



El Saber de mis Hijos
hará mi Grandeza

UNIVERSIDAD DE SONORA
División de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Física

Espectroscopia micro Raman de segundo orden del
grafito mineral

Tesis

Que para obtener el Título de:

Licenciado en Física

Presenta:

Jesús Ramiro Aragón Guajardo

Director:

Dr. Rogelio Gámez Corrales

Universidad de Sonora

Hermosillo, Sonora

Agosto, 2013

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

A MIS PADRES

Por su apoyo para poder estudiar

AGRADECIMIENTOS

Quiero comenzar por agradecer a mis padres por su gran apoyo para poder estudiar esta carrera, sin su apoyo no estaría aquí escribiendo estos agradecimientos. También quiero agradecer a mi asesor de tesis, al Dr. Rogelio Gámez Corrales, por darme la confianza para trabajar en este trabajo de tesis con él, por aguantarme todo este tiempo que hemos trabajado juntos, y por su apoyo para poder terminar este trabajo. De la misma forma agradezco a mi codirectora Dra. Ana Bertha López Oyama por su apoyo para poder concluir este trabajo.

Esta tesis es el paso final para poder terminar mi carrera, antes de enfrentarme a ella, me tope en el transcurso de la carrera con buenos y malos maestros a los que agradezco por enseñarme todo lo que aprendí en este tiempo y por aguantarme en clases, me imagino que no fue fácil tenerme como alumno.

También durante mi tiempo en la carrera me tope con muchos compañeros a los cuales agradezco por ser un buen apoyo para seguir estudiando, por divertirse conmigo, también por estarme recordando que tenía que terminar esta tesis.

Quiero agradecer a mis amigos: Roldan, Bobby, Julia, Clark, Alba, Goyo, Toro, Olga, Cristian, Martha, por su apoyo, comprensión, amistad y compañía en este tiempo.

INDÍCE

	pag
Índice	i
Tabla de Figuras	ii
Capítulo 1. Introducción	2
Capítulo 2. Marco Teórico	6
2.1. El carbono	6
2.2. Grafito	8
2.3. Estructura del grafito	11
2.4. Espectroscopia Raman del grafito	13
2.4.1. Bandas del espectro Raman del grafito	13
2.4.2. Bandas principales del grafito	15
2.4.3. Los espectros Raman de primer y segundo orden del grafito	16
2.4.4. El efecto Raman y la Grafitización	16
2.5. Espectroscopia Raman	16
2.6. Dispersión Raman	18
Capítulo 3. Desarrollo experimental	21
3.1. Materiales	21
3.2. Metodología	23
3.3. Obtención de los espectros Raman	23
Capítulo 4. Resultados y discusiones	25
4.1. Resultados	26
4.2. Análisis de resultados	30
Capítulo 5. Conclusiones y perspectivas de trabajo	35
Bibliografía	37

TABLA DE FIGURAS

	Pág
Fig 2.1.- Estructura atómica del átomo de carbono en su estado base	8
Fig. 2.2.- Grafito y diamante en el estado físico natural	8
Fig. 2.3.- a) grafito natural, b) estructura laminar del grafito	10
Fig. 2.4.- Apilamiento de las bandas del grafito	12
Fig. 2.5.- Espectro Raman del grafito perfecto	14
Fig. 2.6.- Efecto Raman del grafito natural	14
Fig. 2.7.- Representación de los niveles energéticos y vibracionales .	20
Fig. 3.1.- Área de localización de las minas de donde se obtuvieron las muestras de grafito	22
Fig. 3.2.- Muestra del grafito tomado de la mina de San José de Moradillas	22
Fig. 3.3.- Espectroscopio MicroRaman	23
Fig 3.4.- Comparación de la cristalinidad de las muestras de las minas	24
Fig. 4.1.- Espectrograma Raman típico del grafito mineral	27
Fig. 4.2.- Espectrograma Raman de la mina de san jose de Moradilla	28
Fig. 4.3.- Posiciones de las bandas G, D, 2D, 2G de las minas del Cochi y San José de Moradillas en función del número de muestras	31
Fig. 4.4.- Razones de cambio de las bandas D y G y de las bandas 2D y G de las minas el Cochi y San José de Moradillas en función de el numero de muestras	33

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

El carbono es uno de los elementos más abundantes en nuestro planeta, forma parte de todas las moléculas que han preservado la vida de los organismos vivos. También forma parte de aquellos compuestos inorgánicos que han permitido el desarrollo tecnológico de la humanidad [1]. A lo largo de la historia de las civilizaciones, estos materiales naturales han sido utilizados en la fabricación de utensilios de cocina y como instrumentos de guerra, haciendo que se desarrollara poco a poco la nanotecnología. Sin embargo, se necesitaron siglos de desarrollo científico y tecnológico para obtener y mejorar metodologías, que nos permitieran el estudio de estos materiales y su escalamiento a nivel industrial.

El grafito es un mineral que se encuentra de manera natural y que está formado por el elemento carbono (C). Se encuentra formado por capas interconectadas por anillos hexagonales de átomos de carbono, haciéndolo uno de los materiales más ligeros que se conocen [2].

Capítulo 1.- INTRODUCCION

El grafito es un mineral no-metálico, que es conductor, presenta una alta conductividad térmica y eléctrica, estructura grasa y gran fuerza estructural. Presenta propiedades muy versátiles que lo convierten en un material útil en una gran variedad de aplicaciones industriales. Debido a que presenta un alto punto de ebullición (3927°C) lo convierten en un material ideal para ser utilizado en: los procesos de manufactura de acero, en hornos eléctricos, contenedores, en la industria automotriz se utiliza en la fabricación de frenos y debido a que presenta un amplio rango de temperatura es utilizado como lubricante; como mezcla coloidal; también es utilizado como electrodo en baterías, en la producción de fibras de carbono para fabricar cuerdas de guitarra y equipo deportivo que requiere ser ligero (pelotas de golf, caña de pescar, bicicletas y raquetas de tenis) entre otros [2].

Los depósitos de grafito se encuentran agrupados en tres tipos principales: 1) amorfo, 2) cristalina y 3) hojuelas. El grafito amorfo no tiene una estructura cristalina, consiste en pequeñas partículas que preservan su estructura terrea. La cantidad de grafito presente en depósitos amorfos dependiendo del material carbonaceo en las rocas. Las hojuelas de grafito comprenden estructuras planas o cristales con extremos que presentan extremos perfectamente hexagonales [2]. Si bien es cierto que el grafito, se descubrió siglos atrás, recientemente ha volcado la atención de la comunidad científica ya que permite ser estudiado y con ello obtener mejores materiales en la actualidad, ya que se encuentra de manera natural en nuestro planeta y exhibe propiedades muy interesantes.

Experimentalmente se ha empleado este mineral en diversos estudios entre los cuales se reportan las contribuciones a la ciencia como en la difusión de hidrogeno molecular (H_2) utilizando simulaciones de dinámica molecular, donde Petucci y col. modelaron las interacciones interatómicas del hidrogeno, donde encontraron que existe un régimen dependiente de la temperatura en las capas de grafito [3].

Para poder utilizar las capas de grafito, se hace necesario establecer metodologías que permitan tener las capas de grafito disponibles para su análisis. Liu y col. establecieron un método de exfoliación de grafito para obtener grafenos, empelando una técnica de molienda mecánica con una solución de borano de amonio y lograron obtener una producción de

Capítulo 1.- INTRODUCCION

aproximadamente 25%, el cual representa un método eficiente para obtener grafeno en grandes cantidades [4]. Por otra parte, utilizando la misma técnica, Xing y col. obtuvieron nanocristales y estructuras amorfas de grafito natural, las cuales fueron caracterizadas mediante espectroscopia Raman. Ellos observaron tres bandas bien definidas (D, G y 2D) en el espectro del grafito en las posiciones 1350, 1582 y 2718 cm^{-1} . La banda G fue originada por los modos de vibración E_{2g} y se relaciona con la hibridación sp^2 de los átomos de carbono presentes en el grafito [5].

La nanotecnología, en las últimas décadas ha venido a establecer, diferentes caminos en las líneas de investigación poco exploradas en nuestro país y en el resto del mundo. Para ello se hace necesario establecer metodologías que nos permitan comprender la naturaleza de estos sistemas a escala nanométrica analizando sus propiedades físicas y químicas. La espectroscopia Raman es una técnica que se basa en la transferencia de los fotones incidentes sobre la muestra a analizar. Debido a que los niveles energéticos son únicos para cada molécula, los espectros obtenidos son únicos e individuales, dando como resultado bandas o picos característicos de vibraciones moleculares específicas. Es una técnica no invasiva que permite el estudio de materiales, como el grafito, y que arroja información acerca de la interacción entre los electrones y fonones de la muestra a analizar e indicando grados de cristalinidad, tipos de enlaces, valencia del material, con la interpretación de los espectros. Así como información de los enlaces, estructura cristalina y valencia del material [6].

Las regiones de los espectros de Raman, se clasifican en dos: 1) región de primer orden, donde se ubican las bandas G y D y que permite la cuantificación del grado de ordenamiento del material y 2) región de segundo orden donde se ubican los picos que corresponden a sobretonos de las bandas de la región 1.

Esta técnica ha sido utilizada para establecer la estructura de material carbonáceo [7] y Sparkes y col. Caracterizaron muestras geológicas y obtuvieron los espectros de muestras sometidas a molienda mecánica, donde a tiempos cortos de tratamiento no se observaron cambios estructurales al material grafitizado [8]. Por otra parte, Park y col. exfoliaron

Capítulo 1.- INTRODUCCION

grafito mediante el método de Hummer y utilizaron espectroscopia Raman para llevar a cabo tales caracterizaciones, para caracterizar las hojuelas y estudiar la estructura, defectos y cristalinidad. Ellos encontraron que la banda G se encontraba alrededor del 1580 cm^{-1} y la banda D alrededor de 1340 cm^{-1} . Los autores atribuyen estos picos a la presencia del desorden [9]

Nakawaga y col. Estudiaron los cambios estructurales del grafito mediante ciclos de carga/descarga, generados por la influencia de la sal en la solución electrolítica, mediante espectroscopia Raman y encontraron que el desorden estructural de la superficie del grafito puede verse afectado por la presencia de iones intercalados en la estructura. Si el material carbonáceo presenta imperfecciones en la estructura cristalina. [10].

En este trabajo se muestran las regiones de primer orden y segundo orden de los espectros de grafito analizados mediante espectroscopia Raman, ya que resulta de gran interés comprender la estructura de este material, debido a que en la última década se ha encontrado que es la materia prima para la obtención de grafeno.

CAPITULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1.- El Carbono

El carbono es uno de los elementos más abundantes en la tierra y el universo, debido a sus propiedades electrónicas, este elemento tiene la capacidad de formar enlaces con otros átomos de carbono o bien con otros elementos químicos, siendo estas propiedades las cuales lo convierten en un elemento muy importante, ya que forma estructuras orgánicas, como proteínas, carbohidratos, ácidos nucleicos, entre otros. Además, puede enlazarse químicamente con otros átomos más pequeños de su misma especie o diferente y formar cadenas largas o bien compuestos como el dióxido de carbono (CO_2) vital para el crecimiento de las plantas como se puede comprender en el ciclo del carbono. Con el hidrógeno forma una gran cantidad de compuestos llamados hidrocarburos los cuales son de gran utilidad a nivel industrial. Si el carbono se combina con el hidrógeno y el oxígeno, la diversidad de compuestos formados se incrementa considerablemente, como por ejemplo, fosfolípidos presentes en las membranas celulares; esteroides, los cuales son los

Capítulo 2. MARCO TEÓRICO

responsables de dar sabor a las frutas. También se utiliza en la producción de energía eléctrica en las centrales termoeléctricas, también se utiliza en su forma de hidrocarburo para la producción de combustible.

Aun y cuando el carbono representa la base orgánica de muchos de los compuestos o moléculas que permiten que se desarrolle la vida en este planeta, existen otras formas inorgánicas que de igual manera han permitido un escalamiento a nivel industrial y con ello un desarrollo a pasos agigantados en las última décadas ya que, de manera natural, se encuentran a nuestra disposición para ser estudiados.

El carbono es un elemento químico que presenta 2 electrones en su primer nivel de energía ($1s^2$) y 4 electrones más en su segundo nivel, distribuidos en $2s^2$ y $2p^2$ cuando el carbono se encuentra aislado y en su estado base (estado de mínima energía) tiene una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$ (Figura 1), sin embargo, si las condiciones cambian, los orbitales $2s$ y $2p$ son perturbados por átomos cercanos y pueden formar orbitales híbridos, los cuales son llamados sp , sp^2 y sp^3 . Los orbitales resultantes permiten hasta cuatro enlaces covalentes. Estas estructuras se conocen como formas alotrópicas del carbono las cuales son: 1) grafito; 2) diamante; 3) fullerenos; 4) nanotubos y 5) carbinos.

El grafito, presenta tres orbitales híbridos sp^2 formando un plano con una separación de 120° entre ellos, estos orbitales forman enlaces químicos tipo π con otros átomos, siendo esta forma alotrópica la más estable del carbono y que es utilizado para la producción de lápices, como electrodo en los procesos de electrolisis, ya que presenta la característica de ser inerte, debido a que el tema a tratar en este trabajo este mineral sus propiedades grafito se detallaran ampliamente.

Por otra parte, el diamante, presenta cuatro orbitales híbridos sp^3 , es un polimorfo metaestable de carbono a temperatura ambiente y presión atmosférica, cada átomo de carbono se une a otros cuatro átomos de carbono, a esta estructura se le denomina estructura cristalina cubica del diamante, entre sus propiedades se encuentran su alta dureza, la muy baja conductividad eléctrica y su alta conductividad térmica. Por otra parte,

Capítulo 2. MARCO TEÓRICO

en la hibridación sp se forman dos orbitales híbridos con un ángulo de 180° entre ellos, debido a estos orbitales las moléculas formadas por los carbonos son lineales, formando los hidrocarburos.

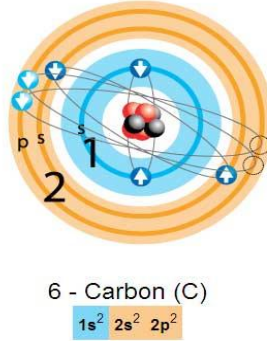


Figura 2.1.- Estructura atómica del átomo de carbono en su estado base.



Figura 2.2.- Grafito y diamante en el estado físico natural.

2.2.- Grafito

En el año de 1564, se descubrió la primera mina de grafito natural, desconocido hasta ese momento, desde entonces se inició la explotación del mineral, debido a que presentaba un color gris parecido al del plomo y al igual que este dejaba marcas cuando se pasaba por una superficie, se le denominó plumbagina, en el año 1789, Abraham Gottlob Werner le dio el nombre de grafito el cual proviene del griego $\gamma\rho\alpha\phi\epsilon\iota\nu$, que significa

“*dibujar o escribir*”, razón por la cual durante siglos ha sido utilizado en lápices, no fue sino hasta 1855 que el grafito fue identificado como una de las formas alotrópicas del carbono.

Es un material abundante en algunas regiones del mundo, gran parte de este contiene numerosas imperfecciones e impurezas, razón por la cual se hace necesaria la fabricación de grafito de origen sintético de mayor cristalinidad.

Es empleado como lubricante, electrodos de baterías y para fabricación de aceros. El grafito natural es un material suave, de color gris a negro, su peso específico es de 2.23, tiene una dureza de 1-2, cristaliza en el sistema hexagonal, es estable y químicamente inerte a temperatura normal, es inodoro, no tóxico, también es resistente al calor y es excelente conductor de calor y electricidad. Se encuentra en la naturaleza en pequeños cristales hexagonales en forma de agregados compactados, escamosos, terrosos y esféricos (Figura 2.3 (a)). Se encuentra formado por capas de anillos bencénicos en tres dimensiones, que interactúan por enlaces covalentes, mientras que la interacción entre capa y capa, es de tipo van der Waals, la cual es extremadamente débil. Siendo esta propiedad (de los enlaces), la responsable de que pueda escribirse con un lápiz.

Cada átomo de carbono en el grafito, se encuentra unido covalentemente a tres átomos de carbono vecinos. Las capas de átomos de carbono se encuentran formando una estructura hexagonal. Mientras que las fuerzas de interacción entre capas, no es covalente, sino que presentan interacciones débiles, es decir, fuerzas de van der Waals. La distancia de separación entre capas que presenta la estructura del grafito es de 3.35 \AA . Y las dimensiones de la celda unitaria son $a = b = 2.456 \text{ angstroms} = 245.6 \text{ picometros}$, $c = 6.694 \text{ \AA} = 669.4 \text{ picometros}$. Y la longitud del enlace carbono-carbono es, en el bulto, igual a $1.418 \text{ \AA} (141.8 \text{ pm})$, con un espaciamiento entre capas de $c/2 = 3.347 \text{ \AA} (334.7 \text{ pm})$. Las propiedades físicas del grafito dependen del tipo de apilamiento de las capas de grafeno (monocapas de grafito). Presenta dos puntos triples (en donde coexiste a la vez en los estados líquido, sólido y gaseoso), uno a $3,550 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo una presión de 88 kg/cm^2 , el otro a $3,726 \text{ }^\circ\text{C}$ a $100,00 \text{ atmósferas}$ de presión, tiene un punto de sublimación entre $3,300$ y $3,550^\circ\text{C}$ a una presión de $1,033 \text{ kg/cm}^2$, es combustible en presencia de oxígeno a 620°C y a 670°C [11, 12].

Las propiedades y la estructura del grafito son debidas a la forma de hibridación del átomo de carbono, en la hibridación sp^2 del carbono, los átomos de carbono se unen a otros tres átomos mediante un enlace covalente, lo que da lugar a una red hexagonal plana de átomos de carbono, a esta red hexagonal plana de átomos de carbono se le llama grafeno, la cual se explicara más adelante en este trabajo, la estructura del grafito se forma mediante el apilamiento de varias redes hexagonales planas (Figura 2.3 (b)) [11, 13].

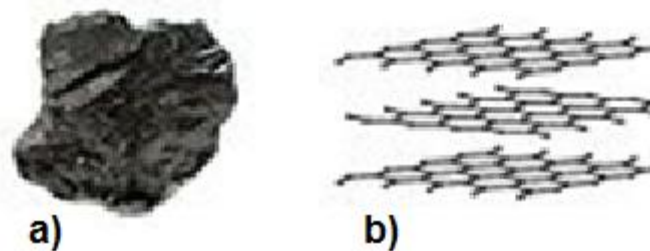


Figura 2.3.- (a) Grafito natural, (b) Estructura laminar del grafito.

Debido a la estructura laminar del grafito y, a que entre las láminas de grafenos que forman el grafito, existe una débil interacción, posee un alto grado de anisotropía, por lo que algunas de sus propiedades varían considerablemente dependiendo del plano en el que estas son medidas.

El grafito natural contiene numerosas impurezas e imperfecciones, debido a esto aunque es muy abundante no es de alta calidad, para ciertas aplicaciones en donde se necesitaba un grafito de mayor cristalinidad, fue necesaria la producción de grafito sintético, el cual fue preparado por primera vez a principios del siglo XX, este es un material constituido por carbón grafítico, lo que contribuyó notablemente a ampliar el campo de aplicaciones del grafito.

Los usos del grafito han cambiado ampliamente. El grafito reúne propiedades tanto metálicas como no metálicas, que lo hacen apto para muchas aplicaciones industriales. Las

propiedades metálicas son: térmico y buen conductor de electricidad [14]; las propiedades no metálicas son: inerte, alta resistencia térmica y lubricante [15]. La combinación lubricante y alta estabilidad térmica permite al grafito ser utilizado en una amplia gama de aplicaciones como refractario, baterías y celdas de energía. Estas propiedades lo convierten en un excelente material para aplicaciones a altas temperaturas.

El descubrimiento de los fullerenos [16], nanotubos de carbón y recientemente del estudio del grafeno, ha permitido que se retome un nuevo brillo en la investigación científica del grafito.

2.3 Estructura del grafito

Las estructuras basadas en el grafito o compuestas de monocapas de grafito (grafeno), pueden apilarse de diferente manera, dando por consecuencia diferentes propiedades físicas. Algunas de las diferentes estructuras que se obtienen son:

Apilamiento AAA. Este ordenamiento se caracteriza debido a que los hexágonos de átomos de carbono de la capa superior de grafeno coinciden con los átomos de la capa intermedia e inferior. Dando por consecuencia que las propiedades del grafito sean similares a las de una monocapa de átomos de carbono [11].

Apilamiento de Bernal. Es uno de los apilamientos más comunes o estándares que presenta el grafito, este apilamiento es comúnmente conocido como apilamiento de Bernal, o como ABAB, en donde $a = b = 2.456 \text{ \AA}$ y $c = 6.74 \text{ \AA}$. Presenta una red de Bravais hexagonal. En esta geometría, las capas de grafeno se encuentran desplazadas, por lo que cada segundo átomo de carbono de la monocapa de átomos se encuentra encima del o en el centro del hexágono de la otra capa [11, 12].

Apilamiento de ABC. Este arreglo cristalino se caracteriza por que los átomos de carbono que conforman a los hexágonos de las monocapas se encuentran desplazados respecto a las dos capas superiores inmediatas, formando una estructura romboédrica [11].

El tipo de apilamiento de las monocapas del grafito, pueden producir varios tipos de cristales, teniendo diferentes propiedades físicas, tales como dureza, o propiedades eléctricas.

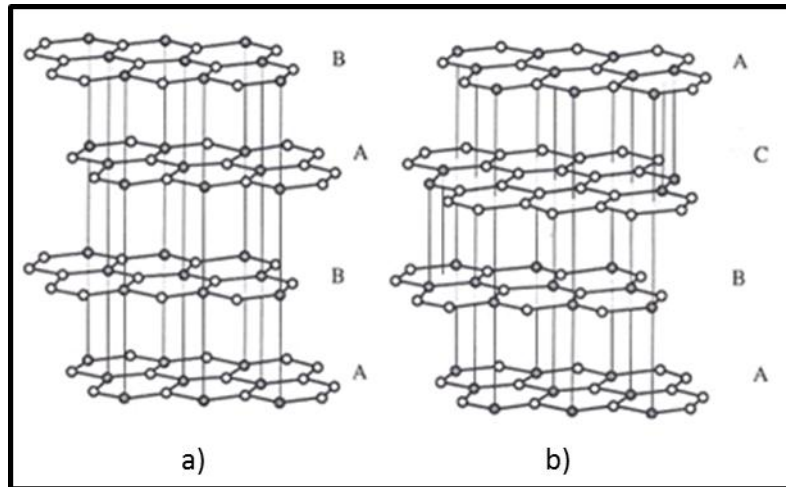


Figura 2.4.- Apilamiento de las bandas del grafito

Se conocen algunas variedades de grafito, dependiendo de su morfología y forma de presentación en la roca. El grafito amorfo, que es el más común en la naturaleza, se presenta en forma nebulosa, visto en sección fina, a veces con estructura micro-cristalina; una segunda variedad es el grafito en escamas, resultante de un mayor grado de cristalización. También se reconoce el grafito esferoidal, el cristalino, y el pseudomorfo del diamante; estos últimos son poco comunes. El grafito en escamas procede del metamorfismo de alto grado, en elevadas condiciones de presión y temperatura. Por el contrario, el grafito amorfo, mucho más común, es generado por metamorfismo regional de bajo grado y de contacto en estratos de carbón, se encuentra en forma de partículas microcristalinas con un polimorfismo en forma, de apariencia terrosa, negra y suave [9].

La mayor parte del grafito presente en rocas de la corteza, es el resultado de la transformación de la materia orgánica primaria bajo condiciones variables de presión y temperatura en rocas de origen metasedimentario. La variedad de cambios que experimenta el material carbonáceo en el ámbito sedimentario puede seguirse con relativa facilidad mediante métodos petrográficos o geoquímicos convencionales (por ejemplo, reflectancia

de la vitrinita, rendimiento de bitumen, detección de biomarcadores, pirolisis Rock-Eval, entre otros procedimientos) [9]. Sin embargo, al entrar al entorno metamórfico, los cambios que se suceden en el material carbonáceo, al pasar desde kerógeno en la metagénesis o antracita (variedad de carbón más evolucionada) hasta el grafito se pueden seguir apropiadamente utilizando difracción de rayos X [17], espectroscopia Raman [6] espectrometría de masas [18, 19] (isótopos estables en grafito) y el análisis térmico diferencial [20].

2.4 Espectroscopia Raman del grafito

Como se mencionó anteriormente, el material carbonoso puede presentar grados de cristalinidad variables determinados por las condiciones que dieron origen al ordenamiento del material con el paso del tiempo (grafitización), determinando su calidad industrial. Esta variabilidad en la cristalinidad ocasiona que el espectro Raman del grafito no sea un espectro “único” o “universal”. Se han realizado varias investigaciones a través de los años para poder cuantificar el avance de la cristalinidad u ordenamiento del material carbonoso mediante espectroscopia Raman [21, 22], ya que los espectros Raman reflejan esta propiedad y su variabilidad de muestra en muestra.

2.4.1 Bandas del Espectro RAMAN del Grafito

Debido al grado de grafitización alcanzado por la muestra, el espectro Raman exhibe una serie de bandas o picos que varían en intensidad y en posición dependiendo de la excitación del láser incidente. En la figura 3.1 se muestra un espectro Raman de lo que podríamos considerar un cristal de grafito “perfecto” artificial (a). Sin embargo, en todas las muestras naturales de grafito (b) existe un número mayor de bandas que representan el ordenamiento alcanzado.

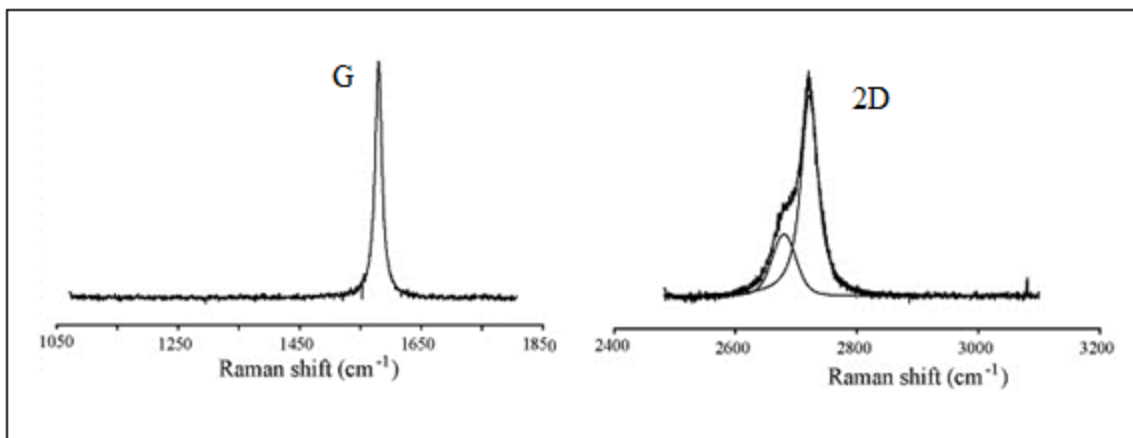


Figura 2.5.- Espectro raman del grafito perfecto

Podemos dividir a las bandas de los espectros en Bandas Primarias a todas aquellas bandas características y/o ligadas al ordenamiento del material carbonoso, las cuales son necesarias para la interpretación del grado de grafitización, y bandas secundarias a todas aquellas bandas que no son consideradas en el momento de la interpretación.

Las bandas principales del espectro Raman del Grafito se observan en los valores de frecuencias localizados en 1350, 1500, 1580, 1620, 2450, 2735 y 2900 cm⁻¹, llamadas D1, D3, G, D2, S3, S1 y S2 respectivamente (figura 2.5). Las bandas secundarias se encuentran en 1150, 2320 y 3250 cm⁻¹.

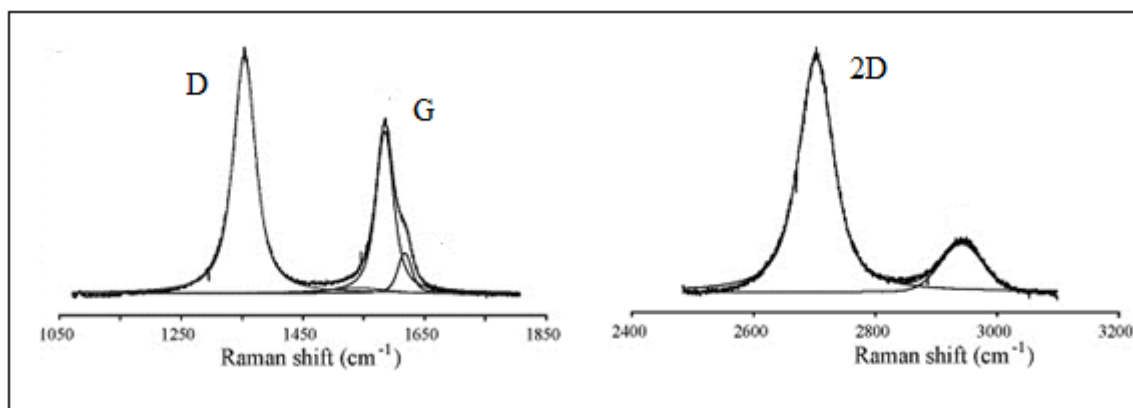


Figura 2.6.- Espectro raman del grafito natural

2.4.2 Bandas Principales del Grafito

Banda G

Aparece en 1580 cm^{-1} y corresponde al modo vibracional E_{2g} de un cristal con simetría, esto significa que se debe a la vibración dentro de las capas aromáticas en la estructura del grafito. La magnitud de esta banda corresponde a la vibración de estiramiento de enlaces sp^2 carbono-carbono. La presencia de esta banda en un espectro Raman de grafito, indica la cristalinidad, lo cual caracteriza al grafito como un mineral, disminuyendo en estructuras poco grafitizadas.

Bandas de Defecto “D”

El grado de desorden en una estructura de grafito está determinado por la aparición de las bandas de defectos o bandas D, las cuales se localizan en 1350 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} y 1620 cm^{-1} . Su origen está relacionado a la pérdida de simetría, ya sea por el tamaño finito de los cristales o bien por la vibración de los enlaces que lo forman, siendo la intensidad el resultado de efectos de resonancia. La banda D1, se encuentra en 1350 cm^{-1} , es intensa y muy amplia en material carbonoso mal ordenado. La posición de D1 depende preferencialmente de la longitud de onda del láser incidente. Durante el proceso de grafitización, la superficie relativa de la banda D1 disminuye con el ordenamiento de los planos aromáticos. En consecuencia, esta banda se ha atribuido a defectos como heteroátomos (O, H, N, por ejemplo) o defectos estructurales. En 1620 cm^{-1} , se encuentra la banda D2 y aparece como un hombro en la banda G.

Las bandas D1 y D2 se han propuesto como resultado de la división y degeneración del modo E_{2g} en los modos A' y A'' cuando la distorsión estructural reduce localmente la simetría. La banda D3, se ubica en una frecuencia de 1500 cm^{-1} , si el material se encuentra

mal ordenado, esta aparece como una banda muy ancha y se atribuye a los defectos fuera del plano aromático

2.4.3 Los Espectros Raman de Primer y Segundo Orden del Grafito

La región de primer orden consiste en la banda G y las bandas de defecto D. Esta región del espectro es adecuada para cuantificar el grado de orden/desorden del material carbonoso y por lo tanto determinar las condiciones pico de metamorfismo. La región de segundo orden se caracteriza principalmente por las bandas S1 y S2 las cuales corresponden a sobretonos de las bandas anteriores y dispersión combinatoria debido a doble resonancia. Como es el caso respecto a la región de primer orden, también hay cambios sistemáticos en la región de segundo orden debido al avance de la grafitización.

2.4.4 El Espectro RAMAN y la Grafitización

Durante el ordenamiento progresivo inducido por la temperatura, el espectro Raman del material carbonoso exhibe una evolución característica (Figura 3.5) que es más evidente observando las intensidades de las bandas relacionadas con el desorden en la estructura cristalina (Bandas D1, D2 y D3), pero también evidente a partir de la posición y el ancho de la banda G característica en la región de primer orden, así como el ancho y la asimetría de la banda de S1 en la región de segundo orden [13, 20].

2.5.- Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman se basa en el fenómeno conocido como el efecto Raman que fue descrito por el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman en el año 1928, gracias a esta aportación para la física, le fue otorgado el premio Nobel de Física en 1930. El efecto Raman es un fenómeno de dispersión de la luz inelástico que hace posible el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares en los átomos.

La espectroscopia Raman, se basa en la dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática de una fuente, esta fuente por lo general, es un láser en el rango visible, infrarrojo cercano, o ultravioleta cercano. La luz del láser interactúa con fonones u otras excitaciones en el sistema, por lo que la energía de los fotones láser al interactuar con la muestra se desplaza hacia arriba o hacia abajo.

La espectroscopia Raman nos da información de como es la interacción entre los electrones y fonones en la muestra. Es una técnica no invasiva, es decir, que la muestra que es medida no es destruida o modificada al hacer las mediciones, el análisis de la muestra solo es con una profundidad de unos cuantos nanómetros, debido a esto se le considera una técnica de caracterización superficial.

Al medir en un espectrometro Raman, la muestra se ilumina con un rayo láser, la luz del punto iluminado se recoge con una lente y se envía a través de un monocromador, las longitudes de onda cercanas a la línea láser, las cuales son debidas a la dispersión elástica de Rayleigh, son filtradas, mientras que el resto de la luz recogida se dispersa en un detector. Anteriormente los espectrómetros Raman utilizaban rejillas de difracción holográfica y múltiples etapas de dispersión para lograr un alto grado de rechazo láser, también, los detectores de elección para las configuraciones de dispersión Raman eran los fotomultiplicadores, lo que daba lugar a largos tiempos de adquisición. Sin embargo, la instrumentación moderna en casi todo el mundo emplea filtros de muesca o borde para rechazar el láser, así como espectrógrafos y detectores CCD.

La espectrometría Raman es una herramienta utilizada en diversas áreas de la ciencia, para el estudio de los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia en un sistema. Así como para obtener información de los enlaces químicos de las moléculas, estudiar cambios provocados por la unión de sustratos en enzimas.

En física del estado sólido, la espectrometría Raman espontánea se utiliza para, entre otras cosas, caracterizar los materiales, medir la temperatura, y encontrar la orientación

crystallográfica de una muestra. Al igual que ocurre con moléculas individuales, un material sólido tiene modos de fonón característicos que pueden ayudar a identificarlo. Además, la espectrometría Raman se puede utilizar para observar otras excitaciones de baja frecuencia en los sólidos, como plasmones, magnones, y excitaciones de brecha en superconductores.

Hay un número de tipos avanzados de espectroscopía Raman, incluyendo una mayor superficie de Raman, Raman resonancia, Raman punta mejorada, polarizado Raman, Raman estimulada (análoga a la emisión estimulada), Raman transmisión, espacialmente desplazamiento Raman, y Raman hiper.

2.6.- Dispersión Raman

El efecto Raman o la dispersión Raman surge a partir de la interacción de un haz de luz incidente con los electrones de una molécula iluminada de la muestra. En la dispersión Raman la energía del haz de luz incidente no es suficiente para excitar a la molécula y enviarla a un nivel electrónico de mayor energía, debido a esto, el resultado de la dispersión Raman es cambiar el estado vibracional en el que se encuentra la molécula y enviarla a uno de mayor o menor energía vibracional.

Al hacer incidir un haz de luz de frecuencia ν_0 sobre la muestra, la mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente, pero una pequeña parte de esta luz presenta un cambio de frecuencia, este cambio de frecuencia es el resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz dispersada que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la del haz incidente se conoce como dispersión Rayleigh, esta no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la del haz incidente es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman.

Capítulo 2. MARCO TEÓRICO

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía, debido a que todos los iones y átomos enlazados en la molécula, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales le corresponderá un valor determinado de la energía molecular ya que estos movimientos se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa y del comportamiento dinámico de las partículas.

Cuando se hace incidir luz con una energía $h\nu_0$ a la muestra y esta es mucho mayor a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales o rotacionales de la molécula, choca con ella y la mayor parte de la luz la atraviesa, pero una pequeña parte es dispersada (del orden de 1 fotón dispersado por cada 10^{11} incidentes). Esta dispersión se interpreta como que el fotón incidente lleva a la molécula a un nivel de energía vibracional o rotacional superior no permitido momentáneamente, y rápidamente lo abandona para pasar a uno de los niveles de energía permitido, al pasar a este nivel emite un fotón, la frecuencia del fotón liberado dependerá de la diferencia de energía entre el estado en el que se encontraba la molécula y el nuevo estado energético.

Cuando el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente se dice que el choque es elástico y la molécula vuelve al mismo nivel energético, este tipo de interacción da lugar a la dispersión Rayleigh.

Cuando el resultado de la interacción es un fotón dispersado a una frecuencia distinta a la del haz incidente se dice que el choque es inelástico y pueden darse los siguientes casos:

- Si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que hace que al pasar de un estado de energía no permitido vuelva a un estado de energía mayor al que tenía inicialmente, en este caso el fotón es dispersado con una frecuencia $\nu_0 - \nu_r$, en este caso la dispersión es llamada dispersión Raman Stokes.
- Si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente se produce una

transferencia de energía de la molécula al fotón, esto es que la molécula inicialmente se encontraba en un estado vibracional mayor de energía al de su estado fundamental y después del choque pasa a su estado de energía fundamental, en este caso el fotón dispersado tiene una frecuencia de $\nu_0 + \nu_r$, en este caso se llevó a cabo una dispersión Raman anti-Stokes.

A temperatura ambiente según la ley de distribución de Maxwell-Boltzman, el 99 % se encuentra en el estado vibracional de menor energía, por lo tanto, la probabilidad de que ocurra la dispersión Raman Stokes es mucho mayor que la de dispersión de Raman anti-Stokes, debido a esto la dispersión Raman Stokes es 100 veces mayor a la dispersión Raman anti-stokes.

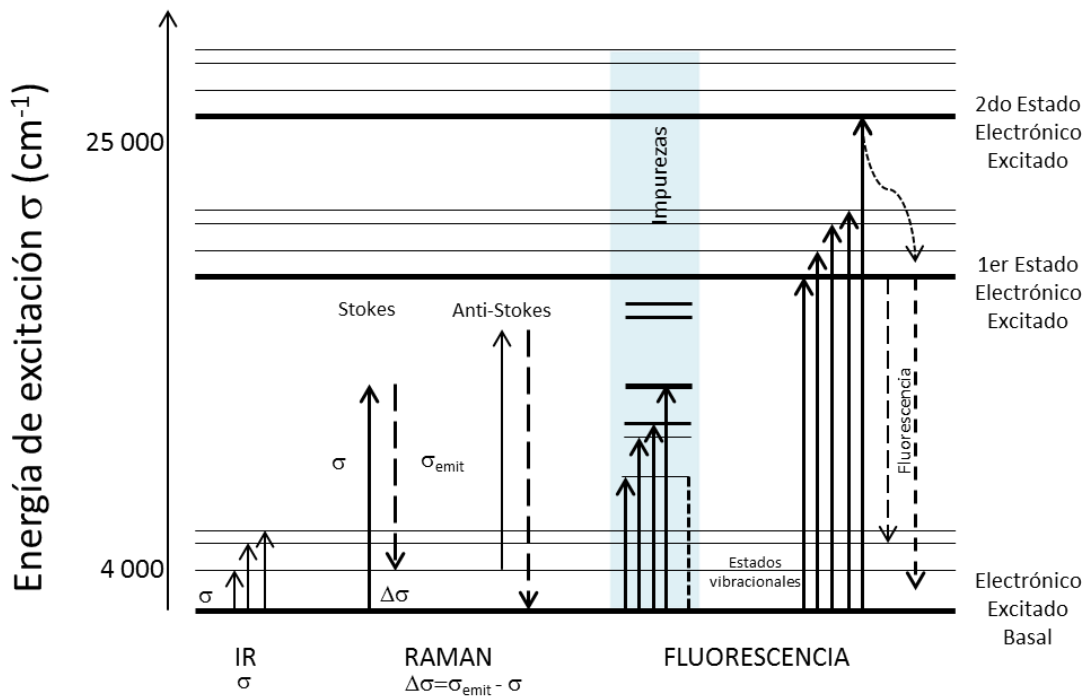


Figura 2.7.- Representación de los niveles energéticos y vibracionales para (a) dispersión Rayleigh, (b) dispersión Raman Stokes y Anti-stokes

CAPITULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describirán los materiales y metodología empleada en el estudio de grafito natural.

3.1.- Materiales

Las muestras utilizadas en este trabajo fueron tomadas de algunas minas ubicadas en la región central del estado de Sonora, a unos 72 Km de la ciudad de Hermosillo, en esta zona existe un distrito minero siendo, El Salto, El porvenir, El Cochi, Mr. Kellogs, Tuquison, San José de Moradillas, El Lápiz, Los Pocitos, la fuente grafito natural utilizado en este trabajo. La figura Figura 3.1 muestra la localización geográfica de las minas antes mencionadas [20]

Las muestras fueron utilizadas sin un proceso de purificación posterior. Para elegir las muestras esta se separó a mano de los demás materiales y con ello empezar las mediciones. En la fiura 3.9, se puede observar el ggrafito natural utilizado.

Capítulo 3.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

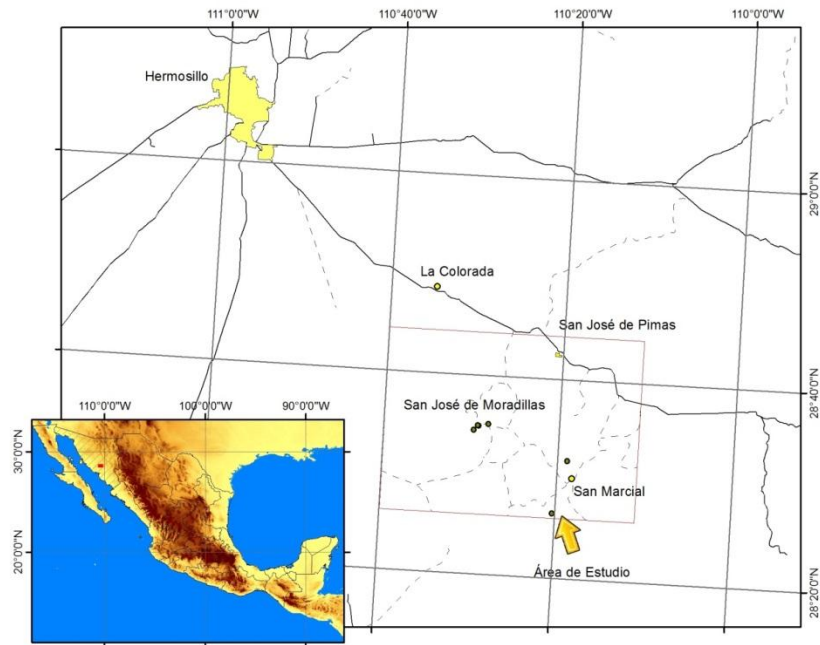


Figura 3.1.- Área de localización de las minas de donde se obtuvieron las muestras de grafito



Figura 3.2.- Muestra de grafito tomada de la mina de San José de Moradillas

3.2. Metodología

Para la obtención de los espectros Raman se utilizó un Espectrómetro MicroRaman Horiba Jobin Yvon (Figura 6.3), con una fuente de excitación laser y un detector de 1024 pixeles con un CCD de alta sensibilidad, montados en un microscopio Olympus BX41TF con resolución espacial $<1\mu\text{m}$. El instrumento analítico se encuentra montado en el laboratorio de espectroscopia microRAMAN del Departamento de Física, DCEN, de la Universidad de Sonora.

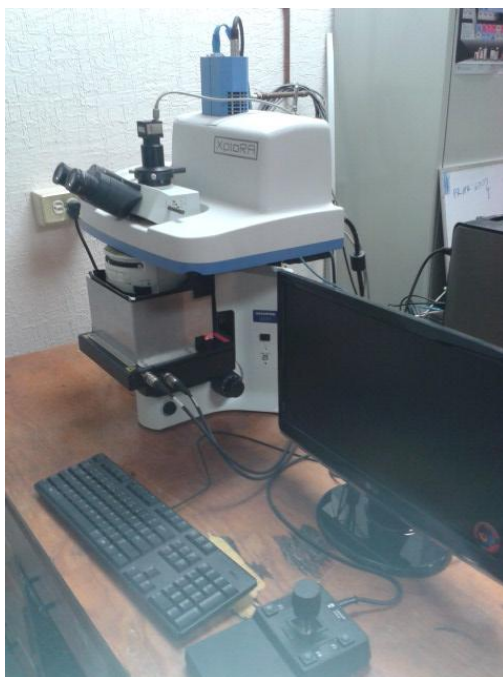


Figura 3.3.- Espectroscopio MicroRaman

3.3. Obtención de los espectros de Raman

El espectrómetro realizó la obtención de los espectros con un láser de Argón con rango de excitación de 532 nanómetros, con una resolución espectral de $1.8 \text{ cm}^{-1}/\text{pixel}$. El control de incrementos de laser (filtro) fue de 100%, un agujero de 300 nanómetros y un Split de 100 utilizando el objetivo de 40x. Los espectros fueron generados y analizados con el

Capítulo 3.- DESARROLLO EXPERIMENTAL

software LabSpec 5 (con el cual opera el espectrómetro). Después los datos fueron exportados a archivos de texto; Se editaron las gráficas y se realizaron los ajustes necesarios utilizando el software Sigmaplot 11.0.

Al medir a las muestras de las distintas minas con el espectroscopio microRaman, observando y comparando los resultados se determina que las muestras con el grafito de mayor cristalinidad son las muestras de la mina de San José de Moradillas y las muestras de la mina El Cochi. (Figura 3.10). [21]

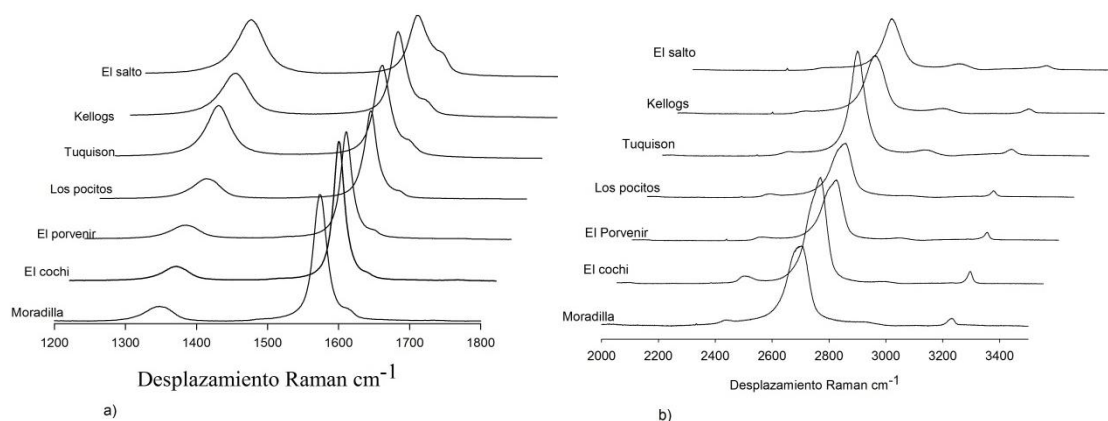


Figura 3.4.- Comparación de la cristalinidad de las muestras de las minas de El Salto, Mr. Kellogs, Tuquison, Los Pocitos, El Porvenir, El Cochi y San José de Moradillas

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIONES

En este capítulo se presentan algunos de los resultados más ilustrativos del estudio experimental que se desarrolló en este trabajo de tesis sobre las características del grafito mineral de las minas del estado de Sonora y su relación con la calidad del mineral. La técnica experimental de espectroscopia Raman es de gran utilidad en la determinación de los modos normales de vibración, característicos de grafito, así como los contaminantes o contaminantes que distorsionen o modifiquen la red cristalina. En este capítulo se presentan primeramente los resultados obtenidos de las minas san José de moradilla y El Cochi localizadas en la región centro este del estado de Sonora. Posteriormente se hacen análisis de las bandas características del grafito en las regiones primer y segundo orden: G, D y 2D respectivamente.

4.1 Resultados

La técnica experimental de espectroscopia Raman se caracteriza por ser una técnica muy poderosa en el estudio de materiales y nanomateriales. Y sobre todo en el caso particular del estudio y caracterización de materiales carbonosos, tales como grafeno, grafito, nanotubos y fullerenos, permitiendo identificar de una manera rápida las diferentes alotropías, así como también la determinación de una manera rápida y no destructiva sus características estructurales y electrónicas

En este trabajo todas las mediciones de espectroscopia Raman se llevaron a cabo, como se mencionó en el capítulo 3, sin preparaciones previas y a temperatura ambiente, es decir a 300K. Para este trabajo se basó principalmente en los trabajos previos que se han llevado a cabo por nuestro grupo de trabajo. En estas condiciones se pretende determinar la calidad de los diferentes grafitos obtenidos de las minas de la región centro este del estado de Sonora. Parte de este trabajo fue desarrollado por el grupo de trabajo y publicado en [23]. En este trabajo se muestran los espectros Raman de las dos minas que a nuestro juicio tienen un mayor potencial de aplicaciones en nanomateriales, debido a su alta calidad, esto lo mostraremos en este trabajo de tesis.

La figura 4.1 a) presenta el espectrograma de micro Raman típico del grafito, obtenido a presión atmosférica y a temperatura ambiente (27°C). Para su medición se utilizó un vidrio porta muestras. Las mediciones se llevaron a cabo utilizando un rango de vectores de onda entre 100 y 4000cm⁻¹. Se aprecian en la figura 4.1 dos regímenes bien definidos.

La primera región, la cual se denomina de primer orden debido al origen del principio físico, se extiende de 100 a 2000cm⁻¹. Un segundo régimen y caracterizado por la aparición doble resonancia Raman y de interacciones de dos fonones, se extiende de 2000 a 4000cm⁻¹, como se muestra en la figura 4.1 b). Otras bandas se pueden apreciar en la figura 4.1 b),

tales como la banda T, la T+D, T+G y la 2G, las cuales se encuentran localizadas en los vectores de onda: 1850, 2430, 2935 y 3218 cm^{-1} , respectivamente.

Bien que las bandas que se presentan en el grafito son muy conocidas hoy en día, la interpretación sobre el origen de algunas de las bandas no es muy sencilla. Tal es el caso de la banda D, la cual tradicionalmente fue denotada de defectos, y caracterizada por Tuinstra y Koenig a principios de los años 70s [22], mientras que su explicación es recientemente realizada tres decenas después por Thomsen y Reich en el año 2000 [24]. En 1970 Tuinstra y Koenig, observaron por primera vez la aparición de una banda en 1355cm^{-1} , la cual mostraba que conforme la intensidad aumentaba, menor era la calidad del material, es decir una mayor cantidad de defectos y/o impurezas que modificaban la estructura cristalina del grafito aparecían. Por otra parte, banda característica o huella dactilar con la que se identifica a los materiales grafitosos es la banda G (nombrada tradicionalmente G en recordatorio del grafito) esta se localiza en 1580cm^{-1} aproximadamente, y corresponde a los modos normales de vibración de los átomos de carbono en la red hexagonal en el plano, es decir en la dirección paralela a la capa de grafeno [22].

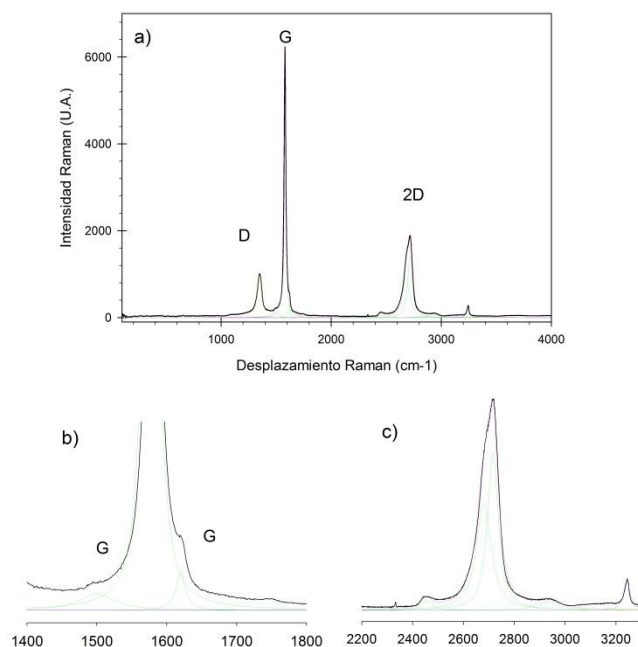


Figura 4.1. Espectrogramas Raman típico de grafito mineral tanto de las minas de San Juan de Moradilla como El Cochi, ambas localizadas en la región centro-este del estado de Sonora. Espectros Raman de primero orden a) y segundo orden b).

Por otra parte, se pueden observar los modos normales de vibración correspondientes a la banda T+D, la cual es una combinación de dos fonones (Livneh, Haslett y Moskovits, 2002). Posteriormente y más reciente, se dio una explicación que esa banda corresponde a un sobre tono del fonón LO (esto es, 2LO) [25]. En el 2005, asignaron esta banda a un proceso de doble resonancia que involucra dos fonones alrededor del punto K en la Zona de Brillouin en la curva de dispersión de un grafito modelo bidimensional.

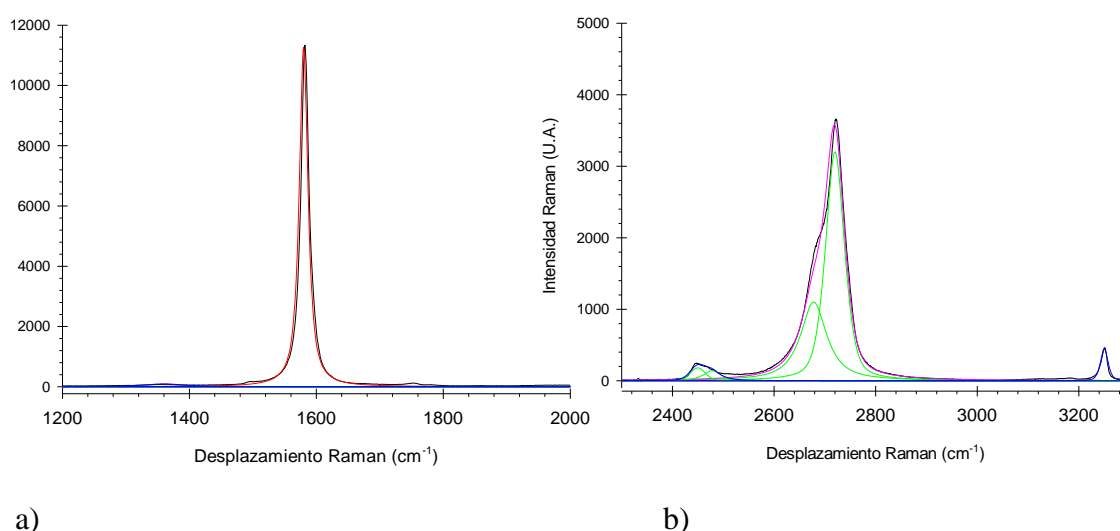


Figura 4.2. Espectrogramas Raman, obtenido utilizando un espectrómetro micro Raman Xplora BX41, de grafito mineral de la mina San Juan de Moradilla, localizada en la región centro-este del estado de Sonora. Espectros Raman de primero orden a) y segundo orden b).

Cabe precisar que la dispersión Raman de doble resonancia revela información muy variante respecto a los estados electrónicos y vibraciones de los materiales estudiados. En los procesos de doble resonancia, como se presentó en el capítulo 2 de este trabajo de tesis, los estados intermedios en caso de que sean reales, o medibles, normalmente requieren condiciones experimentales especiales. Tal como un campo eléctrico externo o una presión externa sobre la muestra, esto hace que las vibraciones puedan ser ajustadas a voluntad.

La figura 4.2 presenta de una manera fehaciente la alta calidad del grafito mineral que se estudiaron en este trabajo de tesis. La muestra de grafito mineral que se muestra en la figura 4.2 no presenta la banda característica de defectos, es decir la banda D. Estas mediciones fueron llevadas a cabo 4 veces, con la finalidad de constatar que era una característica real de la muestra. Por otra parte, presenta una banda G bien definida centrada en 1580cm^{-1} . Esto es indicativo de que la muestra estudiada se encuentra libre de defectos, impurezas y que las fronteras de borde y/o dislocaciones se encuentran lejos de la zona en la que incide el láser. Es decir la muestra es de una excelente calidad cristalina. Mientras que en la zona de segundo orden se aprecia un desdoblamiento de la banda 2D, en 2D1 y 2D2, típicas de sistemas grafitosos bien estructurados. Así como también se presentan las bandas T+D, la 2G, y la banda G+D, todas estas últimas bandas son asociadas a una calidad cristalográfica muy buena. La banda que se presenta en 3218cm^{-1} , es ligado a un sobretono de la banda 2D [26]. En la misma tónica, se puede apreciar que la banda 2G es un sobretono de la banda G, donde participan dos fonones idénticos en energía, pero con vectores de onda que satisfagan la condición, es decir un tono o banda centrada en 1609 cm^{-1} . Sin embargo como se puede apreciar en la figura 4.3 que la banda posee un vector de onda centrado en 1580 cm^{-1} y una desviación estándar de 8cm^{-1} , esto hace que en verdad sea un sobretono de la banda G.

4.2 Análisis de Resultados

Cabe precisar que los valores de las bandas fueron determinados utilizando un ajuste de tipo gaussiano, es decir:

$$f(x) = a * \exp\left(-0.5\left(\frac{x-x_0}{b}\right)^2\right),$$

donde x_0 es el valor del vector de onda de la banda, b es la desviación estándar, a es amplitud o máxima intensidad. Con este ajuste permitió tener una mayor precisión en la determinación de los valores de las bandas de espectroscopia Raman que se presentan en las figuras 4.1 y 4.2. Las líneas continuas que presentan las figuras 4.1 y 4.2, corresponden a los ajustes realizados con el ajuste de tipo gaussiano. Los valores promedios de las bandas D, G, 2D1 y 2D2 se encuentran graficados en las figuras 4.3.

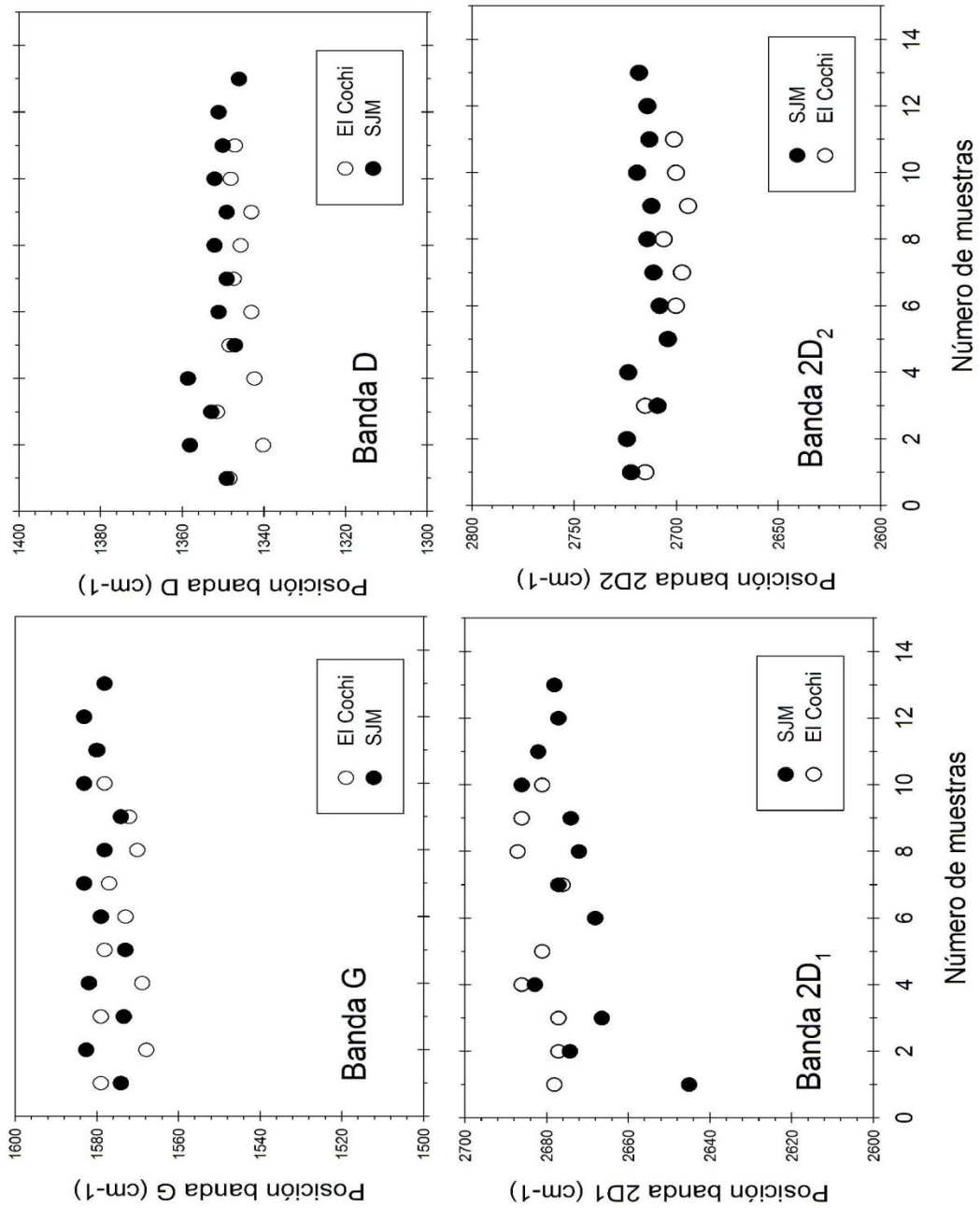


Figura 4.3. Posiciones de las bandas G, D 2D1 y 2D2, de las minas El Cochi y San José de Moradilla, en función del número de muestras.

La figura 4.3 presenta los valores promedios obtenidos utilizando el ajuste gaussiano de las muestras minerales de grafito de las minas del estado de Sonora, en particular de las minas de El Cochi y San José de Moradilla (SJM). Se pueden apreciar los valores de las bandas D, G, y 2D1 y 2D2, en función de las diferentes muestras que se midieron utilizando espectroscopia Raman. En ambas minas se pudo constatar que los valores medidos de las diferentes bandas concordaban con una muy buena precisión. El valor promedio de la banda D es 1347cm^{-1} con una desviación de 9cm^{-1} , ambas minas presentan valores similares, aunque la tendencia de la mina El Cochi presenta una tendencia inferior (1575cm^{-1}) a la presentada por la banda G de la mina SJM. Mientras que la banda D muestra un valor promedio de 1347 cm^{-1} con una desviación de 9cm^{-1} , siendo más estrecha la dispersión en los valores de los datos experimentales obtenidos. Sin embargo, como se muestra en el capítulo 3 y en la tesis de licenciatura en geología de Juan Hernández [23] otras de las minas que también se estudiaron con mucha precisión para determinar su cristalinidad, no presentaron una buena calidad. Esto es debido a que el estado de Sonora presenta un gradiente de temperaturas en el proceso de grafitización de los materiales carbonosos. Dando por consecuencia un gradiente en la cristalinidad de los materiales, esto es, se presentan materiales con muy alta calidad como los que se presentan en este trabajo de tesis, y con muy mala calidad en términos cristalográficos, como los que se muestran en el capítulo 3. Así las bandas de segundo orden que presentan las muestras de las minas de San José de Moradilla y El Cochi que se describieron en el capítulo 3 de este trabajo, tales como 2D, 2G, y demás no se presentan en las que se mencionan en el (El Porvenir, Los Pocitos, Turquison, Kellogs y El Salto). Estas bandas, debido a que intervienen la interacción de dos fonones en su proceso, es absolutamente necesaria una calidad de red cristalina excepcional.

Mientras que los valores de las bandas 2D1 y 2D2, de los sobretonos de la banda D, se encuentran centrados en los valores de 2678cm^{-1} y 2710 cm^{-1} con errores 8 y 10 cm^{-1} respectivamente. Estos valores son similares a los teóricos determinados por Ferrari [26] aunque de mayor calidad que los observados en otras regiones, como por ejemplo en Venezuela [], o en Nepal [].

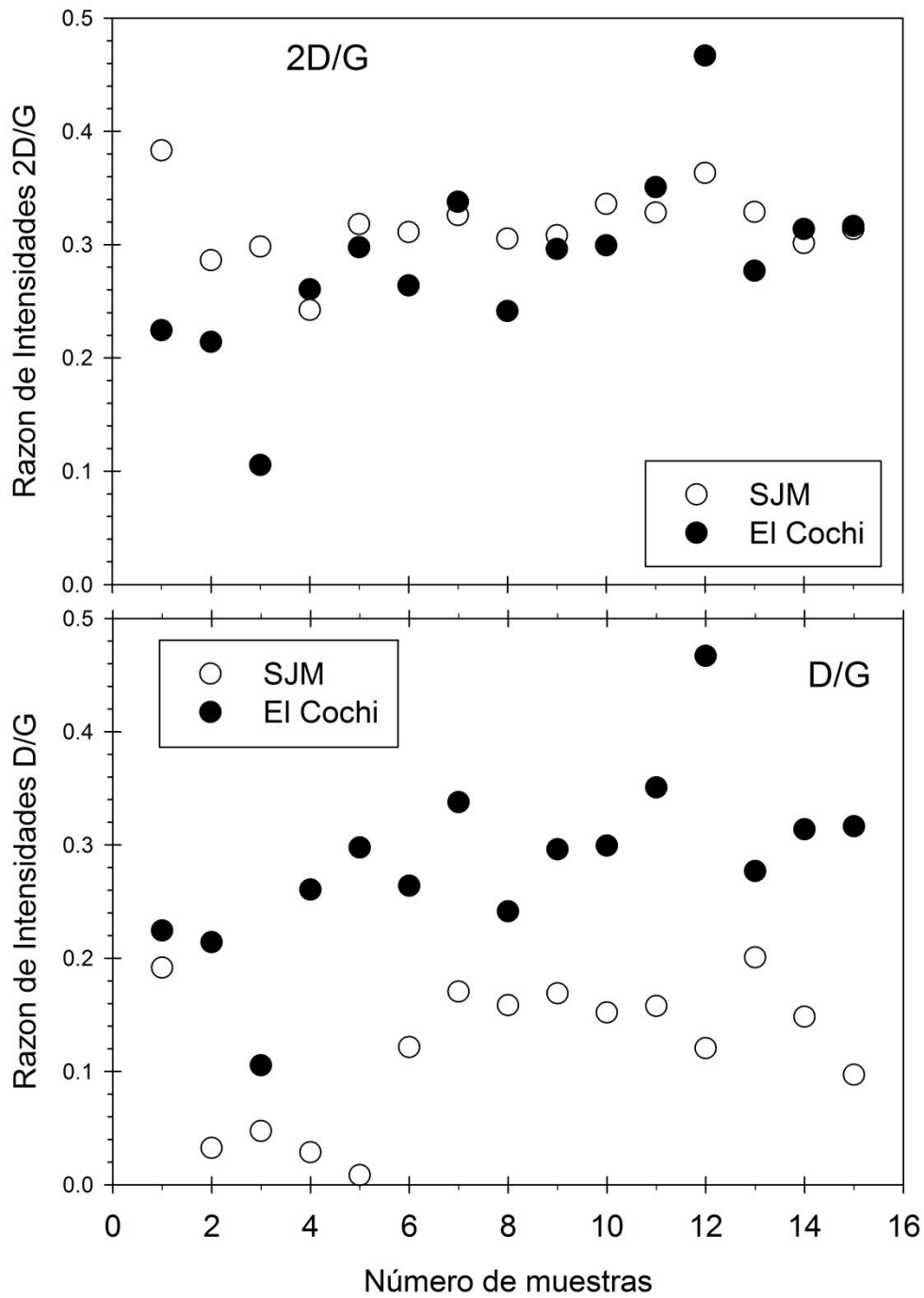


Figura 4.4 Razones de cambio de las bandas D y G y de las bandas 2D y G de las minas El Cochi y SJM, en función del número de muestras.

Una manera de determinar la calidad de las muestras de grafito y determinar el estado de la grafitización, es utilizando la razón entre las bandas D y G y también entre la banda 2D y G. La figura 4.4 presenta las razones entre D y G y entre las 2D y G. Las muestras de grafito mineral de la mina SJM presentan una razón D/G centrada en 0.14, mientras que la calidad de las muestras de la mina El Cochi presenta un valor centrado en 0.3. Esto indica que los valores de la banda D de SJM son casi nulos, lo que hace que los grafitos minerales se presenten como un grafito de una muy alta calidad con propiedades muy optimas de ser utilizadas en la producción de nanomateriales. Recordemos que en el estado de Sonora el grafito mineral es obtenido por un proceso metamórfico en condiciones de presiones y temperatura tales que pueden presentarse cristalinidades nulas o de carbón o de muy alta cristalinidad o casi ideales como los que presentan las muestras estudiadas en este trabajo de tesis.

Por otra parte la razón de cambio entre las bandas 2D y G presentan para ambas minas valores promedios de 0.3, aunque en el caso de las muestras de la mina El Cochi se presentan una mayor polidispersidad en los valores. Esto puede interpretarse como una menor calidad en su cristalinidad, debido a que si recordamos, la banda 2D es el resultado de un proceso de doble resonancia en donde intervienen las interacciones entre dos fonones. La aparición de un fonón solo se puede llevar a cabo cuando se presenta una interacción en radiación y una muestra con una red cristalina de largo alcance. Por otra parte la interacción fonón-fonón no solo es de muy baja probabilidad de que se realice, comparada con las bandas G, sino que requiere una muy alta red cristalina del material para que se puedan llevar a cabo.

CAPÍTULO 5

Conclusiones y Perspectivas de Trabajo

En este trabajo se llevó a cabo un estudio con una aproximación experimental de muestras de grafito mineral provenientes de las minas San José de Moradilla y El Cochi, localizadas en la región centro este del estado de Sonora. Como una medida de determinar la calidad y por consecuencia la aplicación de la dispersión Raman de segundo orden, se utilizó la técnica experimental de espectroscopia Raman en las recolectadas por el Dr. Inocente Guadalupe Espinoza Maldonado y el Geólogo Juan Hernández Cazares.

Estudios de espectroscopia Raman en el rango extendido de 100-4000 cm^{-1} nos permitió obtener resultados muy interesantes, en la medida que las muestras de las minas: San José de Moradilla, El Cochi, El Porvenir, Los Pocitos, Turquison, Kellogs, y El Salto permitieron determinar el grado de grafitización (cristalinidad) de la región. Este estudio ha permitido el determinar la conveniencia de la explotación del grafito mineral del estado de Sonora en la producción de nanomateriales.

Mediciones de espectroscopia Raman permitieron observar de una manera clara y fehaciente dos zonas con características físicas propias: primer y segundo orden en el grafito. Estas mediciones de espectroscopia Raman permitieron, obtener por medio de las bandas de primer orden D y E y de segundo orden 2D1, 2D2, 2G y T+G, la cristalinidad de las muestras de grafito, presentando en algunas muestras de las minas de SJM la desaparición de la banda de defectos o banda D, indicativo de una pureza y/o cristalinidad de las muestras, comparables a muestras producidas en laboratorios. Aunado a la aparición de valores de la intensidad de dispersión Raman muy grandes. Mediciones en muestras de la mina El Cochi, mostraron bandas D de baja intensidad, es decir, que presentan pocos defectos, que indican poca contaminación de otros minerales, así como estructuras cristalinas que se extienden a un rango del orden de micras y/o milímetros. Debido a que el origen de la banda D, como se mencionó en los capítulos 2 y 4, indican el rompimiento de la simetría de la estructura cristalina del grafito en el rango de la zona iluminada por el láser (zona interactuante entre la radiación láser y el material) que es del orden de 1mm^2 . Por otra parte, la aparición de la banda 2D en las muestras de las dos minas elegidas para estudio en este trabajo, indicaron la corroboración de nuestra hipótesis “el grafito amorfo del estado de Sonora presenta un rango de cristalinidad muy alto del orden de micras y/o milímetros”. El desdoblamiento de la banda 2D en 2D1 y 2D2, de acuerdo con la teoría de A. Ferrari tiene sus orígenes en la doble resonancia Raman y muestran la presencia interacción entre dos fonones. Posteriores análisis de razones de las bandas D/G mostraron que sus valores eran de 0.18 y 0.3 para SJM y El Cochi, respectivamente, mientras que y la razón de 2D/G mostraron valores del orden de 0.3 para ambas minas. Estos hechos experimentales permitieron aseverar que los minerales grafitosos estudiados en este trabajo de tesis presentan cristalinidades muy altas y con muy pocas o nulas contaminaciones, permitiendo aplicar la teoría de Andreas Ferrari sin ambigüedad, como si se tratara de muestras de grafito sintetizado en el laboratorio.

Algunas de las perspectivas de trabajo en la dirección de desarrollar investigación en el estudio aplicaciones de grafito mineral de la minas del estado de Sonora en el desarrollo de nanomateriales, tales como grafenos, grafenos funcionalizados, así como carburos minerales. En estas direcciones el grupo de trabajo en el cual me encuentro, estamos investigando.

Bibliografía

1. Morrison, R. and R.N. Boyd, *Química Orgánica*, ed. S.A. Addison Wesley Iberoamericana. 1998, Massachusetts, EUA: Alkyn and Bacon.
2. Brunswicl, N.N., *Graphite*, in *Natural Resources*, M.C. Profile, Editor, New Brunswick Department of Natural Resources: Fredericton, NB.
3. Petucci, J., et al., *Diffusion, adsorption, and desorption of molecular hydrogen on graphene and in graphite* Journal of Chemical Physics, (2013). **139**(4): p. 12.
4. Liu, L., et al., *Production of high quality single- or few-layered graphene by solid exfoliation of graphite in the presence of ammonia borane*. Chemical Communications, 2013.
5. Xing, T., et al., *Disorder in ball-milled graphite revealed by Raman spectroscopy*. Carbon, 2013. **57**(0): p. 515-519.
6. Chipara, D.M., A.C. Chipara, and M. Chipara, *Raman Spectroscopy of Carbonaceous Materials: A Concise Review*. Spectroscopy, 2011. **26**(10): p. 42-47.
7. Ferrari, A.C. and D.M. Basko, *Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene*. Nat Nano, 2013. **8**(4): p. 235-246.
8. Sparkes, R., et al., *Automated analysis of carbon in powdered geological and environmental samples by Raman spectroscopy*. Appl Spectrosc., 2013. **67**(7): p. 779-88.
9. Minera, D.G.d.P. *Grafito*. 2005 [cited 2013 9 de agosto de 2013]; Available from: <http://201.131.19.30/Estudios/Mineria/Sistema%20Mineria/grafito/grafito.htm>.
10. Nakagawa, H., et al., *In situ Raman study on the structural degradation of a graphite composite negative-electrode and the influence of the salt in the electrolyte solution*. Journal of Power Sources, 2013. **236**(0): p. 138-144.
11. Belandria, E., *Propiedades Vibracionales de Nanotubos de Carbono de Doble Pared Vacíos y Rellenos con Se, Te, Fe, HgTe, PbTe, CdSe y Pbl₂*, in *Física de la Materia Condensada*. 2008, Universidad de los Andes: Mérida, Venezuela.
12. Chung, D.D.L., *Review Graphite*. Journal of Materials Science, 2002. **37**(8): p. 1475-1489.
13. Cai, M., et al., *Methods of graphite exfoliation*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(48): p. 24992-25002.
14. Deprez, N. and D.S. McLachlan, *The analysis of the electrical conductivity of graphite conductivity of graphite powders during compaction*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1988. **21**(1): p. 101.
15. Oohashi, K., T. Hirose, and T. Shimamoto, *Graphite as a lubricating agent in fault zones: An insight from low- to high-velocity friction experiments on a mixed graphite-quartz gouge*. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 2013. **118**(5): p. 2067-2084.
16. Saïdane, K., et al., *Fullerene synthesis in the graphite electrode arc process: local plasma characteristics and correlation with yield*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2004. **37**(2): p. 232.
17. Li, Z.Q., et al., *X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon*. Carbon, 2007. **45**(8): p. 1686-1695.
18. Dale, M.J., R. Knochenmuss, and R. Zenobi, *Graphite/Liquid Mixed Matrices for Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry*. Analytical Chemistry, 1996. **68**(19): p. 3321-3329.
19. Lum, R., et al., *Thermal analysis of graphite and carbon-phenolic composites by pyrolysis-mass spectrometry*. Carbon, 1983. **21**(2): p. 111-116.

BIBLIOGRAFIA

20. Jiang, W., et al., *Thermal analysis of the oxidation of natural graphite — effect of particle size*. *Thermochimica Acta*, 2000. **351**(1–2): p. 85-93.
21. Dresselhaus, M.S., A. Jorio, and R. Saito, *Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy*. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2010. **1**(1): p. 89-108.
22. Tuinstra, F. and J.L. Koenig, *Raman Spectrum of Graphite*. *J. Chem. Phys.*, 1970. **53**: p. 1126.
23. Hernandez Cazares, J., *Evaluación de Cristalinidad y Grado de Grafización de los Mantos de Grafito en Sonora Central, utilizando Espectroscopia microRaman*, in *Geología*. 2012, Universidad de Sonora: Hermosillo, Sonora.
24. Thomsen, C. and S. Reich, *Double Resonant Raman Scattering in Graphite*. *Physical Review Letters*, 2000. **85**(24): p. 5214-5217.
25. Livneh, T., T.L. Haslett, and M. Moskovits, *Distinguishing disorder-induced bands from allowed Raman bands in graphite*. *Physical Review B*, 2002. **66**: p. 195110.
26. Ferrari, A.C., *Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*. *Solid State Communications*, 2007. **143**(1–2): p. 47-57.

