



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE FÍSICA

“Síntesis de grafeno y nanopartículas de Au y su interacción entre ellos”

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA EN MATERIALES

PRESENTA:
Adrián Hamilton Grepe Córdova

TUTOR PRINCIPAL:
Dr. Raúl Herrera Becerra Instituto de Física
MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:
Dra. Laura Natalia Serkovic Loli
Instituto de Física, UNAM
Dr. Mathieu Christian Anne Hautefeuille
Facultad de Ciencias, UNAM

Ciudad de México, febrero, 2018.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta 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 titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

Mi agradecimiento al Dr. Raúl Herrera Becerra quien me brindó un magnífico apoyo y me dio la oportunidad de trabajar con él, así como su confianza, sus sabios consejos y su insuperable paciencia.

Gracias a la Dra. Laura Natalia Serkovic Loli, ya que sin ella, el trabajo realizado no hubiera sido posible, porque abrió las puertas de su laboratorio y me guio para poder realizar los experimentos.

A mis compañeros: Axel Hernández, Dr. Francisco Ascencio, Mtra. Marisela Santana y Dr. J. Octavio Estévez, a quienes también considero mis amigos, y con los cuales compartí grandes momentos.

Al Instituto de Investigación de Materiales, Instituto de Física y a la Universidad Nacional Autónoma de México, por darme la oportunidad de realizar mis estudios en sus magníficas instalaciones y convivir con la grandiosa comunidad.

A mi madre Adriana del Carmen Córdova Plaza por ser mi mayor soporte y a mis dos hermanos Eric Eduardo Grepe Córdova y Samantha Elaine Grepe Córdova por brindarme su apoyo.

Por apoyo técnico:

A la Ing. Cristina Zorrilla Cangas, a la Dra. Lourdes Soledad Bazán Díaz y al Dr. Rubén Mendoza por su apoyo en espectroscopía y microscopía.

Finalmente, quiero agradecer la ayuda económica por parte del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), durante mis estudios de maestría.

ÍNDICE

Introducción.....	5
Capítulo 1: Antecedentes.....	8
i. Objetivos.....	11
Capítulo 2: Conceptos Generales.....	12
i. Carbono.....	13
a. Hibridación.....	15
b. Grafeno.....	16
ii. Nanopartículas.....	17
iii. Oro.....	18
iv. Métodos de Síntesis.....	19
v. Espectroscopía Raman.....	19
a. SERS.....	21
b. GERS.....	21
vi. Microscopia Electrónica de Transmisión.....	22
Capítulo 3: Desarrollo Experimental.....	23
i. Síntesis de grafeno.....	24
ii. Síntesis de NPAu.....	27
iii. NPAu/grafeno.....	30
iv. Equipos utilizados.....	31
v. Muestras.....	31
vi. Caracterización.....	32
Capítulo 4: Resultados y Análisis.....	35
i. Grafeno.....	36
ii. NPAu.....	41
iii. NPAu/grafeno.....	49

Capítulo 5: Conclusiones.....62

Referencias.....65

Introducción

La gran demanda que existe en el mundo para conseguir mejores materiales en los campos de celdas solares, dispositivos de almacenaje, sensores, conversión de energía, medicina, entre muchas otras, ha provocado la búsqueda, durante mucho tiempo de nuevos materiales que ayuden a resolver los problemas que, en cada área se plantean día a día, sin embargo, recientemente el grafeno, en combinación con nanopartículas de metales nobles, se presentan como viables candidatos a ser una posible solución.

El grafeno es un material descubierto en el año 2004, y debido a que es un material bidimensional (el primero obtenido experimentalmente), tiene propiedades mecánicas, térmicas y electrónicas únicas, por lo que se ha estudiado de forma abundante. Gracias a su hibridación sp^2 , el grafeno tiene una conductividad eléctrica mejor que la del Cobre [1.2]. Para realizar la caracterización de dicho material y debido a que es un material bidimensional de Carbono, uno de los métodos más efectivos para su caracterización, es la espectroscopía Raman. Adicionalmente, se ha encontrado un incremento en la señal Raman al adherir diferentes tipos de compuestos al grafeno, esto es conocido como Mejora de Dispersión Raman por Grafeno (GERS, por sus siglas en inglés) [3], la única diferencia con Superficie de Dispersión Raman Mejorada (SERS, por sus siglas en inglés), es la forma en que se amplifica la señal. Los antecedentes del grafeno mencionados en este trabajo se encuentran en el capítulo 1.

La síntesis del grafeno que se presenta en este trabajo (capítulo 3), se realizó por medio del método: Depósito Químico de Vapor (CVD, por sus siglas en inglés), utilizando Cobre como catalizador del grafeno y gas metano para realizar el depósito del Carbono sobre el sustrato.

Otro material con grandes propiedades son las nanopartículas. Actualmente se trata de lo más estudiado en el área de materiales, ya que tienen propiedades particulares y pueden tener aplicaciones muy importantes [4-6]. Una de ellas, son las nanopartículas de Oro (NPAu). Este metal, ha sido de los más investigados, como se menciona en el capítulo 1 de este trabajo. Se ha encontrado que el Oro

presenta una toxicidad muy baja y principalmente es difícil de oxidar, por lo que la aplicación inmediata a la que se puede dirigir, es en el área médica [7, 8]. También, las NPAu presentan un plasmón muy claro al realizar la caracterización óptica, este plasmón es de gran interés ya que en espectroscopía Raman así como, en otras áreas, puede ayudar a obtener una mejor señal al utilizarse como sustrato, para la caracterización del material deseado [9]. Otra gran ventaja de las NPAu es la facilidad de su síntesis, la cual se presenta en el capítulo 3 [10]. Se utiliza un ácido para reducir el compuesto en medio acuoso y la solución resultante se separa en dos, a una de ellas se le incrementa el pH por medio de una solución básica.

En el capítulo 2 del presente trabajo, se introducen algunos conceptos generales que se utilizaron para el entendimiento de los materiales de interés, las propiedades tanto del grafeno, como de las NPAu. Una de tantas preguntas que surgen es ¿cuál será la señal Raman si se combinan las NPAu con el grafeno? En este trabajo, se responde dicha pregunta.

Otro problema que puede surgir en el área de materiales, es la caracterización. Cabe la posibilidad de que el material que se quiere estudiar presente señales muy pobres, o inexistentes. Un método ampliamente estudiado y que puede presentar este tipo de dificultades, es la espectroscopía Raman [11]. Debido a esto, y al interés de estudiar la combinación de las NPAu con el grafeno, el presente trabajo se centró en el incremento de la señal Raman mediante el uso de NPAu/grafeno [3].

Al conseguir las NPAu con el grafeno y utilizarlo como sustrato de algún material que se desee estudiar con espectroscopía Raman, incluyendo material biológico, se facilitará su entendimiento de las señales obtenidas de los espectros, ya que la baja toxicidad de las NPAu no afectará al material, mientras que el incremento de la señal Raman, se apreciará con una mayor claridad [11]. En el capítulo 4 del presente trabajo, se aprecian los resultados obtenidos de la caracterización tanto del grafeno, como de las nanopartículas. En el primer caso, se logra obtener un grafeno, aunque con impurezas o defectos, con una única capa; para las NPAu, se obtuvieron éstas, con estructura FCC y al realizar la combinación de las nanopartículas con el grafeno,

se logra obtener el espectro Raman con el efecto GERS, el cual se logra concluir en el capítulo 5.

Capítulo 1

Antecedentes

Uno de los materiales con propiedades físicas y químicas muy interesantes descubiertos en este siglo, es el grafeno, sintetizado por K. Novoselov y A. Geim [12], material que ha tenido un gran impacto en la comunidad científica.

Se midieron la conductividad y propiedades eléctricas del grafeno, poniendo el material en una caja de Faraday y utilizando un medidor de corriente y una fuente de poder, dando como resultado una de las más altas conductividades que se han medido en los materiales [13]. Con este conocimiento presente, puede resultar en aplicaciones en el área de la electrónica, como por ejemplo, utilizarlo como supercapacitor [14].

Por otro lado, Changgu Lee et. al. [15] realizaron un experimento estimando la tensión midiendo la fuerza de ruptura de una serie de fibras de grafito con menores diámetros de forma progresiva y extrapolando los resultados a radios atómicos y comprobando que el grafeno es uno de los materiales más duros conocidos, estos hallazgos pueden derivar a aplicaciones interesantes como por ejemplo rejillas de soporte para estudiar un material en el microscopio electrónico de transmisión [16].

Los años posteriores al descubrimiento de grafeno, junto con todas las propiedades encontradas, se buscó la forma de sintetizarlo de la mejor manera por lo que se obtuvo el grafeno por diferentes métodos, unos llamados “top – down” y los otros “bottom – up” [17]. Los métodos “top – down” son procesos donde se obtiene el grafeno por medio de grafito o alguno de sus derivados; como es el caso de exfoliación mecánica [12], que fue la manera en que Andre Geim y Konstantin Novoselov sintetizaron grafeno por primera vez, tomando láminas de grafito pirolítico y de forma repetida, pegarla y despegarla. En el caso del método “bottom – up”, se refiere al crecimiento de grafeno sobre algún sustrato, como Li et. al. [18] lo realizaron, aquí se coloca una lámina de Cobre o Níquel dentro de un horno y se hace pasar un flujo de un gas que contiene Carbono, por ejemplo, metano, y se calienta a 1000°C, depositándose el Carbono en el metal.

El descubrimiento del grafeno aparece justo cuando otros materiales tenían la atención de los investigadores en ese momento, y son las nanopartículas de metales nobles, ya que tienen propiedades físicas y químicas de gran interés. Uno

de estos materiales son las NPAu, las cuales pueden obtenerse reduciendo $HAuCl_4$ (tetracloruro aúrico) con $Na_3C_3H_5O(COO)_3$ (citrato de sodio) como lo describe Frens [4]. Un método de síntesis llamado bio-reducción, el cual se hace a temperatura ambiente y a presión atmosférica, es utilizado por R. Herrera et al. [19], el cual se utiliza ácido tánico para reducir el tetracloruro aúrico en un medio acuoso y lograr las nanopartículas deseadas.

Las aplicaciones que puede haber con las NPAu caen tanto en el área médica, como en el de electrónica, y otras más. Como puede ser el tratamiento de tumores cancerígenos, o también en celdas fotovoltaicas o sustratos para incrementar la señal en espectroscopía Raman de algunas moléculas (SERS).

La combinación de estos dos materiales grafeno y Oro, puede tener grandes aplicaciones en optoelectrónica y electrónica ya que, colocando nanopartículas sobre el grafeno se obtiene un material que puede proveer nuevas formas de obtener materiales catalíticos, optoelectrónicos o magnéticos, como lo sugiere Muszynski R. et al. [20].

Estas propiedades que se adquieren con el nuevo material, se logran ya que al tener grafeno solo, tiende a aglomerarse por medio de interacciones de apilamiento $\pi - \pi$ e interacciones van der Waals, disminuyendo así sus propiedades electroquímicas, mientras que agregándole NPAu, actúa como mejor conductor, aumentando la distancia interplanar minimizando así la aglomeración, haciendo ambas caras del grafeno más accesibles y mejorando su conductividad [21].

Por lo anterior es que nosotros decidimos en una primera etapa, sintetizar grafeno utilizando el método de Li et. al., en una segunda etapa, sintetizar NPAu con diámetros menores a 20 nm por el método de Herrera et.al. y en una tercera etapa, poner las NPAu sobre una capa de grafeno y caracterizar su comportamiento.

Con base en lo anterior, podemos decir que los objetivos y metas planteados para este trabajo son los siguientes:

i. Objetivos

Depositar NPAu sobre un sustrato de grafeno y estudiarlas por medio de técnicas espectroscópicas y microscópicas.

Para lo cual, planteamos las siguientes metas específicas:

- Realizar la síntesis de grafeno por medio del método “bottom – up” a partir de un tratamiento CVD sobre una lámina de Cobre.
- Caracterizar el grafeno utilizando la espectroscopía Raman y la microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- Realizar la síntesis de NPAu para un pH de 3 y de 11.
- Caracterizar las NPAu por medio de la difracción de rayos X, UV-Vis-IR, espectroscopía Raman y microscopía electrónica de transmisión en alta resolución (HTEM).
- Realizar el depósito de las NPAu sobre el grafeno.
- Caracterizar las muestras de NPAu/grafeno utilizando espectroscopía Raman y HTEM.

Capítulo 2

Conceptos Generales

i. Carbono

El Carbono es un elemento que existe en abundancia en el planeta. Es un elemento fundamental para la vida ya que todos los seres están formados por éste. Sus propiedades son las que determinan su gran utilidad; una de ellas, es la catenación, es decir, la posibilidad de formar enormes cadenas de átomos [22].

Con este elemento, se pueden construir una extensa variedad de compuestos con diferentes arreglos cristalinos o alótropos. Ya que los alótropos son estructuras diferentes del mismo elemento, éstos tienen propiedades diferentes [23].

A pesar de que, teóricamente existía variedad, antes de la mitad del siglo XX, se creía que sólo había dos alótropos del Carbono, con ciertas características, como la presión y la temperatura dadas. Estas dos estructuras eran el grafito y el diamante. Los cuales, contienen propiedades diferentes entre sí. El grafito presenta una hibridación distinta a la del diamante, por lo que su geometría es diferente (hexagonal), sus propiedades también dependen de la dirección en la que se estudie. Si se miden perpendicular al plano, entonces tenemos una dureza muy pobre. Químicamente hablando, es un material inerte. El diamante es un material aislante, eléctricamente hablando, con una excelente conductividad térmica y mucha dureza. También contiene la propiedad de transparencia óptica y un punto de fusión muy elevado.

Después de la mitad del siglo XX, surgieron otros alótropos del Carbono que concordaban con la teoría. El primero en descubrirse fue el fullereno en 1985, gracias a un experimento realizado por Harold Kroto, Robert Curl y Richard Smalley [24]. Este material presenta dos tipos de hibridación en su red cristalina, sp^2 y sp^3 , aunque mayoritariamente esta constituida por la primera, tiene la característica de formar una esfera y, aunque varía, contiene una alta concentración de átomos. Este material presenta una alta reactividad química. En los últimos años, se ha experimentado con el fullereno para lograr obtener moléculas en el interior de éste.

Gracias a una descarga eléctrica sobre el grafito, los nanotubos fueron descubiertos. Mientras el científico S. Iijima estudiaba el grafito en 1991, logró aislar

los nanotubos debido a la descarga [25]. A este material comúnmente se le considera como capa(s) de grafeno enrollada(s), ya que su estructura cristalina es la misma, incluida la hibridación, la cual es sp^2 , sin embargo, puede estar formado por una capa, o por múltiples, y debido a esto, sus propiedades también cambian [26]. La quiralidad es la forma en la que los nanotubos se enrollan con respecto a un eje fijo y la cual, determinará si es un conductor, un semiconductor o un aislante eléctrico [27, 28]. Al igual que el grafeno, este material presenta una elevada resistencia mecánica, densidad baja, alta conductividad térmica y gran flexibilidad. Debido a los cambios de propiedades según la cantidad de paredes, se procura manipular la síntesis para obtener una cantidad de enrollamientos específico para sus diferentes aplicaciones. Tuvo un gran interés científico en el momento de su descubrimiento.

Para el nuevo siglo, hubo un último descubrimiento de los alótropos del Carbono, el grafeno. En 2004, el ruso Kostya Novoselov y el neerlandés Andre Geim, al utilizar una cinta adhesiva y grano de grafito sobre éste, la cual, en repetidas ocasiones se adhería y se desprendía el material grafitico, como resultado se formó una capa ordenada de Carbono con estructura hexagonal, la cual dio origen al grafeno. Este método, conocido como exfoliación micromecánica, aprovecha la debilidad de los enlaces del grafito, los cuales son fundamentalmente interacciones Van der Waals. Con el descubrimiento del grafeno, el alótropo del Carbono teóricamente mejor estudiado, se comenzó por primera vez en la historia la búsqueda de los materiales bidimensionales. El grafeno, como primer material bidimensional debido a su espesor, ha generado un interés muy grande en la comunidad científica, gracias a las propiedades presentadas por éste. Por su magnífica conductividad eléctrica, la cual es mayor a la del Cobre, sus aplicaciones inmediatas se dirigen al área de electrónica principalmente, entre otras.

Para poder entender de una manera adecuada los alótropos del Carbono, al igual que su comportamiento y propiedades, se tiene que considerar la configuración electrónica y la forma en la que se enlaza a otros átomos [14].

Es el primer elemento en la serie IVA de la tabla periódica de los elementos, contiene 6 electrones distribuidos en orbitales atómicos. Los electrones más externos, son los electrones de valencia, los cuales son los que forman enlaces con diferentes átomos o el mismo. La configuración electrónica del Carbono es la siguiente: $(1s)^2(2s)^2(2p_x)^1(2p_y)^1(2p_z)$. En la configuración electrónica descrita, se pueden apreciar los electrones de valencia, los cuales son los electrones desapareados en el orbital 2p, sin embargo, en el orbital 2s, uno de los electrones puede ser excitado, llegando al orbital $2p_z$, teniendo así cuatro electrones desapareados y tener la posibilidad de formar cuatro enlaces covalentes (tetraivalentes). Debido a esto, se puede tener una mezcla de orbitales atómicos en un átomo formando un conjunto de orbitales híbridos; por lo que hay que dar una revisión a la hibridación, dependiendo de qué átomo se analice, pero en este caso será el Carbono, por lo que dependiendo de la cantidad de los orbitales que interactúen, existen tres posibles tipos de hibridación [14].

a. Hibridación

La hibridación del Carbono es variada, y existen diferentes tipos de geometría, por lo tanto, diferentes propiedades, debido a esto, el Carbono tiene varios tipos de alótropos.

Los sólidos formados se dividen en las siguientes categorías:

1. Los que entran en la clasificación de las estructuras con hibridación sp , son los fullerenos y los carbinos.
2. Los sólidos que están incluidos en la categoría con hibridación sp^2 , son el grafeno y grafito.
3. Las estructuras con hibridación sp^3 incluyen al diamante.

Se describen los tipos de hibridación a continuación:

El primer tipo de hibridación que se puede presentar con el Carbono, es el tipo lineal (sp), esto se debe a que el orbital s se combina con el orbital p_x formando una geometría lineal con ángulos entre sí de 180° . Los orbitales faltantes (p_y y p_z) tienen sus electrones libres para formar enlaces tipo pi (π).

Para el siguiente tipo de hibridación, sp^2 , se trata de una formación de los orbitales $2p_x$, $2p_y$ y $2s$ con enlace tipo sigma (σ), dando una estructura geométrica trigonal plana con ángulos de 120° . El orbital restante ($2p_z$) queda libre de forma perpendicular al plano integral dando la posibilidad de formar un enlace tipo pi (π).

Finalmente, el último tipo de hibridación, es el tetragonal (sp^3). El nombre surge debido a la estructura de los orbitales que forman, la cual es la de un tetraedro regular con ángulos de 109.5° . La unión es del orbital s con tres orbitales p en los vértices del tetraedro, estos enlaces dan estabilidad a la molécula debido al tipo de enlace, el cual es un tipo sigma (σ) [29].

b. Grafeno

El grafeno tiene una estructura hexagonal y es un material bidimensional formado por átomos de Carbono enlazados con una hibridación sp^2 . Es un material bidimensional debido a que su espesor es de un átomo y el parámetro de red del grafeno, es de 0.24 nm. Se puede decir que el grafeno es la base, con excepción del diamante, de la que parten los alótropos, las diferentes estructuras del Carbono al igual que sus propiedades, como por ejemplo, al acomodar varias capas de grafeno, se forma el grafito, mientras que si se dobla el grafeno formando un cilindro, se obtienen los nanotubos de Carbono. Formalmente, el grafeno se refiere a una monocapa de una estructura hexagonal formada por Carbonos, sin embargo, también se le considera grafeno al material de Carbono que contiene hasta una

cantidad de 10 capas [30]; al tener una cantidad de capas mayor, ya se le considera grafito. La integridad en la estructura del grafeno, casi libre de defectos, y las interacciones que existen con el flujo casi libre de los electrones, hacen de este material, muy importante en el área de electrónica [31, 32].

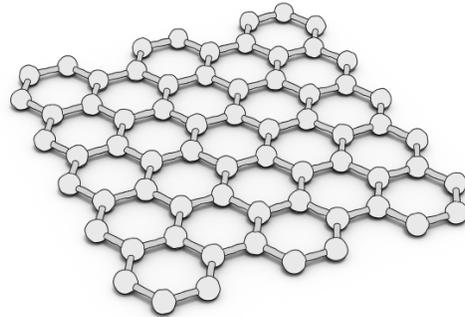


Figura 1: Estructura hexagonal bidimensional del grafeno.

El grafeno también ha resultado excelente para la espectroscopía Raman como sustrato, a esto se le llama GERS, en el cual el grafeno es utilizado como sustrato para mejorar la señal Raman [3].

ii. Nanopartículas

Las nanopartículas actualmente son de lo más estudiado en el área de materiales [9], ya que tienen propiedades particulares y pueden tener aplicaciones muy importantes. Lo que las dota de sus grandes propiedades son su tamaño, forma y estructura. Para que se considere que se tienen nanopartículas, éstas deben tener un tamaño menor a 100 nm [33]. En particular, las NPAu son nanopartículas muy estables, con una toxicidad muy baja y son muy complicadas de oxidar, por lo que las hace un candidato ideal para el análisis y uso de partículas orgánicas [34].

Para realizar un cálculo del tamaño de las nanopartículas obtenidas, se utiliza la ecuación de Scherrer, la cual se presenta en la Ecuación (1).

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Donde τ es el tamaño promedio del cristal, K es el factor de forma del cristal (0.89), λ es la longitud de onda utilizada para irradiar la muestra con rayos X, β es el ancho del pico más alto del difractograma y θ es la posición del pico de difracción [34].

iii. Oro

El Oro es un elemento de transición con propiedades eléctricas importantes. Es un metal noble con número atómico 79, un peso atómico de 196.97 g/mol y con un sistema cristalino cúbico centrado en caras (FCC), su grupo espacial es Fm3m. La configuración electrónica es [Xe] $4f^{14}5d^{10}6s^1$ y sus estados de oxidación son +3 y +1, con estado natural +3. El parámetro de red que tienen las NPAu, es de 4.07 nm [35].

La síntesis de NPAu es sencilla y no muy costosa, igualmente es muy estable en su estructura FCC. Presenta un plasmón de resonancia, esto es muy útil en la parte de espectroscopía Raman para mejorar la señal, ya que está reportado que incrementa la señal capturada [36-41].

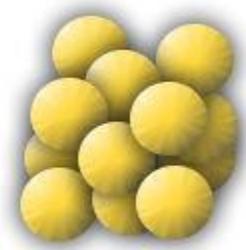


Figura 2: Estructura cristalina de Oro.

iv. Métodos de Síntesis

Para sintetizar el grafeno, se utiliza el siguiente método:

Depósito químico de vapor: Se hace pasar un flujo de gas con Carbono en un horno. Utilizando una temperatura de aproximadamente 1000°C, se deposita el gas metano sobre un sustrato metálico durante un tiempo determinado y una presión por debajo de 1 Torr [42].

Para lograr sintetizar las nanopartículas, se requieren cumplir diferentes características, como las que se presentan a continuación:

- El tamaño debe ser menor a 100 nm.
- La morfología de las partículas debe ser similar.
- Su composición química debe ser homogénea y su estructura cristalina uniforme.

El método de síntesis para obtener las NPAu, es el siguiente:

Biosíntesis: Por un lado, se preparan soluciones acuosas de un metal, por el otro, se prepara una solución acuosa de un agente reductor, como ácido tánico, en una concentración dada. Una vez que cada uno esté disuelto en su solución correspondiente, se mezclan haciendo que los taninos reduzcan el metal a la nanopartícula deseada [10].

v. Espectroscopía Raman

Debido a que la espectroscopía Raman tiene su estudio en las interacciones inelásticas [43], se utiliza un láser con un número de onda en el intervalo $10^2 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$. La dispersión de fotones debido a los fonones, se debe al acoplamiento anarmónico del campo electromagnético con la red del cristal. El efecto Raman de primer orden, es la dispersión de un fotón que crea o aniquila un fonón óptico de vector-onda cero. Los fotones de desplazamiento Stokes (Stokes – Shift), son los que han creado fonones perdiendo energía en el proceso, mientras que también

está la radiación de desplazamiento anti-stokes, de colisiones de fonones. También existe el efecto Raman de segundo orden, el cual implica la destrucción o creación de pares de fonones con el mismo y opuesto vector-onda, esto da como resultado una banda con una extensión dependiente del rango de la rama óptica [44]. En otras palabras, al hacer incidir radiación al material que se quiere estudiar, las moléculas llegan a excitarse, dando así estados de mayor energía virtuales para después decaer y emitir ondas electromagnéticas con la información de los niveles de energía vibracionales con diferentes transiciones, ya sea Stokes o Anti-Stokes, las cuales son excitaciones inelásticas o Rayleigh, que se caracteriza por ser una dispersión elástica. Cada uno de estos se describen a continuación:

- **Stokes:** La molécula, después de su excitación, decae en un nivel energético mayor que en el que estaba inicialmente, por lo que emite una onda electromagnética de mayor frecuencia.
- **Anti-Stokes:** Una vez excitada la molécula, ésta decae a un nivel energético de menor energía que en el que estaba inicialmente, por lo que la molécula no pudo haber estado en un estado base antes de la excitación.
- **Rayleigh:** Se caracteriza por regresar la misma frecuencia que por la cual fue excitada la molécula, es decir, la molécula regresa a su estado energético inicial después de haber sido excitada.

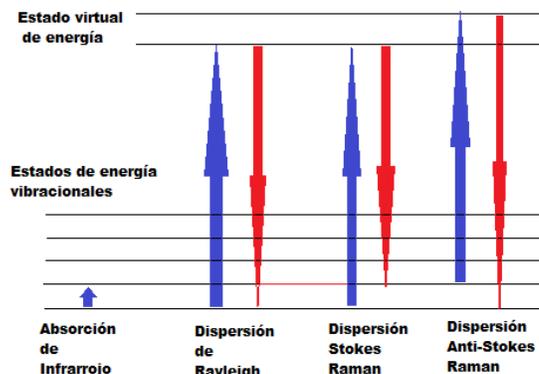


Figura 3: Funcionamiento de la espectroscopía Raman.

a. SERS

La espectroscopía Raman, se ha utilizado desde 1974. A pesar de que para algunos materiales era difícil obtener una señal clara, se seguía utilizando. Hasta 1977, se descubrió el incremento de la señal Raman gracias al experimento realizado por Fleischmann et al. [45] con una muestra de pirina absorbida en un electrodo de Plata, la muestra obtuvo una superficie rugosa de forma electroquímica en cloruro de potasio en medio electrolito acuoso [11], esta mejora de señal fue conocida como SERS (Surface – Enhanced Raman Spectroscopy).

Los espectros Raman son obtenidos gracias a las frecuencias vibracionales de las moléculas y proveen información particular de dicha molécula, aunque con una sensibilidad baja. Debido a esto, SERS es una gran ayuda en el análisis de espectros Raman, ya que incrementa la intensidad de las moléculas cercanas a la superficie de un metal [11].

SERS es una técnica de espectroscopía vibracional, la cual permite detectar de forma muy sensible, estructuras de una concentración baja de la muestra a estudiar, esto lo hace mediante campos electromagnéticos, los cuales son generados por la excitación de los plasmones de superficie y debido a que las intensidades Raman son proporcionales a la intensidad del campo eléctrico, tenemos un incremento en la señal Raman [36]. SERS es una gran ayuda al análisis de espectros Raman, ya que incrementa la intensidad de las moléculas cercanas a la superficie de un metal.

b. GERS

Se descubrió que con el grafeno, se presenta un efecto similar al SERS. El incremento de la señal Raman por medio de la superficie del grafeno se le ha nombrado GERS. En caso de SERS, lo que incrementa la señal Raman, es el plasmón de la superficie metálica del sustrato, pero en el grafeno no es tan efectivo debido a la suave superficie y excitación del plasmón [46]. Lo que ayuda a mejorar la señal con el grafeno, es el enlace químico, que puede interactuar con enlaces π - π , o una adsorción eficiente [3].

En los últimos años, ha surgido interés en obtener una combinación de GERS con SERS, es decir, aprovechar el incremento de la señal Raman debido al plasmón superficial del metal, y a la superficie del grafeno [3].

vi. Microscopia electrónica de transmisión

El microscopio electrónico, utiliza electrones acelerados con un potencial de 30 a 1000 keV para obtener una imagen del material. A diferencia de los microscopios ópticos que utilizan lentes de vidrio, en este caso se utilizan bobinas para la producción de campos magnéticos y estos son utilizados para guiar a los electrones hacia la muestra. Estos electrones interactúan con los átomos del material a analizar y forman una imagen de la misma. El TEM es muy útil para observar la morfología y microestructura del material que se quiere conocer [37].

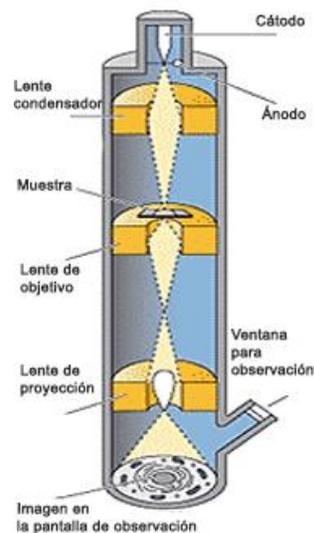


Figura 4: Funcionamiento del microscopio electrónico de transmisión.

Capítulo 3

Desarrollo Experimental

La elaboración de las muestras es una de las partes más importantes en este trabajo. La síntesis del grafeno es un proyecto nuevo en el Instituto de Física y actualmente, se están sintetizando las primeras capas de este material, muy diferente el caso de la síntesis de las NPAu, lo cual ya se ha realizado y fue el producto de una tesis de maestría. Por lo tanto, se deben realizar con cuidado la síntesis de estos dos materiales para posteriormente colocar las NPAu sobre el grafeno y caracterizar estas muestras.

El proceso fue entonces de la siguiente manera, primero, se llevó a cabo la síntesis del grafeno sobre un sustrato de Cobre; posteriormente se realizó la síntesis de las NPAu y finalmente se llevó a cabo el depósito de las NPAu sobre el grafeno. La metodología empleada en cada caso se explica a continuación.

i. Síntesis del grafeno

La síntesis de grafeno se llevó a cabo en el Laboratorio de Grafeno del Instituto de Física con el apoyo y la dirección de la Dra. Laura Natalia Serkovic Loli. Para obtener el grafeno, los materiales que se utilizaron son los siguientes:

Materiales

- Sustrato de Cobre de $2 \times 2 \text{ cm}^2$ pureza 99.8% 0.025mm de espesor marca Alfa Aesar.
- Acetona.
- Alcohol Isopropílico.
- Agua destilada.
- Tubo de cuarzo de 8mm de diámetro.
- Pinzas de plástico.
- Tanque de gas metano.
- Tanque de gas Hidrógeno.
- Tanque de gas Nitrógeno.
- Cloruro férrico ($FeCl_3$) 98% de Sigma Aldrich.
- Cristal de reloj.

- Pinzas de presión.
- Pipeta de plástico de 1ml.
- Contenedor de vidrio.
- Hisopo.

Equipo

- Horno MTI modelo OTF-1200x-8'-SL.
- Bomba de vacío.
- Controladores de flujo de masa (MFC) MKS modelo GE-50.
- Campana.

El método utilizado para la síntesis del grafeno es el conocido como CVD [18], el cual es muy utilizado debido a que brinda un grafeno con alta pureza en un tiempo no mayor a cuatro horas y, principalmente, porque se puede producir de forma masiva.

La síntesis se lleva a cabo sobre un sustrato de Cobre al cual se le realiza una limpieza para remover la mayor cantidad de impurezas posibles, principalmente, la oxidación que pueda haber sobre su superficie. Para lograr esto, se vierte acetona en un contenedor donde se introduce la lámina de Cobre y con la ayuda de un hisopo se talla sobre toda la superficie, procurando que al mismo tiempo que se lleve a cabo la limpieza, se logre obtener la lámina más plana posible. Posteriormente, el sustrato se cambia a otro contenedor con alcohol isopropanol y se remueven todos los restos que quedaron. Finalmente, es introducido en un tercer y último contenedor con agua destilada para ser lavado, y al final se seca con gas Nitrógeno.

Antes de empezar, se dobla una esquina del sustrato para poder identificar la cara donde se va a depositar el grafeno, posteriormente se coloca dentro del tubo de cuarzo del horno, el cual se sella y se hace vacío, alcanzando una presión de 5 mTorr. Después, el gas Hidrógeno es introducido hacia el tubo con un flujo de 200 sccm que hace que la presión aumente hasta 600 – 850 mTorr.

La sección del tubo donde se coloca el Cu, se introduce en un horno en forma de cilindro, y se aumenta la temperatura durante 55 minutos hasta llegar a una temperatura de 1000°C. En esta etapa, se requiere estabilizar la atmósfera, por lo que se mantiene durante 15 minutos esta temperatura. Posteriormente se hace fluir constantemente gas metano a 35 sccm durante un periodo de 20 minutos y la presión aumenta a 0.8 – 1.0 Torr.

Finalmente, al transcurrir este tiempo, se cierra el gas metano, se apaga el horno y se recorre el tubo para que la temperatura disminuya en el ambiente y se enfríe el Cobre para evitar que se vaya a evaporar y que el grafeno ya producido se envuelva o se pierda. El Hidrógeno sigue presente, pero el flujo se reduce a 50 sccm para mantener una atmósfera limpia durante 30 minutos, pasado este tiempo, se cierra el gas. La Figura 5 muestra el proceso.

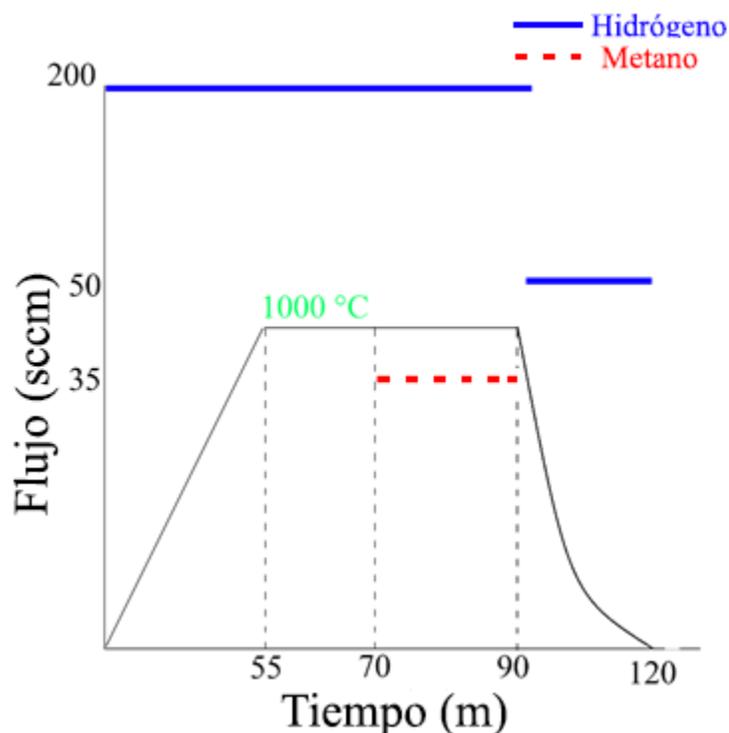


Figura 5: Proceso para sintetizar el grafeno por el método de CVD.

Una vez sintetizado el grafeno, se preparan las muestras para su caracterización por microscopía electrónica y Raman.

Para el caso de espectroscopía Raman, de la muestra total, se hace un recorte de $8 \times 8 \text{ mm}^2$ y se coloca en un portaobjetos.

Para el caso de la microscopía electrónica, se requiere hacer una transferencia directa removiendo el Cobre. Para ello, se cortan pedazos de $3 \times 3 \text{ mm}^2$ y se colocan en FeCl_3 con una concentración de 1M, para que el Cobre se disuelva y sólo quede el grafeno. Al transcurrir una hora, el Cobre se disuelve en su totalidad y se pasa a cambiar el cloruro férrico, por agua destilada; esto se logra por medio de dos pipetas de 1 ml. Una para depositar el agua, y la otra para remover el cloruro férrico. Al haber cambiado al agua, con unas pinzas invertidas, se coloca la rejilla para el microscopio electrónico de transmisión y se introduce en el agua, capturando la película de grafeno. Finalmente se deja secar durante 48 horas para poder hacer uso de ésta. El proceso se muestra en la Figura 6.

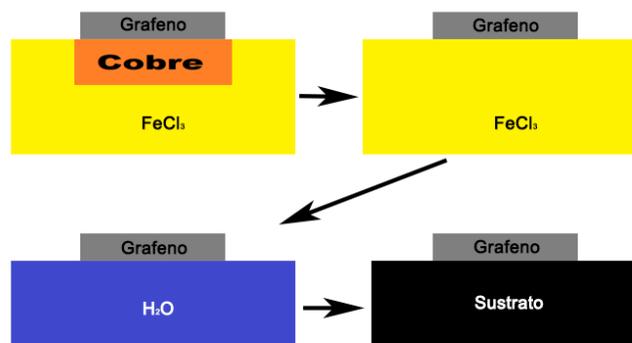


Figura 6: Proceso de transferencia del grafeno a un sustrato.

ii. Síntesis de las NPAu

Una vez que se terminó con la síntesis del grafeno, se procede a realizar la síntesis de las NPAu, la cual se llevó a cabo en el Laboratorio de Nuevos Materiales del Instituto de Física y para ello se utilizaron los materiales siguientes:

Materiales

- Ácido tánico, Sigma Aldrich 96% de pureza.

- Cloruro áurico 99.99% de Sigma Aldrich.
- Hidróxido de tetrapropilamonio 1.0 M en agua de Sigma Aldrich.
- Agua destilada.
- Vaso de precipitado de 500ml.
- Pipeta de vidrio de 50ml.
- Papel parafilm.
- Pipeta de plástico de 3ml.
- Matraz Helen Meyer de 500ml.

Equipo

- Balanza analítica de Pioneer.
- Potenciómetro de Cole Parmer.
- Baño ultrasónico Sharpertek SH-80-2L.
- Liofilizadora de Labconco.
- Centrifugadora H-2050R.

El método utilizado para obtener las NPAu fue el que se ha venido empleando en ese laboratorio [10,19] el cual se basa en la reducción de un precursor metálico a través de un agente reductor en soluciones acuosas, conocido como reducción química. Los agentes principales que participan en la reducción y crecimiento de las nanopartículas en este caso es el ácido tánico.

Dado que el ácido tánico es un polifenol, este ácido es parte del grupo de taninos hidrolizables y contiene grupos hidroxilos y carboxilos suficientes para lograr reducir iones metálicos y poder iniciar el proceso de nucleación. El agua destilada es utilizada como disolvente. El proceso de síntesis que se realiza, tiene la virtud de que se hace a temperatura ambiente.

El proceso es el siguiente, en un vaso de precipitados de 500 ml, se vierten 225 ml de agua destilada y 0.0814 g de $HAuCl_4$, y paralelamente en otro vaso de precipitado de 500 ml, se vierten también 225 ml de agua destilada y 0.7694 g de $C_{76}H_{52}O_{46}$, ambos se agitan con un agitador magnético durante 40 minutos.

Una vez transcurrido este tiempo, la solución con $HAuCl_4$ se mezcla con la solución de $C_{76}H_{52}O_{46}$ y se continua la agitación. Se observa cómo el color de la mezcla cambia inmediatamente de tono, se detiene la agitación y se cubre la boca del vaso con papel parafilm y se guarda en el refrigerador durante 40 minutos, Figura 7.

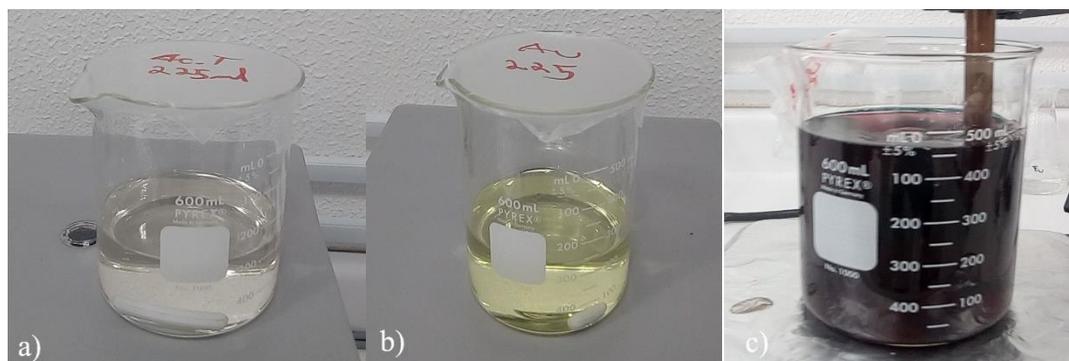


Figura 7: Se muestra a) el agente reductor ácido tánico, b) el $HAuCl_4$ y c) la solución resultante de mezclar $HAuCl_4$ y ácido tánico.

Posteriormente la mezcla se divide en dos y a una de ellas, se le mide el pH y se regresa al refrigerador, mientras que a la otra se le incrementa el pH con hidróxido de tetrapropilamonio. El siguiente paso fue remover la mayor cantidad de residuos obtenidos debido a la reacción que se tuvo con el ácido tánico, para lo que se utilizó la centrifugadora durante 15 minutos a 13000 rpm.

Una vez transcurrido este tiempo, a ambas soluciones se les retiró el sobrenadante y se recuperó el restante, el cual contiene las NPAu. Se le vierte ahora 1 ml de acetona, para evitar la aglomeración de partículas, y 3 ml de agua destilada. Se le da un baño ultrasónico durante 5 segundos, se revuelve y se centrifuga nuevamente con las mismas características. Al terminar, se repite el proceso, pero ahora sólo se agregan los 3 ml de agua destilada. Posteriormente ambas soluciones se colocaron dentro del refrigerador durante 24 horas.

La primera muestra la llamaremos de aquí en adelante Ap3 debido a que su pH final fue de 3.00, mientras que la segunda muestra la llamaremos Ap11 debido a que su pH final fue de 10.96.

Una vez sintetizadas las NPAu, se preparan las muestras para su caracterización, una parte en solución para UV-Vis-IR, Raman, y microscopia electrónica, y la otra parte se liofiliza, es decir, se congela con Nitrógeno líquido y se coloca en una cámara de vacío. Este proceso que tarda aproximadamente 48 horas nos ayuda a obtener un polvo el cual se caracteriza por medio de difracción de rayos X.

Para hacer el análisis en el microscopio electrónico, tan solo se agita la solución y se deja caer una gota de la solución coloidal sobre la rejilla de Cobre, el resto es dejarla secar al aire durante 48 horas.

En el caso de la caracterización por Raman, se agita la solución y se deja caer una gota a un sustrato de Cobre limpio y se deja secar durante 48 horas al aire.

Para el UV-Vis-IR, se colocaron 5 ml en una cubeta de plástico que tienen dos de sus caras planas paralelas. En este caso se debe de utilizar una referencia, por lo que se usa otra cubeta idéntica a la anterior con 5ml de agua destilada.

iii. NPAu/grafeno

Finalmente, para realizar la última parte del trabajo, que consiste en el depósito de las NPAu sobre grafeno, se realiza *ex situ* [40], con la ayuda de una pipeta dejando caer 3 gotas sobre el grafeno que ya se encuentra sobre la rejilla de Cobre que se utiliza para caracterizar en el microscopio electrónico de transmisión y se deja secar durante 48 horas, también se depositan sobre el grafeno/Cu para su caracterización, se deja caer una gota a la lámina de grafeno y se obtiene un espectro Raman, este proceso se repite hasta obtener una cantidad de cuatro gotas.

iv. Equipos utilizados

La caracterización se llevó a cabo con los siguientes equipos:

El polvo de las muestras estudiadas mediante un difractómetro de rayos X marca Bruker D8 Advance de geometría Bragg Brentano, configuración θ - θ , radiación Cu y $K\alpha$ y un detector Lynxeye Bruker de bandas de silicio, a temperatura ambiente, en atmósfera con aire y presión atmosférica. La intensidad de difracción está en función del ángulo 2θ que es medido entre 5.0° y 110° con un paso 2θ de 0.02° a 52.8 segundos por punto. $\lambda_{Cu} = 0.15406$ nm

Para las señales vibracionales, se utilizó un Micro-Raman modelo ThermoScientific. DXR Raman Microscope, que consta de tres fuentes láser centradas en 532, 633 y 780 nm del laboratorio de Materiales Avanzados en el Instituto de Física de la UNAM.

La caracterización óptica fue realizada con el Espectrofotómetro EVOLUTION 201, con accesorios de reflectancia especular en 30° , 45° y 60° , en el laboratorio de materiales avanzados del Instituto de Física de la UNAM.

La microscopia electrónica se llevó a cabo con un Microscopio electrónico de transmisión marca JEOL 2010F que se encuentra en el Departamento de Física y Astronomía de la Universidad de Texas, campus San Antonio, Texas (UTSA), E.U.A. quienes nos apoyaron en la observación de todas las muestras.

v. Muestras

Cinco son las muestras que se seleccionaron para ser caracterizadas, una de grafeno, a la que denotamos como G; dos muestras de NPAu, la primera sintetizada con pH=3 que etiquetamos como Ap3 y otra sintetizada con pH=11 etiquetada como Ap11. Finalmente, dos de grafeno con NPAu, una para cada pH que etiquetamos como Ap3G y Ap11G.

vi. Caracterización

No todos los equipos antes mencionados fueron utilizados para caracterizar todas las muestras, ya que en algunos casos no es posible obtener información. Por ejemplo, para el grafeno de una sola capa, como es lo esperado para este trabajo, no existe un difractograma de rayos X con el cual podamos comparar nuestros resultados, ya que la caracterización por la difracción de rayos X se rige por la ley de Bragg en 3 dimensiones, y el grafeno monocapa no la cumple [47].

Si se tuviera más de una capa de grafeno (grafito por ejemplo), la dispersión sería mucho mayor y por lo tanto, la intensidad aumentaría considerablemente [48, 49], por lo que al tener una única capa de grafeno, a pesar de que existe dispersión, es muy complicado detectarla con el equipo utilizado en este trabajo. A pesar de ello, se realizaron rayos X para comprobar la inexistencia de la señal del grafeno. Si se llegase a detectar alguna banda del grafeno en el difractograma, nos indicaría que tenemos una mayor cantidad de capas, por lo que de esta manera la caracterización para el grafeno, también nos ayuda a determinar si tenemos una capa, o varias. En la Figura 8 se muestra el difractograma del grafeno sobre Cobre, donde puede verse que sólo existe la señal del Cobre con una orientación preferencial (1 1 1).

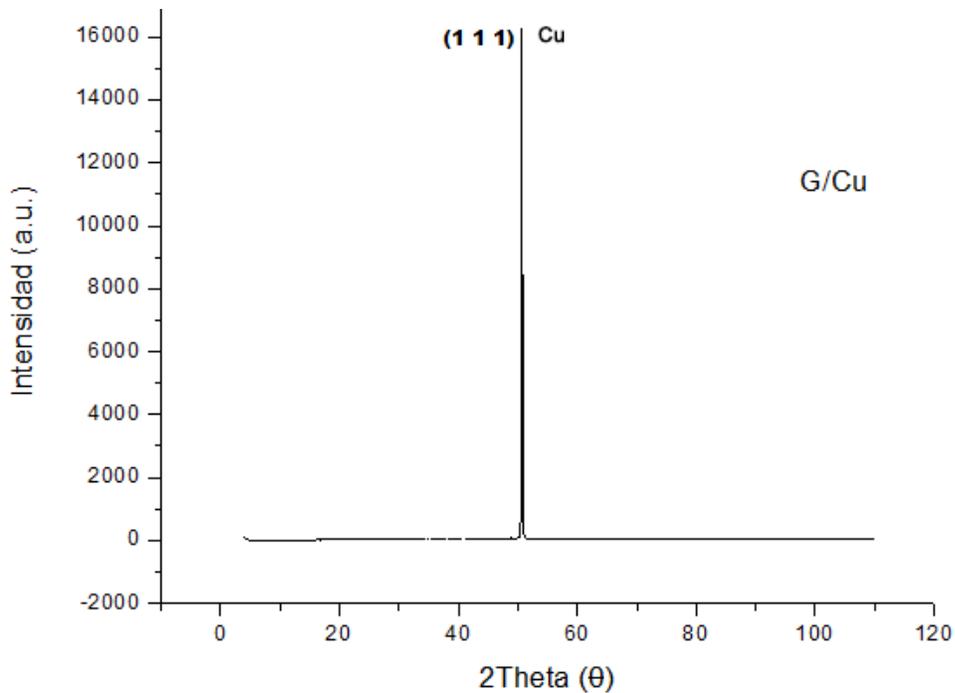


Figura 8: Señales de la difracción de rayos X para el caso de grafeno sobre Cu con una orientación preferencial (1 1 1).

El equipo que utilizamos para realizar un estudio de espectroscopía UV-Vis-IR no cuenta con el dispositivo para medir reflexión directa ni difusa, por lo que únicamente podemos medir transmisión y absorción. Por lo anterior y dado que la muestra de grafeno/Cu y NPAu/grafeno son muestras sólidas opacas no se pudieron caracterizar por este método.

Las NPAu fueron caracterizadas por los equipos de rayos X, TEM, espectroscopía UV-Vis-IR y Raman.

Por lo anterior, en la Tabla 1 se resume el equipo utilizado para cada muestra para facilitar el entendimiento del proceso de caracterización.

Tabla 1: Representación de la caracterización de las muestras.

	Raman	UV-Vis-IR	Rayos X	TEM
G	X			X
Ap3	X	X	X	X
Ap11	X	X	X	X
Ap3G	X			X
Ap11G	X			X

Capítulo 4

Resultados y Análisis

Una vez que se obtuvo una buena síntesis tanto para el grafeno como para las NPAu, se prepararon las muestras de cada una de ellas, así como las de NPAu/grafeno, para su caracterización. En este capítulo se expondrá una selección de los mejores resultados obtenidos de las NPAu, el grafeno, y de las muestras de NPAu/grafeno.

i. Grafeno

Se realizaron varios intentos para sintetizar el grafeno, sin embargo, para los fines de este trabajo nos limitaremos a presentar los resultados obtenidos con la muestra donde finalmente se depositaron las NPAu.

El microscopio confocal del Raman que utilizamos, cubre un área de 1mm^2 por lo que decidimos realizar 12 espectros, cada uno en una zona diferente de la muestra, con la finalidad de tener una mejor caracterización del material y comprobar la presencia del grafeno en todo el sustrato.

En la Figura 9 se presenta una selección de dos de esos espectros, ya que los otros diez no presentan ninguna diferencia como era de esperarse, lo que nos confirmaba la homogeneidad del material en toda la muestra.

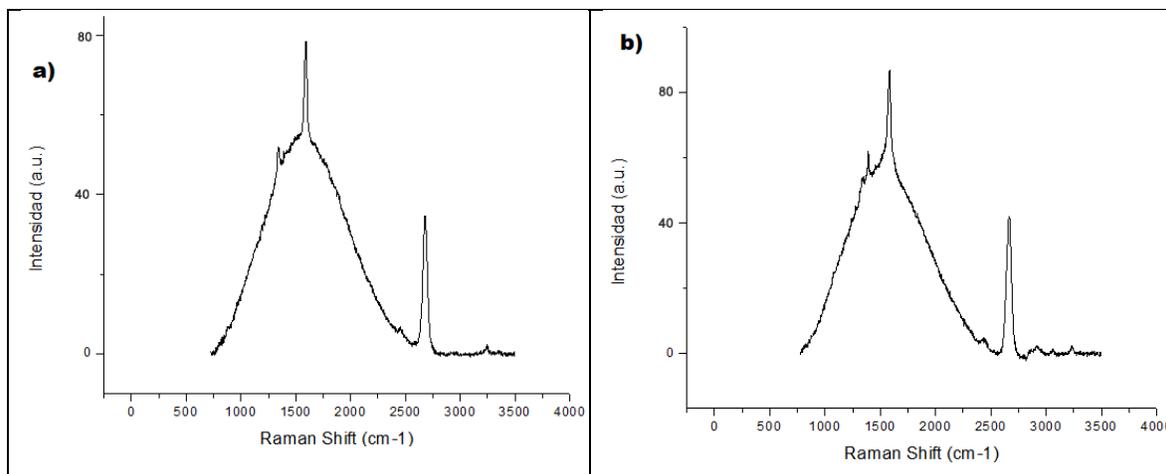


Figura 9: Espectros Raman del grafeno sobre Cobre tomados en diferentes zonas del material.

Dado que se utilizó Cobre como soporte, en todos los espectros sobresale su señal, la cual es conocida [50] pero de cualquier manera, nosotros la obtuvimos al analizar únicamente la placa de Cu que se utilizó de sustrato. Entonces, el espectro del Cobre solo, se muestra en la Figura 10 siguiente.

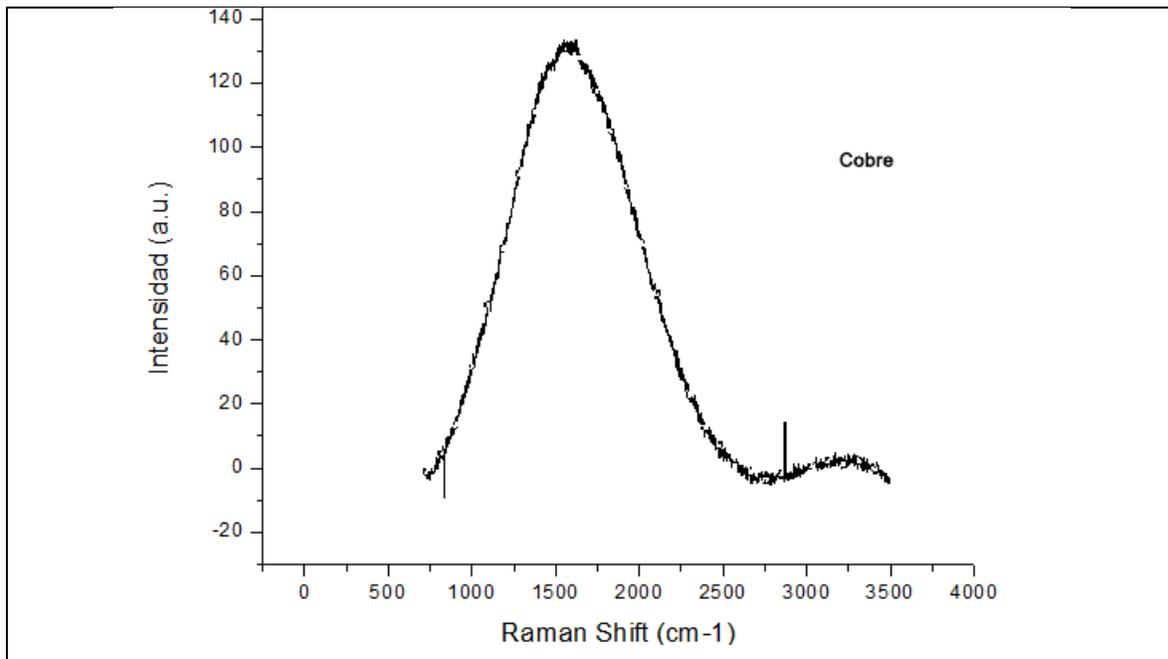


Figura 10.- Espectro del Cu obtenido mediante la espectroscopía Raman del sustrato de Cu.

Ahora bien, a nuestros dos espectros seleccionados se les remueve el espectro del Cobre con un ajuste polinomial y así obtenemos el espectro que corresponde únicamente al grafeno, esto se hará en todos los casos posteriores. los resultados se muestran en la Figura 11, sobresaliendo entonces los picos esperados.

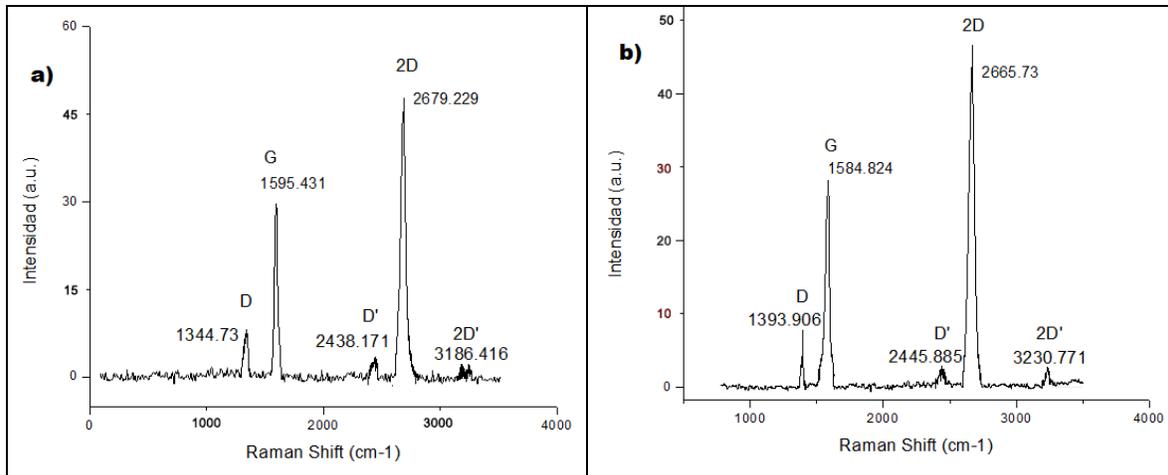


Figura 11: Espectros Raman de las mismas dos zonas mostradas en la Figura 9.

Como puede observarse, los dos espectros presentan los mismos picos donde, se puede notar que corresponden al espectro que caracteriza al grafeno [1] con la banda G (1587.996 cm^{-1}) y la banda 2D (2659.259 cm^{-1}), pero además, se tienen varias impurezas debido a que existe la banda D (1337.296 cm^{-1}), y las bandas D' (1688.276 cm^{-1}), así como el D+G o 2D' (3227.193 cm^{-1}) por lo que sí está presente el grafeno sintetizado con algunos defectos.

De estos espectros también podemos observar que existe una diferencia de intensidad entre las bandas G y 2D considerable (mayor que 1.5), lo cual nos indica que se tiene una monocapa de grafeno [51-55] como se muestra en la Tabla 2. Si hacemos ahora una distribución lorentziana en cada uno de los espectros anteriores de la Figura 11, podremos tener una estimación y comprobar el número de capas de grafeno en cada caso. Este método se basa en la función de Lorentz aplicada en la banda 2D, donde la cantidad de funciones que puedan ajustarse a la curva de la banda, indicará la cantidad de capas que tiene el material [51-55].

Tabla 2: Representación de la caracterización de las muestras

Muestra	Banda G	Banda 2D	Razón 2D/G	No. De Capas
Grafeno a)	30	50	1.67	Monocapa
Grafeno b)	29	49	1.69	Monocapa

En la Figura 12 se puede apreciar la banda 2D con una función de Lorentz ajustada para el caso del inciso a.

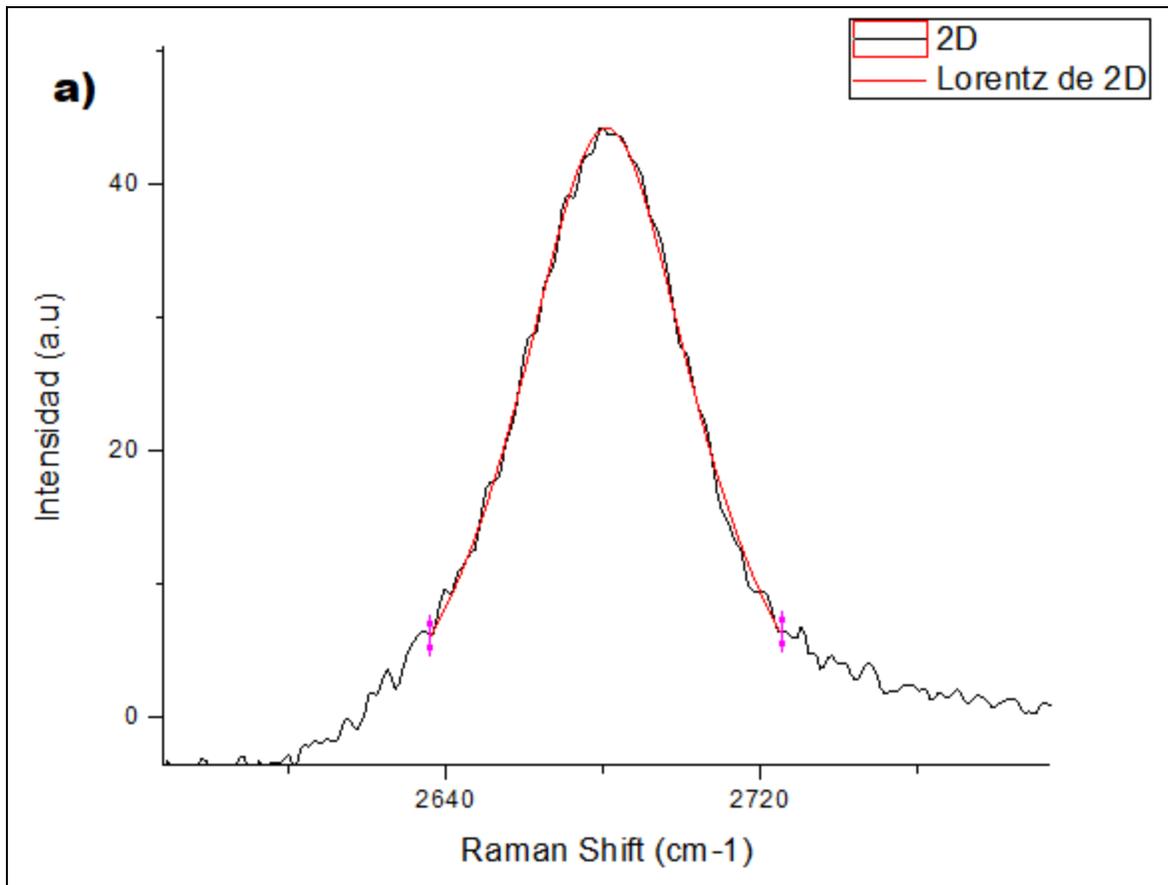


Figura 12: Ajuste de la función lorentziana (rojo) en la banda 2D.

Para este caso se requirió de una única función lorentziana, por lo que se puede pensar que tenemos una sola capa de grafeno para esta región. Se hizo el mismo procedimiento a la muestra del inciso b de la Figura 9, obteniéndose el mismo resultado.

Si bien los resultados obtenidos por espectroscopía Raman ya nos aseguraban que nuestro material correspondía al grafeno, se prepararon muestras de este material en rejillas de Cobre, como ya se describió, y se introdujeron en un microscopio electrónico de transmisión con la finalidad de confirmar su estructura. En la Figura 13, se pueden apreciar las imágenes de baja resolución donde se observa una película discontinua que cubre parte de la rejilla, si confiamos en nuestros resultados

anteriores, se trata de una monocapa que al montarla a la rejilla sufrió dobleces en algunas partes y en otras no quedó totalmente estirada y lisa. Al aumentar la amplificación, Figura 14, pueden observarse zonas con resolución atómica la cual nos permite hacer una transformada rápida de Fourier (FFT) para obtener el difractograma de la zona.

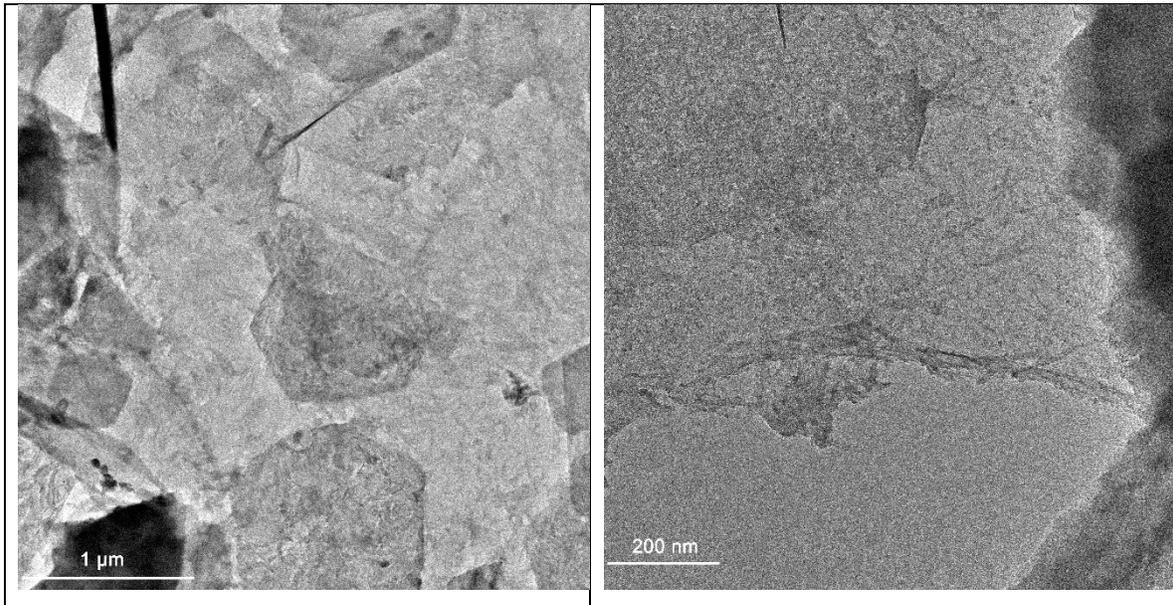


Figura 13: Imágenes obtenidas del TEM de la muestra de grafeno de baja resolución.

Para cada una de las imágenes se seleccionó la zona de interés (marcadas por un cuadro) de las cuales en forma digital y con ayuda del programa Digital Micrograph se obtiene la transformada rápida de Fourier (FFT) para obtener el difractograma de esa zona.

Las distancias medidas entre los átomos en el caso de a) fueron de (0.27 ± 0.03) nm y sus ángulos fueron de 60° , para el caso de c) las distancias medidas son (0.28 ± 0.03) nm y sus ángulos de 60.58° , lo cual nos lleva a que efectivamente tenemos grafeno en la muestra.

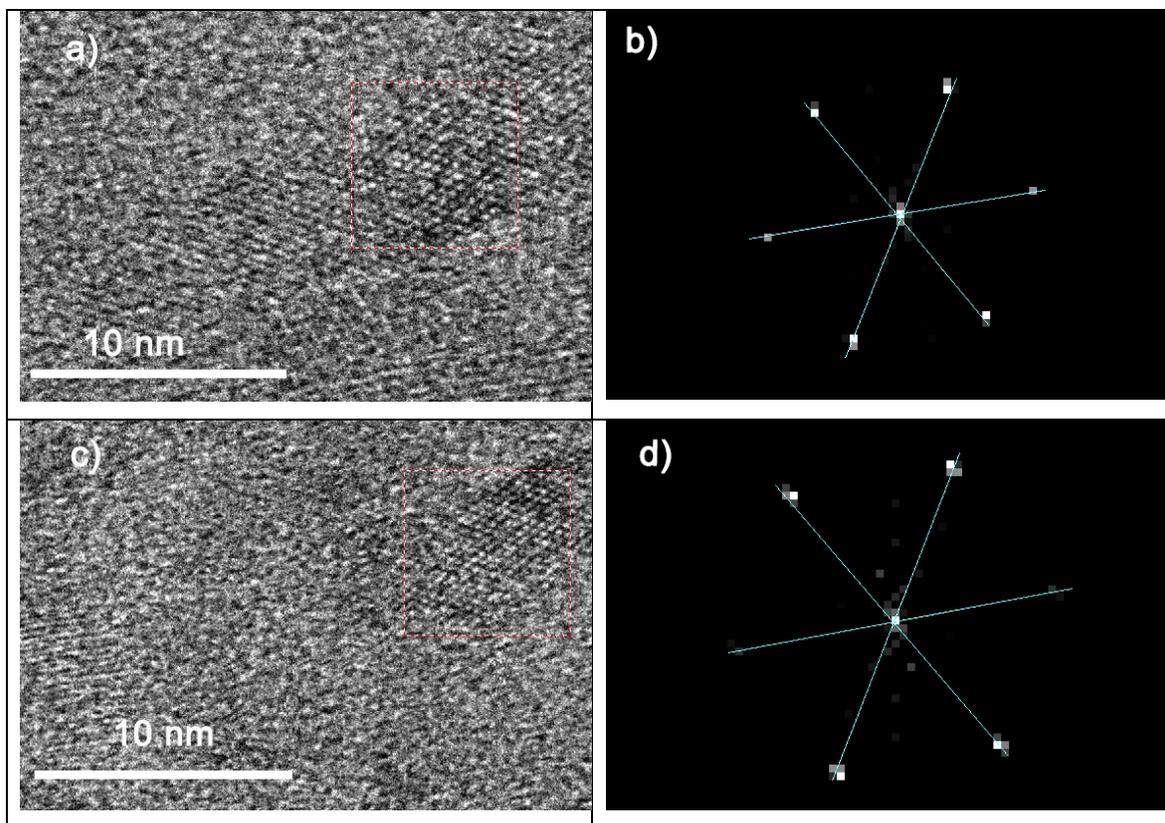


Figura 14: Imágenes obtenidas del TEM de la muestra de grafeno solo, a) grafeno, b) FFT del grafeno (izquierda), c) grafeno, d) FFT de grafeno (izquierda).

ii. NPAu

Tal como se describió en el capítulo 2 de este trabajo, se sintetizaron nanopartículas para dos pH diferentes, 3 y 11. Para la caracterización se utilizó directamente la solución (UV-Vis-IR, Raman y TEM) y para los Rayos X el polvo obtenido después de la liofilización.

Comencemos con los Rayos X. Los resultados se muestran en la Figura 15, para pH=3 (Ap3) y pH=11 (Ap11), en ambos casos, utilizando las bases de datos de Oro (JCPDS n° 00-004-0784) para la indexación de las señales.

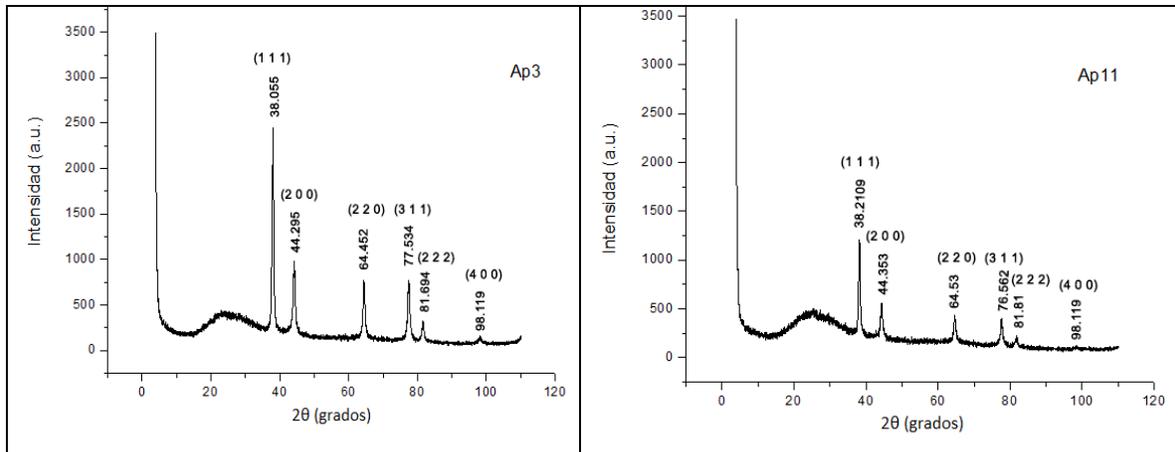


Figura 15: Señales de la difracción de rayos X para las NPAu Ap3 y Ap11.

Los difractogramas en ambas muestras corresponden a lo esperado para el caso del Oro, observándose únicamente una diferencia en la intensidad de los picos, debido a que se obtuvo una mayor cantidad de muestra para Ap3 que para Ap11 lo que se ve reflejado en el análisis.

Estando las nanopartículas inmersas aún en la solución líquida, se caracterizó por medio de la espectroscopía UV-Vis-IR [56], para lo cual, se realizó un barrido de longitudes de onda en el rango 330-700 nm en un tiempo de 6 minutos.

La Figura 16 muestra el espectro de la muestra Ap3, que corresponde a las NPAu con un pH de 3.

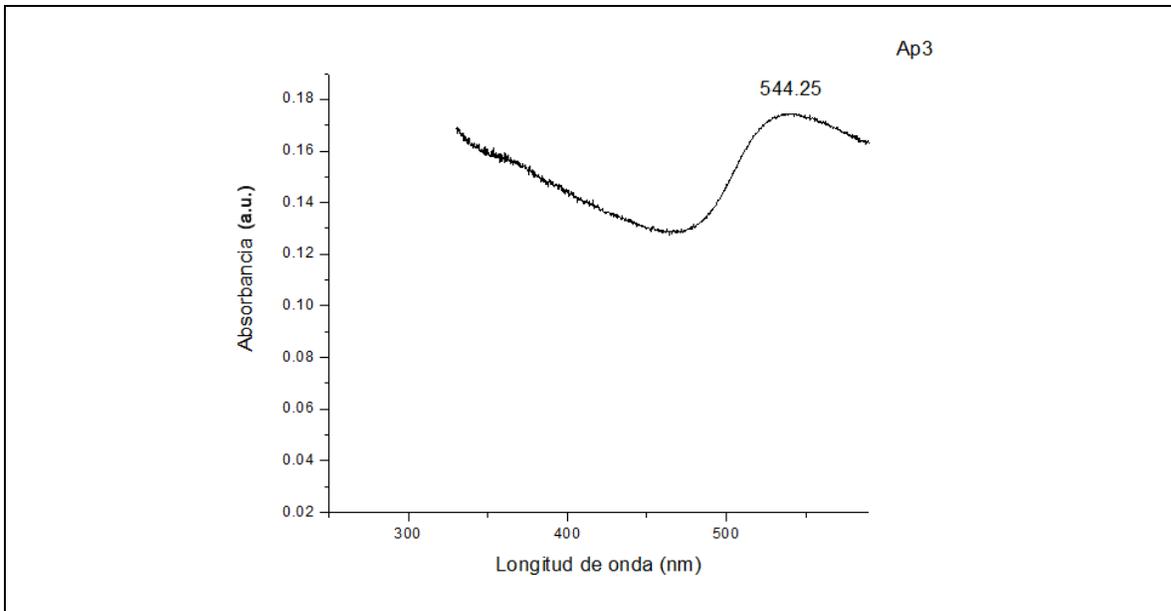


Figura 16: Espectro obtenidos por medio de Espectroscopía UV-Vis de la muestra de NPAu con un pH 3 (Ap3).

El pico de absorción obtenido del espectro se encuentra en 544.25 nm, correspondiendo al plasmón del Oro [41].

En la Figura 17, se aprecia el espectro de la muestra Ap11, el pico de absorción obtenido en el espectro se encuentra en 550.50 nm, correspondiendo al plasmón del Oro [41].

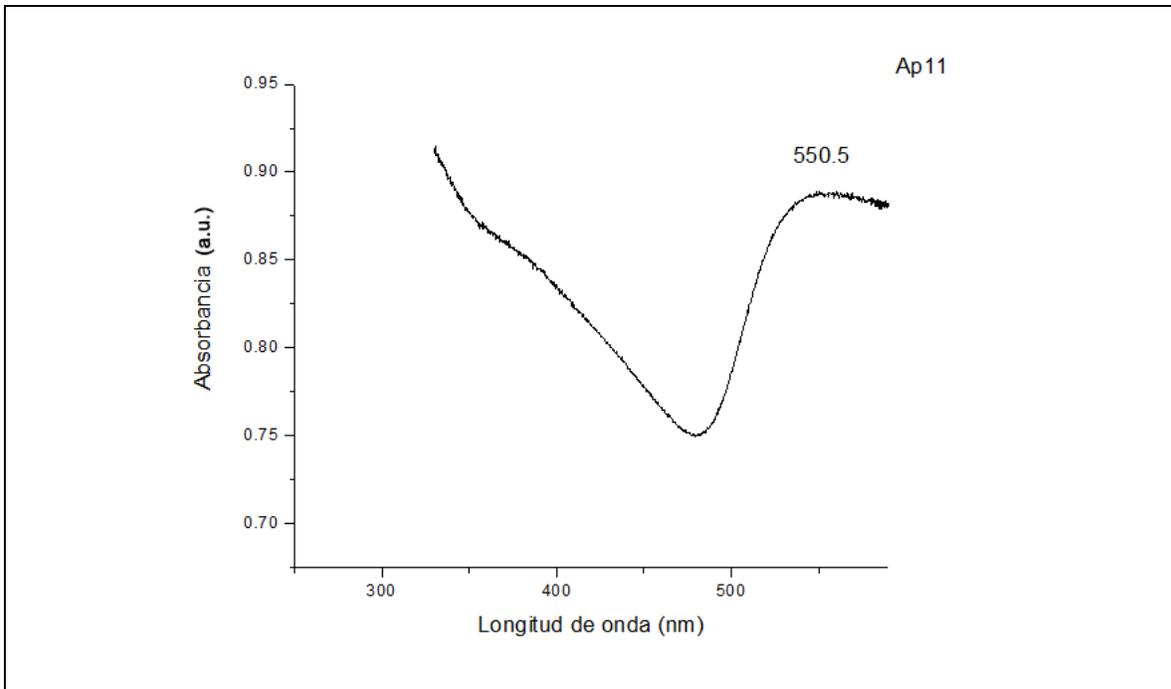


Figura 17: Espectro obtenidos por medio de Espectroscopía UV-Vis de la muestra de Oro con un pH 10.95 (Ap11).

Posteriormente, se realizó la espectroscopía Raman sobre las muestras Ap3 y Ap11 en la región de interés debido a que la intensidad de la banda de Oro buscada, es muy baja [57]. Existe una gran dificultad para encontrar el espectro del Oro, sin embargo, para el caso de Ap3, la Figura 18 muestra el espectro encontrado.

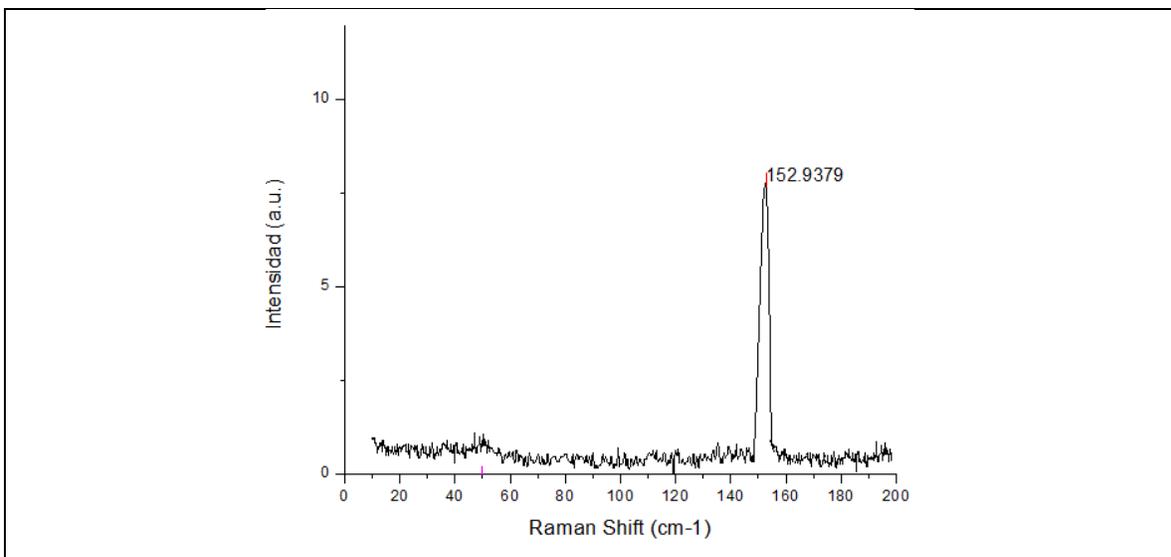


Figura 18: Espectro Raman obtenido para la muestra Ap3 limitando la zona para la NPAu.

Para el caso de Ap11, también se logró encontrar el espectro, a pesar de la baja intensidad que logra tener la banda como se muestra en la Figura 19, nuevamente se presenta el espectro.

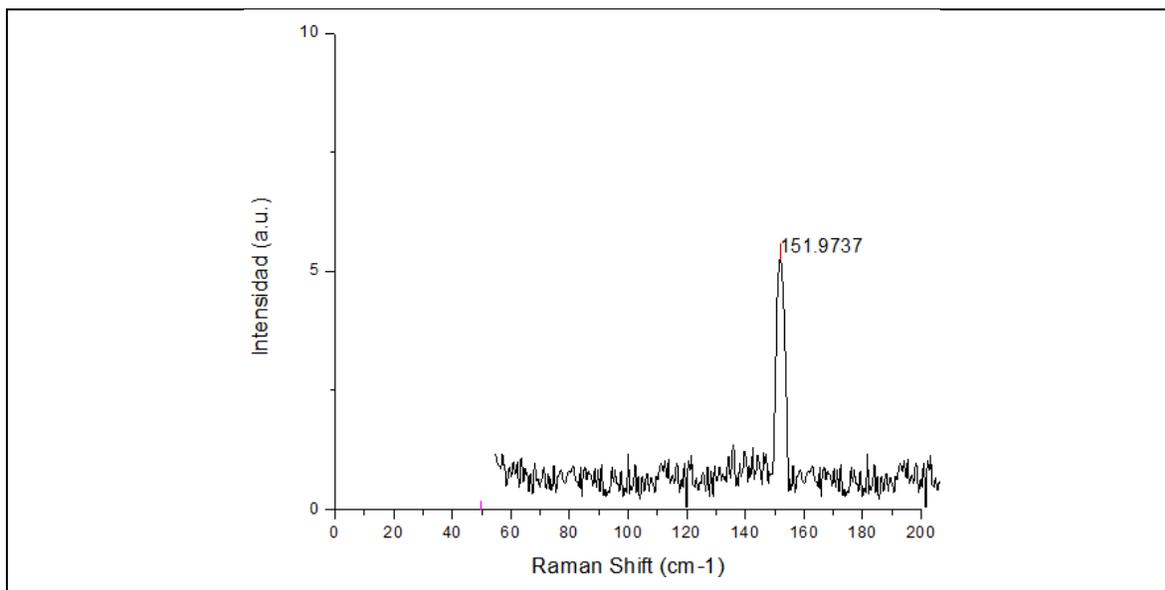


Figura 19: Espectro Raman obtenido para la muestra Ap11 limitando la zona para la NPAu.

Finalmente, se prepararon rejillas de Cobre tal como se describió en el capítulo 2 de esta tesis para caracterizar las nanopartículas por microscopía electrónica de transmisión. En la Figura 20 se muestran dos de las imágenes en baja resolución de las nanopartículas para Ap3. Como puede observarse las partículas se aglomeraron en algunas zonas y su tamaño es bastante grande, sin embargo, en

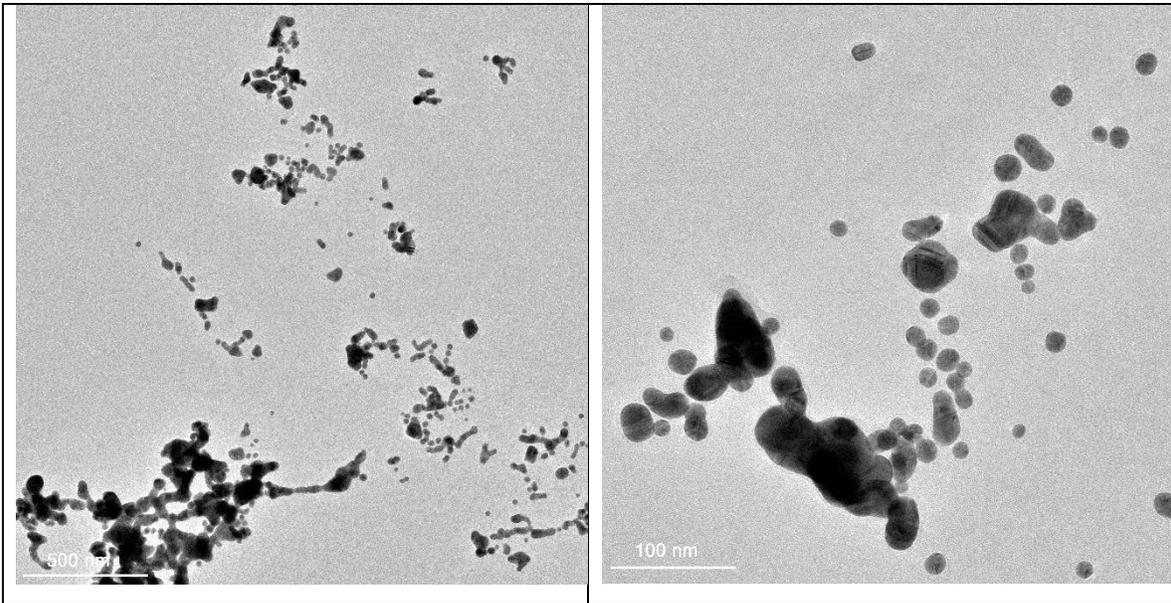


Figura 20: Imágenes obtenidas del TEM de la muestra Ap3 de baja resolución.

alta resolución, Figura 21, pudimos encontrar partículas muy pequeñas y aisladas, por lo que se muestra entonces una selección de dos de ellas donde se aprecian claramente los planos cristalinos de las partículas, hecho que nos facilita la indexación de las mismas al obtener la FFT de la zona marcada por un cuadro y utilizando las tablas JCPDS n° (00-004-0784) y JCPDS n° (00-071-0569) de rayos X para Oro y Au_2O_3 respectivamente en el programa Dpip2013 [58] desarrollado en el laboratorio.

Podemos decir que en el caso a) la nanopartícula corresponde al Oro FCC con un eje de zona $[0 -1 1]$ y planos $(1 1 1)$, $(2 0 0)$ y $(1 -1 1)$, para el caso c) también se tiene una NP Au FCC con un eje de zona $[-1 2 1]$ y planos $(3 1 1)$ y $(1 -1 3)$.

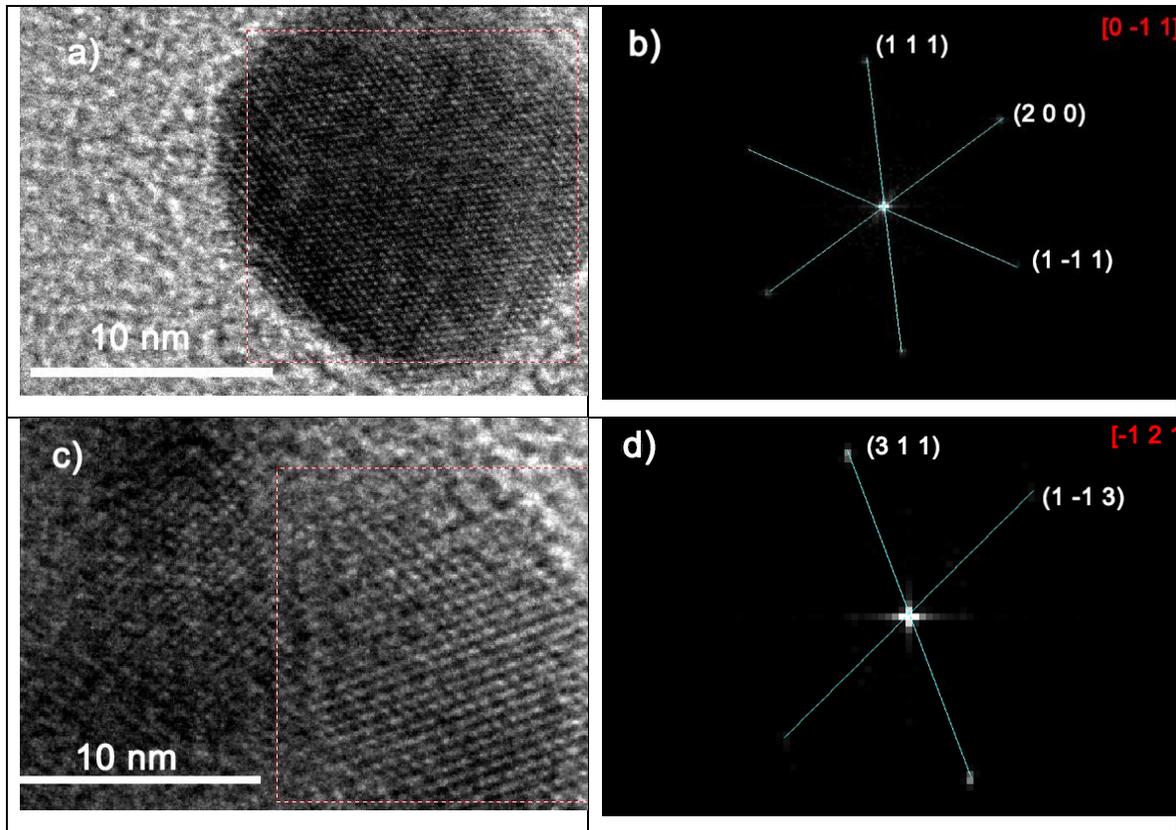


Figura 21: Imágenes obtenidas del TEM de la muestra Ap3, a) nanopartícula aislada, b) FFT de nanopartícula aislada, c) nanopartículas adyacentes, d) FFT de nanopartícula adyacente.

Para la muestra Ap11, también se obtuvo una imagen de TEM de baja resolución mostrada en la Figura 22, donde nuevamente se aprecia la aglomeración de partículas, pero al igual que en el caso anterior, al hacer alta resolución, en la Figura 23, nuevamente se observan partículas aisladas y bien definidas, las cuales nos permitieron indexarlas y de las cuales mostramos una selección de dos de ellas.

Para el caso a) se encuentra que se trata de una nanopartícula de Au_2O_3 ortorrómbica con eje de zona $[-9\ 1\ -2]$ con planos $(0\ 2\ 1)$ y $(1\ 3\ -3)$, para el caso c), se tiene una NPAu FCC con los planos $(2\ 0\ 0)$ y $(0\ 0\ 2)$ por lo que el eje de zona es $[0\ 1\ 0]$.

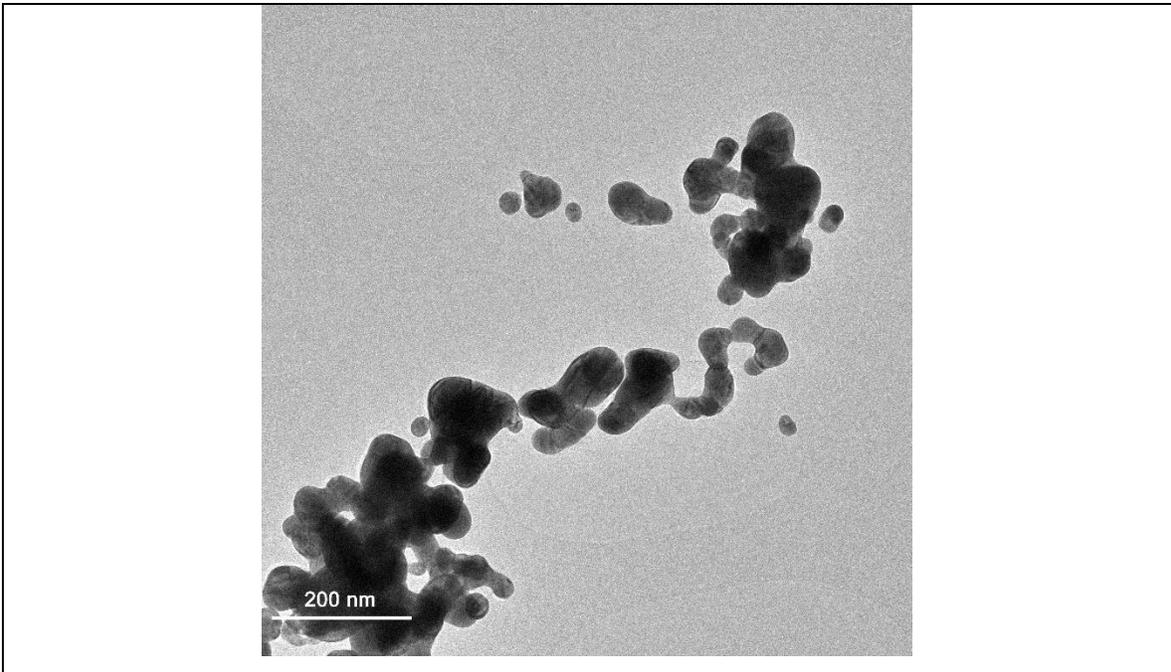


Figura 22: Imágenes obtenidas del TEM de la muestra Ap11 en baja resolución, tomada con 200 nm.

Hay que señalar que en un trabajo previo en el grupo de trabajo donde realicé este proyecto, se tenían antecedentes de la formación de partículas de Au_2O_3 debido principalmente a que la síntesis se desarrolla en un medio acuoso y a la gran cantidad de OH que se encuentran presentes al trabajar con taninos. Hay que recalcar, que en este trabajo se han mostrado sólo una selección de las partículas encontradas, sin embargo, se observaron varias de Au_2O_3 para cada pH las cuales se analizaron de la misma manera, por lo que nos pareció interesante mostrar algunas de las que se encontraron, pero sí quisiéramos recalcar que prácticamente todas las partículas analizadas correspondieron al Oro FFC.

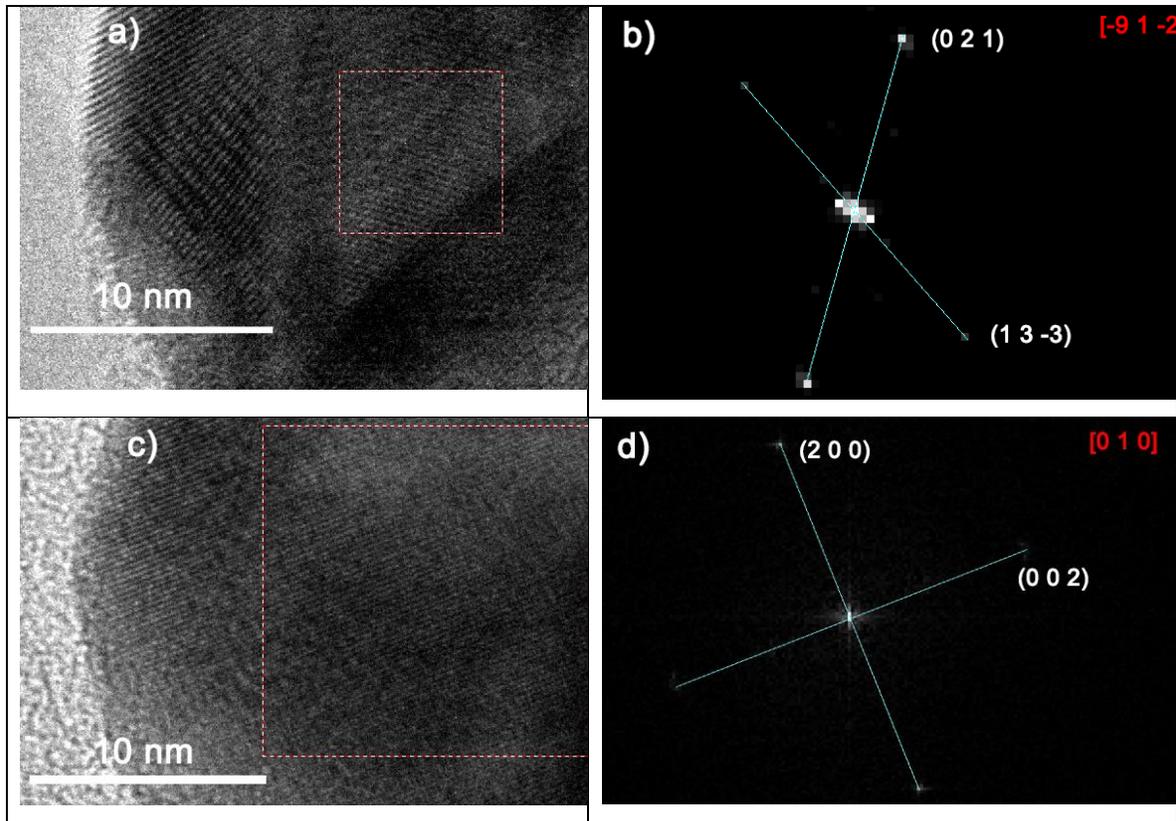


Figura 23: Imágenes obtenidas del TEM de la muestra Ap11, a) nanopartícula de Au_2O_3 ovalada, b) FFT de nanopartícula ovalada, c) nanopartícula de Oro aislada, d) FFT de nanopartícula aislada.

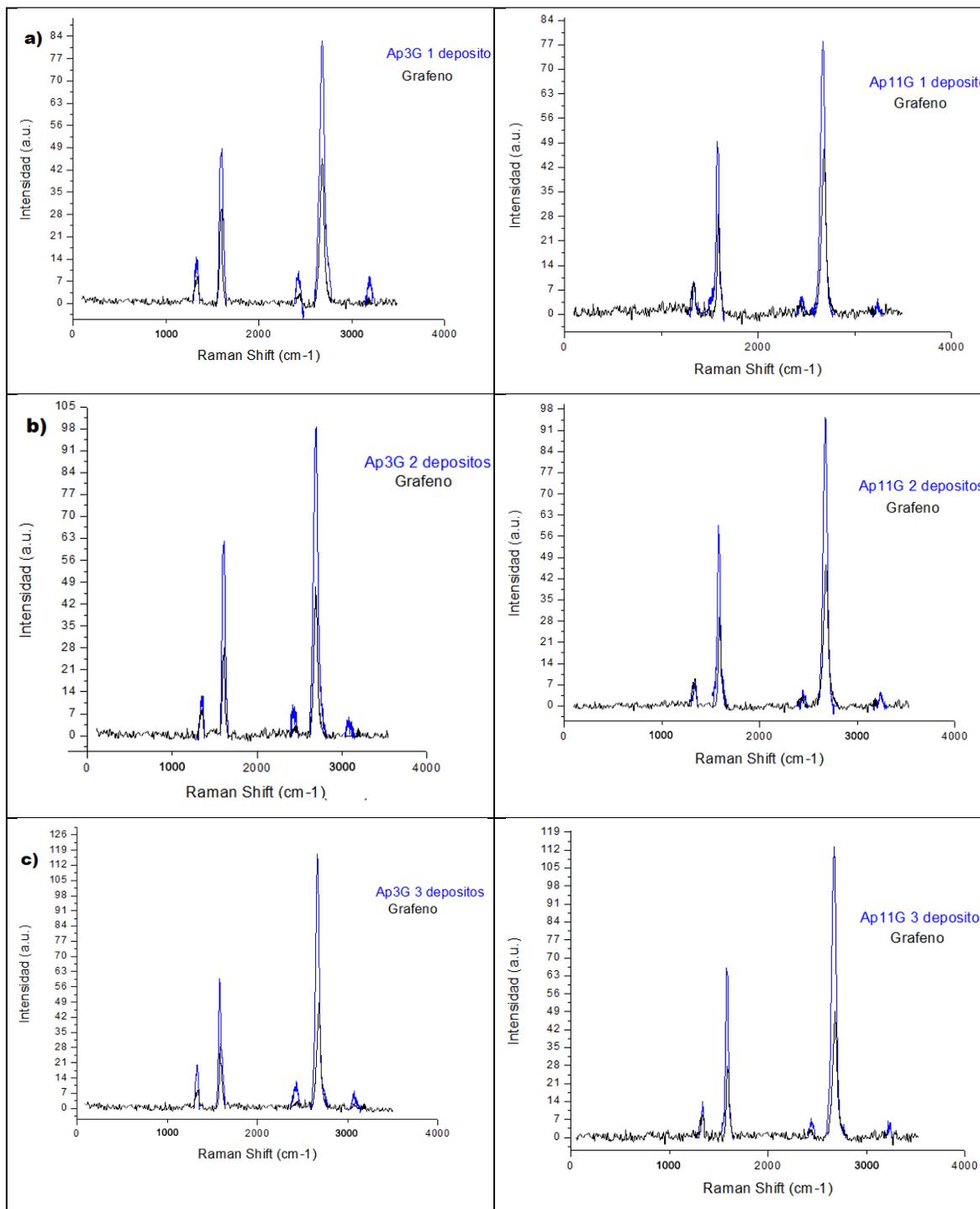
Para obtener el diámetro de las nanopartículas obtenidas, se utiliza nuevamente el programa Digital Micrograph para realizar la medición, y para corroborar el resultado, se recurre a la Ecuación (1). Lo obtenido para la muestra Ap3, fue un diámetro de 11.90 nm, mientras que para Ap11, se obtuvo 13.75 nm.

iii. NPAu/grafeno

Una vez sintetizados y caracterizados el grafeno y las NPAu, se procedió a depositar las nanopartículas sobre el grafeno que ya se encontraba sobre la rejilla para el microscopio electrónico. Para este caso se hacen dos muestras, una con las nanopartículas con pH=3, Ap3G y otra con las nanopartículas con pH=11 Ap11G.

Se realizaron 4 depósitos de las partículas de Oro, tanto de Ap3, como de Ap11, sobre el grafeno para la caracterización por espectroscopía Raman, en el caso de

Ap3G y Ap11G analizando nuevamente varias zonas de cada muestra. Dado que la mayoría de los espectros resultaron (como se esperaba) muy parecidos, mostramos en la Figura 24 uno de ellos (con un solo depósito) y se compararon con el correspondiente al grafeno solo (Figura 11).



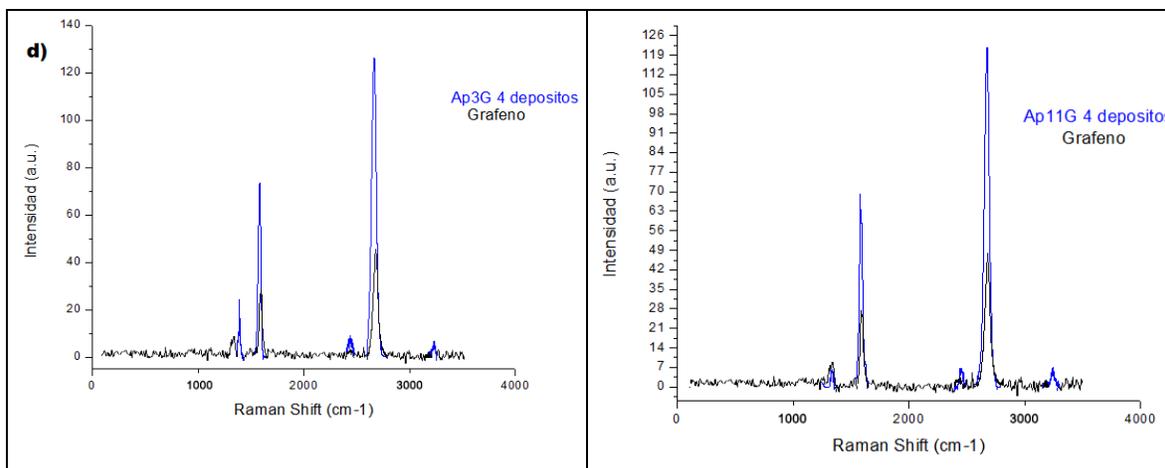


Figura 24: Curvas donde se comparan los espectros de las NPAu sobre grafeno (azul) y el grafeno solo (negro) para pH = 3 (izquierda) y pH = 11 (derecha) con a) un depósito, b) dos depósitos, c) tres depósitos y d) cuatro depósitos.

Se puede apreciar el incremento de señal de la muestra Ap3G, en a) la banda 2D tiene una intensidad de 82.53 a.u., mientras que para Ap11G es de 77.89 a.u., para el caso de dos depósitos de las NPAu sobre el grafeno, b), se tiene para Ap3G una intensidad de 98.7 a.u., y para Ap11G es de 95.16 a.u. Para el tercer caso, el cual es un depósito de tres NPAu, c), la intensidad en Ap3G es de 117.16 a.u. mientras que para Ap11G es de 113.48 a.u. y finalmente, para el último depósito, d), la intensidad de Ap3G llegó hasta 126.40 a.u. y para Ap11G 121.83 a.u. Los espectros son similares a los mostrados en la Figura 11, con la diferencia de que podemos notar un incremento de intensidad conforme se aumenta la cantidad de partículas, comparados con el grafeno solo, lo cual nos indica un efecto SERS. En la Figura 25, se aprecian los espectros juntos, tanto para Ap3G, como para Ap11G.

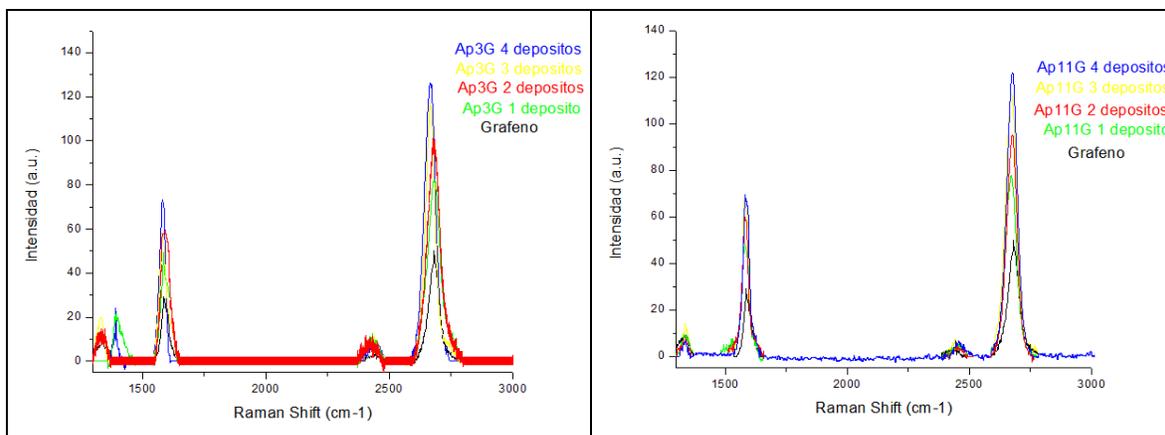


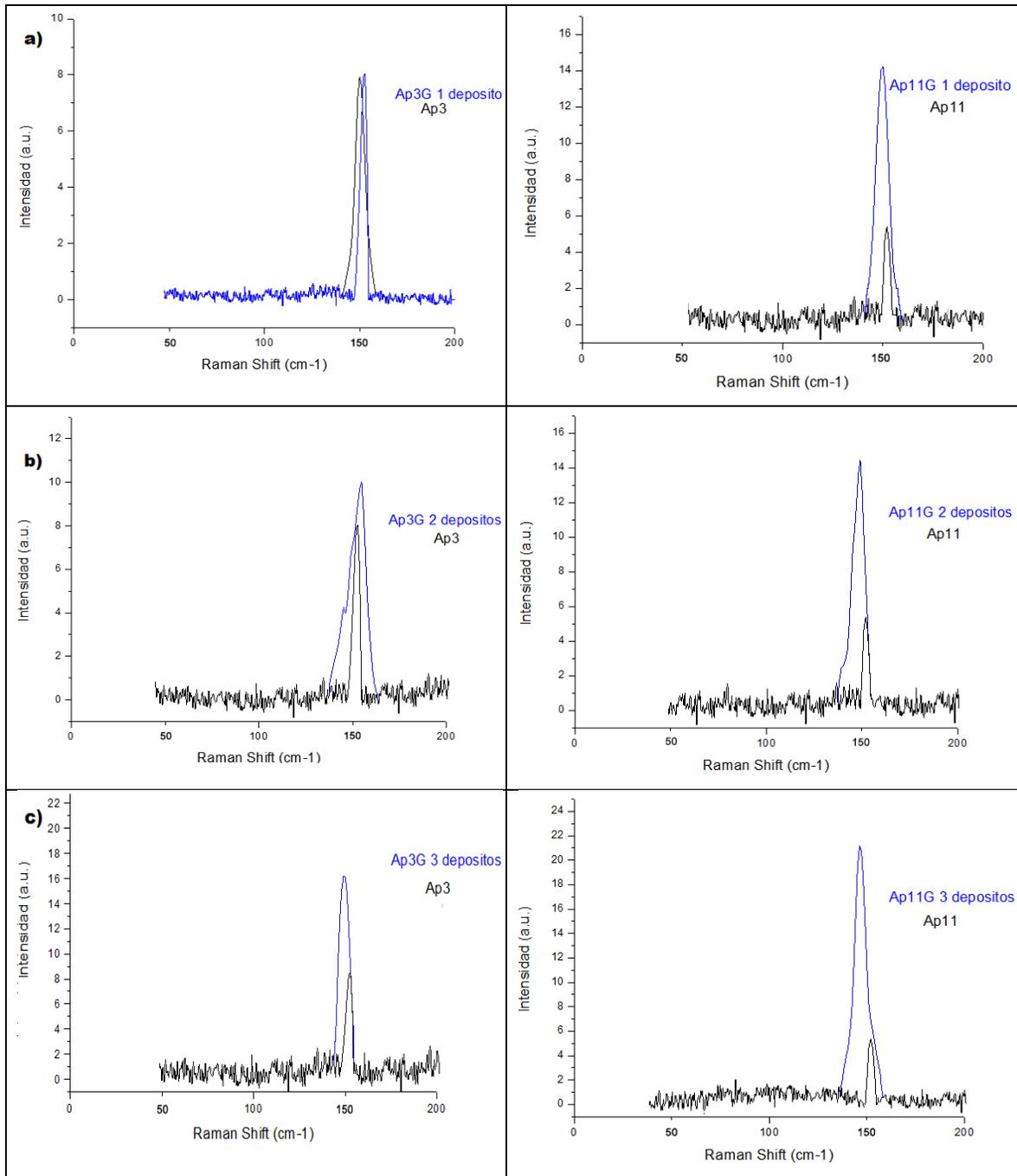
Figura 25: Dos gráficas donde se comparan los espectros Raman de las NPAu sobre grafeno con el espectro del grafeno, para pH = 3 (izquierda) y pH = 11 (derecha).

En la tabla 3, se representan las diferentes intensidades de los espectros Raman, también se puede notar en dicha tabla, que no se altera la monocapa de grafeno.

Tabla 3: Datos obtenidos de las diferentes cantidades de NPAu sobre el grafeno.

Muestra	Banda G	Banda 2D	Razón 2D/G	No. De Capas
Ap3G 1 dep.	49	83	1.69	Monocapa
Ap3G 2 dep.	63	99	1.57	Monocapa
Ap3G 3 dep.	60	117	1.95	Monocapa
Ap3G 4 dep.	74	126	1.7	Monocapa
Ap11G 1 dep.	50	78	1.56	Monocapa
Ap11G 2 dep.	60	95	1.58	Monocapa
Ap11G 3 dep.	67	114	1.7	Monocapa
Ap11G 4 dep.	70	122	1.74	Monocapa

En el caso de la banda del Oro, la Figura 26 muestra la comparación de Ap3G y Ap11G, con la banda de Oro.



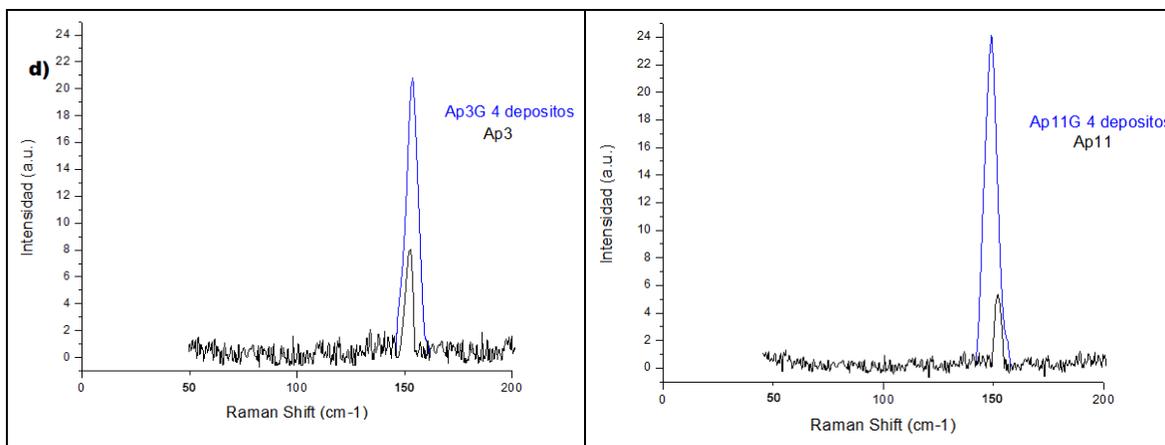


Figura 26: Curvas donde se comparan los espectros de las NPAu sobre grafeno (azul) y las nanopartículas de Oro solas, para pH = 3 (izquierda) y pH = 11 (derecha) con a) un depósito, b) dos depósitos, c) tres depósitos y d) cuatro depósitos.

Para el caso de las NPAu, también tenemos un incremento de señal conforme aumenta la cantidad de partículas depositadas mostrando un efecto SERS. Para el caso a) la muestra Ap3G tuvo una intensidad de 8.06 a.u. y Ap11G alcanzó 14.01 a.u., para los depósitos de las partículas, inciso b, Ap3G la señal llegó a 10.04 a.u. mientras que Ap11G obtuvo una intensidad de 14.48 a.u., para el tercer caso, c), Ap3G llegó a 15.70 a.u. y Ap11G tuvo una intensidad de 21.20 a.u., finalmente, para el caso d), la señal de Ap3G fue de 20.80 a.u. mientras que para Ap11G fue de 24.16 a.u.

Para apreciar mejor las diferentes intensidades, en la Figura 27, se colocan las gráficas con todos los espectros, en la tabla 4 se desglosan las mismas para comprender mejor el análisis de las intensidades.

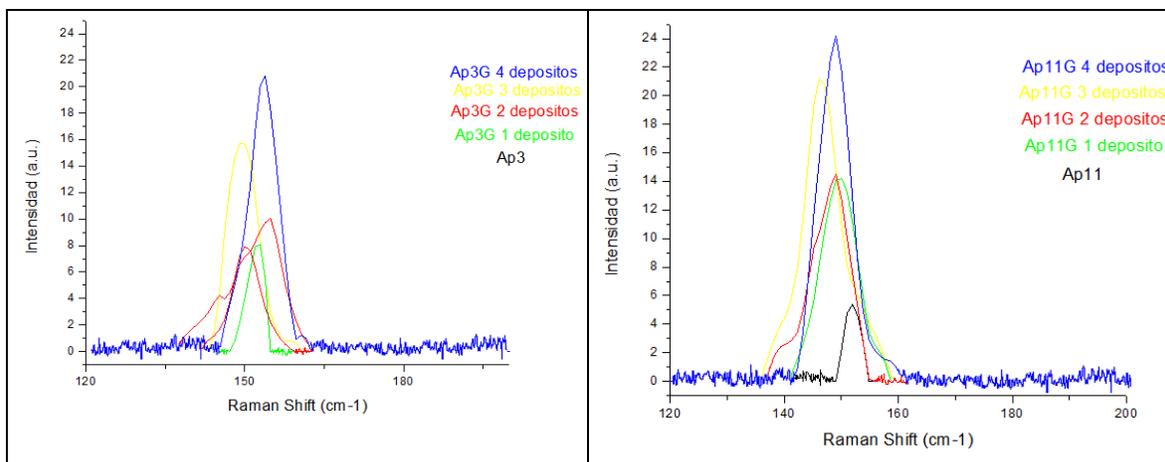


Figura 27: Dos gráficas donde se comparan los espectros Raman de las NPAu sobre grafeno con las NPAu, para pH = 3 (izquierda) y pH = 11 (derecha).

Se hace notar el incremento de la intensidad conforme a la cantidad de depósitos de NPAu.

Tabla 4: Intensidades reportadas de la diferente cantidad de NPAu sobre grafeno.

Muestra	Intensidad (a.u)
Ap3G 1 dep.	8.06
Ap3G 2 dep.	10.04
Ap3G 3 dep.	15.7
Ap3G 4 dep.	20.8
Ap11G 1 dep.	14.01
Ap11G 2 dep.	14.48
Ap11G 3 dep.	21.2
Ap11G 4 dep.	24.16

Posteriormente se realizó el estudio de las muestras en una rejilla para el microscopio electrónico de transmisión. En la Figura 28 se aprecia una imagen tomada a baja resolución de la muestra Ap3G. Se puede notar la gran cantidad de NPAu depositadas.

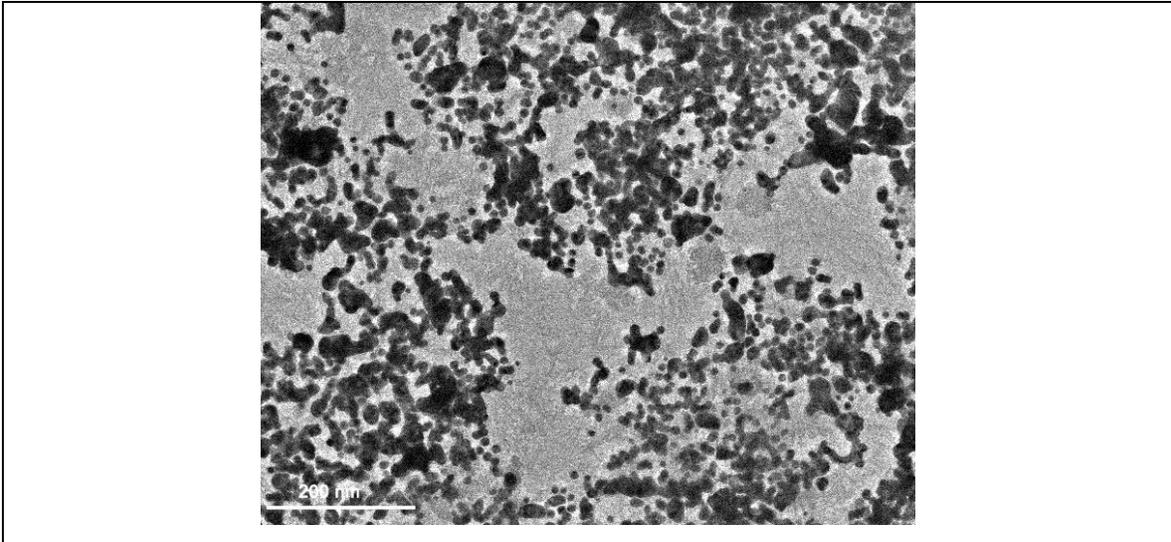
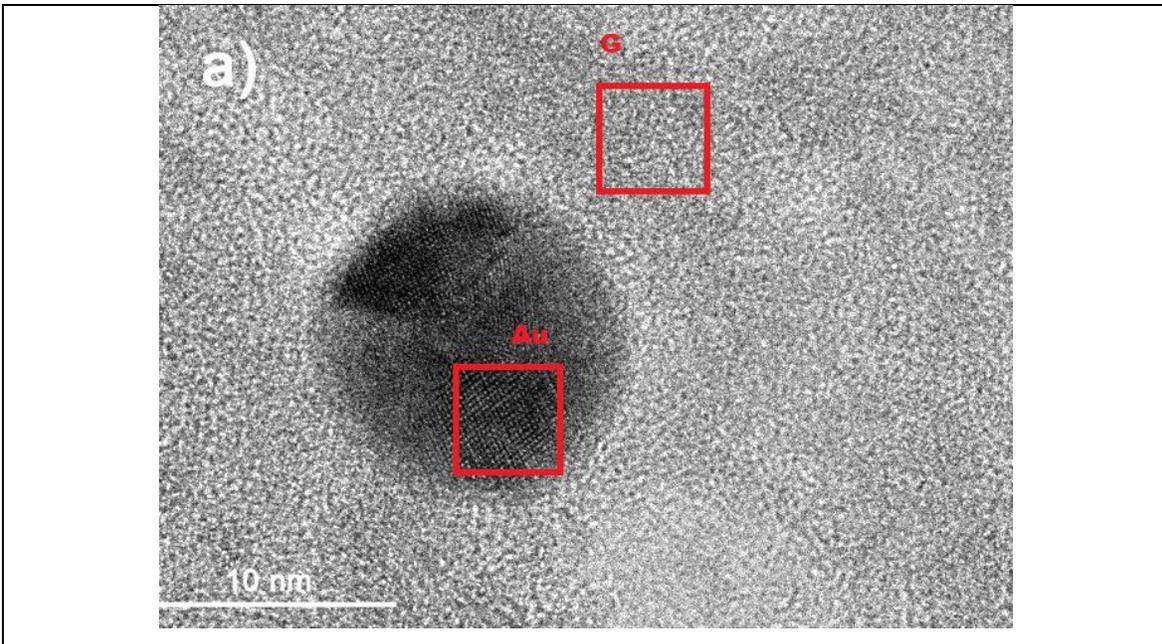


Figura 28: Imagen obtenida del TEM de la muestra Ap3G en baja resolución, tomada con 200 nm.

Para tener un mejor análisis, se pueden estudiar las imágenes de alta resolución tanto del grafeno, como de las NPAu. En la Figura 29 se puede apreciar la imagen donde se obtuvieron los análisis tanto del grafeno, como de la nanopartícula.



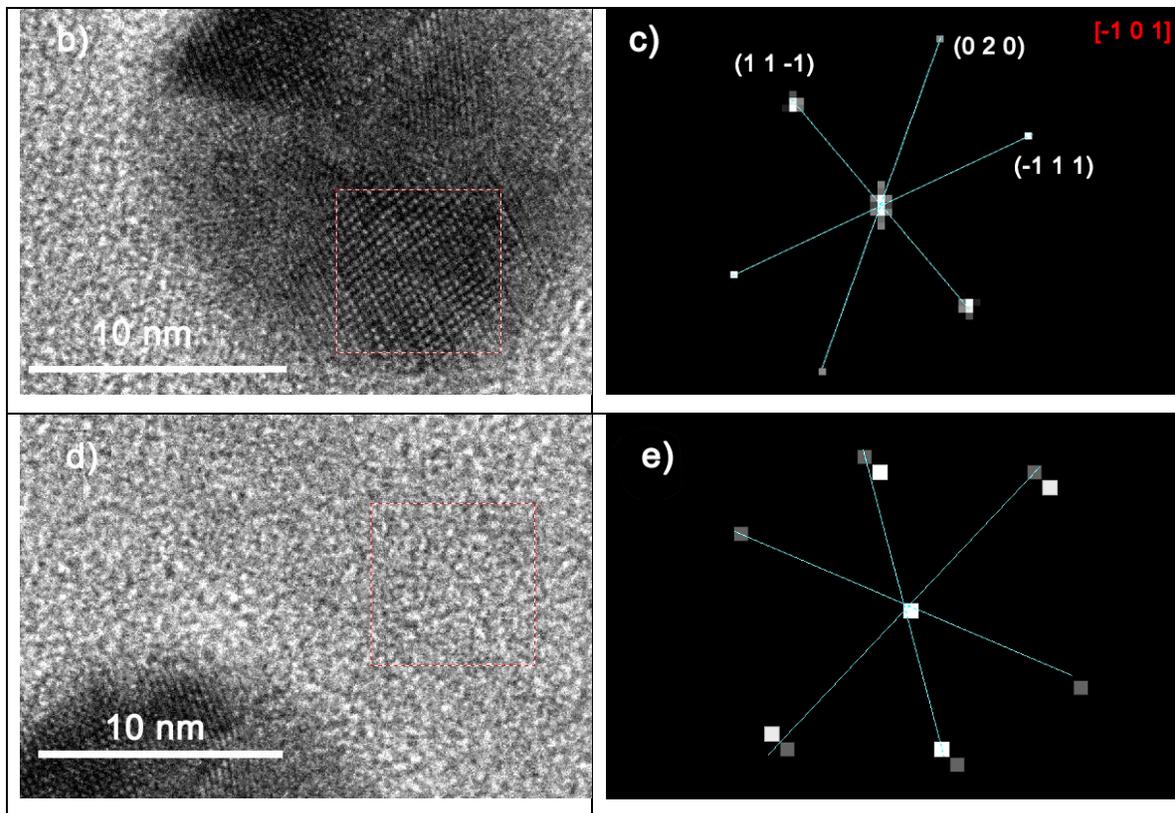
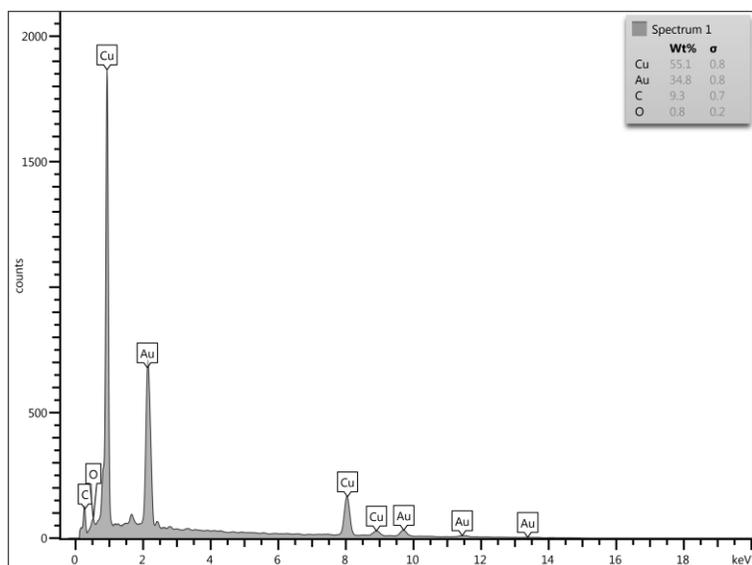


Figura 29: Imágenes de alta resolución de 10 nm obtenidas del TEM de la muestra Ap3G, a) zona con NPAu y grafeno, b) NPAu, c) FFT de NPAu, d) grafeno, e) FFT de grafeno.

El eje de zona de la nanopartícula identificada de Oro en b) es $[-1\ 0\ 1]$, mientras que sus planos son $(1\ 1\ -1)$, $(0\ 2\ 0)$ y $(-1\ 1\ 1)$. Para el caso del grafeno d), las distancias medidas entre los átomos fueron de (0.26 ± 0.03) nm y con ángulos de 60.77° .

También se volvió a obtener el diámetro de las nanopartículas implicadas en ambos casos con el uso del programa Digital Micrograph, para el caso de Ap3G, el diámetro medido fue de 11.70 nm, mientras que para Ap11G, se obtuvo 13.012 nm.

Finalmente, el microscopio electrónico nos permite hacer un análisis químico de la zona, por lo que se obtuvo el EDS de la muestra Ap3G, que se muestra en la Figura 30 donde se observa la presencia de las NPAu, al igual que de Oxígeno y Cobre, el pico mayor del Cobre corresponde generalmente a la rejilla donde se montó la muestra.



Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %	Standard Label
C	K series	0.28	0.00276	9.26	0.71	41.31	C Vit
O	K series	0.12	0.00039	0.83	0.24	2.77	SiO2
Cu	L series	5.62	0.05617	55.12	0.79	46.46	Cu
Au	M series	3.67	0.03669	34.79	0.75	9.46	Au
Total:				100.00		100.00	

Figura 30: EDS obtenido de la muestra Ap3G sobre un sustrato de Cobre.

El Carbono detectado, se debe a la presencia del ambiente ya que la muestra está expuesta a alto vacío y lo que más se filtra en la cámara, es Carbono, al igual que la película de Carbono que se utiliza en la muestra para hacer uso del EDS.

El mismo procedimiento se siguió para el caso de la muestra Ap11G, en la Figura 31 se tiene una imagen de baja resolución la cual se pueden apreciar una cantidad menor de nanopartículas comparado con Ap3G pero se observan las fibras características del grafeno.

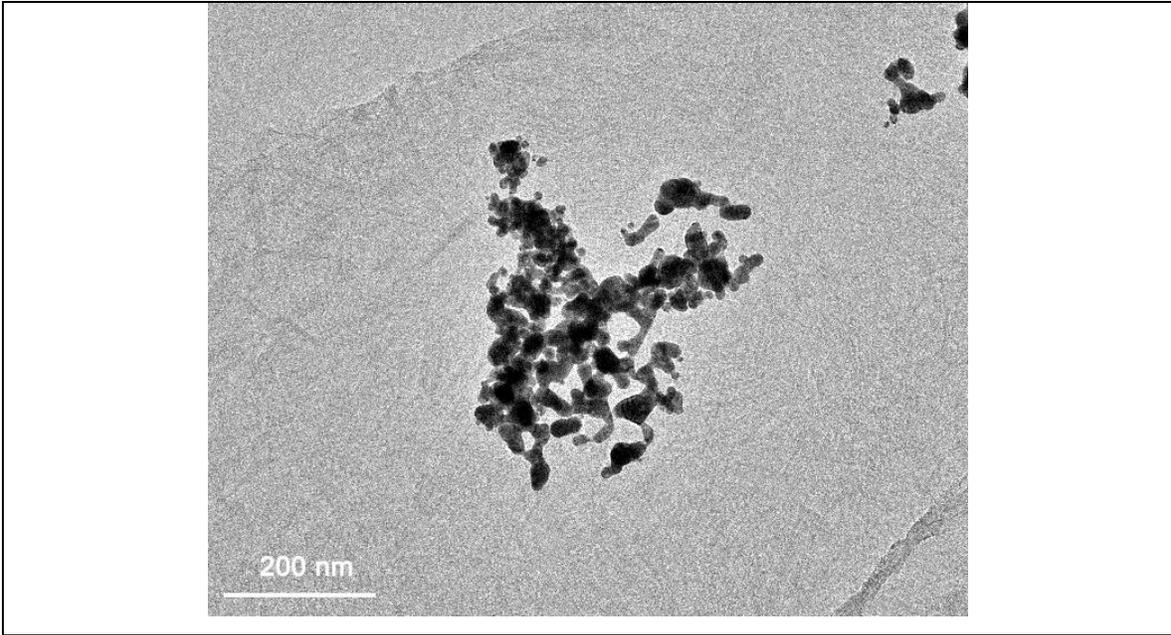
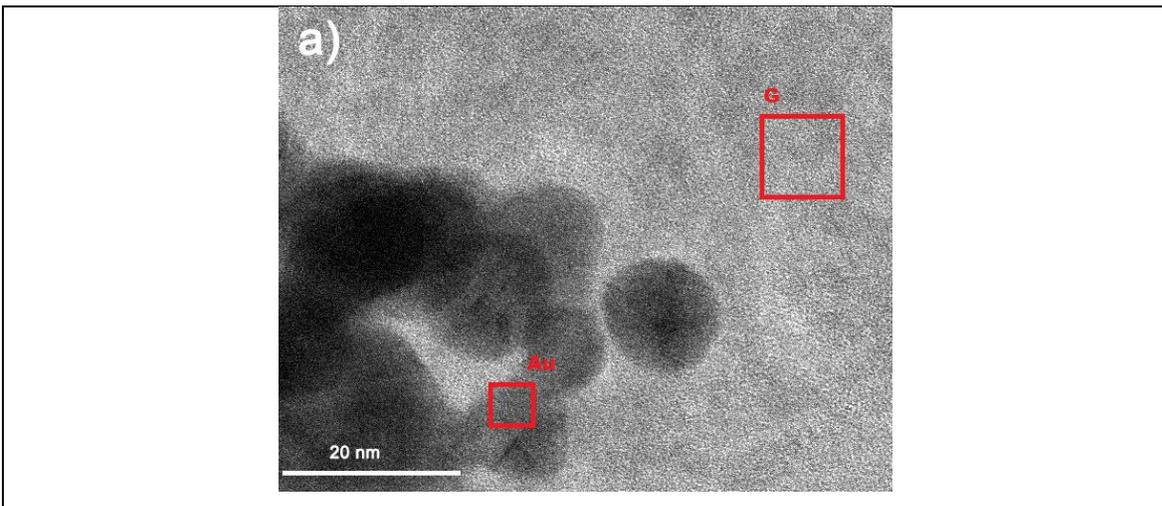


Figura 31: Imagen obtenida del TEM de la muestra Ap11G en baja resolución.

Por su parte, en las imágenes de alta resolución mostradas en la Figura 32, se logró observar una imagen en donde fue posible obtener las FFT tanto de las NPAu, como de la base, el grafeno.



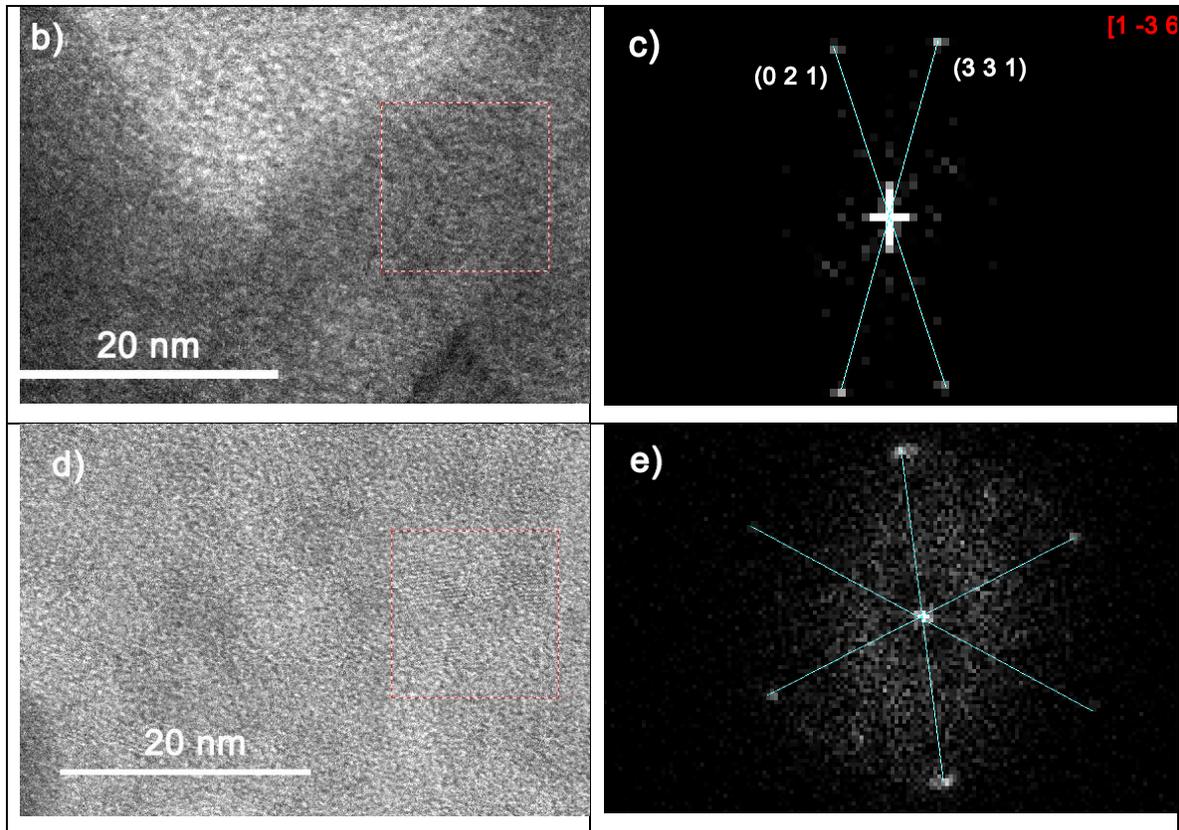
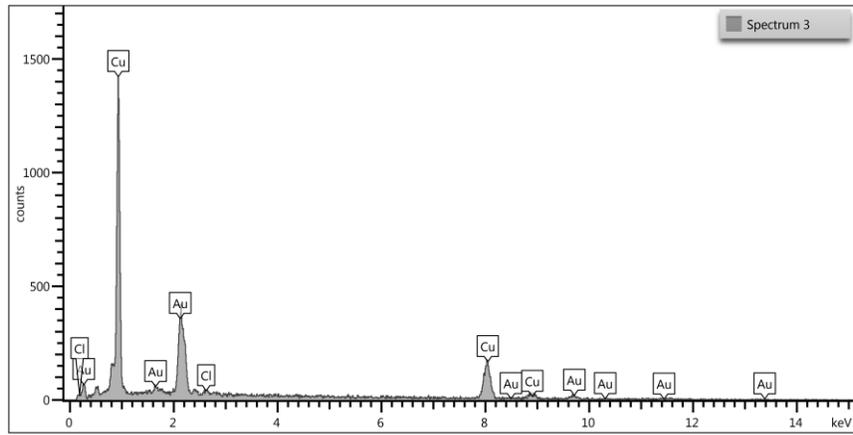


Figura 32: Imágenes de alta resolución de 20 nm obtenidas del TEM de la muestra Ap11G, a) zona con NPAu y grafeno, b) NPAu, c) FFT de NPAu, d) grafeno, e) FFT de grafeno.

Procediendo igual que en caso anterior, se obtuvo que los planos localizados de la NPAu b) tiene un eje de zona $[1\ 3\ -6]$ con planos $(3\ 1\ 1)$ y $(3\ 3\ 1)$ que corresponden a una NPAu FCC, mientras que en el caso del grafeno d), las distancias medidas entre los átomos fueron de (0.23 ± 0.03) nm y sus ángulos de 60.32° característicos del grafeno.

Obteniendo igualmente un EDS para la muestra Ap11G, que se aprecia en la Figura 33, nuevamente la presencia del Oro, Cobre y en este caso, se observa la presencia del Cloro debido a la síntesis de las NPAu, disociando $HAuCl_4$, como se mencionó en el capítulo 3.



Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %	Standard Label	Factory Standard	Standard Calibration Date
Cl	K series	0.01	0.00011	0.83	0.19	1.94	NaCl	Yes	
Cu	L series	0.79	0.00793	64.00	1.04	83.29	Cu	Yes	
Au	M series	0.43	0.00426	35.17	1.04	14.77	Au	Yes	
Total:				100.00		100.00			

Figura 33: EDS obtenido de la muestra Ap11G sobre un sustrato de Cobre.

Capítulo 5

CONCLUSIONES

Se logró sintetizar grafeno por el método antes descrito sobre un sustrato de Cobre, y lo que se observó, fue una placa de Cobre con una capa casi transparente en su totalidad marcada con un punto para lograr realizar la caracterización correspondiente.

La caracterización de las muestras de grafeno, confirmaron su existencia tanto por Raman como por Microscopia Electrónica de Transmisión. Se logró demostrar que el grafeno sintetizado estaba formado por una única capa de átomos de Carbono de forma hexagonal, aunque con impurezas o defectos, como muestra la señal Raman. Si comparamos los tamaños del spot del TEM y de Raman, obtenemos que en el caso de la espectroscopía (25 μm), es mucho mayor que la de TEM (10 ~ 20 nm). En este último se obtuvo grafeno mayoritariamente, como se menciona en el capítulo anterior.

Se lograron sintetizar NPAu para dos pH's diferentes a partir del método antes descrito. Las partículas formadas obtuvieron un color rojo oscuro tanto de la muestra Ap3, como de Ap11. También se logra observar que en el caso de Ap11, algunas partículas se aglomeraron haciendo una mezcla heterogénea, mientras que en la muestra Ap3 se aprecia una mezcla homogénea, es decir, las nanopartículas se aglomeraron mucho menos.

Los resultados de rayos X muestran que tanto para Ap3, como para Ap11, se obtienen mayoritariamente NPAu con estructura FCC. Para el caso de Ap3, el diámetro obtenido fue de 11.90 nm y el plasmón se encuentra en 544.25 nm, mientras que para Ap11, el diámetro fue de 13.75 nm y el plasmón se localiza en 550.5 nm, que corresponden a las NPAu.

Se realizaron las muestras de NPAu/grafeno depositando una gota de la solución que contenía las NPAu sintetizadas sobre la rejilla que se utilizaría para hacer la caracterización por TEM que ya contenía la película de grafeno. También, fueron realizadas las muestras de NPAu/grafeno/Cu de la misma forma, para la caracterización por espectroscopía Raman incrementando el depósito de las nanopartículas hasta llegar a 4 gotas.

Se caracterizaron las muestras de NPAu/grafeno con espectroscopía Raman dando una señal de grafeno y las NPAu para ambos casos. Las señales Raman del grafeno, fueron las mismas que aparecieron con la muestra de grafeno solo, tanto en Ap11G, como en Ap3G con la diferencia del incremento de señal en ambos casos, para la espectroscopía Raman de las NPAu, también hubo un incremento de señal conforme aumentaba la cantidad depositada. En el caso de TEM, los resultados obtenidos para las NPAu y para el grafeno, se muestran sin ningún cambio con respecto a las muestras de los materiales solos, como se muestra en el capítulo anterior. Los diámetros obtenidos de las NPAu fueron, para Ap3G 11.70 nm, y para Ap11G 13.012 nm.

Un análisis de los resultados presentados en el Capítulo 4, nos muestran que sí se lograron sintetizar tanto el grafeno como las NPAu. Para el caso del grafeno podemos concluir que no tenemos una lámina uniforme de éste en ciertas zonas, sino islas que en los bordes se le unieron partículas de Oxígeno dando así algunas impurezas. Posteriormente se adhirieron las NPAu sobre el grafeno y se encuentra al hacer la caracterización por Raman, que la señal se incrementa en intensidad tanto para Ap3G, como para Ap11G, por lo que se atribuye un efecto SERS – GERS, por lo que la respuesta a la pregunta de la introducción a esta tesis es que la señal Raman sufre un incremento debido al efecto SERS – GERS producido por la combinación de las NPAu/grafeno.

Referencias

- [1] Novoselov, K. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696), pp.666-669.
- [2] Luna G., (2017). “Construcción y caracterización de circuitos con grafeno: modulación de la función de trabajo” (tesis de pregrado). Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México.
- [3] Carboni, D., Lasio, B., Loche, D., Casula, M., Mariani, A., Malfatti, L. and Innocenzi, P. (2015). Introducing Ti-GERS: Raman Scattering Enhancement in Graphene-Mesoporous Titania Films. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 6(16), pp.3149-3154.
- [4] FRENS, G. (1973). Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. *Nature Physical Science*, 241(105), pp.20-22.
- [5] Kim, D., Zhang, Y., Voit, W., Rao, K. and Muhammed, M. (2001). Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 225(1-2), pp.30-36.
- [6] Poole, C. and Owens, F. (2007). Introducción a la nanotecnología. Barcelona, Espa. a: Editorial Reverté, pp.118-120.
- [7] Daniel, M. and Astruc, D. (2004). Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chemical Reviews*, 104(1), pp.293-346.
- [8] Samim, M. (2011). Synthesis and characterization of gold nanorods and their application for photothermal cell damage. *International Journal of Nanomedicine*, p.1825.
- [9] Das, M., Shim, K., An, S. and Yi, D. (2011). Review on gold nanoparticles and their applications. *Toxicology and Environmental Health Sciences*, 3(4), pp.193-205.

[10] Herrera-Becerra, R., Zorrilla, C., Rius, J. and Ascencio, J. (2008). Electron microscopy characterization of biosynthesized iron oxide nanoparticles. *Applied Physics A*, 91(2), pp.241-246.

[11] McQuillan, A. (2009). The discovery of surface-enhanced Raman scattering. *Notes and Records of the Royal Society*, 63(1), pp.105-109.

[12] Novoselov, K. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696), pp.666-669.

[13] Geim, A. and Novoselov, K. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3), pp.183-191.

[14] Inagaki, M., Konno, H. and Tanaike, O. (2010). Carbon materials for electrochemical capacitors. *Journal of Power Sources*, 195(24), pp.7880-7903.

[15] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. and Hone, J. (2008). Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, 321(5887), pp.385-388.

[16] Galatzer-Levy, J. (2018). Graphene 'sandwich' improves imaging of biomolecules | UIC Today. [online] [News.uic.edu](http://news.uic.edu/graphene-sandwich-improves-imaging-of-biomolecules). Available at: <http://news.uic.edu/graphene-sandwich-improves-imaging-of-biomolecules>.

[Accessed 16 Sep. 2017].

[17] Tang, X., Li, X., Cao, Z., Yang, J., Wang, H., Pu, X. and Yu, Z. (2013). Synthesis of graphene decorated with silver nanoparticles by simultaneous reduction of graphene oxide and silver ions with glucose. *Carbon*, 59, pp.93-99.

[18] Li, X., Cai, W., An, J., Kim, S., Nah, J., Yang, D., Piner, R., Velamakanni, A., Jung, I., Tutuc, E., Banerjee, S., Colombo, L. and Ruoff, R. (2009). Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science*, 324(5932), pp.1312-1314.

[19] Herrera-Becerra, R., Zorrilla, C. and Ascencio, J. (2007). Production of Iron Oxide Nanoparticles by a Biosynthesis Method: An Environmentally Friendly Route. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(44), pp.16147-16153.

- [20] Muszynski, R., Seger, B. and Kamat, P. (2008). Decorating Graphene Sheets with Gold Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(14), pp.5263-5266.
- [21] Si, Y. and Samulski, E. (2008). Exfoliated Graphene Separated by Platinum Nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 20(21), pp.6792-6797.
- [22] Balasubramanian, K. and Burghard, M. (2005). Chemically Functionalized Carbon Nanotubes. *Small*, 1(2), pp.180-192.
- [23] ASHLEY, S. (2010). "Formas de obtener grafeno". *Investigación y ciencia*, núm. 407: pág. 42-47.
- [24] Delgado N., (2015). "Interacción de un semifullereno C30 con ácido perclórico y litio" (tesis de pregrado). Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México.
- [25] Ajayan, P., Ebbesen, T., Ichihashi, T., Iijima, S., Tanigaki, K. and Hiura, H. (1993). Opening carbon nanotubes with oxygen and implications for filling. *Nature*, 362(6420), pp.522-525.
- [26] Wang, X., Lin, X., Dravid, V., Ketterson, J. and Chang, R. (1995). Carbon nanotubes synthesized in a hydrogen arc discharge. *Applied Physics Letters*, 66(18), pp.2430-2432.
- [27] O'Connell, M. (2007). Carbon nanotubes. London: CRC Press, pp.1-7.
- [28] Tsang, S., Harris, P. and Green, M. (1993). Thinning and opening of carbon nanotubes by oxidation using carbon dioxide. *Nature*, 362(6420), pp.520-522.
- [29] Morales J. (2009). "Síntesis, caracterización fisicoquímica y propiedades de películas de diamante sintético partiendo de precursores orgánicos" (tesis de doctorado). Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México.
- [30] Rodriguez C., (2012). "Obtención de hojas de óxido de grafeno para el desarrollo de nanocompositos poliméricos" (tesis de doctorado). Universidad Autónoma de Nuevo León, Nuevo León, México.

- [31] Pérez A., (2016). “Obtención de papel de óxido de grafeno prístino y funcionalizado. Diseño e implementación de un sistema para estudio de conductividad eléctrica de nanomateriales de carbono en forma de papel” (tesis de pregrado). Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México.
- [32] Bolotin, K., Sikes, K., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kim, P. and Stormer, H. (2008). Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, 146(9-10), pp.351-355.
- [33] Rosi, N. and Mirkin, C. (2005). Nanostructures in Biodiagnostics. *Chemical Reviews*, 105(4), pp.1547-1562.
- [34] Wolf, E. (n.d.). Nanophysics and nanotechnology. Wiley – CVH, (2000).
- [35] Kim, K., Lee, J., Jo, G., Shin, S., Kim, J. and Jang, J. (2016). Dendrimer-Capped Gold Nanoparticles for Highly Reliable and Robust Surface Enhanced Raman Scattering. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(31), pp.20379-20384.
- [36] Sharma, B., Frontiera, R., Henry, A., Ringe, E. and Van Duyne, R. (2012). SERS: Materials, applications, and the future. *Materials Today*, 15(1-2), pp.16-25.
- [37] Pearce, R. (2003). GOLDSTEIN, J., NEWBURY, D., JOY, D., LYMAN, C., ECHLIN, P., LIFSHIN, E., SAWYER, L. MICHAEL, J. 2003. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 3rd ed. New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow: Kluwer Academic/Plenum Publishers. *Geological Magazine*, 140(6), pp.728-729.
- [38] San German S., (2015). “Síntesis de nanopartículas de Au₂O₃ por el método de bio-reducción” (tesis de maestría). Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México.
- [39] Torres-Mendieta, R., Ventura-Espinosa, D., Sabater, S., Lancis, J., Mínguez-Vega, G. and Mata, J. (2016). In situ decoration of graphene sheets with gold nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in liquids. *Scientific Reports*, 6(1).

- [40] Yin, P., Shah, S., Chhowalla, M. and Lee, K. (2015). Design, Synthesis, and Characterization of Graphene–Nanoparticle Hybrid Materials for Bioapplications. *Chemical Reviews*, 115(7), pp.2483-2531.
- [41] Amendola, V., Pilot, R., Frascioni, M., Maragò, O. and Iati, M. (2017). Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 29(20), p.203002.
- [42] Reina, A., Jia, X., Ho, J., Nezich, D., Son, H., Bulovic, V., Dresselhaus, M. and Kong, J. (2009). Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Letters*, 9(1), pp.30-35.
- [43] Creighton, J. and Withnall, R. (2000). The Raman spectrum of gallium metal. *Chemical Physics Letters*, 326(3-4), pp.311-313.
- [44] Blakemore, J. (1974). *Solid state physics. 2.ed.* Philadelphia, Pa., Saunders, 1974, pp.80-83.
- [45] Gupta, A., Chen, G., Joshi, P., Tadigadapa, S. and Eklund (2006). Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supportedn-Graphene Layer Films. *Nano Letters*, 6(12), pp.2667-2673.
- [46] Gupta, A., Chen, G., Joshi, P., Tadigadapa, S. and Eklund (2006). Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supportedn-Graphene Layer Films. *Nano Letters*, 6(12), pp.2667-2673.
- [47] Bauer, J. and Dunaetz, R. (1986). *Materials sciences for the future.* Covina, Calif.: Society for the Advancement of Material and Process Engineering, pp.10-20.
- [48] Subrahmanyam, K., Vivekchand, S., Govindaraj, A. and Rao, C. (2008). A study of graphenes prepared by different methods: characterization, properties and solubilization. *Journal of Materials Chemistry*, 18(13), p.1517.
- [49] Lin, H., Xu, S., Wang, X. and Mei, N. (2013). Significantly reduced thermal diffusivity of free-standing two-layer graphene in graphene foam. *Nanotechnology*, 24(41), p.415706.

- [50] Rruff.info. (2018). Copper R061078 - RRUFF Database: Raman, X-ray, Infrared, and Chemistry. [online] Available at: <http://rruff.info/copper/display=default/R061078> [Accessed 18 Jan. 2017].
- [51] Alkilany, A., Frey, R., Ferry, J. and Murphy, C. (2008). Gold Nanorods as Nanoadmicelles: 1-Naphthol Partitioning into a Nanorod-Bound Surfactant Bilayer. *Langmuir*, 24(18), pp.10235-10239.
- [52] Schedin, F., Geim, A., Morozov, S., Hill, E., Blake, P., Katsnelson, M. and Novoselov, K. (2007). Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nature Materials*, 6(9), pp.652-655.
- [53] Han, M., Özyilmaz, B., Zhang, Y. and Kim, P. (2007). Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons. *Physical Review Letters*, 98(20).
- [54] Venezuela P., Lazzeri M., Mauri F., Theory of double-resonant Raman spectra in graphene: Intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands, Universite Pierre et Marie Curie, CNRS, 4 place Jussieu, F-75252 Paris, France, (2011).
- [55] Ferrari, A., Meyer, J., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K., Roth, S. and Geim, A. (2006). Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters*, 97(18).
- [56] Stuart, B. (2009). *Infrared spectroscopy*. Chichester(Royaume Uni): J. Wiley & Sons, pp.110-230.
- [57] Khalil, I., Julkapli, N., Yehye, W., Basirun, W. and Bhargava, S. (2016). Graphene–Gold Nanoparticles Hybrid—Synthesis, Functionalization, and Application in a Electrochemical and Surface-Enhanced Raman Scattering Biosensor. *Materials*, 9(6), p.406.
- [58] Galicia, R., & Herrera, R., & Rius, J., & Zorrilla, C., & Gomez, A. (2013). A program for phase identification using diffractograms obtained from TEM structure images. *Revista Mexicana de Física*, 59 (2), 102-106.