

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por el SECIHTI (Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo o titular de los Derechos de Autor.

CICESE © 2025, Todos los Derechos Reservados, CICESE

Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California



Doctorado en Ciencias en Nanociencias

Dopaje de grafeno con nitrógeno y la modulación de las especies nitrogenadas para aplicaciones electroquímicas

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Doctor en Ciencias

Presenta:

José Manuel Ruiz Marizcal

Ensenada, Baja California, México

2025

Tesis defendida por

José Manuel Ruiz Marizcal

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. José Manuel Romo Herrera
Director de tesis

Dra. Mercedes Teresita Oropeza Guzmán

Dra. Ana Karina Cuentas Gallegos

Dr. Santiago Camacho López

Dr. Gabriel Alonso Núñez



Dra. Catalina López Bastidas
Coordinadora del Posgrado en Nanociencias

Dra. Ana Denise Re Araujo
Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta José Manuel Ruiz Marizcal como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Nanociencias.

Dopaje de grafeno con nitrógeno y la modulación de las especies nitrogenadas para aplicaciones electroquímicas

Resumen aprobado por:

Dr. José Manuel Romo Herrera

Director de tesis

Este trabajo se centra en la síntesis y caracterización de óxido de grafeno (GO) y en la modulación de las especies de oxígeno presentes en su superficie. Se emplearon diversas técnicas de caracterización, como la termogravimetría (TGA) y la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), para comprender la correlación entre las distintas especies de oxígeno y optimizarlas de manera sistemática. Se destacaron factores clave, como el medio de dispersión, la temperatura de evaporación del agua y la técnica utilizada para dispersar el GO en el solvente, los cuales resultaron cruciales para mejorar la mezcla de precursores nitrogenados con el GO. Además, se estudió la interacción entre el GO y la melamina, evaluando el efecto de la temperatura y el medio en dicha interacción. Asimismo, se logró sintetizar grafeno dopado con nitrógeno utilizando el GO como plantilla, obteniendo un material de alta calidad. Mediante tratamientos térmicos, se analizó el proceso de dopaje, así como la desorción y selectividad de las especies nitrogenadas. Se observó que, a temperaturas superiores a 700°C, el nitrógeno incorporado comienza a desorberse, con variaciones según su estabilidad térmica. Un tratamiento adicional a 900°C optimizó las especies nitrogenadas presentes en la muestra previamente dopada a 700°C, alcanzando un contenido óptimo de nitrógeno. Las evaluaciones electroquímicas revelaron que, incluso con un tratamiento térmico inicial a 900°C, se obtuvo una selectividad en las especies nitrogenadas similar a la alcanzada tras un postratamiento, lo que sugiere la posibilidad de omitir un paso adicional de tratamiento térmico. Esta selectividad no solo facilita la modulación de las especies nitrogenadas, sino que también favorece su aplicación en reacciones electroquímicas clave, como la reacción de reducción de oxígeno (ORR), representando un avance significativo en el desarrollo de materiales para futuras aplicaciones electroquímicas.

Palabras clave: Grafeno, Grafeno dopado con nitrógeno, Especies nitrogenadas, Tratamientos térmicos, Óxido de grafeno

Abstract of the thesis presented by José Manuel Ruiz Marizcal as a partial requirement to obtain the Doctor of Science degree in Nanoscience.

Doping of graphene with nitrogen and modulation of nitrogen species for electrochemical applications

Abstract approved by:

PhD José Manuel Romo-Herrera

Thesis Director

This work focuses on the synthesis and characterization of graphene oxide (GO) and the modulation of oxygen species present on its surface. Various characterization techniques, such as thermogravimetric analysis (TGA) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), were employed to understand the correlation between different oxygen species and systematically optimize them. Key factors such as the dispersion medium, water evaporation temperature, and the technique used to disperse GO in the solvent were identified as crucial for improving the mixing of nitrogen precursors with GO. Additionally, the interaction between GO and melamine was studied, evaluating the influence of temperature and medium on this interaction. Furthermore, nitrogen-doped graphene was successfully synthesized using GO as a template, obtaining a high-quality material. Thermal treatments provided insights into the doping process, as well as the desorption and selectivity of nitrogen species. It was observed that at temperatures above 700°C, the incorporated nitrogen begins to desorb, with variations depending on its thermal stability. An additional treatment at 900°C optimized the nitrogen species in the sample previously doped at 700°C, achieving an optimal nitrogen content. Electrochemical evaluations revealed that even with an initial thermal treatment at 900°C, a nitrogen species selectivity similar to that obtained after a post-treatment was achieved, suggesting the possibility of omitting an additional thermal treatment step. This selectivity not only facilitates the modulation of nitrogen species but also enhances their application in key electrochemical reactions, such as the oxygen reduction reaction (ORR), representing a significant advancement in the development of materials for future electrochemical applications.

Keywords: Graphene, N-doped graphene, Nitrogen species, Heat treatments, Graphene oxide

Dedicatoria

A mis padres, y mis hermanos, siempre agradeceré a mi hermosa familia por todos mis logros.

A Aylin, gracias por dejarme conocer el amor.

Agradecimientos

Es probable que un doctorado sea algo más que una simple preparación académica; supongo que esos cuatro años de crecimiento y desarrollo para obtener un título, si no trajeron consigo un crecimiento personal, ¿realmente podrían considerarse un logro? Esta fue una pregunta que surgió en mi mente durante el proceso y que, si bien ahora creo tener una respuesta, con el tiempo fueron apareciendo muchas más preguntas, cuyas respuestas aún no estoy seguro de encontrar. . .

Un doctorado no es un camino que se recorra en solitario; son poco más de cuatro años donde vas acompañado de personas que genuinamente desean ver tu crecimiento. Algunas de esas personas ya estaban en tu vida, otras aparecen en el camino; unos se quedan, otros no. Pero quien siempre permanece ahí es uno mismo. Me siento profundamente agradecido con quienes, a lo largo de este proceso, me tendieron su mano sin soltarla. Nunca dejaré de expresar lo bendecido y agradecido que me siento por tener unos padres tan maravillosos y unos hermanos tan especiales, a quienes quiero con todo mi ser y con su amor y paciencia, me han acompañado en los diferentes capítulos de mi vida y me han enseñado a ser quien soy ahora.

A Aylin, quien nunca dejó de creer en mí, quien siempre ha estado a mi lado brindándome su amor incondicional, apoyo y comprensión, le agradezco por tantos momentos hermosos, por tantas aventuras y por tanto amor compartido. De verdad y de todo corazón, gracias por todo y por demostrarme lo hermoso que es recorrer el camino junto a ti.

A mi mentor Pepe, a quien ahora puedo llamar un gran amigo, por abrirme las puertas de su oficina hace algunos años (aunque no me guste admitir cuántos) y por seguir brindándome su apoyo incondicional hasta el día de hoy y quien quizás sin darse cuenta, me enseñó cosas más allá de lo académico. Algo debí haber hecho bien para que nunca dejara de confiar en mí. También agradezco a todas las personas que han formado parte de AG&P y, sí... incluso a Christian.

A Enrique, porque a pesar de la distancia, su cercanía y apoyo nunca faltaron, pero sobre todo nunca dejó de ser...Enrique. Gracias a él, tuve la oportunidad de conocer a grandes personas y académicos como el profesor Jain, quien me abrió las puertas de su laboratorio y depositó en mí la confianza para

trabajar junto a él. También agradezco haber conocido a personas maravillosas dentro de su grupo de investigación, como Rachel, Chloe, Sreelekshmi, y demás miembros del grupo del profesor Jain, pero en especial una amistad que me demostró que los estereotipos a veces se equivocan....mi gran amigo Wenxin.

A Marcia, Jenni, Fernando Jr, JC, y todas las amistades que a lo largo de los años han demostrado ser genuinas. Gracias por su compañía, cariño y por ser parte de mi vida.

A la doctora Karina, quien más allá de ser una gran académica, me ha demostrado ser una gran persona. Al doctor Gabriel, de quien he aprendido tanto sobre temas que jamás imaginé. A la doctora Teresita, por su inmensa bondad y por abrirme las puertas a su conocimiento. Y al doctor Santiago, quien, con sus preguntas precisas, ha sembrado en mí la inquietud por explorar nuevos horizontes del conocimiento.

Especial agradecimiento a Eloisa Aparicio, Francisco Ruiz, Israel Gradilla, Eduardo Murillo, David Dominguez, Eric Flores y Jaime Mendoza, por su aportación a lo largo del trabajo.

A los proyectos presentes en mi formación; DGAPA-PAPIIT IN116725. "Hidrofilización de aerogeles a base de grafeno". Responsable: José M. Romo Herrera. Vigencia: Enero 2025 – Diciembre 2026. DGAPA-PAPIIT IN111223. "Dopaje de grafeno con nitrógeno incluyéndose su ensamblaje en materiales macroscópicos auto-soportados". Responsable: José M. Romo Herrera. Vigencia: Enero 2023 – Diciembre 2024. UI-UNAM Joint Seed Grant. "Electricity and solar-powered upconversion of waste nitrate to ammonia". Co-Responsable: José M. Romo Herrera. Co-Responsable: Prashant K. Jain. Vigencia: Enero 2023 – Diciembre 2023. Ciencia Básica Conacyt A1-S-17539. "Estudio de nano-dispositivos electrónicos sobre nanotubos de carbono". Responsable: José M. Romo Herrera. Vigencia: Octubre 2019 – Octubre 2022.

Agradezco al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE) y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM (CNYN-UNAM) por permitirme realizar mis estudios de posgrado en sus instalaciones. Asimismo, expreso mi gratitud a la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) por su apoyo en la realización de mis estudios de posgrado y la financiación de la investigación.

A todos ustedes, gracias infinitas. Su apoyo, enseñanzas y compañía han sido esenciales para mí en este camino.

La lista podría ser más larga, o tal vez no. Quizá parte del crecimiento y la madurez consiste en saber valorar y agradecer de verdad, con hechos y no solo con palabras vacías.

¿Qué sigue después? Aún no lo sé. Aunque sigo sembrando las semillas para mi futuro, ese destino sigue siendo un misterio. Pero lo que sí sé es que el presente es un regalo que tengo, y me siento enormemente agradecido de poder vivirlo acompañado de personas tan maravillosas.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español	ii
Resumen en inglés	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos	v
Lista de figuras	x
Lista de tablas	xvii
Capítulo 1. Introducción	
1.1. Antecedentes	2
1.1.1. Alótropos de carbono y fundamentos del grafeno	2
1.1.2. Exfoliación química del grafito: Síntesis de óxido de grafeno	4
1.1.3. Dopaje con nitrógeno en óxido de grafeno	5
1.1.4. Identificación y modulación de especies nitrogenadas en grafeno dopado con nitrógeno	6
1.1.5. Rol de las especies nitrogenadas en el grafeno dopado para optimizar la reacción de reducción de oxígeno (ORR)	8
1.2. Hipótesis	10
1.3. Objetivos	10
1.3.1. Objetivo general	10
1.3.2. Objetivos específicos	10
Capítulo 2. Metodología	
2.1. Obtención de óxido de grafeno a partir de grafito	12
2.2. Mezcla precursora de GO y melamina en agua	14
2.3. Rampa de calentamiento y proceso para el dopaje con nitrógeno	15
2.4. Post-recocido térmico	15
2.5. Postratamiento térmico	16
2.6. Evaluación electroquímica para la reacción de reducción del oxígeno (ORR)	16
2.7. Caracterización	17
2.7.1. Espectroscopía Raman	17
2.7.2. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)	18
2.7.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM)	19
2.7.4. Microscopio óptico	20
2.7.5. Difracción de rayos X (XRD)	20
2.7.6. Análisis termogravimétrico (TGA)	21
Capítulo 3. Resultados y discusión	
3.1. Obtención de GO a partir de grafito	22
3.2. Modificación de especies de oxígeno a partir de la mezcla precursora de GO y melamina en agua	31
3.2.1. Efecto de la evaporación del agua bajo distintas temperaturas de calentamiento en la modulación de especies de oxígeno en GO	37

3.2.2.	Efecto del medio de dispersión (H ₂ O vs. Isopropanol) en el óxido de grafeno tras calentar la plancha a 120°C para su evaporación	41
3.2.3.	Influencia del pH en medio acuoso tras su evaporación en la modulación de especies de oxígeno en el óxido de grafeno	47
3.2.4.	Influencia del método de dispersión para la modulación de las especies de oxígeno en GO secado a temperatura ambiente	51
3.3.	Evolución de la mezcla precursora durante la rampa de calentamiento	57
3.4.	Rol de la temperatura de dopaje y el tiempo en el proceso de dopaje con nitrógeno	66
3.5.	Optimización del dopaje con nitrógeno en N-rGO mediante tratamientos térmicos posteriores	94
3.6.	Evaluación electroquímica para la ORR	96

Capítulo 4. Conclusiones

Literatura citada	102
Anexos	112

Lista de figuras

Figura	Página
1. a) Alótropos de carbono: grafeno, grafito, nanotubos de carbono y fullerenos (Lu et al. (2012)). b) Hibridación sp^2 típica en la estructura del grafeno (Lu (2021)).	3
2. Espectro XPS de alta resolución típico del GO, mostrando los picos característicos tras la oxidación en tres tipos de síntesis: óxido de grafeno modificado (HGO+), óxido de grafeno convencional (HGO) y óxido de grafeno mejorado (IGO). La ventana de alta resolución del carbono, previo a la deconvolución, exhibe una huella digital característica con señales en las energías correspondientes a los grupos epoxi/hidroxilo (C–O, 286.2 eV), carbonilo (C=O, 287.8 eV) y carboxilato (–C=O, 289.0 eV) (Marcano et al. (2010)). Eventualmente, se realiza la deconvolución para asignar con mayor precisión las contribuciones de cada especie y mejorar la interpretación de los resultados. b) Formación de un grupo funcional cetona en GO. c) Tres cetonas formadas en un sitio vacante. d) Estructura de tipo enol. e) Estructura de tipo ácido carboxílico en una vacancia más grande. f) Formación de estructuras tipo lactona en una vacancia. g) Estructura propuesta con diferentes grupos funcionales en un sitio vacante de mayor tamaño, incluyendo éter, carboxilo, enol, ácido carboxílico, hidroxilo y lactona (Dimiev & Eigler (2016)).	4
3. a) Micrografía TEM de grafeno dopado con nitrógeno utilizando urea como precursor, b) espectro XPS de alta resolución de la ventana del nitrógeno, deconvolucionado en cuatro especies: N piridínico (N-6, N en anillo de 6 miembros), N pirrólico (N-5, N en anillo de 5 miembros), N grafitico (N-G, N en el plano basal del grafeno) y N oxidado (N-O) (Lin et al. (2012)). c) Espectros XPS survey del grafeno prístino y de los NGs preparados con una relación de masa GO/melamina de 1:5 a 700 °C (NG1) y a 800 °C (NG2), así como los NGs preparados con una relación de masa GO/melamina de 1:10 (NG3) y 1:50 (NG4) a 800 °C y d) porcentaje atómico de nitrógeno (rojo) y oxígeno (azul) en los NGs obtenidos al recocer los precursores con diferentes relaciones de masa de GO/melamina a 800 °C (Sheng et al. (2011)).	6
4. Especies nitrogenadas en el grafeno dopado con nitrógeno, incluyendo la especie cuaternaria, pirrólica y piridínica (con uno, dos o tres nitrógenos dentro del sitio de defecto).	7
5. a) Se presentan los arreglos atómicos correspondientes a cada paso de la reacción, en este caso, el sitio piridínico (SV + 1N) explorado en la configuración del grafeno, b) La energía de formación para la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en el sitio de nitrógeno grafitico analizado en grafeno, c) Análisis de Koutecký–Levich para los nanotubos de carbono (CNTs) dopados con nitrógeno recién sintetizados y aquellos tratados a 1000°C, evidenciando un aumento significativo en la pendiente, lo que indica un menor número de electrones transferidos (n), d) Histograma que presenta el número de electrones transferidos (n) para las cuatro muestras diferentes después de distintos tratamientos térmicos, obtenidos a través de un análisis de K–L (Fernandez-Escamilla et al. (2021)).	9
6. Esquema del proceso de síntesis de GO mediante el método de Hummers modificado.	13
7. Esquema del proceso para los lavados del GO.	14
8. Esquema del proceso para la mezcla entre GO y melamina.	15
9. Imágenes representativas del GO en el microscopio óptico, donde se observan las hojuelas señaladas con flechas blancas. Estas pequeñas hojuelas parecen estar sobre una superficie corrugada, la cual se presume está formada por hojuelas de grafeno de mayor tamaño apiladas de manera aleatoria, creando una especie de película sobre el sustrato de vidrio.	23

Figura	Página
10. a) Imágenes de microscopio óptico de la rasgadura del sustrato de vidrio con GO, b) Imagen de AFM de la rasgadura y c) Perfil de línea obtenido a partir de la imagen de AFM.	23
11. Imágenes representativas de AFM que muestran la distribución de tamaños del GO, destacando las típicas sábanas corrugadas características de este material.	24
12. a) Imagen de AFM de una lámina de GO y b) su respectivo perfil de línea que muestra un espesor de 0.97 nm.	25
13. Análisis del pico (002) de los patrones de difracción mediante XRD de las muestras: a) Grafito, b) GO, y c) esquemas de los escenarios donde aparece el grafito con su distanciamiento interlaminar conocido y cómo se modifica después del proceso de exfoliación y oxidación para obtener el GO.	26
14. Espectros de XPS. Ventanas de alta resolución de: a) carbono en grafito, b) carbono en GO, c) oxígeno en grafito y d) oxígeno en GO. Los espectros muestran las variaciones en los picos de carbono y oxígeno, evidenciando el efecto de la oxidación y la presencia de oxígeno antes y después de los procesos químicos de oxidación.	27
15. Análisis de las curvas TGA de las muestras de GO bajo atmósfera de oxígeno, evaluando la influencia de diferentes velocidades de calentamiento en la descomposición térmica (2, 5 y 10°C/min) y su resistencia a la oxidación.	29
16. a) Curvas TGA del GO bajo atmósfera inerte de N ₂ , b) estudio DTG del GO, c) representación de la estructura de algunos grupos funcionales presentes en el GO, vistos en la Tabla 1, incluyendo los grupos epóxido (C-O-C) (I), grupo alcóxido (C-O ⁻) (II), grupos carbonilo (C=O) y carboxilo (O=C-OH) (III), así como los grupos anhídridos carboxílicos, formados a partir de la condensación de dos carboxilos (IV), grupo fenol (C-OH) (V), grupo lactona (C-O-C=O) (VI) y grupo quinona (O=C-C=O) (VII). d) Representación esquemática del algunos grupos de oxígeno dentro del GO.	30
17. a) Espectros de XPS para la ventana de alta resolución del oxígeno en el GO, destacando las diferentes componentes correspondientes a las especies de oxígeno. b) Gráfico de barras que muestra la proporción de estas especies de oxígeno en el GO, donde los grupos éter (C-O-C) son los más abundantes, seguidos de los anhídridos, lactonas y otros éteres (O=C), los hidroxilos, carboxilos y fenólicos (H-O-C), y finalmente las quinonas y carbonilos (O=C). c) Representación esquemática de las estructuras químicas de estas especies.	31
18. Mecanismos de reacción esquematizados para la reacción de a) hidratación y b) deshidratación.	33
19. Mecanismos de reacción esquematizados para la formación de lactonas a partir de ácidos carboxílicos.	33
20. Mecanismos de reacción esquematizados para la formación de éteres a partir de grupos -OH.	33
21. Mecanismos de reacción esquematizados para la formación de carbonilos a partir de dioles geminales.	34
22. Mecanismos de reacción esquematizados para la formación de un oxígeno éter para un anhídrido carboxílico a partir de ácidos carboxílicos.	34

Figura	Página
23. Hidratación y reestructuración de grupos funcionales a partir de la interacción del GO y el isopropanol.	35
24. Mecanismos de reacción esquematizados para la formación de hidroxilos y carboxilos a partir de lactonas.	35
25. Mecanismos de reacción esquematizados para la formación de éter a hidroxil.	36
26. Mecanismos de reacción esquematizados para la formación de dioles geminales a partir de grupos carbonilos.	36
27. Mecanismos de reacción esquematizados para la formación de ácidos carboxílicos a partir de un anhídrido carboxílico.	36
28. Mecanismos de reacción esquematizados para la formación de ácidos carboxílicos a partir de un anhídrido carboxílico.	37
29. Análisis de las curvas TGA bajo atmósfera inerte de N ₂ para las muestras presentadas en (a-c). En (d-f) se muestran las correspondientes primeras derivadas de las curvas TGA (DTG), resaltando las temperaturas características de pérdida de masa, donde se evaluó el efecto de la evaporación del agua bajo distintas temperaturas de calentamiento. . . .	38
30. Histogramas de las especies de oxígeno obtenidos a partir de los datos de las ventanas de alta resolución de XPS, de la agrupación donde se varió el método de dispersión, donde se evaluó el efecto de la evaporación del agua bajo distintas temperaturas de calentamiento.	39
31. Formación de enlaces tipo éter y esterificación de Fischer en la muestra tratada con isopropanol a 120°C. La reacción entre los grupos carboxilo del GO y el isopropanol puede dar lugar a la formación de ésteres, favorecida por la activación térmica y la eliminación de agua.	42
32. Hidratación y reestructuración de grupos funcionales a partir de la interacción del GO y el isopropanol.	42
33. Análisis de las curvas TGA bajo atmósfera inerte de N ₂ para las muestras presentadas en (a-c). En (d-f) se muestran las correspondientes primeras derivadas de las curvas TGA (DTG), resaltando las temperaturas características de pérdida de masa, de la agrupación donde se varió el medio de dispersión del GO.	44
34. Histogramas de las especies de oxígeno obtenidos a partir de los datos de las ventanas de alta resolución de XPS, de la agrupación donde se varió el medio de dispersión del GO.	45
35. (a-d) Análisis de las curvas TGA bajo atmósfera inerte de N ₂ y (e-h) primeras derivadas de las curvas TGA (DTG), resaltando las temperaturas características de pérdida de masa, de la agrupación donde se varió el pH.	48
36. Histogramas de las especies de oxígeno obtenidos a partir de los datos de las ventanas de alta resolución de XPS, de la agrupación donde se varió el pH.	50
37. Mecanismos de reacción esquematizados para la formación de lactona y carboxil a partir de anhídridos	52
38. Mecanismo de reacción esquematizado para la formación de carbonilos a partir de grupos -OH estimulado por la inyección de energía a través de agitación por ultrasonido.	52

Figura	Página
39. (a-c) Curvas TGA bajo atmósfera inerte de N_2 y (d-f) primeras derivadas de las curvas TGA (DTG), resaltando las temperaturas características de pérdida de masa, de la agrupación donde se varió el método de dispersión.	53
40. Histogramas de las especies de oxígeno obtenidos a partir de los datos de las ventanas de alta resolución de XPS, de la agrupación donde se varió el método de dispersión.	55
41. Perfil de descomposición térmica de especies de oxígeno en atmósfera inerte. Se muestra la evolución de las diferentes especies de oxígeno presentes en el material bajo condiciones de atmósfera inerte de N_2 (Stankovich et al. (2007); Tu et al. (2015); Li et al. (2009)).	59
42. Evolución térmica de la melamina a diferentes temperaturas. A medida que la temperatura aumenta, la melamina (i ;300°C) sufre transformaciones químicas secuenciales, formando melam (j ;370°C), melem (k ;500°C) y, finalmente ($g - C_3N_4$) a temperaturas de 600°C.	60
43. Esquema de la interacción entre la melamina y GO, dando como resultado la formación de N-rGO después de los tratamientos térmicos. Se destacan las diferentes conformaciones del nitrógeno incorporado en la red gráfica: nitrógeno pirrólico (1), nitrógeno piridínico (2) y nitrógeno cuaternario (3).	60
44. (a-b) Curvas TGA bajo atmósfera inerte de N_2 y (c-d) primeras derivadas de las curvas TGA (DTG), de las muestras GO y Melamina.	61
45. Curvas TGA de las muestras de GO y melamina en una proporción 1:5, realizado bajo atmósfera inerte de N_2 . Se incluye también la curva teórica correspondiente a la suma de ambas muestras en la mezcla inicial.	63
46. Análisis de las curvas TGA de las muestras realizadas bajo atmósfera inerte de N_2 : GO@Mel-50°C-Isopropanol, GO@Mel-50°C-Isopropanol y la mezcla teórica.	63
47. Análisis de las curvas TGA de las muestras realizadas bajo atmósfera inerte de N_2 : GO@Mel-120°C-Isopropanol, GO@Mel-120°C-Isopropanol y mezcla teórica.	64
48. Imágenes de microscopio óptico de las láminas de N-rGO: a) Láminas distribuidas, b) láminas corrugadas, c) láminas oscuras de gran tamaño, d) láminas oscuras posiblemente con subproductos de carbono.	67
49. a) Panorámica de una imagen del microscopio óptico mostrando la distribución las láminas de N-rGO, b) imagen de AFM de una lámina de N-rGO mostrando una lámina amorfa de aproximadamente 4 μm de largo y c) perfil de línea de la lámina de N-rGO mostrando una altura de aproximadamente 2.6 nm.	68
50. Imágenes de AFM de las láminas de N-rGO.	68
51. Histograma comparativo de los espesores de las muestras de N-rGO y GO, mostrando un rango de espesores de entre 1 y 150 nm.	69
52. Difractogramas XRD de a) grafito, b) GO, c) N-rGO, y d) rGO. Los picos correspondientes al plano (002) se muestran en las posiciones indicadas en $2\theta^\circ$, revelando las distancias interlaminares respectivas.	70
53. Esquemas representativos de la separación interlaminar entre las diferentes muestras (Grafito, GO, N-rGO y rGO).	71

Figura	Página
54. Espectros Raman de las muestras N-rGO, GO y rGO.	72
55. a) Difractograma XRD de la melamina y b) curvas TGA de la melamina bajo diferentes rampas de calentamiento en atmósfera inerte de N ₂ (2, 10 y 100°C/min).	73
56. a) Curvas TGA de las muestras de grafito y rGO, evaluadas en atmósfera inerte de N ₂ (curvas discontinuas) y atmósfera oxidativa de O ₂ (curvas continuas). La evolución de la masa permite identificar la estabilidad térmica de ambos materiales y los procesos de descomposición que ocurren bajo diferentes condiciones atmosféricas. b) Espectro XPS de Survey de las muestras de GO y N-rGO, en el que se observan los picos principales correspondientes a los elementos C, N y O, además de una pequeña señal en la región de S 2s, lo que sugiere una posible incorporación de azufre a partir de los precursores utilizados en la síntesis del GO y N-rGO. Por otro lado, la ausencia del pico de Si 2s refuerza que el posible remanente residual altamente estable sea grafito residual.	75
57. a) Curvas de TGA de N-rGO, realizado en atmósfera oxidativa de O ₂ tras 2 h de tratamiento térmico a 700°C en atmósfera inerte de N ₂ . b) Datos de TGA de N-rGO después de las 2 h de tratamiento a 700°C en atmósfera inerte de N ₂ , con un postratamiento adicional de 30 min a 300°C, análisis realizado en atmósfera oxidativa de O ₂	76
58. a) y b) Imágenes representativas de TEM de N-rGO; c) Estructura cristalográfica tipo grafito del patrón SAED de una lámina representativa, de acuerdo con los datos cristalográficos de la hoja de datos 03-065-6212; y d) Análisis de encuesta de XPS de las muestras GO y N-rGO, revelando la presencia de nitrógeno en la muestra N-rGO.	77
59. a) Gráfico de barras que muestra el nitrógeno total y las especies de nitrógeno presentes en el N-rGO antes y después del recocido térmico, basado en datos obtenidos de análisis XPS. b) Espectro Raman de las muestras antes y después del recocido térmico. c) Esquema representativo de la lámina antes y después del recocido térmico, mostrando los subproductos o fragmentos fisiorbidos en la superficie del N-rGO. Agradecimiento especial al Dr. José I. Paez Ornelas por la elaboración del esquema.	78
60. Curvas TGA de las muestras de grafeno dopadas a diferentes temperaturas de dopaje, realizadas bajo atmósfera oxidativa de O ₂ . a) Muestra dopada a 700°C, b) muestra dopada a 800°C, c) muestra dopada a 900°C y d) muestra dopada a 1000°C.	79
61. Espectros Raman de muestras dopadas a 700°C, 800°C, 900°C y 1000°C (curvas continuas en negro), comparados con el GO sin dopar (curva discontinua en rojo). Los espectros muestran las variaciones en la intensidad y posición de los picos, asociadas con los efectos del dopaje térmico a diferentes temperaturas.	80
62. a) Espectro XPS representativo de la ventana de alta resolución del N de la muestra tratada con melamina a 700°C, mostrando los diferentes componentes de las especies de N presentes (piridínico, cuaternario, pirrólico, N oxidado 1, N oxidado 2 y N molecular). b) Histograma del contenido total de N en las muestras tratadas a diferentes temperaturas (700°C, 800°C, 900°C y 1000°C), comparando el contenido de N en cada una de las muestras.	81
63. Difractogramas XRD de las muestras dopadas a diferentes tiempos y temperaturas. (a-c) Muestras tratadas a 700 °C durante 30 minutos, 1 hora y 2 horas, respectivamente. (d-f) Muestras tratadas a 800 °C durante 30 minutos, 1 hora y 2 horas, respectivamente.	83

64. Análisis comparativo en forma de histograma de muestras dopadas con nitrógeno bajo diferentes tiempos de dopaje: 30 minutos, 1 hora y 2 horas. También se incluye la muestra de referencia tratada térmicamente durante 30 minutos sin presencia de nitrógeno, bajo las mismas condiciones experimentales. Los resultados se presentan para dos temperaturas de tratamiento: a) 700°C, con las muestras denominadas rGO, N-rGO_30min, N-rGO_1h y N-rGO_2h, y b) 800°C, con las mismas muestras denominadas rGO, N-rGO_30min, N-rGO_1h y N-rGO_2h. 85
65. a) Formalismo FE aplicado a las terminaciones de los bordes y las especies que contienen nitrógeno en vacantes simples de grafeno y en el borde tipo silla, y b) Representación esquemática de láminas de grafeno con nitrógeno incorporado en los bordes y a lo largo de toda la hoja. 87
66. a) Espectro XPS representativo de la ventana de alta resolución del O de la muestra tratada con melamina a 700°C, mostrando los diferentes componentes de las especies de O presentes. b) histograma del contenido total de O en las diferentes muestras. 89
67. a) Histogramas del contenido total de O en las muestras de 700°C y b) 800°C, variando los tiempos durante el proceso de dopaje. 91
68. a) Modelos de configuración de energía mínima de las especies que contienen O en la hoja de pr-Gr con (parte superior) y sin N (parte inferior), y b) Modelos de configuración de energía mínima de las especies que contienen O en la hoja de 1V-Gr dopada con N (1V-Gr-N). 92
69. Ilustración esquemática del proceso de dopaje y posterior desorción del nitrógeno presente. 93
70. Especies nitrogenadas en el grafeno dopado con nitrógeno y sus respectivas energías de desorción, incluyendo las especies cuaternaria, pirrólica y piridínica. Las energías de desorción varían según la cantidad de átomos de nitrógeno presentes en los sitios de vacancia, conforme a datos teóricos. 95
71. Histogramas del análisis XPS de las muestras antes (N-rGO_30min) y después del tratamiento térmico (annealing 900°C-2h), mostrando la ventana de alta resolución para el nitrógeno. 95
72. Histogramas del análisis XPS de la muestra tratada térmicamente a 700°C durante 30 minutos (N-rGO-700°C-30min), la muestra tratada a 900°C durante 30 minutos (N-rGO-900°C-30min), y de la muestra sometida al proceso de dopaje de 700°C durante 30 minutos, seguido de un tratamiento adicional a 900°C durante 2 horas (N-rGO-700°C-30min+900°C-2h). 97
73. a) Voltamperometría cíclica de las muestras N-rGO-700°C-30min, N-rGO-900°C-30min y N-rGO-700°C-30min+900°C-2h, con potenciales de inicio de la ORR de 0.69 V, 0.75 V y 0.76 V, respectivamente. b) Voltamperometría lineal de las muestras a 1600 rpm. c) Histograma que muestra el número de electrones transferidos (barras naranjas) para las muestras: N-rGO-700°C-30min, N-rGO-900°C-30min, y N-rGO-700°C-30min+900°C-2h, con valores de 3.32, 2.07 y 2.47, respectivamente. El gráfico de línea verde indica una disminución en el contenido del N_{pyr} a medida que aumenta la temperatura de dopaje, lo cual está estrechamente relacionado con el número de electrones transferidos. 98

Figura	Página
74. Espectros XPS normalizados de C, N y O (normalizados a sus respectivos picos de C) de diversas muestras de GO bajo diferentes tratamientos térmicos (rGO tratado a 700°C durante 30 min).	113
75. CVs en atmósfera de O ₂ y atmósfera de Ar para las muestras: a) N-rGO-700°C-30min, b) N-rGO-900°C-30min y c) N-rGO-700°C-30min + 900°C-2h, respectivamente.	114
76. LSVs a 0 rpm, 1600 rpm y 3600 rpm después de la substracción de la corriente residual para: a) N-rGO-700°C-30min, b) N-rGO-900°C-30min y c) N-rGO-700°C-30min + 900°C-2h, respectivamente.	114
77. LSVs para el modelo de K-L para las muestras: a) N-rGO-700°C-30min, b) N-rGO-900°C-30min y c) N-rGO-700°C-30min + 900°C-2h, respectivamente.	114

Lista de tablas

Tabla	Página
1. Rango de temperaturas de descomposición bajo atmósfera inerte de Argón de los distintos grupos funcionales de oxígeno presentes en GO según lo reportado por Jovanovic et al. (2017).	29
2. Pérdida en peso (de los datos TGA) relacionada con la degradación de grupos funcionales en diferentes muestras de GO.	38
3. Cantidad de átomos de oxígeno por cada 100 átomos de carbono para diferentes muestras. Los valores indican la proporción relativa en cada categoría funcional.	39
4. Valores de pH antes y después, junto con el tiempo de secado sobre la plancha de calentamiento para el GO a diferentes temperaturas.	40
5. Porcentaje de grupos funcionales recuperados de los datos de TGA en muestras de GO, DI 50°C, y DI 120°C.	44
6. Valores de pH antes y después, junto con el tiempo de secado sobre la plancha de calentamiento para el GO disperso en distintos medios.	44
7. Composición relativa de grupos funcionales para diferentes muestras y temperaturas. Los valores son porcentajes relativos.	45
8. Porcentaje de grupos funcionales recuperados de los datos de TGA en muestras de GO ajustadas a diferentes valores de pH.	48
9. Valores de pH antes y después del proceso, junto con el tiempo de secado sobre la plancha de calentamiento para el GO disperso en medios con diferentes pH.	49
10. Composición de grupos funcionales para diferentes muestras, variación de pH y temperatura.	50
11. Porcentaje de grupos funcionales recuperados de los datos de TGA en muestras de GO utilizando diferentes técnicas de dispersión.	54
12. Valores de pH antes y después para el GO usando diferentes técnicas de dispersión.	54
13. Composición de grupos funcionales para diferentes muestras y métodos de tratamiento.	55
14. Comparación de las posiciones del pico (002), el tamaño promedio de los cristallitos y la cantidad de capas para diferentes muestras, calculados usando la ecuación de Scherrer.	71
15. Posición del pico (002) de las diferentes muestras.	73
16. Contenido de especies nitrogenadas por cada 100 átomos de Carbono en las muestras a diferentes temperaturas de dopaje.	82
17. Propiedades estructurales de muestras tratadas a diferentes temperaturas y tiempos.	83
18. Contenido de especies nitrogenadas por cada 100 átomos de carbono en diferentes tiempos de tratamiento a 700°C.	85
19. Contenido de especies nitrogenadas por cada 100 átomos de carbono en diferentes tiempos de tratamiento a 800°C.	85

Tabla	Página
20.	Energías de desorción para las cintas armchair dopadas con nitrógeno. 88
21.	Contenido de especies de oxígeno por cada 100 átomos de Carbono en las muestras a diferentes temperaturas de dopaje. 89
22.	Contenido de especies de oxígeno por cada 100 átomos de Carbono en muestras tratadas a 700°C durante diferentes tiempos. 91
23.	Contenido de especies de oxígeno por cada 100 átomos de Carbono en muestras tratadas a 800°C durante diferentes tiempos. 91
24.	Energías de adsorción (eV) para las especies que contienen O adsorbidas en grafeno prístino, grafeno dopado con N y 1V-Gr dopado con N (1V-Gr-N). 93
25.	Contenido de especies nitrogenadas por cada 100 átomos de Carbono después de un post-tratamiento térmico a 800°C. 96

Capítulo 1. Introducción

Actualmente, el campo de la conversión de energía está cada vez más enfocado en la investigación de materiales con alta eficiencia electrocatalítica, tanto para la conversión directa como para el almacenamiento energético. Este enfoque ha impulsado el estudio de una amplia gama de materiales, con el objetivo de optimizar sus propiedades químicas y estructurales, buscando mejorar su desempeño en diversas aplicaciones energéticas (Wang et al. (2012); Fan et al. (2016)). Entre estos materiales, los catalizadores basados en materiales nobles son conocidos por su excelente rendimiento, pero su disponibilidad limitada y alto costo presentan un desafío para su uso a gran escala. En consecuencia, se ha explorado el uso de alternativas más económicas, que además sean abundantes y eficientes (Lewis & Nocera (2006); Chang et al. (2016)).

Entre los materiales de bajo costo y amplia disponibilidad destacan los basados en carbono, los cuales han atraído un gran interés debido a sus cualidades deseables, bajo costo y alta abundancia en la Tierra. Los catalizadores sin metales, basados en carbono, poseen propiedades tales como alta conductividad eléctrica, capacidad de ajuste estructural, buena selectividad, estabilidad en condiciones ácidas y alcalinas, y compatibilidad ambiental (Hu et al. (2018); Xu et al. (2018)). Aunque las propiedades intrínsecas del carbono pueden tener ciertas limitaciones, un conocimiento profundo de su estructura permite modificar y optimizar el material para mejorar su rendimiento en aplicaciones específicas. Esto ha llevado a que los materiales basados en carbono puedan ser implementados en una variedad de dispositivos, permitiendo la reducción de costos de producción sin sacrificar la eficiencia.

Los materiales de carbono, o en este contexto, llamados alótropos de carbono, pueden encontrarse en diversas estructuras dependiendo del tipo de hibridación que los conforme. Entre ellos, se incluyen el carbono activado, nanotubos de carbono, nanoliones, fullerenos y, en particular, el grafeno. Dependiendo del tipo de alótropo de carbono y de las modificaciones atómicas realizadas en su estructura, es posible generar materiales con propiedades sintonizables para aplicaciones específicas, como en el caso de materiales compuestos que amplían su rango de aplicaciones. Estos materiales se han estudiado ampliamente debido a su versatilidad y a su amplio rango de propiedades estructurales, electrónicas, ópticas, térmicas y electroquímicas (Hirsch (2010); Tiwari et al. (2016)). En particular el grafeno, desde su descubrimiento con Novoselov et al. (2004), ha ganado una notable atención por sus aplicaciones en electrónica, donde destaca por su excelente conductividad eléctrica, alta resistencia mecánica y transparencia óptica (Tiwari et al. (2016)). Sin embargo, estudios recientes han demostrado que la modificación química del grafeno puede disminuir algunas de sus propiedades eléctricas, mientras que sus características electroactivas pueden mejorarse significativamente. Esta capacidad de ajuste ha abierto nuevas oportunidades en

aplicaciones clave, como las reacciones electroquímicas, donde el grafeno puede ofrecer una alternativa competitiva a los materiales más costosos.

El grafeno, debido a su notoriedad y sencilla manipulación, junto con sus numerosos derivados, destacando el grafeno nitrogenado, ha sido implementado en dispositivos como supercapacitores, baterías de litio, celdas solares, celdas de combustible, baterías Li-CO₂ y baterías de zinc-aire (Dunn et al. (2011); Zhang et al. (2015); Dai et al. (2015)). Estas tecnologías de energía renovable dependen de varias reacciones fundamentales, tales como la reacción de reducción de oxígeno (ORR), la reacción de evolución de oxígeno (OER), la reacción de evolución de hidrógeno (HER) y la reacción de reducción de CO₂ (CO₂RR), todas las cuales requieren catalizadores adecuados para su correcta ejecución. En particular, grafeno dopado con nitrógeno, ha sido blanco en estas reacciones de gran interés por sus propiedades electro-activas (Hu et al. (2018); Maley et al. (2024)).

1.1. Antecedentes

Para entender la relevancia de este material y sus múltiples aplicaciones en los últimos años, es fundamental revisar los conceptos básicos relacionados con el grafeno dopado con nitrógeno. Primeramente se debe esclarecer la importancia del óxido de grafeno (GO), como punto clave de partida, para el dopaje con nitrógeno cuando se parte de utilizar melamina como fuente de nitrógeno. Este proceso mediante tratamientos térmicos en atmósfera inerte, permite modificar las propiedades del material gráfitico. Un aspecto central de este trabajo es la modulación y selectividad de las especies nitrogenadas, lo que resulta crucial para comprender los mecanismos de reacción en procesos electroquímicos de alto impacto, lo cual permite dirigir las especies de nitrógeno hacia reacciones de gran interés.

1.1.1. Alótropos de carbono y fundamentos del grafeno

Dentro de la amplia gama de materiales carbonáceos, uno de los más recientes y populares es el grafeno, un material bidimensional que constituye la estructura elemental de otros alótropos del carbono, como el grafito, los nanotubos de carbono y los fullerenos, tal como se muestra en la Figura 1-a (Lu et al. (2012)). Este material ha sido reconocido por su gran versatilidad desde su primer reporte en 2004, realizado por los investigadores Andre Geim y Konstantin Novoselov (Novoselov et al. (2004)). En

este valioso estudio, se describió el grafeno como "películas de monocristales gráfiticos" de unas pocas micras de ancho siendo lo más relevante, con un espesor de tan solo unos cuantos átomos (aunque, por definición, el grafeno ideal corresponde a una sola lámina con espesor de un solo átomo). Estas películas mostraban comportamientos semimetálicos, lo que las hacía atractivas para aplicaciones potenciales en el campo de la electrónica, particularmente en transistores. A raíz de este descubrimiento, surgieron numerosas aplicaciones en diversas áreas de investigación, algunas de ellas aprovecharon las propiedades intrínsecas del grafeno, destacando la alta densidad electrónica de los átomos de carbono hibridados en configuraciones sp^2 en sus anillos aromáticos. En esta configuración, cada átomo de carbono forma tres enlaces sigma (σ) con sus átomos vecinos, mientras que el cuarto electrón ocupa un orbital p , perpendicular al plano de la lámina, lo que da lugar a enlaces π deslocalizados, como se observa en la Figura 1-b (Berry (2013); Lu et al. (2012); Lu (2021)).

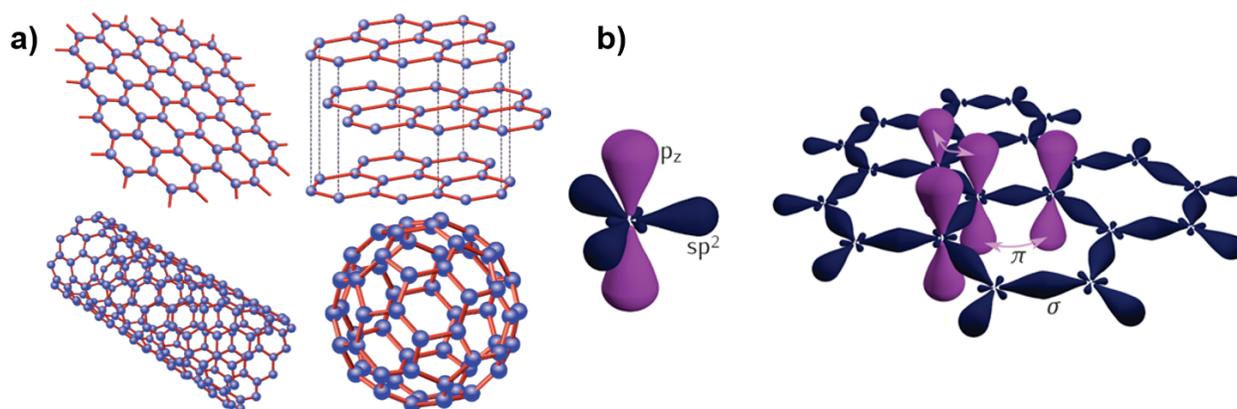


Figura 1. a) Alótropos de carbono: grafeno, grafito, nanotubos de carbono y fullerenos (Lu et al. (2012)). b) Hibridación sp^2 típica en la estructura del grafeno (Lu (2021)).

Una vez comprendido el comportamiento del grafeno, diversos autores han explorado métodos alternativos para sintetizar este material. Entre los más destacados se incluyen técnicas como el depósito químico de vapor (CVD), métodos de exfoliación electroquímica y exfoliación mecánica, entre otros (Whitener Jr & Sheehan (2014); Bhuyan et al. (2016); Alwan et al. (2024)). Sin embargo, uno de los enfoques que ha ganado mayor interés es la exfoliación química, ya que permite la producción escalable de estos materiales a gran volumen y a bajo costo. Estos métodos químicos suelen partir de grafito como precursor e introducir grupos funcionales de oxígeno tanto en la superficie de las capas de grafeno como en los sitios de defectos generados durante el proceso de exfoliación, dando lugar al GO. Las vacancias formadas pueden ser reducidas y reestructuradas mediante técnicas de reducción térmica o química, logrando así obtener grafeno altamente cristalino (De Silva et al. (2020); Agarwal & Zetterlund (2021)).

1.1.2. Exfoliación química del grafito: Síntesis de óxido de grafeno

El GO ha despertado un interés particular debido a su versatilidad y potencial en diversas aplicaciones. Si bien existen métodos históricos para oxidar el grafito de manera severa, como el reportado por Brodie en 1859 (Brodie (1859)), el método de Hummers ha ganado popularidad debido a su capacidad de controlar medianamente la oxidación del grafito. Este proceso se basa en la oxidación de hojuelas de grafito utilizando permanganato de potasio (KMnO_4), ácido sulfúrico (H_2SO_4) y nitrato de sodio (NaNO_3). Aunque la reacción es altamente exotérmica, lo que permite romper los enlaces σ de los anillos aromáticos, se logra una oxidación efectiva, facilitando la inserción de oxígeno en la red del grafito (Hummers Jr & Offeman (1958)). Años después, tras el descubrimiento del grafeno en 2004 por Novoselov, se han implementado diversos métodos de oxidación basados en el método de Hummers para obtener láminas de GO. En 2010, Daniela Marcano reportó una modificación importante de este método, eliminando el NaNO_3 y añadiendo ácido fosfórico (H_3PO_4) (Marcano et al. (2010)). Esta variación disminuyó considerablemente la actividad exotérmica y aumentó la cantidad de grupos funcionales de oxígeno en las láminas, permitiendo obtener mayores volúmenes de material oxidado (Figura 2-a).

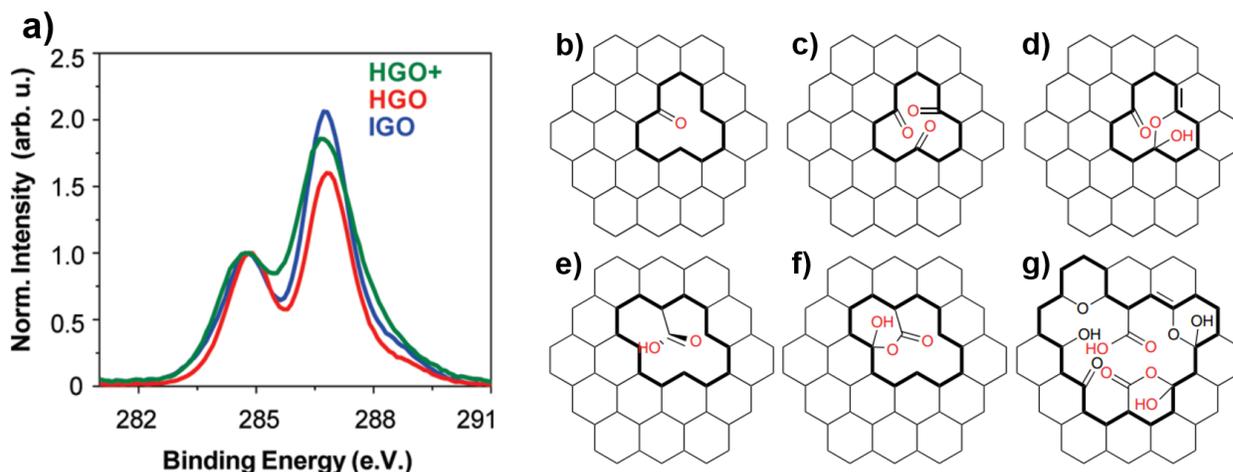


Figura 2. Espectro XPS de alta resolución típico del GO, mostrando los picos característicos tras la oxidación en tres tipos de síntesis: óxido de grafeno modificado (HGO+), óxido de grafeno convencional (HGO) y óxido de grafeno mejorado (IGO). La ventana de alta resolución del carbono, previo a la deconvolución, exhibe una huella digital característica con señales en las energías correspondientes a los grupos epoxi/hidroxilo (C-O, 286.2 eV), carbonilo (C=O, 287.8 eV) y carboxilato (-C=O, 289.0 eV) (Marcano et al. (2010)). Eventualmente, se realiza la deconvolución para asignar con mayor precisión las contribuciones de cada especie y mejorar la interpretación de los resultados. b) Formación de un grupo funcional cetona en GO. c) Tres cetonas formadas en un sitio vacante. d) Estructura de tipo enol. e) Estructura de tipo ácido carboxílico en una vacancia más grande. f) Formación de estructuras tipo lactona en una vacancia. g) Estructura propuesta con diferentes grupos funcionales en un sitio vacante de mayor tamaño, incluyendo éter, carboxilo, enol, ácido carboxílico, hidroxilo y lactona (Dimiev & Eigler (2016)).

Aunque las propiedades conductoras del GO se ven afectadas por la presencia de grupos funcionales de oxígeno y las vacancias generadas durante la exfoliación, esto se debe principalmente a la disminución de los dominios grafiticos sp^2 , formados por enlaces dobles C=C. Paralelamente, se observa un incremento en la presencia de grupos carbonilo, lactonas, carboxílicos y una elevada cantidad de hidroxilos (Figura 2) (Kang et al. (2016)). Sin embargo, este material sigue siendo altamente versátil. Diversos enfoques podrían investigar nuevas formas de aprovechar tanto sus propiedades como los grupos funcionales de oxígeno presentes, utilizándolos como sitios activos para la sustitución de heteroátomos externos, lo que ampliaría aún más su rango de aplicaciones (Zheng et al. (2014)).

1.1.3. Dopaje con nitrógeno en óxido de grafeno

La versatilidad química del GO lo convierte en un excelente material para procesos de dopaje, como la incorporación de nitrógeno, donde los grupos funcionales de oxígeno juegan un papel crucial en la interacción con las especies nitrogenadas. Aunque se han desarrollado diversas técnicas eficientes para dopar grafeno con nitrógeno y mejorar su cristalinidad —tales como tratamientos con plasma, técnicas de depósito químico en fase vapor (CVD) y métodos de segregación (Zhang et al. (2011); Wang et al. (2010); Wei et al. (2009))— estas metodologías aún presentan limitaciones a la hora de alcanzar altos niveles de dopaje y producir el material a gran escala.

Como alternativa, se ha explorado el uso de GO como plantilla para su modificación mediante tratamientos térmicos, utilizando precursores ricos en nitrógeno como la Urea (Lin et al. (2012)) o la Melamina (Sheng et al. (2011)). Estos enfoques permiten alcanzar altos niveles de dopaje así como también posibilitan la producción de grandes volúmenes de material con una amplia variedad de especies nitrogenadas. Los materiales obtenidos son libres de metales, de bajo costo de producción y exhiben una excelente actividad electrocatalítica para la reacción de reducción de oxígeno (ORR). Además, su versatilidad en dispositivos electroquímicos está fuertemente ligada a las especies nitrogenadas presentes (Shao et al. (2010); Wang et al. (2012)), como se puede ver en la Figura 3.

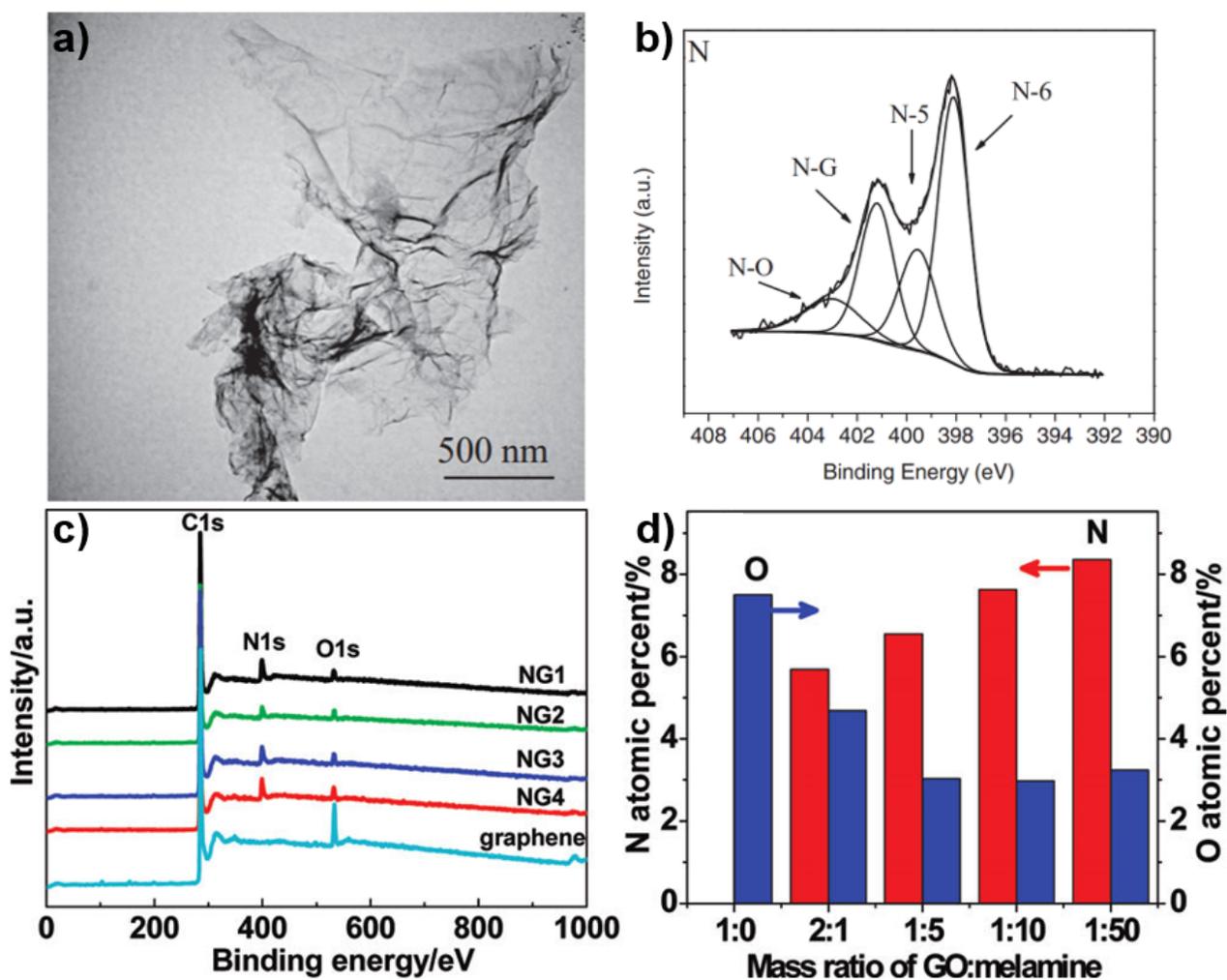


Figura 3. a) Micrografía TEM de grafeno dopado con nitrógeno utilizando urea como precursor, b) espectro XPS de alta resolución de la ventana del nitrógeno, deconvolucionado en cuatro especies: N piridínico (N-6, N en anillo de 6 miembros), N pirrólico (N-5, N en anillo de 5 miembros), N grafitico (N-G, N en el plano basal del grafeno) y N oxidado (N-O) (Lin et al. (2012)). c) Espectros XPS survey del grafeno prístino y de los NGs preparados con una relación de masa GO/melamina de 1:5 a 700 °C (NG1) y a 800 °C (NG2), así como los NGs preparados con una relación de masa GO/melamina de 1:10 (NG3) y 1:50 (NG4) a 800 °C y d) porcentaje atómico de nitrógeno (rojo) y oxígeno (azul) en los NGs obtenidos al recocer los precursores con diferentes relaciones de masa de GO/melamina a 800 °C (Sheng et al. (2011)).

1.1.4. Identificación y modulación de especies nitrogenadas en grafeno dopado con nitrógeno

El dopaje con nitrógeno en el grafeno ha abierto nuevas posibilidades en el campo de los dispositivos electroquímicos, ya que la incorporación de diversas especies nitrogenadas, así como su identificación, puede influir significativamente en las propiedades de los diferentes dispositivos (Wang et al. (2018); Shi et al. (2014)). En la Figura 4, se esquematizan las principales especies nitrogenadas presentes en el

grafeno dopado con nitrógeno. Entre ellas se encuentra la especie piridínica, que consiste en la sustitución de un átomo de carbono por uno de nitrógeno. Por otro lado, la especie pirrólica implica la sustitución de un átomo de carbono por uno de nitrógeno en un pentágono, lo que deforma ligeramente la estructura de la red. Ambas especies nitrogenadas pueden encontrarse en una vacancia o en el borde de la hoja de grafeno, dentro de la red sp^2 del plano hexagonal de carbonos, puesto que solo están unidos a dos átomos de carbono. Finalmente, la especie cuaternaria se refiere a la sustitución de un átomo de carbono por uno de nitrógeno, manteniendo los tres enlaces formando anillos aromáticos en el plano (Buan et al. (2016); Guo et al. (2016); Chizari et al. (2010)).

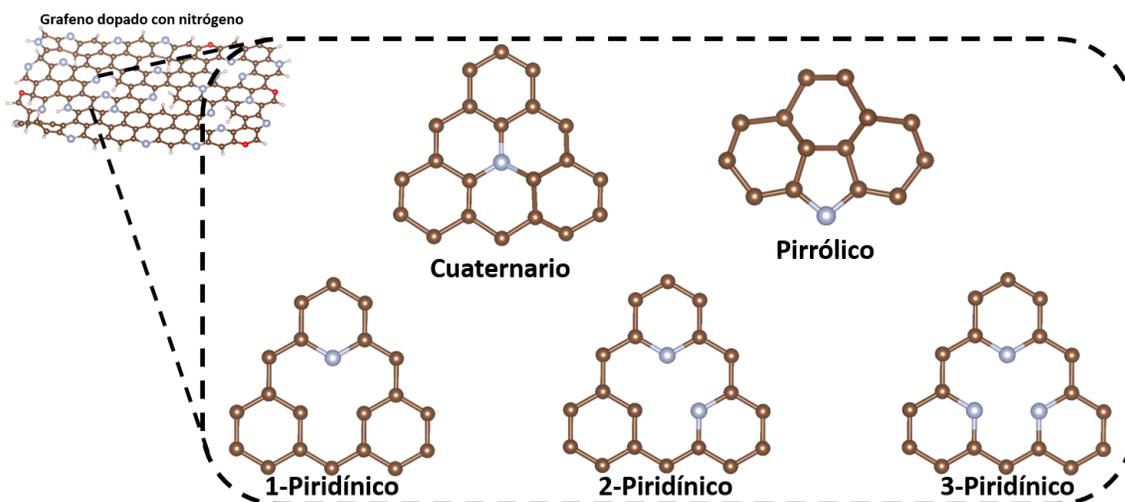


Figura 4. Especies nitrogenadas en el grafeno dopado con nitrógeno, incluyendo la especie cuaternaria, pirrólica y piridínica (con uno, dos o tres nitrógenos dentro del sitio de defecto).

Aunque la identificación de las especies nitrogenadas ha sido objeto de estudio durante los últimos años y se ha logrado asignar estas especies a las reacciones electroquímicas que favorecen, la capacidad de modificar y modular dichas especies sigue siendo un tema de gran interés para los materiales carbonáceos. En sistemas como los nanotubos de carbono (Ruiz-Marizcal et al. (2020); Fernandez-Escamilla et al. (2021)), cuya hibridación corresponde a sp^2 , se han logrado avances significativos. Sin embargo, existe una gran oportunidad para extrapolar estas investigaciones a materiales laminares como el grafeno dopado con nitrógeno, que son libres de metales catalíticos que podrían alterar las reacciones electroquímicas. Estos materiales permiten alcanzar mayores niveles de dopaje y ofrecen un control más preciso, tanto durante la síntesis inicial como mediante tratamientos térmicos posteriores. Esto abre la puerta a la modulación de las especies nitrogenadas presentes, utilizando métodos sencillos y poco invasivos para su control. De esta manera, se determina con mayor precisión las ventajas de una especie nitrogenada sobre otra, dependiendo del tipo de aplicaciones electroquímicas que se requieran, ya sea, por ejemplo,

para la reacción redox del yoduro/triyoduro en celdas solares tipo Grätzel (Ruiz-Marizcal et al. (2020)), la reacción de evolución del hidrógeno (HER) o la reacción de reducción del oxígeno (ORR) (Rabchinskii et al. (2021); Fan et al. (2016)).

1.1.5. Rol de las especies nitrogenadas en el grafeno dopado para optimizar la reacción de reducción de oxígeno (ORR)

Habiendo aclarado la importancia del grafeno dopado con nitrógeno y las especies nitrogenadas, así como el rol crucial que estas juegan en diversos dispositivos electroquímicos, es importante señalar que uno de los dispositivos más populares y de gran importancia en este campo son las celdas de combustible. Estas son una buena alternativa a las fuentes de energía fósil, ya que no generan contaminantes como el dióxido de carbono (CO_2) u otros gases de efecto invernadero, lo que las hace amigables con el medio ambiente. Su funcionamiento central se basa en la conversión de moléculas de hidrógeno y oxígeno en energía eléctrica, generando como subproductos agua (H_2O) o peróxido de hidrógeno (H_2O_2), dependiendo de las condiciones de reacción (Su & Hu (2021); Olabi et al. (2021)).

Aunque estos materiales dopados con nitrógeno han demostrado ser altamente eficientes, sigue existiendo controversia sobre qué especie nitrogenada favorece la formación de H_2O o H_2O_2 . Diversos autores han confirmado que en estos sistemas de carbono nitrogenado pueden coexistir dos rutas de reacción: la ruta de dos electrones y la ruta de cuatro electrones (Guo et al. (2016); Ma et al. (2019)). Si bien se reconoce que ambas rutas pueden ocurrir en materiales dopados con nitrógeno, aún existe debate sobre qué especie nitrogenada—pirrónica, piridínica o cuaternaria—está directamente relacionada con cada una de ellas.

Por otro lado, mediante diversas técnicas electroquímicas y la corroboración con datos computacionales, se ha estudiado cómo las especies nitrogenadas cuaternarias en los CNTs dopados con nitrógeno favorecen la ruta de los cuatro electrones y la producción de dos moléculas de H_2O , mientras que la ruta de los dos electrones rige la producción de H_2O_2 , siendo más prominente en sistemas de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno enriquecidos en nitrógeno cuaternario. La reacción de reducción de oxígeno (ORR) en CNTs dopados con nitrógeno sigue predominantemente la ruta de cuatro electrones en el sitio piridínico ($\text{SV} + 1\text{N}$), donde dos átomos de carbono adyacentes a la vacante forman un enlace C–C débil, creando un anillo de cinco miembros. La disociación del O_2 y la quimisorción de los átomos de oxígeno en estos sitios facilitan la ruptura del enlace C–C y la descomposición del anillo de cinco miembros, lo

que da lugar a la formación de dos moléculas de H_2O . Este proceso resalta la importancia de los defectos topológicos, especialmente los anillos de cinco miembros, en la ORR. Sin tratamiento térmico, la ORR en los CNTs dopados con nitrógeno sigue principalmente la ruta de cuatro electrones ($n = 3.65$ a 0.4 V vs RHE), pero tras un tratamiento térmico a 1000 °C, se observa una disminución en la eficiencia de esta ruta ($n = 3.14$ a 0.4 V vs RHE), lo cual está relacionado con la pérdida de nitrógeno piridínico. Este cambio en el comportamiento catalítico favorece la ruta de dos electrones, como se refleja en el análisis K–L, que muestra una disminución gradual en el número de electrones transferidos con el aumento de la temperatura de tratamiento, (Figura 5) (Contreras et al. (2019); Fernandez-Escamilla et al. (2021)).

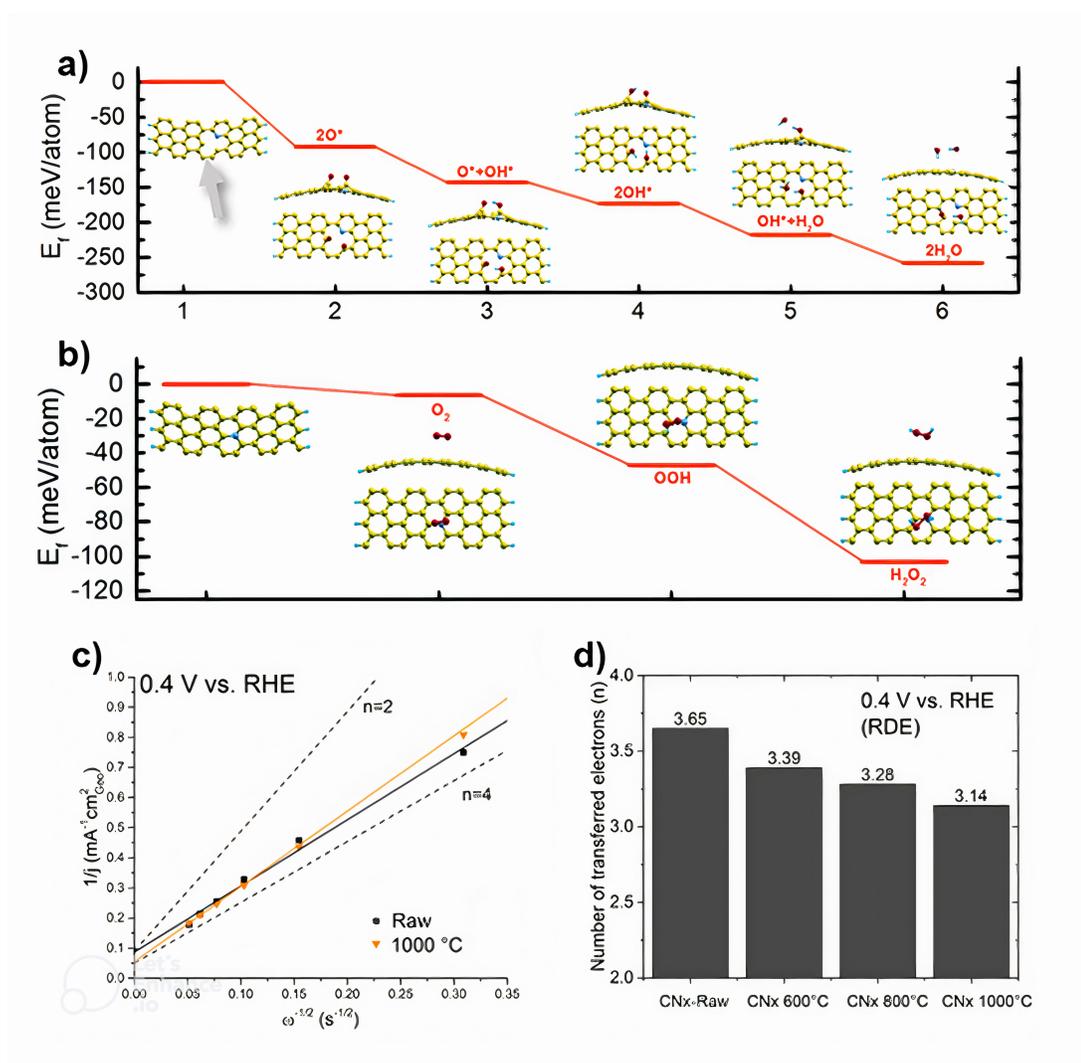


Figura 5. a) Se presentan los arreglos atómicos correspondientes a cada paso de la reacción, en este caso, el sitio piridínico (SV + 1N) explorado en la configuración del grafeno, b) La energía de formación para la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en el sitio de nitrógeno gráfico analizado en grafeno, c) Análisis de Koutecký–Levich para los nanotubos de carbono (CNTs) dopados con nitrógeno recién sintetizados y aquellos tratados a 1000 °C, evidenciando un aumento significativo en la pendiente, lo que indica un menor número de electrones transferidos (n), d) Histograma que presenta el número de electrones transferidos (n) para las cuatro muestras diferentes después de distintos tratamientos térmicos, obtenidos a través de un análisis de K–L (Fernandez-Escamilla et al. (2021)).

Esto deja un excelente área de oportunidad para extrapolar conceptos similares a láminas de grafeno dopadas con nitrógeno, buscando con técnicas libres de metales catalíticos, como los tratamientos térmicos, sintetizar volúmenes escalables a bajo costo. Estas láminas dopadas pueden ser utilizadas en este tipo de tecnologías, resaltando la importancia de las especies nitrogenadas.

1.2. Hipótesis

Se pueden incorporar átomos de nitrógeno en la red de carbonos del grafeno a altas temperaturas mediante el uso de precursores orgánicos con alto contenido de nitrógeno en presencia de óxido de grafeno, permitiendo además la modulación de la proporción de especies nitrogenadas.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

Dopar grafeno con nitrógeno y lograr la modulación de dicho dopaje para su aplicación en la reacción de reducción del oxígeno.

1.3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar óxido de grafeno a partir de grafito mediante métodos químicos.
- Caracterizar estructural y composicionalmente las muestras de óxido de grafeno mediante diversas técnicas analíticas.
- Modular las especies de oxígeno presentes en el grafeno oxidado mediante tratamientos suaves controlados.
- Estudiar la interacción entre el óxido de grafeno y un precursor nitrogenado, como la melamina.
- Dopar óxido de grafeno con nitrógeno mediante tratamientos térmicos en presencia de melamina.

- Caracterizar las muestras dopadas con nitrógeno utilizando técnicas adecuadas para evaluar su composición y estructura.
- Modular la proporción de las especies nitrogenadas en el grafeno dopado con nitrógeno obtenido.
- Caracterizar el grafeno dopado con nitrógeno mediante técnicas electroquímicas.

Capítulo 2. Metodología

En este capítulo se detallan los procedimientos experimentales utilizados para la síntesis y modificación del GO con dopaje de nitrógeno. Además, se describen los tratamientos térmicos aplicados para obtener óxido de grafeno reducido en presencia de nitrógeno (N-rGO) y sin presencia de nitrógeno (rGO). Asimismo, se incluyen las diferentes técnicas de caracterización y los procedimientos específicos utilizados.

2.1. Obtención de óxido de grafeno a partir de grafito

Para la síntesis del GO, se empleó el método de Hummers modificado, descrito por Marcano et al. (2010). Antes de iniciar la síntesis, se preparó un baño de hielo para la mezcla de ácidos, donde se colocó el recipiente de vidrio destinado para la reacción. La síntesis comenzó con una mezcla de ácidos: 252 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y 28 mL de ácido fosfórico (H_3PO_4), manteniendo la temperatura por debajo de $38^\circ C$. Es crucial controlar la temperatura al añadir cualquier reactivo debido a lo altamente exotérmica de la reacción, utilizando el equipo de protección adecuado.

Una vez preparada la mezcla ácida, se agitó a velocidad media y se añadieron 2 gramos de grafito (añadiendo un gramo por vez), observando cómo la solución transparente adquiriría un tono gris brillante por los fragmentos de grafito añadidos. Después de homogeneizar la mezcla con el grafito, se añadieron 12 gramos de permanganato de potasio ($KMnO_4$), en porciones de 1 gramo cada una. Se controló la temperatura después de cada adición, asegurando que no excediera los $15^\circ C$, mientras la mezcla adquiriría un intenso color púrpura con matices verdes.

La solución se agitó durante aproximadamente 10 minutos y luego se trasladó a un baño María a aproximadamente $55^\circ C$, donde se dejó reaccionar durante 15 horas. Al final del periodo, la mezcla ácida adquirió una consistencia espesa y un tono púrpura claro brillante. Se retiró del baño María y se esperó que volviera a la temperatura ambiente (aproximadamente $25^\circ C$).

En otro recipiente, se congelaron 280 mL de agua desionizada en forma de cubos de hielo, a los cuales se les añadieron 4 mL de peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Con cuidado, se vertió la mezcla ácida con grafito en este recipiente, observando un ligero aumento de temperatura hasta alcanzar un máximo de $46^\circ C$ (debe irse vertiendo lentamente y por las paredes del recipiente para evitar un incremento abrupto de la temperatura). La coloración comenzó a cambiar a tonos dorados. La mezcla se agitó hasta obtener una homogeneización completa (la Figura 6 esquematiza el proceso para la reacción).

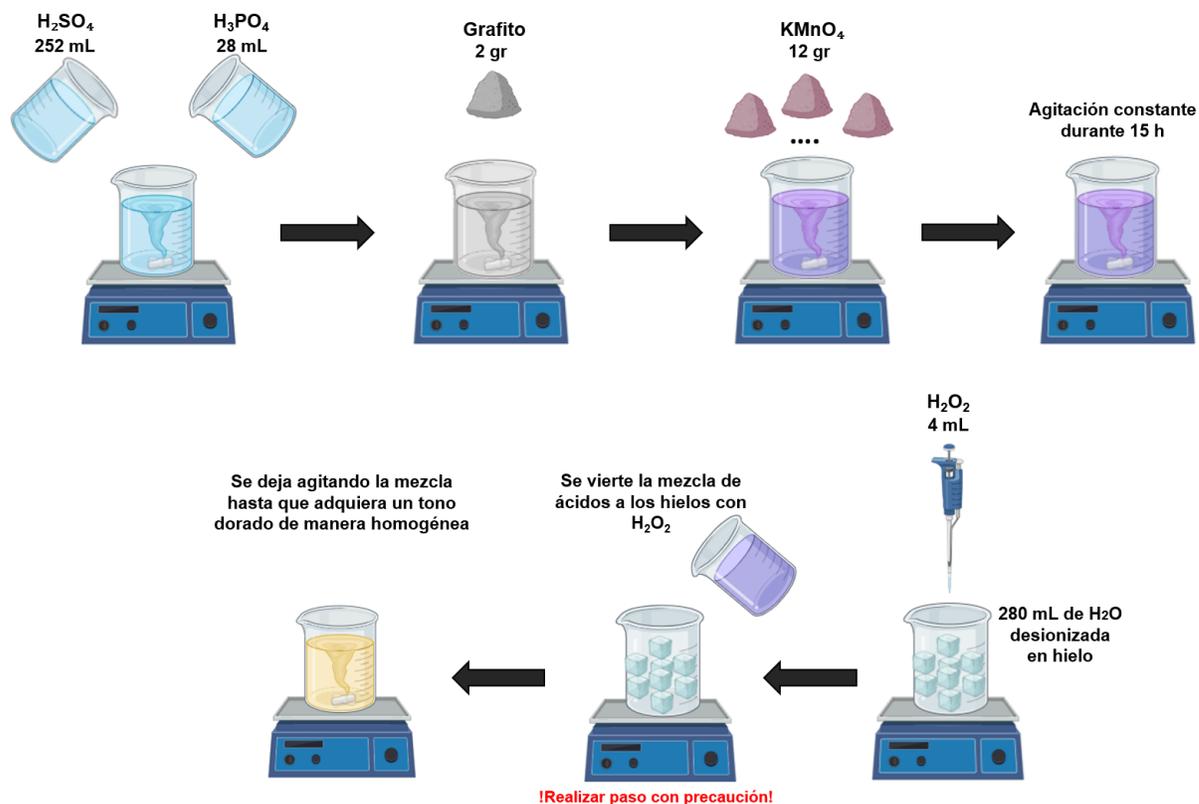


Figura 6. Esquema del proceso de síntesis de GO mediante el método de Hummers modificado.

Después de completar la reacción, la solución fue sometida a una serie de lavados para eliminar los excesos de ácidos. La solución se distribuyó en 12 tubos especiales para centrifuga de alta velocidad y se centrifugó a 4,000 rpm. Posteriormente, se retiró el sobrenadante y se recuperó el precipitado. Este precipitado fue tratado con 200 mL agua desionizada y redispersado completamente mediante un baño ultrasónico (no más de 10 minutos) y agitación en vórtex. Finalmente, se agitó vigorosamente para remover grumos remanentes y se filtró a través de un tamiz con un tamaño de poro de 180 micras. Para concluir, el GO se redistribuyó en los tubos para centrifuga y se repitió el proceso de lavado, utilizando ácido clorhídrico (HCl) primero y luego dos veces más con etanol. Finalmente, para efectos como coagulante, después del último lavado con etanol y habiendo retirado el sobrenadante, el GO se redispersó en 200 mL de dietil éter. Posteriormente, se filtró para recuperar el GO y se dejó secando bajo la campana, tal como se esquematiza en la Figura 7.

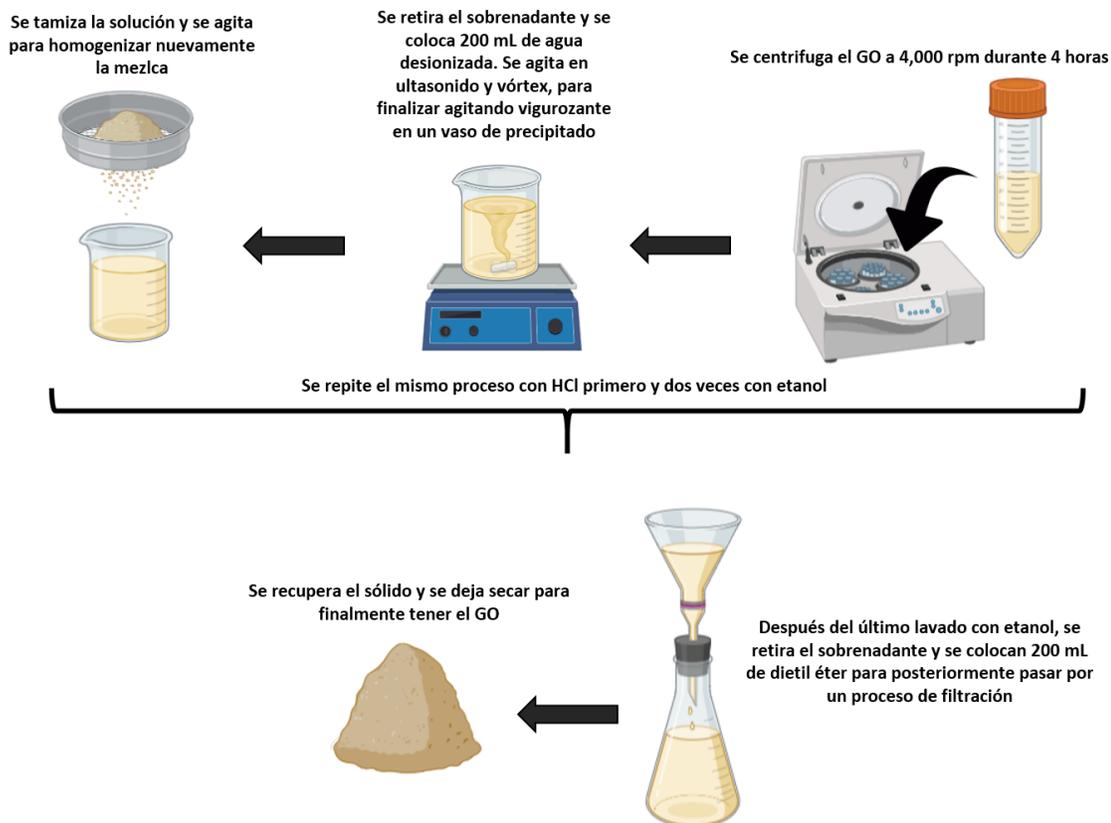


Figura 7. Esquema del proceso para los lavados del GO.

2.2. Mezcla precursora de GO y melamina en agua

Para el dopaje con Nitrógeno, se añadió una proporción de 1:5 en peso de GO con melamina en 300 mL de agua desionizada y se mezcló utilizando un baño ultrasónico y agitación mecánica (repetido tres veces) hasta lograr una dispersión completa del soluto. Una vez disperso, la dispersión homogénea se calentó en un baño María de aceite a 120°C para evaporar el agua y se recuperó la mezcla de polvo homogénea (ver Figura 8).

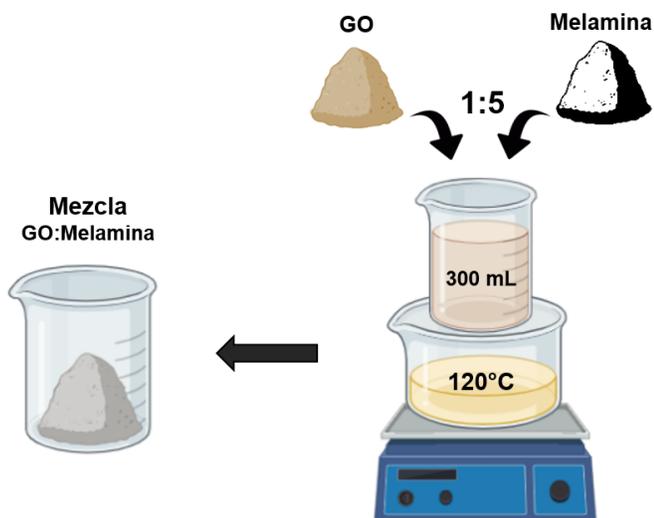


Figura 8. Esquema del proceso para la mezcla entre GO y melamina.

2.3. Rampa de calentamiento y proceso para el dopaje con nitrógeno

En un horno Thermo Scientific Lindberg Blue M, la muestra se colocó en un tubo de cuarzo con una tasa de flujo de 0.5 L/min de atmósfera de nitrógeno (N_2) con una purga de tres minutos antes de aumentar la temperatura a 100°C/min desde la temperatura ambiente hasta la temperatura requerida.

2.4. Post-recocido térmico

Para eliminar los subproductos de baja estabilidad térmica, se colocó un tubo de cuarzo dentro del horno, y el sistema se purgó durante 5 minutos (min) en presencia de N_2 a una tasa de flujo de 0.3 L/min. Luego, se incrementó la tasa de flujo a 0.5 L/min, y se realizó un tratamiento térmico a 300°C durante 30 min utilizando una rampa de 100°C/min.

2.5. Postratamiento térmico

De manera similar, para los post-tratamientos térmicos a temperaturas más altas para modular las especies de N en las muestras de N-rGO, así como para la reducción de GO a rGO en ausencia de melamina, se utilizó una atmósfera inerte de N₂ con una tasa de flujo de 0.5 L/min y una rampa de 100°C/min.

2.6. Evaluación electroquímica para la reacción de reducción del oxígeno (ORR)

Se utilizaron dos técnicas para evaluar la ORR: voltametría cíclica (CV) y voltametría de barrido lineal con electrodo de disco rotatorio (RDE-LSV) utilizando un potenciostato Autolab PGSTAT302N. Se empleó una configuración de tres electrodos, que consistía en un electrodo de referencia Ag/AgCl, una barra de grafito, y un electrodo de trabajo de carbono vítreo. Para cada medición, se usaron 15 μL de tinta de 5 mg/mL. Se utilizó un medio alcalino de 0.1 M KOH con un pH de 12 en cada medición. La solución se purgó con argón durante 10 minutos, seguido de 10 minutos de burbujeo de (O₂) antes de cada medición. Las mediciones de CV se realizaron a una velocidad de barrido de 50 mV/s, y las mediciones de LSV a 20 mV/s a velocidades de rotación de 100, 400, 900, 1600, 2500, y 3600 rpm. Los resultados se ajustaron al potencial del electrodo de hidrógeno reversible (RHE) según la ecuación de Nernst.

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + [2.303 * (RT/nF) * pH] \quad (1)$$

El análisis para explorar la selectividad de la ORR se realizó utilizando el modelo de Koutecký-Levich (K-L), donde la densidad de corriente medida (j) sigue la ecuación:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (2)$$

Donde el factor B se define como:

$$B = -0.62nFD_{O_2}^{\frac{2}{3}}\nu^{\frac{1}{6}}C_{O_2} \quad (3)$$

Aquí, n corresponde al número de electrones, F es la constante de Faraday (96486), ν es la viscosidad cinemática (0.01), D_{O_2} es el coeficiente de difusión de oxígeno ($1.73e-5$), C_{O_2} es la concentración de O_2 en el volumen ($C_{O_2} = 1.3e - 6$), ω corresponde a la velocidad de rotación del RDE (100, 400, 900, 1600, 2500, y 3600 rpm), y j_k a la densidad de corriente cinética.

2.7. Caracterización

En esta sección se utilizaron diversas técnicas analíticas para caracterizar las propiedades estructurales y químicas de los materiales investigados. Se utilizó espectroscopía Raman y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). En esta última, se analizaron los espectros de alta resolución de C, N y O mediante deconvolución Gaussiana-Lorentziana. Además, se empleó microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopía óptica para la visualización de imágenes de topografía, así como para estimar la altura y el espesor de las láminas, junto con difracción de rayos X (XRD) para la determinación del tamaño de cristalito mediante la ecuación de Scherrer. Finalmente, se realizaron análisis termogravimétricos (TGA) bajo atmósfera de O_2 y N_2 . Estas técnicas proporcionaron una caracterización detallada de las propiedades físicas y químicas de los materiales.

2.7.1. Espectroscopía Raman

Se utilizó el espectrómetro Horiba XploRA para obtener los espectros Raman. Las muestras se prepararon colocándolas directamente sobre un portaobjetos de vidrio. Las condiciones de medición incluyeron el uso de un láser rojo (642 nm), un filtro sin atenuación (75 %), un agujero confocal de $500 \mu\text{m}$, una anchura de rendija de $200 \mu\text{m}$ y una rejilla de difracción de 600 líneas/mm.

2.7.2. Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS)

Los espectros de XPS se obtuvieron utilizando un sistema SPECS. El material obtenido se depositó directamente sobre una cinta de carbono hasta cubrir completamente la región de la cinta, en un soporte de muestra de molibdeno, y se colocó en una cámara de ultra alto vacío (UHV) para la eliminación de solventes remanentes (agua u orgánicos volátiles) durante 12 horas, alcanzando un vacío de 7×10^{-10} Torr. Todos los espectros se adquirieron a una presión de 1×10^{-9} Torr utilizando una fuente de rayos X de Al $K\alpha$ (1486.71 eV) y un analizador hemisférico Phoibos 150 WAL en modo de energía constante $E_{pass} = 50\text{eV}$. También se obtuvieron mediciones utilizando una microsonda de barrido de XPS en ultra alto vacío (UHV) PHI 5000 VersaProbe II, con una fuente de rayos X Al $K\alpha$ ($h\nu = 1486.6$ eV) monocromática con un diámetro de haz de 200 μm , y un analizador de Detector de Canales Múltiples (MCD). Los espectros de XPS se obtuvieron a 45° respecto a la superficie normal, a una presión de 3.75×10^{-9} Torr, y Energía de Análisis Constante (CAE) $E_0 = 117.40$ y 11.75 eV para el barrido de superficie y la alta resolución estrecha. Las muestras de superficie no fueron grabadas. Las posiciones de pico se referenciaron al fotopico de fondo Ag $3d_{5/2}$ a 368.20 eV, con un FWHM de 0.81 eV, y grupos hidrocarbonados C 1s a 285.00 eV, Au $4f_{7/2}$ en la posición central del pico del núcleo.

Los espectros analizados se ajustaron utilizando la corrección de referencia de Shirley (para las ventanas de alta resolución de C y O) y la corrección de referencia de Touggard (para la ventana de alta resolución de N), con una forma de línea GL(30) y un ancho total a la mitad del máximo (FWHM) de (1 a 3) para N y C, y (1 a 1.6) para O. El pico de alta resolución de XPS C se deconvolucionó utilizando funciones Gaussiana-Lorentziana para especies con energías de enlace específicas de la siguiente manera: C-C (sp^2) (284.8 – 284.8 eV), C-C (sp^3) (285.9 – 285.5 eV), CO (hidroxilo, epóxido y éteres) (287 – 286.1 eV), C=O (cetonas y aldehídos) (288 – 287.1 eV), O-C=O (carboxilos) (289.2 – 288 eV), y enlace $\pi - \pi^*$ (291 eV), como se reporta en estudios previos Stankovich et al. (2007, 2006b); Shin et al. (2009); Marcano et al. (2010). El pico de alta resolución de XPS N se deconvolucionó utilizando las siguientes energías de enlace para diferentes especies de N: Npyr (398.3 – 398.5 eV), Nqt (401.1 – 401.4 eV), Npirrónico (400.1 – 400.5 eV), oxidado 1 (403.2 – 403.7 eV), oxidado 2 (405.4 – 405.6 eV), y molecular (404.9 – 405.6 eV) Buan et al. (2016); Guo et al. (2016); Chizari et al. (2010); Bulusheva et al. (2008). El pico de alta resolución de XPS O se deconvolucionó utilizando las siguientes energías: (O=C) quinonas/carbónilos (530.7 – 531.1 eV), (H-O-C) hidroxilo, carboxilo o fenólico (533.4 – 534.2 eV), (O=C) anhídridos o lactonas y (C-O-C) éteres (531.3 – 532.3 eV), y (C-O-C) éteres con O en lactonas o anhídridos (532.4 – 533.3 eV) Díez et al. (2015); Fan et al. (2014); Biddinger & Ozkan (2010).

2.7.3. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

Se empleó el AFM modelo Park Systems XE-70 para los análisis. Las mediciones se realizaron en modo de contacto AFM, utilizando la punta PPP-CONT. Para la preparación de la muestra a analizar, primero se prepara una solución madre, se debe pesar una cantidad específica del material (X mg). Este paso debe realizarse rápidamente para evitar que el material se hidrate y así garantizar la precisión de los cálculos. Posteriormente, se coloca el material en un volumen específico (X mL) de agua desionizada y se dispersa completamente mediante una combinación de baño ultrasónico (no más de 10 minutos) y vórtex. Para calcular la concentración de la solución madre, se utiliza la fórmula:

$$p = \frac{m}{V}$$

donde p es la concentración (mg/mL), m la masa del material (mg), y V el volumen de la solución (mL). La concentración obtenida no necesariamente debe coincidir con la concentración final deseada, ya que será ajustada en pasos posteriores.

En la dilución de la solución madre, se debe diluir una alícuota de la solución madre para obtener una concentración final de 0.3 mg/mL. Se utiliza la fórmula de dilución:

$$(V_1)(C_1) = (V_2)(C_2)$$

donde V_1 es el volumen a tomar de la solución madre, C_1 la concentración de la solución madre, V_2 el volumen final deseado, y C_2 la concentración final deseada. Luego, se dispersa la solución en un baño ultrasónico.

En la centrifugación, se debe centrifugar la solución a 3,000 rpm durante 10 minutos. Luego, se recupera el sobrenadante, que será utilizado para los pasos posteriores, y se almacena en un eppendorf.

Para la preparación del sustrato, se debe limpiar un portaobjetos de vidrio (o cualquier otro sustrato adecuado) sumergiéndolo en isopropanol y sometiéndolo a un baño ultrasónico durante aproximadamente 1 minuto. Después, se debe secar con toallas libres de pelusa (Kimwipes). Luego, se coloca el sustrato en una plancha caliente y se eleva la temperatura hasta 120 °C.

Una vez alcanzada la temperatura en el paso de hidrofiliación, se pasa una punta de plasma sobre la superficie del sustrato durante 5-10 segundos (dependiendo del tamaño del sustrato), recorriendo toda la superficie para aumentar su hidrofiliación y evitar la formación de coffee rings.

Para la deposición del material, se debe añadir 5 μL del sobrenadante sobre el sustrato caliente, inmediatamente después de haber hidrofiliado el sustrato con la punta de plasma. Si se requiere mayor cantidad de material, se aplican gotas adicionales. El material se secará casi de manera inmediata, por lo que se debe retirar cuidadosamente el sustrato para evitar modificaciones debido a la exposición prolongada a la temperatura. Luego, se deja que el sustrato se enfríe y estará listo para su análisis.

Las concentraciones de dilución pueden variar según las propiedades del material. Aunque 0.1 mg/mL, 0.3 mg/mL y 0.5 mg/mL han mostrado buenos resultados, se recomienda comenzar con 0.3 mg/mL y ajustar la cantidad de gotas si se necesita más material en la superficie.

2.7.4. Microscopio óptico

Las imágenes se capturaron utilizando un microscopio Nikon Eclipse Ni, equipado con una cámara digital adaptada de Hamamatsu C11440. Se utilizó un portaobjetos de vidrio como sustrato para los análisis. Las muestras se prepararon usando la metodología de la sección 2.7.3.

2.7.5. Difracción de rayos X (XRD)

Las muestras fueron analizadas mediante XRD utilizando un difractómetro Philips X'pert equipado con radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$). Los patrones de difracción se obtuvieron en un rango de $2\theta^\circ = 5$ a 35° , con un intervalo de 0.02° y un tiempo de exposición de 0.5 segundos por punto. La distancia interplanar se determinó utilizando la Ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4)$$

Donde θ es el ángulo de incidencia, d la distancia entre los planos de la red cristalina, n el orden del máximo de difracción y λ representa la longitud de onda de la radiación incidente.

El tamaño del dominio cristalino se calculó mediante un análisis de ensanchamiento del pico de difracción utilizando la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

Donde K es la constante de Scherrer (utilizando 0.94, Dikin et al. (2007); Kalaiarasi et al. (2022)), D representa el tamaño del dominio cristalino en nanómetros, λ es la longitud de onda de la radiación (0.15406 nm), θ es el ángulo de difracción, y β es el ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) del pico de difracción. Las muestras se analizaron en polvo.

2.7.6. Análisis termogravimétrico (TGA)

Los análisis termogravimétricos se realizaron en un Analizador Termogravimétrico TA Instruments SDT Q600, utilizando un crisol de platino y una velocidad de calentamiento de 5°C/min. Se empleó una atmósfera de oxígeno (O₂) para evaluar la combustión del material y su resistencia a la oxidación, mientras que los análisis realizados en atmósfera de nitrógeno (N₂) se analizó su descomposición térmica y posibles reestructuraciones.

Capítulo 3. Resultados y discusión

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en la exfoliación química del grafito y la posterior incorporación de diversos grupos de oxígeno para la obtención de GO. También se aborda la reducción térmica para obtener rGO, con el fin de proporcionar un primer punto de referencia de los grupos funcionales de oxígeno presentes y a la estabilidad térmica de dichos grupos. Además, se analiza el mecanismo de reestructuración de los grupos de oxígeno del GO a partir de la mezcla precursora de GO y melamina en agua. Posteriormente, se enfatiza el proceso de dopaje del material con nitrógeno para la obtención de N-rGO, destacando la importancia de la temperatura y los tiempos de dopaje para obtener distintas proporciones de las especies de nitrógeno. Se examina el rol de los tratamientos térmicos posteriores a la síntesis del N-rGO, analizando el comportamiento del nitrógeno total, la modulación de las especies nitrogenadas y la desorción del nitrógeno. Finalmente, se evalúan los materiales mediante técnicas electroquímicas. Estas pruebas de concepto se consideran para potenciales aplicaciones en la ORR, permitiendo una comprensión tanto de las propiedades químicas como estructurales del dopaje.

3.1. Obtención de GO a partir de grafito

Para la síntesis de GO se utilizó el método de exfoliación de Hummers mejorado por Marcano (Marcano et al. (2010)), descrito en la Sección 2.1. Un alto grado de oxidación y abundante contenido de grupos de oxígeno en el GO son obtenidos después de agregar H_2O_2 , observados mediante la típica coloración amarilla en la mezcla de ácidos, descrita por Zhou et al. (2023).

Una vez realizados los procesos de exfoliación química y la subsecuente oxidación, se utilizó un microscopio óptico para visualizar las láminas de GO e identificar y seleccionar las áreas de interés (como las analizadas por Marcano et al. (2010)). Estas láminas fueron ubicadas con precisión en el sustrato de vidrio marcado con cuadrantes para facilitar su posterior análisis mediante AFM. Este enfoque combinó la agilidad y la facilidad de observación en el microscopio óptico, permitiendo eventualmente una evaluación detallada de la morfología y estructura superficial del material. La Figura 9 muestra una serie de pequeñas hojuelas de grafeno (señaladas con flechas blancas) que parecen estar sobre una superficie corrugada, presumiblemente formadas por hojuelas de grafeno de mayor tamaño apiladas de manera aleatoria, creando una especie de película sobre el sustrato de vidrio.

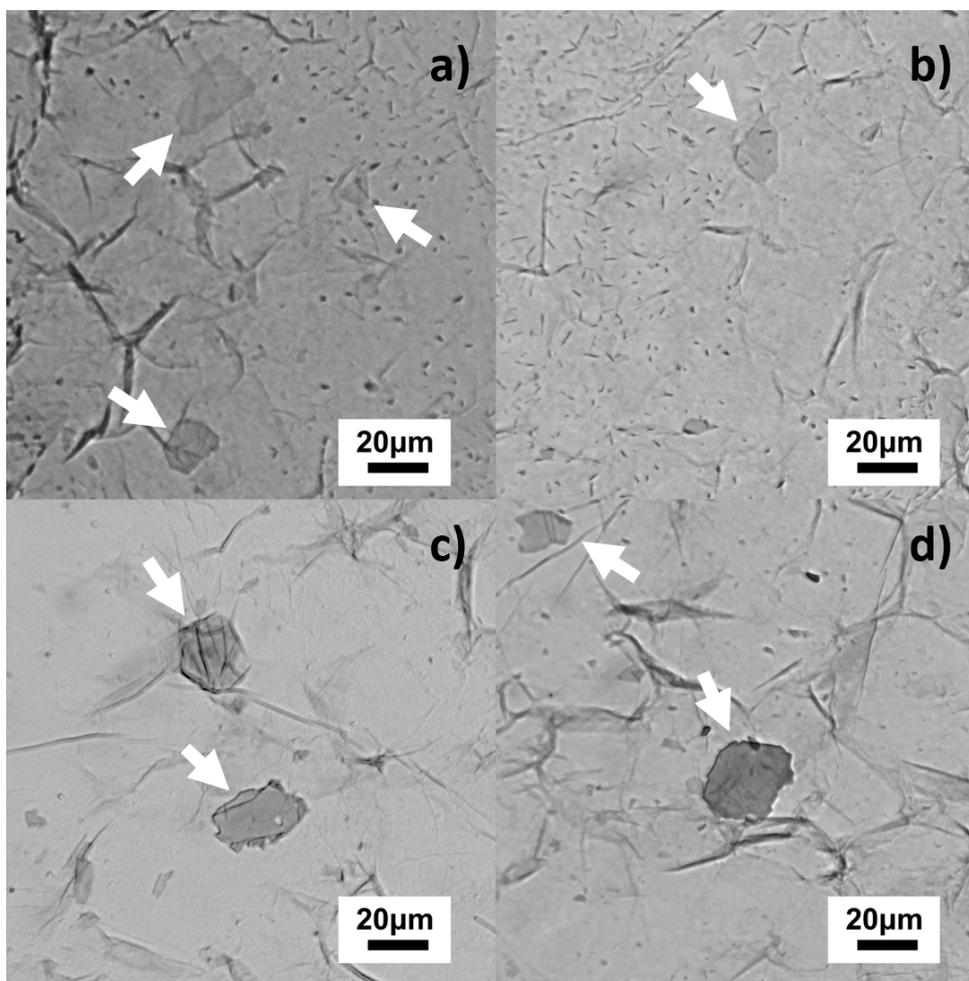


Figura 9. Imágenes representativas del GO en el microscopio óptico, donde se observan las hojuelas señaladas con flechas blancas. Estas pequeñas hojuelas parecen estar sobre una superficie corrugada, la cual se presume está formada por hojuelas de grafeno de mayor tamaño apiladas de manera aleatoria, creando una especie de película sobre el sustrato de vidrio.

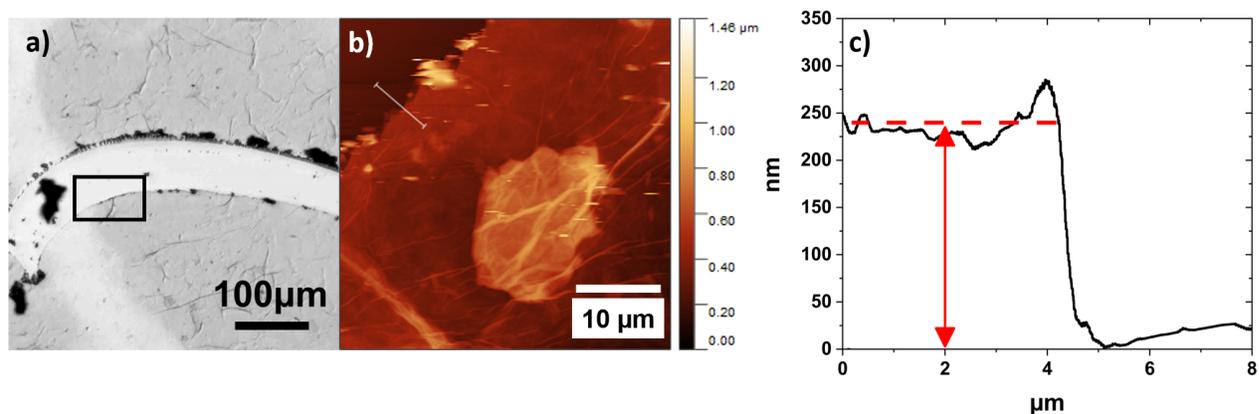


Figura 10. a) Imágenes de microscopio óptico de la rasgadura del sustrato de vidrio con GO, b) Imagen de AFM de la rasgadura y c) Perfil de línea obtenido a partir de la imagen de AFM.

Para aseverar lo anterior, se realizó una ranura en la superficie de esta película, como se observa en la Figura 10-a, permitiendo obtener una estimación de su espesor. Dicho cuadrante se identificó mediante AFM (Figura 10-b) permitiendo ver con mayor notoriedad la superficie rugosa de la película. El perfil de línea obtenido permitió determinar el espesor de aproximadamente 250 nm (alrededor de 280 capas de GO, Figura 10-c) de la película corrugada que cubre el sustrato.

Se identificó un cuadrante donde se localizaban hojuelas corrugadas típicas del GO, con tamaños variados. Aunque en el microscopio óptico se pueden observar hojuelas de grafeno de gran tamaño, el análisis mediante AFM reveló una considerable variación en la distribución de tamaños entre las hojuelas. Además, el AFM permite observar de forma más detallada las láminas arrugadas características de este material, destacando la amplia variación en tamaños confirmando que las láminas permanecen corrugadas (Figura 11).

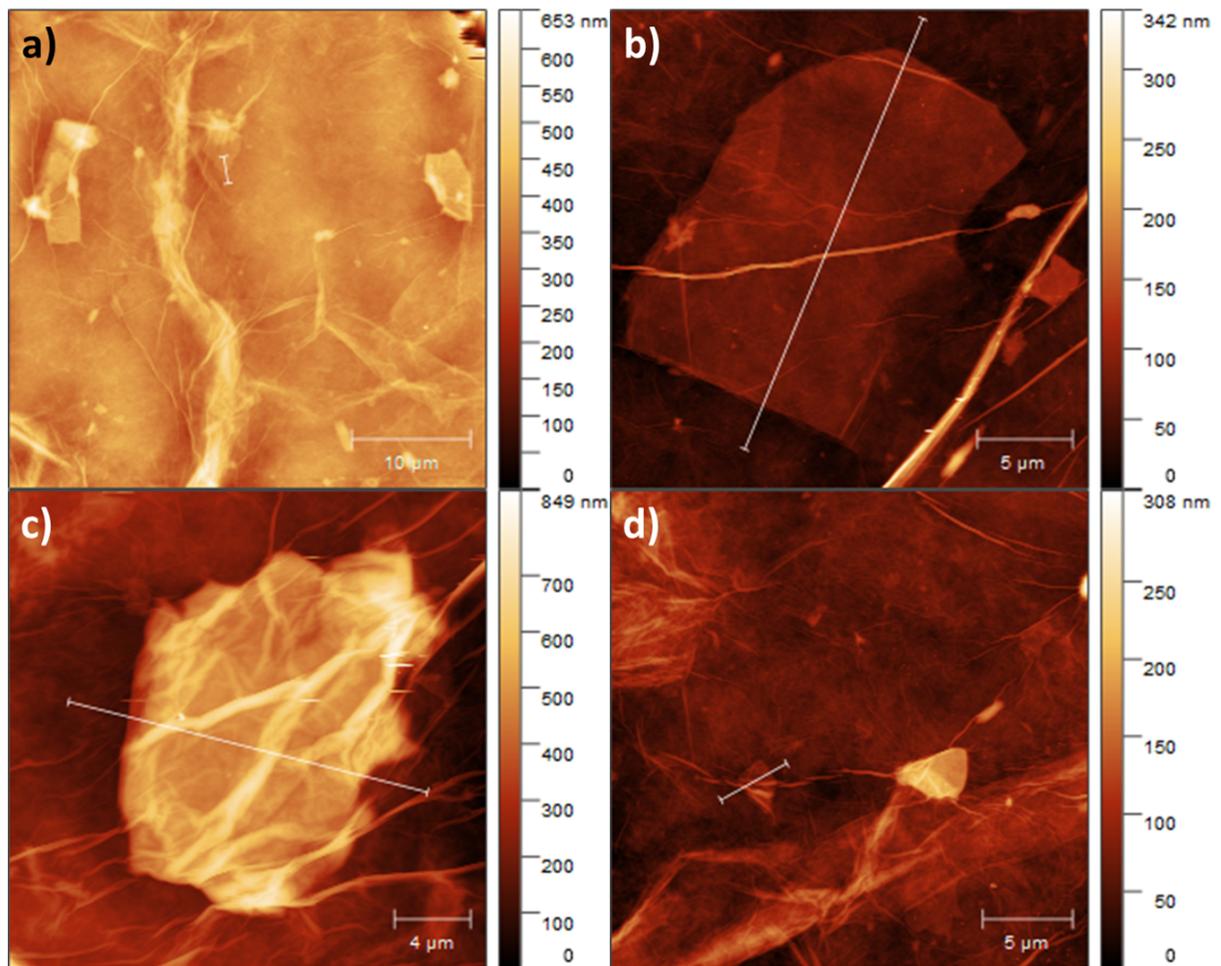


Figura 11. Imágenes representativas de AFM que muestran la distribución de tamaños del GO, destacando las típicas sábanas corrugadas características de este material.

La Figura 12-a muestra una de estas hojuelas corrugadas en lo que parece ser una superficie lo suficientemente plana para obtener un perfil de línea confiable y determinar el espesor de las hojuelas. El perfil de línea de la Figura 12-b confirma que el grosor de la hojuela es de 0.97 nm (aproximadamente una capa de grafeno oxidado).

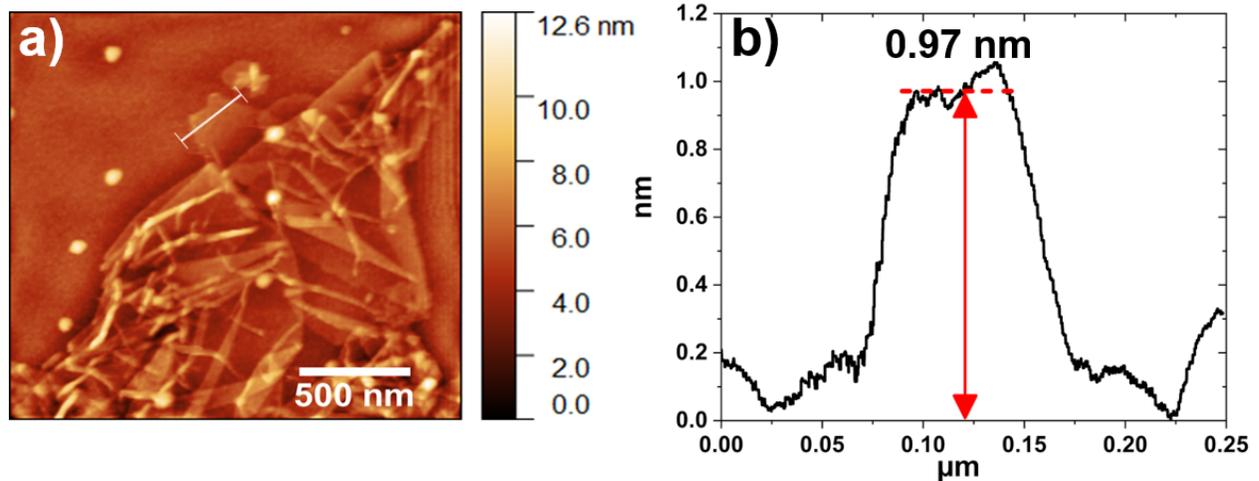


Figura 12. a) Imagen de AFM de una lámina de GO y b) su respectivo perfil de línea que muestra un espesor de 0.97 nm.

Para estudiar la estructura cristalina del material y en particular el apilamiento entre hojas de grafeno, se realizó un análisis mediante XRD monitoreando el pico (002), el cual se encuentra asociado directamente al distanciamiento interlaminar del grafito. Según la Ley de Bragg, se puede determinar que la distancia interlaminar de la muestra de grafito, para una posición en 2θ de 26.4° , es de 3.34 \AA (Figura 13-a). Después del proceso de exfoliación, el pico (002) se desplaza a una posición de 9.4° (Figura 13-b), lo que corresponde a una distancia interlaminar de 9.14 \AA . Este resultado confirma lo analizado previamente en los perfiles de línea del AFM, donde la distancia interlaminar del GO analizado presentó un espesor de 0.97 nm (9.7 \AA), distancia interlaminar reportada para el GO, donde el grado de oxidación juega un rol importante en el cambio del pico (002) en este material (Marcano et al. (2010); Li et al. (2016)). Este cambio en el pico (002) está estrechamente relacionado con la inserción de los diferentes grupos de oxígeno y el subsecuente ensanchamiento entre las láminas de GO, tal como se puede observar en la representación del diagrama de la Figura 13-c. Por otro lado, mediante la ecuación de Scherrer (discutida en la sección 2.7.5), se determinó que el tamaño promedio del cristal del grafito era de 14.82 nm, lo que equivale aproximadamente a 44 capas. Sin embargo, tras los procesos químicos de exfoliación y oxidación del grafito, el tamaño promedio del cristal disminuyó a 6.41 nm, lo que corresponde a unas 7 capas aproximadamente.

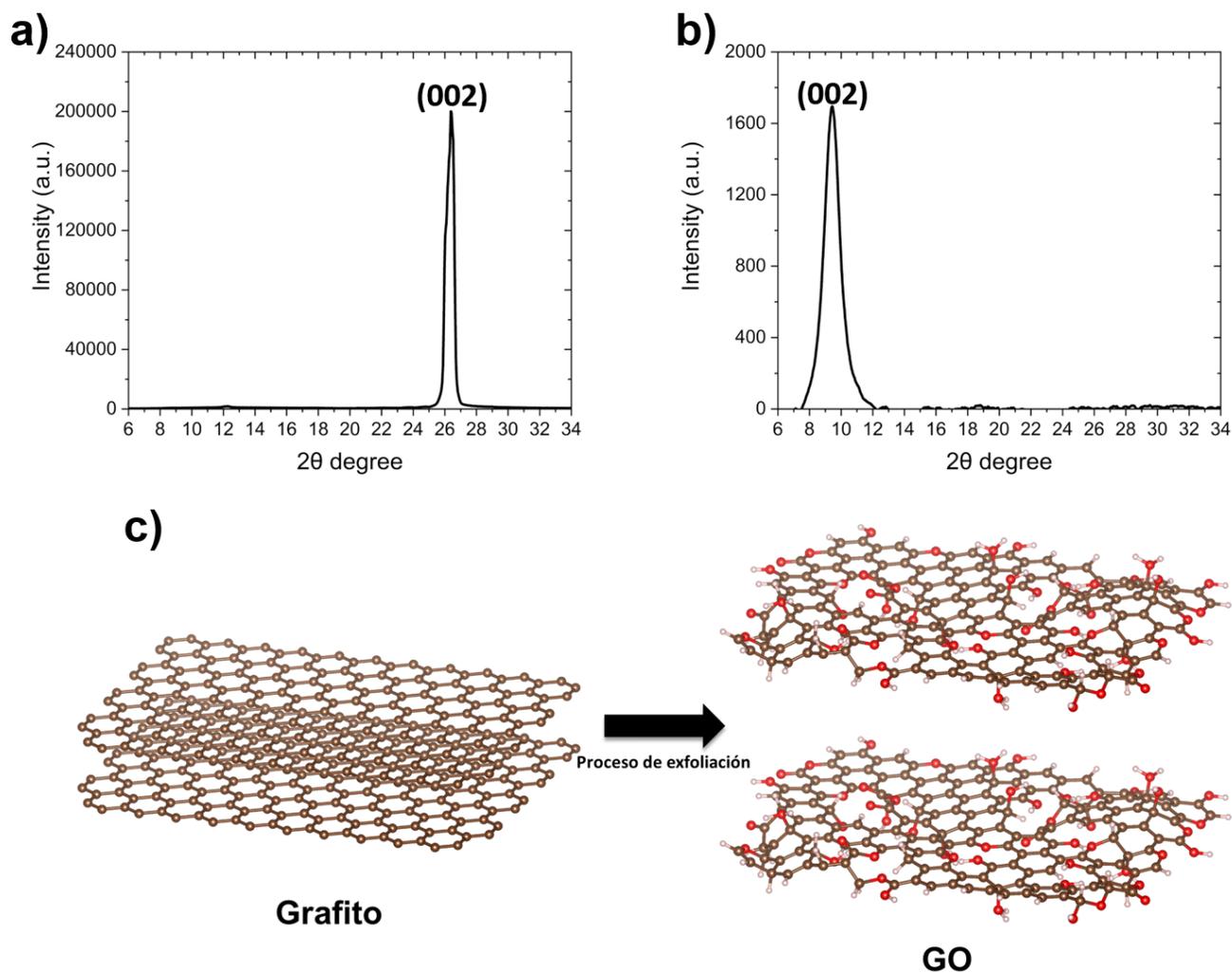


Figura 13. Análisis del pico (002) de los patrones de difracción mediante XRD de las muestras: a) Grafito, b) GO, y c) esquemas de los escenarios donde aparece el grafito con su distanciamiento interlamilar conocido y cómo se modifica después del proceso de exfoliación y oxidación para obtener el GO.

Por otro lado, para estudiar el estado químico del GO y su grado de oxidación, se utilizó la técnica de XPS (Figura 14). Examinando en detalle la ventana de alta resolución del C, se puede observar la deconvolución mediante diferentes gaussianas pertenecientes a distintas especies de C o tipos de enlaces del C. En la Figura 14-a, se observa un pico intenso en la energía de 284.8 eV, perteneciente al C-C (sp^2), hibridación esperada entre los átomos de C en el grafito. En la Figura 14-b, se observa cómo el pico C-C (sp^2) queda enormemente opacado por la intensa presencia de un pico entre energías de 287 – 286.1 eV, generando un "hombro de gran tamaño" a la izquierda del pico C-C (sp^2), perteneciente a enlaces CO (grupos hidroxilo, epóxido y éter). Este pico característico actúa como una huella digital que indica un alto grado de oxidación; cuanto más intenso sea, mayor será la oxidación del GO, y viceversa.

Para reforzar esta observación, en las Figuras 14-c y d se presentan las ventanas de alta resolución del O en el grafito y en el GO, normalizadas con sus respectivas ventanas de carbono para una comparación más precisa. Los espectros evidencian las variaciones en los picos de carbono y oxígeno, destacando el efecto de la oxidación y la presencia de oxígeno antes y después de los procesos químicos de oxidación.

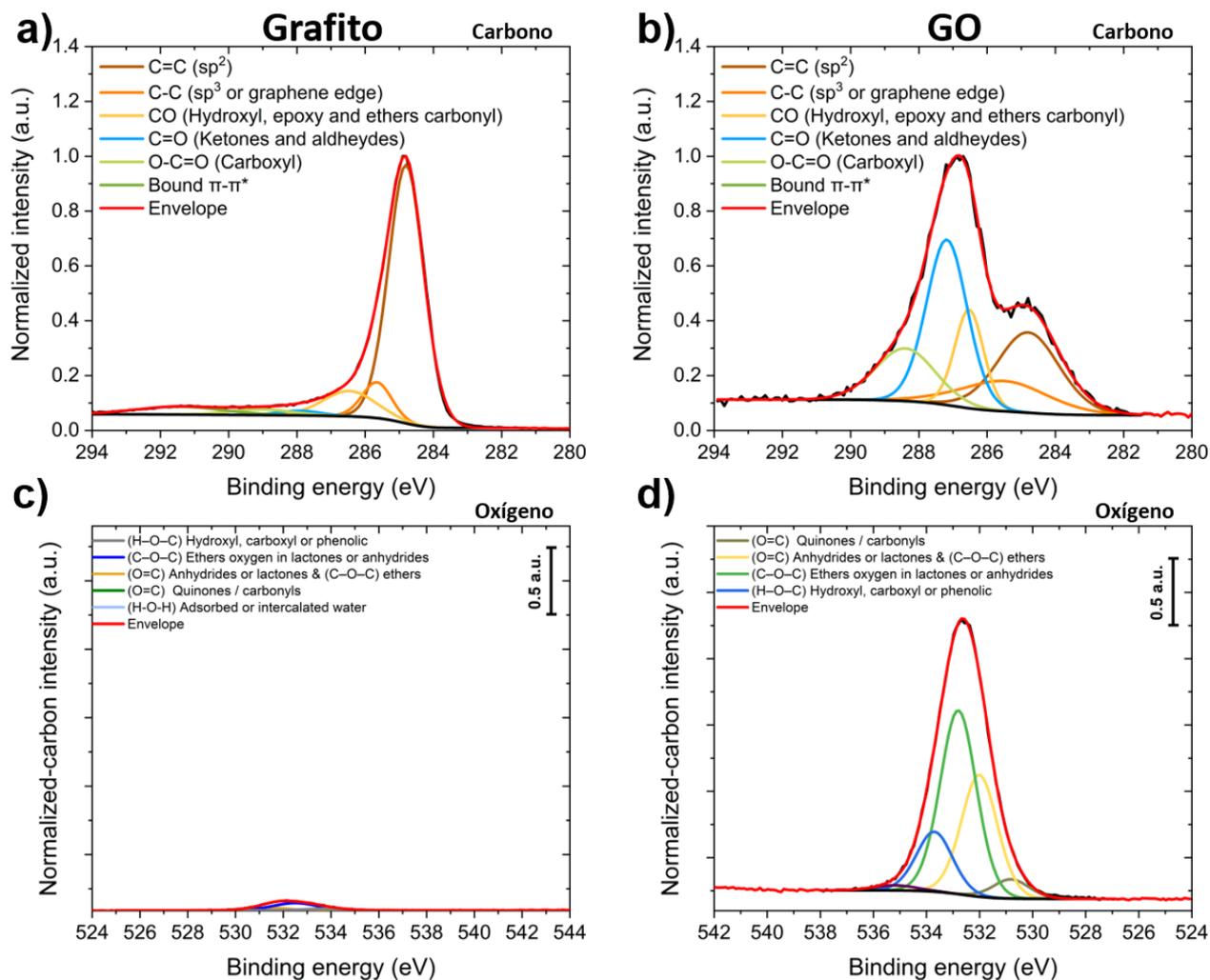


Figura 14. Espectros de XPS. Ventanas de alta resolución de: a) carbono en grafito, b) carbono en GO, c) oxígeno en grafito y d) oxígeno en GO. Los espectros muestran las variaciones en los picos de carbono y oxígeno, evidenciando el efecto de la oxidación y la presencia de oxígeno antes y después de los procesos químicos de oxidación.

Además de los análisis químicos, es fundamental evaluar la estabilidad térmica del GO para comprender mejor sus propiedades. Para esto, se realizó un análisis de las curvas TGA en atmósfera de oxígeno para estas tres muestras, con el fin de evaluar la combustión del material permitiendo determinar su porcentaje de carbono al analizar su resistencia a la oxidación. Estudios previos han destacado la importancia de la estabilidad térmica de los distintos grupos funcionales de oxígeno en el GO, los cuales se descomponen

principalmente en CO y CO₂ durante la combustión (Farivar et al. (2021); Jovanovic et al. (2017)). Las condiciones en las que fueron analizados los materiales se describen en la sección 2.7.6. Uno de los principales desafíos al realizar las mediciones es que, inicialmente, la rampa de calentamiento durante el análisis de TGA se llevó a cabo a 10°C/min. Aunque al principio el material mostraba una disminución gradual hasta aproximadamente los 200°C, se observa una caída muy abrupta, como se muestra en el espectro azul de la Figura 15. Según Stankovich et al. (2007), la difusión térmica del material influye notablemente en su expansión dentro del crisol durante la medición, confirmando que el GO inicialmente está altamente compactado. Cuando se enfrenta repentinamente a un gradiente elevado de temperatura, el material experimenta una expansión de manera abrupta que puede resultar en su desbordamiento del crisol. Por lo tanto, sugieren realizar rampas de calentamiento más lentas para mitigar este efecto. Teniendo en cuenta lo anterior, se realizaron análisis con rampas de calentamiento de 2°C/min y 5°C/min (espectros negro y rojo, respectivamente). En estos análisis se observa la disminución del material a medida que aumenta la temperatura, destacando dos descensos principales a 174°C y 473°C según su primera derivada (DTG). La primera temperatura relacionada con el dominio de 120°C a 360°C, se debe a la descomposición de diferentes grupos de oxígeno; mientras que la segunda relacionada con el dominio de 360°C hasta la combustión del material, se debe a la combustión del carbono (Farivar et al. (2021)).

Jovanovic et al. (2017) llevó a cabo estudios sistemáticos utilizando la técnica de desorción programada por temperatura (TPD, por sus siglas en inglés), mediante una reducción térmica gradual en el vacío, analizaron los grupos funcionales desorbidos tras cada etapa de desfuncionalización. Estos resultados, complementados con una exhaustiva revisión bibliográfica les permitió agrupar los diversos grupos funcionales en ciertos rangos de temperaturas de descomposición. Esta clasificación resulta particularmente útil para correlacionar y asignar los grupos funcionales de oxígeno correspondientes a las pérdidas de peso registradas en nuestros análisis de TGA. La Tabla 1 presenta la clasificación de los grupos funcionales y sus respectivos rangos de temperatura de descomposición. En la Figura 16-a se muestra un análisis de las curvas TGA del GO bajo atmósfera inerte de nitrógeno, mientras que en la Figura 16-b se presenta la curva DTG del GO, donde se observa cómo las diferentes caídas de masa están estrechamente relacionadas con las temperaturas de descomposición de los grupos funcionales de oxígeno y su estabilidad térmica. Finalmente, la Figura 16-c muestra una representación esquemática de algunos grupos de oxígeno dentro del GO.

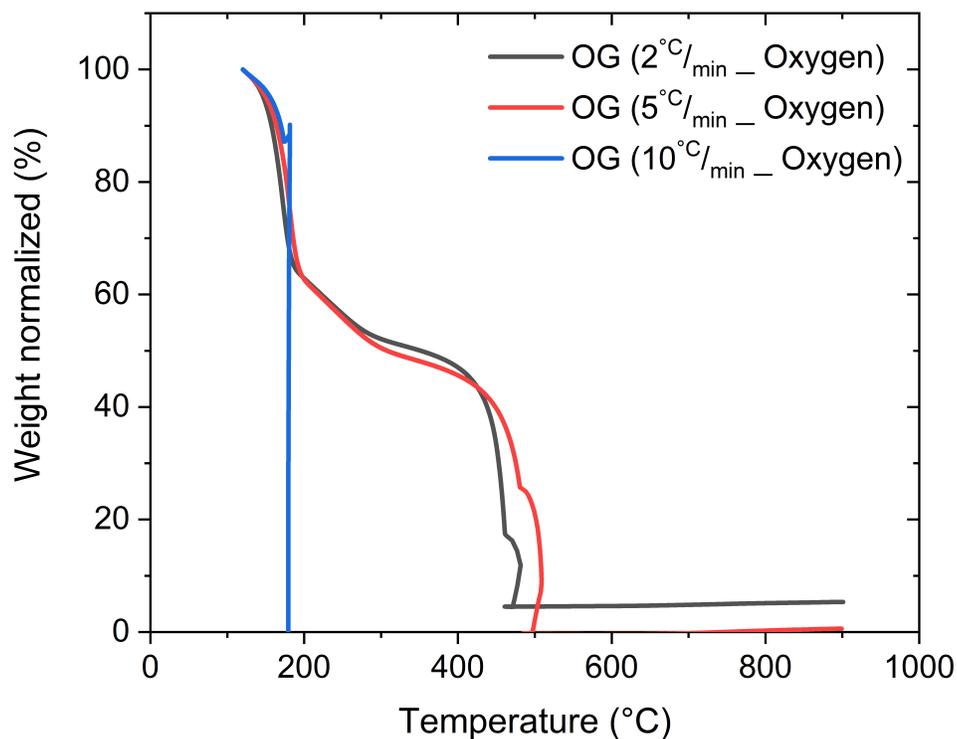


Figura 15. Análisis de las curvas TGA de las muestras de GO bajo atmósfera de oxígeno, evaluando la influencia de diferentes velocidades de calentamiento en la descomposición térmica (2, 5 y 10°C/min) y su resistencia a la oxidación.

Tabla 1. Rango de temperaturas de descomposición bajo atmósfera inerte de Argón de los distintos grupos funcionales de oxígeno presentes en GO según lo reportado por Jovanovic et al. (2017).

Grupo Funcional	Rango de Temperatura (°C)
Epóxidos y alcóxidos	120-200
Carboxilos y carbonilos transforman a cetonas y aldehídos	200-300
Anhídridos carboxílicos	300-580
Fenoles y lactonas	580-800
Carbonilos y quinonas	>800

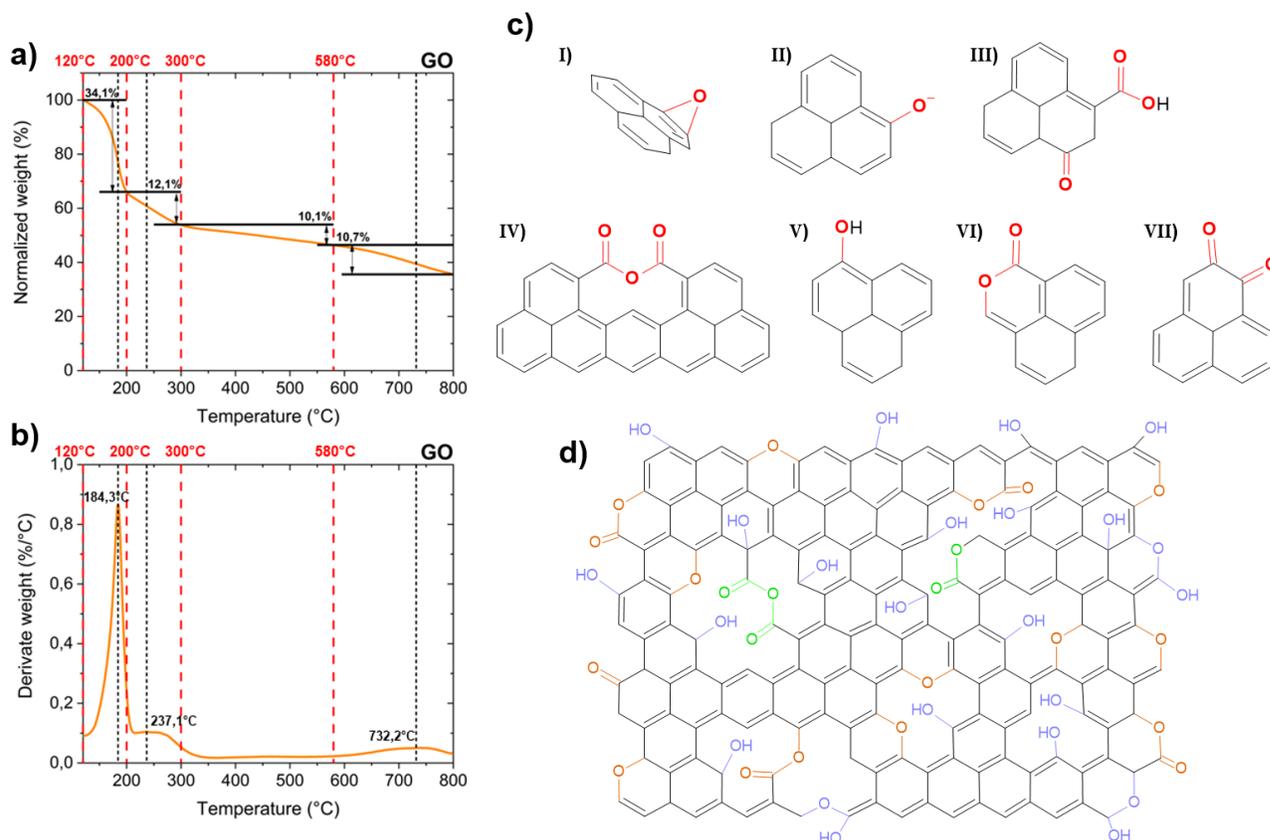


Figura 16. a) Curvas TGA del GO bajo atmósfera inerte de N_2 , b) estudio DTG del GO, c) representación de la estructura de algunos grupos funcionales presentes en el GO, vistos en la Tabla 1, incluyendo los grupos epóxido (C-O-C) (I), grupo alcóxido (C-O⁻) (II), grupos carbonilo (C=O) y carboxilo (O=C-OH) (III), así como los grupos anhídridos carboxílicos, formados a partir de la condensación de dos carboxilos (IV), grupo fenol (C-OH) (V), grupo lactona (C-O-C=O) (VI) y grupo quinona (O=C-C=O) (VII). d) Representación esquemática de algunos grupos de oxígeno dentro del GO.

Finalmente, es importante destacar que, al explorar los análisis de XPS en la ventana de alta resolución del C, se hace evidente la necesidad de examinar también la ventana de alta resolución del O. Esto permitirá identificar de manera más precisa las especies de oxígeno presentes y cuantificarlas para un mejor entendimiento del material. Varios autores han reportado diversas agrupaciones donde se pueden encontrar estas especies de O mencionadas anteriormente, como se discute en la sección 2.7.2. En la Figura 17-a se muestra el espectro de XPS para la ventana de alta resolución del O, mostrando las diferentes componentes correspondientes a las especies de oxígeno presentes en el GO. Las curvas indican la presencia de varios grupos funcionales de oxígeno identificados por sus picos característicos de energía de enlace: quinonas/carbonilos (530.7 – 531.1 eV), éteres oxígeno en lactonas o anhídridos (532.4 – 533.3 eV), hidroxilo, carboxilo o fenólico (533.4 – 534.2 eV), anhídridos o lactonas y (C-O-C) éteres (531.3 – 532.3 eV), y agua adsorbida o intercalada. Para una mejor comprensión y cuantificación, el gráfico de barras de la Figura 17-b presenta la proporción relativa de átomos de oxígeno por cada

100 átomos de carbono (O/100C) de las especies de oxígeno en el GO. Los resultados muestran que predominan mayormente los grupos éter (C-O-C) en azul con aproximadamente ~ 34 átomos de oxígeno por cada 100 átomos de carbono (O/100C). Los grupos amarillos (C=O) en anhídridos, lactonas y éteres representan alrededor de ~ 18 O/100C. Los grupos café (H-O-C) hidroxilo, carboxilo o fenólico presentan aproximadamente ~ 9 O/100C, y los grupos verdes (C=O) en quinonas y carbonilos con aproximadamente ~ 6 O/100C y en la Figura 17-c se muestran los esquemas estructurales de las diferentes especies de oxígeno presentes en el GO, mostrando las estructuras químicas correspondientes a cada grupo funcional.

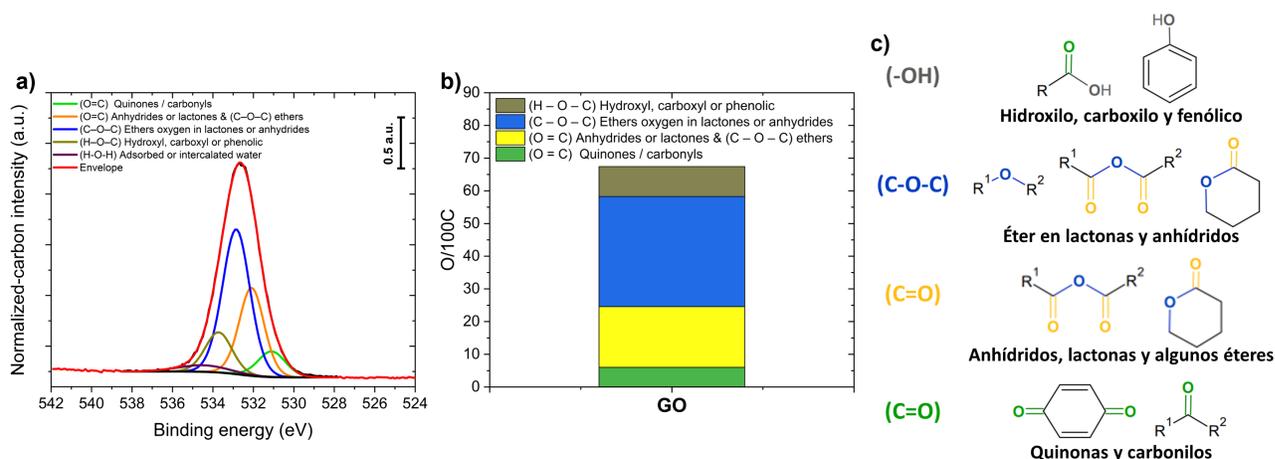


Figura 17. a) Espectros de XPS para la ventana de alta resolución del oxígeno en el GO, destacando las diferentes componentes correspondientes a las especies de oxígeno. b) Gráfico de barras que muestra la proporción de estas especies de oxígeno en el GO, donde los grupos éter (C-O-C) son los más abundantes, seguidos de los anhídridos, lactonas y otros éteres (O=C), los hidroxilos, carboxilos y fenólicos (H-O-C), y finalmente las quinonas y carbonilos (O=C). c) Representación esquemática de las estructuras químicas de estas especies.

3.2. Modificación de especies de oxígeno a partir de la mezcla precursora de GO y melamina en agua

Dada la versatilidad del GO y la relevancia que ha adquirido este material, se ha investigado la amplia variación de especies de oxígeno presentes en su superficie, con el objetivo de determinar y cuantificar estos grupos funcionales de manera precisa (Ganguly et al. (2011); Yu et al. (2016); Díez et al. (2015)). Estas especies son, en muchos casos, similares a las que se encuentran en otros materiales de carbono, lo que ha llevado a varios estudios a converger para identificar con mayor exactitud los tipos de grupos funcionales presentes (Arrigo et al. (2010); Biddinger & Ozkan (2010)). Sin embargo, es crucial estudiar y buscar modular la proporción de especies en la superficie de los GO. Esto es fundamental para aportar

información a los mecanismos de dopaje y la interacción con el precursor de nitrógeno. Algunos autores han confirmado que, mediante distintas metodologías, es posible reducir el GO y reemplazar algunas especies de oxígeno por otras solamente utilizando agua desionizada (DI) (Liao et al. (2011); Huang et al. (2022)).

Con esto presente, se llevaron a cabo diversos experimentos para analizar el comportamiento de estas especies de oxígeno bajo la influencia de diferentes condiciones: variación de la temperatura (temperatura de la plancha de calentamiento: ambiente, 50°C y 120°C), el medio de dispersión (DI e isopropanol), la técnica de dispersión (vórtex y baño ultrasónico), y la modulación del pH en DI. Es importante señalar que, de todas las agrupaciones, la única en la que se moduló el pH fue en la correspondiente a la variación de pH. En las demás agrupaciones, únicamente se evaluó el pH del medio antes y después de agregar el GO, sin realizar ajustes previos.

Se procedió a realizar análisis XPS de las distintas muestras obtenidas, para estudiar y cuantificar los grupos funcionales presentes en el GO tras los diversos tratamientos, así como el análisis de las curvas TGA para evaluar la estabilidad térmica de las especies de oxígeno y estimar, en función de su porcentaje en peso, la cantidad de grupos funcionales presentes en los distintos GO. Además, se utilizaron esquemas y mecanismos de reacción de química orgánica para comprender y proponer cómo algunos grupos funcionales pueden transformarse en otros mediante diversas reacciones. Es importante destacar que los mecanismos de reestructuración de los grupos funcionales de oxígeno en el GO dependen fundamentalmente de dos procesos principales: las reacciones de hidratación y deshidratación (ver Figura 18). Estos mecanismos son esenciales, ya que permiten explicar cómo las diferentes especies de oxígeno presentes en el GO pueden transformarse a partir de cambios en las diferentes condiciones experimentales (McMurry et al. (2008)).

Los mecanismos de reestructuración a nivel de química orgánica, especialmente los procesos de hidratación y deshidratación, proporcionan una base fundamental para comprender cómo las diferentes especies de oxígeno presentes en el GO pueden transformarse bajo condiciones específicas. Algunas otras reacciones, de gran interés como potenciales rutas de transformación entre los distintos grupos de oxígeno presentes en el GO, se enlistan a continuación comenzando con cinco reacciones de deshidratación:

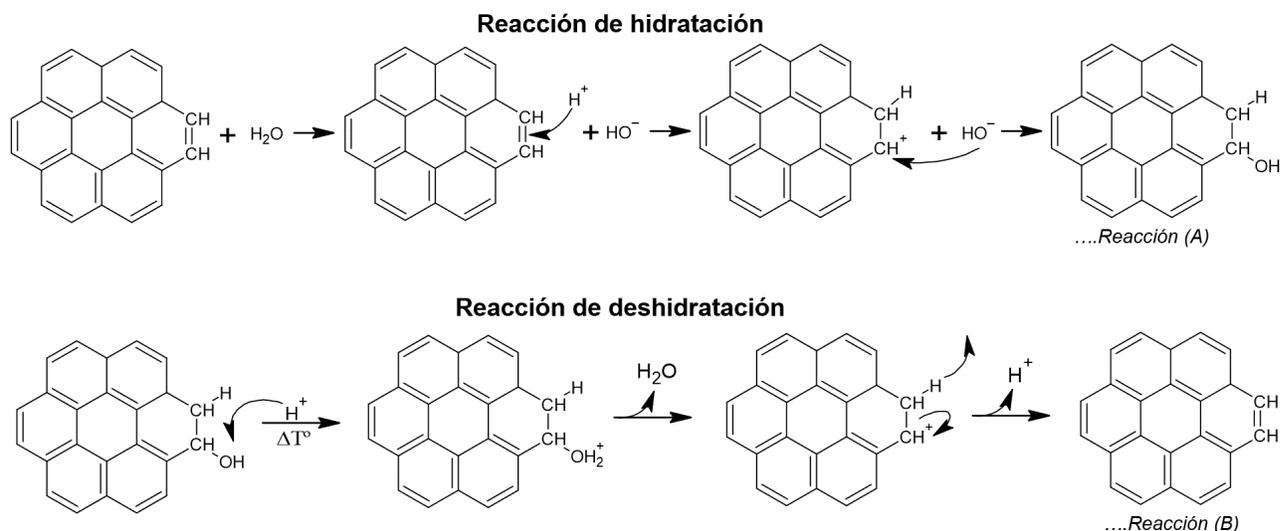


Figura 18. Mecanismos de reacción esquematizados para la reacción de a) hidratación y b) deshidratación.

- Libерación de grupos hidroxilos por deshidratación para la reestructuración de carboxilos en grupos éter en lactonas:** Los grupos carboxilos (-COOH) juegan un papel clave al incorporar iones H^+ en el medio, lo que posteriormente inicia el proceso de **deshidratación** (ver Figura 19).

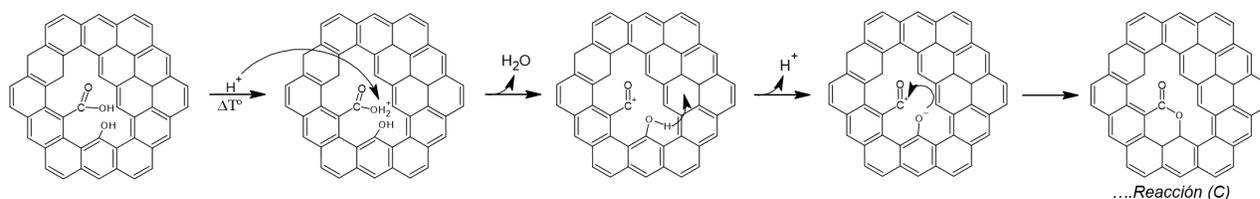


Figura 19. Mecanismos de reacción esquematizados para la formación de lactonas a partir de ácidos carboxílicos.

- Conversión de grupos hidroxilo a grupos éter:** Los grupos hidroxilo (-OH) presentes en el GO se pueden convertir en **grupos éter (C-O-C)**. La presencia de iones H^+ favorece la eliminación de agua, llevando a la formación de **enlaces éter** a partir de los hidroxilos (ver Figura 20).

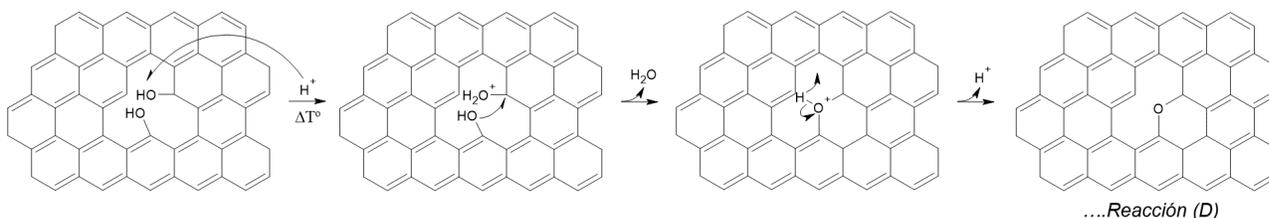


Figura 20. Mecanismos de reacción esquematizados para la formación de éteres a partir de grupos -OH.

- Formación de enlaces dobles C=O (carbonilos):** La **deshidratación** también pueden favorecer la **formación de grupos carbonilo (C=O)**. El aumento en los carbonilos puede provenir de la transformación de grupos hidroxilo en grupos C=O. La presencia de **iones H^+** facilita este proceso (ver Figura 21).

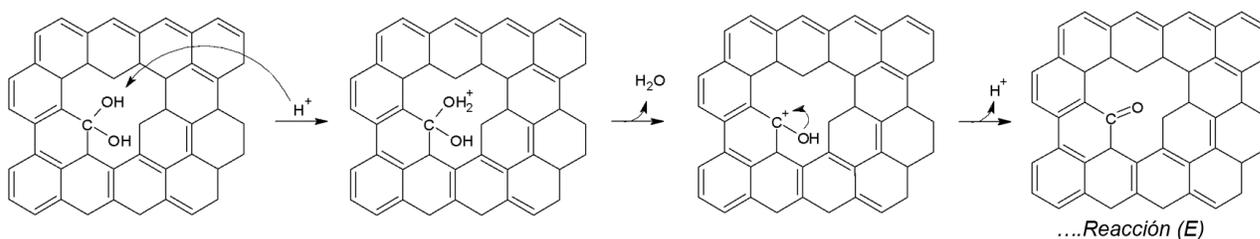


Figura 21. Mecanismos de reacción esquematizados para la formación de carbonilos a partir de dioles geminales.

- Reestructuración de grupos carboxilos a anhídridos:** La deshidratación puede afectar a los grupos carboxilo e **hidroxilo**, promoviendo la formación de **enlaces éter (C-O-C)** en **anhídridos** (ver Figura 22).

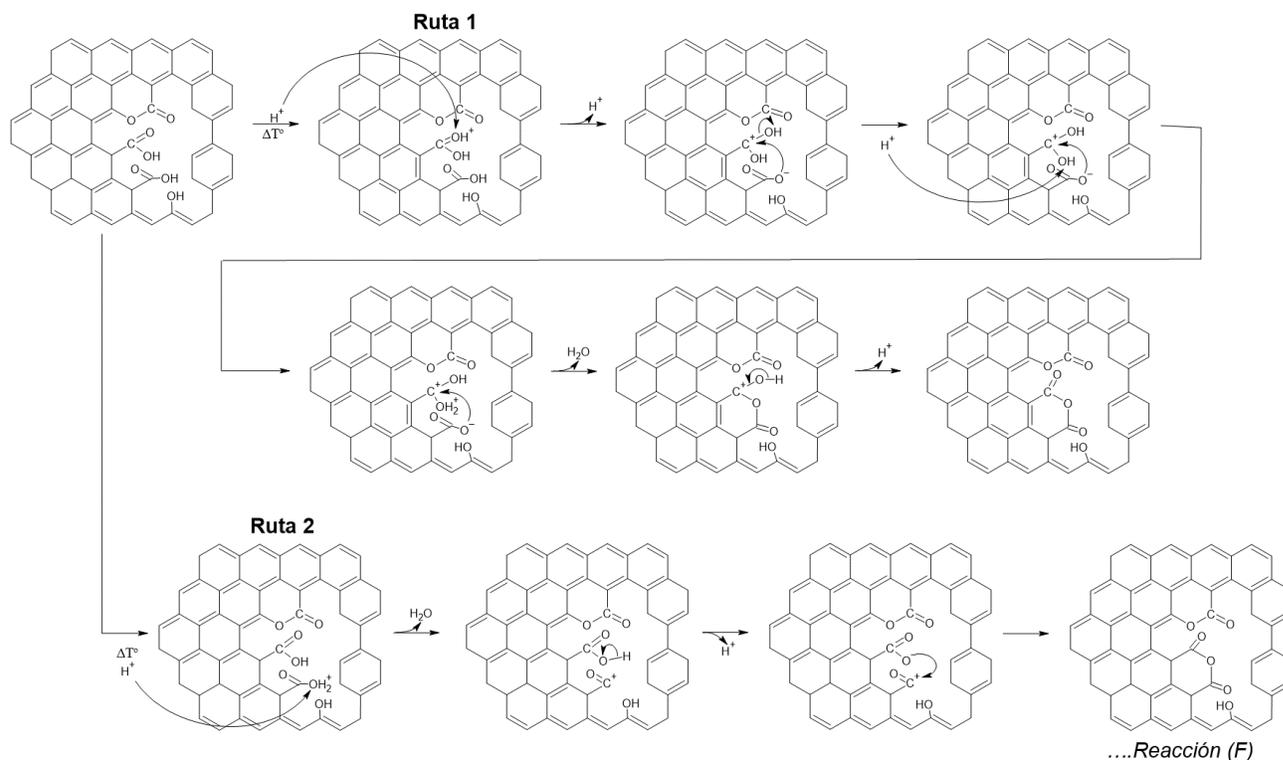


Figura 22. Mecanismos de reacción esquematizados para la formación de un oxígeno éter para un anhídrido carboxílico a partir de ácidos carboxílicos.

- Formación de grupos epoxi e influencia de iones H^+ :** La presencia de iones H^+ en el medio favorece la **deshidratación** del GO, promoviendo la formación de grupos epoxi fuera del plano. Este proceso ocurre mediante la eliminación progresiva de moléculas de agua, facilitando la reestructuración química de los grupos funcionales, como se esquematiza en la Figura 23.

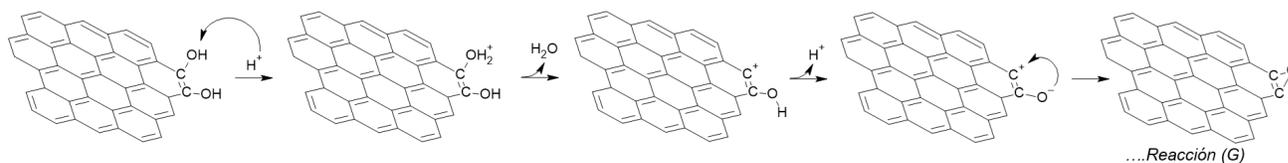


Figura 23. Hidratación y reestructuración de grupos funcionales a partir de la interacción del GO y el isopropanol.

Las cinco reacciones de reestructuración por deshidratación pueden revertirse mediante un proceso de hidratación al incorporar una molécula de agua. A continuación, se presentan los mecanismos de reacción correspondientes, donde la hidratación predomina como proceso principal:

- Disminución de lactonas y formación de -OH:** La disminución de las **lactonas** se relaciona con la formación de nuevos **grupos -OH** a partir de la reestructuración del GO (ver Figura 24).

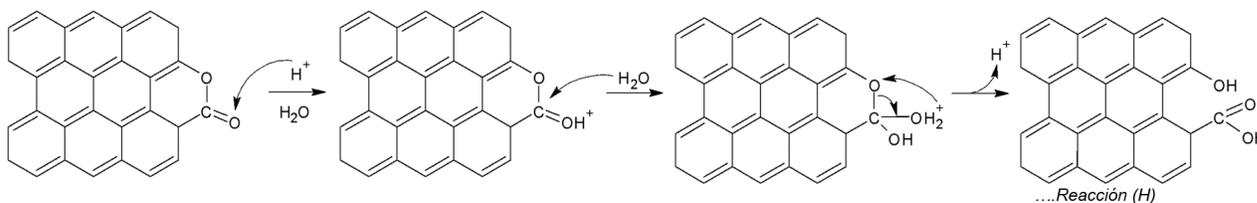


Figura 24. Mecanismos de reacción esquematizados para la formación de hidroxilos y carboxilos a partir de lactonas.

- Mecanismo de conversión de éteres a hidroxilos:** La presencia de iones hidrógeno (H^+) facilita la ruptura del enlace C-O-C en los éteres al protonar el oxígeno, el cual posee una carga parcial negativa. Esta protonación incrementa la polarización del enlace, debilitándolo y favoreciendo su fragmentación, lo que da lugar a la formación de grupos hidroxilo (**-OH**) (ver Figura 25).

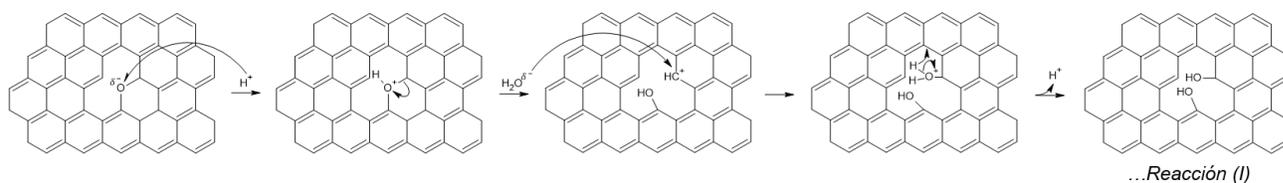


Figura 25. Mecanismos de reacción esquematizados para la formación de éter a hidroxil.

- Formación de dioles geminales a partir de grupos carbonilos por rehidratación:** También pueden ocurrir algunos procesos de **rehidratación**, particularmente la formación de **dioles geminales** o grupos **-OH** a partir de grupos carbonilos ($C=O$) en la estructura, tal como lo esquematiza la *Reacción (J)* en la Figura 26.

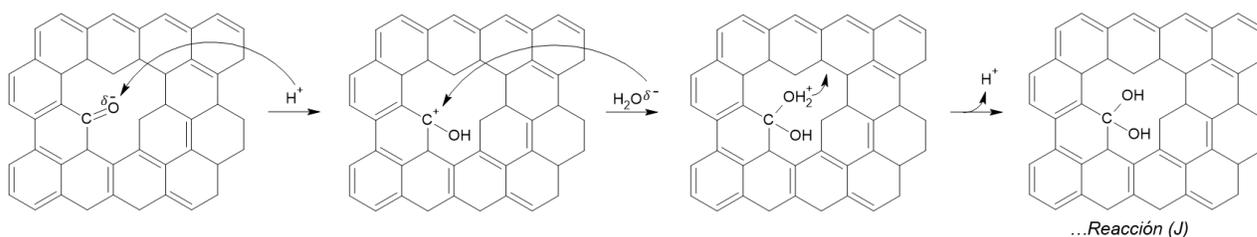


Figura 26. Mecanismos de reacción esquematizados para la formación de dioles geminales a partir de grupos carbonilos.

- Mecanismos de formación de grupos hidroxilo:** Los iones hidrógeno (H^+) pueden promover la inserción de moléculas de agua, lo que resulta en la formación de grupos **hidroxilo (-OH)** (ver Figura 27).

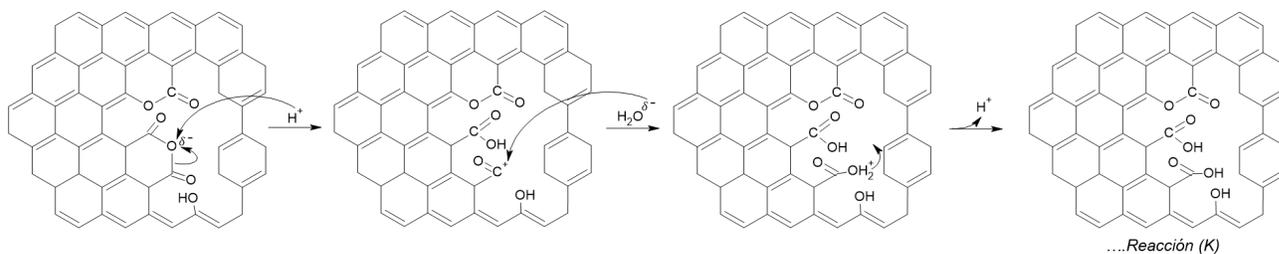


Figura 27. Mecanismos de reacción esquematizados para la formación de ácidos carboxílicos a partir de un anhídrido carboxílico.

- Mecanismo de hidratación de epóxidos:** Los iones hidrógeno (H^+) pueden catalizar la apertura del anillo epoxi mediante la adición de una molécula de agua, dando lugar a la formación de grupos **hidroxilo (-OH)** en los carbonos adyacentes (ver Figura 28).

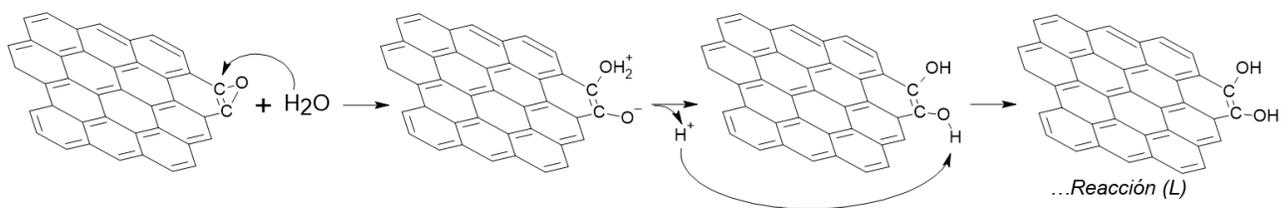


Figura 28. Mecanismos de reacción esquematizados para la formación de ácidos carboxílicos a partir de un anhídrido carboxílico.

3.2.1. Efecto de la evaporación del agua bajo distintas temperaturas de calentamiento en la modulación de especies de oxígeno en GO

En esta sección, se llevaron a cabo dos experimentos utilizando GO como material base. Para ambos, se preparó una dispersión inicial añadiendo 10 mg de GO en 200 mL de agua desionizada dentro de un vaso de precipitado. El GO se dispersó completamente mediante el uso combinado de un baño ultrasónico y un agitador vórtex, asegurando la homogeneidad de las hojuelas en el medio.

En el primer experimento, el vaso de precipitado se colocó sobre una plancha calefactora a 50°C hasta que el agua se evaporó por completo. Posteriormente, el vaso fue retirado de la plancha. En el segundo experimento, se repitió el mismo procedimiento, pero ajustando la temperatura de la plancha a 120°C.

En la Figura 29, se presentan las curvas TGA (bajo atmósfera de N₂) junto con sus respectivas curvas termogravimétricas derivadas (DTG, por sus siglas en inglés) para las muestras GO sin tratamiento, DI 50°C y DI 120°C. En las Figuras 29-a, b y c, se observa una primera caída pronunciada en la gráfica dentro de una primera región de temperatura (120°C-200°C), atribuida principalmente a la descomposición o desorción de grupos epóxidos, lo que representa la pérdida de peso inicial más significativa. Por otro lado, las Figuras 29-d, e y f muestran las curvas DTG correspondientes, donde el primer pico máximo se asocia con la temperatura de máxima tasa de pérdida de peso en esta zona (ver Tabla 2 para los porcentajes específicos de pérdida de peso para cada muestra).

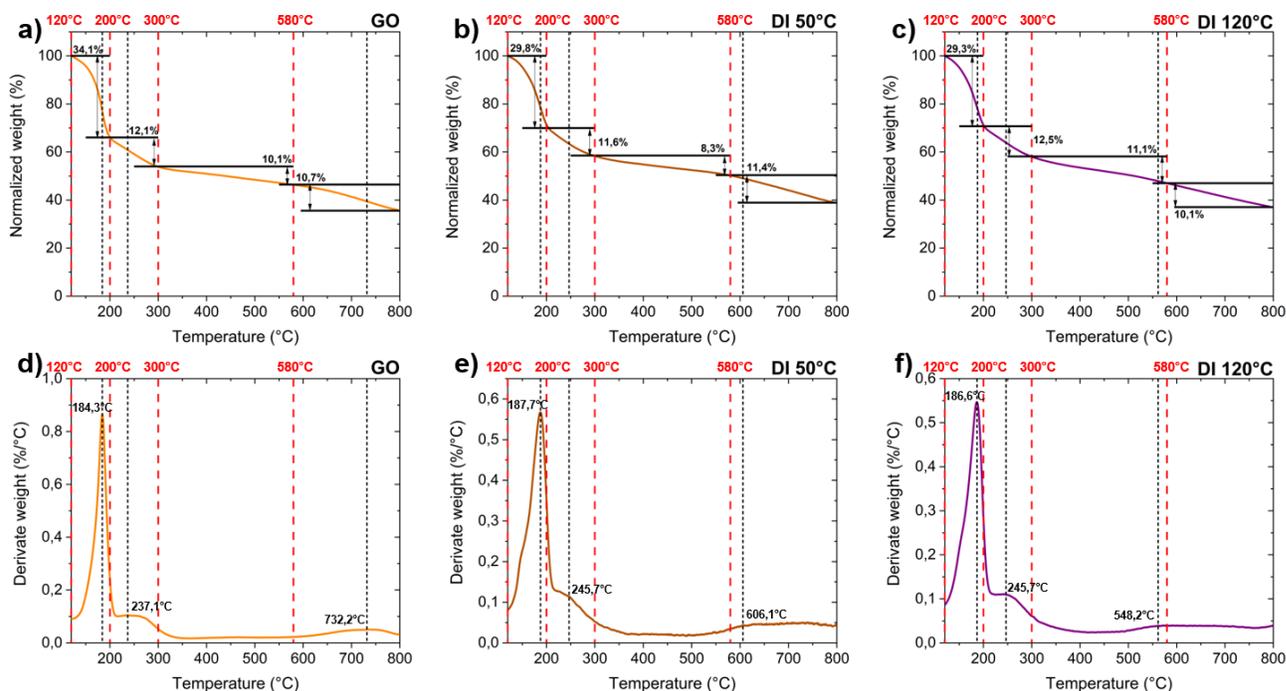


Figura 29. Análisis de las curvas TGA bajo atmósfera inerte de N₂ para las muestras presentadas en (a-c). En (d-f) se muestran las correspondientes primeras derivadas de las curvas TGA (DTG), resaltando las temperaturas características de pérdida de masa, donde se evaluó el efecto de la evaporación del agua bajo distintas temperaturas de calentamiento.

Tabla 2. Pérdida en peso (de los datos TGA) relacionada con la degradación de grupos funcionales en diferentes muestras de GO.

Muestra	Epóxidos y alcóxidos (120°C-200°C)	Carboxilos y carbonilos transforman a cetonas y aldehídos (200°C-300°C)	Anhídridos carboxílicos (300°C-580°C)	Fenoles y lactonas (580°C-800°C)
GO	34,1 %	12,1 %	10,1 %	10,7 %
DI 50°C	29,8 %	11,6 %	8,3 %	11,4 %
DI 120°C	29,3 %	12,5 %	11,1 %	10,1 %

La muestra GO sin tratamiento exhibe mayores pérdidas de peso iniciales, lo que indica una mayor cantidad de grupos funcionales oxigenados menos estables térmicamente (tales como los epóxidos y alcóxidos, según lo reportado por Jovanovic et al. (2017)) en comparación con las muestras tratadas.

A medida que la temperatura aumenta, los grupos funcionales más estables, como fenoles, lactonas y quinonas, son los últimos en descomponerse, reflejando la resistencia térmica del material durante el proceso de reducción térmica. Sin embargo, es importante señalar que, para estos grupos funcionales

más resistentes, el análisis detallado se ve limitado por la ventana de temperatura evaluada en el TGA, por lo que solo se puede inferir su comportamiento con base en la tendencia observada hasta el rango máximo alcanzado.

Para entender su comportamiento y reestructuración es importante analizar a profundidad los datos XPS de la Figura 30 y Tabla 3. Aquí se observan las cantidades de oxígenos relativas a 100 átomos de carbono en los grupos ilustrados en verde (con enlaces tipo H–O–C pertenecientes a grupos hidroxil, carboxil o fenólicos), en los grupos ilustrados en azul cian (con enlaces del tipo C–O–C que son éter en lactonas o anhídridos), los grupos en azul aqua (enlaces tipo O=C que pertenecen a anhídridos o lactonas y enlaces C-O-C tipo éteres) y en los grupos en azul fuerte (con enlaces de tipo O=C en quinonas o carbonilos).

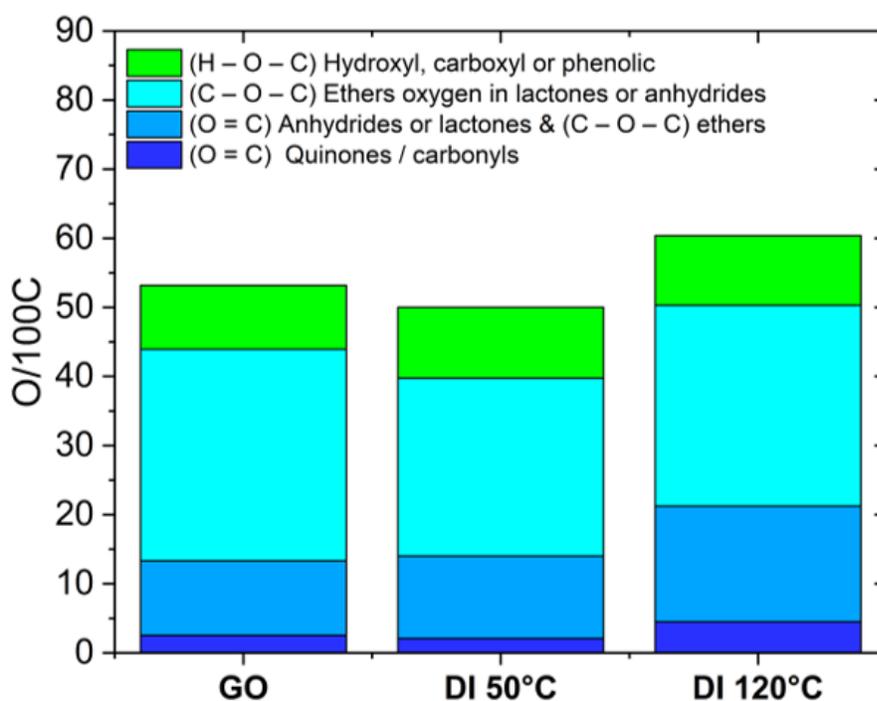


Figura 30. Histogramas de las especies de oxígeno obtenidos a partir de los datos de las ventanas de alta resolución de XPS, de la agrupación donde se varió el método de dispersión, donde se evaluó el efecto de la evaporación del agua bajo distintas temperaturas de calentamiento.

Tabla 3. Cantidad de átomos de oxígeno por cada 100 átomos de carbono para diferentes muestras. Los valores indican la proporción relativa en cada categoría funcional.

Muestra	(O = C) Quinonas / Carbonilos [atm. de O/100C]	(O = C) Anhídridos o Lactonas & (C - O - C) Óxigenos éteres [atm. de O/100C]	(C - O - C) Éteres Oxígeno en Lactonas o Anhídridos [atm. de O/100C]	(H - O - C) Hidroxilos, Carboxilos o Fenólicos [atm. de O/100C]
GO	3	11	31	9
DI 50°C	2	12	26	10
DI 120°C	5	17	29	10

Los grupos epóxidos juegan un papel importante en las reacciones del GO en DI a 50°C. Aunque la temperatura no es muy elevada, su constancia durante 7 horas favorece las interacciones entre los grupos funcionales, promoviendo la liberación de protones en el medio, lo que a su vez facilita la ionización y la reestructuración de dichos grupos. Por su parte, la Figura 30 y la Tabla 3 muestran que el GO presenta una cantidad de grupos carbonilo con dobles enlaces ($\sim 3 \text{ O}/100\text{C}$). Esto se debe a la presencia significativa de iones H^+ , los cuales favorecen la deshidratación del material. Esta deshidratación ocurre principalmente a partir de los grupos carboxilo (o grupos que contienen $-\text{OH}$), lo que también explica la disminución del contenido total de oxígeno observada en los XPS. En este proceso, los carboxilos pueden transformarse en anhídridos o éteres (ver mecanismo de reacción de Figuras 20 y 22), lo que justifica el aumento de estos grupos en los XPS (grupos azul aqua, dado que los enlaces más cercanos a los éter en su forma C-O-C de azul cian, sufrieron una deshidratación), ya que ambos contienen oxígeno con dobles enlaces (carbonilos). Además, considerando el mecanismo de reacción esquematizado en la Figura 21, es posible que los dioles geminales regresen a su forma de doble enlace debido a la presencia de los iones H^+ liberados, especialmente por los carboxilos y algunos dioles geminales. Dado que se trata de una reacción reversible, los dioles geminales podrían volver a formarse, lo que explicaría el ligero aumento observado al comparar GO con GO tratado en DI a 50°C debido a la mayor concentración de iones H^+ en el medio. Aunque este proceso requiere algo más de energía para romper el doble enlace $\text{C}=\text{O}$ debido a la estabilidad y a la fuerza del enlace polar formado, pudo haberse dado debido al suministro constante de calor durante 7 horas a 50°C (ver Tabla 4), lo que también justifica el leve aumento de los grupos con enlaces tipo $-\text{OH}$ en los XPS, por algunas reacciones de hidratación en el sistema. Al igual que para formar dioles geminales, probablemente la energía para hidratar nuevamente no es tanta, pero sí la suficiente para dar pie a las reacciones de hidratación. Desde un punto de vista energético, es más factible romper primero un enlace C-O-C que un doble enlace $\text{C}=\text{O}$, razón por la cual los grupos C-O-C en el XPS disminuyen ligeramente. Esto refuerza la idea de que los grupos $-\text{OH}$ se formaron a partir de la reestructuración de los grupos C-O-C y anhídridos.

Tabla 4. Valores de pH antes y después, junto con el tiempo de secado sobre la plancha de calentamiento para el GO a diferentes temperaturas.

Muestra	pH Antes	pH Después	Tiempo de Permanencia
GO	-----	-----	-----
DI 50°C	5	4	7 horas 5 minutos
DI 120°C	5	4	1 hora 8 minutos

En conclusión, los resultados sugieren que el tratamiento de GO en DI a 50°C durante 7 horas genera preferentemente **reacciones de deshidratación**, o algunos grupos que se reestructuran en **anhídridos**

y **éteres**. La deshidratación es el proceso dominante, aunque también se observan cambios asociados con procesos de **rehidratación** (tal como se discutió en las reacciones de la Figura 18), mostrando una tendencia hacia la conversión de hidroxilos en grupos C-O-C y un incremento de enlaces C=O del mismo grupo.

Por otro lado, las muestras expuestas a una temperatura de 120°C parecen sugerir que la reacción que más predomina es la reacción de hidratación, dado el aumento del oxígeno total y de los grupos funcionales (C = O) Quinonas/Carbonilos, (O = C) Anhídridos o Lactonas y (C - O - C) Éteres, según los datos de XPS. Además, consistente con el aumento del 1% registrado en anhídridos carboxílicos registrado con TGA cuando se compara la muestra DI 120C con el GO original (ver Tabla 2).

Se puede observar el incremento en el grupo azul agua (de 11 a 17 átomos de O/100C) y casi el doble en el grupo azul fuerte (de 3 a 5 átomos de O/100C), recordando que los anhídridos se conforman por enlaces tipo C-O-C y dobles enlaces (C=O). Los Quinonas/Carbonilos pueden formarse por dioles geminales mediante mecanismos de deshidratación como el de la *Reacción (E)* ilustrado en la Figura 21. Por su parte, los éteres podrían estar aumentando mediante la unión de dos grupos -OH cercanos, a través de la *Reacción (D)* esquematizada en la Figura 20. Adicionalmente, podría haber aumento de lactonas por medio de la unión de un grupo -OH con un carboxilo para formar la lactona, como lo ilustra la *Reacción (C)* en la Figura 19. Esto sugiere que, ciertamente, se forman dobles enlaces (C=O).

Es importante mencionar que, al ser mayor la cantidad de energía suministrada, la probabilidad de hidratar el material es más favorable en comparación con la muestra obtenida a 50°C. Además, la muestra a 120°C estuvo expuesta a esta energía durante poco más de una hora, lo que favoreció estos procesos de reestructuración hacia anhídridos y éteres.

3.2.2. Efecto del medio de dispersión (H₂O vs. Isopropanol) en el óxido de grafeno tras calentar la plancha a 120°C para su evaporación

En este análisis, se compararon tres escenarios: el GO puro, el GO disuelto en agua y calentado en plancha a 120°C para su evaporación, y el GO disuelto en isopropanol y calentado en plancha también a 120°C. Se estudió cómo el medio y la inyección de energía térmica influyen en la modulación de las especies de oxígeno. Para esta sección, se realizaron dos experimentos partiendo del GO inicial. En ambos casos, se empleó la metodología descrita en la sección anterior, con ligeras modificaciones. En el primer experimento, se colocaron 10 mg de GO en un vaso de precipitado con 200 mL de agua desionizada.

El material se dispersó completamente utilizando un baño ultrasónico y un agitador vórtex, asegurando la homogeneidad de las hojuelas en el medio. Posteriormente, el vaso se colocó sobre una plancha a 120°C, dejando que el agua se evaporara por completo antes de retirar el recipiente de la plancha. En el segundo experimento, el procedimiento fue similar, pero el GO se dispersó en 200 mL de isopropanol en lugar de agua desionizada. Esta variación en el medio permitió evaluar los efectos del disolvente sobre la dispersión y los resultados obtenidos tras el tratamiento térmico.

A continuación, se presentan algunas reacciones clave de importancia para el análisis de la reestructuración de la muestra tratada en **Isop a 120°C**:

- Mecanismos de reacción en isopropanol a 120°C:** A esta temperatura, el isopropanol puede reaccionar con los grupos carboxilo del GO mediante un mecanismo de **esterificación de Fischer**, dando lugar a la formación de enlaces tipo **éster** (McMurry et al. (2008)). Este proceso ocurre debido a la nucleofilicidad del isopropanol y la activación térmica, facilitando la condensación con eliminación de agua (ver Figura 31).

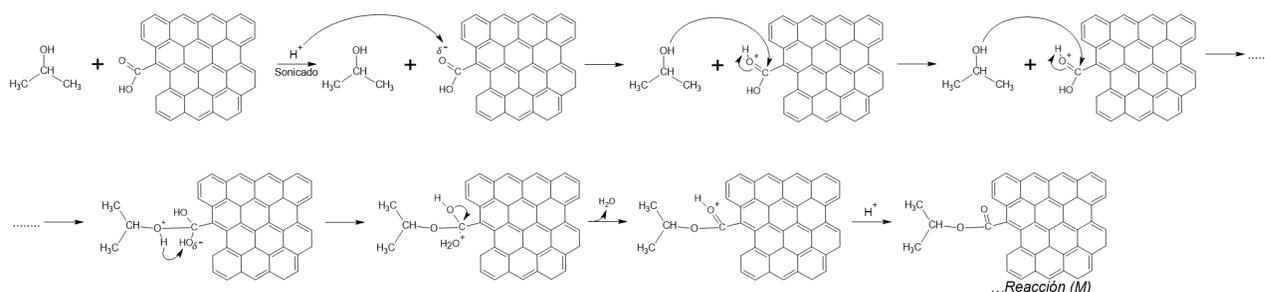


Figura 31. Formación de enlaces tipo éter y esterificación de Fischer en la muestra tratada con isopropanol a 120°C. La reacción entre los grupos carboxilo del GO y el isopropanol puede dar lugar a la formación de ésteres, favorecida por la activación térmica y la eliminación de agua.

- Formación de grupos hidroxilo y rol del agua:** La presencia de **algunas moléculas de agua** en el isopropanol puede inducir reacciones adicionales, incluida la **hidrólisis** o la formación de grupos -OH a partir de transformar grupos carbonilos (C=O) como se esquematiza en la Figura 32.

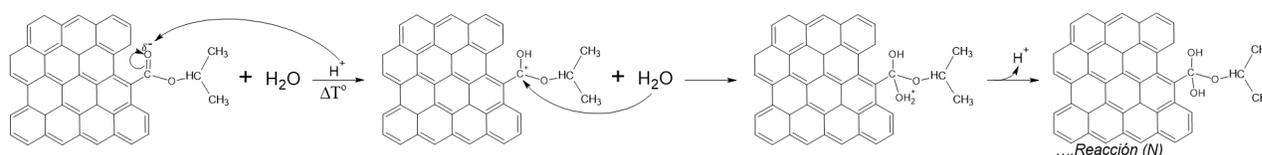


Figura 32. Hidratación y reestructuración de grupos funcionales a partir de la interacción del GO y el isopropanol.

Según los datos de TGA y DTG de la Figura 33, la muestra tratada con isopropanol (Isop 120°C) muestra un comportamiento térmico distinto en comparación con la muestra tratada en agua evaporada (DI 120°C). En la curva de TGA, se observa una pérdida inicial de peso del 25.3 %, asociada principalmente a la descomposición de grupos epoxi. Esta pérdida es menor que la registrada en el GO original (34.1 %) y en la muestra tratada con agua desionizada (29.3 %), lo que sugiere que el medio menos polar del isopropanol promueve la eliminación de estos grupos funcionales. Por otro lado, las curvas TGA de la Figura 33-c muestran un aumento en la proporción de anhídridos, carboxilos, fenoles y lactonas, posiblemente favorecido por la reestructuración del agua remanente entre las láminas de GO. Aunque podría ocurrir una ligera hidratación transitoria, la deshidratación sigue siendo el proceso dominante. En las curvas DTG, destaca un pico principal alrededor de los 181.7°C, atribuido a la temperatura de máxima descomposición de los grupos epoxi. Un segundo pico, a 537.8°C, indica la temperatura de mayor descomposición de anhídridos carboxílicos, cuyo porcentaje es notablemente mayor en esta muestra (15.7 %) en comparación con las otras condiciones. Por su parte, la mayor pérdida de peso entre los 580°C-800°C para la muestra Isop 120°C (14.1 %) en comparación con la muestra de GO inicial sin tratamiento (10.7 %), nos revela una mayor cantidad de grupos fenoles o lactonas en la muestra expuesta a la evaporación en isopropanol (Iso 120°C) presumiblemente generados durante el tratamiento. Por otro lado, la muestra tratada con agua desionizada (DI 120°C) presenta una pérdida de peso inicial del 29.3 %, con un primer pico en DTG localizado a 186.1°C. Además, un segundo pico en DTG, identificado a 562.1°C, evidencia la temperatura de descomposición máxima de anhídridos carboxílicos (11.1 %) sin tratamiento (10.1 %), como se refleja en la Tabla 5. La energía térmica aplicada durante el tratamiento facilita tanto la eliminación de grupos epoxi como la reestructuración de grupos carboxilos en formas más estables. Puede observarse como referencia el GO original con un perfil más marcado en la curva DTG, con picos principales en 184.3°C y 732.2°C. Los datos obtenidos sugieren que la menor polaridad del isopropanol favorece la formación de enlaces más estables como oxígenos éter y la formación de anhídridos a partir de grupos carboxílicos mediante la liberación de H₂O, mientras que el agua promueve tanto la deshidratación como reacciones de hidratación posteriores. Este análisis resalta cómo el medio de dispersión influye directamente en la modulación de las especies funcionales de oxígeno y, en consecuencia, en las propiedades térmicas de los materiales. Aunque se aplicó la misma cantidad de energía térmica (temperatura), el tiempo de exposición varió en función del medio de dispersión, determinado por la velocidad de evaporación de cada uno de los solventes (ver Tabla 6).

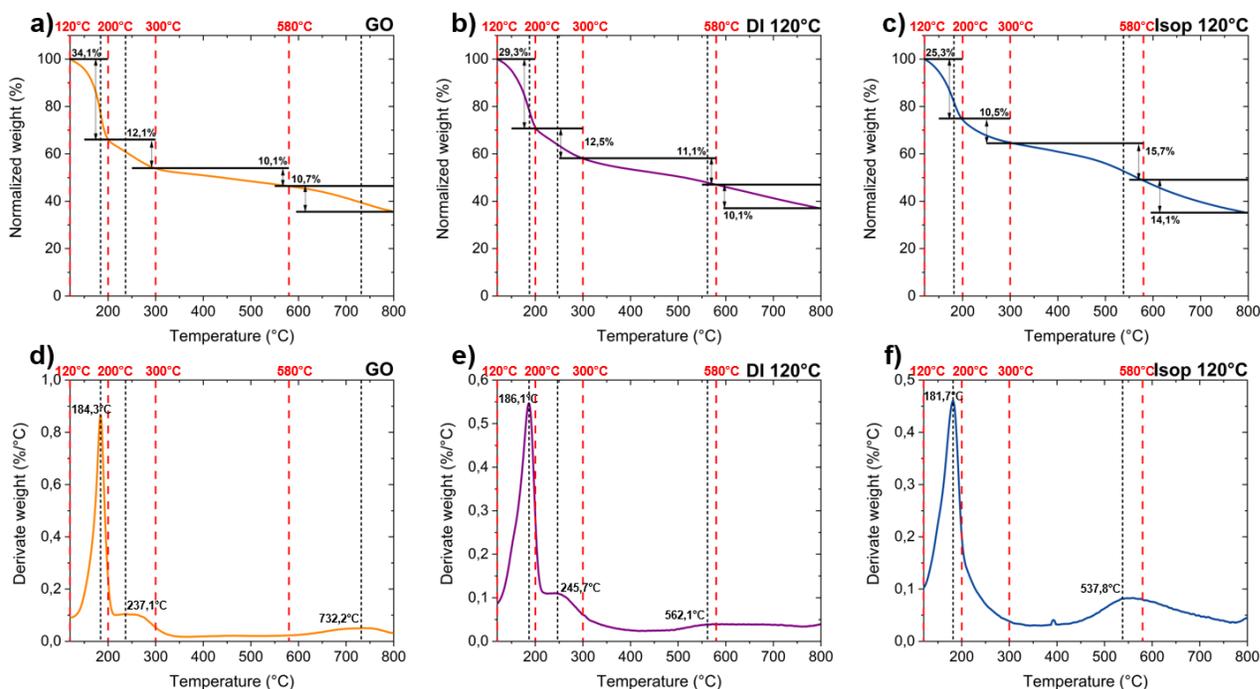


Figura 33. Análisis de las curvas TGA bajo atmósfera inerte de N_2 para las muestras presentadas en (a-c). En (d-f) se muestran las correspondientes primeras derivadas de las curvas TGA (DTG), resaltando las temperaturas características de pérdida de masa, de la agrupación donde se varió el medio de dispersión del GO.

Tabla 5. Porcentaje de grupos funcionales recuperados de los datos de TGA en muestras de GO, DI 50°C, y DI 120°C.

Muestra	Epóxidos y alcóxidos (120°C-200°C)	Carboxilos y carbonilos transforman a cetonas y aldehídos (200°C-300°C)	Anhídridos carboxílicos (300°C-580°C)	Fenoles y lactonas (580°C-800°C)
GO	34,1 %	12,1 %	10,1 %	10,7 %
DI 120°C	29,3 %	12,5 %	11,1 %	10,1 %
Isop 120°C	25,3 %	10,5 %	15,7 %	14,1 %

Tabla 6. Valores de pH antes y después, junto con el tiempo de secado sobre la plancha de calentamiento para el GO disperso en distintos medios.

Muestra	pH Antes	pH Después	Tiempo de Permanencia
GO	---	---	---
DI 120°C	5	4	1 hora 8 minutos
DI Isop 120°C	5	5	14 minutos

En los datos de XPS de la Figura 34, se observa que la muestra Isop 120°C resulta en una disminución

significativa de oxígeno total en comparación con el GO inicial, lo que sugiere reacciones de deshidratación. En contraste, en la muestra DI 120°C, las reacciones de hidratación deben ser más predominantes debido al mayor tiempo de permanencia (1 hora y 8 minutos según la Tabla 6) y la abundante presencia de moléculas de agua. Esto permite la formación de enlaces más complejos y estructurados, como anhídridos y carbonilos, tal como se refleja en los datos de la Tabla 7. Además, los anhídridos carboxílicos se forman a través de la *Reacción (F)* (Figura 22), pasando de la muestra GO a la muestra Isop 120°C.

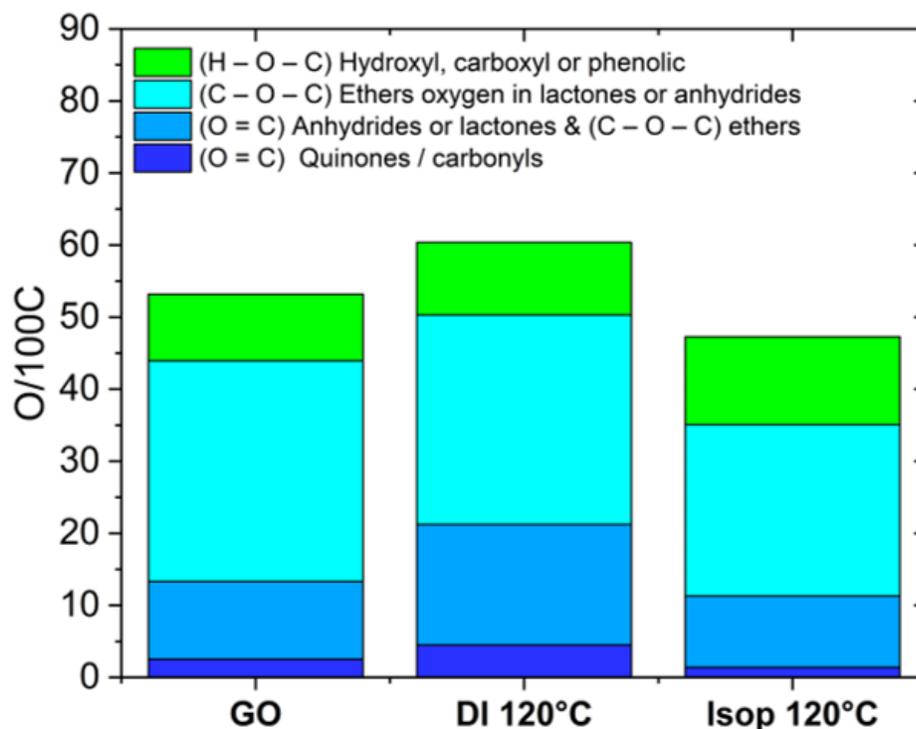


Figura 34. Histogramas de las especies de oxígeno obtenidos a partir de los datos de las ventanas de alta resolución de XPS, de la agrupación donde se varió el medio de dispersión del GO.

Tabla 7. Composición relativa de grupos funcionales para diferentes muestras y temperaturas. Los valores son porcentajes relativos.

Muestra	(O = C) Quinonas / Carbonilos [atm. de O/100C]	(O = C) Anhídridos o Lactonas & (C - O - C) Óxigenos éteres [atm. de O/100C]	(C - O - C) Éteres Oxígeno en Lactonas o Anhídridos [atm. de O/100C]	(H - O - C) Hidroxilos, Carboxilos o Fenólicos [atm. de O/100C]
GO	3	11	31	9
DI 120°C	5	17	29	10
Isop 120°C	1	10	24	12

En particular, el aumento significativo en Isop 120°C (consistente con la última columna de los datos de XPS de la Figura 34) se observa al comparar las muestras de GO (10.7%) con un incremento a 14.1% en la muestra Isop 120°C. Esto refuerza la predominancia de las reacciones de deshidratación

en este medio. Por otro lado, en la Tabla 7 se observa un incremento notable en los grupos (O=C) Quinonas/Carbonilos de la muestra DI 120°C en comparación con la Isop 120°C. Asimismo, para los grupos (O=C) Anhídridos o Lactonas y (C–O–C) Éteres, existe un aumento significativo al comparar la muestra GO con la muestra DI 120°C. Sin embargo, también se registra una disminución significativa de las especies de (C–O–C) Oxígenos Éteres en Lactonas o Anhídridos entre estas dos muestras.

La polaridad del medio juega un papel crucial, el isopropanol, al ser menos polar que el agua, requiere mayor energía para la interacción entre los grupos -OH del GO y del isopropanol, por medio de interacciones como las esquematizadas en *Reacción (M)* (Figura 31), proceso que implica la formación de enlaces tipo éter. En la Tabla 7, se observa que los grupos (C–O–C) Éteres representan 24 atm. de O/100C del contenido en la muestra Isop 120°C, en comparación con 31 atm. de O/100C de la muestra GO inicial y 29 atm. de O/100C de la muestra DI 120°C. Sin embargo, el contenido total de oxígeno resulta menor para Isop 120°C, lo que refuerza la idea de que las reacciones predominantes son las de deshidratación.

Adicionalmente, los datos de TGA complementan los resultados de XPS al registrar un aumento en fenoles y lactonas en las muestras. Esto sugiere que el incremento en los fenoles es más notable, ya que las lactonas, según los datos de XPS, disminuyen al comparar las muestras GO e Isop 120°C. Según los datos combinados de TGA y XPS, la muestra Isop 120°C presenta una mayor cantidad de grupos carboxilo y una mayor cantidad de grupos hidroxilo en comparación con otras muestras, aunque con un menor contenido total de oxígeno. Este fenómeno puede atribuirse a la ruptura de grupos éter en lactonas, consistente con los datos obtenidos.

A pesar de que la temperatura fue constante a 120°C para ambas muestras, la diferencia en el medio de dispersión y el tiempo de permanencia influye significativamente en el tipo de reacciones predominantes. En la muestra tratada con isopropanol (Isop 120°C), la reactividad está dominada por la deshidratación, mientras que en la muestra disuelta en agua (DI 120°C), las reacciones de hidratación son más prevalentes, dando como resultado un aumento en la cantidad de oxígeno total con respecto a la muestra inicial GO. Esto subraya la importancia de considerar tanto el medio de dispersión como el tiempo de exposición para controlar y optimizar las reacciones químicas en estos sistemas.

En conclusión, la temperatura, el medio y el tiempo de exposición influyen significativamente en la modulación de los grupos funcionales. Mientras que el medio acuoso favorece las reacciones de hidratación debido a su polaridad y al mayor tiempo de permanencia, el isopropanol induce reacciones de deshidratación que afectan no solo al GO, sino también a las moléculas del solvente, destacando la complejidad

de las interacciones químicas en este sistema.

3.2.3. Influencia del pH en medio acuoso tras su evaporación en la modulación de especies de oxígeno en el óxido de grafeno

En esta sección, se llevaron a cabo experimentos para evaluar la influencia del pH en medio acuoso en la reestructuración de los grupos funcionales de oxígeno presentes en el GO. Para ello, se utilizó ácido clorhídrico (HCl) al 37 % como agente modulador del pH, ajustando el medio a valores de pH 5, 4 y 3. Se preparó una dispersión base añadiendo 10 mg de GO a 200 mL de agua desionizada con el pH previamente modulado. El GO fue completamente dispersado mediante la combinación de un baño ultrasónico y un agitador vórtex, asegurando la homogeneidad de las hojuelas en el medio.

El vaso de precipitado que contenía la dispersión fue calentado sobre una plancha a una temperatura de 120°C, permitiendo observar cómo la combinación de pH y temperatura influye en la reestructuración de los grupos funcionales del GO. Una vez disperso, el agua fue evaporada completamente. Las muestras resultantes fueron etiquetadas según el pH del medio: pH 5, pH 4 y pH 3. Estas muestras se compararon directamente con un GO sin tratamiento (muestra control).

Las curvas TGA permitieron identificar los cambios en la composición de los grupos funcionales del GO al descomponerse a diferentes temperaturas características. Entre 120°C-200°C, se observa la descomposición inicial de grupos epóxidos. A 200°C-300°C, los carboxilos y carbonilos son propensos a transformarse en cetonas y aldehídos. Entre 300°C-580°C se espera que, los anhídridos carboxílicos se descompongan, mientras que a temperaturas entre 580°C-800°C ocurre la liberación térmica de fenoles y lactonas (ver Figura 35 y Tabla 8).

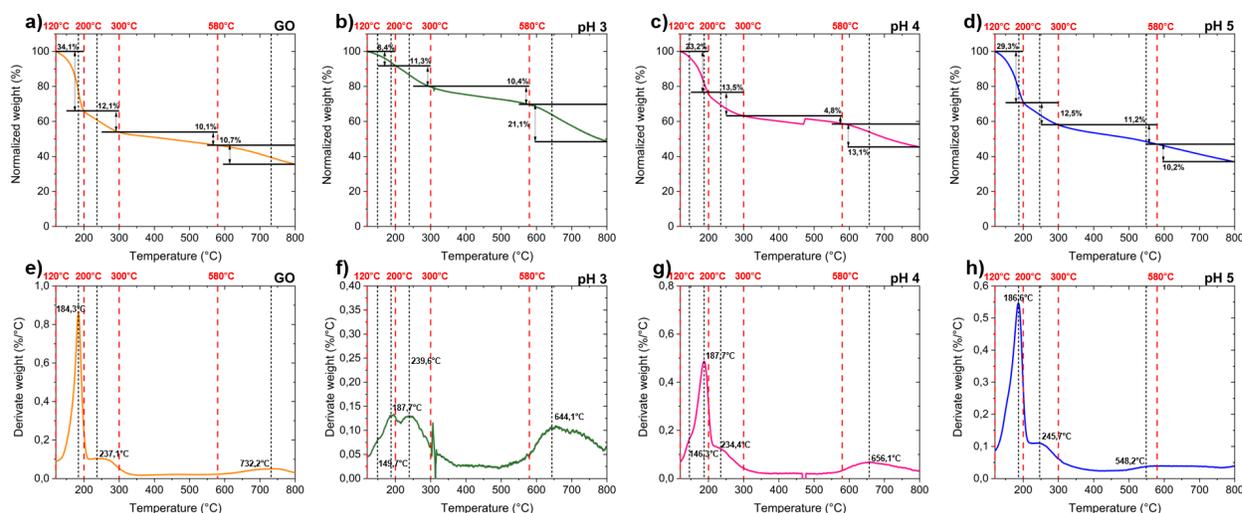


Figura 35. (a-d) Análisis de las curvas TGA bajo atmósfera inerte de N_2 y (e-h) primeras derivadas de las curvas TGA (DTG), resaltando las temperaturas características de pérdida de masa, de la agrupación donde se varió el pH.

Tabla 8. Porcentaje de grupos funcionales recuperados de los datos de TGA en muestras de GO ajustadas a diferentes valores de pH.

Muestra	Epóxidos y alcóxidos (120°C-200°C)	Carboxilos y carbonilos transforman a cetonas y aldehídos (200°C-300°C)	Anhídridos carboxílicos (300°C-580°C)	Fenoles y lactonas (580°C-800°C)
GO	34,1 %	12,1 %	10,1 %	10,7 %
pH 3	6,4 %	11,3 %	10,4 %	21,1 %
pH 4	23,2 %	13,5 %	4,8 %	13,1 %
pH 5	29,3 %	12,5 %	11,1 %	10,1 %

Los resultados muestran que el pH tiene una influencia significativa en la reestructuración de los grupos funcionales del GO. En particular, la muestra pH 3 presentó una menor cantidad de grupos epóxidos (6,4%), lo que sugiere una mayor reestructuración y pérdida de grupos epóxidos con respecto al GO bajo condiciones más ácidas. Además, mostró un incremento en el contenido de fenoles y lactonas (21,1%), indicando que estas condiciones promueven la formación de dichos grupos funcionales. Por otro lado, la muestra pH 4 tuvo una cantidad intermedia de epóxidos (23,2%) así como también un aumento intermedio de grupos fenoles y lactonas (13,1%), sugiriendo una reestructuración moderada en condiciones menos ácidas y transformaciones de los grupos funcionales en comparación con pH 3. Finalmente, la muestra pH 5 mantuvo un comportamiento similar al GO inicial, con un 29,3% de epóxidos

y una cantidad similar de fenoles y lactonas (10,1%), lo que indica que las condiciones menos ácidas conservan en mayor medida la estructura de grupos funcionales del GO.

En cuanto a las condiciones experimentales, la muestra de GO no fue sometida a ajuste de pH ni a tratamiento térmico adicional. Para las muestras en las que se moduló el pH, los valores iniciales fueron ajustados a 5, 4 y 3. En el caso de la muestra con pH 5, el pH inicial se ajustó a 5, y tras agregar el GO, el pH final fue de 4, con un tiempo de evaporación del agua de 1 hora y 8 minutos. Para la muestra con pH 4, el pH inicial se ajustó a 4, y el pH final al agregar el GO fue de 3, con un tiempo de evaporación de 58 minutos. Finalmente, en la muestra con pH 3, el pH inicial se ajustó a 3, alcanzando un pH final de 2 tras agregar el GO, con un tiempo de evaporación de 1 hora y 4 minutos (ver Tabla 9).

Tabla 9. Valores de pH antes y después del proceso, junto con el tiempo de secado sobre la plancha de calentamiento para el GO disperso en medios con diferentes pH.

Muestra	pH Antes	pH Después	Tiempo de Permanencia
GO	— — — —	— — — —	— — — —
pH 5	5	4	1 hora 8 minutos
pH 4	4	3	58 minutos
pH 3	3	2	1 hora 4 minutos

En conclusión, el ajuste del pH es una herramienta eficaz para modificar la composición de los grupos funcionales de oxígeno tipo epóxidos y fenoles en el GO. Las condiciones más ácidas (pH 3) favorecen una reestructuración significativa de los grupos funcionales, mientras que las condiciones más cercanas al pH neutro (pH 5) conservan características similares al GO original. Este comportamiento tiene implicaciones importantes para el diseño de materiales basados en GO.

Ahora bien, analizando los datos obtenidos del análisis XPS de la Figura 36, para la muestra pH 5 la principal tendencia observada en comparación con sus homólogas es que, a mayores valores de pH, parece predominar la reacción de hidratación debido al aumento global de oxígenos, favoreciendo la inserción de grupos -OH (representados en verde). Estos grupos eventualmente pueden formar estructuras con dobles enlaces, como anhídridos y lactonas (en color aqua). Esto se confirma con el notable aumento de dobles enlaces C=O tipo quinona, que posiblemente se originan a partir de dioles geminales *Reacción (E)* en Figura 21, evidenciado por el incremento en la región azul fuerte.

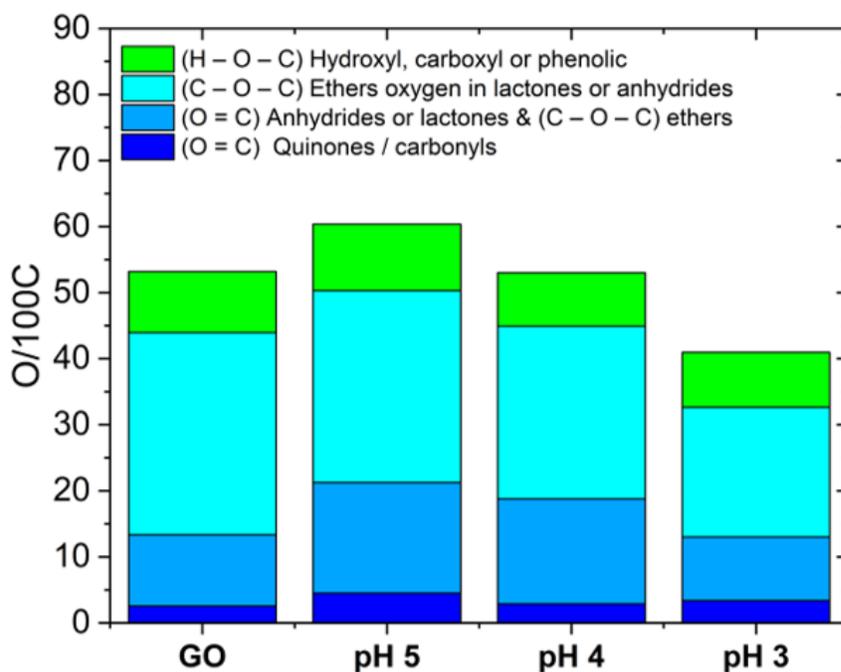


Figura 36. Histogramas de las especies de oxígeno obtenidos a partir de los datos de las ventanas de alta resolución de XPS, de la agrupación donde se varió el pH.

Tabla 10. Composición de grupos funcionales para diferentes muestras, variación de pH y temperatura.

Muestra	(O = C) Quinonas / Carbonilos [atm. de O/100C]	(O = C) Anhídridos o Lactonas & (C - O - C) Óxígenos éteres [atm. de O/100C]	(C - O - C) Éteres Oxígeno en Lactonas o Anhídridos [atm. de O/100C]	(H - O - C) Hidroxilos, Carboxilos o Fenólicos [atm. de O/100C]
GO	3	11	31	9
pH 5	5	17	29	10
pH 4	3	16	26	8
pH 3	3	10	20	8

Cuando se disminuye el pH a 4, hay una mayor presencia de iones H^+ , lo que parece disminuir las reacciones de hidratación en comparación con la muestra pH 5 (reflejado en una cantidad muy similar de oxígenos global al comparar la muestra GO con pH 4). Aunque hay una reestructuración de los grupos funcionales y un aumento en los grupos con dobles enlaces en lactonas y anhídridos (azul aqua), este aumento es menor que en pH 5, lo que sugiere que la reacción de hidratación está limitada por la concentración de iones H^+ . Aun así, se puede inferir que la reacción inicial de hidratación favorece la formación de dioles geminales, que luego se deshidratan para formar especies con dobles enlaces $C=O$.

Finalmente, la muestra pH 3 confirma que, a menor pH (mayor concentración de iones H^+), la reacción de deshidratación gana terreno sobre la hidratación. En este caso, los grupos $-OH$ presentes tienden a reestructurarse en dobles enlaces del tipo $C=O$. Además, los grupos éter pueden romperse para formar grupos $-OH$, los cuales eventualmente se deshidratan liberando moléculas de H_2O , de manera similar a

lo que ocurre con los grupos lactona o anhídridos, tanto desde la perspectiva de sus dobles enlaces $C=O$ como de los enlaces $C-O-C$.

A partir de la variación del pH en las muestras de GO tratadas a $120^{\circ}C$, se observan diferentes comportamientos en la hidratación y deshidratación de los grupos funcionales. A pH 5, la reacción de hidratación predomina, favoreciendo la formación de grupos hidroxilos ($-OH$), aunque estos pueden reestructurarse para generar dobles enlaces $C=O$. Al disminuir el pH a 4, la mayor concentración de iones H^{+} induce una ligera deshidratación global, evidenciada por un leve incremento de grupos con dobles enlaces, como lactonas y anhídridos. Por último, a pH 3 la deshidratación domina por completo, con los grupos funcionales reestructurándose en enlaces $C=O$, y la ruptura de éteres ($C-O-C$) también contribuye a esta tendencia. En general, la disminución del pH favorece la deshidratación, limitando la hidratación inicial y disminuyendo la formación de especies más estables con dobles enlaces $C=O$.

A manera de conclusión, se puede resumir que la variación del pH en las muestras de GO revela cómo el ambiente ácido influye en la química superficial del material. A pH 5, la hidratación predomina, resultando en un aumento en los grupos hidroxilos ($-OH$) y una ligera formación de compuestos con dobles enlaces $C=O$, como anhídridos y lactonas. A pH 4, se observa una ligera deshidratación, la mayor concentración de iones H^{+} induce un proceso moderado de deshidratación y la formación de compuestos con enlaces $C=O$ disminuye. Finalmente, a pH 3, la deshidratación se vuelve dominante, con una notable ruptura de grupos éter ($C-O-C$). En resumen, a medida que el pH disminuye, la tendencia hacia la deshidratación aumenta, limitando la formación de grupos funcionales hidroxilos y la formación de estructuras más estables con dobles enlaces $C=O$, como lactonas y anhídridos.

3.2.4. Influencia del método de dispersión para la modulación de las especies de oxígeno en GO secado a temperatura ambiente

En esta última sección, se descartó la variable de la temperatura, y las muestras se secaron en una caja Petri de vidrio a temperatura ambiente ($\sim 23^{\circ}C$). Sin embargo, se evaluó el efecto del método de dispersión en la modulación de las especies de oxígeno, utilizando por separado los dos métodos empleados en las etapas anteriores: baño ultrasónico y vórtex combinado con agitación mecánica. Dado que el sonicado es un método más energético que el vórtex, ya que mejora la dispersión del GO y puede inducir cambios estructurales y químicos (como se verá a continuación), el tiempo de exposición se limitó a menos de diez minutos para evitar el sobrecalentamiento del agua.

A continuación, se presentan dos mecanismos de reacción propuestos y evaluados en esta sección, los cuales podrían ocurrir mediante la inyección de energía mecánica por el vórtex o el ultrasonido:

- Formación de grupos carboxilo por reestructuración de enlaces C-O-C:** Los **grupos anhídridos** con enlaces **C-O-C** presentes en el GO pueden ser debilitados o rotos por inyección de energía mecánica mediante la agitación con vórtex, facilitando la reestructuración en **lactonas** y **grupos carboxílicos**, sin modificar el contenido total de oxígeno (ver Figura 37).

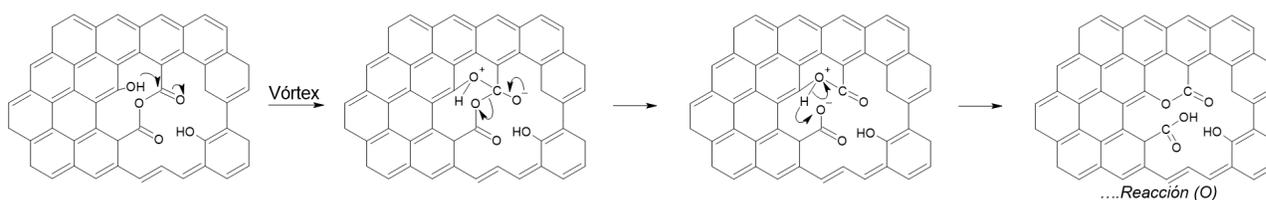


Figura 37. Mecanismos de reacción esquematizados para la formación de lactona y carboxil a partir de anhídridos

- Transformación de grupos hidroxilo en carbonilos por deshidratación:** La inyección de energía mecánica, mediante la agitación con ultrasonido, puede inducir la deshidratación de **grupos hidroxilo** (-OH), favoreciendo su conversión en **carbonilos** (C=O) a través de reacciones de eliminación de agua (ver Figura 38).

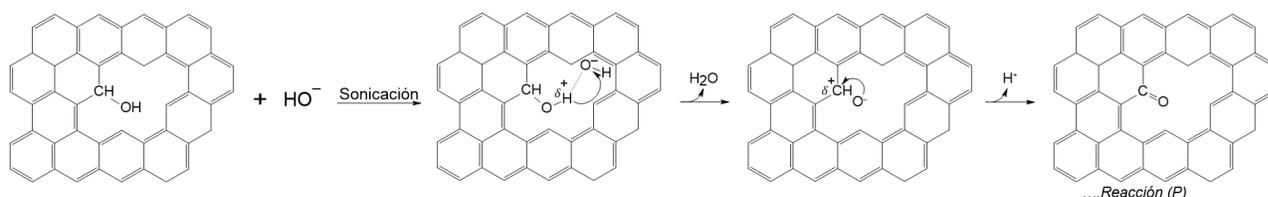


Figura 38. Mecanismo de reacción esquematizado para la formación de carbonilos a partir de grupos -OH estimulado por la inyección de energía a través de agitación por ultrasonido.

En la Figura 39-a b y c, se observa una tendencia consistente con los análisis en secciones previas, en donde la primera caída significativa en el peso corresponde a la eliminación de grupos funcionales con predominancia de enlaces oxigenados, principalmente epóxidos. Como se ha mencionado, estos grupos están fuertemente influenciados por las reacciones de hidratación y deshidratación, las cuales facilitan la reestructuración de las especies químicas en la superficie del material, generando una variedad de compuestos oxigenados. En las muestras sometidas a vórtex y sonicación, ambas técnicas muestran una

reducción en la cantidad de epóxidos en comparación con el GO original, como se indica en la Tabla 11. La disminución de $\sim 11\%$ para el caso de la muestra dispersada con vórtex con respecto al GO podría estar asociada a procesos de reestructuración por hidratación como el descrito por la *Reacción (O)* (Figura 37), lo cual es consistente con el aumento de grupos hidroxilos registrados por XPS (cuarta columna de la Tabla 11). No obstante, aunque la muestra dispersada con ultrasonido muestra también una disminución de $\sim 12\%$ de grupos epóxido, en este caso no se registra aumento global de grupos hidroxilo, lo cual pudiera deberse a una inyección de energía mayor suficiente para desorber por completo los grupos epóxido de la muestra.

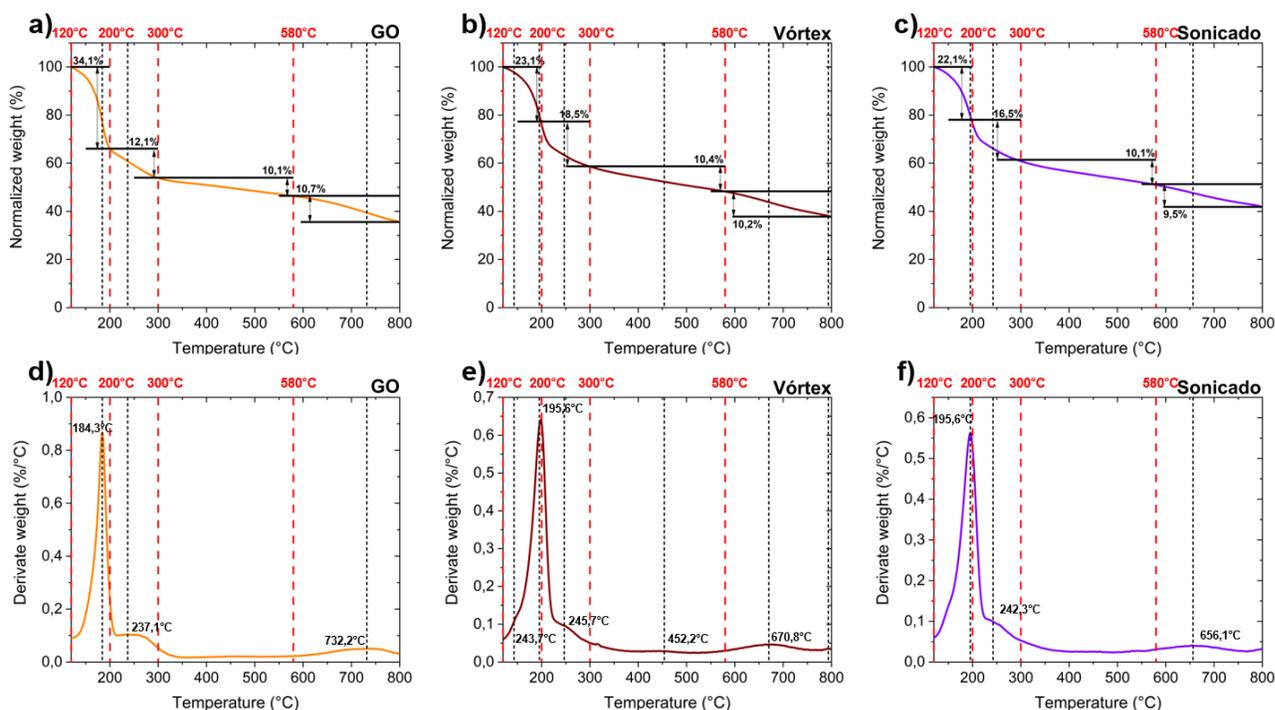


Figura 39. (a-c) Curvas TGA bajo atmósfera inerte de N_2 y (d-f) primeras derivadas de las curvas TGA (DTG), resaltando las temperaturas características de pérdida de masa, de la agrupación donde se varió el método de dispersión.

Por su parte, la muestra dispersada mediante vórtex registra un aumento en la cantidad de carboxilos y carbonilos (18.5%) en comparación con las muestras tratadas por sonicación (16.5%) con respecto al GO sin tratamiento (12.1%). Esto podría provenir de procesos de reestructuración a partir de la deshidratación de dioles geminales para la formación de grupos carbonilos (ver *Reacción (E)* en Figura 21); esto sugiere que la técnica de dispersión afecta la reactividad de los grupos funcionales en el GO en medio acuoso.

Por otro lado, la muestra vórtex destaca al exhibir el mayor porcentaje en peso de carboxilos y carbonilos

Tabla 11. Porcentaje de grupos funcionales recuperados de los datos de TGA en muestras de GO utilizando diferentes técnicas de dispersión.

Muestra	Epóxidos y alcóxidos (120°C-200°C)	Carboxilos y carbonilos transforman a cetonas y aldehídos (200°C-300°C)	Anhídridos carboxílicos (300°C-580°C)	Fenoles y lactonas (580°C-800°C)
GO	34,1 %	12,1 %	10,1 %	10,7 %
Vórtex	23,1 %	18,5 %	10,4 %	10,2 %
Sonicado	22,1 %	16,5 %	10,1 %	9,5 %

transformados en cetonas y aldehídos, alcanzando un 18,5 %, en contraste con el 12,1 % observado en el GO original y el 16,5 % en la muestra donde se usó sonicación. Esta diferencia indica que la muestra vórtex, al introducir energía de manera diferente a la muestra por sonicado, puede favorecer la ruptura de enlaces específicos, promoviendo la formación de estos grupos oxigenados.

Finalmente, en la región de temperaturas superiores a 580°C, correspondiente a la eliminación de fenoles y lactonas, las muestras sonicado y vórtex muestran porcentajes muy similares (9,5 % y 10,2 %, respectivamente) al GO original (10,7 %). Esto refuerza la hipótesis de que la dispersión afecta principalmente los grupos funcionales menos estables térmicamente, mientras que los más estables presentan menores cambios entre las técnicas.

En resumen, como se aprecia en la Figura 39, los datos de TGA muestran que el método de dispersión empleado tiene un efecto significativo en la redistribución de los grupos funcionales del GO, destacando su injerencia primordialmente en los grupos de oxígeno con menor estabilidad térmica.

Cabe señalar que las muestras no se secaron en la plancha de calentamiento; el único medio energético utilizado fue la agitación por vórtex y sonicado. Las muestras fueron secadas a temperatura ambiente (~23°C) durante aproximadamente 36 horas, formando una pequeña película de GO en la caja de Petri. No obstante, sí hubo una influencia en el cambio del pH en el medio al añadir el GO al agua (ver Figura 12).

Tabla 12. Valores de pH antes y después para el GO usando diferentes técnicas de dispersión.

Muestra	pH Antes	pH Después	Tiempo de Permanencia
GO	— — — —	— — — —	— — — —
Vórtex	5	4	— — — —
Sonicado	5	4	— — — —

En el análisis XPS de la Figura 40, aunque las muestras GO y vórtex tienen una cantidad total de oxígeno similar, la muestra vórtex muestra un ligero aumento. Este incremento puede deberse a procesos de hidratación, que parecen estar influenciados por el método de dispersión. Si bien no se añade una cantidad significativa de oxígeno a la muestra, la energía proporcionada es suficiente para reestructurar los grupos oxigenados entre sí. Estos procesos de hidratación e incorporación de grupos -OH pueden considerarse responsables de la formación de especies como los grupos carboxilo. En la muestra vórtex, la alta cantidad inicial de grupos anhídridos con enlaces C-O-C en el GO (31 átomos de O/100C) puede haber sido rota debido a la incorporación de estos grupos -OH, facilitando la formación de grupos carboxílicos sin reducir significativamente el contenido total de oxígeno, pero disminuyendo la cantidad de enlaces tipo éter (19 átomos de O/100C; ver Tabla 13). Esto explicaría el aumento de los grupos -OH, debido a los procesos de hidratación.

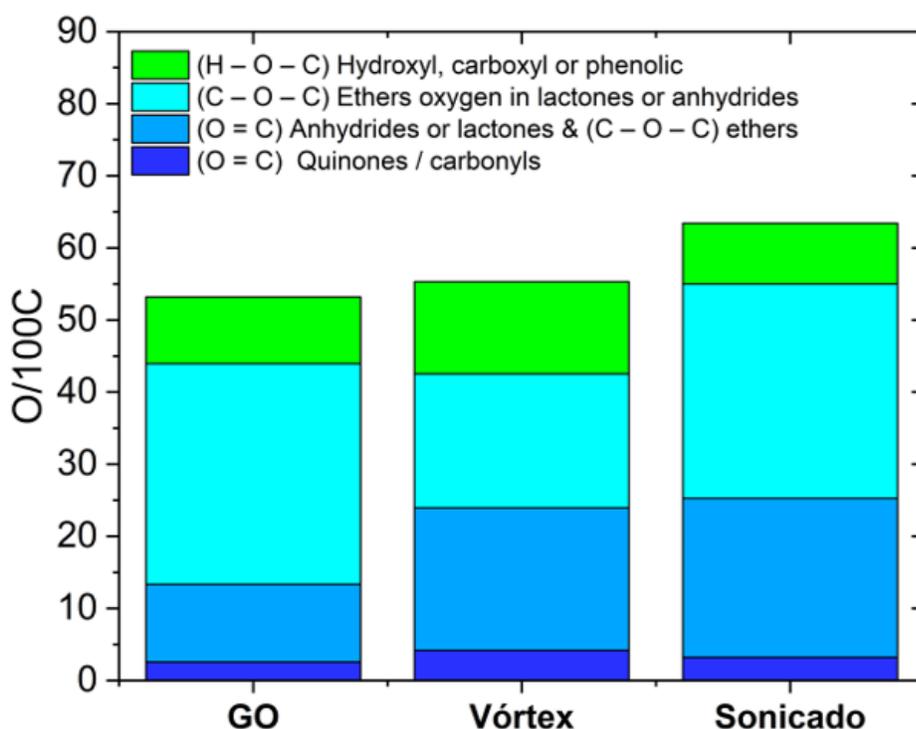


Figura 40. Histogramas de las especies de oxígeno obtenidos a partir de los datos de las ventanas de alta resolución de XPS, de la agrupación donde se varió el método de dispersión.

Tabla 13. Composición de grupos funcionales para diferentes muestras y métodos de tratamiento.

Muestra	(O = C) Quinonas / Carbonilos [atm. de O/100C]	(O = C) Anhídridos o Lactonas & (C - O - C) Óxigenos éteres [atm. de O/100C]	(C - O - C) Éteres Oxígeno en Lactonas o Anhídridos [atm. de O/100C]	(H - O - C) Hidroxilos, Carboxilos o Fenólicos [atm. de O/100C]
GO	3	11	31	9
Vórtex	4	20	19	13
Sonicado	3	22	30	8

Los grupos -OH, al estar suficientemente cercanos en moléculas tipo gemi-dioles, pueden protonarse en presencia de iones H^+ . Sin embargo, debido a su baja estabilidad, estos tienden a transformarse en dobles enlaces C=O (*Reacción (E)* en Figura 21), aumentando ligeramente la cantidad de grupos carbonilo. Con la ruptura de numerosos enlaces C-O-C, los dobles enlaces C=O adquieren mayor presencia, al igual que los grupos -OH derivados de esta ruptura, junto con la formación de algunos pocos enlaces C=O por la descomposición de los dioles geminales.

El aumento de grupos éter en la muestra vórtex (20 átomos de O/100C) con respecto a la muestra de GO (11 átomos de O/100C) puede provenir de reestructuraciones como la esquematizada en la (*Reacción (D)*) (Figura 20).

En la muestra sometida a sonicación, se transfiere energía a través del baño ultrasónico, promoviendo tanto la hidratación como la reestructuración de los grupos funcionales del GO. Estudios previos han demostrado que la polarización de partículas inertes mediante irradiación continua suave del ultrasonido puede inducir la formación de radicales hidroxilo ($\cdot OH$) e iones H^+ en el agua (Wang et al. (2021)), lo que sugiere que un fenómeno similar podría estar ocurriendo en el GO, afectando a los grupos funcionales presentes.



Este comportamiento sugiere que la reacción está dominada por procesos de hidratación que añaden grupos -OH. Mediante la energía inyectada a través del baño ultrasónico, es posible que se formen dioles geminales, que posteriormente se transforman en dobles enlaces C=O, o bien que los grupos -OH reaccionen con radicales hidroxilo para formar enlaces dobles a través de un proceso de deshidratación.

Por lo tanto, aunque los procesos de hidratación son predominantes, la transformación de los grupos funcionales podría estar influenciada, en menor medida, por ciertos procesos de deshidratación. La deshidratación de pares de grupos hidroxilo pudiera dar lugar a grupos tipo éter, lo que explicaría el aumento en señal XPS de 11 átomos de O/100C a 22 átomos de O/100C (Tabla 13) con respecto a la muestra de GO.

El análisis de los datos muestra que la sonicación no solo induce procesos de hidratación en el GO, sino que también puede facilitar la transformación de grupos funcionales a través de reacciones de deshidratación en menor medida. Estas reacciones influyen en la cantidad de grupos carboxilos, éteres y anhídridos presentes, modificando significativamente la estructura y las propiedades del GO.

A partir de lo discutido previamente, se observa que la muestra tratada con vórtex experimentó una reestructuración significativa de los grupos oxigenados en comparación con el GO original, lo que sugiere que el método de dispersión tiene un impacto en la modulación de estas especies.

En ambos casos, los procesos de hidratación y deshidratación, así como la presencia de iones H^+ , juegan un papel crucial en la transformación de los grupos oxigenados la reestructuración de los grupos funcionales en la superficie del GO.

No obstante, vale la pena mencionar que pueden existir diferencias entre los datos obtenidos mediante TGA y XPS, particularmente en lo que respecta a la proporción de grupos donde predominan enlaces del tipo -OH y C-O-C. Estas diferencias, pueden provenir de reestructuraciones que se producen en el material bajo condiciones específicas de ultra alto vacío como las requeridas por las mediciones de XPS, lo que podría provocar tanto la reducción de ciertas especies de oxígeno como su reorganización. Varios autores han confirmado la existencia de una reestructuración o reducción de las especies de oxígeno presentes dentro de la red bajo condiciones de ultra alto vacío, este fenómeno es aún más notable cuando el material está expuesto a estas condiciones durante un tiempo prolongado y bajo diferentes temperaturas, tal como es el caso de las mediciones realizadas dentro del XPS (Silipigni et al. (2018); Byun et al. (2014)). Los datos técnicos indican que la temperatura interna en la cámara durante los análisis fue de aproximadamente $\sim 60^\circ C$, y dado que las muestras estuvieron sometidas a estas condiciones durante 12 horas, alcanzando un vacío de 7×10^{-10} Torr y además tomando en cuenta que todos los espectros se adquirieron a una presión de 1×10^{-9} Torr utilizando una fuente de rayos X de $Al K\alpha$ (1486.71 eV). Por lo tanto, al estudiar los mecanismos de deshidratación previamente mencionados y considerando que incluso suministrar $50^\circ C$ de manera constante durante aproximadamente ~ 7 horas a presión atmosférica, es suficiente para reestructurar las especies de oxígeno presentes, se debe mencionar que esto podría resultar en imprecisiones y diferencias en los datos al comparar los resultados entre ambas técnicas (XPS y TGA).

3.3. Evolución de la mezcla precursora durante la rampa de calentamiento

Es fundamental destacar la importancia de la estabilidad térmica de las distintas especies de oxígeno del GO en atmósfera de nitrógeno, así como la reestructuración de la melamina para su posterior descomposición térmica, lo que permite el dopaje del material. Se estudió cómo se comportan los precursores

tanto de manera individual como en conjunto antes de someterlo al tratamiento térmico en el horno.

El análisis realizado en atmósfera inerte de N_2 permite evaluar la estabilidad térmica del material sin interferencias ni influencias de la combustión en presencia de oxígeno. Diversos autores han destacado que la estabilidad térmica puede variar según la especie de oxígeno presente, lo que facilita la identificación y el discernimiento de estas especies en el material (Stankovich et al. (2007); Tu et al. (2015); Li et al. (2009)). En la Figura 41, se muestran las especies de oxígeno comúnmente encontradas en la superficie del GO junto con sus respectivas temperaturas de descomposición bajo una atmósfera de N_2 . En una lámina de GO inicial, los primeros grupos de oxígeno que desaparecen son los grupos epoxi y carboxilos, con una temperatura de descomposición entre 120°C y 200°C (Stankovich et al. (2007); Tu et al. (2015); Li et al. (2009)). Entre 250°C y 350°C , desaparecen los grupos carboxilo remanentes y los grupos éter. Los grupos carbonilos desaparecen a temperaturas de 350°C a 450°C , seguidos por los grupos lactonas, quinonas y fenólicos a temperaturas de 450°C a 550°C . Finalmente, a 700°C , reaparecen algunos grupos éter (posiblemente debido a la reestructuración entre algunos grupos $-\text{OH}$) y los grupos epóxidos terminan por desaparecer, dejando una lámina tipo rGO. Aunque podría haber ocurrido un reordenamiento estructural entre los enlaces de C (un material estructuralmente cercano al grafeno prístino), estudios previos demuestran que en el material final pueden prevalecer solo unas pocas especies de oxígeno (Tu et al. (2015); Li et al. (2009)).

Una vez descrito el comportamiento esperado de las especies de oxígeno durante la rampa de calentamiento, es crucial comprender y aclarar la temperatura de descomposición del precursor de nitrógeno, así como la manera en que su comportamiento varía con el aumento de la temperatura. Diversos autores han confirmado la presencia de subproductos de la melamina a medida que se incrementa la temperatura en una atmósfera inerte (Wirnhier et al. (2013)). En la Figura 42 se esquematiza la evolución de la melamina y su posible conversión en estructuras tipo melam, melem y $g - C_3N_4$ con el incremento de la temperatura.

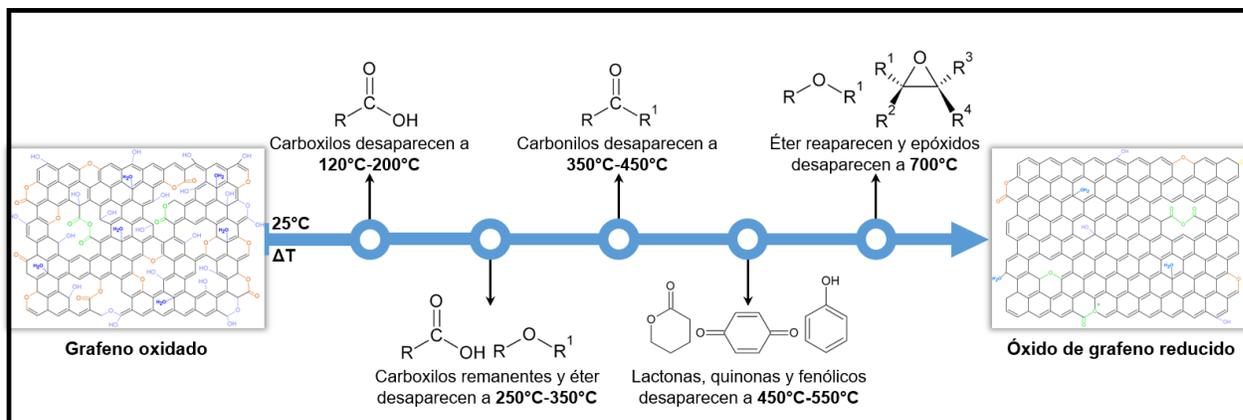


Figura 41. Perfil de descomposición térmica de especies de oxígeno en atmósfera inerte. Se muestra la evolución de las diferentes especies de oxígeno presentes en el material bajo condiciones de atmósfera inerte de N_2 (Stankovich et al. (2007); Tu et al. (2015); Li et al. (2009)).

No obstante, existen reportes que indican que, aunque estas especies se pueden formar a partir de la melamina, la proporción de moléculas generadas es relativamente baja en comparación con la cantidad de melamina utilizada (Wen et al. (2017)). Además, la formación de estas moléculas depende en gran medida del tipo de síntesis empleada, como la temperatura y las condiciones específicas del proceso. En dicha figura, también se observa que la melamina no es térmicamente estable por encima de los 300°C (Sheng et al. (2011)), lo que puede llevar a su reestructuración hacia una estructura tipo melam, que no puede existir a temperaturas superiores a 370°C (Wirnhier et al. (2013)). Otra estructura formada a partir de la melamina es la tipo melem, cuya estabilidad térmica se extiende hasta los 500°C (Wirnhier et al. (2013)). Eventualmente, esta estructura podría evolucionar hacia la formación de carbonitruros ($g\text{-}C_3N_4$), cuya estabilidad térmica, según reportes, alcanza hasta los 600°C . Estas estructuras son laminares y contienen una alta densidad de sitios de nitrógeno (Zhang et al. (2013); Wu et al. (2019); Wen et al. (2017)). Es fundamental identificar los posibles subproductos derivados del precursor de nitrógeno para eventualmente descartarlos y potencialmente confirmar que el nitrógeno se encuentra incorporado en la red sp^2 del N-rGO. Varios estudios han demostrado que la mezcla de diferentes precursores nitrogenados con GO facilita la incorporación de nitrógeno en la red de carbono sp^2 (Sheng et al. (2011); Lin et al. (2012); Soo et al. (2016)). Estos trabajos sugieren que tanto la proporción como el tipo de precursor utilizado pueden influir en la formación de distintas especies nitrogenadas. Por ello, es crucial comprender cómo interactúan estos materiales para producir N-rGO.

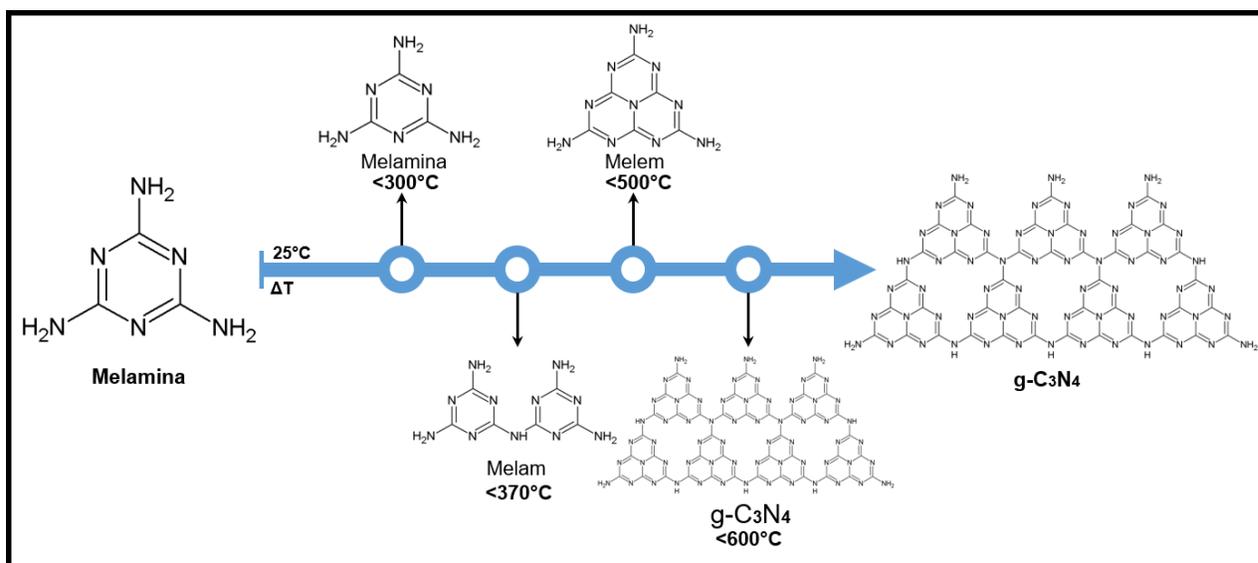


Figura 42. Evolución térmica de la melamina a diferentes temperaturas. A medida que la temperatura aumenta, la melamina (300°C) sufre transformaciones químicas secuenciales, formando melam (370°C), melem (500°C) y, finalmente ($g-C_3N_4$) a temperaturas de 600°C .

En la Figura 43, se presenta un esquema que ilustra cómo la combinación de melamina y GO, sometida a temperaturas superiores a 700°C , da lugar a una lámina de N-rGO que contiene diversas especies nitrogenadas: N pirrólico (Npirrólico) (1), N piridínico (Npyr) (2), y N cuaternario (Nqt) (3). Estas especies serán analizadas en mayor detalle en las secciones siguientes.

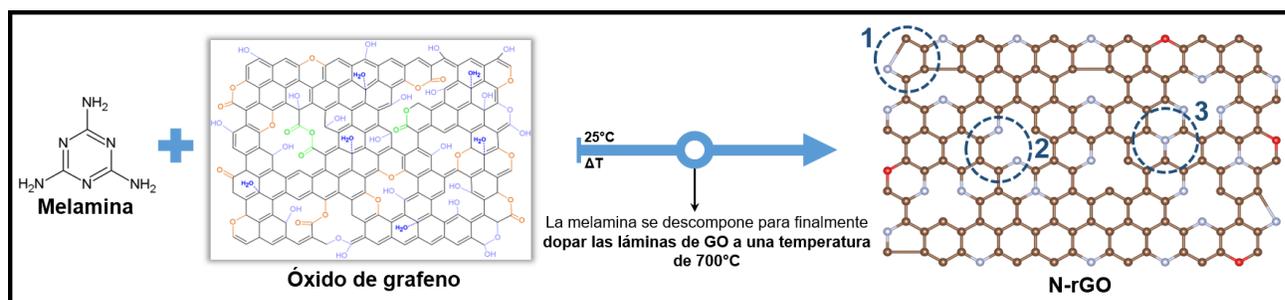


Figura 43. Esquema de la interacción entre la melamina y GO, dando como resultado la formación de N-rGO después de los tratamientos térmicos. Se destacan las diferentes conformaciones del nitrógeno incorporado en la red gráfica: nitrógeno pirrólico (1), nitrógeno piridínico (2) y nitrógeno cuaternario (3).

Las curvas TGA de la Figura 44-a y b proporciona información de los cambios térmicos que ocurren en el GO y la melamina durante el proceso de dopaje. Al evaluar las curvas de descomposición de manera individual, se revelan las características intrínsecas de descomposición de cada uno de estos materiales por separado, 184.3°C como la temperatura de máxima pérdida de peso para la primera caída del GO, 237.1°C para la segunda caída y 732.2°C para la tercera. En el caso de la melamina la máxima tasa de

pérdida de peso se registra a 330.1°C para la caída principal con pérdida del 97.2% obteniendo estas temperaturas de máxima tasa de pérdida de peso de su respectivo DTG (ver Figura 44-c y d).

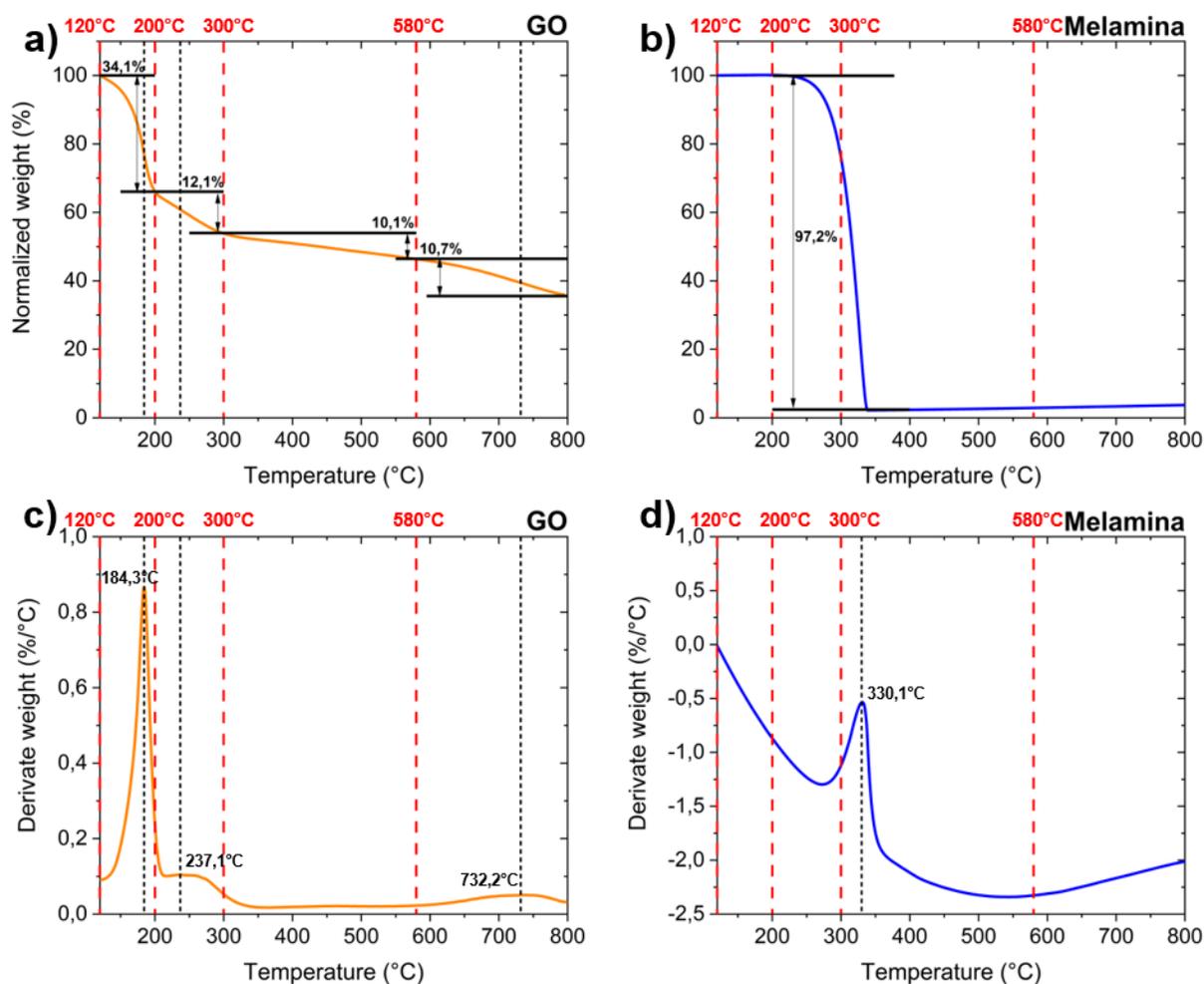


Figura 44. (a-b) Curvas TGA bajo atmósfera inerte de N_2 y (c-d) primeras derivadas de las curvas TGA (DTG), de las muestras GO y Melamina.

Teniendo en cuenta lo anterior, se diseñaron una serie de experimentos para evaluar dos características principales relacionadas con la obtención de la mezcla homogénea de precursores: la temperatura y el medio en el cual se dispersó la mezcla de GO con melamina (GO@Mel). Se llevaron a cabo cuatro experimentos, que se dividieron de la siguiente manera: GO@Mel- 120°C -Isopropanol, GO@Mel- 50°C -Isopropanol, GO@Mel- 120°C - H_2O y GO@Mel- 50°C - H_2O . En estos experimentos se evaluó el rol de la inyección de energía en forma de calor y cómo estas muestras pueden interactuar con el agua y el alcohol isopropílico bajo las diferentes temperaturas durante la evaporación del solvente. La temperatura de cada etiqueta indica la temperatura del aceite utilizado en el baño María en el que fueron colocadas las

dispersiones para la evaporación del solvente.

Como se discutió en la sección anterior, es bien conocido cómo el H₂O puede jugar un papel importante en la interacción con GO para los procesos de hidratación y reestructuración de los grupos funcionales de oxígeno, dado que el agua es una molécula muy polar y su tamaño, de aproximadamente $\sim 2.6 \text{ \AA}$, permite el acceso entre las láminas intercaladas y una mayor reacción entre el H₂O y el GO. En contraste, el isopropanol, al ser una molécula más grande ($\sim 16 \text{ \AA}$), tiene más dificultades para acceder a los sitios intercalados del GO. Además, al no ser una molécula tan polar como el agua, la interacción entre el isopropanol y el GO resulta menor, lo que puede dar lugar a procesos de deshidratación, tal como se discutió previamente (Dražar (2011); Chang & Overby (1986)).

En las siguientes figuras, se presenta un análisis detallado de las interacciones entre el GO y la melamina durante el proceso de calentamiento de 120°C a 800°C. Inicialmente, se simuló la respuesta esperada para una mezcla de precursores con una proporción de 1:5, denominada "mezcla teórica", asumiendo que no existirían interacciones entre el GO y la melamina. Esta simulación se realizó multiplicando los datos de la curva original correspondiente al 16.7% de GO (curva naranja) y la curva de melamina (83.3%, curva azul). Al sumar las señales de ambos precursores ajustadas a estas proporciones, se obtuvo la curva TGA verde, que muestra cómo se descompondría la mezcla en ausencia de interacciones. Dado que la proporción de GO es menor, su contribución a la curva TGA es más pequeña, mientras que la melamina, al ser el componente mayoritario, domina la curva (esto se refleja visualmente en la forma de la curva y en el hecho de que la suma de los termogramas naranja y azul da como resultado la curva verde, representando el 100% de las proporciones 1:5). La curva verde ilustra cómo se combinarían las caídas térmicas de cada componente, reflejando la estabilidad térmica de los grupos funcionales en el GO y la estabilidad térmica de la melamina, así como los posibles subproductos de su descomposición (ver Figura 45).

Una vez obtenida la simulación de la respuesta esperada (mezcla teórica), la Figura 46 presenta su comparación con la respuesta experimental durante el calentamiento de las muestras GO@Mel-50°C-Isopropanol y GO@Mel-50°C-H₂O. Aunque ambos medios de dispersión muestran diferencias, también comparten similitudes destacables, especialmente en la caída principal de las curvas, que ocurre a 271.7°C para agua y a 274.1°C para isopropanol, según los datos de DTG.

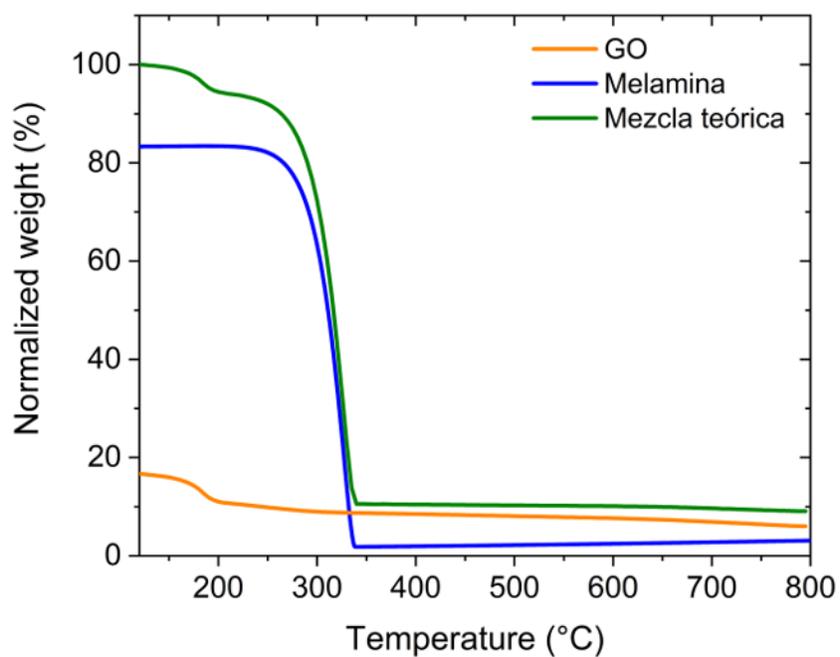


Figura 45. Curvas TGA de las muestras de GO y melamina en una proporción 1:5, realizado bajo atmósfera inerte de N_2 . Se incluye también la curva teórica correspondiente a la suma de ambas muestras en la mezcla inicial.

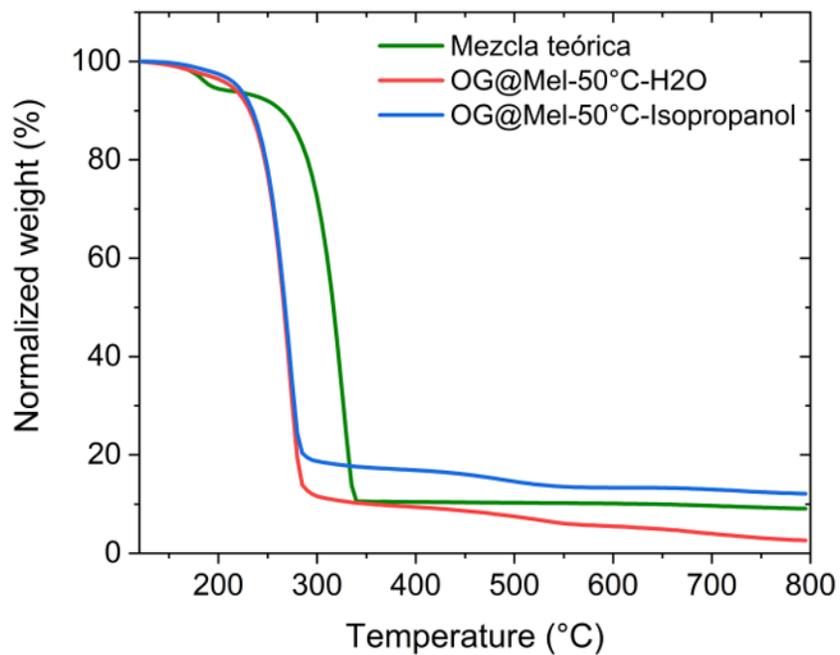


Figura 46. Análisis de las curvas TGA de las muestras realizadas bajo atmósfera inerte de N_2 : GO@Mel-50°C-Isopropanol, GO@Mel-50°C-Isopropanol y la mezcla teórica.

Al comparar ambas curvas experimentales con la mezcla teórica, queda evidente el papel crucial de las interacciones químicas entre el GO y la melamina. Estas interacciones parecen influir en la estabilidad térmica del sistema, ya que, según lo observado en la curva de la melamina, la presencia del GO podría reducir su estabilidad térmica. Esto sugiere una posible reestructuración o reducción de los grupos funcionales del GO debido a su interacción con la melamina o inclusive que los grupos de oxígeno desorbidos del GO pudieran estar debilitando la estabilidad térmica de la melamina, a diferencia de la caída típica de la melamina bajo condiciones inertes de N_2 , reportada en trabajos previos (Baghdadi et al. (2021)).

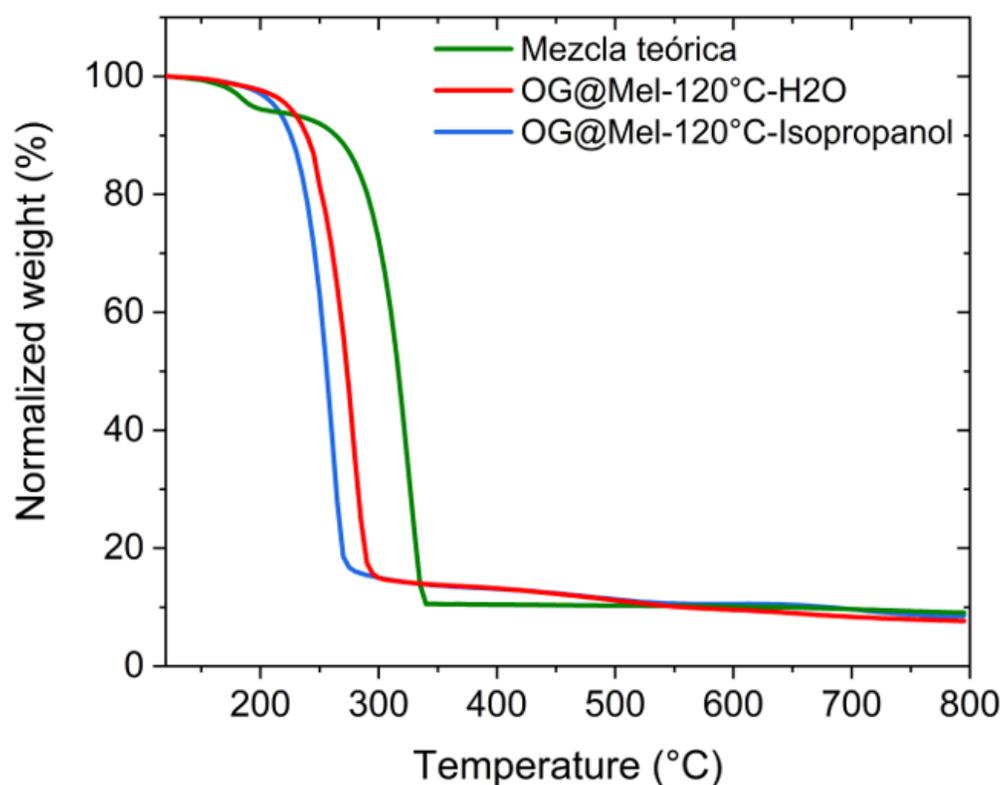


Figura 47. Análisis de las curvas TGA de las muestras realizadas bajo atmósfera inerte de N_2 : GO@Mel-120°C-Isopropanol, GO@Mel-120°C-Isopropanol y mezcla teórica.

Al evaluar las mezclas provenientes de evaporación del solvente a mayores temperaturas (GO@Mel-120°C-H2O y GO@Mel-120°C-Isopropanol), se observa una tendencia similar en ambas (Figura 47). En el caso de la muestra dispersa en isopropanol, las reacciones de deshidratación parecen potenciar una mayor interacción entre el GO y la melamina, lo que sugiere una interacción más activa entre ambos componentes. Por otro lado, la muestra dispersa en agua muestra una ligera ventaja en términos de

estabilidad térmica. A pesar de estas diferencias, ambas mezclas presentan una consistencia general al mostrar menor estabilidad térmica en su caída principal cuando se comparan directamente con la curva verde teórica.

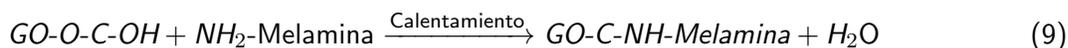
Un aspecto clave a considerar es la evaporación del agua a 120 °C, que facilita la condensación y las reacciones de acoplamiento entre los grupos funcionales del GO y la melamina. Los grupos carboxilos (-COOH) del GO pueden reaccionar con los grupos amino de la melamina para formar amidas o enlaces N-H, eliminando agua en el proceso de condensación (Eivazzadeh-Keihan et al. (2020); Seredych et al. (2008)):



De manera similar, los hidroxilos (-OH) del GO pueden reaccionar con los grupos amino de la melamina para formar enlaces C-O-NH (Seredych et al. (2008)):



Los grupos epóxidos también pueden abrirse durante el calentamiento, permitiendo que los grupos amino de la melamina ataquen el carbono del anillo epóxido y formen un enlace amínico (Chen et al. (2018)):



En presencia de éteres o anhídridos, estos pueden reaccionar con los grupos amino de la melamina para formar enlaces C-N, liberando grupos OH o CO (Merline et al. (2013); Wilson & Pfohl (2000)):



El análisis comparativo de las mezclas bajo diferentes condiciones de temperatura y atmósfera ha subrayado la influencia significativa de la temperatura y el medio dispersante en el comportamiento del GO y la melamina. La interacción química entre los grupos funcionales del GO y la melamina ha quedado evidenciada por la reducción de ciertos grupos funcionales y la menor estabilidad térmica observada en las mezclas tratadas. Las curvas TGA muestran que, a temperaturas inferiores a 300°C, la melamina se

descompone, incluso en atmósfera de nitrógeno, convirtiéndose en compuestos gaseosos como amoníaco (NH_3), cianuro de hidrógeno (HCN) y otros productos volátiles (Wen et al. (2017)). Esto no solo destaca la importancia de controlar las condiciones térmicas para optimizar el dopaje del material, sino también la necesidad de comprender cómo el precursor afecta la formación y estabilidad del N-rGO.

3.4. Rol de la temperatura de dopaje y el tiempo en el proceso de dopaje con nitrógeno

Para estudiar el rol de la temperatura en el proceso de dopaje, se seleccionaron cuatro temperaturas: 700°C, 800°C, 900°C y 1000°C, manteniendo cada una durante 30 minutos. Esto se hizo con el fin de determinar cuál es la temperatura óptima para una mayor incorporación del nitrógeno. Una vez estudiadas las temperaturas, se seleccionaron las de 700°C y 800°C para evaluar los tiempos de permanencia en el tratamiento térmico, con tiempos de 30 minutos, 1 hora y 2 horas. Es importante señalar la relevancia de temperaturas superiores a 700°C, ya que se ha reportado que a partir de la melamina pueden producirse diferentes subproductos que se transforman en un material laminar de alta estabilidad térmica, como el $g-C_3N_4$, similar al grafeno nitrogenado, cuya estabilidad térmica alcanza hasta los 600°C. Sin embargo, si bien es cierto que se producen estos subproductos, su presencia es demasiado baja, lo que hace que su porcentaje sea prácticamente imperceptible en los datos de TGA, tal como se discutió en la sección anterior.

Una de las formas de visualizar las láminas es mediante el microscopio óptico, una vez ubicada una región de interés, se realizó el análisis mediante AFM.

A diferencia de las láminas de GO, las láminas de N-rGO (700°C-30 min) se mostraban en el microscopio óptico como láminas oscuras (Figura 48-a). Una de las diferencias principales es que no se veía la “película” con corrugaciones que se observaba en el sustrato en las imágenes de microscopio óptico de GO (Ver Figura 9). En la Figura 48-b, se puede observar cómo algunas de estas láminas, que pueden ser de gran tamaño, presentan una marcada corrugación. En las Figuras 48-c y 48-d, se pueden observar gran cantidad de láminas u hojuelas de menor tamaño.

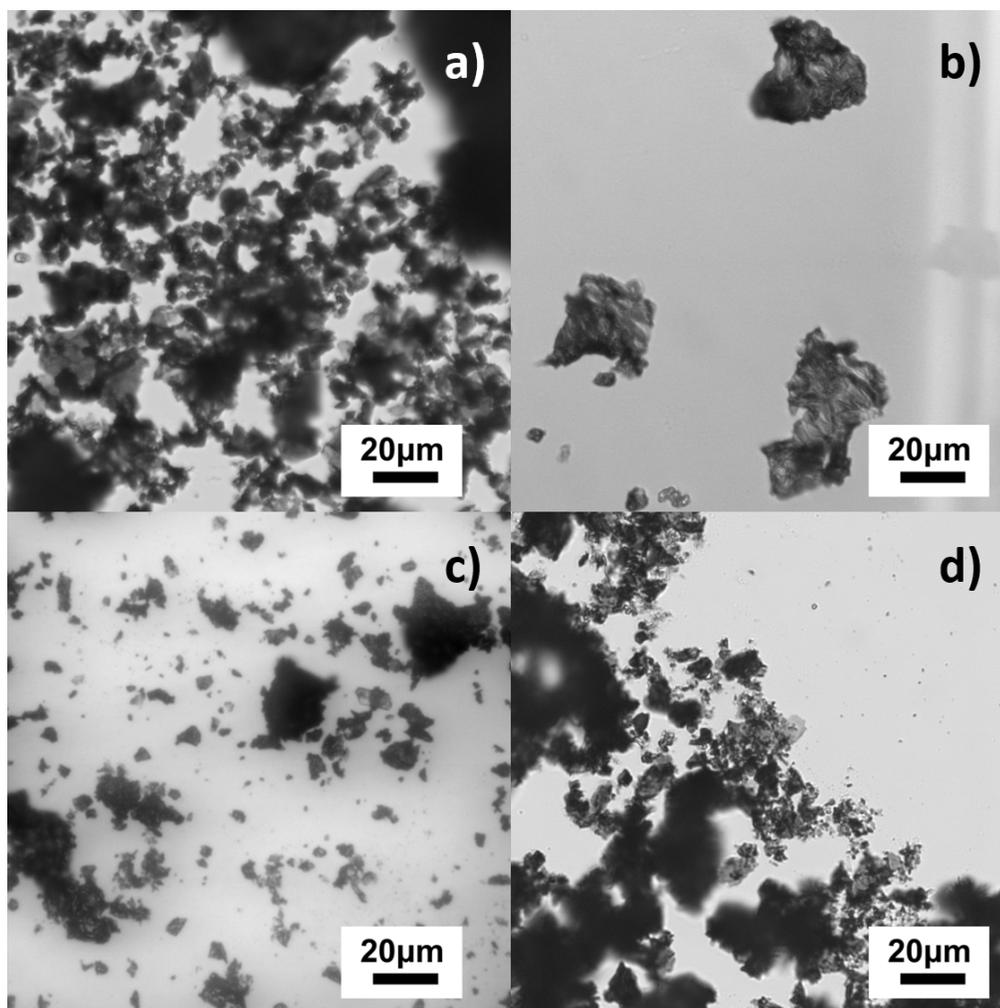


Figura 48. Imágenes de microscopio óptico de las láminas de N-rGO: a) Láminas distribuidas, b) láminas corrugadas, c) láminas oscuras de gran tamaño, d) láminas oscuras posiblemente con subproductos de carbono.

En la Figura 49-a se puede observar una panorámica de una imagen del microscopio óptico donde se puede apreciar de manera más clara la distribución de las láminas de N-rGO junto a las láminas de gran tamaño corrugadas con un contraste más oscuro. En la Figura 49-b se observa una imagen de AFM de una de las láminas de un tamaño de alrededor de $4 \mu\text{m}$ de largo, donde según su perfil de línea (Figura 49-c), cuenta con una altura de aproximadamente 2.6 nm. Ahora bien, analizando las imágenes de AFM del N-rGO en la Figura 50, se puede observar notablemente una amplia distribución de tamaños y alturas. Habiendo analizado varias imágenes de AFM representativas de las muestras de N-rGO, se realizó una comparativa directa de los espesores con las imágenes de GO. El histograma de la Figura 51 muestra un rango de espesores muy amplio, que varía entre 1 y 150 nm.

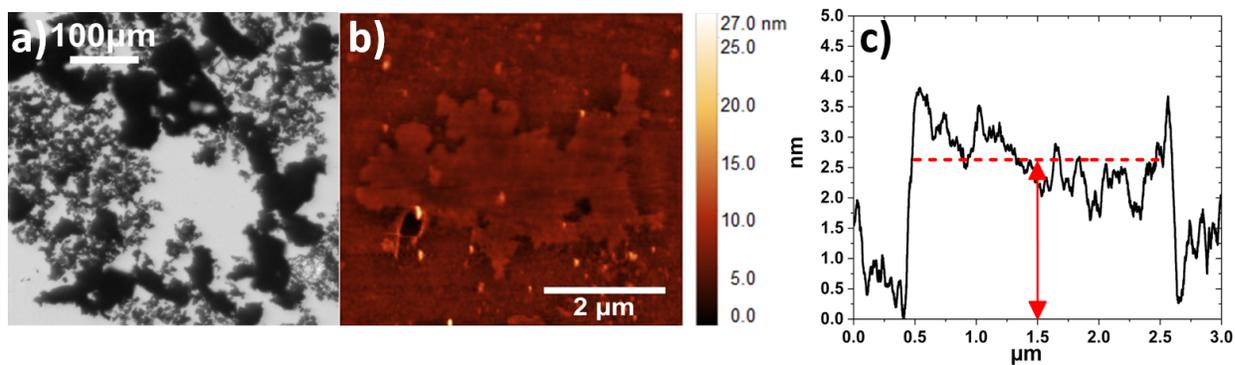


Figura 49. a) Panorámica de una imagen del microscopio óptico mostrando la distribución las láminas de N-rGO, b) imagen de AFM de una lámina de N-rGO mostrando una lámina amorfa de aproximadamente $4 \mu\text{m}$ de largo y c) perfil de línea de la lámina de N-rGO mostrando una altura de aproximadamente 2.6 nm.

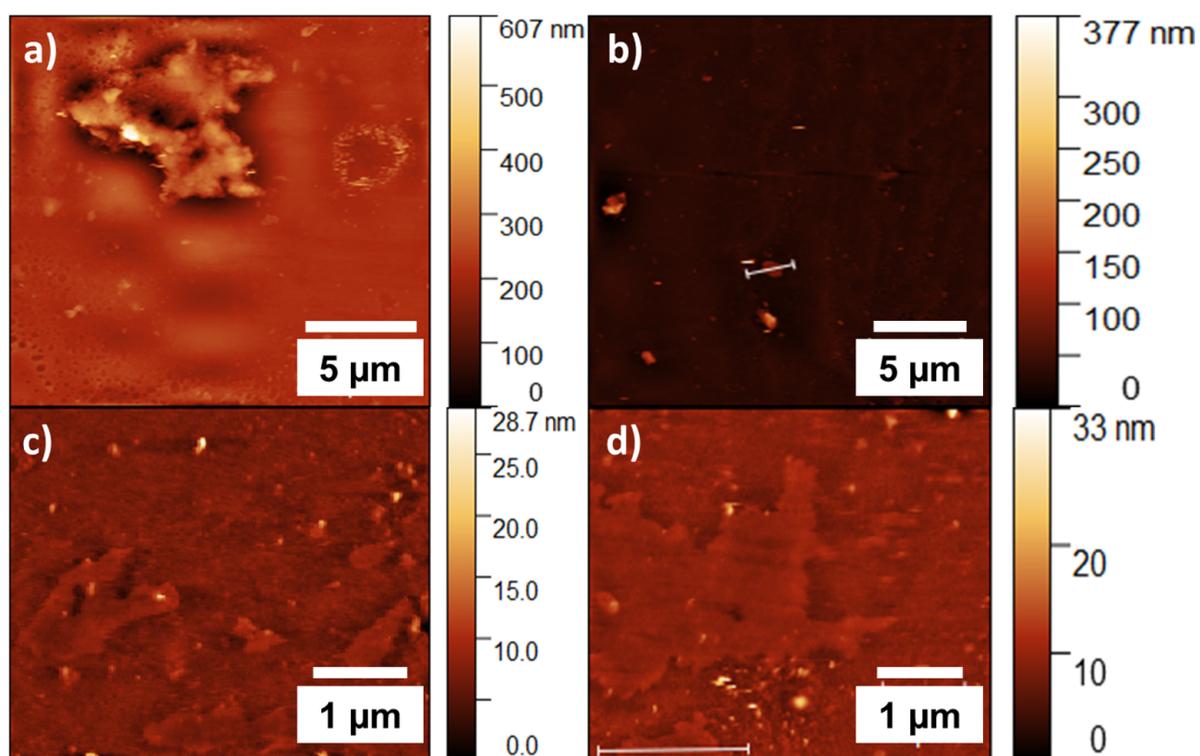


Figura 50. Imágenes de AFM de las láminas de N-rGO.

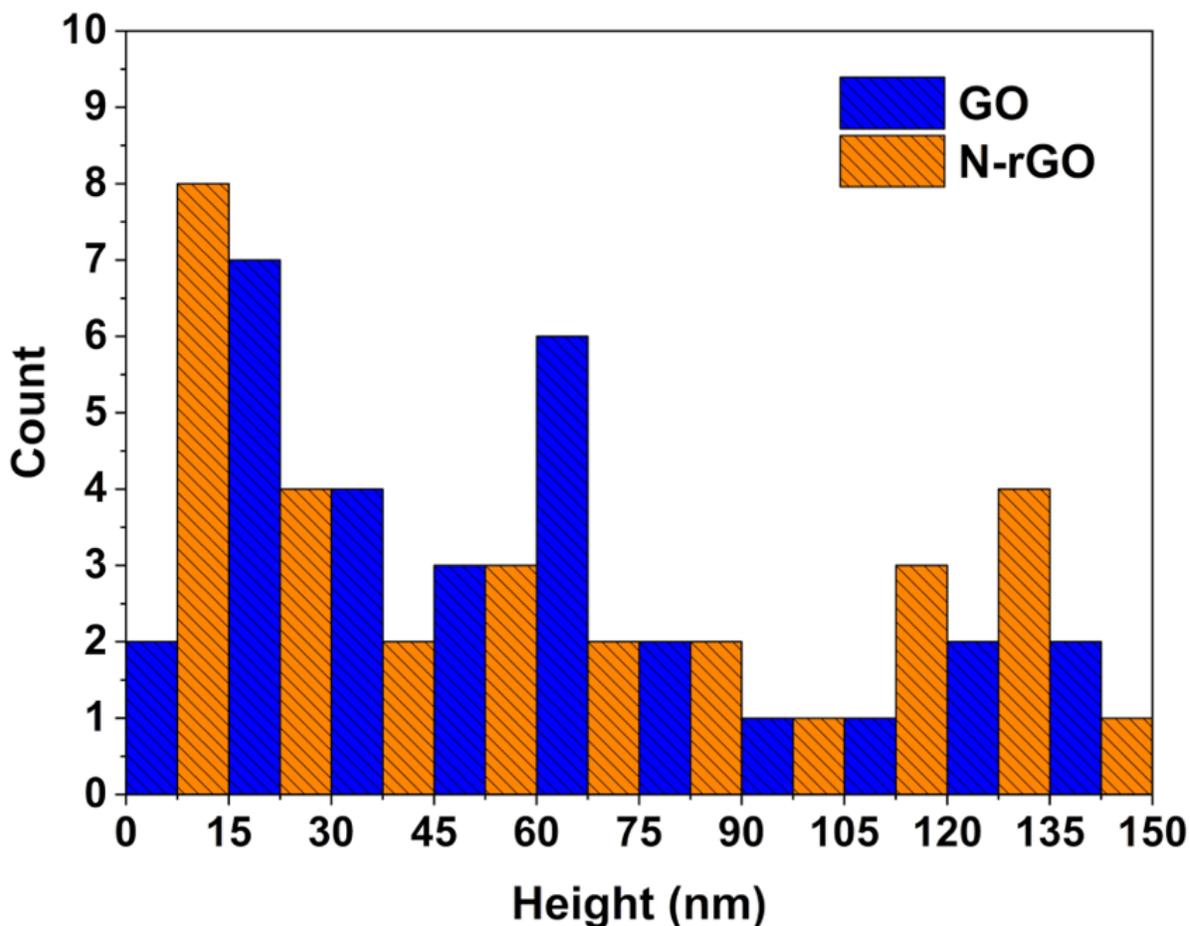


Figura 51. Histograma comparativo de los espesores de las muestras de N-rGO y GO, mostrando un rango de espesores de entre 1 y 150 nm.

Ahora bien, tal como se discutió en la sección 3.1, al analizar los difractogramas XRD se puede estimar la distancia interlaminar promedio monitoreando el pico (002) en la posición en $2\theta^\circ$. Como se estudió para el grafito y el GO, su distancia interlaminar es de 3.37 Å y 9.14 Å, respectivamente (Figura 52-a y b). Para el N-rGO, el pico se presenta en una posición en $2\theta^\circ$ de 25.8° (Figura 52-c), lo que corresponde a una distancia entre láminas de 3.42 Å. Este estrechamiento está relacionado con la reducción térmica de las especies de oxígeno, que son liberadas de la superficie del material o reestructuradas dentro del plano de carbono sp^2 , lo que potencialmente permite la incorporación del nitrógeno. Para estudiar el posicionamiento del pico (002) en un ambiente de reducción térmica y bajo las mismas condiciones pero sin el precursor de nitrógeno, la posición del rGO es de 25.6° (Figura 52-d), lo que se traduce en una distancia entre capas de 3.47 Å. La Figura 53 esquematiza la distancia interlaminar de las diferentes muestras, destacando sus características estructurales. Para analizar estas estructuras con respecto al tamaño promedio de dominio cristalino en la dirección de apilamiento (002), se puede utilizar

la ecuación de Scherrer el pico (002) de diferentes muestras. Cada dominio cristalino es una región en la que la disposición de los átomos sigue un patrón periódico y ordenado. Sin embargo, en los límites entre dominios cristalinos, la estructura puede ser desordenada o contener defectos. Para el grafito, el tamaño promedio de los cristalitas es de 14.82 nm (aproximadamente 44 capas), lo cual es consistente con la buena cristalinidad del material. Por otro lado, el tamaño del dominio cristalino disminuye drásticamente para el GO a un tamaño promedio de 6.4 nm (aproximadamente 7 capas). Su reducción térmica produjo que las muestras N-rGO y rGO cuenten con tamaños de dominio cristalino promedio de 2.1 nm y 1.51 nm (aproximadamente 6 y 4 capas, respectivamente, Tabla 14). Esto demuestra la eficiencia de los procesos de exfoliación iniciales para el precursor de grafito.

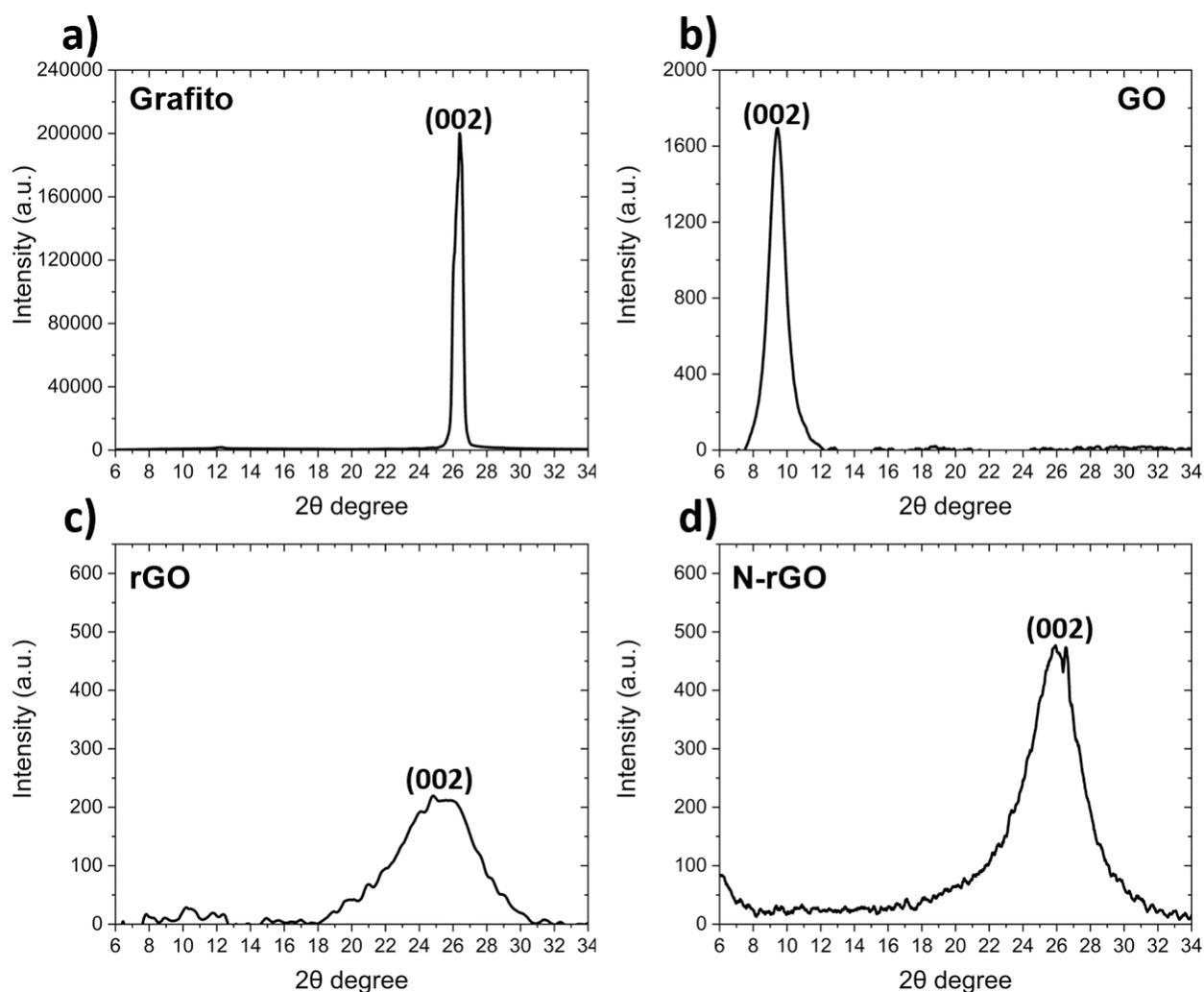


Figura 52. Difractogramas XRD de a) grafito, b) GO, c) N-rGO, y d) rGO. Los picos correspondientes al plano (002) se muestran en las posiciones indicadas en $2\theta^\circ$, revelando las distancias interlaminares respectivas.

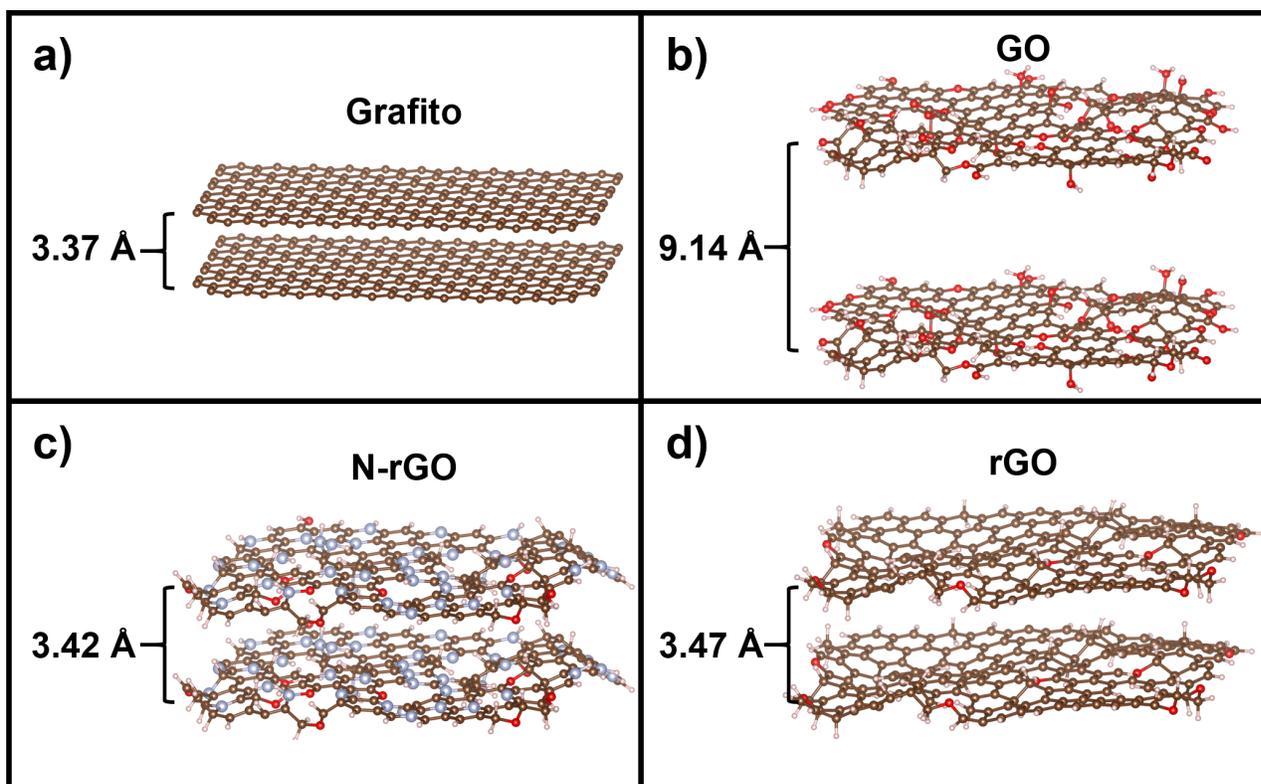


Figura 53. Esquemas representativos de la separación interlaminar entre las diferentes muestras (Grafito, GO, N-rGO y rGO).

Tabla 14. Comparación de las posiciones del pico (002), el tamaño promedio de los cristalitas y la cantidad de capas para diferentes muestras, calculados usando la ecuación de Scherrer.

Muestra	$2\theta^\circ$	d (Å)	Tamaño promedio del cristalito (nm)	Cantidad de capas
Grafito	26.4	3.37	14.82	44
GO	9.4	9.14	6.41	7
rGO	25.6	3.47	1.51	4
N-rGO	25.8	3.42	2.10	6

Se realizó un análisis Raman de este conjunto de muestras para investigar cómo los defectos generados por los diferentes procesos son influenciados por las metodologías aplicadas. Este análisis abarca desde los defectos presentes en el GO después de los procesos de oxidación y exfoliación, hasta cómo la estructura del material cambia en presencia de nitrógeno (N-rGO) y en ausencia de este (rGO), ambos sometidos al mismo proceso y bajo las mismas condiciones, variando únicamente la presencia del dopante.

Como se muestra en la Figura 54, la relación entre las bandas D ($\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$) y G ($\sim 1570 \text{ cm}^{-1}$) proporciona información sobre el grado de desorden en la estructura del material. La banda D está asociada al desorden inducido por defectos estructurales y alteraciones en el plano gráfitico, mientras

que la banda G se atribuye a las estructuras gráficas y representa el modo vibracional de los carbonos con hibridación sp^2 (Geng et al. (2011)). En el caso del GO, la relación de intensidades I_D/I_G es de 0.93, lo que indica la presencia de defectos generados por los procesos de oxidación y exfoliación. Después de los procesos de dopaje, la relación I_D/I_G aumenta a 1.14, lo que sugiere que, aunque el material sufrió una reestructuración, esta está asociada a defectos estructurales y a estructuras parcialmente desordenadas dentro de la red sp^2 . El aumento en los defectos podría deberse también a la cantidad de nitrógeno que se logró introducir en el dominio sp^2 , inducido por el tratamiento térmico en presencia del precursor de nitrógeno, lo cual es consistente con lo reportado en la literatura (Lin et al. (2012); Du et al. (2015); Sheng et al. (2011)). En el caso del rGO, el análisis I_D/I_G muestra una relación de 0.78, lo que indica que las muestras de N-rGO son más desordenadas que el rGO. Se ha informado que esto podría deberse a una mayor estructura de corrugación y a la influencia que pueden tener las distancias de enlace C-C y C-N en este fenómeno, según lo reportado (Li et al. (2012a)).

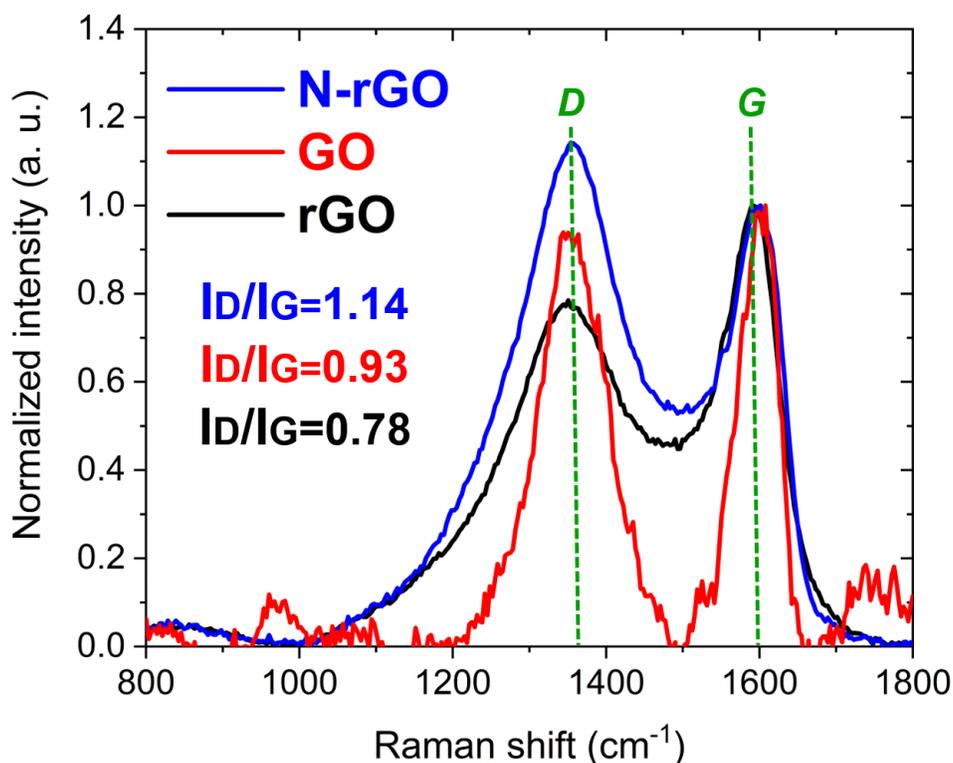


Figura 54. Espectros Raman de las muestras N-rGO, GO y rGO.

Para descartar la presencia de materiales residuales con alto contenido de Nitrógeno, como por ejemplo $g - C_3N_4$ procedentes de la melamina, primero se debe considerar la posición de los picos principales

de rayos X (26° y 11.2° , Tabla 15), los cuales no se detectan (Ver Figura 52-c). Además, al comparar las señales de nuestro material con las de la melamina, los picos del precursor de nitrógeno están completamente ausentes (Figura 55-a).

Tabla 15. Posición del pico (002) de las diferentes muestras.

Referencias	Muestras	$2\theta^\circ$
Este trabajo	Grafito	26.4
ICSD 03-065-6212		26.6
Este trabajo	GO	9.4
Ref. Sheng et al. (2011)		11.2
Este trabajo	rGO	25.6
Ref. Sheng et al. (2011)		25.8
Este trabajo	N-rGO	25.8
Ref. Sheng et al. (2011)	$g - C_3N_4$	26.0

Se realizaron experimentos sistemáticos para estudiar la temperatura de descomposición de la melamina bajo diferentes velocidades de barrido en atmósfera de N_2 . Las velocidades probadas fueron 2, 10 y $100^\circ\text{C}/\text{min}$, con el objetivo de determinar si la velocidad de calentamiento podría influir en la aparición de remanentes de melamina como subproductos. Los resultados indican que la difusión térmica juega un papel importante en la descomposición gradual de la melamina. Según el análisis a $2^\circ\text{C}/\text{min}$, la melamina se descompone a aproximadamente $\sim 290^\circ\text{C}$, mientras que a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ se descompone a aproximadamente $\sim 345^\circ\text{C}$, y a $100^\circ\text{C}/\text{min}$ la caída total se encuentra en aproximadamente $\sim 490^\circ\text{C}$ (Figura 55-b).

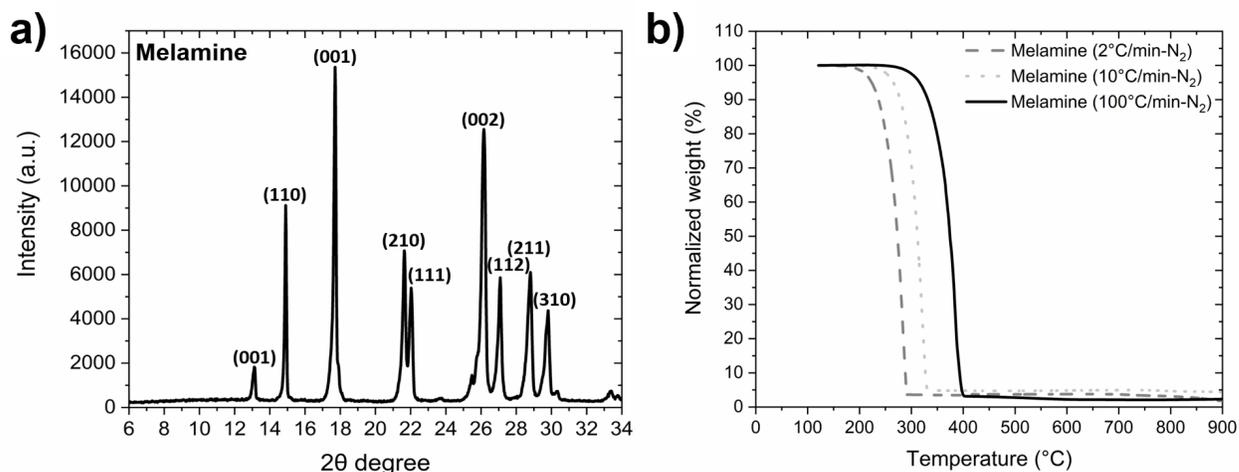


Figura 55. a) Difractograma XRD de la melamina y b) curvas TGA de la melamina bajo diferentes rampas de calentamiento en atmósfera inerte de N_2 (2, 10 y $100^\circ\text{C}/\text{min}$).

Se ha observado que, bajo estas condiciones, el principal subproducto reportado para la melamina es NH_3 (Muravev et al. (2024)), el cual podría incorporarse en las láminas de GO debido a su capacidad como agente reductor y dopante de nitrógeno Rajendramani et al. (2023); Sheng et al. (2011). Los datos de TGA indican que no se observan otras pérdidas de masa Wu et al. (2019); Wirnhier et al. (2013) que puedan atribuirse a subproductos como los mostrados en la Figura 42. Sin embargo, se detecta un material remanente que representa entre el 2% y el 5% del 100% inicial. Este residuo no parece corresponder a subproductos de la melamina discutidos previamente y, debido a su baja estabilidad térmica, es posible que se trate de carbono con escasa estabilidad térmica.

En la Figura 56-a se muestran las curvas TGA de las muestras de grafito y rGO, evaluando su comportamiento en atmósfera inerte de N_2 y en atmósfera oxidativa de O_2 . Para comprender mejor la evolución térmica de los materiales precursores, en la Figura 44 se analizó la pérdida de masa de GO y melamina bajo estas condiciones. Se observó cómo la melamina sufre una descomposición casi total, mientras que el GO presenta una reducción progresiva, en la que los grupos funcionales de oxígeno parecen descomponerse en forma gaseosa.

Estos resultados sugieren que, bajo la atmósfera inerte del TGA, el GO experimenta una reducción térmica, generando un material con un comportamiento similar al rGO de la Figura 56-a. Esta transformación se refleja en una caída de masa cercana a los $\sim 500^\circ C$, la cual coincide con la observada al analizar el rGO por separado en TGA, reforzando la idea de que el GO se reduce en estas condiciones. En contraste, el grafito exhibe una mayor estabilidad térmica en atmósfera de N_2 , manteniéndose estable hasta aproximadamente $800^\circ C$. Por otro lado, en la Figura 56-b, se presenta el espectro XPS survey de las muestras de N-rGO y GO, donde destacan los picos principales correspondientes a C, O y N. Además, se observa una pequeña señal en la región de S 2s, lo que sugiere una posible incorporación de azufre a partir de los precursores utilizados en la síntesis del GO y N-rGO. Por otro lado, la ausencia del pico de Si 2s refuerza la hipótesis de que el remanente altamente estable observado en los datos de TGA corresponde principalmente a grafito residual o carbono amorfo estable, persistiendo térmicamente hasta $900^\circ C$ (Naebe et al. (2014)).

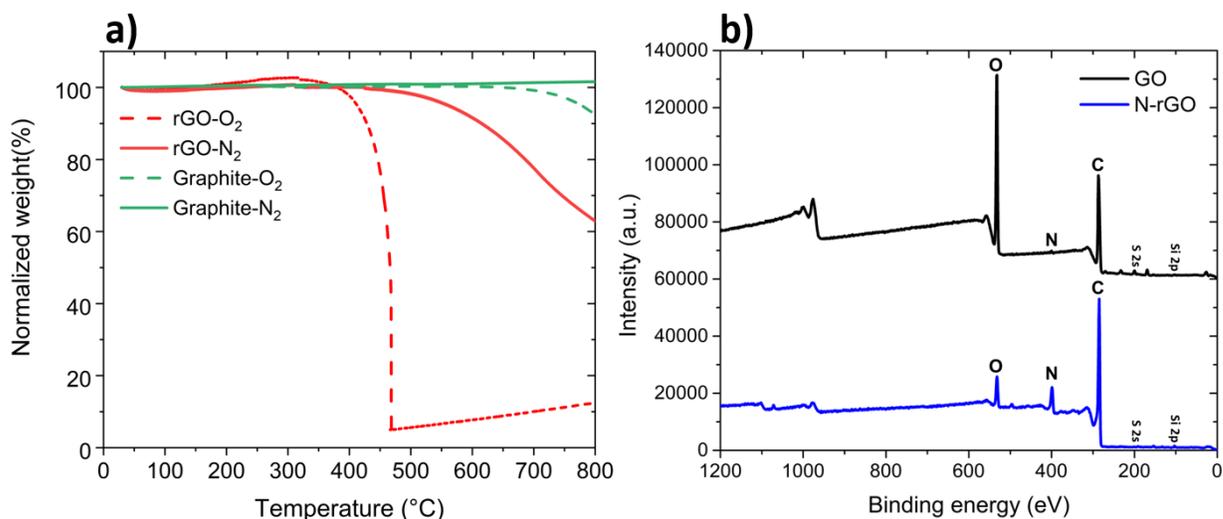


Figura 56. a) Curvas TGA de las muestras de grafito y rGO, evaluadas en atmósfera inerte de N₂ (curvas discontinuas) y atmósfera oxidativa de O₂ (curvas continuas). La evolución de la masa permite identificar la estabilidad térmica de ambos materiales y los procesos de descomposición que ocurren bajo diferentes condiciones atmosféricas. b) Espectro XPS de Survey de las muestras de GO y N-rGO, en el que se observan los picos principales correspondientes a los elementos C, N y O, además de una pequeña señal en la región de S 2s, lo que sugiere una posible incorporación de azufre a partir de los precursores utilizados en la síntesis del GO y N-rGO. Por otro lado, la ausencia del pico de Si 2s refuerza que el posible remanente residual altamente estable sea grafito residual.

En conclusión, tomando en cuenta la estabilidad térmica observada y la posible presencia de impurezas en los precursores, el remanente detectado en TGA parece corresponder principalmente a grafito residual, lo que concuerda con su alta resistencia térmica en atmósfera inerte e incluso atmósfera oxidativa.

Se realizaron estudios sistemáticos para confirmar que la presencia de subproductos con alto contenido de nitrógeno no estuviera contabilizando mayor presencia de nitrógeno en las muestras de N-rGO obtenidas. Después de los procesos de dopaje, se analizó la muestra obtenida a 700°C con un tiempo de dopaje de 2 horas. Los datos de TGA (bajo atmósfera oxidativa de O₂) muestra que el material presenta una caída principal en ~ 477°C (Figura 57-a). Sin embargo, es importante notar una caída alrededor de 200°C, cuyo porcentaje representa el 3.27% del peso de la muestra. Esto sugiere la presencia de algún tipo de subproducto de baja estabilidad térmica en la muestra. No se puede descartar aún el hecho de que estos subproductos de baja estabilidad térmica tengan un cierto grado de contenido de nitrógeno, lo cual podría interferir con la cantidad de dopaje de nitrógeno en las muestras a evaluar. Por lo tanto, se realizó un tratamiento térmico a bajas temperaturas (300°C) en las muestras para eliminar estos subproductos. La Figura 57-b muestra cómo la caída alrededor de 200°C desapareció. Además, parece que el tratamiento a bajas temperaturas dio ligeramente mayor estabilidad térmica, presentando una caída principal aproximadamente en ~ 570°C.

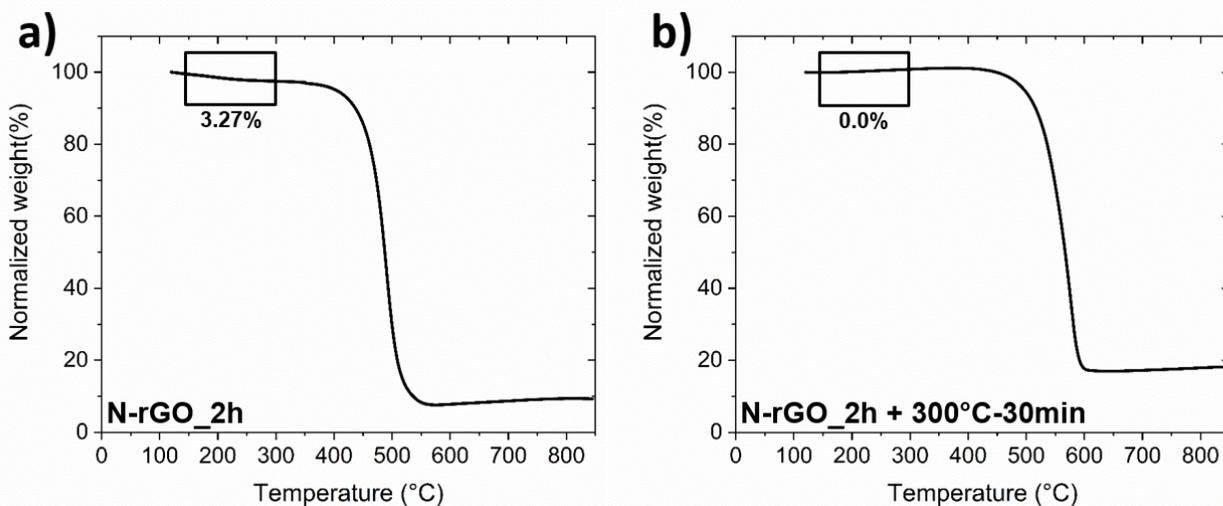


Figura 57. a) Curvas de TGA de N-rGO, realizado en atmósfera oxidativa de O_2 tras 2 h de tratamiento térmico a $700^\circ C$ en atmósfera inerte de N_2 . b) Datos de TGA de N-rGO después de las 2 h de tratamiento a $700^\circ C$ en atmósfera inerte de N_2 , con un postratamiento adicional de 30 min a $300^\circ C$, análisis realizado en atmósfera oxidativa de O_2 .

Se realizó una exploración adicional de la morfología y la estructura de la muestra N-rGO, como se muestra en la Figura 58. Las Figuras 58-a y 58-b muestran imágenes representativas de TEM que exhiben la morfología tipo hoja 2D de la muestra. La Figura 58-c revela la estructura cristalográfica tipo grafito con el número de espacio 194 (P63/mmc) mediante el patrón de difracción electrónica de área seleccionada (SAED) de una lámina representativa, de acuerdo con los datos cristalográficos de la hoja de datos 03-065-6212. Además, la composición de la muestra N-rGO se puede obtener de los gráficos de XPS, donde, además del pico de carbono, aparece un pico claro correspondiente a la presencia de nitrógeno a 400 eV para la muestra N-rGO (ver Figura 58-d). Los histogramas del análisis XPS de las ventanas de alta resolución en la Figura 59-a reveló que la muestra de N-rGO tenía un contenido total de nitrógeno de 14 átomos de N por cada 100 átomos de C (N/100C) antes del recocido a $300^\circ C$. Después del tratamiento térmico a $300^\circ C$, el contenido total de nitrógeno medido fue de 15 N/100C. Además del contenido total de nitrógeno, su distribución de especies no mostró modificaciones significativas, lo que indica que los subproductos eliminados no contenían nitrógeno. La Figura 59-b presenta el análisis Raman de N-rGO 2h en azul y el espectro Raman después del tratamiento térmico a baja temperatura durante 30 minutos (N-rGO 2h+ $300^\circ C$ -30minutos) en verde. Se puede observar que la razón I_D/I_G para el espectro azul (N-rGO 2h) es 1.31, lo que indica un alto número de defectos en los materiales de carbono presentes en la muestra, mientras que el espectro verde (N-rGO 2h+ $300^\circ C$ -30minutos) muestra un valor de 1.09 para la razón I_D/I_G .

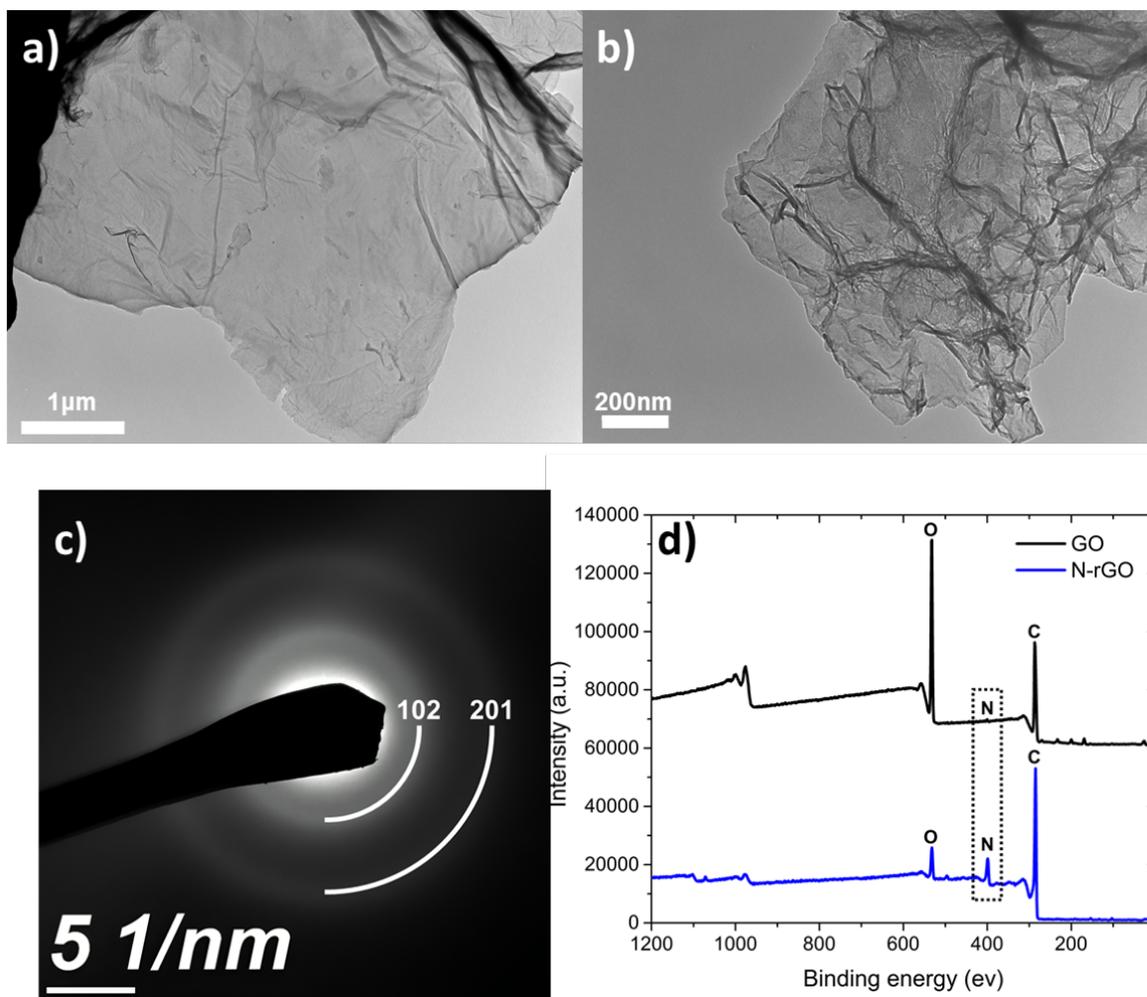


Figura 58. a) y b) Imágenes representativas de TEM de N-rGO; c) Estructura cristalográfica tipo grafito del patrón SAED de una lámina representativa, de acuerdo con los datos cristalográficos de la hoja de datos 03-065-6212; y d) Análisis de encuesta de XPS de las muestras GO y N-rGO, revelando la presencia de nitrógeno en la muestra N-rGO.

Esto sugiere que un número significativo de defectos está asociado con los subproductos de baja estabilidad térmica en la muestra. Este análisis indica que el nitrógeno detectado no proviene de los subproductos de baja estabilidad térmica y que estos subproductos pueden ser remanentes de carbono con alta cantidad de defectos fisisorbidos en la superficie del N-rGO, como se ilustra esquemáticamente en la Figura 59-c. Esto descarta la presencia de posibles subproductos o remanentes con contenido de nitrógeno en la superficie del N-rGO. Una vez mostrado que las hojas de N-rGO tenían una muestra significativa del contenido de N y se confirmó que este no provenía de subproductos, se exploró a detalle el proceso de dopaje de N en las diferentes muestras de N-rGO. Primeramente, fueron realizadas las curvas TGA en atmósfera de O_2 para determinar la estabilidad térmica del N-rGO bajo diferentes temperaturas de dopaje.

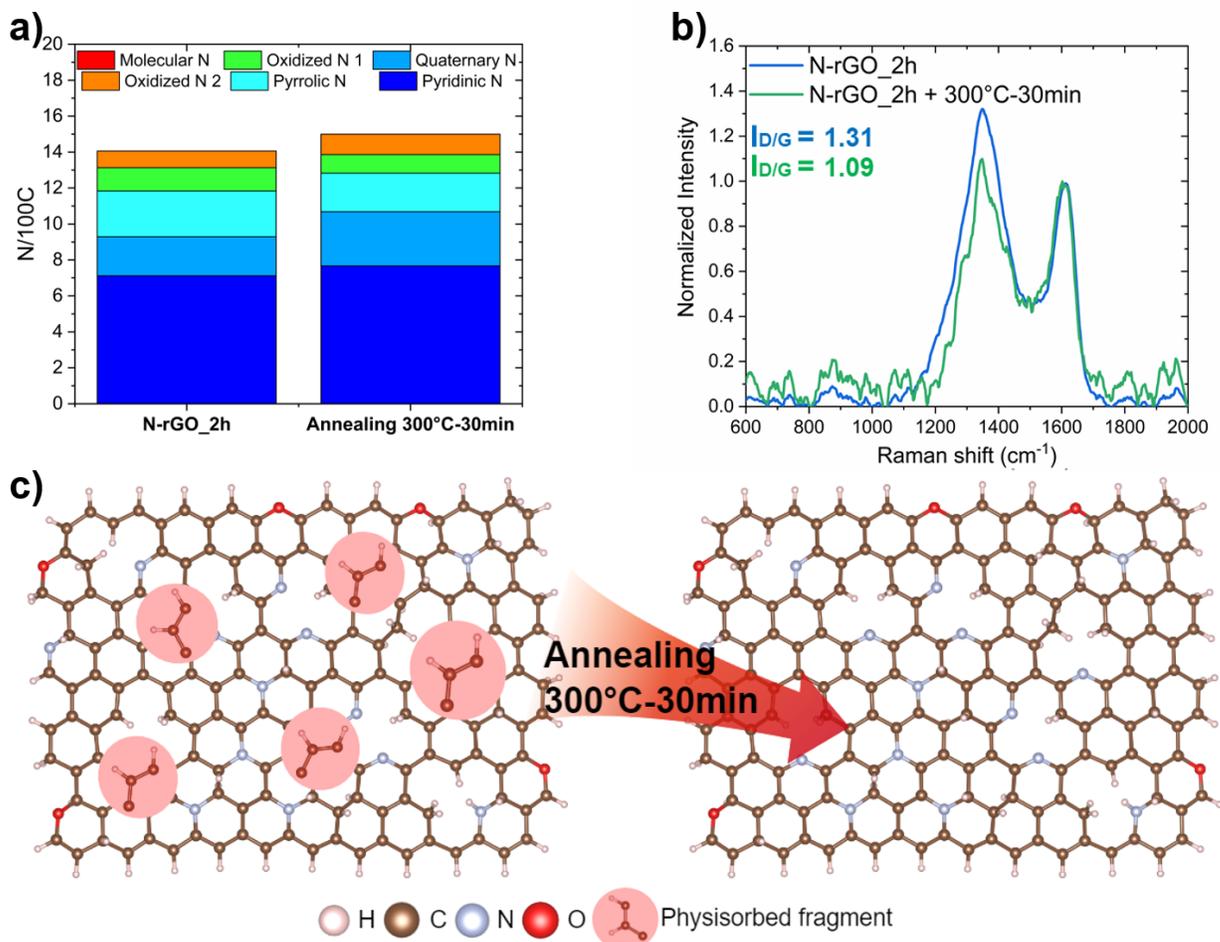


Figura 59. a) Gráfico de barras que muestra el nitrógeno total y las especies de nitrógeno presentes en el N-rGO antes y después del recocido térmico, basado en datos obtenidos de análisis XPS. b) Espectro Raman de las muestras antes y después del recocido térmico. c) Esquema representativo de la lámina antes y después del recocido térmico, mostrando los subproductos o fragmentos fisisorbidos en la superficie del N-rGO. Agradecimiento especial al Dr. José I. Paez Ornelas por la elaboración del esquema.

De acuerdo con el análisis de termogravimetría derivada (DTG, por sus siglas en inglés), las muestras dopadas a 700°C, 800°C, 900°C y 1000°C presentan una caída promedio a $\sim 542^\circ\text{C}$ (Figura 60), temperatura que coincide con la reportada para el grafeno dopado con nitrógeno (Wang et al. (2016)). Esto indica una buena estabilidad térmica y consistencia con los estudios previos. Habiendo estudiado la estabilidad térmica de los materiales, se observa que esta puede estar estrechamente relacionada con el grado de desorden y defectos en las muestras. Para ello, se analizó el espectro Raman de las muestras. En la Figura 61, se destaca en el espectro rojo la señal del GO como referencia, la relación I_D/I_G de 1.23 para esta muestra indica una cantidad significativa de defectos, debido a la presencia de grupos de oxígeno dentro de la estructura y a las vacancias que pueden formarse como resultado del tratamiento

de oxidación (Kang et al. (2016)).

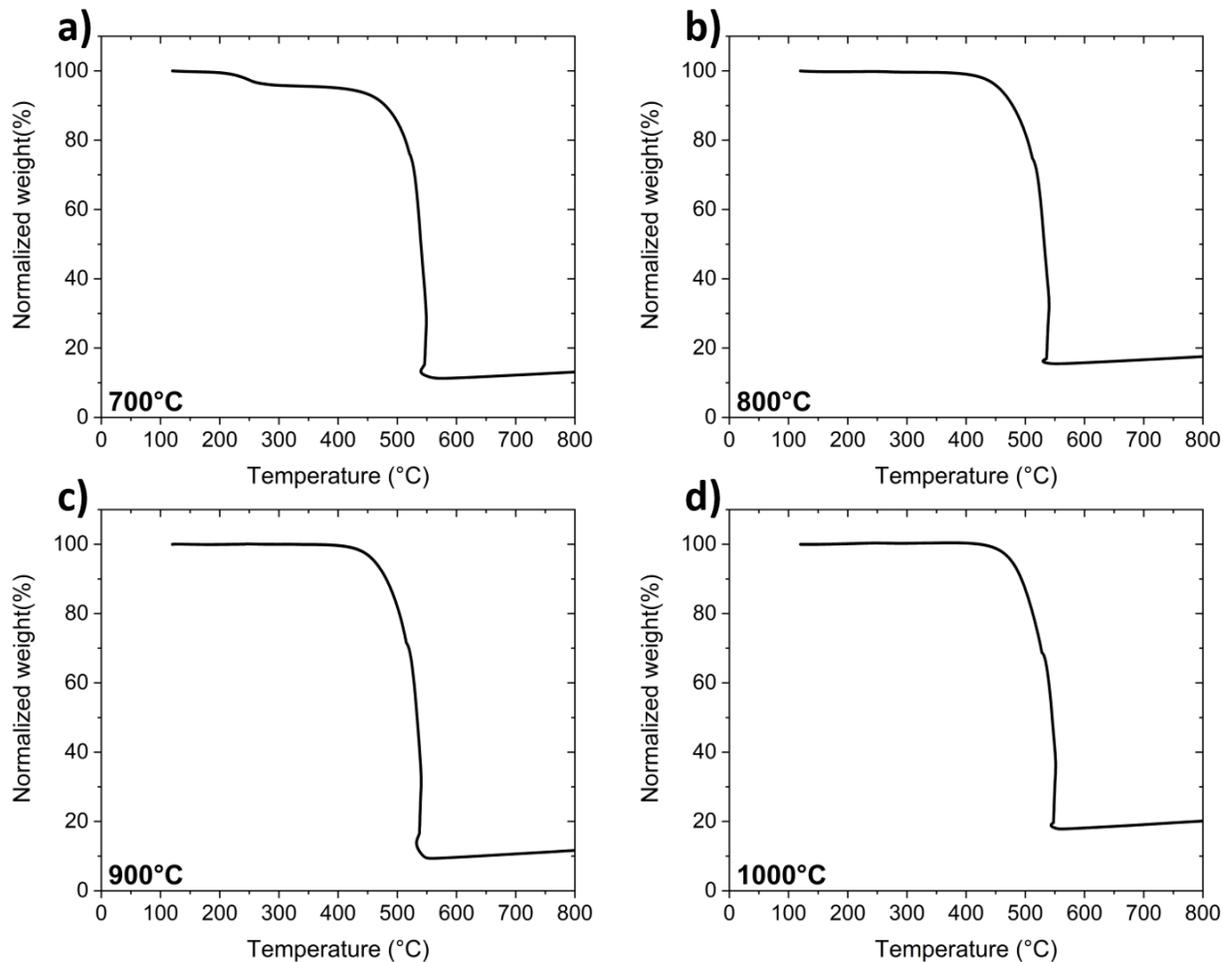


Figura 60. Curvas TGA de las muestras de grafeno dopadas a diferentes temperaturas de dopaje, realizadas bajo atmósfera oxidativa de O_2 . a) Muestra dopada a 700°C, b) muestra dopada a 800°C, c) muestra dopada a 900°C y d) muestra dopada a 1000°C.

La muestra tratada a 700°C (Figura 61-a) mostró una mayor cantidad de defectos en la estructura del grafeno, donde la relación I_D/I_G fue de 1.44. Para la muestra tratada a 800°C (Figura 61-b), la relación I_D/I_G de 1.35 sugiere una menor cantidad de defectos en comparación con 700°C. La muestra tratada a 900°C (Figura 61-c) mostró una temperatura de descomposición de 538°C. La relación I_D/I_G de 1.31 indica una menor cantidad de defectos en comparación con los tratamientos a 700°C y 800°C. Esto sugiere que, aunque la estructura del grafeno se vuelve más ordenada, la menor cantidad de defectos no mejora significativamente la estabilidad térmica, manteniéndola en un nivel similar al de la muestra tratada a 800°C. Finalmente, la muestra tratada a 1000°C (Figura 61-d) mostró una relación I_D/I_G de 1.36 con un ligero aumento en la cantidad de defectos en comparación con la muestra tratada a 900°C.

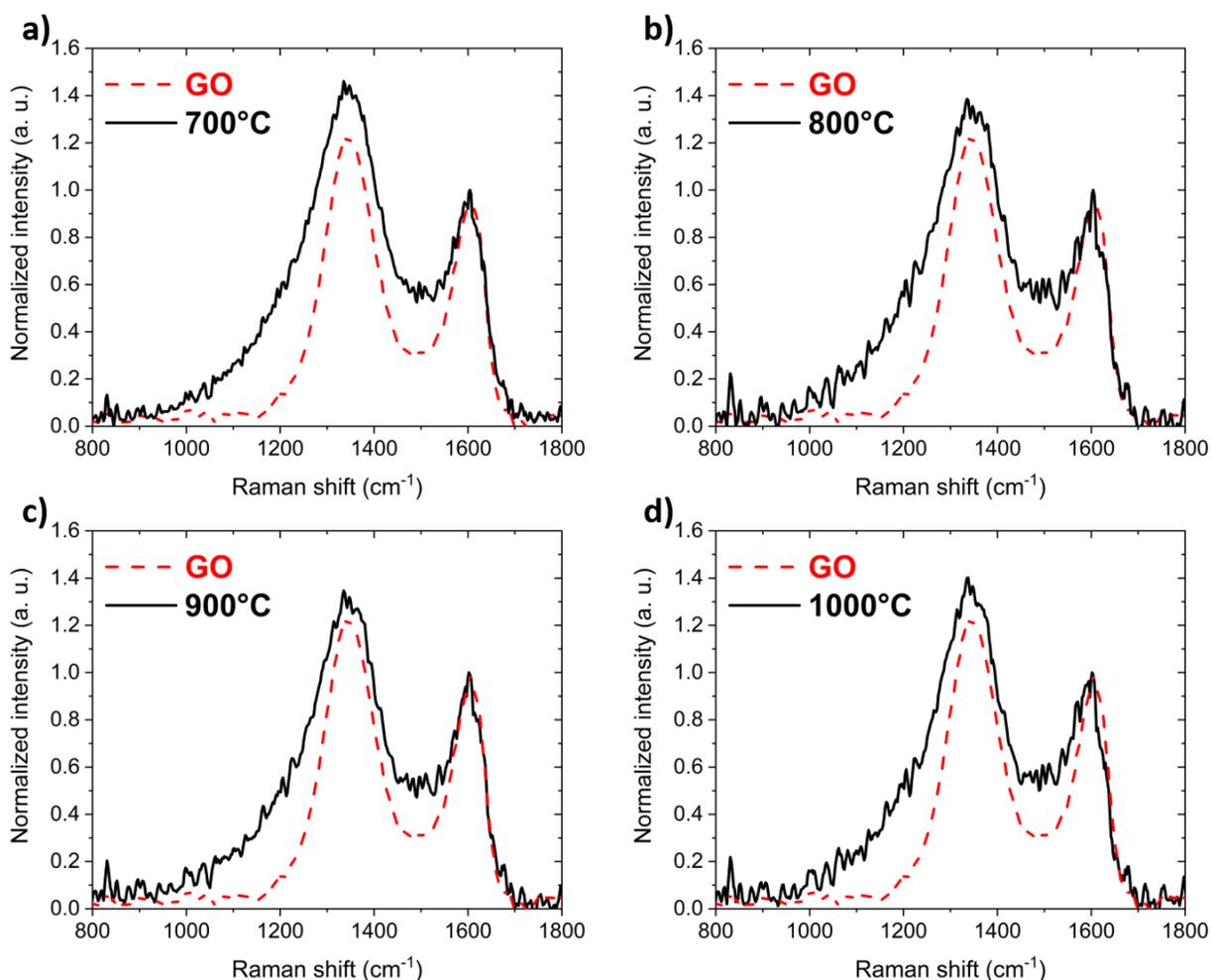


Figura 61. Espectros Raman de muestras dopadas a 700°C, 800°C, 900°C y 1000°C (curvas continuas en negro), comparados con el GO sin dopar (curva discontinua en rojo). Los espectros muestran las variaciones en la intensidad y posición de los picos, asociadas con los efectos del dopaje térmico a diferentes temperaturas.

Para cuantificar la cantidad total de nitrógeno y sus especies en las distintas muestras, se utilizó XPS, enfocándose en la ventana de alta resolución de N (ver Figura 74 en anexos para las deconvoluciones). La Figura 62-a muestra un espectro XPS representativo de la muestra tratada con melamina a 700°C durante 30 minutos, donde se observa la descomposición del espectro en los distintos componentes que conforman las especies nitrogenadas presentes en el material. En la Figura 62-b se presenta el contenido total de N en las muestras, comparado con el rGO obtenido por reducción térmica a 700°C en ausencia de melamina, así como con la muestra de GO sin tratamiento térmico ni precursor de N. Además, se analizó la tendencia principal con respecto a la temperatura de reacción. El histograma del contenido total de N en las diferentes muestras destaca la temperatura de 700°C por su evidente aumento significativo de N, llegando a ~ 16 átomos de N por cada 100 átomos de C. La especie Npyr es la más predominante (~ 8 N/100C), seguida de Npirrólico (~ 4 N/100C) y Nqt (~ 2 N/100C). A medida que aumenta la

temperatura, se observa una disminución en la cantidad total de N y de las especies Npyr. Esto sugiere la posibilidad de optimizar la proporción de especies nitrogenadas. La especie Nqt se revela bastante estable, presumiblemente debido a su estabilidad térmica.

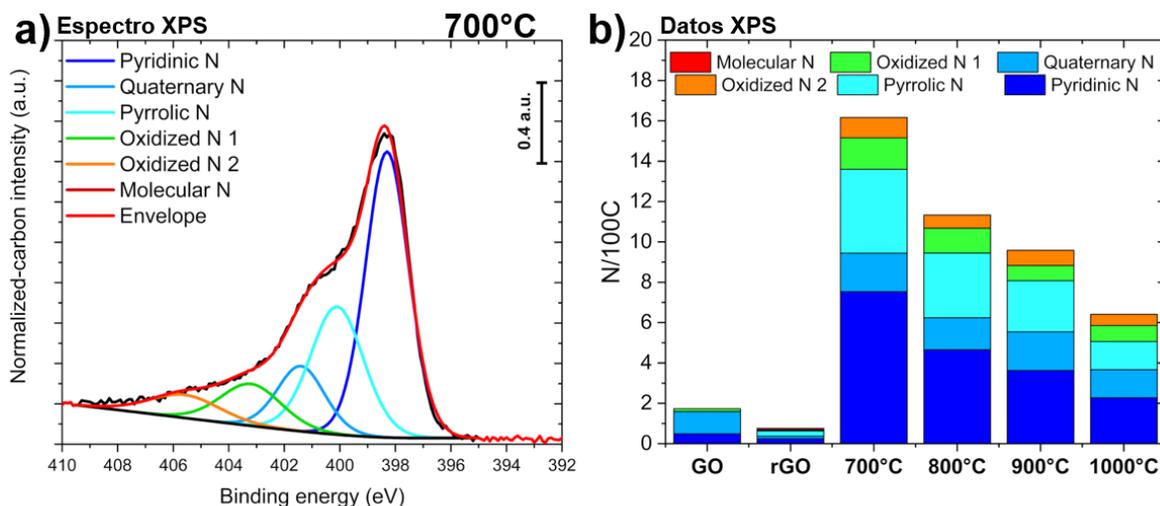


Figura 62. a) Espectro XPS representativo de la ventana de alta resolución del N de la muestra tratada con melamina a 700°C, mostrando los diferentes componentes de las especies de N presentes (piridínico, cuaternario, pirrólico, N oxidado 1, N oxidado 2 y N molecular). b) Histograma del contenido total de N en las muestras tratadas a diferentes temperaturas (700°C, 800°C, 900°C y 1000°C), comparando el contenido de N en cada una de las muestras.

En cuanto a la composición específica, la muestra tratada a 700°C mostró un contenido total de N significativamente mayor en comparación con otras muestras, con una proporción notablemente alta de Npyr, seguida de Npírrólico y Nqt. A temperaturas más altas, especialmente a 1000°C, la cantidad total de N disminuyó a ~ 6 N/100C. Específicamente, la cantidad de Npyr disminuyó a ~ 2 N/100C, Npírrólico a ~ 1 N/100C y Nqt a ~ 1 N/100C. En contraste, la especie Nqt se mantuvo relativamente constante, con una ligera variación, indicando su mayor estabilidad térmica.

Por otro lado, la muestra de GO presentó un contenido total de N de ~ 2 N/100C, predominantemente en forma de Nqt, mientras que la rGO mostró una reducción significativa a ~ 1 N/100C (Tabla 16). Dado que ninguna de estas muestras fue sometida a un tratamiento de dopaje, la presencia de N podría deberse a contaminantes introducidos durante la síntesis del GO.

Tabla 16. Contenido de especies nitrogenadas por cada 100 átomos de Carbono en las muestras a diferentes temperaturas de dopaje.

Especie nitrogenada	GO	rGO	700°C	800°C	900°C	1000°C
N Piridínico	0	0	8	5	4	2
N Cuaternario	1	0	2	2	2	1
N Pirrólico	0	0	4	3	3	1
N Oxidado 1	0	0	2	1	1	1
N Oxidado 2	0	0	1	1	1	1
N Molecular	0	0	0	0	0	0
N Total	1	0	17	12	11	6

Es fundamental resaltar que el dopaje máximo de N incorporado se logra a 700°C y la cantidad total de N va disminuyendo sistemáticamente con la temperatura. Se puede observar cómo la especie N_{pyr} es la más abundante seguida de la N_{pirrólica} y finalmente la N_{qt}. Esto se puede entender ya que, para obtener la configuración N_{qt}, primero es necesario crear una vacancia de grafeno, lo que requiere una gran cantidad de energía. Por otro lado, las configuraciones de N_{pyr} y N_{pirrólica} es más sencillo obtenerlas directamente de los bordes ya sea de las orillas o de las zonas de vacancias internas de las hojuelas. En estas últimas dos especies se pueden observar como, al aumentar la temperatura, comienzan a disminuir mientras que N_{qt} se mantiene prácticamente estable. Esto sugiere que, al ser un N enlazado a tres C, la energía para desorberse es mayor.

Habiendo analizado las temperaturas de dopaje, se seleccionaron las temperaturas de 700°C y 800°C para analizar el tiempo del proceso de dopaje evaluando los tiempos 30 minutos, 1 hora y 2 horas, se seleccionaron estas temperaturas por presentar el mayor contenido de N total.

Se comenzó evaluando los difractogramas de XRD mostrados en la Figura 63, se observa que el pico (002) para las seis muestras (N-rGO-700°C-30min, N-rGO-700°C-1h, N-rGO-700°C-2h, N-rGO-800°C-30min, N-rGO-800°C-1h y N-rGO-800°C-2h) se encuentra a una posición promedio de $2\theta^\circ$ de aproximadamente $\sim 25.85^\circ$. Esta posición está en línea con los valores esperados para un N-rGO. El análisis utilizando la ecuación de Scherrer revela que, aunque la posición del pico (002) permanece relativamente constante, el tamaño del dominio cristalino varía ligeramente en función de la temperatura y del tiempo de tratamiento térmico.

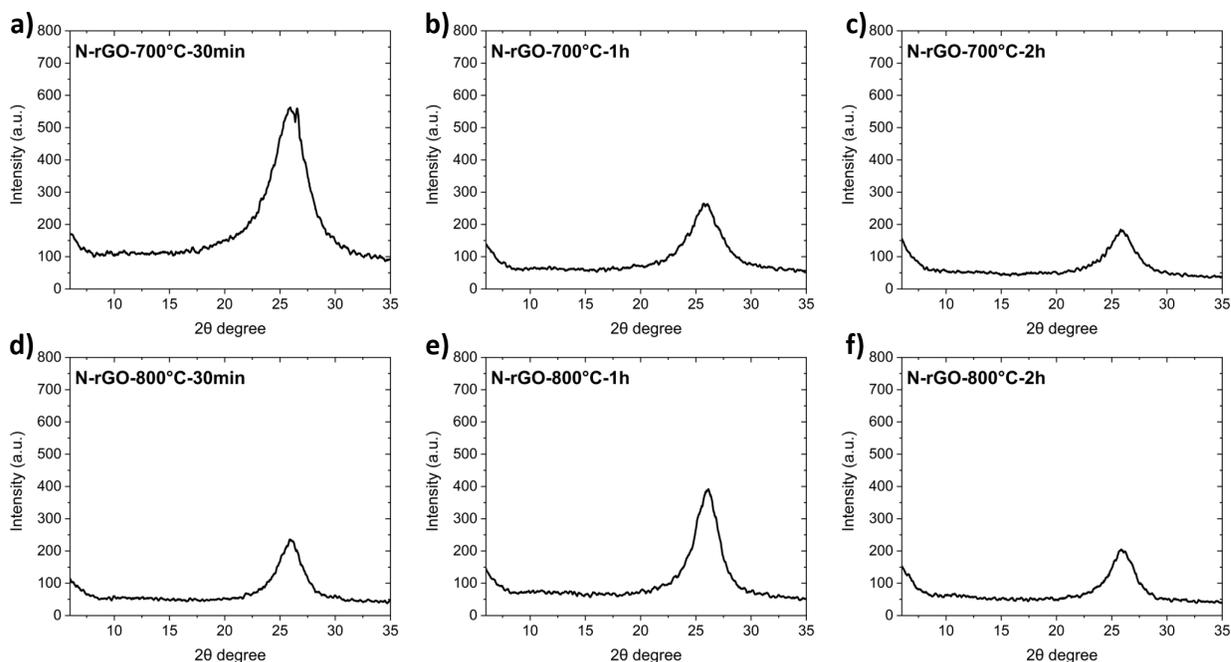


Figura 63. Difractogramas XRD de las muestras dopadas a diferentes tiempos y temperaturas. (a-c) Muestras tratadas a 700 °C durante 30 minutos, 1 hora y 2 horas, respectivamente. (d-f) Muestras tratadas a 800 °C durante 30 minutos, 1 hora y 2 horas, respectivamente.

Según los datos presentados en la Tabla 17, el tamaño del dominio cristalino para las muestras N-rGO-700°C-30min, N-rGO-700°C-1h y N-rGO-700°C-2h es de 2.27, 2.54 y 3.13 nm, respectivamente, lo que corresponde a aproximadamente 6, 7 y 9 capas. Las muestras N-rGO-800°C-30min, N-rGO-800°C-1h y N-rGO-800°C-2h muestran tamaños de dominio cristalino de 3.30, 3.38 y 3.50 nm, respectivamente, correspondientes a aproximadamente 10, 10 y 11 capas.

Tabla 17. Propiedades estructurales de muestras tratadas a diferentes temperaturas y tiempos.

Muestra	Posición del pico ($2\theta^\circ$)	$\text{Cos}\theta$	FWHM (β)	FWHM (β) (Grados a radianes)	D (nm)
N-rGO-700°C-30min	25.80	0.90	4.04	0.07	2.27
N-rGO-700°C-1h	25.79	0.90	3.61	0.06	2.54
N-rGO-700°C-2h	25.83	0.90	2.94	0.05	3.13
N-rGO-800°C-30min	25.87	0.90	2.80	0.05	3.30
N-rGO-800°C-1h	25.94	0.90	2.72	0.04	3.38
N-rGO-800°C-2h	25.91	0.90	2.64	0.04	3.50

Estos resultados indican que el tamaño del dominio cristalino aumenta tanto con la temperatura como con el tiempo de tratamiento térmico. Sin embargo, la intensidad de los picos XRD no sigue una tendencia clara con el crecimiento del dominio cristalino. Dado que la intensidad del pico está relacionada con la cantidad de cristalitos de un determinado tamaño, las variaciones observadas podrían deberse a

diferencias en la cantidad de material cristalino presente en cada muestra o a efectos como la orientación preferencial de los dominios y la cantidad de muestra utilizada en el análisis.

Cabe mencionar que en la Figura 64 se muestra el contenido total de N en las muestras, comparado a la muestra de rGO obtenida por reducción térmica a 700°C y 800°C, respectivamente, durante 30 minutos en ausencia de melamina. De los datos obtenidos del análisis de XPS, en la Figura 64-a, se observó que a 700°C con 30 minutos de tiempo de reacción, se logra una alta proporción de N (~ 22 N/100C). Esta cantidad tiende a disminuir al aumentar el tiempo de reacción a ~ 17 N/100C y ~ 14 N/100C, respectivamente. La especie Npyr exhibió la disminución más abrupta, pasando de ~ 12 N/100C a ~ 7 N/100C y luego a ~ 7 N/100C. El tratamiento a 700°C durante 30 minutos es adecuado para obtener un mayor contenido de N, especialmente para aplicaciones que requieren especies Npyr (Tabla 18). Por otro lado, a 800°C (Figura 64-b), se observa: i) la cantidad total de N es significativamente menor (~ 12 N/100C) para el tiempo de reacción de 30 minutos en comparación con la muestra obtenida a 700°C con el mismo tiempo de reacción de 30 minutos; ii) a medida que el tiempo de reacción aumenta a 1 hora y 2 horas, la cantidad total de N permanece constante (~ 12 átomos de N/100C y ~ 11 N/100C, respectivamente). Esto sugiere cierta desorción de átomos de N del N-rGO al aumentar la temperatura de 700°C a 800°C durante la rampa de temperatura, y después de 30 minutos a 800°C, el contenido de N permanece estable. En cuanto a las especies nitrogenadas específicas, a 800°C se observó que Npyr disminuye de ~ 6 N/100C a ~ 5 N/100C y finalmente a ~ 5 N/100C, mientras que Nqt mostró un comportamiento relativamente estable, con valores de ~ 2 N/100C, ~ 1 N/100C, y ~ 2 N/100C para los tiempos de 30 minutos, 1 hora y 2 horas respectivamente (Tabla 19). Esto sugiere que Nqt tiene una estabilidad térmica mayor en comparación con otras especies nitrogenadas (Ruiz-Marizcal et al. (2025)). Para obtener más información sobre el proceso de dopaje con N a través de tratamientos térmicos, se llevó a cabo una colaboración con el Grupo de investigación del Dr. Noboru Takeuchi, Dr. José Israel Paez-Ornelas y Dr. Héctor Noé Fernández-Escamilla. En esta colaboración, se realizaron cálculos empleando el formalismo de energía (FE) con cálculos de primeros principios. Este método permitió identificar las configuraciones más estables, a pesar de las diferencias en el número total de átomos observadas en los resultados experimentales previamente presentados. Para entender los resultados de XPS en las Figuras 62 y 64, se tomó en cuenta que los precursores de GO consisten en láminas dispersas con bordes y dominios defectuosos dentro de las láminas. Por lo tanto, es importante considerar las contribuciones tanto de la región interior con vacancias como de los bordes de las láminas. Para esto, se optimizó una celda unitaria de grafeno, encontrando un parámetro de red $a_0 = 2.47$ Å. Luego se construyó un modelo de grafeno prístino (pr-Gr) con una supercelda de (5×5) que contiene 50 átomos de C. Un modelo de vacante simple (1V-Gr) se construyó eliminando un átomo de C, generando tres átomos de C reactivos

con enlaces sueltos.

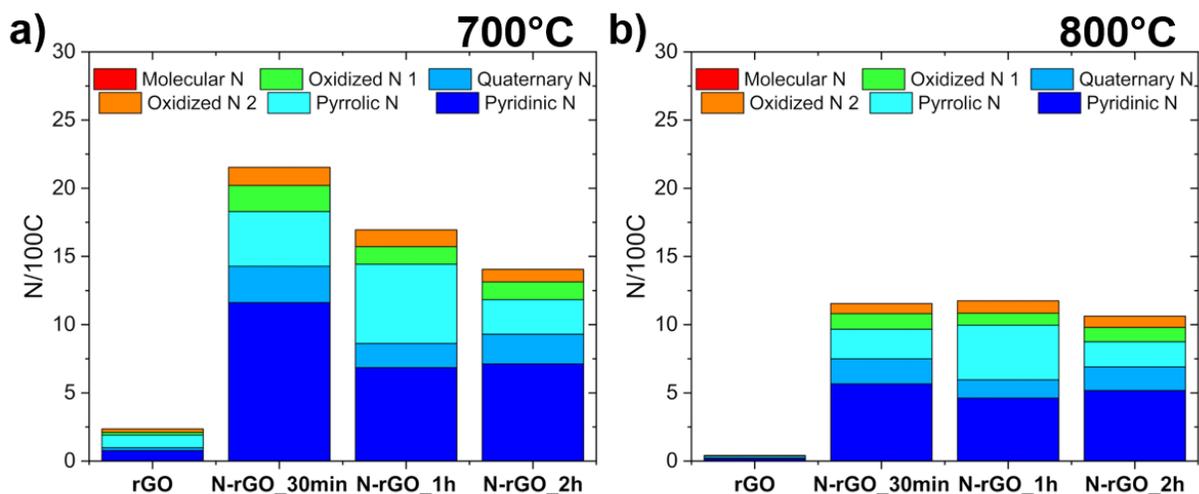


Figura 64. Análisis comparativo en forma de histograma de muestras dopadas con nitrógeno bajo diferentes tiempos de dopaje: 30 minutos, 1 hora y 2 horas. También se incluye la muestra de referencia tratada térmicamente durante 30 minutos sin presencia de nitrógeno, bajo las mismas condiciones experimentales. Los resultados se presentan para dos temperaturas de tratamiento: a) 700°C, con las muestras denominadas rGO, N-rGO_30min, N-rGO_1h y N-rGO_2h, y b) 800°C, con las mismas muestras denominadas rGO, N-rGO_30min, N-rGO_1h y N-rGO_2h.

Tabla 18. Contenido de especies nitrogenadas por cada 100 átomos de carbono en diferentes tiempos de tratamiento a 700°C.

Especie nitrogenada	rGO	30 minutos	1 hora	2 horas
N Piridínico	1	12	7	7
N Cuaternario	0	3	2	2
N Pirrólico	1	4	6	3
N Oxidado 1	0	2	1	1
N Oxidado 2	0	1	1	1
N Molecular	0	0	0	0
N Total	2	22	17	14

Tabla 19. Contenido de especies nitrogenadas por cada 100 átomos de carbono en diferentes tiempos de tratamiento a 800°C.

Especie nitrogenada	rGO	30 minutos	1 hora	2 horas
N Piridínico	0	6	5	5
N Cuaternario	0	2	1	2
N Pirrólico	0	2	4	2
N Oxidado 1	0	1	1	1
N Oxidado 2	0	1	1	1
N Molecular	0	0	0	0
N Total	0	12	12	11

Además, se construyeron dos modelos de cintas de carbono (armchair y zigzag) como sustratos para considerar las regiones de borde. Sin embargo, dado que el modelo armchair es el más estable, se centró la exploración solo en este modelo. En todos los modelos mencionados, los átomos de C con enlaces sueltos (bordes de cintas y vacancias) se saturaron con átomos de hidrógeno. El análisis FE se presenta en la Figura 65-a, con la energía de los sistemas en eV/átomo y, las tres columnas representan: primero, los modelos prístinos (grafeno, cintas armchair y zigzag); segundo, el grafeno dopado con N con una vacante simple; y finalmente, la cinta armchair dopada con N. La línea roja discontinua horizontal se establece como $FE = 0$, correspondiente a la energía de formación del grafeno prístino. Los modelos con valores más cercanos a 0 son los más estables, mientras que la estabilidad disminuye a medida que los valores se alejan de este valor. La energía de formación de los modelos prístinos—grafeno, armchair y zigzag—se muestra en la Figura 65-a (primera columna) en amarillo, marrón y rosa, respectivamente. A partir de los valores de FE, se observa que la cinta armchair es la más estable, con un valor de FE de 0.01 eV/átomo, seguida de la terminación zigzag con un valor de 0.04 eV/átomo. Dado que la diferencia en energía es solo de 0.03 eV/átomo, ambos sistemas son estables. Sin embargo, para considerar los efectos de borde, el estudio se ha centrado en el modelo armchair más estable. Para el sistema dopado con N (1V-Gr-N), se consideraron las configuraciones Nqt y tres Npyr (1N, 2N y 3N), mostradas en verde, rojo, naranja y púrpura, respectivamente. Los modelos estructurales de estas configuraciones se ilustran en la Figura 65-b, donde el cuadrado punteado rojo encierra estos modelos dentro de la lámina de grafeno. Los valores de FE del N con las diferentes configuraciones en el sistema 1V-Gr (1V-Gr-N) se muestran en la Figura 65-a (segunda columna). El modelo Nqt es el más estable, con un valor de FE de 0.02 eV/átomo, seguido por los modelos 1-Npyr y 2-Npyr, cada uno con una energía ligeramente más alta de 0.05 eV/átomo. Finalmente, el modelo 3-Npyr es el menos estable, con un valor de FE de 0.07 eV/átomo. Aunque se encontró que el Npirrólico no era estable en el 1V-Gr, puede ser estable en una vacancia más grande (Ruiz-Marizcal et al. (2025)). Finalmente, la última columna de la Figura 65-a muestra el dopaje de N en los bordes de la cinta armchair en las siguientes configuraciones: Nqt, tres configuraciones Npyr (1N, 2N y 3N), y un modelo Npirrólico. Note que los 2N y 3N Npyr corresponden a diferentes configuraciones estructurales que las de 1V-Gr (ver los cuadrados punteados verdes en la Figura 65-b). La configuración más estable corresponde al modelo 1-Npyr (en rojo) con un valor de FE de 0.01 eV/átomo, seguida por los Nqt y 3-Npyr con un valor de energía de 0.02 eV/átomo, el 2-Npyr con 0.03 eV/átomo, y finalmente la configuración Npirrólica (solo estable en este sistema) con el valor más alto de 0.05 eV/átomo. La Figura 65-b muestra los modelos atómicos de los bordes armchair de la lámina de grafeno, donde una línea punteada verde representa el recuadro.

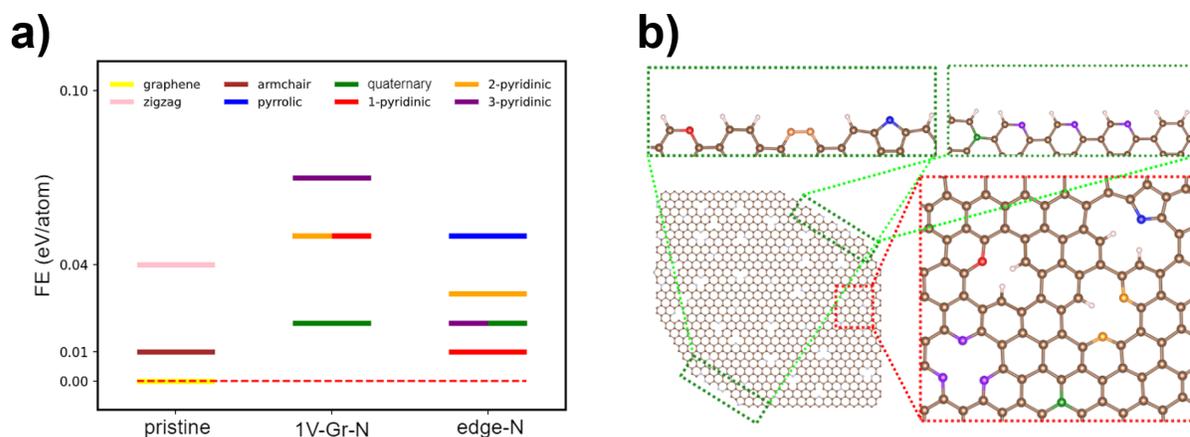


Figura 65. a) Formalismo FE aplicado a las terminaciones de los bordes y las especies que contienen nitrógeno en vacantes simples de grafeno y en el borde tipo silla, y b) Representación esquemática de láminas de grafeno con nitrógeno incorporado en los bordes y a lo largo de toda la hoja.

Además, de las Figuras 64 y 62, se puede observar que N_{pyr} es la especie de N más abundante, seguida por $N_{\text{pirrólico}}$, y finalmente N_{qt} . Esto se debe a que para obtener la configuración N_{qt} , primero se necesita crear una vacancia en el grafeno, lo que requiere una gran cantidad de energía. Por otro lado, las configuraciones $N_{\text{pirrólico}}$ y $2-N_{\text{pyr}}$ pueden obtenerse directamente en los bordes del armchair, sin necesidad de crear una vacancia. Sin embargo, de las distribuciones en la Figura 62-b, se observa que N_{pyr} y $N_{\text{pirrólico}}$ disminuyen a medida que aumenta la temperatura, mientras que N_{qt} se mantiene estable. Este comportamiento puede entenderse con el análisis FE. N_{qt} es el más estable en el sustrato 1V-Gr, mientras que en los bordes, N_{qt} y N_{pyr} tienen energías similares. Esto explica por qué la cantidad de N_{qt} apenas cambia con el tiempo. Aunque las especies N_{pyr} son muy estables en los bordes, no lo son tanto en el 1V-Gr, lo cual es consistente con un mayor número de sitios potenciales dentro de la lámina de grafeno en comparación con los sitios potenciales en los bordes. De manera similar, en los bordes, $N_{\text{pirrólico}}$ es el menos estable de todos, y en el 1V-Gr no es estable. Estos resultados explican la disminución de $N_{\text{pirrólico}}$ y N_{pyr} con el tiempo. En ambas Figuras 64-a y b, se observa un aumento de $N_{\text{pirrólico}}$ de 30 minutos a 1 hora, seguido de una disminución de 1 a 2 horas. En el mismo rango de tiempo, hay una disminución (aumento) en N_{pyr} . De la Figura 65-a, se puede ver que los 1 y 2 N_{pyr} en 1V-Gr tienen el mismo FE que el $N_{\text{pirrólico}}$ en los bordes. Esto también podría ocurrir en una vacancia más grande donde N_{pyr} y $N_{\text{pirrólico}}$ podrían coexistir, teniendo energías FE similares. En esta situación, la población de estas dos especies puede cambiar y evolucionar de una a otra. La Figura 62-b muestra el efecto del aumento de la temperatura de reacción del tratamiento térmico en el tipo de especies de N presentes en las muestras. Se puede observar que N_{pyr} y $N_{\text{pirrólico}}$ disminuyen a medida que aumenta

la temperatura, mientras que Nqt apenas cambia. Para entender este comportamiento, se calcularon las energías de desorción. Los valores correspondientes se presentan en la Tabla 20.

Tabla 20. Energías de desorción para las cintas armchair dopadas con nitrógeno.

Sistema	E_{des} [eV]
Nqt	4.26
Npirrólico	2.73
3-Npyr	2.71
2-Npyr	2.21
1-Npyr	1.90

Estos valores indican que, una vez que el átomo de N se incorpora en un sitio Nqt, permanecerá allí ya que esta configuración requiere 4.26 eV para desorverlo, explicando la estabilidad de las poblaciones de Nqt en la Figura 62-b. Las energías de desorción para las especies Npyr y Npirrólicas son significativamente menores, explicando la fuerte disminución de estas especies con el tiempo y a temperaturas más altas.

Por otro lado, una vez comprendido el mecanismo nitrogenado, es crucial destacar la importancia de la presencia de O en las muestras, no solo en el GO inicial, sino también durante el proceso de dopaje con N. Es esencial realizar un análisis detallado posterior al dopaje con N, así como examinar las diferentes especies de O presentes.

En la Figura 66-a, se muestra una deconvolución representativa de las especies de O, y en la Figura 66-b, se presenta un análisis de los resultados de XPS para las especies de O en un conjunto de muestras tratadas a diferentes temperaturas. Este análisis revela un alto porcentaje de O en la muestra inicial de GO, con aproximadamente ~ 70 átomos de O por cada 100 de C (O/100C). Sin embargo, en la muestra de rGO después de la reducción térmica sin la presencia de N (700°C durante 30 minutos), la cantidad de O disminuye drásticamente a ~ 10 O/100C (Tabla 21). Cuando se introduce N en el sistema y se realizan experimentos variando la temperatura a 700°C , 800°C , 900°C y 1000°C durante 30 minutos cada uno, las proporciones de O presentes son de ~ 9 , ~ 9 , ~ 9 y ~ 8 O/100C, respectivamente (Tabla 21). Estos resultados muestran que, aunque la cantidad total de O es relativamente estable, existe una ligera tendencia a disminuir conforme la temperatura aumenta. Esto puede estar estrechamente relacionado con la estabilidad térmica del conjunto de especies de O en el sistema. Al analizar las especies de manera individual, se observa una tendencia interesante.

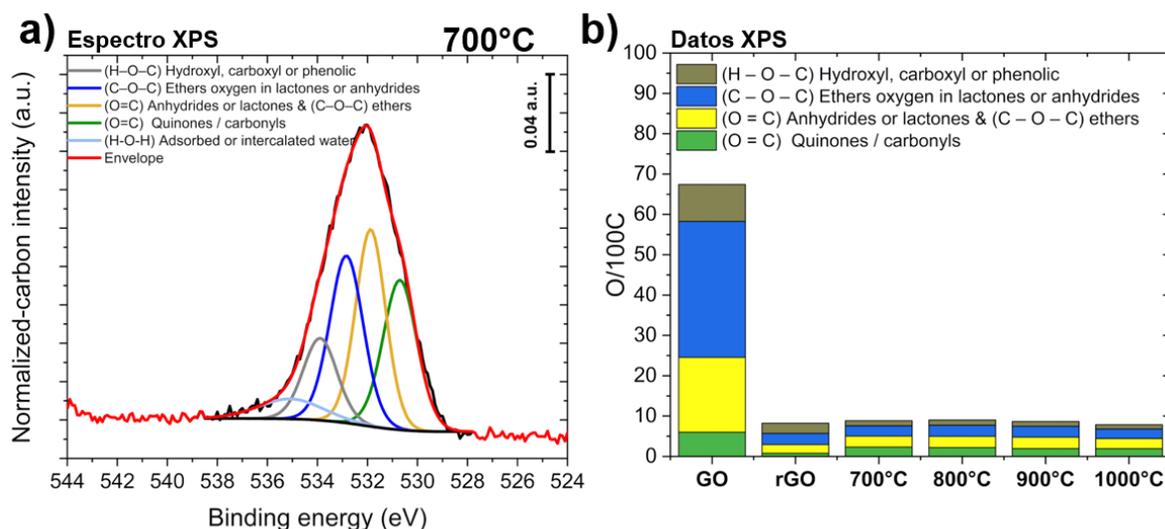


Figura 66. a) Espectro XPS representativo de la ventana de alta resolución del O de la muestra tratada con melamina a 700°C, mostrando los diferentes componentes de las especies de O presentes. b) histograma del contenido total de O en las diferentes muestras.

Tabla 21. Contenido de especies de oxígeno por cada 100 átomos de Carbono en las muestras a diferentes temperaturas de dopaje.

Especie de oxígeno	GO	rGO	700°C	800°C	900°C	1000°C
(H - O - C) Hidroxilos, carboxilos o fenólicos	6	1	2	2	2	2
(C - O - C) Oxígenos tipo éter en lactonas o anhídridos	19	2	3	3	3	3
(O = C) Anhídridos o lactonas y (C - O - C) éteres	34	3	3	3	3	2
(O = C) Quinonas / carbonilos	9	3	1	1	1	1
(H - O - H) Agua absorbida o intercalada	3	1	1	0	0	0
O Total	71	10	10	10	10	8

Un análisis detallado de las especies individuales proporciona información valiosa sobre cómo las diferentes configuraciones de oxígeno afectan la estabilidad térmica y otras propiedades del material en presencia de un agente dopante, como la melamina. La transformación de especies de oxígeno y nitrógeno en una atmósfera inerte de nitrógeno implica procesos complejos que impactan tanto la descomposición de la melamina como la reestructuración de las especies presentes en el GO, como se discutió previamente en las Figuras 41 y 42.

A bajas temperaturas, los grupos carboxilos (R-COOH) se descomponen, liberando dióxido de carbono (CO₂) en un rango de temperaturas de 120°C a 200°C (McMurry et al. (2008)):



Los grupos carbonilos, que se descomponen en el rango de 350°C a 450°C, liberan monóxido de carbono (CO) (McMurry et al. (2008)):



La descomposición de los grupos lactonas, quinonas y fenólicos, que ocurre a temperaturas de 450°C a 550°C, resulta en la formación de enlaces C-C y la liberación de CO y H₂ (McMurry et al. (2008)):



Los grupos éter y epóxidos, que se descomponen a temperaturas alrededor de 700°C, pueden formar grupos hidroxilo y eventualmente reducir la cantidad de oxígeno presente:



Como se describió anteriormente, las especies de oxígeno menos estables se desorben a medida que la temperatura aumenta. Es probable que algunos grupos hidroxilo se reconfiguren, lo que podría aumentar ligeramente la presencia de grupos éter. Sin embargo, este proceso mantiene la desorción de las diversas formas gaseosas de carbono y oxígeno, como se discutió en la sección anterior.

Analizando los datos XPS de los experimentos a 700°C y 800°C, y evaluando los tiempos de dopaje, se observó la siguiente tendencia extraída de la Figura 67: A una temperatura de 700°C (Figura 67-a), la muestra rGO presenta una cantidad total de oxígeno de ~ 9 O/100C. Al añadir nitrógeno al sistema, las proporciones totales de oxígeno se mantienen relativamente estables para las muestras tratadas durante 30 minutos, 1 hora y 2 horas, siendo ~ 9, ~ 8 y ~ 9 O/100C, respectivamente (Tabla 22). Por otra parte, cuando la temperatura se incrementa a 800°C (Figura 67-b), la muestra rGO presenta una cantidad total de oxígeno de aproximadamente ~ 4 O/100C. Con la adición de nitrógeno al sistema, las cantidades totales de oxígeno para los tiempos de 30 minutos, 1 hora y 2 horas son ~ 10, ~ 10 y ~ 10 O/100C, respectivamente (Tabla 23). Esto indica que, en comparación con el GO inicial, estas muestras han

perdido cerca de siete veces la cantidad de oxígeno original, como se observa en la Figura 66.

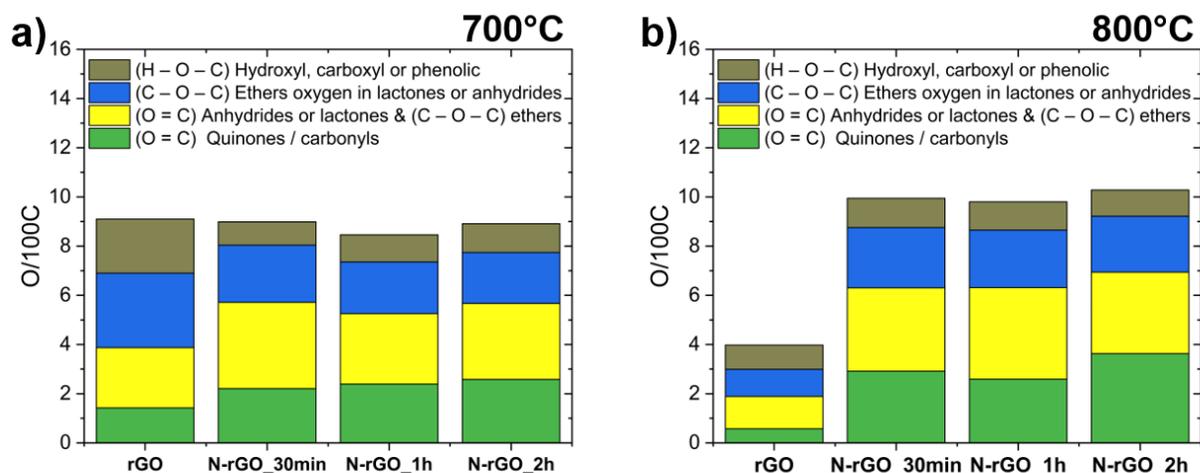


Figura 67. a) Histogramas del contenido total de O en las muestras de 700°C y b) 800°C, variando los tiempos durante el proceso de dopaje.

Tabla 22. Contenido de especies de oxígeno por cada 100 átomos de Carbono en muestras tratadas a 700°C durante diferentes tiempos.

Especies de oxígeno	rGO	30 minutos	1 hora	2 horas
(O = C) Quinones / carbonyls	1	2	2	3
(O = C) Anhydrides or lactones & (C - O - C) ethers	2	4	3	3
(C - O - C) Ethers oxygen in lactones or anhydrides	3	2	2	2
(H - O - C) Hydroxyl, carboxyl or phenolic	2	1	1	1
O Total	9	9	8	9

Tabla 23. Contenido de especies de oxígeno por cada 100 átomos de Carbono en muestras tratadas a 800°C durante diferentes tiempos.

Especies de oxígeno	rGO	30 minutos	1 hora	2 horas
(O = C) Quinones / carbonyls	1	3	3	4
(O = C) Anhydrides or lactones & (C - O - C) ethers	1	3	4	3
(C - O - C) Ethers oxygen in lactones or anhydrides	1	2	2	2
(H - O - C) Hydroxyl, carboxyl or phenolic	1	1	1	1
O Total	4	10	10	10

A primera vista, se puede observar un cambio en la distribución de las especies de oxígeno en las diferentes muestras de rGO. Mientras que el rGO a 700°C presenta una cantidad total de oxígeno similar tanto en ausencia como en presencia de nitrógeno, el rGO a 800°C muestra una tendencia diferente. En este caso, la cantidad de oxígeno es mayor cuando hay nitrógeno en el sistema, lo que sugiere que los diferentes

grupos de oxígeno en el N-rGO son más estables térmicamente que en el rGO.

La colaboración con el Grupo del Dr. Takeuchi proporcionó cálculos para las variaciones del O en las muestras, comparando los valores de energía de adsorción (E_{ads}) para estudiar la superficie del material con y sin N. Se emplearon modelos que consideran la superficie del material con y sin N, donde cada átomo de C fue analizado. Se consideraron varias configuraciones al explorar los estados de adsorción para las especies que contienen oxígeno.

La Figura 68-a muestra las configuraciones de energía mínima para la superficie prístina, es decir, sin N presente. En esta figura se observa que COOH y OH están ubicados en la parte superior de un átomo de C, mientras que un solo átomo de O está ubicado en un sitio de puente entre dos átomos de C. Las energías de adsorción asociadas con estas configuraciones son de -0.23, -0.99 y -0.39 eV para COOH, OH y O, respectivamente (Tabla 24). En contraste, como se muestra en la Figura 68-a (abajo), cuando la superficie tiene presencia de N, las configuraciones de energía de adsorción más bajas ocurren cuando las especies están unidas a un átomo de C contiguo a un átomo de N. Los valores de E_{ads} correspondientes son -1.18, -2.15 y -3.10 eV para COOH, OH y O, respectivamente (Tabla 24), siendo más favorables que aquellos sin N. Para el modelo de un nitrógeno en una vacancia (1V-Gr), se consideraron varias configuraciones que asignan los átomos de C adyacentes a la vacancia y al átomo de N. Las configuraciones de menor energía se representan en la Figura 68-b, donde el átomo de N se encuentra en la vacancia y la especie que contiene O está unida a otro átomo de C de la vacancia. Los E_{ads} de estos modelos son -3.60, -4.48 y -6.35 eV para COOH, OH y O, respectivamente (tal como se observa en la Tabla 24).

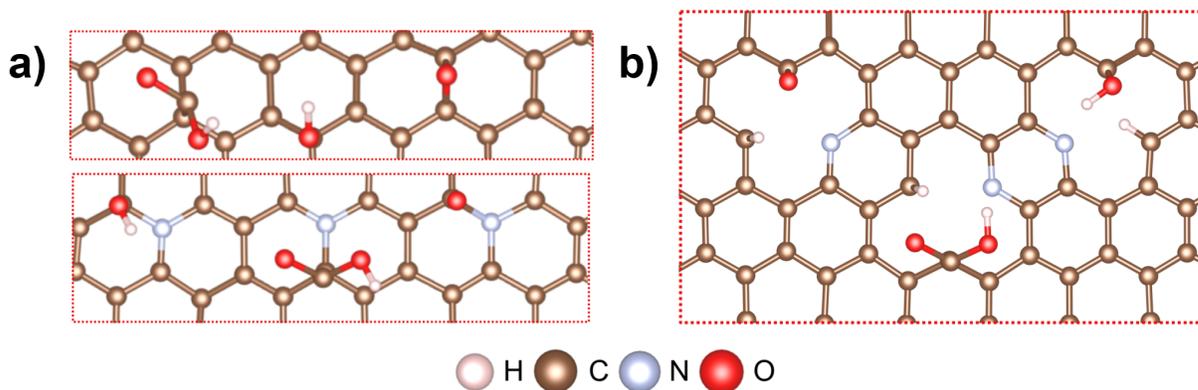


Figura 68. a) Modelos de configuración de energía mínima de las especies que contienen O en la hoja de pr-Gr con (parte superior) y sin N (parte inferior), y b) Modelos de configuración de energía mínima de las especies que contienen O en la hoja de 1V-Gr dopada con N (1V-Gr-N).

Tabla 24. Energías de adsorción (eV) para las especies que contienen O adsorbidas en grafeno prístino, grafeno dopado con N y 1V-Gr dopado con N (1V-Gr-N).

Sistema	Molécula	E_{ads} [eV]
Pristino	COOH	-0.23
	OH	-0.99
	O	-2.39
Pristino-N	COOH	-1.18
	OH	-2.15
	O	-3.10
1V-Gr-N	COOH	-3.60
	OH	-4.48
	O	-6.35

A partir de estos valores de E_{ads} , se concluye que la incorporación de N en la superficie prístina del grafeno aumenta la estabilidad (haciendo que sea más difícil de desorber) de las especies de O presentes en la lámina de grafeno en aproximadamente 1 eV. En el sistema con una vacante, las energías de adsorción aumentan (se vuelven más negativas) aún más. Esto es consistente con la tendencia experimental observada en la Figura 67-b, incluida la distribución de especies de O, que a su vez es consistente con la misma estabilidad térmica que presentan las especies nitrogenadas a una temperatura de 800°C. Por lo tanto, la especie COOH es la menos estable y más fácil de desorber, seguida por el grupo OH, siendo el átomo de O único el más estable y más difícil de desorber.

La representación esquemática de la Figura 69 muestra que a temperaturas de 700°C se alcanza un porcentaje elevado de dopaje, destacando principalmente los sitios piridínicos y pirrólicos. Sin embargo, al superar los 700°C, ocurre un proceso de desorción del nitrógeno total incorporado durante el proceso inicial, tanto en el primer tratamiento térmico como en los tratamientos térmicos posteriores.

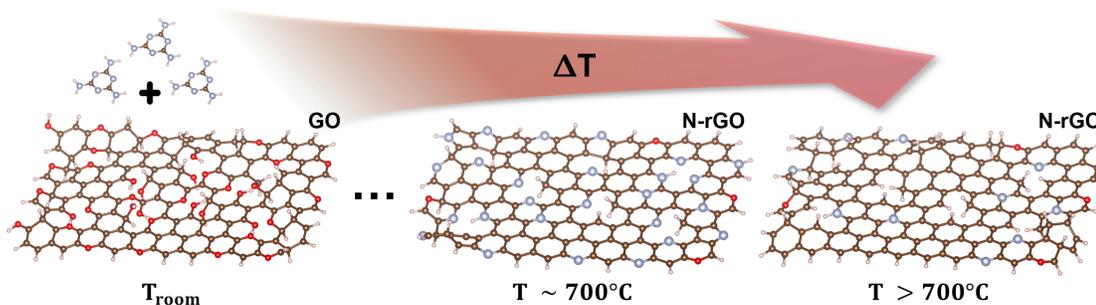


Figura 69. Ilustración esquemática del proceso de dopaje y posterior desorción del nitrógeno presente.

3.5. Optimización del dopaje con nitrógeno en N-rGO mediante tratamientos térmicos posteriores

Con base en las características clave del proceso de dopaje con nitrógeno para obtener N-rGO a partir de GO, se evaluaron post-tratamientos térmicos para buscar modificar y optimizar la proporción de especies de N en el N-rGO. Estudios previos han demostrado que los tratamientos térmicos a altas temperaturas pueden alterar las especies nitrogenadas en sistemas con nitrógeno incorporado en la red sp^2 , incluso en ausencia de agentes externos (Ruiz-Marizcal et al. (2020); Fernandez-Escamilla et al. (2021); Sharifi et al. (2012)). Como se discutió previamente, algunas especies nitrogenadas requieren mayor energía de desorción que otras, lo que sugiere que algunas especies podrían ser más estables térmicamente que otras.

La Figura 70 muestra las estructuras y las E_{des} de diferentes especies de nitrógeno, basadas en lo demostrado previamente por el Grupo de investigación del Dr. Takeuchi. El nitrógeno cuaternario presenta la mayor estabilidad con un E_{des} de 4.26 eV, debido a los tres enlaces que forman los carbonos en la red sp^2 . Le sigue el nitrógeno pirrólico, con un E_{des} de 2.73 eV. En cuanto al nitrógeno piridínico, estudios previos (Fernandez-Escamilla et al. (2021)) han identificado que puede subdividirse en tres especies, cada una con una E_{des} diferente según la cantidad de átomos de nitrógeno presentes en la vacancia. Para una vacancia con 3 átomos de N, el E_{des} es de 2.71 eV; para 2 átomos de N, el E_{des} es de 2.21 eV; y para 1 átomo de N, el E_{des} es de 1.90 eV. Considerando las diferencias en las energías de E_{des} , que podrían traducirse en la estabilidad térmica de las especies nitrogenadas, se seleccionó la muestra de N-rGO tratada a 700°C durante 30 minutos debido a su alto contenido de nitrógeno en la red. Posteriormente, esta muestra se sometió a un post-tratamiento térmico a 900°C durante 2 horas. Como se muestra en la Figura 71-a, la cantidad inicial de nitrógeno es aproximadamente ~ 22 N/100C para la muestra N-rGO-700°C-30min. Después del tratamiento térmico, la cantidad total de nitrógeno disminuye a ~ 9 N/100C. Las cantidades de nitrógeno por 100C en las especies nitrogenadas de interés para la muestra N-rGO-700°C-30min son ~ 9 , ~ 3 y ~ 6 para las especies piridínica, cuaternaria y pirrólica, respectivamente. En la muestra tratada a 900°C durante 2 horas, las proporciones obtenidas son ~ 2 , ~ 2 y ~ 3 N/100C para las especies piridínica, cuaternaria y pirrólica, respectivamente (Tabla 25).

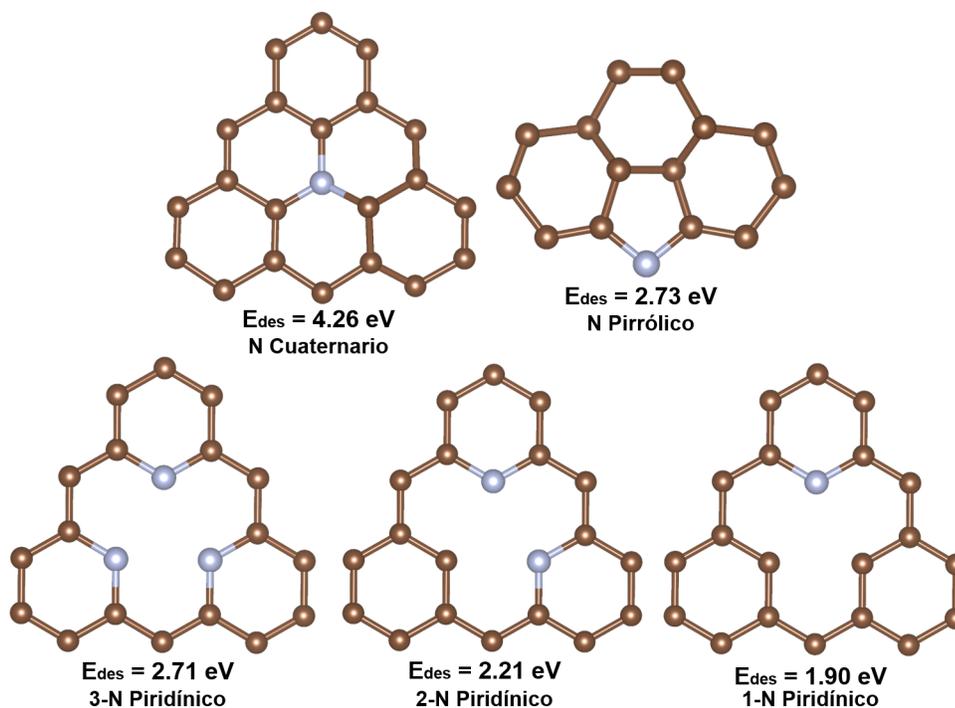


Figura 70. Especies nitrogenadas en el grafeno dopado con nitrógeno y sus respectivas energías de desorción, incluyendo las especies cuaternaria, pirrónica y piridínica. Las energías de desorción varían según la cantidad de átomos de nitrógeno presentes en los sitios de vacancia, conforme a datos teóricos.

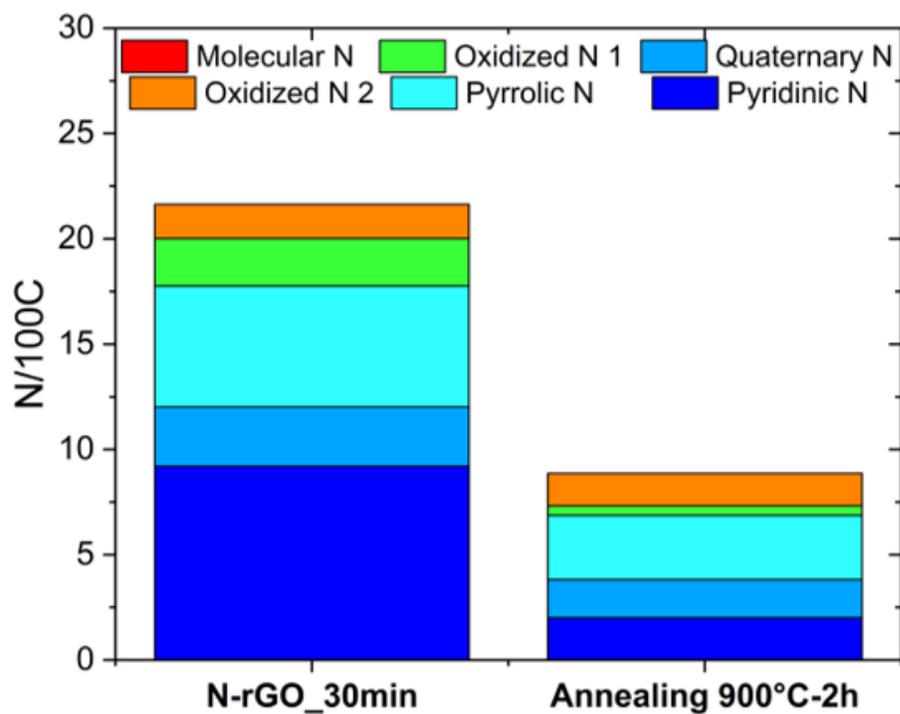


Figura 71. Histogramas del análisis XPS de las muestras antes (N-rGO_30min) y después del tratamiento térmico (annealing 900°C-2h), mostrando la ventana de alta resolución para el nitrógeno.

Tabla 25. Contenido de especies nitrogenadas por cada 100 átomos de Carbono después de un post-tratamiento térmico a 800°C.

Especie nitrogenada	700°C-30min	700°C-30min+900°C-2h
N Piridínico	9	2
N Cuaternario	3	2
N Pirrólico	6	3
N Oxidado 1	2	0
N Oxidado 2	2	2
N Molecular	0	0
N Total	22	9

Comparando directamente ambas muestras, los datos experimentales sugieren que la especie nitrogenada que experimentó la mayor pérdida es la piridínica. Esto es consistente con la observación de una abrupta disminución en el nitrógeno piridínico, lo que indica que la especie con mayor contenido inicial era la 1-N. La especie que probablemente prevalece es la 3-N, ya que requiere una mayor energía de desorción en comparación con las especies 1-N y 2-N.

Por otro lado, la cantidad de nitrógeno pirrólico parece haber sido menos afectada, mostrando una disminución de ~ 6 N/100C a ~ 3 N/100C. Sin embargo, los resultados obtenidos mediante métodos computacionales sugieren que algunas especies piridínicas podrían haberse transformado en especies pirrólicas, dado que estas tienen una energía de formación ($E_{formación}$) similar, como se discute en el apartado 3.4.

La especie cuaternaria sufrió la menor pérdida, con una disminución de ~ 3 N/100C a ~ 2 N/100C (Tabla 25), lo cual es consistente con su E_{des} . Dado que esta energía es de 4.26 eV, se requiere una mayor energía para liberar el nitrógeno de la red sp^2 en esta conformación.

3.6. Evaluación electroquímica para la ORR

Una vez que se entienden las características principales del proceso de dopaje con N para obtener N-rGO a partir de GO, se definió un experimento final para ilustrar las ventajas de modificar y optimizar la proporción de especies de N en el N-rGO obtenido. Se midieron las diferencias en la actividad de ORR en tres muestras diferentes de N-rGO como ejemplo. El conjunto de muestras elegidas fue: i) N-rGO enriquecido en Npyr y Npirrólico N (4:1 Npyr:Nqt y $\sim 2:1$ Npirrólico:Nqt) del proceso directo de dopaje con N a 700°C durante 30 min (N-rGO-700°C-30min), ii) N-rGO con una proporción menor de

Npyr y Npirrólico ($\sim 2:1$ Npyr:Nqt y $\sim 1:1$ Npirrólico:Nqt) del proceso directo de dopaje con N a 900°C durante 30 min (N-rGO- 900°C -30min), y iii) N-rGO con una proporción de especies de N similar a (ii) pero obtenido de un post-tratamiento térmico posterior de N-rGO- 700°C -30min a 900°C durante dos horas (N-rGO- 700°C -30min+ 900°C -2h). La proporción de especies de N en las tres muestras se puede encontrar en la Figura 72.

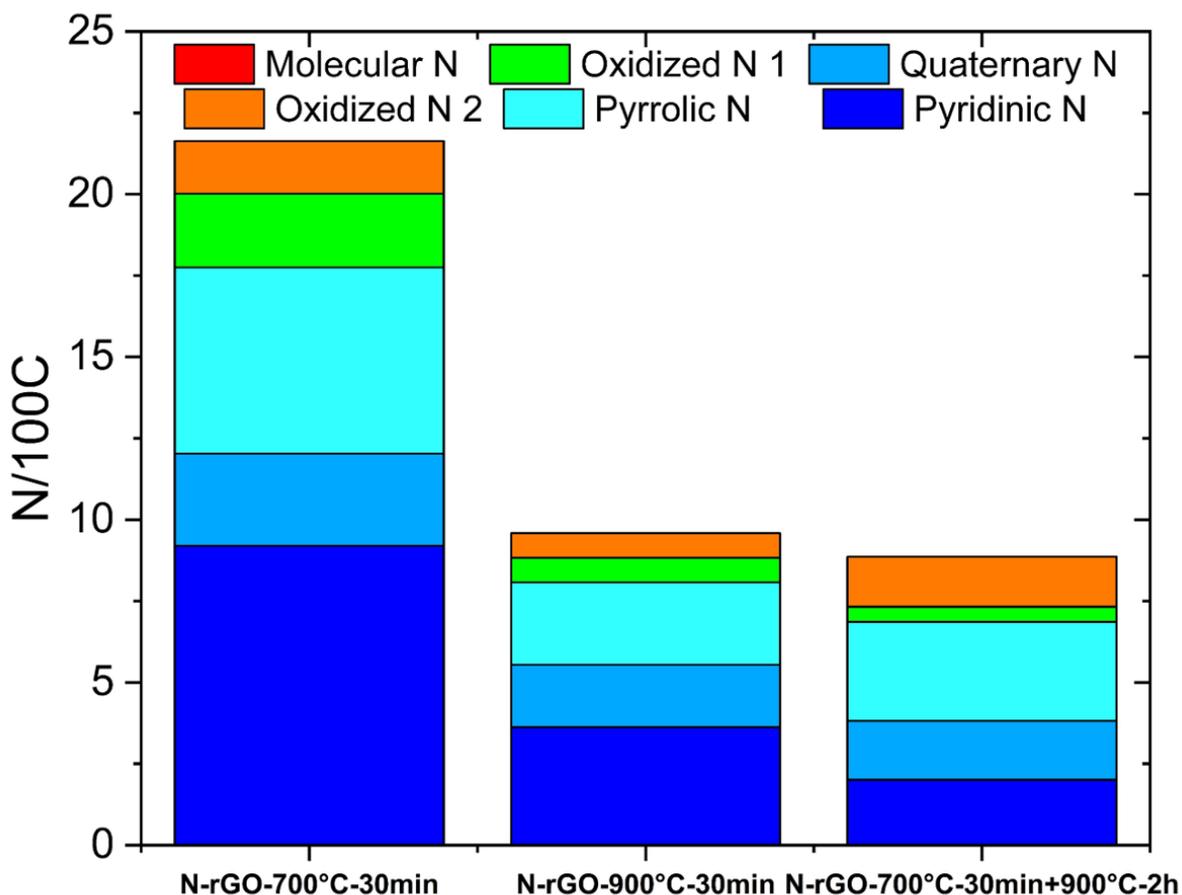


Figura 72. Histogramas del análisis XPS de la muestra tratada térmicamente a 700°C durante 30 minutos (N-rGO- 700°C -30min), la muestra tratada a 900°C durante 30 minutos (N-rGO- 900°C -30min), y de la muestra sometida al proceso de dopaje de 700°C durante 30 minutos, seguido de un tratamiento adicional a 900°C durante 2 horas (N-rGO- 700°C -30min+ 900°C -2h).

Las tres muestras se evaluaron utilizando voltametría cíclica (CV) a una velocidad de barrido de 50 mV/s en un medio alcalino de 0.1 M KOH para medir la actividad de ORR. La Figura 73-a presenta las CV para las tres muestras diferentes, con los potenciales de inicio para la actividad de ORR marcados por líneas verticales discontinuas (en la Figura 75 de anexos se muestran los CVs en atmósfera de O_2 e inerte (Ar) para su comparación). El potencial de inicio se mejora en ambos casos, N-rGO- 900°C -30min y N-rGO-

700°C-30min+900°C-2h, en comparación con la muestra N-rGO-700°C, mostrando un desplazamiento hacia potenciales más altos de 40 mV y 70 mV, respectivamente. Se realizó voltametría de barrido lineal (LSV) con un electrodo de disco rotatorio (RDE) para las tres muestras, confirmando una tendencia similar en la mejora del inicio de reacción de la ORR, como se ve en la Figura 73-b (la misma tendencia puede confirmarse en la Figura 76 de anexos, donde se presenta el análisis de LSV en estado estacionario (0 rpm); además, la sustracción de la corriente de densidad capacitiva permite una visualización más clara de la condición de corriente límite para el caso de 3600 rpm.). Se realizó LSV con un RDE para las tres muestras, mostrando una mejora en el potencial de inicio para las muestras N-rGO-900°C-30min y N-rGO-700°C-30min + 900°C-2h con respecto a la muestra N-rGO-700°C. Los análisis de LSV a varias RPM (100, 400, 900, 1600, 2500 y 3600) de la Figura 77 en anexos, permitieron estimar el número de electrones transferidos utilizando el modelo de Koutecky-Levich. Estos valores fueron 3.32, 2.07 y 2.47 para N-rGO-700°C-30min, N-rGO-900°C-30min y N-rGO-700°C-30min+900°C-2h, respectivamente (barras naranjas en la Figura 73-c). Se puede ver que la muestra N-rGO-700°C-30min, con una mayor proporción de Npyr (~ 9 átomos de Npyr por 100 átomos de C), da el valor más cercano a la vía de 4 electrones de ORR (3.32 electrones transferidos). En contraste, las muestras N-rGO-900°C-30min y N-rGO-700°C-30min+900°C-2h, con menores proporciones de Npyr (~ 4 y ~ 2 átomos de Npyr por 100 átomos de C), muestran valores más cercanos a la vía de 2 electrones de ORR (2.07 y 2.47 electrones transferidos, respectivamente). Esto revela el papel clave de Nqt en la selectividad de la ORR hacia la vía de 2 electrones y confirma la importancia de Npyr para la vía de 4 electrones de ORR.

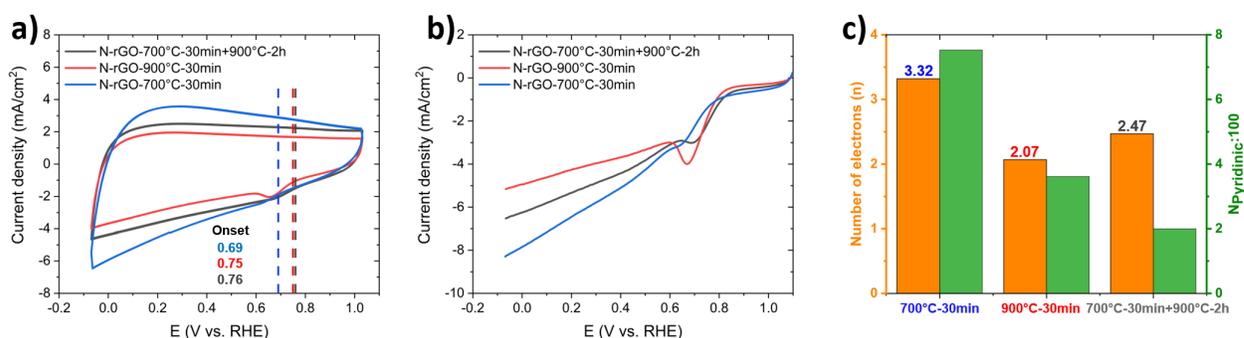


Figura 73. a) Voltamperometría cíclica de las muestras N-rGO-700°C-30min, N-rGO-900°C-30min y N-rGO-700°C-30min+900°C-2h, con potenciales de inicio de la ORR de 0.69 V, 0.75 V y 0.76 V, respectivamente. b) Voltamperometría lineal de las muestras a 1600 rpm. c) Histograma que muestra el número de electrones transferidos (barras naranjas) para las muestras: N-rGO-700°C-30min, N-rGO-900°C-30min, y N-rGO-700°C-30min+900°C-2h, con valores de 3.32, 2.07 y 2.47, respectivamente. El gráfico de línea verde indica una disminución en el contenido del Npyr a medida que aumenta la temperatura de dopaje, lo cual está estrechamente relacionado con el número de electrones transferidos.

Estos resultados son consistentes con informes anteriores sobre nanotubos de carbono dopados con N (Contreras et al. (2019)) y los mecanismos de ORR en nanoestructuras de carbono gráfitico (Fernandez-

Escamilla et al. (2021)), destacando la influencia de las diferentes especies de N en la selectividad de las vías de ORR. Más importante aún, subrayan la importancia de entender el proceso de dopaje con N para modificar y optimizar las proporciones de especies de N en N-rGOs para aplicaciones electroquímicas.

Capítulo 4. Conclusiones

Se logró sintetizar óxido de grafeno y comprender la distribución de las especies de oxígeno presentes en su superficie, utilizando diversas técnicas de caracterización (principalmente TGA y XPS) que permitieron entender la correlación entre ellas. Asimismo, se logró modular las especies de oxígeno en el óxido de grafeno mediante tratamientos suaves, donde factores clave como la temperatura, el pH, el medio de dispersión y la técnica de dispersión utilizada desempeñaron un papel crucial. Esta optimización de las especies de oxígeno, junto con el entendimiento de los cambios internos del material mediante mecanismos de reacción, es fundamental no solo para el uso eficiente del Óxido de grafeno, sino también para identificar y aprovechar estratégicamente las especies de oxígeno en futuras investigaciones.

La interacción entre el GO y la melamina también fue un aspecto central de este trabajo, revelando que los grupos funcionales juegan un papel clave en dicha interacción en diferentes procesos del dopaje, como la mezcla entre ellas evidenciando que tanto el medio de dispersión como la temperatura para evaporar el agua y obtener la mezcla, juegan un rol importante. Esto proporciona un punto de partida fundamental para optimizar la interacción entre los precursores nitrogenados y el GO. Aunque se requiere más investigación para comprender completamente los mecanismos específicos de dopaje, este estudio establece las bases para enfoques innovadores que mejoren las propiedades del material.

Además, se logró sintetizar con éxito grafeno dopado con nitrógeno utilizando GO como precursor, obteniendo un material de alta calidad y en volúmenes considerables. Se observó además, que un post-tratamiento térmico a 900°C durante 30 minutos optimizó las especies nitrogenadas en la muestra previamente dopada a 700°C. Más aún, el estudio sistemático y detallado del proceso de dopaje permitió elucidar dos etapas principales: una primera etapa de incorporación del nitrógeno hasta los 700°C, así como una segunda etapa de desorción de las especies nitrogenadas menos estables térmicamente. Esto resulta ser una herramienta de gran valor para buscar modular la proporción de las distintas especies de nitrógeno presentes en el N-rGO.

A temperaturas superiores, el nitrógeno ya incorporado comienza a desorberse, variando entre especies según su estabilidad térmica: el nitrógeno piridínico (Npyr) se desorbe primero, seguido por el nitrógeno pirrólico (Npirrólico), mientras que el nitrógeno cuaternario (Nqt) se mantiene más estable. A medida que aumentan los tiempos de dopaje a 700°C, se incrementa la desorción de Npyr. A 800°C, la mayor parte del nitrógeno se pierde en los primeros 30 minutos, y después, la cantidad de nitrógeno se mantiene constante. Como punto clave, las evaluaciones electroquímicas revelaron que incluso con un tratamiento térmico inicial a 900°C por 30 minutos, se observó una modulación en las especies nitrogenadas, con

una proporción similar a la obtenida tras el postratamiento térmico. Esto sugiere que se podría evitar un paso adicional de tratamiento térmico. El entendimiento del mecanismo de dopaje mejora la eficiencia en la modulación de las especies nitrogenadas, permitiendo dirigirlas hacia reacciones electroquímicas de alto impacto, como lo es la ORR. Esto representa un avance significativo para una amplia gama de futuras aplicaciones electroquímicas.

Literatura citada

- Agarwal, V. & Zetterlund, P. B. (2021). *Strategies for reduction of graphene oxide—A comprehensive review*. *Chemical Engineering Journal*, 405, 127018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127018>.
- Allain, A., Han, Z., & Bouchiat, V. (2012). *Electrical control of the superconducting-to-insulating transition in graphene–metal hybrids*. *Nature Materials*, 11(7), 590–594. <https://doi.org/10.1038/nmat3310>.
- Alwan, S. H., Omran, A. A., Naser, D. K., & Ramadan, M. F. (2024). *A Mini-Review on Graphene: Exploration of Synthesis Methods and Multifaceted Properties*. *Engineering Proceedings*, 59(1), 226. <https://doi.org/10.3390/engproc2023059026>.
- Arrigo, R., Havecker, M., Wrabetz, S., Blume, R., Lerch, M., McGregor, J., Parrott, E. P., Zeitler, J. A., Gladden, L. F., Knop-Gericke, A., et al. (2010). *Tuning the acid/base properties of nanocarbons by functionalization via amination*. *Journal of the American Chemical Society*, 132(28), 9616–9630. <https://doi.org/10.1021/ja101283d>.
- Baghdadi, Y. N., Sinno, J., Bouhadir, K., Harb, M., Mustapha, S., Patra, D., & Tehrani-Bagha, A. R. (2021). *The mechanical and thermal properties of graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based epoxy composites*. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(45), 51324. <https://doi.org/10.1002/app.51324>.
- Balabanovich, A. (2004). *The effect of melamine on the combustion and thermal decomposition behaviour of poly (butylene terephthalate)*. *Polymer Degradation and Stability*, 84(3), 451–458. <https://doi.org/10.1016/j.polydegradstab.2004.01.014>.
- Berry, V. (2013). *Impermeability of graphene and its applications*. *Carbon*, 62, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.05.052>.
- Bhuyan, M. S. A., Uddin, M. N., Islam, M. M., Bipasha, F. A., & Hossain, S. S. (2016). *Synthesis of graphene*. *International Nano Letters*, 6, 65–83. <https://doi.org/10.1007/s40089-015-0176-1>.
- Biddinger, E. J. & Ozkan, U. S. (2010). *Role of graphitic edge plane exposure in carbon nanostructures for oxygen reduction reaction*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(36), 15306–15314. <https://doi.org/10.1021/jp1040662>.
- Brodie, B. C. (1859). *XIII. On the atomic weight of graphite*. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, (149), 249–259. <https://doi.org/10.1098/rstl.1859.0013>.
- Buan, M. E., Muthuswamy, N., Walmsley, J. C., Chen, D., & Rønning, M. (2016). *Nitrogen-doped carbon nanofibers on expanded graphite as oxygen reduction electrocatalysts*. *Carbon*, 101, 191–202. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.01.080>.
- Bulusheva, L., Okotrub, A., Kinloch, I., Asanov, I., Kurennya, A., Kudashov, A., Chen, X., & Song, H. (2008). *Effect of nitrogen doping on Raman spectra of multi-walled carbon nanotubes*. *physica status solidi (b)*, 245(10), 1971–1974. <https://doi.org/10.1002/pssb.200879646>.
- Byun, I.-S., Kim, W., Boukhvalov, D. W., Hwang, I., Son, J. W., Oh, G., Choi, J. S., Yoon, D., Cheong, H., Baik, J., et al. (2014). *Electrical control of nanoscale functionalization in graphene by the scanning probe technique*. *NPG Asia Materials*, 6(5), e102–e102. <https://doi.org/10.1038/am.2014.30>.
- Chang, K., Hai, X., & Ye, J. (2016). *Transition metal disulfides as noble-metal-alternative co-catalysts for solar hydrogen production*. *Advanced Energy Materials*, 6(10), 1502555. <https://doi.org/10.1002/aenm.201502555>.

- Chang, R. & Overby, J. (1986). *General chemistry*. Random House New York.
- Chen, B., Ni, B.-J., Liu, W.-T., Ye, Q.-Y., Liu, S.-Y., Zhang, H.-X., & Yoon, K.-B. (2018). *Mechanical properties of epoxy nanocomposites filled with melamine functionalized molybdenum disulfide*. *RSC Advances*, 8(36), 20450–20455. <https://doi.org/10.1039/C8RA03192A>.
- Chizari, K., Janowska, I., Houllé, M., Florea, I., Ersen, O., Romero, T., Bernhardt, P., Ledoux, M. J., & Pham-Huu, C. (2010). *Tuning of nitrogen-doped carbon nanotubes as catalyst support for liquid-phase reaction*. *Applied Catalysis A: General*, 380(1-2), 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.03.033>.
- Contreras, E., Dominguez, D., Tiznado, H., Guerrero-Sanchez, J., Takeuchi, N., Alonso-Nunez, G., Contreras, O. E., Oropeza-Guzmán, M. T., & Romo-Herrera, J. M. (2019). *N-Doped carbon nanotubes enriched with graphitic nitrogen in a buckypaper configuration as efficient 3D electrodes for oxygen reduction to H₂O₂*. *Nanoscale*, 11(6), 2829–2839. <https://doi.org/10.1039/C8NR09192A>.
- Cusati, T., Fiori, G., Gahoi, A., Passi, V., Lemme, M. C., Fortunelli, A., & Iannaccone, G. (2017). *Electrical properties of graphene-metal contacts*. *Scientific Reports*, 7(1), 5109. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-05332-0>.
- Czerw, R., Terrones, M., Charlier, J.-C., Blase, X., Foley, B., Kamalakaran, R., Grobert, N., Terrones, H., Tekleab, D., Ajayan, M., P., Blau, W., Rühle, M., & Carroll, D. L. (2001). *Identification of electron donor states in N-doped carbon nanotubes*. *Nano Letters*, 1(9), 457–460. <https://doi.org/10.1021/nl1015601o>.
- Dai, L., Xue, Y., Qu, L., Choi, H.-J., & Baek, J.-B. (2015). *Metal-free catalysts for oxygen reduction reaction*. *Chemical Reviews*, 115(11), 4823–4892. <https://doi.org/10.1021/cr5003563>.
- De Silva, K. K. H., Huang, H.-H., Joshi, R., & Yoshimura, M. (2020). *Restoration of the graphitic structure by defect repair during the thermal reduction of graphene oxide*. *Carbon*, 166, 74–90. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.05.002>.
- Díez, N., Śliwak, A., Gryglewicz, S., Grzyb, B., & Gryglewicz, G. (2015). *Enhanced reduction of graphene oxide by high-pressure hydrothermal treatment*. *RSC Advances*, 5(100), 81831–81837. <https://doi.org/10.1039/C5RA15372A>.
- Dikin, D. A., Stankovich, S., Zimney, E. J., Piner, R. D., Dommett, G. H., Evmenenko, G., Nguyen, S. T., & Ruoff, R. S. (2007). *Preparation and characterization of graphene oxide paper*. *Nature*, 448(7152), 457–460. <https://doi.org/10.1038/nature06016>.
- Dimiev, A. M. & Eigler, S. (2016). *Graphene oxide: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- Drašar, P. (2011). *John E. McMurry: Organic Chemistry*. *Chemické listy*, 105(9), 713–713.
- Du, D., Li, P., & Ouyang, J. (2015). *Nitrogen-doped reduced graphene oxide prepared by simultaneous thermal reduction and nitrogen doping of graphene oxide in air and its application as an electrocatalyst*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(48), 26952–26958. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b08684>.
- Dunn, B., Kamath, H., & Tarascon, J.-M. (2011). *Electrical energy storage for the grid: a battery of choices*. *Science*, 334(6058), 928–935. <https://doi.org/10.1126/science.1212741>.
- Eivazzadeh-Keihan, R., Taheri-Ledari, R., Khosropour, N., Dalvand, S., Maleki, A., Mousavi-Khoshdel, S. M., & Sohrabi, H. (2020). *Fe₃O₄/GO@ melamine-ZnO nanocomposite: A promising versatile tool for organic catalysis and electrical capacitance*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 587, 124335. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124335>.

- El-Kady, M. F., Shao, Y., & Kaner, R. B. (2016). *Graphene for batteries, supercapacitors and beyond*. *Nature Reviews Materials*, 1(7), 1–14. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.18>.
- Erickson, K., Erni, R., Lee, Z., Alem, N., Gannett, W., & Zettl, A. (2010). *Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide*. *Advanced Materials*, 22(40), 4467–4472. <https://doi.org/10.1002/adma.201000732>.
- Fan, M., Feng, Z.-Q., Zhu, C., Chen, X., Chen, C., Yang, J., & Sun, D. (2016). *Recent progress in 2D or 3D N-doped graphene synthesis and the characterizations, properties, and modulations of N species*. *Journal of Materials Science*, 51, 10323–10349. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0171-0>.
- Fan, X., Yu, C., Yang, J., Ling, Z., & Qiu, J. (2014). *Hydrothermal synthesis and activation of graphene-incorporated nitrogen-rich carbon composite for high-performance supercapacitors*. *Carbon*, 70, 130–141. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.12.068>.
- Farivar, F., Yap, P. L., Hassan, K., Tung, T. T., Tran, D. N., Pollard, A. J., & Losic, D. (2021). *Unlocking thermogravimetric analysis (TGA) in the fight against “Fake graphene” materials*. *Carbon*, 179, 505–513. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.04.086>.
- Fernandez-Escamilla, H. N., Guerrero-Sanchez, J., Contreras, E., Ruiz-Marizcal, J. M., Alonso-Nunez, G., Contreras, O. E., Felix-Navarro, R. M., Romo-Herrera, J. M., & Takeuchi, N. (2021). *Understanding the selectivity of the oxygen reduction reaction at the atomistic level on nitrogen-doped graphitic carbon materials*. *Advanced Energy Materials*, 11(3), 2002459. <https://doi.org/10.1002/aenm.202002459>.
- Ferrer, M., Alkorta, I., Elguero, J., & Oliva-Enrich, J. M. (2024). *Capture of CO₂ by Melamine Derivatives: A DFT Study Combining the Relative Energy Gradient Method with an Interaction Energy Partitioning Scheme*. *The Journal of Physical Chemistry A*, 128(7), 1288–1296. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.3c07345>.
- Ganguly, A., Sharma, S., Papakonstantinou, P., & Hamilton, J. (2011). *Probing the thermal deoxygenation of graphene oxide using high-resolution in situ X-ray-based spectroscopies*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(34), 17009–17019. <https://doi.org/10.1021/jp203741y>.
- Geng, D., Yang, S., Zhang, Y., Yang, J., Liu, J., Li, R., Sham, T.-K., Sun, X., Ye, S., & Knights, S. (2011). *Nitrogen doping effects on the structure of graphene*. *Applied Surface Science*, 257(21), 9193–9198. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.05.074>.
- Gong, K., Du, F., Xia, Z., Durstock, M., & Dai, L. (2009). *Nitrogen-doped carbon nanotube arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction*. *Science*, 323(5915), 760–764. <https://doi.org/10.1126/science.1168049>.
- Greenwade, G. D. (1993). *The Comprehensive Tex Archive Network (CTAN)*. *TUGBoat*, 14(3), 342–351. <https://doi.org/10.47397/tb/14-3/tb37greenwade-ctan>.
- Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., & Krieg, H. (2010). *A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu*. *The Journal of Chemical Physics*, 132(15), 154104. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
- Guo, D., Shibuya, R., Akiba, C., Saji, S., Kondo, T., & Nakamura, J. (2016). *Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts*. *Science*, 351(6271), 361–365. <https://doi.org/10.1126/science.aad0832>.
- Hirsch, A. (2010). *The era of carbon allotropes*. *Nature Materials*, 9(11), 868–871. <https://doi.org/10.1038/nmat2885>.

- Hohenberg, P. & Kohn, W. (1964). *Inhomogeneous Electron Gas*. *Phys. Rev.*, *136*, B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- Hou, S., Cai, X., Wu, H., Yu, X., Peng, M., Yan, K., & Zou, D. (2013). *Nitrogen-doped graphene for dye-sensitized solar cells and the role of nitrogen states in triiodide reduction*. *Energy & Environmental Science*, *6*(11), 3356–3362. <https://doi.org/10.1039/C3EE42589A>.
- Hu, C., Xiao, Y., Zou, Y., & Dai, L. (2018). *Carbon-based metal-free electrocatalysis for energy conversion, energy storage, and environmental protection*. *Electrochemical Energy Reviews*, *1*, 84–112. <https://doi.org/10.1007/s41918-018-0004-3>.
- Huang, H., Park, H., & Huang, J. (2022). *Self-crosslinking of graphene oxide sheets by dehydration*. *Chem*, *8*(9), 2432–2441. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2022.06.014>.
- Hummers Jr, W. S. & Offeman, R. E. (1958). *Preparation of Graphitic Oxide*. *Journal of the American Chemical Society*, *80*(6), 1339–1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.
- Hynes, L., Montiel, G., Jones, A., Riel, D., Abdulaziz, M., Viva, F., Bonetta, D., Vreugdenhil, A., & Trevani, L. (2020). *Melamine adsorption on carbon materials: Impact of carbon texture and surface chemistry*. *Materials Advances*, *1*(2), 262–270. <https://doi.org/10.1039/D0MA00012A>.
- Iglesias, D., Giuliani, A., Melchionna, M., Marchesan, S., Criado, A., Nasi, L., Bevilacqua, M., Tavagnacco, C., Vizza, F., Prato, M., et al. (2018). *N-doped graphitized carbon nanohorns as a forefront electrocatalyst in highly selective O₂ reduction to H₂O₂*. *Chem*, *4*(1), 106–123. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.12.001>.
- Inagaki, M., Toyoda, M., Soneda, Y., & Morishita, T. (2018). *Nitrogen-doped carbon materials*. *Carbon*, *132*, 104–140. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.02.024>.
- Jeon, I.-Y., Noh, H.-J., & Baek, J.-B. (2020). *Nitrogen-doped carbon nanomaterials: synthesis, characteristics and applications*. *Chemistry—An Asian Journal*, *15*(15), 2282–2293. <https://doi.org/10.1002/asia.202000456>.
- Jovanovic, Z., Bajuk-Bogdanović, D., Jovanović, S., Mravik, Ž., Kovač, J., Holclajtner-Antunović, I., & Vujković, M. (2017). *The role of surface chemistry in the charge storage properties of graphene oxide*. *Electrochimica Acta*, *258*, 1228–1243. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.086>.
- Kalaiarasi, S., Kavitha, M., Karpagavinayagam, P., Vedhi, C., & Muthuchudarkodi, R. (2022). *Tungsten oxide decorated graphene oxide nanocomposite: Chemical synthesis, characterization and application in super capacitors*. *Materials Today: Proceedings*, *48*, 282–289. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.537>.
- Kang, J. H., Kim, T., Choi, J., Park, J., Kim, Y. S., Chang, M. S., Jung, H., Park, K. T., Yang, S. J., & Park, C. R. (2016). *Hidden second oxidation step of Hummers method*. *Chemistry of Materials*, *28*(3), 756–764. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04258>.
- Kohn, W. & Sham, L. J. (1965). *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*. *Phys. Rev.*, *140*, A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- Kresse, G. & Furthmüller, J. (1996a). *Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set*. *Comput. Mater. Sci.*, *6*(1), 15–50. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0).
- Kresse, G. & Furthmüller, J. (1996b). *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. *Phys. Rev. B*, *54*, 11169–11186. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>.

- Kresse, G. & Hafner, J. (1993). *Ab initio molecular dynamics for liquid metals*. *Phys. Rev. B*, 47, 558–561. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.558>.
- Kresse, G. & Joubert, D. (1999). *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*. *Phys. Rev. B*, 59, 1758–1775. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>.
- Lai, L., Wang, L., Yang, H., Sahoo, N. G., Tam, Q. X., Liu, J., Poh, C. K., Lim, S. H., Shen, Z., & Lin, J. (2012a). *Tuning graphene surface chemistry to prepare graphene/polypyrrole supercapacitors with improved performance*. *Nano Energy*, 1(5), 723–731. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.06.004>.
- Lai, L., Yang, H., Wang, L., Teh, B. K., Zhong, J., Chou, H., Chen, L., Chen, W., Shen, Z., Ruoff, R. S., et al. (2012b). *Preparation of supercapacitor electrodes through selection of graphene surface functionalities*. *ACS Nano*, 6(7), 5941–5951. <https://doi.org/10.1021/nm300902w>.
- Lewis, N. S. & Nocera, D. G. (2006). *Powering the planet: Chemical challenges in solar energy utilization*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 103(43), 15729–15735. <https://doi.org/10.1073/pnas.0603395103>.
- Li, C., Xiang, M., & Ye, L. (2016). *Intercalation behavior and orientation structure of graphene oxide/polyethylene glycol hybrid material*. *RSC Advances*, 6(76), 72193–72200. <https://doi.org/10.1039/C6RA14492A>.
- Li, M., Wu, Z., Ren, W., Cheng, H., Tang, N., Wu, W., Zhong, W., & Du, Y. (2012a). *The doping of reduced graphene oxide with nitrogen and its effect on the quenching of the material's photoluminescence*. *Carbon*, 50(14), 5286–5291. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.06.051>.
- Li, X., Wang, H., Robinson, J. T., Sanchez, H., Diankov, G., & Dai, H. (2009). *Simultaneous nitrogen doping and reduction of graphene oxide*. *Journal of the American Chemical Society*, 131(43), 15939–15944. <https://doi.org/10.1021/ja907098f>.
- Li, Y., Zhou, W., Wang, H., Xie, L., Liang, Y., Wei, F., Idrobo, J.-C., Pennycook, S. J., & Dai, H. (2012b). *An oxygen reduction electrocatalyst based on carbon nanotube–graphene complexes*. *Nature Nanotechnology*, 7(6), 394–400. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.64>.
- Liao, K.-H., Mittal, A., Bose, S., Leighton, C., Mkhoyan, K. A., & Macosko, C. W. (2011). *Aqueous only route toward graphene from graphite oxide*. *ACS Nano*, 5(2), 1253–1258. <https://doi.org/10.1021/nn102763b>.
- Lin, Z., Waller, G., Liu, Y., Liu, M., & Wong, C.-P. (2012). *Facile synthesis of nitrogen-doped graphene via pyrolysis of graphene oxide and urea, and its electrocatalytic activity toward the oxygen-reduction reaction*. *Advanced Energy Materials*, 2(7), 884–888. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100758>.
- Lu, B.-S. (2021). *The Casimir effect in topological matter*. *Universe*, 7(7), 237. <https://doi.org/10.3390/universe7070237>.
- Lu, W., Soukiassian, P., & Boeckl, J. (2012). *Graphene: Fundamentals and functionalities*. *MRS Bulletin*, 37(12), 1119–1124. <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.251>.
- Lv, Q., Si, W., He, J., Sun, L., Zhang, C., Wang, N., Yang, Z., Li, X., Wang, X., Deng, W., et al. (2018). *Selectively nitrogen-doped carbon materials as superior metal-free catalysts for oxygen reduction*. *Nature Communications*, 9(1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03424-5>.

- Ma, R., Lin, G., Zhou, Y., Liu, Q., Zhang, T., Shan, G., Yang, M., & Wang, J. (2019). *A review of oxygen reduction mechanisms for metal-free carbon-based electrocatalysts*. *npj Computational Materials*, 5(1), 78. <https://doi.org/10.1038/s41524-019-0228-9>.
- Ma, T., Liu, Z., Wen, J., Gao, Y., Ren, X., Chen, H., Jin, C., Ma, X.-L., Xu, N., Cheng, H.-M., et al. (2017). *Tailoring the thermal and electrical transport properties of graphene films by grain size engineering*. *Nature Communications*, 8(1), 14486. <https://doi.org/10.1038/ncomms14486>.
- Maley, N., Patel, P., de Souza, F. M., & Gupta, R. K. (2024). *One-Dimensional Carbon for Electrocatalytic Activities*. In *NanoCarbon: A Wonder Material for Energy Applications: Volume 1: Basics to Advanced Applications for Energy Production*, (pp. 81–98). Springer.
- Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., & Tour, J. M. (2010). *Improved synthesis of graphene oxide*. *ACS Nano*, 4(8), 4806–4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>.
- McMurry, J., Mondragón, C. H., & Pozo, V. G. (2008). *Química orgánica*. Cengage Learning.
- Meng, X., Yu, C., Song, X., Liu, Y., Liang, S., Liu, Z., Hao, C., & Qiu, J. (2015). *Nitrogen-doped graphene nanoribbons with surface enriched active sites and enhanced performance for dye-sensitized solar cells*. *Advanced Energy Materials*, 5(11), 1500180. <https://doi.org/10.1002/aenm.20150180>.
- Merline, D. J., Vukusic, S., & Abdala, A. A. (2013). *Melamine formaldehyde: curing studies and reaction mechanism*. *Polymer Journal*, 45(4), 413–419. <https://doi.org/10.1038/pj.2012.168>.
- Mohan, V. B., Lau, K.-t., Hui, D., & Bhattacharyya, D. (2018). *Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations*. *Composites Part B: Engineering*, 142, 200–220. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.01.013>.
- Monkhorst, H. J. & Pack, J. D. (1976). Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, 13, 5188–5192. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- Muravev, A. D., Ivanov, A. V., Mukhanov, V. A., Pokholok, K. V., Vasiliev, A. V., Kazin, P. E., Sividova, V. D., Maksimova, N. V., Kalachev, I. L., & Avdeev, V. V. (2024). *Preparation of magnetic composite sorbent based on exfoliated graphite with metallic iron, cobalt and nickel using melamine as a reducing agent*. *Journal of Alloys and Compounds*, 175125. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.175125>.
- Naebe, M., Wang, J., Amini, A., Khayyam, H., Hameed, N., Li, L. H., Chen, Y., & Fox, B. (2014). *Mechanical property and structure of covalent functionalised graphene/epoxy nanocomposites*. *Scientific Reports*, 4(1), 4375. <https://doi.org/10.1038/srep04375>.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D.-e., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., & Firsov, A. A. (2004). *Electric field effect in atomically thin carbon films*. *Science*, 306(5696), 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.
- Olabi, A., Wilberforce, T., & Abdelkareem, M. A. (2021). *Fuel cell application in the automotive industry and future perspective*. *Energy*, 214, 118955. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118955>.
- Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.

- Rabchinskii, M. K., Saveliev, S. D., Stolyarova, D. Y., Brzhezinskaya, M., Kirilenko, D. A., Baidakova, M. V., Ryzhkov, S. A., Shnitov, V. V., Sysoev, V. V., & Brunkov, P. N. (2021). *Modulating nitrogen species via N-doping and post annealing of graphene derivatives: XPS and XAS examination*. *Carbon*, *182*, 593–604. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.06.014>.
- Rajendramani, R., Madan, K., Kallingal, M. S. N., Guru, S., De, S., & Gangavarapu, R. R. (2023). *Hydrogen Evolution Activity of Nitrogen-Rich g-C₃-x N₄+ x Synthesized by Solid-Gas Interface Method*. *Langmuir*, *39*(34), 11992–12003. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c01456>.
- Ruiz-Marizcal, J. M., Contreras, E., Diaz, M., Dominguez, D., Borbon-Nuñez, H. A., Tiznado, H., Alonso-Nunez, G., Contreras, O. E., Oropeza-Guzmán, M. T., & Romo-Herrera, J. M. (2020). *Modifying nitrogen species of nitrogen-doped carbon nanotubes by thermal annealing to explore their role in the triiodide reduction reaction*. *Carbon*, *167*, 209–218. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.06.020>.
- Ruiz-Marizcal, J. M., Paez-Ornelas, J. I., Fernández-Escamilla, H. N., Murillo-Bracamontes, E. A., Alonso-Núñez, G., Perez-Tijerina, E. G., Takeuchi, N., & Romo-Herrera, J. M. (2025). *From Graphene Oxide to N-Doped Graphene: Understanding the Doping Process*. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2400310. <https://doi.org/10.1002/aesr.202400310>.
- Seredych, M., Hulicova-Jurcakova, D., Lu, G. Q., & Bandosz, T. J. (2008). *Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance*. *Carbon*, *46*(11), 1475–1488. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.06.026>.
- Shao, Y., Zhang, S., Engelhard, M. H., Li, G., Shao, G., Wang, Y., Liu, J., Aksay, I. A., & Lin, Y. (2010). *Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications*. *Journal of Materials Chemistry*, *20*(35), 7491–7496. <https://doi.org/10.1039/C0JM00782J>.
- Sharifi, T., Hu, G., Jia, X., & Wagberg, T. (2012). *Formation of active sites for oxygen reduction reactions by transformation of nitrogen functionalities in nitrogen-doped carbon nanotubes*. *ACS Nano*, *6*(10), 8904–8912. <https://doi.org/10.1021/nm3025176>.
- Sheng, Z.-H., Shao, L., Chen, J.-J., Bao, W.-J., Wang, F.-B., & Xia, X.-H. (2011). *Catalyst-free synthesis of nitrogen-doped graphene via thermal annealing graphite oxide with melamine and its excellent electrocatalysis*. *ACS Nano*, *5*(6), 4350–4358. <https://doi.org/10.1021/nm103584t>.
- Shi, L., Liu, S., He, Z., & Shen, J. (2014). *Nitrogen-Doped Graphene: Effects of nitrogen species on the properties of the vanadium redox flow battery*. *Electrochimica Acta*, *138*, 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.06.048>.
- Shin, H.-J., Kim, K. K., Benayad, A., Yoon, S.-M., Park, H. K., Jung, I.-S., Jin, M. H., Jeong, H.-K., Kim, J. M., Choi, J.-Y., et al. (2009). *Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance*. *Advanced Functional Materials*, *19*(12), 1987–1992. <https://doi.org/10.1002/adfm.200900167>.
- Silipigni, L., Fazio, M., Fazio, B., Cutroneo, M., & Torrisi, L. (2018). *Tailoring the oxygen content of graphene oxide by IR laser irradiation*. *Applied Physics A*, *124*, 1–12. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-2020-0>.
- Soo, L. T., Loh, K. S., Mohamad, A. B., Daud, W. R. W., & Wong, W. Y. (2016). *Effect of nitrogen precursors on the electrochemical performance of nitrogen-doped reduced graphene oxide towards oxygen reduction reaction*. *Journal of Alloys and Compounds*, *677*, 112–120. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.168>.

- Stankovich, S., Dikin, D. A., Dommett, G. H., Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., Piner, R. D., Nguyen, S. T., & Ruoff, R. S. (2006a). *Graphene-based composite materials*. *Nature*, *442*(7100), 282–286. <https://doi.org/10.1038/nature04969>.
- Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S. T., & Ruoff, R. S. (2007). *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*. *Carbon*, *45*(7), 1558–1565. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>.
- Stankovich, S., Piner, R. D., Chen, X., Wu, N., Nguyen, S. T., & Ruoff, R. S. (2006b). *Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly (sodium 4-styrenesulfonate)*. *Journal of Materials Chemistry*, *16*(2), 155–158. <https://doi.org/10.1039/B512799H>.
- Su, H. & Hu, Y. H. (2021). *Recent advances in graphene-based materials for fuel cell applications*. *Energy Science & Engineering*, *9*(7), 958–983. <https://doi.org/10.1002/ese3.919>.
- Sumpter, B. G., Meunier, V., Romo-Herrera, J. M., Cruz-Silva, E., Cullen, D. A., Terrones, H., Smith, D. J., & Terrones, M. (2007). *Nitrogen-mediated carbon nanotube growth: diameter reduction, metallicity, bundle dispersability, and bamboo-like structure formation*. *ACS Nano*, *1*(4), 369–375. <https://doi.org/10.1021/nn700199u>.
- Terrones, M., Banhart, F., Grobert, N., Charlier, J.-C., Terrones, H., & Ajayan, P. (2002). *Molecular junctions by joining single-walled carbon nanotubes*. *Physical Review Letters*, *89*(7), 075505. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.075505>.
- Tiwari, S. K., Kumar, V., Huczko, A., Oraon, R., Adhikari, A. D., & Nayak, G. (2016). *Magical allotropes of carbon: prospects and applications*. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, *41*(4), 257–317. <https://doi.org/10.1080/10408436.2015.1127206>.
- Torrìsi, L., Cutroneo, M., Torrìsi, A., & Silipigni, L. (2023). *Graphene oxide modifications by X-rays irradiations in air and vacuum*. *Vacuum*, *215*, 112283. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2023.112283>.
- Tu, N. D. K., Choi, J., Park, C. R., & Kim, H. (2015). *Remarkable conversion between n-and p-type reduced graphene oxide on varying the thermal annealing temperature*. *Chemistry of Materials*, *27*(21), 7362–7369. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b03410>.
- Wang, C., Kang, J., Sun, H., Ang, H., Tadé, M. O., & Wang, S. (2016). *One-pot synthesis of N-doped graphene for metal-free advanced oxidation processes*. *Carbon*, *102*, 279–287. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.02.048>.
- Wang, H., Maiyalagan, T., & Wang, X. (2012). *Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications*. *ACS Catalysis*, *2*(5), 781–794. <https://doi.org/10.1021/cs200652y>.
- Wang, T., Chen, Z.-X., Chen, Y.-G., Yang, L.-J., Yang, X.-D., Ye, J.-Y., Xia, H.-P., Zhou, Z.-Y., & Sun, S.-G. (2018). *Identifying the active site of N-doped graphene for oxygen reduction by selective chemical modification*. *ACS Energy Letters*, *3*(4), 986–991. <https://doi.org/10.1021/acsenenergylett.8b00312>.
- Wang, Y., Shao, Y., Matson, D. W., Li, J., & Lin, Y. (2010). *Nitrogen-doped graphene and its application in electrochemical biosensing*. *ACS nano*, *4*(4), 1790–1798.

- Wang, Y., Xu, Y., Dong, S., Wang, P., Chen, W., Lu, Z., Ye, D., Pan, B., Wu, D., Vecitis, C. D., et al. (2021). *Ultrasonic activation of inert poly (tetrafluoroethylene) enables piezocatalytic generation of reactive oxygen species. Nature Communications, 12*(1), 3508. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-23773-3>.
- Wei, D., Liu, Y., Wang, Y., Zhang, H., Huang, L., & Yu, G. (2009). Synthesis of n-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties. *Nano letters, 9*(5), 1752–1758.
- Wei, Q., Tong, X., Zhang, G., Qiao, J., Gong, Q., & Sun, S. (2015). *Nitrogen-doped carbon nanotube and graphene materials for oxygen reduction reactions. Catalysts, 5*(3), 1574–1602. <https://doi.org/10.3390/catal5031574>.
- Wen, J., Xie, J., Chen, X., & Li, X. (2017). *A review on g-C3N4-based photocatalysts. Applied Surface Science, 391*, 72–123. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.030>.
- Wen, Z., Wang, X., Mao, S., Bo, Z., Kim, H., Cui, S., Lu, G., Feng, X., & Chen, J. (2012). *Crumpled nitrogen-doped graphene nanosheets with ultrahigh pore volume for high-performance supercapacitor. Advanced Materials, 24*(41), 5610. <https://doi.org/10.1002/adma.201202432>.
- Whitener Jr, K. E. & Sheehan, P. E. (2014). *Graphene synthesis. Diamond and Related Materials, 46*, 25–34. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.04.006>.
- Wilson, R. C. & Pfohl, W. F. (2000). *Study of cross-linking reactions of melamine/formaldehyde resin with hydroxyl functional polyester by generalized 2-D infrared spectroscopy. Vibrational Spectroscopy, 23*(1), 13–22. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(00\)00047-4](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(00)00047-4).
- Wirnhier, E., Mesch, M. B., Senker, J., & Schnick, W. (2013). *Formation and characterization of melam, melam hydrate, and a melam–melem adduct. Chemistry–A European Journal, 19*(6), 2041–2049. <https://doi.org/10.1002/chem.201203217>.
- Wu, X., Wang, X., Wang, F., & Yu, H. (2019). *Soluble g-C3N4 nanosheets: facile synthesis and application in photocatalytic hydrogen evolution. Applied Catalysis B: Environmental, 247*, 70–77. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.01.062>.
- Xu, H., Ma, L., & Jin, Z. (2018). *Nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterizations and energy applications. Journal of Energy Chemistry, 27*(1), 146–160. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.09.012>.
- Yang, H. B., Miao, J., Hung, S.-F., Chen, J., Tao, H. B., Wang, X., Zhang, L., Chen, R., Gao, J., Chen, H. M., et al. (2016). *Identification of catalytic sites for oxygen reduction and oxygen evolution in N-doped graphene materials: Development of highly efficient metal-free bifunctional electrocatalyst. Science Advances, 2*(4), e1501122. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1501122>.
- Yu, H., Zhang, B., Bulin, C., Li, R., & Xing, R. (2016). *High-efficient synthesis of graphene oxide based on improved hummers method. Scientific Reports, 6*(1), 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep36143>.
- Zhang, C., Fu, L., Liu, N., Liu, M., Wang, Y., & Liu, Z. (2011). Synthesis of nitrogen-doped graphene using embedded carbon and nitrogen sources. *Advanced materials, 23*(8), 1020–1024.
- Zhang, J., Xia, Z., & Dai, L. (2015). *Carbon-based electrocatalysts for advanced energy conversion and storage. Science Advances, 1*(7), e1500564. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1500564>.
- Zhang, Y., Ge, J., Wang, L., Wang, D., Ding, F., Tao, X., & Chen, W. (2013). *Manageable N-doped graphene for high performance oxygen reduction reaction. Scientific Reports, 3*(1), 2771. <https://doi.org/10.1038/srep02771>.

- Zheng, Q., Li, Z., Yang, J., & Kim, J.-K. (2014). *Graphene oxide-based transparent conductive films*. *Progress in Materials Science*, 64, 200–247. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.03.001>.
- Zhou, A., Yu, T., Liang, X., & Yin, S. (2023). *H₂O₂-free strategy derived from Hummers method for preparing graphene oxide with high oxidation degree*. *FlatChem*, 38, 100487. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2023.100487>.
- Zhou, S., Ning, M., Xu, Y., Shu, J., Wang, C., Hu, Y., Ge, S., Tian, Z., She, S., & He, Q. (2013). *Effects of melamine phosphate on the thermal decomposition and combustion behavior of reconstituted tobacco sheet*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 112, 1269–1276. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2684-3>.

Anexos

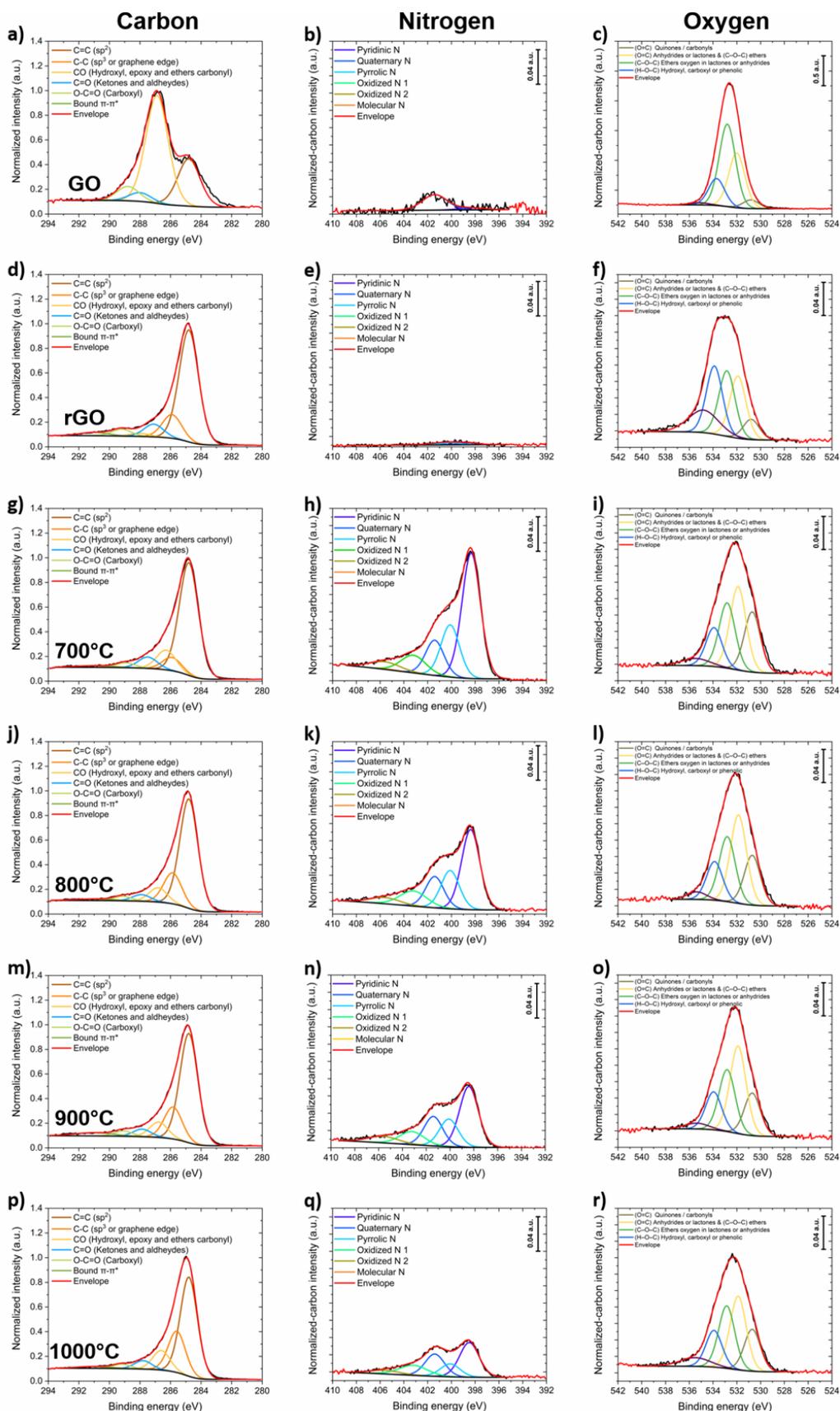


Figura 74. Espectros XPS normalizados de C, N y O (normalizados a sus respectivos picos de C) de diversas muestras de GO bajo diferentes tratamientos térmicos (rGO tratado a 700°C durante 30 min).

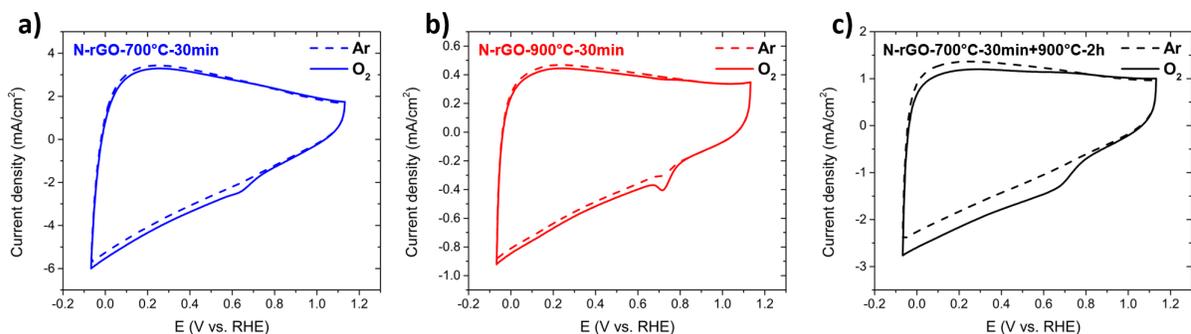


Figura 75. CVs en atmósfera de O_2 y atmósfera de Ar para las muestras: a) N-rGO-700°C-30min, b) N-rGO-900°C-30min y c) N-rGO-700°C-30min + 900°C-2h, respectivamente.

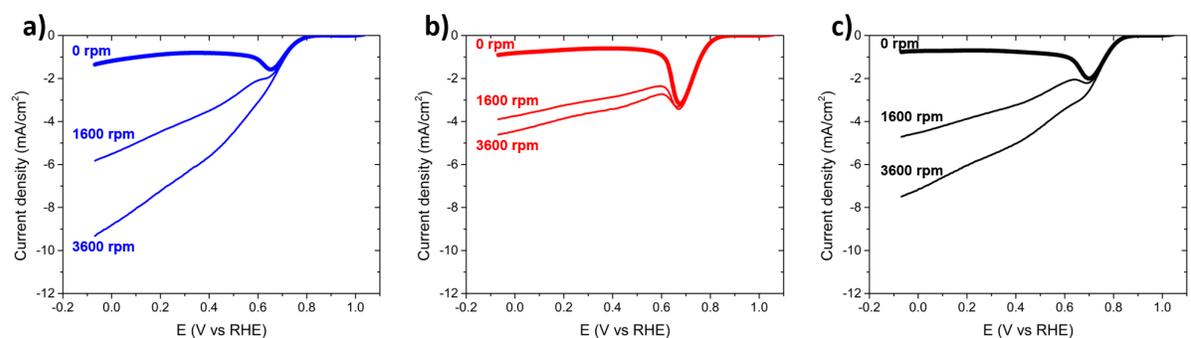


Figura 76. LSVs a 0 rpm, 1600 rpm y 3600 rpm después de la substracción de la corriente residual para: a) N-rGO-700°C-30min, b) N-rGO-900°C-30min y c) N-rGO-700°C-30min + 900°C-2h, respectivamente.

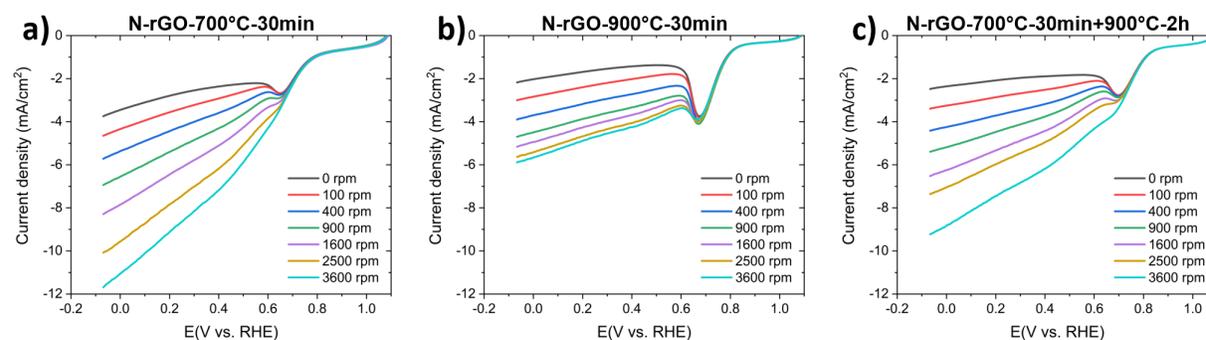


Figura 77. LSVs para el modelo de K-L para las muestras: a) N-rGO-700°C-30min, b) N-rGO-900°C-30min y c) N-rGO-700°C-30min + 900°C-2h, respectivamente.