHz, debido al fenómeno de las reflexiones múltiples. [22]

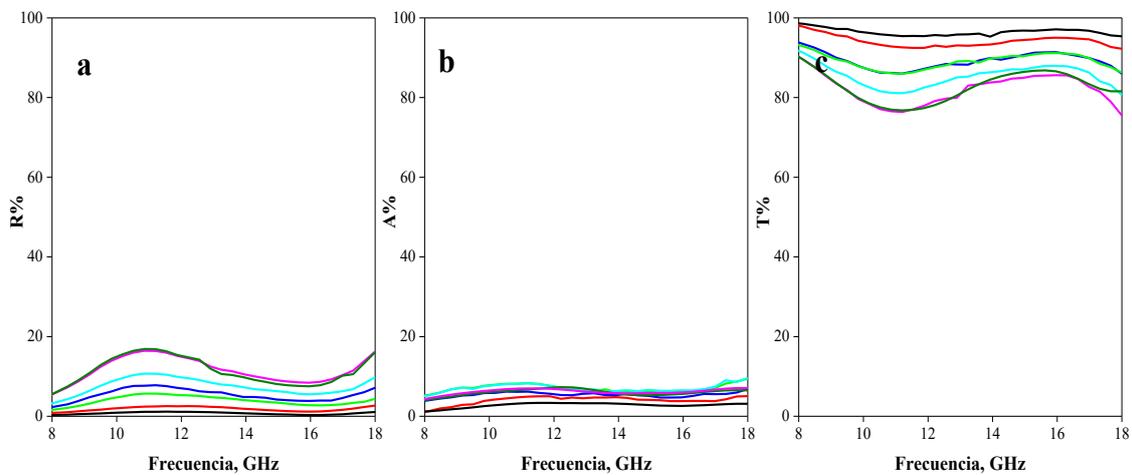


Figura 91. % de la radiación incidente reflejada (a), absorbida (b) y transmitida (c) para un espesor de muestra de 0.019 mm (negro), 0.038 mm (rojo), 0.057 mm (verde), 0.076 mm (azul oscuro), 0.095 mm (azul cian), 0.133 mm (magenta) y 0.152 mm (verde oliva).

Debido a la inexistencia de porosidad en la muestra, se puede observar cómo el mecanismo principal de apantallamiento es la reflexión, como se confirma con la **Tabla 28**.

Tabla 28. Parámetro R/A para distintos espesores de film.

Espesor, mm	R/A
0.019	0.25
0.038	0.45
0.057	0.96
0.076	1.03
0.095	1.83
0.133	1.85

La **Figura 92** muestra cómo para un espesor de 0.133 mm se alcanzan valores de apantallamiento total de más de 1 dB. La mayoría de dicho apantallamiento especialmente en las muestras de mayor espesor, se da por el mecanismo de reflexión.

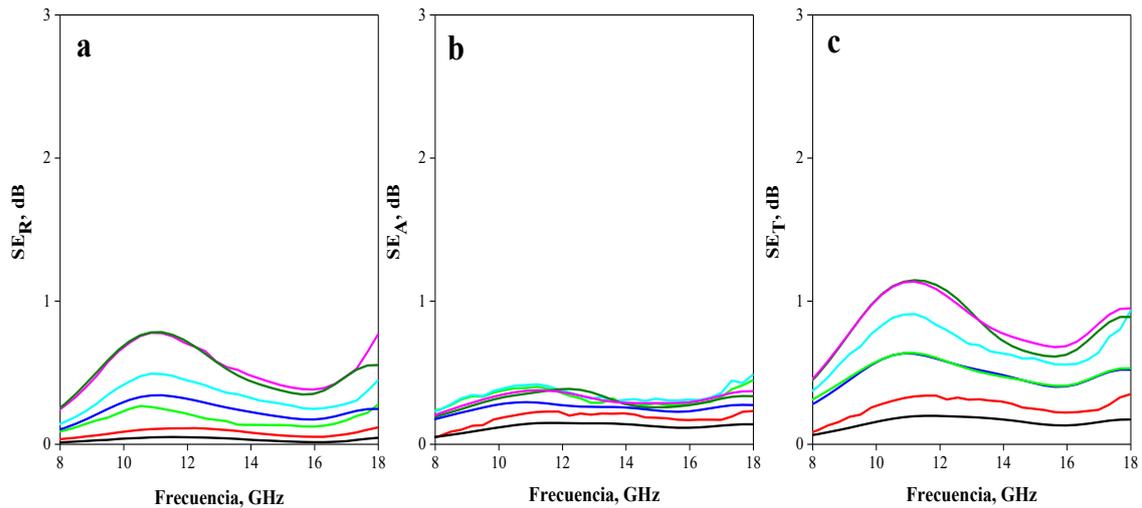


Figura 92. SE_R , SE_A y SE_T para un espesor de muestra de 0.019 mm (negro), 0.038 mm (rojo), 0.057 mm (verde), 0.076 mm (azul oscuro), 0.095 mm (azul cian), 0.133 mm (magenta) y 0.152 mm (verde oliva).

5.6. Conclusiones del capítulo

Los aerogeles GR_N demostraron poseer un comportamiento puramente absorbente frente a la radiación EM. La cantidad de átomos de nitrógeno introducidos a la estructura del grafeno y el posterior tratamiento térmico permiten modificar la conductividad del aerogel y, en consecuencia, el mecanismo de apantallamiento electromagnético. El nitrógeno pirrólico (que se da a bajas temperaturas) mejora la absorción debido a la reducción del momento dipolar eléctrico total del sistema. Su coexistencia con N cuaternario y piridínico (obtenido a temperaturas más elevadas) puede mejorar la reflexión generando una leve disminución del mecanismo de absorción para así obtener valores SE_T de en torno a 30 dB en las muestras GR_N1:1000, GR_N2:1000 y GR_N3:1000.

Los aerogeles GR_N:CVD presentan un carácter puramente absorbente frente a la radiación EM, pero los valores de SE_T son realmente bajos (menos de 5 dB).

Los aerogeles GR_M presentan valores de reflexión muy bajos a la vez que se consiguen eficiencias de apantallamiento cercanas a los 20 dB. Aunque por estos medios no se mejoran los valores de apantallamiento de los aerogeles GR_N0, se consigue reducir la contribución del mecanismo de reflexión.

En los sistemas MX_CNF se observó que el alto contenido polimérico del sistema reduce la conductividad eléctrica global de los aerogeles en comparación con la conductividad

de los MXenos puros. La conductividad eléctrica de $97.5 \cdot 10^{-3}$ S/m medida para la muestra MX_CNF(0.75) o los $22.4 \cdot 10^{-3}$ S/m de la muestra MX_CNF(0.65) son inferiores a los valores típicos de los aerogeles de MXenos puros, que suelen oscilar entre 2200 S/m y $460 \cdot 10^3$ S/m. No obstante, estas muestras poseen una SE_A de hasta 19 dB y 11 dB respectivamente, gracias a la sinergia entre porosidad y conductividad eléctrica de las nanoláminas individuales de MXenos. Se observó que el uso directo del sobrenadante de la síntesis de los MXenos es la mejor forma de evitar problemas de degradación de las partículas y así conseguir mejores valores de apantallamiento. El dopaje de los MXenos con N y/o S no mejora la eficiencia apantallante de los aerogeles fabricados con polvo dispersado.

Gracias al análisis del sistema MX_Q/CNF se demostró que incluso con espesores del orden de los 0.1 mm es posible conseguir SE_T de cerca de 1 dB. La contribución del mecanismo de absorción es en estos casos muy reducido, debido a la ausencia de porosidad en la muestra.

5.7. Bibliografía

- [1] Z. Mou, X. Chen, Y. Du et al, *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 258(5), 1704-1710.
- [2] P. Xu, X. Han, C. Wang et al, *J.Phys. Chem. B* **2008**, 112(34), 10443-10448.
- [3] X. Xia, Y. Wang, Z. Zhong et al, *J. Appl. Phys.* **2016**, 120, 085102.
- [4] S. Lim, H. Park, G. Yamamoto, C. Lee, J. W. Won, *Nanomater.* **2021**, 11(10), 2575.
- [5] R. Zan, A. Altuntepe, *J. Mol. Struct.* **2019**, 1199, 127026.
- [6] F. H. B. Baldovino, A. T. Quitain, N. P. Dugos et al, *RSC Adv.* **2017**, 7(7), 3852.
- [7] K. Tadzyszak, L. Majchrzycki, L. Szyller, B. Scheibe, *J. Mater. Sci.* **2018**, 53(23), 16086-16098.
- [8] F. Iskandar, O. B. Abdillah, E. Stavila, A. H. Aimon, *New J. Chem.* **2013**, 00, 1-3.
- [9] K. Pi, K.M. McCreary, W. Bao et al, *Phys. Rev. B* **2009**, 80(7).
- [10] Y. Chen, Y. Wang, H. Zhang et Al, *Carbon (New York)* **2015**, 82, 67-76.
- [11] S. Hoghoghifard, H. Mokhtari, S. Dehghani, *J. Ind. Text.* **2018**, 47(5), 587-601.
- [12] Z. Zeng, C. Wang, G. Siqueira et al, *Adv. Sci.* **2020**, 7(15), 2000979.
- [13] M. Ma, X. Liao, Q. Chu et al, *Compos. Sci. Technol.* **2022**, 226, 109540.
- [14] A. C. R. Fernández, N. J. Castellani, *Surf. Sci.* **2020**, 693, 121546.
- [15] W. Gao, N. Zhao, T. Yu, et Al, *Carbon (New York)* **2020**, 157, 570-577.
- [16] R. Sun, H. Zhang, J. Liu et Al, *Adv. Funct. Mater.* **2017**, 27(45), 1702807.
- [17] S. Seyedin, J. Zhang, K. A. S. Usman et Al, *Global Challenges* **2019**, 3(10), 1900037.
- [18] K. Maleski, V. N. Mochalin and Y. Gogotsi, *Chem. Mater.* **2017**, 29(4), 1632-1640.
- [19] A. Iqbal, J. Hong, T. Ko, C. M. Koo, *Nano Convergence* **2021**, 8(1).
- [20] W. Xu, S. Li, W. Zhang, B. Ouyang, W. Yu, Y. Zhou, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13(41), 49242.
- [21] J. Wu, Y. Feng, Y. Xia et al, *J. Alloys. Compd.* **2022**, 891, 161942.
- [22] M. González, J. Baselga, J. Pozuelo, *Tesis doctoral: Aerogeles de grafeno y nanotubos de carbono nuevos materiales para el apantallamiento electromagnético*, Universidad Carlos III de Madrid, **2018**.

CAPÍTULO 6: OTROS TRABAJOS

Capítulo 6. Otros trabajos

La aplicación principal de los materiales obtenidos en esta tesis es el apantallamiento electromagnético y los principales resultados en ese sentido, ya han sido comentados. Sin embargo, además de lo ya comentado, también se ha explorado la potencial aplicación de los MXenos dopados con N y/o S para su uso en condensadores y materiales antibacterianos respectivamente.

6.1. Propiedades supercapacitivas de los MXenos dopados con S y/o N

Las propiedades electroquímicas de los MXenos $Ti_3C_2T_x$ y sus variantes dopadas con N y/o S fueron evaluadas con la configuración de tres electrodos comentada en el apartado 2.3.3. y electrolito de H_2SO_4 1M. En la **Figura 93** se puede observar que las curvas CV de los electrodos preparados no presentan la forma típica de los capacitadores que con capacitancia eléctrica de doble capa (EDLC). En su lugar las curvas presentan una subida, que dependiendo de la muestra, se sitúa en el rango entre los -0.3 a los -0.1 V y que se corresponde con un comportamiento pseudocapacitivo, lo que no quiere decir que se den simultáneamente otros mecanismos. Esa forma de la curva se deberá a la formación y ruptura de enlaces entre los grupos hidronio del electrolito con los grupos terminales oxigenados de los MXenos que como consecuencia modifican el estado de oxidación del titanio. [1] La **Figura 93f** muestra cómo la capacitancia específica de los MXenos puros sin tratamiento (164 F/g para 5 mV/s) es similar a trabajos de referencia como el de Kumar et Al. (100 F/g para 5 mV/s) pero también mucho menor que la de otros trabajos como el de Yang et Al. (341 F/g para 5 mV/s). [2], [3] Estas discrepancias se pueden deber a las diferencias en la composición de los MXenos obtenidos, como la presencia de impurezas de TiC, que dependerán en gran medida de la similitud entre los procesos de síntesis y la pureza de las fases MAX iniciales. [1]

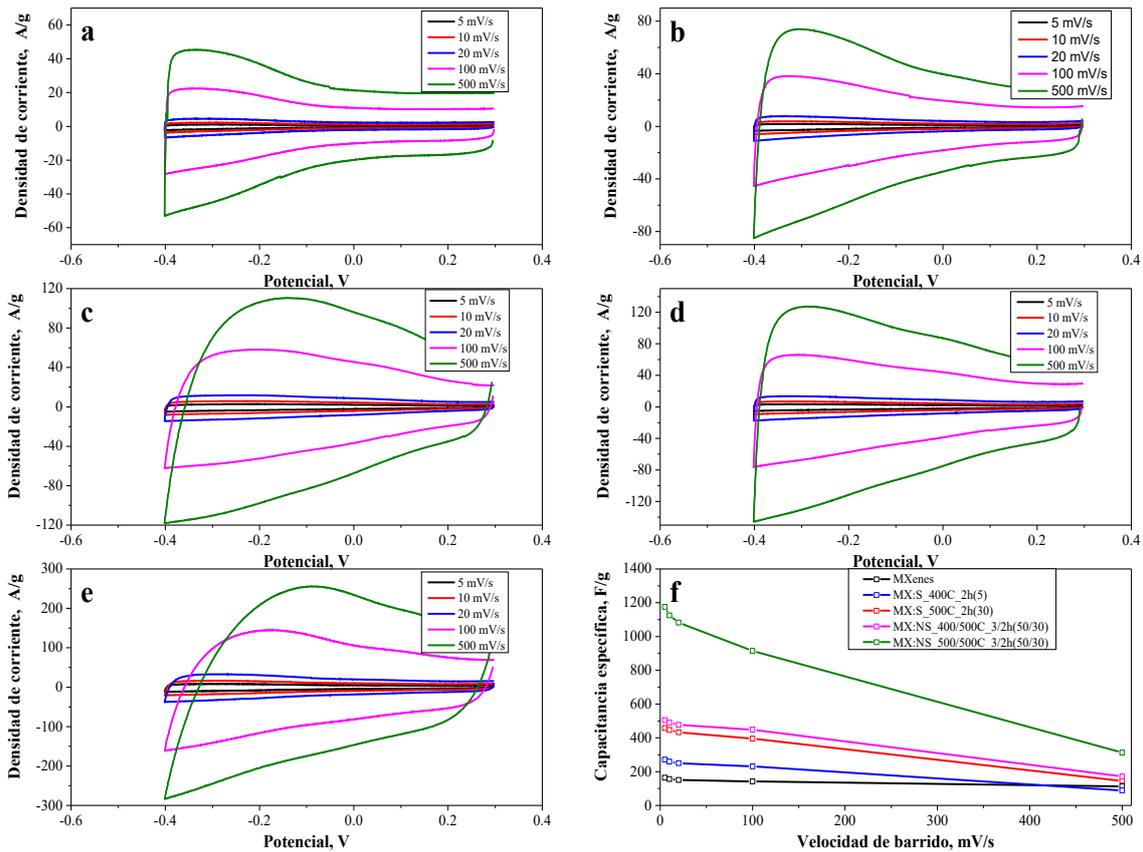


Figura 93. Curvas CV de MXenos prístinos (a), MX:S_400C_2h(5) (b), MX:S_500C_2h(30) (c), MX:NS_400/500C_3/2h(50/30) (d) y

MX:NS_500/500C_3/2h(50/30) (e). Capacitancia específica de las cinco muestras para las diferentes velocidades de barrido (f).

Como se puede observar en la **Figura 93f** la capacitancia específica de los MXenos es mejorada con los diferentes tratamientos, tanto si únicamente se añade azufre a la estructura, como si se dopa también con nitrógeno. Con la sulfuración se consiguen valores de capacitancia específica de hasta 458 F/g (5 mV/s) en la muestra MX:S_500C_2h(30) lo que casi triplica los valores de capacitancia de los MXenos sin tratamiento. Este valor es ligeramente mayor que el de muestras dopadas con azufre de trabajos de referencia (400 F/g), lo que se explica debido a la mayor cantidad de azufre (3.4 at%) que posee esta muestra comparada con la del artículo de referencia (1.1 at%). [3] Con un tratamiento previo de nitruración, se aumenta la distancia interplanar del plano (002) de los MXenos, facilitando la mejor introducción de azufre en la estructura y mejorando potencialmente el rendimiento capacitivo del sistema (tanto EDLC como pseudocapacitivo). [4] La muestra MX:NS_400/500C_3/2h(50/30) posee un 6.8 at% de S y un 1.9 at% de N, para mejorar la capacitancia específica de la muestra únicamente sulfurada elevándola hasta los 505 F/g (5mV/s) , lo que es ligeramente mayor que la

muestra dopada del trabajo de Yang et Al. (495 F/g), en el que se realiza un tratamiento similar. [3] Si la nitruración se realiza a 500 °C bajo las mismas condiciones restantes, se consiguen unos valores mayores de N del 3.1 at% con un 2.8 % de S. Aunque la cantidad de azufre es menor que en el caso previo, esta muestra presenta unos valores de capacitancia realmente altos de 1175 F/g (5 mV/s), muy por encima de cualquier valor de los consultados en bibliografía. Los valores superiores de esta muestra respecto a la nitrurada a 400 °C se atribuyen a la mayor presencia de N, que además se sabe por el análisis XPS, que se encuentra superficialmente absorbido en mayor grado que en el caso previo, lo que mejora el rendimiento pseudocapacitivo. Además, en este caso se da una mayor presencia de Ti III, lo que indica una mayor contribución del mecanismo de difusión controlada, que está relacionado con las reacciones redox sufridas por los MXenos. [4] Por su parte el azufre mejora la capacitancia debida tanto al incremento de la distancia interplanar que generan por su gran radio iónico como por la generación de orbitales incompletos en el Ti y O. El incremento de la distancia interplanar aumenta el área superficial accesible para de ese modo, exponer las posiciones activas generadas mejorando la cinética de transferencia iónica que ocurre durante los procesos de carga y descarga. [3] Aunque la reducción del tamaño de partícula, se considera un tipo de degradación de los MXenos, especialmente cuando su aplicación es el apantallamiento electromagnético, en el caso de las propiedades electroquímicas no se considera así. La sonicación necesaria para crear las dispersiones de MXenos que se depositan sobre el electrodo de trabajo reduce considerablemente el tamaño de las nanoláminas de MXenos. De este modo se genera mayor área superficial y análogamente a como lo hace el aumento de la distancia interplanar, se mejora la cinética de los procesos de transferencia iónica. [2]

6.2. Propiedades antibacterianas de los MXenos dopados con S y/o N

En trabajos anteriores se estudió la actividad antibacteriana de los MXenos frente a la *Listeria monocytogenes* (microorganismo Gram-positivo) y *Salmonella enterica* (Gram-negativo). [5] Santos et. al determinaron que la concentración mínima bactericida de los MXenos frente a la *L. monocytogenes* es de 8 mg/mL, mientras que para la *Salmonella* se necesitaría una concentración de 13 mg/mL para matarla. Por otro lado, [6] et. al estudiaron el efecto bactericida del rGO dopado con nanopartículas (NPs) de azufre y selenio, observándose una mejora de las propiedades biocidas con la incorporación del

dopante. [6] En este apartado se decidió estudiar la actividad antibacteriana de los MXenos prístinos y dopados con S y N/S (muestras MX:S_500C_2h(30) y MX:N/S_400/500C_3/2h(50/30)), para analizar el efecto del dopaje en la capacidad biocida de los MXenos.

Los resultados de la actividad antibacteriana de las muestras analizadas se representan en la **Figura 94a**, donde se observa un aumento del efecto biocida frente a la *L. monocytogenes* en las muestras dopadas con azufre. Esto se traduce en un aumento del logaritmo de reducción desde 1.54 para los MXenos prístinos, hasta un 3.38 y 3.52 para las muestras dopadas con H₂S y NH₃/H₂S, respectivamente. En estas muestras dopadas, respecto a los MXenos prístinos existen dos diferencias importantes: el contenido de oxígeno formando óxidos de titanio (conocidos por presentar actividad microbicida) y el contenido de azufre debido al dopaje. [7], [8] Según los resultados obtenidos del análisis XPS (sección 3.2.i.), la muestra directamente dopada con H₂S tiene un mayor contenido de óxidos de titanio comparada con la que fue previamente tratada con NH₃. Sin embargo, la actividad biocida parece ser ligeramente superior en la muestra previamente dopada con NH₃, donde el contenido de azufre es mayor. Por consiguiente, si bien ambos aspectos pueden jugar un papel fundamental en el aumento del efecto biocida de los MXenos dopados, se puede decir que el contenido de azufre mejora las propiedades antibacterianas frente al microorganismo Gram-positivo. El aumento del efecto biocida con el contenido de azufre puede ser explicado por un posible aumento en la generación de especies reactivas del oxígeno (ROS) que provocan estrés oxidativo en las células bacterianas. En este sentido, Niranjana et. al, determinaron que existía un mayor número de ROS en las muestras de rGO dopadas con S/Se, lo que explicaba su mayor poder biocida. [6]

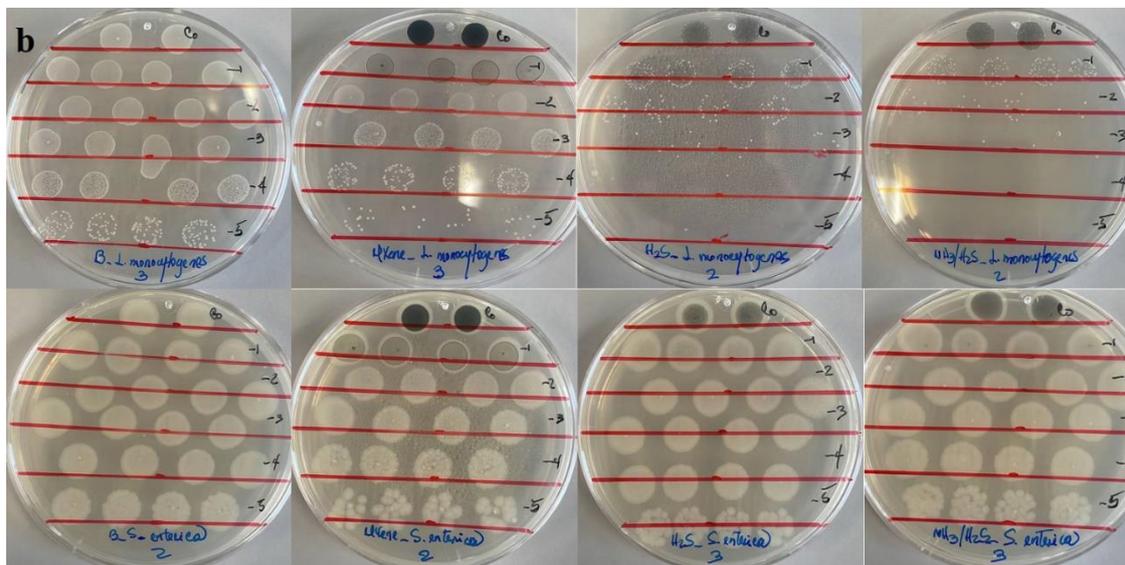
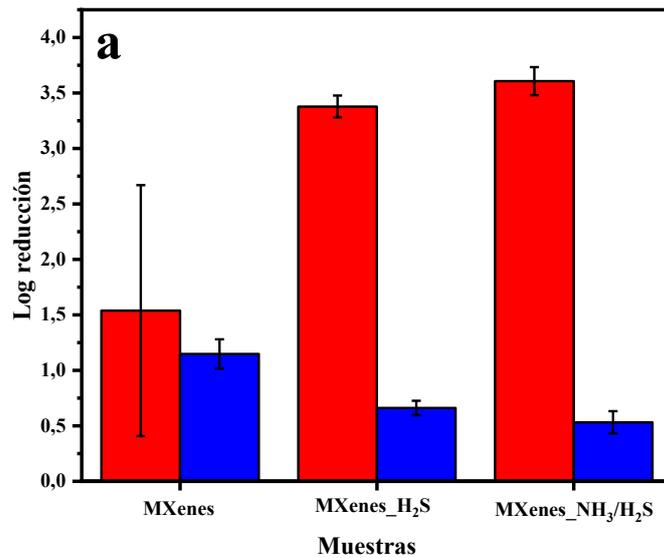


Figura 94. a) Reducción logarítmica para las muestras de MXenes prístinos y dopados frente a la *L. monocytogenes* (color rojo) y *S. enterica* (color azul). **b)** Resultados obtenidos después de cultivar las diluciones de las dispersiones que se encontraban en los pocillos en placas PCA durante 24 horas a 37 °C.

La actividad antibacteriana de los MXenes prístinos y dopados se reduce considerablemente frente a la *S. enterica* (**Figura 94a y 94b**). Este resultado está en concordancia con lo reportado en la literatura, donde la actividad antibacteriana de los MXenes es mayor frente a bacterias Gram-positivas como la *L. monocytogenes* que frente a microorganismos Gram-negativos como la *S. entérica*. [5], [9], [10] Esto es debido a las diferencias en las características de la pared celular de ambos grupos de bacterias. La

resistencia de las bacterias Gram-negativas puede deberse a dos factores fundamentalmente. El primero sería la presencia de una membrana lipídica protectora externa a la pared celular que protege del posible daño de las nanoláminas de MXenos. El segundo se debe a la carga de las superficies celulares, ya que las bacterias Gram-negativas suelen presentar puntos isoelectrónicos más bajos (comparados con las Gram-positivas) por lo que la mayor carga negativa de la superficie celular repele con mayor fuerza las nanoláminas de MXenos cargadas negativamente. [5], [9], [10]

6.4. Conclusiones del capítulo

El dopaje con S y N mediante tratamiento CVD con NH_3 y H_2S respectivamente, de los MXenos permite mejorar su rendimiento capacitivo. La temperatura de tratamiento permite controlar el modo en que estos átomos se introducen en la estructura de los MXenos lo que facilita un mecanismo capacitivo u otro. En todas las muestras se da un comportamiento primordialmente pseudocapacitivo. Para la muestra MX:NS_500/500C_3/2h(50/30) se alcanza un valor de capacitancia específica de 1175 F/g. Este valor se asocia tanto a una elevada presencia de N superficialmente absorbido que mejora el rendimiento pseudocapacitivo, como a una mayor presencia de Ti III, que implica una mayor contribución del mecanismo de difusión controlada, que está relacionado con las reacciones redox sufridas por los MXenos. Por su parte el azufre, mejora la capacitancia debida tanto al incremento de la distancia interplanar como por la generación de orbitales incompletos en el Ti y O. El incremento de la distancia interplanar aumenta el área superficial accesible mejorando la cinética de transferencia iónica que ocurre durante los procesos de carga y descarga.

Los MXenos dopados con S demostraron poseer propiedades antibacterianas frente a la *L. monocytogenes*. En el caso de las muestras MX:S_500C_2h(30) y MX:NS_400/500C_3/2h(50/30) se observa un aumento del logaritmo de reducción desde 1.54 para los MXenos prístinos, hasta un 3.38 y 3.52 respectivamente. El aumento del efecto biocida con el contenido de azufre puede ser explicado por un posible aumento en la generación de especies reactivas del oxígeno (ROS) que provocan estrés oxidativo en las células bacterianas. El efecto biocida de las muestras con S frente a la *S. Enterica* no se ve mejorado respecto a los MXenos sin dopar, aunque mantienen propiedades antibacterianas frente a ella.

6.5. Bibliografía

- [1] Y. Wen, T. T. Rufford, X. Chen et al, *Nano Energy* **2017**, 38, 368-376.
- [2] S. Kumar, M.A. Rehman, S. Lee et al, *Sci. Rep.* **2020**, 11(1), 123456789.
- [3] F. Yang, D. Hegh, D. Song et al, *Mater. Rep. Energy.* **2022**, 2(1), 100079.
- [4] C. Lu, L. Yang, B. Yan et al, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, 30(47), 2000852.
- [5] X. Santos, M. Álvarez, D. Videira-Quintela et al, *Membranes* **2022**, 12(11).
- [6] R. Niranjana, S. Zafar, B. Lochab, R. Priyadarshini, *Nanomaterials* **2022**, 12(2), 191.
- [7] K. R. Tabriz, A. A. Katbab, *AIP Conf. Proc.* **2017**, 1914(1), 070009.
- [8] A. O. Özdemir, B. Caglar, O. Cubuk et Al, *Mater. Chem. Phys.* **2022**, 287, 126342.
- [9] K. Rasool, M. Helal, A. Ali et Al, *ACS Nano.* **2016**, 10(3), 3674-3684.
- [10] A. A. Shamsabadi, M. Sharifian, B. Anasori, M. Soroush, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, 6, 16586-16596.
- [11] Y. He, F. Yang, H. Zhao et Al, *Sci. Rep.* **2016**, 6(1), 29977.

CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES

Capítulo 7. Conclusiones

En esta tesis se han preparado y caracterizado diferentes sistemas puros e híbridos con nanomateriales avanzados de carbono con el objetivo principal de obtener materiales apantallantes de radiación electromagnética en el rango de frecuencias de 8-18 GHz.

Por un lado, se fabricaron tres sistemas porosos diferentes a partir de rGO:

- **Aerogeles GR_N.** Estos sistemas se obtuvieron mediante la síntesis hidrotérmica de dispersiones de GO y urea para obtener aerogeles de rGO dopado con N. El proceso de obtención del aerogel consistió en la siguiente secuencia de procesamiento: dispersión, congelación, síntesis hidrotérmica y liofilización. De este modo se obtuvieron estructuras altamente porosas con densidades aparentes del orden de los 20 mg/cm^3 y comportamiento puramente absorbente. La cantidad de nitrógeno introducida y el posterior tratamiento térmico permiten modificar la conductividad del aerogel y, en consecuencia, el mecanismo de apantallamiento electromagnético. El cociente R/A depende de la conductividad de la muestra, del tamaño de los poros y de la presencia de impurezas atómicas en la red hexagonal del grafeno. La inclusión de nitrógeno pirrólico (que se da a bajas temperaturas) mejora la absorción debido a la reducción del momento dipolar eléctrico total del sistema. Su coexistencia con N cuaternario y piridínico (obtenido a temperaturas más elevadas) puede mejorar la reflexión generando una leve disminución de la absorción de la radiación electromagnética para así obtener valores SE_T de en torno a 30 dB en las muestras GR_N1:1000, GR_N2:1000 y GR_N3:1000.
- **Aerogeles GR_N:CVD.** Estos sistemas se basaron en el dopaje de escamas secas de rGO (previamente reducidas) mediante un tratamiento CVD con gas de NH_3 a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ y $500 \text{ }^\circ\text{C}$. El material obtenido se dispersó en agua para su posterior congelación y liofilización. De este modo se obtuvieron aerogeles denominados GR_N:CVD que presentan una estabilidad estructural baja debido a una mala organización y distribución de los poros reflejada en su menor valor de porosidad comparado con los sistemas GR_N. Los aerogeles obtenidos presentan un carácter puramente absorbente de la radiación EM, pero sus valores de SE_T son realmente bajos (menos de 5 dB).

- **Aerogeles GR_M.** Se llevó a cabo una estrategia de dopaje del rGO con iones metálicos mediante la adición de cloruros metálicos a la dispersión de GO que es posteriormente sometida a síntesis hidrotérmica. La congelación y liofilización del hidrogel obtenido da lugar a los aerogeles GR_M. Los sistemas obtenidos poseen una porosidad similar a la de los aerogeles GR_N0. Los valores del cociente R/A son menores de 0.3 en todos los casos, a la vez que se consiguen valores de eficiencia de apantallamiento total cercanas a los 20 dB. Aunque no se mejora el apantallamiento de los aerogeles GR_N0, se consigue reducir la contribución del mecanismo de reflexión.

Se fabricaron aerogeles nanohíbridos absorbentes de radiación EM empleando MXenos ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) como partícula conductora activa y nanofibras de celulosa (CNF) como componente no activos.

- **Los sistemas MX_CNF** se obtuvieron mediante la preparación de dispersiones 0.5 wt% de CNF y distintas concentraciones de MXenos que tras congelación y liofilización dieron lugar al aerogel final. Se observó que todos los aerogeles poseían una porosidad superior al 99% para todas las concentraciones de MXenos estudiadas. El alto contenido polimérico del sistema reduce la conductividad eléctrica global de los aerogeles en comparación con la conductividad de los MXenos puros. La conductividad eléctrica de $97.5 \cdot 10^{-3}$ S/m medida para la muestra MX_CNF(0.75) o los $22.4 \cdot 10^{-3}$ S/m de la muestra MX_CNF(0.65) son inferiores a los valores típicos de los aerogeles de MXenos puros, que suelen oscilar entre 2200 S/m y $460 \cdot 10^3$ S/m. No obstante, estas muestras presentan una SE_A de hasta 19 dB y 11 dB respectivamente, gracias a la sinergia entre porosidad y conductividad eléctrica de las nanoláminas individuales de MXenos. Basándose en los valores de SE_T y SE_A , se puede afirmar que es posible obtener fácilmente materiales absorbentes de radiación EM a la vez que se reduce el gasto de material activo. Para ello, se propone usar directamente el sobrenadante de la síntesis de los MXenos y emplear un alto contenido en CNF (biodegradable, de menor coste y mejor manipulabilidad que la mayoría de los polímeros sintéticos). El uso de un proceso de congelación estándar (no direccional) previo a la liofilización permite simplificar el proceso de fabricación y el uso del material apantallante.

Para valorar el potencial apantallante de los MXenos, incluso con espesores reducidos, se fabricaron filmes híbridos MX_Q/CNF con quitosano y CNF mediante un método de dispersión, colada y secado.

- **Los filmes MX_Q/CNF** presentan incluso con espesores del orden de los 0.1 mm valores de SE_T de cerca de 1 dB. La contribución del mecanismo de absorción es en estos casos muy reducida, debido a la ausencia de porosidad en la muestra. Como ventajas de estos sistemas destacan la simplicidad del método de obtención del film y el gran poder apantallante en relación al espesor de las muestras.

En la **Tabla 29** se muestran los valores de eficiencia de apantallamiento específica, obtenidos al dividir la eficiencia apantallante de la muestra entre su densidad aparente (SSE) y entre su espesor y densidad aparente (SSE_T). De este modo se puede observar cómo, de entre todos los sistemas fabricados, los aerogeles MX_CNF presentan la mejor eficiencia apantallante tanto si se tiene en cuenta sólo su densidad, como si se considera también el espesor del material. Además, en el caso de estos sistemas también se reduce la cantidad de material activo empleado, gracias al uso del CNF.

Son también cercanos a estos los valores ofrecidos por los sistemas GR_N, aunque su R/A es mayor que en los aerogeles MX_CNF, lo cual no es deseable para estos propósitos.

El film MX_Q/CNF presenta una SSE_T realmente alta, lo que indica que se podría crear un material de la misma composición, pero mayor espesor, con valores de muy elevados. El problema de este material radica en su inexistente porosidad, que implica tanto un alto gasto de material (tanto de polímero como de MXenos) y en la baja influencia del mecanismo de absorción en el carácter apantallante del material.

En definitiva, se puede decir que es posible fabricar materiales apantallantes de radiación EM en los que se controle el mecanismo prioritario de apantallamiento. Para ello se propone fabricar de forma sencilla aerogeles de rGO dopados con N o con iones metálicos y aerogeles híbridos con CNF como pilar no activo y MXenos como partícula activa. En los sistemas GR_N, la alta porosidad de la estructura y la modificación del modo en el que los átomos dopantes de N se incorporan a la red permiten controlar la fracción de radiación que es reflejada. En el caso de los sistemas híbridos MX_CNF tanto la porosidad, como el control de las interfases MXenos-CNF permiten incrementar el carácter absorbente del material.

Tabla 29. Densidad aparente, espesor, eficiencia apantallante específica y cociente R/A de sistemas fabricados de mayor importancia.

Material	Sistema	MAX SE _T . dB	Densidad aparente. g/cm ³	Espesor. cm	SSE. dB cm ³ g ⁻¹	SSE _T /t. dB cm ² g ⁻¹	R/A
rGO	<i>GR N0</i>	19.24	0.03	0.50	663.45	1326.90	0.29
	<i>GR N0:500</i>	21.36	0.03	0.50	791.11	1582.22	0.37
	<i>GR N0:1000</i>	24.05	0.03	0.50	890.74	1781.48	0.57
	<i>GR N1</i>	21.83	0.02	0.50	1039.52	2079.05	0.36
	<i>GR N1:500</i>	17.20	0.02	0.50	1011.76	2023.53	0.47
	<i>GR N1 1000</i>	34.06	0.02	0.50	1621.90	3243.81	0.96
	<i>GR N2</i>	14.50	0.02	0.50	725.00	1450.00	0.12
	<i>GR N2:500</i>	14.30	0.02	0.50	794.44	1588.89	0.56
	<i>GR N2 1000</i>	31.80	0.02	0.50	1870.59	3741.18	0.75
	<i>GR N3</i>	15.40	0.02	0.50	810.53	1621.05	0.29
	<i>GR N3:500</i>	26.80	0.02	0.50	1410.53	2821.05	0.29
	<i>GR N3 1000</i>	28.04	0.02	0.50	1649.41	3298.82	0.46
	<i>GR N:CVD300</i>	3.80	0.06	0.50	63.33	126.67	0.16
	<i>GR N:CVD500</i>	5.63	0.05	0.50	112.60	225.20	0.20
	<i>GR Cu</i>	15.15	0.03	0.50	473.44	946.88	0.28
	<i>GR FeII</i>	17.80	0.03	0.50	556.25	1112.50	0.24
<i>GR FeIII</i>	18.10	0.04	0.50	517.14	1034.29	0.19	
MXenos	<i>MX CNF(0.75)</i>	18.60	0.01	0.50	1860.30	3720.60	0.29
	<i>MX CNF(0.65)</i>	12.68	0.01	0.50	1267.50	2535.00	0.38
	<i>MX CNF(0.6)</i>	8.00	0.01	0.50	800.39	1600.78	0.33
	<i>MX CNF(0.5)</i>	6.63	0.01	0.50	736.22	1472.44	0.37
	<i>MX CNF(0.35)</i>	6.18	0.01	0.50	561.82	1123.64	0.27
	<i>MX Q/CNF</i>	0.95	2.07	0.01	105.56	7936.51	1.85

También se aplicaron tratamientos de dopaje con S y N de los MXenos que, aunque no supusieron ninguna mejora en cuanto a su poder apantallante, demostraron mejorar otras de sus propiedades:

- El **dopaje con S de los MXenos** mediante tratamiento CVD con H₂S parece suponer una ligera mejora de la resistencia frente a oxidación cuando estos se encuentran en medio acuoso, debido a la creación de una unión interfacial S-Ti-C protectora.
- El **dopaje con S y N** mediante tratamiento CVD con NH₃ y H₂S respectivamente, de los MXenos permite mejorar el rendimiento capacitivo de estos. La temperatura de tratamiento permite controlar el modo en que estos átomos se

introducen en la estructura de los MXenos lo que facilita un mecanismo capacitivo u otro. En todas las muestras se da un comportamiento primordialmente pseudocapacitivo. Para la muestra MX:NS_500/500C_3/2h(50/30) se alcanza un valor de capacitancia específica de 1175 F/g. Este valor se asocia tanto a una elevada presencia de N superficialmente absorbido que mejora el rendimiento pseudocapacitivo, como a una mayor presencia de Ti III, que implica una mayor contribución del mecanismo de difusión controlada, que está relacionado con las reacciones redox sufridas por los MXenos. Por su parte el azufre, mejora la capacitancia debida tanto al incremento de la distancia interplanar como a la generación de orbitales incompletos en el Ti y O. El incremento de la distancia interplanar aumenta el área superficial accesible mejorando la cinética de transferencia iónica que ocurre durante los procesos de carga y descarga.

- **Los MXenos dopados con S** demostraron poseer propiedades antibacterianas frente a la *L. monocytogenes*. En el caso de las muestras MX:S_500C_2h(30) y MX:NS_400/500C_3/2h(50/30) se observa un aumento del logaritmo de reducción desde 1.54 para los MXenos prístinos, hasta un 3.38 y 3.52 respectivamente. El aumento del efecto biocida con el contenido de azufre puede ser explicado por un posible aumento en la generación de especies reactivas del oxígeno (ROS) que provocan estrés oxidativo en las células bacterianas.

SUMMARY

Different pure and hybrid systems containing advanced carbon nanomaterials have been prepared and characterized in this work with the main objective of obtaining EM shielding materials in the 8-18 GHz frequency range.

On the one hand, three different rGO porous systems were fabricated:

- **GR_N aerogels.** These systems were obtained by hydrothermal synthesis of GO and urea dispersions to obtain N-doped rGO aerogels. The process consisted of the following processing sequence: dispersion, freezing, hydrothermal synthesis and freeze-drying. By these means, highly porous structures with bulk densities of the order of 20 mg/cm^3 and a purely absorbing behavior were obtained. The amount of nitrogen introduced and the subsequent thermal treatment allow modifying the conductivity of the aerogel and, consequently, the electromagnetic shielding mechanism. The R/A ratio depends on the conductivity of the sample, the pore size and the presence of atomic impurities in the hexagonal lattice of graphene. The inclusion of pyrrole nitrogen (which occurs at low temperatures) improves the absorption due to the reduction of the total electric dipole moment of the system. Its coexistence with quaternary and pyridinic N (obtained at higher temperatures) can improve the reflection contribution generating a slight decrease of the absorption shielding to obtain SE_T values of around 30 dB in GR_N1:1000, GR_N2:1000 and GR_N3:1000 samples.
- **GR_N:CVD aerogels.** These systems were based on the doping of dry rGO flakes (previously reduced) by means of a CVD treatment with NH_3 gas at 300 °C and 500 °C. The obtained material was dispersed in water for subsequent freezing and lyophilization. Like this, aerogels called GR_N:CVD were obtained, which present a low structural stability due to a poor pore organization as can be seen in their lower porosity values compared to GR_N systems. The aerogels gave a purely EM radiation absorbing character, but the SE_T values are really low (less than 5 dB).
- **GR_M aerogels.** A doping strategy of rGO with metal ions was carried out by adding metal chlorides to the GO dispersion which is subsequently subjected to hydrothermal synthesis. Freezing and freeze-drying of the obtained hydrogel give rise to GR_M aerogels. The obtained systems have a porosity similar to that of

GR_N0 aerogels. The R/A ratio values are less than 0.3 in all cases while total shielding efficiency values close to 20 dB are achieved. Although the shielding values of the GR_N0 aerogels are not improved, the contribution of the reflection mechanism is reduced by this method.

EM radiation absorbing nanohybrid aerogels were fabricated using MXenes ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) as active conducting particle and cellulose nanofibrils (CNF) as non-active components.

- **The MX_CNF systems** were obtained by preparing 0.5 wt% CNF dispersions and different concentrations of MXenes which after freezing and lyophilization gave rise to the final aerogel. It was observed that all the aerogels possessed a porosity higher than 99% for all the MXenes concentrations studied. The high polymeric content of the system reduced the overall electrical conductivity of the aerogels compared to the conductivity of pure MXenes. Electrical conductivity values of $97.5 \cdot 10^{-3}$ S/m for sample MX_CNF(0.75) or $22.4 \cdot 10^{-3}$ S/m for sample MX_CNF(0.65) are lower than typical values for pure MXenes aerogels, which typically range from 2200 S/m to $460 \cdot 10^3$ S/m. However, these samples show an SE_T of up to 19 dB and 11 dB, respectively, thanks to the synergy between porosity and electrical conductivity of individual MXenes nanolayers. Based on the SE_T and SE_A values, it can be stated that EM radiation absorbing materials can be easily obtained while reducing the active material expense. To this end, it is proposed the direct use of the supernatant from the synthesis of MXenes and the employ of high CNF content (biodegradable, cheaper and better in terms of manipulability than most synthetic polymers). The use of a standard (non-directional) freezing process prior to freeze-drying allows to simplify the manufacturing process and the use of the shielding material.

To proof the shielding potential of MXenes, even at reduced thicknesses, MX_Q/CNF hybrid films were fabricated with chitosan and CNF using a dispersion-casting-drying method.

- **The MX_Q/CNF films** show SE_T values of about 1 dB even at thicknesses in the order of 0.1 mm. The contribution of the absorption mechanism is very small in these cases, due to the absence of porosity in the sample. The advantages of these systems are the simplicity of the processing path and the high shielding power regarding the tiny thickness of the samples.

Table 29 shows the specific shielding efficiency values, obtained by dividing the shielding efficiency of the sample by its apparent density (SSE) and by its thickness and apparent density (SSE_T). Thus, it can be seen how, among all the systems manufactured, MX_CNF aerogels showed the best shielding efficiency both if only their density is taken into account and if the thickness of the material is also considered. Moreover, in the case of these systems, the amount of employed active material is also reduced, thanks to the use of CNF.

GR_N systems present similar values, although their R/A is higher than in MX_CNF aerogels, which is not desirable for these purposes.

The MX_Q/CNF film presents a really high SSE_T , which indicates that a hypothetical material with the same composition, but thicker, could be created to achieve really high SE_T values. The problem of this material lies in its lack of porosity, which implies both a high material cost (of polymer and MXenes) and the low influence of the absorption mechanism on the shielding character of the material.

In short, it can be said that it is possible to manufacture EM radiation shielding materials in which the main shielding mechanism is controlled. For this purpose, it is proposed to fabricate in a simple way rGO aerogels doped with N or with metal ions and hybrid aerogels with CNF as a non-active building block and MXenes as active particle. In GR_N systems, the high porosity of the structure and the modification of the way in which the N dopant atoms are introduced into its structure allows to control the fraction of radiation that is reflected. In the case of MX_CNF hybrid systems, both porosity and the control of the MXenes-CNF interfaces allow to increase the absorbing character of the material.

S and N doping treatments of MXenes were also applied but they did not result in any improvement in their EMI shielding performance. In contrast these treatments were able to improve other properties:

- **S-doping of MXenes** by CVD treatment with H_2S seems to lead to a slight improvement of the oxidation resistance when they are dispersed in water, due to the creation of a protective S-Ti-C interfacial bond.
- **The doping with S and N** by CVD treatment with NH_3 and H_2S respectively, of MXenes allows to improve their capacitive behavior. The treatment temperature allows to control the way in which these atoms are introduced into the MXenes

structure. By these means is possible to ease one capacitive mechanism or another. In all samples there is a primarily pseudocapacitive behavior. Sample MX:NS_500/500C_3/2h(50/30) showed a specific capacitance value that reached 1175 F/g. This value is associated both to a high presence of surface adsorbed N, which improves the pseudocapacitive performance, and to a higher presence of Ti III, which implies a higher contribution of the controlled diffusion mechanism, which is related to the redox reactions undergone by MXenes. Sulfur, on the other hand, improves the capacitance due to both the increase of the interplanar distance, and the generation of incomplete orbitals in Ti and O. The increase of the interplanar distance increases the accessible specific area of MXenes improving the ionic transfer kinetics that occurs during charge and discharge processes.

- **S-doped MXenes possess antibacterial properties against *L. monocytogenes*.** In the case of MX:S_500C_2h(30) and MX:NS_400/500C_3/2h(50/30) samples, there was an increase in the logarithm of reduction from 1.54 for pristine MXenes to 3.38 and 3.52, respectively. The increase of the biocidal effect when increasing the sulfur content can be explained by the generation of reactive oxygen species (ROS) that cause oxidative stress in bacterial cells.

CAPÍTULO 8: INFORMACIÓN SUPLEMENTARIA

Capítulo 8. Información suplementaria

INFORMACIÓN SUPLEMENTARIA

Tabla S1. Denominación de los diferentes sistemas fabricado.

Material	Sistema	Muestra	GO	Urea	Cloruro metálico	TT	CNF	MX	Quitosano
rGO	GR_N	GR_N0	10 mg/mL	-	-	-	-	-	-
		GR_N0:500	10 mg/mL	-	-	Ar/H ₂ 500 °C	-	-	-
		GR_N0:1000	10 mg/mL	-	-	Ar/H ₂ 1000 °C	-	-	-
		GR_N1	10 mg/mL	10 mg/mL	-	-	-	-	-
		GR_N1:500	10 mg/mL	10 mg/mL	-	Ar/H ₂ 500 °C	-	-	-
		GR_N1_1000	10 mg/mL	10 mg/mL	-	Ar/H ₂ 1000 °C	-	-	-
		GR_N2	10 mg/mL	20 mg/mL	-	-	-	-	-
		GR_N2:500	10 mg/mL	20 mg/mL	-	Ar/H ₂ 500 °C	-	-	-
		GR_N2_1000	10 mg/mL	20 mg/mL	-	Ar/H ₂ 1000 °C	-	-	-
		GR_N3	10 mg/mL	30 mg/mL	-	-	-	-	-
		GR_N3:500	10 mg/mL	30 mg/mL	-	Ar/H ₂ 500 °C	-	-	-
		GR_N3_1000	10 mg/mL	30 mg/mL	-	Ar/H ₂ 1000 °C	-	-	-
	GR_N:CVD	GR_N:CVD300	10 mg/mL	-	-	NH ₃ 300 °C	-	-	-
		GR_N:CVD500	10 mg/mL	-	-	NH ₃ 500 °C	-	-	-
	GR_M	GR_Cu	10 mg/mL	-	-	0.16 mg/mL CuCl ₂	-	-	-
GR_FeII		10 mg/mL	-	-	0.16 mg/mL FeCl ₂	-	-	-	
GR_FeIII		10 mg/mL	-	-	0.16 mg/mL FeCl ₃	-	-	-	
MXenos	MX_CNF	MX_CNF(0.75)	-	-	-	-	5 mg/mL	7.5 mg/mL	-
		MX_CNF(0.65)	-	-	-	-	5 mg/mL	6.5 mg/mL	-
		MX_CNF(0.6)	-	-	-	-	5 mg/mL	6 mg/mL	-
		MX_CNF(0.5)	-	-	-	-	5 mg/mL	5 mg/mL	-
		MX_CNF(0.35)	-	-	-	-	5 mg/mL	3.5 mg/mL	-
	MX_Q/CNF	MX_Q/CNF	-	-	-	-	30 mg/mL	5 mg/mL	3.3 mg/mL

INFORMACIÓN SUPLEMENTARIA

Tabla S2. Tratamientos térmicos para el dopaje de N y/o S aplicados a polvo de MXenos.

MUESTRA	TRATAMIENTO 1					TRATAMIENTO 2											
	GAS	VELOCIDAD DE FLUJO (mL/min)	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (h)	CARRIER GAS	VELOCIDAD DE FLUJO (mL/min)	GAS	VELOCIDAD DE FLUJO (mL/min)	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (h)	CARRIER GAS	VELOCIDAD DE FLUJO (mL/min)					
MX:N 300C 1h(20)	NH ₃	20	300	1	Ar-H ₂	200											
MX:N 300C 2h(20)				2													
MX:N 400C 1h(20)			400	1													
MX:N 400C 2h(20)				2													
MX:N 500C 1h(20)			500	1													
MX:N 500C 2h(20)				2													
MX:N 600C 1h(20)			600	1													
MX:N 600C 2h(20)				2													
MX:N 300C 2h(30)			30	400			2										
MX:N 400C 2h(30)							2										
MX:N/S 400/400C 2/2h(30/5)							2					H ₂ S	5	400	2	Ar	30
MX:N 500C 2h(30)							2										
MX:N 600C 2h(30)			50	500			2										
MX:N 300C 2h(50)							300	2									
MX:N 300C 3h(50)		3															
MX:N 400C 2h(50)		400			2												
MX:N 400C 3h(50)					3												
MX:N/S 400/500C 3/2h(50/30)					3					H ₂ S	30	500	2	Ar	30		
MX:N 500C 2h(50)			500	2													
MX:N/S 500/500C 2/2h(50/5)		2						H ₂ S	5	500	2	Ar	30				
MX:N 500C 3h(50)		3															
MX:N/S 500/500C 3/2h(50/30)		3						H ₂ S	30	500	2	Ar	30				
MX:N 600C 2h(50)		600	600	2													
MX:N 600C 3h(50)				3													
MX:Np 400C 3m(50)				NH ₃ Plasma	50	400	3 mins	Ar-H ₂	200								
MX:Np 500C 3m(50)		500	3 mins														
MX:Np/S 500/500C 3m/2h(50/30)			3 mins									H ₂ S	30	500	2	Ar	30
MX:Np 500C 12m(50)			600			12 mins											
MX:Np/S 500/500C 12m/2h(50/30)	3 mins										H ₂ S	30	500	2	Ar	30	
MX:Np 600C 3m(50)	H ₂ S	5	400	1	Ar	30											
MX:S 400C 2h(5)				2													
MX:S 500C 1h(5)			500	1													
MX:S 500C 2h(5)				2													
MX:S 500C 1h(10)			10	500			1										
MX:S 500C 2h(30)			30	500			2										

INFORMACIÓN SUPLEMENTARIA

Tabla S3. Cuantificación XPS de cada especie atómica presente en las diferentes muestras de MXenes dopadas.

MX:N_400C_3h(50)		MX:N_500C_3h(50)		MX:Np_500C_12m(50)		MX:S_400C_2h(5)		MX:S_500C_2h(5)		MX:S_500C_2h(30)		MX:N/S_400/500C_3/2h(50/30)		MX:N/S_500/500C_3/2h(50/30)		MX:Np/S_500/500C_12m/2h(50/30)	
Especie	at%	Especie	at%	Especie	at%	Especie	at%	Especie	at%	Especie	at%	Especie	at%	Especie	at%	Especie	at%
C	13.6	C	11.9	C	25.1	C	3.6	C	8.3	C	14.9	C	14.7	C	31	C	34
Ti	14.7	Ti	16.5	Ti	10.4	Ti	41.9	Ti	27.2	Ti	8.4	Ti	13.5	Ti	24.8	Ti	7.6
Ti 0	45.7	Ti 0	38.7	Ti 0	41.7	Ti III _{1/2}	4.7	Ti III _{1/2}	51.8	Ti III _{1/2}	57.7	Ti III _{1/2}	30	Ti III _{1/2}	49.1	Ti III _{1/2}	40.2
Ti-C	10.2	Ti-C	2	Ti-C	5	Ti-C _{1/2}	35.2	Ti-C _{1/2}	9.7	Ti-C _{1/2}	4.2	Ti-C _{1/2}	20.2	Ti-C _{1/2}	12.6	Ti-C _{1/2}	24.7
Ti II	2.3	Ti II	10.1	Ti II	19.1	Ti II _{1/2}	24.4	Ti II _{1/2}	10.2	Ti II _{1/2}	17.4	Ti II _{1/2}	23.9	Ti II _{1/2}	19.8	Ti II _{1/2}	16.6
Ti III	29.7	Ti III	40.9	Ti III	26.1	Ti III _{3/2}	17.2	Ti III _{3/2}	21.5	Ti III _{3/2}	11.7	Ti III _{3/2}	10.8	Ti III _{3/2}	15	Ti III _{3/2}	18.2
Ti IV	12	Ti IV	8.4	Ti IV	8.2	Ti II _{3/2}	18.6	Ti II _{3/2}	6.8	Ti II _{3/2}	9	Ti II _{3/2}	15	Ti-C _{3/2}	3.5	Ti-C _{3/2}	0.3
						Ti-C _{3/2}	17.2	Ti-C _{3/2}	4.5	Ti-C _{3/2}	9.1	Ti-C _{3/2}	10.2	Ti-S	0.2	Ti-S	0.5
						Ti-S	2.5	Ti-S	1.9	Ti-S	1.9	Ti-S	2.8				
Al	5.6	Al	7.3	Al	7.7	Al	2.4	Al	11.9	Al	2.6	Al	2.3	Al	7.6	Al	8.8
O	38.8	O	49.8	O	35.8	O	29.1	O	39.5	O	25.5	O	48.7	O	28	O	32.1
Al-O-Ti	7.7	Al-O-Ti	19.8	Al-O-Ti	24.8	Al-O-Ti	1.3	Al-O-Ti	69.5	Al-O-Ti	55.5	Al-O-Ti	37.6	Al-O-Ti	44.8	Al-O-Ti	43.5
Ti-O	1.1	Ti-O	39.3	Ti-O	47.1	Ti-O	47.5	Ti-O	7.6	Ti-O	25.2	Ti-O	3.4	Ti-O	33	Ti-O	7.5
OH	40.7	OH	34.2	OH	2.8	OH	31.6	OH	17.9	OH	8.7	OH	50	OH	8.6	OH	41.1
C-O	50.5	C-O	6.7	C-O	25.2	O-Ti-S	16.9	O-Ti-S	5	O-Ti-S	2.9	O-Ti-S	9	O-Ti-S	6.7	O-Ti-S	7.9
						S-O	2.7	S-O		S-O	7.7	S-O		S-O	6.9		
Cl	10.4	Cl	0.5	Cl	5.9	Cl	4.3	Cl	0.3	Cl	1.6	Cl	8.4	Cl	1.3	Cl	3.2
F	13	F	9.6	F	11.5	F	17.9	F	9.9	F	43.6	F	3.8	F	1.5	F	8.7
N	3.9	N	4.4	N	3.8							N	1.9	N	3.1	N	2.5
Ti-N	62.7	Ti-N	47.2	Ti-N	62.6							Ti-N	4.3	Ti-N	63.7	Ti-N	47.6
N-piridinico	14.7	N-piridinico	17.2	N-piridinico	15.2							N-piridinico	46.5	N-piridinico	4.4	N-piridinico	30.4
N-pirrónico	2.4	N-pirrónico	8.6	N-pirrónico	13.9							N-pirrónico	33.5	N-pirrónico	11.5	N-pirrónico	6.3
N-grafítico	10.7	N-grafítico	8.6	SA-N	8.4							N-grafítico	8	N-grafítico	3.6	N-grafítico	7.7
SA-N	9.5	SA-N	18.3									SA-N	7.7	SA-N	16.8	SA-N	7.9
						S	0.8	S	3	S	3.4	S	6.7	S	2.8	S	3.1
						S-Ti	12.6	S-Ti	26.3	S-Ti	57.7	S-Ti	0.8	S-Ti	38.8	S-Ti	12
						S 2p _{1/2}	24.1	S 2p _{1/2}	24.6	S 2p _{1/2}	21.3	S 2p _{1/2}	23	S 2p _{1/2}	28.2	S 2p _{1/2}	4.4
						S 2p _{3/2}	31.8	S 2p _{3/2}	26.5	S 2p _{3/2}	4.8	S 2p _{3/2}	16.8	S 2p _{3/2}	12.5	S 2p _{3/2}	35
						S-O	31.5	S-O	22.5	S-O	16.3	S-N	8.2	S-N	8.9	S-N	7
												S-O	11.2	S-O	9.7	S-O	38.4
												S-O	40	S-O	1.8	S-O	3.2

