



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS NANOHÍBRIDOS:
ÓXIDO DE GRAFENO-NANOPARTÍCULAS DE PLATA

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q.I. DINORAH IVETTE RODRÍGUEZ OTAMENDI

TUTORA: DRA. ELENA GOLOVATAYA DZHymbEEVA

INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX.

NOVIEMBRE, 2019.



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.

El presente trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Bionanotecnología del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT) bajo dirección de la Dra. Elena Golovataya Dzhymbeeva con financiamiento de la DGAPA-UNAM (IN101118) y el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, (Proyecto: 250655) mediante una beca nacional 2017 para formación a nivel posgrado, en modalidad maestría, dentro del Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, UNAM (N° de becario: 629421).

De igual forma, los resultados obtenidos en este trabajo se presentaron en el siguiente evento:

- ★ **Dinorah Rodríguez**, Elena V. Basiuk, Vladimir A. Basiuk, Víctor Meza and Dwight Acosta. *Obtainment and Characterization of Nanohybrid Systems: Graphene Oxide-Silver Nanoparticles*. XXVIII International Materials Research Congress. Cancún, México. August 18 – 23, 2019.

JURADO ASIGNADO

| | | |
|------------|--|---------------------------------------|
| Presidente | Dr. Vladimir A. Bassiouk Evdokimenko | Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM |
| Vocal | Dra. María Elena Villafuerte Castrejón | Instituto de Inv. en Materiales, UNAM |
| Vocal | Dra. Patricia Guadarrama Acosta | Instituto de Inv. en Materiales, UNAM |
| Vocal | Dr. Epifanio Cruz Zaragoza | Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM |
| Secretario | Dr. Alfonso Ramón García Márquez | Facultad de Química, UNAM |

Directora de tesis

Dra. Elena Golovataya Dzhymebeeva

Sustentante

Q.I. Dinorah Ivette Rodríguez Otamendi

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, a la Universidad Nacional Autónoma de México, así como al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas por brindarme la oportunidad de formar parte de su matrícula de estudiantes aceptados. De igual forma, agradecer al Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT), por el acceso a la infraestructura requerida para llevar a cabo el desarrollo experimental del presente trabajo.

De forma personal, a mi directora de tesis, Dra. Elena Golovataya Dzymbeeva por brindarme la oportunidad de formar parte de la matrícula de estudiantes a su cargo, así como por compartir sus conocimientos técnico-científicos tanto en cursos de nivel maestría como en la asesoría de mi proyecto de tesis.

Al M. en C. Diego Armando Acevedo Guzmán por todo su apoyo, tiempo, paciencia y asistencia en las técnicas requeridas para sintetizar, funcionalizar y estudiar papel de óxido de grafeno (pGO).

A la Dra. Selene Rubí Islas Sánchez por su asistencia para toma de espectros de IR y Raman en los espectroscopios del Laboratorio Universitario De Caracterización Espectroscópica (LUCE) del ICAT.

Al Dr. Edgar Álvarez Zauco, por su asistencia en la obtención de curvas termogravimétricas por TGA.

De igual forma agradecer al Dr. Vladimir Bassiouk Evdokimenko por brindarme las facilidades necesarias para tener acceso a las instalaciones y equipos del Instituto de Ciencias Nucleares, así como al Dr. Víctor Hugo Meza Laguna por su asistencia para la obtención de micrografías SEM, análisis de EDS así como apoyo para hacer uso del conductímetro del Laboratorio de Nanomateriales de la misma Institución. De igual forma agradecer al I.Q.M. Juan Sergio Garduño Castillo por su asistencia para realizar mediciones de conductividad de las muestras de interés.

Al Dr. Dwight Roberto Acosta Najarro y por brindarme las facilidades para tener acceso al Microscopio Electrónico de Transmisión del Instituto de Física (IF). De forma personal al Ing. Diego A. Quiterio Vargas por su asistencia técnica en la preparación de muestras, así como a los Dres. Samuel Tehuacanero Núñez y Samuel Tehuacanero Cuapa por su asistencia técnica para la obtención de micrografías TEM de mis muestras de trabajo.

Al Dr. José Reyes Gasga por todo su apoyo, por sus conocimientos transmitidos durante su curso, así como de la oportunidad brindada para aprender a preparar muestras para TEM y Difracción de Rayos X. En este sentido, cabe hacer mención al Técnico del laboratorio de Materia Condensada Pablo López Arriaga por su asistencia y apoyo en la preparación de muestras.

Al Ing. Antonio Morales Espino por su apoyo en la obtención del difractograma y tarjetas cristalográficas pertenecientes a mis muestras de trabajo.

De igual forma agradecer al Dr. Reyes Gasga por las facilidades brindadas para tener acceso al uso del Microscopio Electrónico de Barrido del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) y al Dr. Josué Esau Romero Ibarra por su asistencia en la obtención de micrografías en campo oscuro, así como de patrones de difracción de las muestras de interés.

A la DGAPA (proyecto IN101118), y al CONACyT (proyecto 2506559) por el apoyo financiero para realizar este trabajo.

Y de forma enteramente personal a familiares y amigos que me han apoyado a lo largo de toda mi trayectoria personal y profesional. A todos gracias infinitas.



ABREVIATURAS

| | |
|-----------------|--|
| ADF | (del inglés <i>Annular Dark Field</i> ; en español: detector anular de campo oscuro) |
| AgNPs | (del inglés <i>Ag Nanoparticles</i> ; en español: nanopartículas de plata) |
| APTS | 3-aminopropiltriétoxosilano |
| ATR | (del inglés <i>Attenuated Total Reflectance</i> ; en español: reflectancia total atenuada) |
| BF | (del inglés <i>Bright Field</i> ; en español: campo claro) |
| C ₆₀ | Buckminsterfulereno/buckybola |
| CMG | (del inglés <i>Chemically Modified Graphene</i> ; en español: grafeno modificado químicamente) |
| CNSMs | (del inglés <i>Carbon Nanostructured Materials</i> ; en español: materiales nanoestructurados de carbono) |
| CNTs | (del inglés <i>Carbon Nanotubes</i> ; en español: nanotubos de carbono) |
| DAO | 1,8-diaminooctano |
| DF | (del inglés <i>Dark Field</i> ; en español: campo oscuro) |
| DTA | (del inglés <i>Differential Thermal Analysis</i> ; en español: análisis térmico diferencial) |
| EDS | (del inglés <i>Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy</i> ; en español: espectroscopía de rayos X de energía dispersiva) |
| FEG | (del inglés: <i>Field Emission Gun</i> ; en español: cañón de emisión de campo) |
| f-GO | Óxido de grafeno en polvo funcionalizado |
| f-pGO | Papel de óxido de grafeno funcionalizado |
| FT-IR | (del inglés <i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i> ; en español: infrarrojo por transformada de Fourier) |
| GO | (del inglés <i>Graphene Oxide</i> ; en español: óxido de grafeno) |
| HAADF | (del inglés <i>High-Angle Annular Dark-Field</i> ; en español; detector anular de campo oscuro en ángulo alto) |
| HRTEM | (del inglés <i>High-Resolution Transmission Electron Microscopy</i> ; en español: microscopía electrónica de transmisión de alta resolución) |
| MNPs | (del inglés <i>Metallic Nanoparticles</i> ; en español: nanopartículas metálicas) |
| NMR | (del inglés <i>Nuclear Magnetic Resonance</i> ; en español: resonancia magnética nuclear) |
| NPs | Nanopartículas |
| ODA | 1-octadecilamina |
| pGO | Papel de óxido de grafeno |
| rGO | (del inglés <i>Reduced Graphene Oxide</i> ; en español: óxido de grafeno reducido) |
| SEM | (del inglés <i>Scanning Electron Microscopy</i> ; en español: microscopía electrónica de barrido) |
| STEM | (del inglés: <i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i> ; en español: microscopía electrónica de transmisión con barrido) |
| SWNT | (del inglés <i>Single-Walled Nanotubes</i> ; en español: nanotubos de carbono de pared sencilla) |
| TA | (del inglés <i>Thermal Analysis</i> ; en español: análisis térmico) |
| TEM | (del inglés <i>Transmission Electron Microscopy</i> ; en español: microscopía Electrónica de transmisión) |
| TGA | (del inglés <i>Thermogravimetric Analysis</i> ; en español: análisis termogravimétrico) |
| tpGO | (del inglés <i>thermally-processed graphene oxide</i> ; en español: óxido de grafeno procesado térmicamente) |
| XRD | (del inglés <i>X-Ray Diffraction</i> ; en español: difracción de rayos X) |
| Z | Número atómico |

ÍNDICE

| Contenido | Página |
|---|--------|
| ÍNDICE | I |
| ÍNDICE DE TABLAS | V |
| ÍNDICE DE FIGURAS..... | VI |
| RESUMEN..... | 1 |
| PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA..... | 2 |
| HIPÓTESIS..... | 3 |
| JUSTIFICACIÓN | 3 |
| I. INTRODUCCIÓN | 4 |
| II. OBJETIVOS..... | 5 |
| II.1. Objetivo general | 5 |
| II.2. Objetivos específicos..... | 5 |
| CAPÍTULO I | |
| III. MARCO TEÓRICO | 6 |
| III.1. El carbono | 6 |
| III.1.1. Hibridación del átomo de carbono | 7 |
| III.1.2. Materiales nanoestructurados de carbono | 9 |
| III.1.2.1. Grafito | 10 |
| III.1.2.2. Grafeno..... | 10 |
| III.1.2.3. Óxido de grafeno..... | 10 |
| III.1.2.3.1. Propiedades | 11 |
| III.1.2.3.2. Métodos de preparación | 12 |
| III.1.2.3.3. Modelos estructurales..... | 13 |
| III.1.2.3.4. Papel de óxido de grafeno | 15 |
| III.1.2.3.5. Aplicaciones..... | 16 |
| III.2. Métodos de funcionalización de materiales de carbono..... | 17 |
| III.2.1. Introducción | 17 |
| III.2.2. Química covalente..... | 17 |
| III.2.3. Funcionalización de materiales de carbono sin disolventes..... | 21 |
| III.2.4. Funcionalización de grafeno y óxido de grafeno | 22 |



| | |
|--|-----|
| III.3. Nanopartículas metálicas..... | 23 |
| III.3.1. Introducción | 23 |
| III.3.2. Plata..... | 25 |
| III.3.2.1. Generalidades | 25 |
| III.3.2.2. Nanopartículas de plata | 27 |
| III.3.3. Papel del anión citrato | 27 |
| III.4. Materiales híbridos óxido de grafeno - nanopartículas metálicas. Importancia y uso | 28 |
| III.4.1. Transistores de efecto de campo | 28 |
| III.4.2. Recolección de energía y almacenamiento..... | 229 |
| III.4.3. Supercapacitores..... | 30 |
| III.4.4. Catálisis | 30 |
| III.5. Principios de la <i>química verde</i> | 30 |
| III.6. Descripción de las técnicas utilizadas para caracterización | 32 |
| III.6.1. Espectroscopía de infrarrojo..... | 32 |
| III.6.1.1. Transformada de Fourier | 34 |
| III.6.1.2. Técnica de Reflectancia Total Atenuada..... | 35 |
| III.6.2. Espectroscopía Raman | 35 |
| III.6.3. Análisis térmico..... | 37 |
| III.6.3.1. Análisis termogravimétrico | 37 |
| III.6.3.2. Análisis térmico diferencial..... | 39 |
| III.6.4. Microscopía electrónica | 40 |
| III.6.4.1. Microscopía electrónica de barrido | 40 |
| III.6.4.2. Microscopía electrónica de transmisión..... | 42 |
| III.6.5. Difracción de rayos X | 44 |
| III.6.6. Conductividad | 48 |
| III.6.6.1. Clasificación de materiales..... | 49 |
| III.6.6.1.1. Materiales conductores..... | 49 |
| III.6.6.1.2. Materiales aislantes | 49 |
| III.6.6.1.3. Materiales semiconductores | 50 |
| III.6.6.2. Métodos de medición | 51 |
| III.6.6.2.1. Método de dos puntas..... | 51 |
| III.6.6.2.2. Método de cuatro puntas | 52 |

CAPÍTULO II

| | |
|---|----|
| IV. METODOLOGÍA | 53 |
| IV.1. Instrumentación..... | 53 |
| IV.1.1. Espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier | 53 |
| IV.1.2. Espectrómetro Raman | 54 |
| IV.1.3. Analizador termogravimétrico/térmico-diferencial..... | 54 |
| IV.1.4. Microscopio electrónico de barrido acoplado a espectrofotómetro de dispersión de energía de rayos X..... | 55 |
| IV.1.5. Microscopio electrónico de transmisión para toma de micrografías en campo claro | 56 |
| IV.1.6. Microscopio electrónico de transmisión para toma de micrografías en campo oscuro | 56 |
| IV.1.7. Difractómetro de rayos X en polvo | 57 |
| IV.1.8. Conductímetro..... | 58 |
| IV.2. Desarrollo experimental..... | 58 |
| IV.2.1. Materiales y reactivos | 58 |
| IV.2.2. Operaciones unitarias..... | 59 |
| IV.2.2.1. Síntesis de pGO..... | 59 |
| IV.2.2.2. Funcionalización de pGO y GO sin disolventes en fase gaseosa..... | 60 |
| IV.2.2.3. Reducción de Ag ⁺ a Ag ⁰ con ácido cítrico..... | 61 |
| IV.2.2.4. Determinación de condiciones experimentales de operación para espectrómetro Raman..... | 63 |
| IV.2.2.5. Preparación de rejillas para análisis por TEM | 64 |
| IV.2.2.6. Procedimiento para manejo de conductímetro y medición de conductividad en pGO..... | 65 |
| IV.2.2.7. Tamizado de muestra de GO para estudios de XRD..... | 65 |

CAPÍTULO III

| | |
|---|----|
| V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 66 |
| V.1. Estudio de sistemas nanohíbridos en papel | 66 |
| V.1.1. Funcionalización de pGO sin disolventes en fase gaseosa..... | 66 |
| V.1.2. Formación y ensamblado de AgNPs sobre pGO y <i>f</i> -pGO..... | 66 |
| V.1.3. Pruebas de dispersibilidad | 66 |
| V.1.4. Caracterización por espectroscopía de infrarrojo | 68 |
| V.1.5. Caracterización por espectroscopía Raman | 70 |
| V.1.6. Caracterización por análisis termogravimétrico | 72 |



| | |
|---|----|
| V.1.7. Caracterización por SEM/EDS..... | 74 |
| V.1.8. Caracterización por TEM | 78 |
| V.1.9. Estudios de conductividad..... | 80 |
| V.2. Estudio de sistemas nanohíbridos en polvo..... | 83 |
| V.2.1. Funcionalización de GO sin disolventes en fase gaseosa..... | 83 |
| V.2.2. Formación y ensamblado de AgNPs sobre GO y <i>f</i> -GO..... | 83 |
| V.2.3. Pruebas de dispersibilidad | 83 |
| V.2.4. Caracterización por espectroscopía de infrarrojo | 85 |
| V.2.5. Caracterización por espectroscopía Raman | 87 |
| V.2.6. Caracterización por análisis termogravimétrico | 89 |
| V.2.7. Caracterización por SEM/EDS..... | 92 |
| V.2.8. Caracterización por difracción de rayos X en polvo | 94 |
| V.2.9. Caracterización por TEM | 95 |
| V.2.9.1. Micrografías en campo claro | 95 |
| V.2.9.2. Micrografías en campo oscuro | 97 |

CAPÍTULO IV

| | |
|---|-----|
| VI. CONCLUSIONES..... | 99 |
| REFERENCIAS | 102 |
| ANEXOS | 113 |
| 1. Tarjeta cristalográfica para CO en la muestra. | |
| 2. Tarjeta cristalográfica para Ag en la muestra | |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Resumen de principales métodos de síntesis de GO | 12 |
| Tabla 2. Información general de la plata..... | 25 |
| Tabla 3. Factores que afectan los estudios de TGA | 38 |
| Tabla 4. Factores que afectan las curvas DTA..... | 40 |
| Tabla 5. Clasificación de las técnicas de difracción..... | 47 |
| Tabla 6. Resultados obtenidos por Raman para muestras de pGO..... | 71 |
| Tabla 7. Espesores determinados para pGO y <i>f</i> -pGO sin y con AgNPs..... | 76 |
| Tabla 8. Resultados obtenidos por EDS para muestras de pGO | 77 |
| Tabla 9. Propiedades eléctricas experimentales de pGO y <i>f</i> -pGO sin y con AgNPs (T = 25° C)..... | 81 |
| Tabla 10. Valores reportados en trabajos previos para propiedades eléctricas de pGO..... | 81 |
| Tabla 11. Resultados obtenidos por Raman para muestras de GO..... | 88 |
| Tabla 12. Resultados obtenidos por EDS para muestras en polvo | 93 |



ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Los ocho alótropos de carbono y sus estructuras. Figura tomada de referencia 16. | 6 |
| Figura 2. Representación esquemática del orbital híbrido sp^3 (enlace σ) que muestra el enlace covalente. Figura modificada de referencia 17. | 7 |
| Figura 3. Sección planar de los orbitales híbridos sp^2 del átomo de carbono. Figura modificada de referencia 17. | 8 |
| Figura 4. (a). Representación esquemática tridimensional de la estructura de grafito. (b). Esquema de la estructura con hibridación sp^2 del grafito. Figura modificada de referencia 17. | 8 |
| Figura 5. Formación del orbital híbrido sp y el enlace σ - sp . Figura modificada de referencia 17. | 9 |
| Figura 6. Versión simplificada del modelo estructural de Szabó-Dékány. Las láminas de GO contienen grupos alcohol terciario y éter 1,3 en los planos basales. Las cetonas se forman donde se rompen enlaces C-C. Figura tomada de referencia 5. | 13 |
| Figura 7. Versión simplificada del modelo estructural de Lerf-Klinowski. Las láminas de GO contienen grupos epóxido y alcohol terciario en los planos basales; los grupos carboxilo e hidroxilo se encuentran en los bordes terminales. Figura tomada de referencia 5. | 14 |
| Figura 8. Versión completa del modelo estructural de Dimiev-Tour. El fragmento del GO contiene un orificio ubicado entre un dominio grafénico (esquina inferior derecha) y un dominio oxidado (esquina superior izquierda). Se presentan diferentes características estructurales con diferentes números y colores. 1) Los grupos cetona y enol se forman en el punto de ruptura del enlace C-C. 2) Por hidratación los grupos cetona pueden convertirse en diol-gem, y después en grupos hemiacetal. 3) Un grupo diol-gem está en posición α a un grupo cetona, lo cual favorece la estabilidad de los grupos diol-gem en dispersiones acuosas. 4-6) Grupos ácido carboxílico vinílicos. Figura tomada de referencia 5. | 14 |
| Figura 9. Diferentes modelos estructurales propuestos para el GO. Figura tomada de referencia 37. | 15 |
| Figura 10. Bosquejo de la contabilización de grupos funcionales en ambos lados del plano basal del GO y ubicación de defectos no bien definidos. Figura modificada de referencia 5. | 18 |
| Figura 11. Los grupos hidroxilo en el GO existen en cantidades arbitrarias en el plano basal y en los sitios de defectos. La formación de grupos éster o éter procederá a partir de grupos hidroxilo terciarios y grupos similares al fenol localizados en los bordes. Se espera que la reducción química rompa preferentemente el enlace C-O en el plano basal. Figura modificada de referencia 5. | 18 |

| | |
|--|----|
| Figura 12. Esquema de la red hexagonal de carbono del grafeno sin un átomo de C. Se producen tres nuevos bordes que pueden oxidarse a grupos cetona. Como el espacio disponible es limitado, es más factible la formación de un hemiacetal. Figura tomada de referencia 5..... | 19 |
| Figura 13. Red hexagonal de carbono altamente oxidada del grafeno con formación de ácidos carboxílicos. También es factible la formación de grupos lactol. Figura tomada de 5. | 20 |
| Figura 14. Funcionalización de GO a través de grupos ácido carboxílico. Su activación con SOCl_2 puede activar también la superficie de los grupos OH y causar eliminación u otras reacciones secundarias. Los cloruros de ácido pueden reaccionar subsecuentemente con alcoholes o aminas para formar ésteres y amidas respectivamente. Figura modificada de referencia 5..... | 20 |
| Figura 15. Funcionalización covalente de los grupos epóxido del GO por grupos silano, que forman compositos a base de Si mecánicamente robustos. Figura modificada de referencia 59. | 21 |
| Figura 16. Mecanismo de formación de AgNPs | 27 |
| Figura 17. Fabricación de óxido metálico encapsulado con grafeno (GE-MO). 1) Modificación del óxido metálico por injerto de aminopropiltrimetoxisilano (APS). 2) Ensamblado de las partículas y el GO. 3) Reducción química. Figura modificada de referencia 99. | 29 |
| Figura 18. Los doce principios de la <i>química verde</i> | 31 |
| Figura 19. Esquema de un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier..... | 34 |
| Figura 20. Presentación de un espectrofotómetro de infrarrojo con ATR típico. | 35 |
| Figura 21. Diagrama de nivel energético que muestra los estados involucrados en la señal de Raman. El grosor de la línea es proporcional a la fuerza de la señal de las diferentes transiciones. Figura modificada de referencia 109..... | 36 |
| Figura 22. Esquema de un equipo Raman dispersivo. Figura tomada de referencia 106..... | 36 |
| Figura 23. Esquema de un equipo de TGA. Figura tomada de referencia 106. | 38 |
| Figura 24. Termograma típico de DTA para una muestra hipotética..... | 39 |
| Figura 25. Componentes de un sistema óptico de reflexión. Figura tomada de referencia 106..... | 41 |
| Figura 26. Representación esquemática de un microscopio electrónico de barrido. Figura tomada de referencia 106..... | 41 |
| Figura 27. Componentes de un sistema óptico de transmisión. Figura tomada de referencia 106.... | 42 |

| | |
|---|----|
| Figura 28. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión. Figura tomada de referencia 106..... | 42 |
| Figura 29. Esquema del haz que barre la sonda para la formación de imágenes STEM. Figura tomada de referencia 106. | 43 |
| Figura 30. Modelo de transiciones electrónicas permitidas en un átomo. Figura tomada de referencia 106..... | 45 |
| Figura 31. Sección transversal de un tubo de rayos X convencional. | 45 |
| Figura 32. Difractómetro de rayos X con geometría Bragg-Brentano para muestras en polvo. a) Configuración $\theta:\theta$ y b) $\theta:2\theta$. Figura tomada de referencia 106..... | 47 |
| Figura 33. a) Desdoblamiento de niveles energéticos debido a la formación de moléculas por el acercamiento de átomos. b) Bandas de energías permitidas y prohibidas para un cristal unidimensional (modelo Kronig-Penney). Imagen tomada de referencia 116..... | 49 |
| Figura 34. Tipos de materiales según sus bandas electrónicas. A) Conductor cuya banda de valencia se encuentra parcialmente ocupada. b) Conductor con banda de valencia traslapada con su banda de conducción. c) Aislante cuya brecha de energía es $> 2eV$. d) Semiconductor cuya brecha energética es $< 2eV$. Imagen tomada de referencia 116. | 50 |
| Figura 35. Mediciones de resistencia por el método de dos puntas. a) Medición de resistencia a corriente constante. b) Medición de resistencia a voltaje constante. Figura tomada de referencia 116..... | 51 |
| Figura 36. Método de cuatro puntas para electrodos en forma de prisma rectangular..... | 52 |
| Figura 37. Espectrofotómetro FT-IR Thermo Fischer Scientific, Nicolet iS50R, modo ATR. | 53 |
| Figura 38. Espectrofotómetro Thermo Scientific, Nicolet Almega XR Dispersive Raman..... | 54 |
| Figura 39. TG/DTA Netzsch, STA 449 C Jupiter..... | 55 |
| Figura 40. SEM JEOL, JSM-6510LV, acoplado a EDS Oxford Instruments, X-act. | 55 |
| Figura 41. TEM JEOL, JEM 2010F FEG. | 56 |
| Figura 42. TEM JEOL, JEM-ARM200F modo S/TEM con FEG tipo Schottky. | 57 |
| Figura 43. Difractómetro Bruker, D8 Advance..... | 57 |
| Figura 44. Conductímetro Keithley, 2601B System Source Meter..... | 58 |

| | |
|--|----|
| Figura 45. a) Sistema de filtración para obtención de pGO. b) pGO sintetizado. | 59 |
| Figura 46. a) Sistema de funcionalización sin disolventes en fase gaseosa para obtención de <i>f</i> -pGO. b) <i>f</i> -pGO sintetizado. | 60 |
| Figura 47. Diagrama de flujo para reacción de reducción <i>in situ</i> entre AgNO ₃ y ácido cítrico sobre los CNSMs de estudio. | 61 |
| Figura 48. Sistema de obtención de AgNPs <i>in situ</i> , así como su depósito simultáneo en CNSMs. | 62 |
| Figura 49. a) Obtención de materiales híbridos pGO+Ag y <i>f</i> -pGO+Ag. | 62 |
| Figura 50. Indicaciones para manejo del espectrofotómetro Thermo Scientific, Nicolet Almega XR Dispersive Raman ($\lambda = 532$ nm). | 63 |
| Figura 51. Diagrama de flujo para preparación de rejillas de TEM, así como de muestras. | 64 |
| Figura 52. Procedimiento para medición de conductividad en pGO. | 65 |
| Figura 53. Diagrama de flujo para preparación de muestra de GO para XRD. | 65 |
| Figura 54. Resultados para pruebas de dispersibilidad de muestras de pGO y <i>f</i> -pGO sin y con AgNPs en agua destilada y 2-propanol al inicio y 24 horas después de baño ultrasónico. | 67 |
| Figura 55. Espectro de ATR-FTIR para muestras de pGO y <i>f</i> -pGO sin y con AgNPs. | 68 |
| Figura 56. Espectro Raman para muestras de pGO y <i>f</i> -pGO sin y con AgNPs. | 70 |
| Figura 57. Termogramas para pGO y <i>f</i> -pGO sin y con AgNPs. a) pGO prístino. b) pGO+Ag. | 72 |
| Figura 58. Micrografías SEM a 10 μ m de sección transversal (s.t.), cara en contacto con papel filtro (c.f.) y cara superficial (c.s.) para: pGO (a,b,c), pGO+Ag (d,e,f), pG+ODA+Ag (g,h,i) y pGO+DAO+Ag (j,k,l). | 74 |
| Figura 59. Micrografías SEM a 5 μ m de cara en contacto con papel filtro (c.f.) y cara superficial (c.s.) para muestras de: pGO, pGO+Ag, pG+ODA+Ag y pGO+DAO+Ag. | 75 |
| Figura 60. Micrografías TEM y HRTEM a diferentes ampliaciones de: pGO (a,b), pGO+Ag (c,d), pGO+ODA+Ag (e,f) y pGO+DAO+Ag (g,h). | 79 |
| Figura 61. Resultados para pruebas de dispersibilidad de muestras de GO y <i>f</i> -GO sin y con AgNPs en agua destilada y 2-propanol al inicio y 24 horas después de baño ultrasónico. | 84 |
| Figura 62. Espectro de ATR-FTIR para muestras de GO y <i>f</i> -GO sin y con AgNPs. | 86 |

Figura 63. Espectro Raman para muestras de GO y f-GO sin y con AgNPs. 88

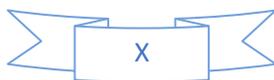
Figura 64. Termogramas para GO y f-GO sin y con AgNPs. a) GO prístino. b) GO+Ag. 90

Figura 65. Micrografías SEM a 10 μm , 5 μm y 1 μm de: GO (a,b,c), GO+Ag (d,e,f),..... 92

Figura 66. Difractograma de muestra GO+DAO+Ag. 95

Figura 67. Micrografías TEM y HRTEM a diferentes ampliaciones de: GO (a,b), GO+Ag (c,d),
GO+ODA+Ag (e,f) y GO+DAO+Ag (g,h). 96

Figura 68. Micrografías TEM en DF por contraste Z para muestras de: a) GO+Ag,..... 98



RESUMEN

Debido a la presencia de grupos funcionales oxigenados en su superficie, (grupos carboxílicos en los bordes y grupos hidroxilo y epóxido en el plano basal)¹, el óxido de grafeno (GO) posee varios sitios reactivos para su funcionalización covalente o por coordinación con diferentes grupos químicos. Dichos grupos funcionales pueden servir como sitios de nucleación y crecimiento para nanopartículas metálicas (MNPs), lo que puede llevar al desarrollo de nuevos materiales híbridos a base de grafeno con novedosas propiedades y aplicaciones potenciales². Por estas razones, las nanoestructuras de carbono decoradas con metales han sido de gran interés para la comunidad científica en las últimas tres décadas.

El objetivo principal de este trabajo fue obtener materiales híbridos nanoestructurados a base de GO, donde las muestras fueron funcionalizadas previamente de forma covalente^{2,3} mediante un procedimiento de un solo paso en fase gaseosa sin disolventes, con dos aminas alifáticas: 1-octadecilamina (ODA) y 1,8-diaminooctano (DAO), seguido del depósito de nanopartículas de plata (AgNPs) mediante una reacción de reducción *in situ* entre ácido cítrico y AgNO₃⁴ para preparar sistemas híbridos GO-amina-Ag. Cabe destacar que se estudió la interacción con nanopartículas sobre dos presentaciones de GO: papel y polvo.

Se realizó una caracterización química detallada para todas las muestras obtenidas. Estudios de espectroscopía FT-IR confirmaron procesos de amidación y aminación de GO después de la funcionalización con aminas. Por otro lado, los estudios de termogravimetría (TGA) mostraron diferentes perfiles de pérdida de masa en las muestras funcionalizadas y en presencia de Ag, en comparación con el material prístino. Los estudios de SEM/EDS mostraron que el contenido de Ag en las muestras depende de la presentación de GO y del tipo de amina utilizada para llevar a cabo la funcionalización. De acuerdo con los resultados de TEM, se demostró la formación de AgNPs sobre la superficie de los sistemas de GO funcionalizados (*f*-GO) con aminas mediante enlaces de coordinación entre los átomos metálicos y los átomos de N donadores de electrones. De igual forma se determinó una morfología icosaédrica para las AgNPs obtenidas, con un plano de red principal (111).

En comparación con el papel funcionalizado (*f*-pGO), la formación de AgNPs sobre GO en polvo, presenta un recubrimiento más denso y uniforme en tamaño de partícula. En el caso de la funcionalización con diamina, se encontró que las partículas obtenidas fueron de menor tamaño (aprox. 5 nm de diámetro), y el efecto de recubrimiento superficial fue mayor.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Debido al gran auge que en los últimos años ha desarrollado tanto la síntesis como la utilización de los CNSMs, (del inglés *Carbon Nanostructured Materials*; en español: materiales nanoestructurados de carbono), se vislumbra como un área prometedora de desarrollo y aplicación tecnológica tanto para el presente como a futuro. Sin embargo, uno de los problemas a los que la comunidad científica se enfrenta con respecto a su uso, es su baja dispersibilidad. Por ello surge la necesidad de modificar su composición mediante funcionalización química, dando pauta al desarrollo de nuevos materiales con propiedades particulares. Aunado a esto, debido al gran auge que ha tenido tanto la síntesis como aplicación de MNPs, resulta atractivo conjuntar las propiedades de ambos materiales, creando un efecto sinérgico al proponer una aplicación práctica.

El mayor problema con el que hoy en día se sigue lidiando es el hecho de que la mayoría de las técnicas de modificación química desarrolladas hasta el momento, emplean el uso de reactivos de alta toxicidad, que implican el seguimiento de reacciones de múltiples pasos y su posterior tratamiento de purificación, que implican tanto el uso de cantidades considerables de reactivos en su mayoría perjudiciales tanto para la salud, como para el medio ambiente, como una subsecuente generación de residuos, todo lo cual tiene un gran impacto ecológico. La solución a este problema es la búsqueda de nuevas metodologías para la modificación química de materiales que sean lo más *ecoamigables* posible.

Aprovechando las propiedades fisicoquímicas de las aminas de bajo peso molecular, en una primera parte se busca la incorporación de dichos compuestos a los grupos oxigenados activados del GO por unión covalente, para después, en un segundo paso, formar *in situ* AgNPs que pueden unirse a las nuevas funcionalidades obtenidas, así como a superficies oxigenadas sin activar, mediante enlaces de coordinación.

Particularmente en este trabajo lo que se busca es funcionalizar, bajo las mismas condiciones, tanto GO como pGO con aminas mono y bifuncionales para, en un segundo paso, formar y depositar *in situ* AgNPs para estudiar el efecto de la presentación del CNSM y la funcionalidad de la amina elegida en la morfología de las partículas obtenidas, así como el efecto global en sus propiedades físicas y químicas, para hacer una estimación de su posible desempeño en aplicaciones tecnológicas a futuro.

HIPÓTESIS

La funcionalización covalente con moléculas de aminas permite obtener un recubrimiento estable y homogéneo de la superficie del GO con AgNPs, a través de enlaces de coordinación entre los átomos de nitrógeno de las aminas incorporadas en la estructura del GO y los iones metálicos. Debido a que las AgNPs se enlazarán a las funcionalidades químicas fijas (grupos amina), se evitará la coalescencia de partículas en las muestras modificadas químicamente, propiciando la formación de AgNPs de tamaño reducido (20 – 5 nm)^{4,5}.

JUSTIFICACIÓN

Siguiendo la línea de estudio de la “era de los nanomateriales”, se buscará lograr un efecto sinérgico entre las propiedades de los CNSMs y las de las MNPs, mediante la obtención de estructuras que puedan tener diversas aplicaciones en el sector industrial, energético, tecnológico, médico, etc. para optimización de sistemas funcionales⁵.

Mediante este trabajo se busca sintetizar hojas de papel de óxido de grafeno para posteriormente funcionalizarlas químicamente con dos tipos de aminas alifáticas: monofuncional: ODA y bifuncional: DAO, mediante un procedimiento sin el uso de disolventes orgánicos, en fase gaseosa, para formar enlaces de coordinación entre los átomos de N de las aminas incorporadas a la red de GO y las MNPs obtenidas *in situ*. Estos materiales serán caracterizados por espectroscopias FT-IR, Raman y EDS, así como por microscopias SEM y TEM y por TGA^{6,7}.

En este caso, la temperatura de reacción juega un papel fundamental en el proceso de funcionalización, ya que, si ésta es relativamente baja, no se logrará activar térmicamente los grupos oxigenados en la estructura del GO, por lo que no se lograría la modificación química de los materiales de partida. Por otro lado, si la temperatura de reacción es muy alta, los compuestos aminados pueden evaporarse y eliminarse durante la aplicación de vacío dinámico, o al condensarse en la parte superior del reactor. Por tanto, el intervalo de temperatura de trabajo adecuado es aquel que permite efectuar las reacciones de funcionalización en un ambiente saturado de vapor de amina, de manera que la sublimación del compuesto sea gradual para permitir un mayor tiempo de interacción con los CNSMs. La aplicación de vacío, además de reducir el punto de ebullición de las aminas, permite que su presión de vapor sea relevante para facilitar su gradual volatilización. Cabe mencionar que, dada la carencia de diagramas de fases reportados en la literatura de los compuestos a utilizar, las temperaturas de reacción se determinaron de manera experimental.

I. INTRODUCCIÓN

Antecedentes

En los últimos años, en el laboratorio de *Bionanotecnología* del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT), en colaboración con el laboratorio de nanomateriales del Instituto de Ciencias Nucleares (ICN), se ha puesto particular énfasis en la obtención y estudio de pGO, así como en su funcionalización química en fase gaseosa con compuestos volátiles a presión reducida, sin el uso de disolventes orgánicos. El método con el cual se ha trabajado⁸, se ha ido perfeccionando por estos grupos de trabajo^{2,9,10}. Tomando como base los principios básicos de la química verde, se desarrolló un método de funcionalización covalente mediante el uso de aminas de bajo peso molecular para fulerenos, nanodiamante y CNTs. La base de este método radica en la realización de reacciones promovidas térmicamente, con compuestos volátiles a 150 – 200°C, a presión reducida.

En trabajos previos¹¹, se llevó a cabo la funcionalización de papel hecho a base de CNTs (buckypaper). Información más detallada de los resultados de esta investigación pueden encontrarse en las referencias 6 y 11 de este trabajo.

Por otro lado, también se ha reportado que la funcionalización covalente de los CNSMs con aminas bifuncionales puede modificar las propiedades de los nuevos materiales, debido a que favorece el *entrecruzamiento* entre moléculas, hojas o partículas vecinas del mismo material, actuando como intermediarios para la asociación intraestructural de los CNSMs.

II. OBJETIVOS

II.1. Objetivo general

Obtener materiales híbridos nanoestructurados GO-aminas-Ag en dos presentaciones: papel y polvo.

II.2. Objetivos específicos

1. Obtener pGO a partir de dispersiones acuosas de GO.
2. Funcionalizar pGO y GO de forma covalente con aminas alifáticas mono y bifuncionales (ODA y DAO), mediante una metodología en fase gaseosa de un solo paso sin usar disolventes orgánicos.
3. Realizar reacciones de reducción con ácido cítrico y AgNO_3 para obtener *in situ* AgNPs en las superficies activas de los materiales de estudio.
4. Formar enlaces de coordinación entre los átomos de nitrógeno de los grupos amina disponibles en la estructura del GO y las AgNPs formadas.
5. Realizar pruebas de dispersibilidad en agua y 2-propanol para identificar diferencias en las propiedades de los materiales sintetizados.
6. Caracterizar los materiales obtenidos mediante técnicas espectroscópicas, microscópicas y térmicas, así como realizar pruebas de conductividad.
 - 6.1. Realizar su caracterización mediante espectroscopías de infrarrojo y Raman.
 - 6.2. Evaluar su estabilidad térmica mediante estudios por TGA y DTA.
 - 6.3. Realizar su caracterización morfológica por SEM, así como realizar análisis elemental por EDS.
 - 6.4. Realizar estudios por TEM para obtener información de la distribución y tamaño de las AgNPs generadas en los diferentes sistemas obtenidos.
7. Realizar estudios de propiedades eléctricas en pGO por el método de 4 puntas.

CAPÍTULO I

III. MARCO TEÓRICO

III.1. El carbono

El carbono (C), el sexto elemento en la tabla periódica es un no-metal del grupo XIV con cuatro electrones de valencia, responsables de los enlaces químicos que forma. El isótopo más común tiene un número atómico (Z) de 6 con una masa atómica de 12.0107 uma. Su estado de oxidación abarca de 4 a -4 y tiene una electronegatividad de 2.55 en la escala de Pauling. Su configuración electrónica en el estado basal es $1s^2 2s^2 2p^2$ y tiene afinidad para enlazarse con otros átomos pequeños, incluyendo otros átomos de carbono, para formar enlaces covalentes estables¹². Además, tiene la capacidad de formar largas cadenas de enlaces C-C fuertes y estables interconectados (concatenación). Es el cuarto elemento más común en el Universo y el decimoquinto más común en la corteza terrestre. El nombre *carbón* proviene de la palabra latina “carbo” que significa *carbón* y *carboncillo*; por consiguiente, también deriva de la palabra francesa “charbon” que significa *carbón*¹³.

Toda la vida orgánica en la Tierra está hecha de alótropos de carbono. En el cuerpo humano es el segundo elemento más abundante en masa después del oxígeno¹⁴.

El carbono tiene primordialmente ocho alótropos^{15,16}: diamante, grafito, lonsdaleíta, C₆₀ (buckminsterfullereno o buckybola), C₅₄₀, C₇₀, carbono amorfo y nanotubos de carbono (CNTs) (fig. 1). Todos abarcan una amplia gama de propiedades físicas particulares: por un lado, el diamante es transparente, abrasivo y puede ser un aislante eléctrico y conductor térmico, mientras que el grafito es opaco, buen lubricante, conductor eléctrico y aislante térmico.

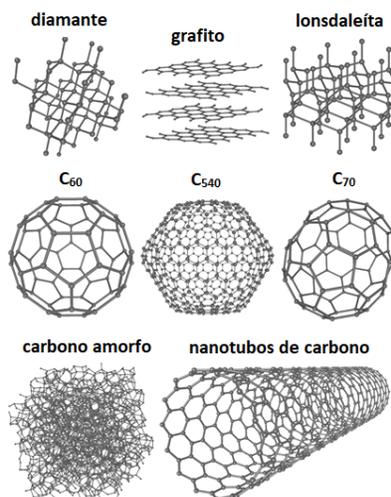


Figura 1. Los ocho alótropos de carbono y sus estructuras. Figura tomada de referencia 16.

III.1.1. Hibridación del átomo de carbono

En el caso de las moléculas de carbono, los enlaces que forman pueden ser de varios tipos de acuerdo con su hibridación: sp^3 , sp^2 y sp .

Para que el átomo de carbono tenga una configuración electrónica que se ajuste a la simetría tetraédrica (sp^3) encontrada en estructuras como el diamante, la configuración del átomo de carbono debe ser alterada a un estado con cuatro electrones de valencia, cada uno en un orbital separado y con espín desacoplado de los otros electrones. Esta alteración ocurre como resultado de la formación de *orbitales híbridos atómicos*, donde el arreglo de los electrones del nivel p del átomo en estado basal se modifica. Estos nuevos orbitales llamados *híbridos*, combinan el orbital 2s y los tres orbitales 2p, de manera que se denominan sp^3 . En el estado hibridado sp^3 , el átomo de carbono tiene cuatro orbitales $2sp^3$ con forma idéntica pero diferente orientación espacial. Al conectar los puntos terminales de estos vectores (orientación de máxima probabilidad), se forma un tetraedro regular con ángulos iguales entre sí de 109° . Por convención, un orbital direccional (o estereoespecífico) como el sp^3 se llama *orbital sigma* (σ) y el enlace formado es un *enlace σ* (fig. 2)¹⁷.

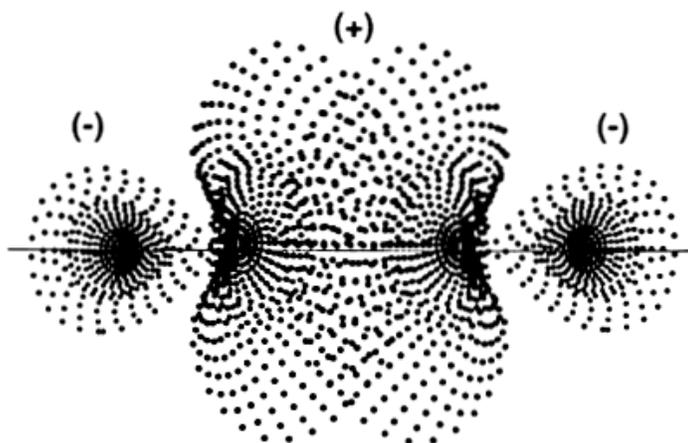


Figura 2. Representación esquemática del orbital híbrido sp^3 (enlace σ) que muestra el enlace covalente. Figura modificada de referencia 17.

Por otro lado, el orbital sp^2 posee una simetría trigonal y es la base de todas las estructuras gráficas y compuestos aromáticos. En este caso, el arreglo de los electrones de la capa L del átomo en el estado basal se modifica, mientras uno de los electrones del subnivel 2s se promueve y se combina con dos de los orbitales 2p, para formar tres orbitales sp^2 y un orbital p sin hibridar. Los orbitales sp^2 están en el mismo plano y su orientación de máxima probabilidad forma un ángulo de 120° entre cada uno (fig. 3). El orbital no hibridado se encuentra perpendicularmente al plano de los orbitales sp^2 y está disponible para formar un enlace π con otros átomos¹⁷.

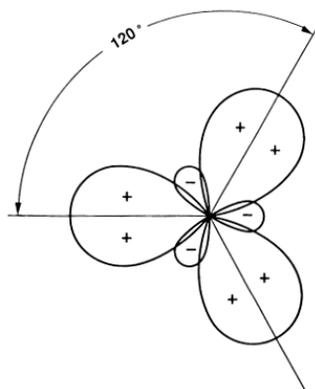


Figura 3. Sección planar de los orbitales híbridos sp^2 del átomo de carbono. Figura modificada de referencia 17.

La configuración distorsionada del orbital sp^2 permite un traslape sustancial con otros orbitales del mismo tipo. Este traslape es similar al del sp^3 , sólo que es más pronunciado, con una menor longitud de enlace y de mayor energía. Este orbital es direccional (*orbital s y enlace σ*). Cada átomo de carbono con hibridación sp^2 se combina con otros tres átomos de la misma hibridación para formar estructuras hexagonales, localizadas en planos paralelos (fig. 4 a). El electrón libre deslocalizado se orienta de forma perpendicular a este plano y está disponible para formar un enlace pi (π) a partir de un orbital π (fig. 4 b). En este tipo de estructuras, los electrones deslocalizados pueden moverse fácilmente de un lado a otro del plano, mas no de una capa a otra. Como resultado, el grafito presenta *anisotropía*¹⁷.

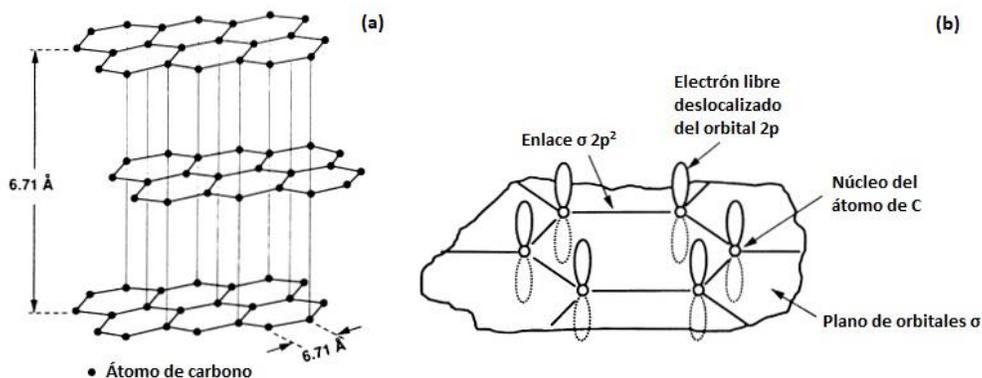


Figura 4. (a). Representación esquemática tridimensional de la estructura de grafito. (b). Esquema de la estructura con hibridación sp^2 del grafito. Figura modificada de referencia 17.

El orbital sp , es una fusión de un orbital s y un orbital p (fig. 5). Un enlace sp consta de dos orbitales sp que por repulsión mutua, forman un ángulo de 180° (lineal). El enlace formado es un enlace σ y tiene gran fuerza. Los orbitales sp representan dos de los electrones del átomo de carbono. Los otros dos electrones de valencia son electrones de orbitales π

deslocalizados y libres, que están disponibles para formar enlaces π de forma similar a como se forman en la hibridación sp^2 .¹⁷

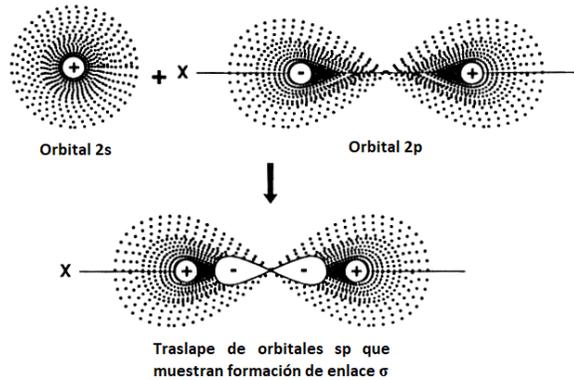


Figura 5. Formación del orbital híbrido sp y el enlace σ - sp . Figura modificada de referencia 17.

III.1.2. Materiales nanoestructurados de carbono

Métodos de síntesis

Se han probado muchos métodos de manera exitosa para la síntesis de alótropos de carbono a partir de materias primas naturales, tales como deposición química de vapor (CVD), antorcha de plasma, descarga de arco, súper crecimiento en deposición química de vapor, ablación láser, síntesis de flama, etc¹³.

Aplicaciones

Las aplicaciones de los alótropos de carbono también son comunes, siendo las principales en sistemas de liberación controlada de medicamentos¹³.

- **Conversión de energía:** Los CNSMs son el bloque de construcción en dispositivos de conversión de energía.
- **Aplicaciones eléctricas:** Pueden utilizarse en aplicaciones eléctricas al tener alta conductividad.
- **Electrónica:** Recientemente se ha desarrollado un transistor de alta frecuencia que utiliza grafeno epitaxial¹⁸. De igual forma se han reportado también celdas solares¹⁹.

El carbono ha sido utilizado como una potencial fuente de energía durante los últimos cien años, y ahora, en esta era de la tecnología, ha jugado un papel significativo y muy prominente en casi todos los campos de la ciencia y tecnología¹³. Especialmente los CNTs y el grafeno han sido de gran interés debido a sus propiedades físicas y químicas únicas¹².

III.1.2.1. Grafito

El grafito fue designado por el geólogo alemán Abraham Gottlob Werner en 1789. Tiene una estructura planar de átomos de carbono apilados en capas (cada capa de átomos de carbono se conoce como hoja de grafeno), en una red hexagonal con una separación de 0.142 nm. Las diferentes capas se mantienen unidas por fuerzas de Van der Waals e interacciones entre los orbitales π ¹⁴.

III.1.2.2. Grafeno

Desde el descubrimiento del fullereno en 1985 por Kroto y colaboradores, paralelamente se han explorado nuevos alótropos de carbono, entre los cuales figuran los CNTs y el grafeno, que es una monocapa plana de átomos de carbono densamente empaquetados en una red hexagonal bidimensional con hibridación sp^2 , formando enlaces fuertes entre capas, dentro de los anillos de carbono hexagonales, lo que lo hace el material más resistente hasta ahora conocido, hasta 100 veces más que el acero²⁰. Fue descubierto en 2004 por Novoselov y otros²¹. El grafeno es reconocido por sus propiedades mejoradas de transporte de electrones, conductividad y propiedades ópticas. Además, tiene una *brecha prohibida de cero*, por lo que ha llamado la atención de los investigadores en el campo de la optoelectrónica²².

III.1.2.3. Óxido de grafeno

El óxido de grafeno (GO) es un material bidimensional que se obtiene a partir de grafeno, introduciendo varios grupos funcionales oxigenados en su estructura. Los átomos de oxígeno están enlazados covalentemente a átomos de carbono, pasando de un estado de hibridación sp^2 en la matriz de grafeno a una hibridación sp^3 . Estos grupos oxigenados pueden considerarse como *defectos* introducidos en el plano de grafeno ideal, cambiando su comportamiento de conductor a aislante. **La principal ventaja del GO sobre el grafeno es su dispersibilidad y procesabilidad en agua y en varios disolventes orgánicos.** En dispersiones acuosas, el GO se delamina en hojas monocapa y forma disoluciones con alcoholes de bajo peso molecular. Dado este comportamiento, el GO ha sido probado como componente en numerosos materiales. De igual forma, la incorporación de GO en

polímeros, modifica su conductividad eléctrica y térmica, baja su permeabilidad y mejora sus propiedades mecánicas⁵.

Los grupos oxigenados alteran la red de carbono por ambos lados. Generalmente el porcentaje atómico C/O varía, y para muestras muy oxidadas es de aproximadamente 2:1. Dadas estas características, otra ventaja que presenta con respecto al grafeno es su versatilidad de modificación química para alterar sus propiedades, así como su brecha prohibida, responsable de propiedades ópticas y electrónicas únicas⁵.

El GO ha estado atrayendo el interés de la comunidad química desde que fue sintetizado por primera vez por Benjamin C. Brodie, en Oxford, en 1859. La “era del grafeno” comenzó en 2004 con los trabajos de Novoselov y Geim, que despertaron un renovado interés en el GO, primero como un precursor potencial de grafeno y después como un único e interesante material por sí mismo⁵.

Por otra parte, sus estudios biomédicos y de toxicidad son de suma importancia para su empleo en aplicaciones prácticas. De igual forma posee propiedades que le confieren interés como catalizadores en diferentes reacciones químicas y fotocatalisis⁵.

Su producción escalable aún sigue siendo tema de discusión. El factor crucial para que el GO sea comercialmente viable es su relación costo-beneficio, la cual no es fácil de determinar, ya que su producción implica largos procesos de purificación que producen cantidades importantes de residuos⁵.

III.1.2.3.1. Propiedades

De acuerdo con Lerf, He, Forster, y Klinowski (1998) y Szabó y colaboradores (2006), cada capa de GO puede ser considerada como una red multifuncional, dada la presencia de grupos oxigenados químicamente activos, además de la red principal de carbono.

Propiedades eléctricas del GO

Las láminas de GO se comportan como un material aislante, con una resistividad superficial del orden de $10^{10} \Omega/s$. Por otro lado, el pGO tiene una resistividad del orden de $10^3 \Omega \cdot cm$. La presencia de grupos oxigenados aumenta la banda prohibida de conducción y por consiguiente, disminuye la conductividad del material. Dependiendo del contenido de oxígeno en la estructura, la banda prohibida aumenta de 0 a 3.6 eV al incrementar la concentración de O de 0 a 50%. Sin embargo, la conductividad del GO depende de más factores, como el grado de exfoliación de grafito, número de capas, nivel de impurezas y grado de oxidación²³. Un GO altamente oxidado es aislante. Generalmente, tiene una conductividad menor a $10^{-8} S/cm$. La conductividad aumenta al remover oxígeno de la estructura (cuando se hace *r*-GO).

III.1.2.3.2. Métodos de preparación

El GO se produce a partir de grafito por oxidación con agentes oxidantes fuertes en medio ácido concentrado. Se pueden diferenciar tres métodos principales de preparación de GO: 1) *método de Brodie*, 2) *método Staudenmaier*, y 3) *método de Hummers*. El primero utiliza KClO_3 como agente oxidante, en HNO_3 fumante. El producto parcialmente oxidado de la primera reacción debe aislarse, purificarse y someterse a otros ciclos de oxidación, hasta obtener un producto suficientemente oxidado. El método Staudenmaier utiliza KClO_3 en una mezcla de $\text{HNO}_{3(\text{conc})}$ y $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{conc})}$. Es similar al método de Brodie en el sentido de que se requiere agregar varias porciones de KClO_3 a la mezcla de reacción. El método de Hummers utiliza KMnO_4 como agente oxidante en $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{conc})}$. Hummers y Offeman afirmaron que su reacción se completa en dos horas, siendo más efectivo que los otros métodos; sin embargo, esta condición se cumple siempre y cuando el tamaño de partícula utilizado sea pequeño.

La composición química del GO obtenido por los tres métodos varía ligeramente. El del método de Hummers generalmente está más oxidado, mientras que el del método de Brodie lo está menos. Esto se atribuye a que el KMnO_4 es un agente oxidante más fuerte que el KClO_3 . Sin embargo, el nivel de oxidación del GO depende no sólo de la naturaleza de los oxidantes; lo que es más importante es la cantidad de oxidante utilizado (relación grafito/oxidante).

De los tres métodos, el de Hummers es el más ampliamente utilizado en la actualidad debido al corto tiempo de reacción y facilidad relativa de preparación de GO, siendo también el más ecoamigable. El método de Charpy-Hummers tiene dos modificaciones principales^{24,25} que se utilizan casi tan a menudo como el método de Hummers original²⁶.

Tabla 1. Resumen de principales métodos de síntesis de GO

| Método | Agentes oxidantes | Disolvente | Tiempo reacción | Relación C/O | Ventajas | Inconvenientes |
|---------------------|--------------------------------------|---|-----------------|--------------|--|------------------------------------|
| Brodie | KClO_3 | $\text{HNO}_{3(\text{fúm})}$ | 3 – 4 días | 2.16 | Muy estable, poco contaminante, poca distancia entre capas | Lento |
| Staudenmaier | KClO_3 | $\text{HNO}_{3(\text{conc})}$ $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{conc})}$ | 4 días | 2.6 | No reportado | No reportado |
| Hummers | NaNO_3 , KMnO_4 | $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{conc})}$ | 1 h | 2.25 | Rápida reacción, pocos efectos | Muy contaminante, alta degradación |

Recientemente Peng y colaboradores²⁷ han propuesto un nuevo método de preparación en el que se usa K_2FeO_4 como oxidante y H_2SO_4 (conc), que proporciona datos experimentales adicionales para entender el mecanismo de formación de GO en general, además de resultar atractivo para su producción a escala industrial.

III.1.2.3.3. Modelos estructurales

Idealmente el grafito de alta calidad con un arreglo hexagonal de átomos de carbono es el material de partida. Este arreglo puede verse interrumpido durante el proceso de oxidación, debido a un alto grado de oxidación. Con respecto a la estructura química de una monocapa de GO, se destacan dos modelos: el de Lerf–Klinowski (LK)²⁸, propuesto en 1998, y el modelo de Szabó–Dékány (SD)²⁹, propuesto en 2006. Ambos reflejan la estructura real del GO de manera más precisa. El modelo de SD es el mayor desarrollo del modelo propuesto anteriormente por Clauss y más tarde modificado por Scholz y Boehm. Como tal, adopta y más tarde amplía los estudios que intentaron proponer una estructura estequiométrica y ordenada del GO. Los grupos funcionales oxigenados que se piensa están presentes en los planos basales (tipos de ciclohexano) son hidroxilos y éteres cíclicos 1,3 de cuatro miembros. El modelo sugiere que se forman cetonas y quinonas donde se han roto los enlaces C-C (fig. 6).

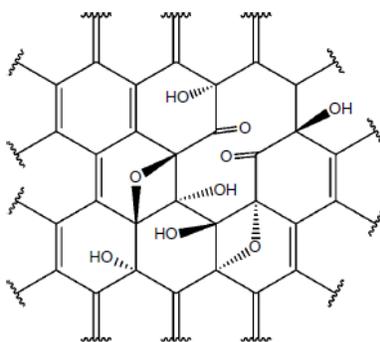


Figura 6. Versión simplificada del modelo estructural de Szabó–Dékány. Las láminas de GO contienen grupos alcohol terciario y éter 1,3 en los planos basales. Las cetonas se forman donde se rompen enlaces C-C. Figura tomada de referencia 5.

En contraste, el modelo de LK rechaza cualquier estructura ordenada, y propone un arreglo caótico irregular de grupos funcionales, el cual se apega más a la realidad. Este modelo (fig. 7), concluye que los planos de GO constan de dos diferentes tipos de dominios distribuidos de forma aleatoria: (i) áreas de grafeno puro con átomos de carbono con hibridación sp^2 que no se oxidaron, y (ii) áreas de átomos de carbono oxidados con hibridación sp^3 . Los dominios oxidados contienen grupos funcionales epoxi e hidroxilo (alcoholes terciarios). Los bordes de las láminas tienen grupos terminales carboxilo e hidroxilo. Es el modelo estructural más aceptado; sin embargo, el Modelo Estructural Dinámico (DSM) (por sus siglas en inglés: *Dynamic Structural Model*) desarrollado por Tour y Dimiev, da detalles

adicionales que también pueden explicar la degradación y acidez del GO³⁰. De forma general, las capas de grafito se oxidan con el agente oxidante, introduciendo una serie de grupos oxo-funcionales (fig. 8). De acuerdo con el modelo DSM, las cetonas también se localizan en los puntos de ruptura del enlace C-C, donde los átomos de C no se remueven; estos puntos no se consideran como bordes, sino como parte de los planos basales. Se propone que varios grupos oxo-funcionales, como cetonas, carboxilos, lactoles o fenoles, funcionalizan los bordes de los defectos³¹⁻³³. El tamaño de las secciones de carbono sp² no oxidadas incrementa con el tiempo, por lo que la estructura del GO fue descrita como *metaestable*³⁴. También se han reportado espines desapareados como parte de la estructura^{35,36}. Otros modelos interesantes y plausibles propuestos por Nakajima y Matsuo, Hofmann y *otros*, Ruess y Scholz y Boehm se muestran de igual forma (fig. 9).

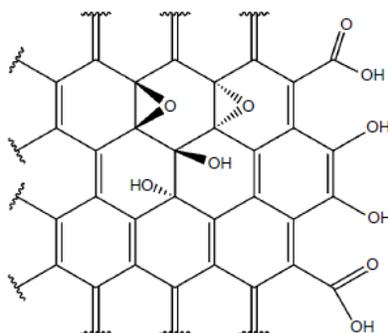


Figura 7. Versión simplificada del modelo estructural de Lerf-Klinowski. Las láminas de GO contienen grupos epóxido y alcohol terciario en los planos basales; los grupos carboxilo e hidroxilo se encuentran en los bordes terminales. Figura tomada de referencia 5.

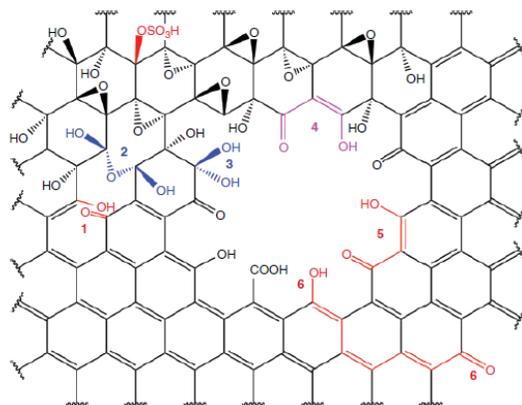


Figura 8. Versión completa del modelo estructural de Dimiev-Tour. El fragmento del GO contiene un orificio ubicado entre un dominio grafénico (esquina inferior derecha) y un dominio oxidado (esquina superior izquierda). Se presentan diferentes características estructurales con diferentes números y colores. 1) Los grupos cetona y enol se forman en el punto de ruptura del enlace C-C. 2) Por hidratación los grupos cetona pueden convertirse en diol-gem, y después en grupos hemiacetal. 3) Un grupo diol-gem está en posición α a un grupo cetona, lo cual favorece la estabilidad de los grupos diol-gem en dispersiones acuosas. 4-6) Grupos ácido carboxílico vinílicos. Figura tomada de referencia 5.

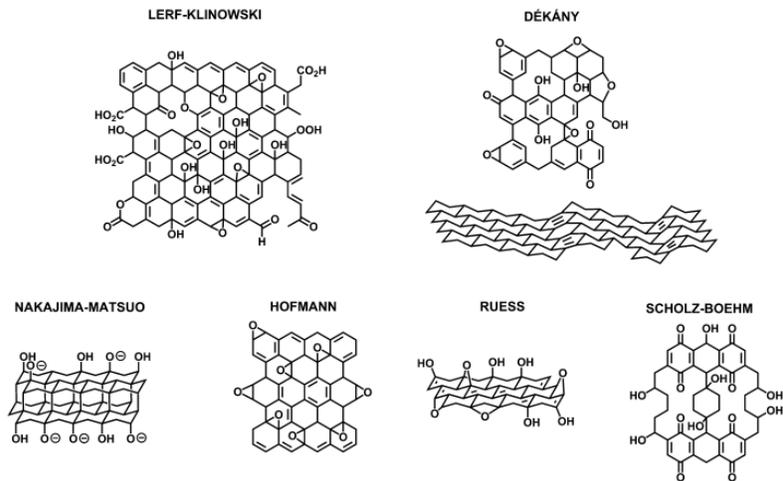


Figura 9. Diferentes modelos estructurales propuestos para el GO.
Figura tomada de referencia 37.

Hoy en día, el término “estructura química del GO” indica la estructura de los dominios oxidados que constituyen más de dos tercios del cuerpo de una lámina de GO. Incluso más importante para el entendimiento de la química del GO es la estructura química de las interfases entre los dos tipos de dominios. Hoy en día se sabe que hay una importante variación lámina a lámina en los niveles de oxidación, incluso dentro de un mismo lote de muestras^{38,39}. Por lo tanto, las estructuras observadas no pueden extenderse con certeza para el GO en general.

III.1.2.3.4. Papel de óxido de grafeno

El papel de óxido de grafeno (pGO) es un material laminar a base de carbono libre, formado por un conjunto de láminas individuales de óxido de grafeno, mediante un proceso de flujo dirigido. Sus excepcionales propiedades mecánicas resultan de un arreglo único de tejas entrelazadas (*interlocking-tile*) de láminas de óxido de grafeno a nanoescala⁴⁰.

Puede obtenerse fácilmente mediante evaporación simple de dispersiones de GO, por medio de procesos de *spin-coating*, o filtración direccional, en las que se realiza el depósito de materiales multicapa. Después del secado, el pGO puede tener un espesor de entre 1 a 30 μm . El material tiene las propiedades principales del GO a escala nanométrica, pero a nivel macroscópico, se ha demostrado que el material presenta excelentes propiedades mecánicas, debido a la gran interacción de las hojas apiladas de GO que le confieren una gran área superficial, que permite una buena distribución de carga a través de todo el material.

En el grupo de trabajo, el pGO se obtiene mediante filtración a vacío de dispersiones coloidales acuosas de láminas de GO y su subsecuente secado². Cuando el GO se mezcla con agua, los átomos de oxígeno repelen las moléculas de agua, obligando a las capas individuales de GO a exfoliarse. La mezcla exfoliada se filtra a través de una membrana, la

cual recoge las capas en tal disposición que se produce el pGO. El producto obtenido es un material uniforme de color marrón oscuro bajo la luz blanca transmitida y casi negro en la reflexión, cuando se logra una oblea con un grosor mayor a 5 mm.

Las capas de pGO se entrelazan entre sí, permitiendo que la carga se distribuya a través de la estructura, por lo que es más fuerte que la hoja de grafito y el “buckypaper”, que está hecho a base de CNTs.

La estructura entretejida del pGO también permite el desplazamiento de las capas individuales una sobre otra, de tal forma que las capas colectivas se vuelven flexibles. Dicho material se puede modificar químicamente mediante la alteración de la cantidad de oxígeno en las capas. Por ejemplo, al reducir el contenido de O, se reestablecería la red de carbono inicial, de manera que sus propiedades conductoras se mejorarían. Por otro lado, el pGO puede combinarse con polímeros, cerámicos o metales para obtener materiales híbridos con propiedades diferentes que, en muchos casos, se ven mejoradas. El conjunto de estas características, puede llevar al uso de estos materiales en gran variedad de aplicaciones que pueden ir desde la fabricación de membranas con permeabilidad controlada, hasta supercapacitores para almacenamiento de energía⁹.

Actualmente, el interés hacia el estudio y aplicación de materiales con estructura tipo papel ha incrementado. Entre sus usos más comunes se incluyen su introducción en capas protectoras, filtros químicos, celdas de combustible y diferentes dispositivos electrónicos y de almacenamiento⁴¹⁻⁴³.

III.1.2.3.5. Aplicaciones

En la actualidad existen variedad de aplicaciones de GO, tanto en polvo como en papel. Por un lado, se han diseñado diferentes dispositivos electrónicos a base de este material. Como ejemplos, el grupo de Chen reportó el uso de *r*-GO en un sensor de gases, el cual presentó buena respuesta en la detección de NO₂ y NH₃ en aire⁴⁴. Por otro lado, el grupo de Yong Liu ha informado sobre el ensamblado de un sensor de glucosa biocompatible, producido por funcionalización covalente de los grupos -COOH del GO con las aminas de la glucosa oxidasa⁴⁵. También se ha utilizado en membranas para purificación de agua, donde se ha determinado que los grupos oxigenados fungen como sitios activos para captar Cu²⁺⁴⁶. Por otro lado, el pGO presenta mayor capacidad de absorción de Cd²⁺, Co²⁺, Au³⁺, Pd²⁺ y Pt⁴⁺⁴⁷. Se han reportado de igual forma usos en el diseño de supercapacitores, dispositivos de almacenamiento, conversión de energía y diversas aplicaciones biomédicas^{48,49}.

III.2. Métodos de funcionalización de materiales de carbono

III.2.1. Introducción

Las propiedades químicas del GO son el tema más complejo y controversial en su estudio. Dado que su estructura química exacta todavía es incierta, no es posible tener aún un claro entendimiento de sus transformaciones químicas. Otra razón es su multifuncionalidad, ya que diferentes grupos funcionales se encuentran muy cercanos entre sí, permitiendo la conjugación y autoprotección. Por esta razón no ocurren reacciones de la química orgánica clásica o lo hacen de manera diferente.

Los defectos estructurales generalmente determinan la reactividad del GO. De igual forma se ha observado que un sólo grupo funcional específico no siempre reacciona selectivamente. La estructura química del GO depende en parte de las condiciones de preparación. Por lo tanto, no se puede dar una fórmula molecular ni una estructura precisa. Debido a la controversia de su estructura, todavía es difícil hacer un análisis de los productos de reacción después de las modificaciones químicas. De hecho, se puede esperar que los grupos funcionales localizados en los bordes sean más reactivos que los grupos en los planos basales.

Defectos que se pueden presentar en la red:

- Vacancias
- Rehibridación
- Apilamientos

En los últimos tiempos se han explotado los principios de funcionalización, utilizando tanto química no covalente como covalente para modificar las propiedades del GO. Aproximadamente 50% de átomos de C del GO tienen hibridación sp^2 , por lo que son factibles interacciones no covalentes con moléculas π conjugadas. También pueden explotarse interacciones polares como puentes de hidrógeno a moléculas adsorbidas sobre la superficie.

III.2.2. Química covalente

La química covalente del GO está dirigida a las reacciones con grupos funcionales que se encuentran tanto en los planos basales como en los bordes de las hojas del material. Estos bordes pueden estar, ya sea en las láminas, o en los sitios de defectos. Los defectos juegan un rol importante en la química del GO. Por lo tanto, está dominada por la química de los grupos funcionales en los bordes⁵.

Reacciones principalmente en el plano basal

Oxidando el grafito con KMnO_4 en H_2SO_4 se obtiene aproximadamente un grado de funcionalización del 50%, obteniendo hidroxilos y epoxi como grupos funcionales en el plano basal. De acuerdo con datos de NMR, ambos grupos funcionales se localizan en ambos lados del plano basal, aproximadamente en la misma proporción⁵. Por lo tanto, se puede esperar tener aprox. 2 grupos hidroxilo por un epóxido en un esquema de GO típico (fig. 10).

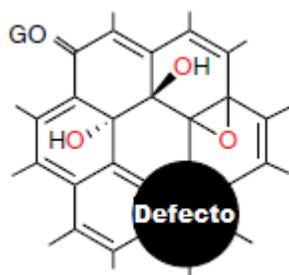


Figura 10. Bosquejo de la contabilización de grupos funcionales en ambos lados del plano basal del GO y ubicación de defectos no bien definidos. Figura modificada de referencia 5.

De acuerdo con Layek y colaboradores⁵⁰, los alcoholes terciarios pueden usarse para formar grupos éster, con ácidos carboxílicos activados. En este sentido, los grupos hidroxilo pueden ser grupos terciarios unidos a ambos lados del plano basal o a los sitios de defectos (fig. 11). La formación de ésteres o éteres a partir de grupos hidroxilo se llevará a cabo en todos los grupos alcohol donde la reacción es factible estéricamente. Sin embargo, los enlaces C-O se comportarán de manera diferente sobre la reducción química: dichos enlaces se romperán con reducción de la red de carbono, volviéndose π conjugada. La generación de la conjugación π es la fuerza motriz para la ruptura del enlace C-O y los grupos funcionales que se encuentran en el plano, se espera que persistan en la reducción.

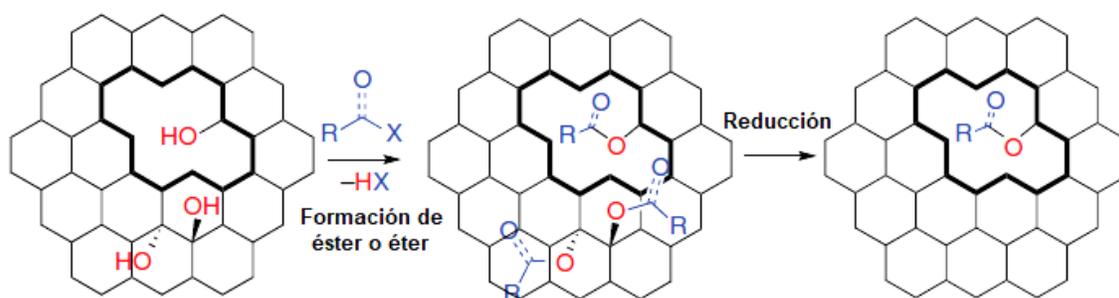


Figura 11. Los grupos hidroxilo en el GO existen en cantidades arbitrarias en el plano basal y en los sitios de defectos. La formación de grupos éster o éter procederá a partir de grupos hidroxilo terciarios y grupos similares al fenol localizados en los bordes. Se espera que la reducción química rompa preferentemente el enlace C-O en el plano basal. Figura modificada de referencia 5.

Por otro lado, es bien sabido que las aminas tienen la capacidad de reducir y funcionalizar parcialmente el GO^{51,52}. La reacción de aminas con GO también puede producir estructuras unidas electrostáticamente a grupos ácidos desprotonados, formando contraiones alquilamonio. Un ejemplo de la utilidad de estos materiales es la adición de aminas alifáticas de cadena larga para incrementar la dispersibilidad del GO en medios orgánicos.

Reacciones en los bordes

Naturaleza y fracción de los átomos de borde

La relación de átomos de C lámina-borde con respecto a átomos de C en el plano es baja. Por lo tanto, es imposible que los grupos funcionales de borde puedan dominar la funcionalización global del material.

Con la oxidación de la red de carbono, se pueden introducir muchos ácidos carboxílicos o cetonas. Además, se puede formar CO₂ debido a la oxidación excesiva⁵³. Los grupos cetona sólo pueden localizarse en los bordes de las láminas o en nuevos bordes formados por la oxidación de la red de C. Como se muestra en la figura 12, la remoción de un átomo de C produce tres nuevos átomos de C de borde los cuales pueden ser oxidados y formar cetonas. Sin embargo, dado que el espacio es limitado, se forma un grupo hemiacetal. Como la oxidación puede no parar en cetonas, al romper un enlace C-C adicional de la red, se pueden formar ácidos carboxílicos en el plano.

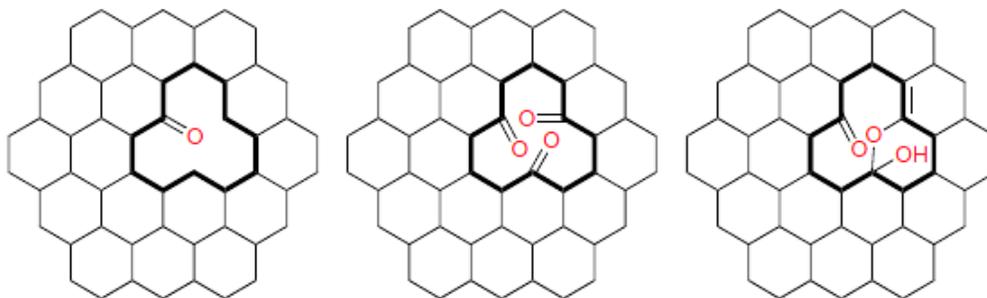


Figura 12. Esquema de la red hexagonal de carbono del grafeno sin un átomo de C. Se producen tres nuevos bordes que pueden oxidarse a grupos cetona. Como el espacio disponible es limitado, es más factible la formación de un hemiacetal. Figura tomada de referencia 5.

Dado que un ácido carboxílico requiere más espacio, también es plausible la formación de lactoles. Un grupo cetona adyacente puede reaccionar con el grupo OH del ácido carboxílico. La situación cambia para una red de C más oxidada, ya que en este caso si es factible la formación de ácidos carboxílicos. Otros grupos funcionales en los bordes de defectos pueden incluir éteres, hidroxilos, cetonas y hemiacetales. La figura 13 presenta un panorama de posibilidades factibles. Dado que la oxidación excesiva también puede inducir el rearrreglo de la red de C, pueden estar presentes no sólo hexágonos, sino también pentágonos u otras estructuras.

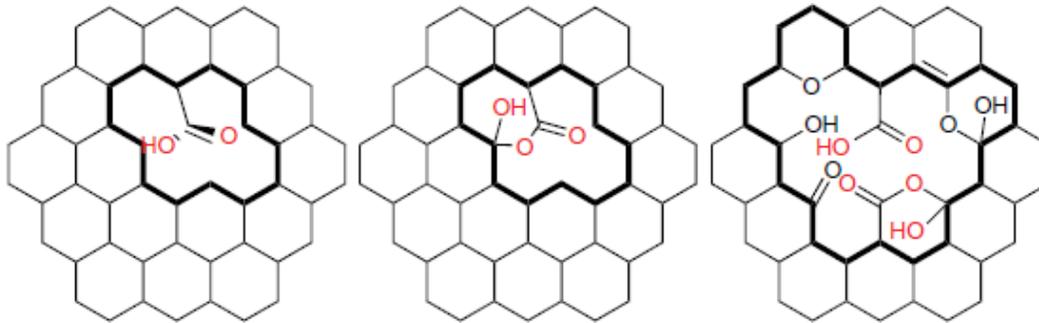


Figura 13. Red hexagonal de carbono altamente oxidada del grafeno con formación de ácidos carboxílicos. También es factible la formación de grupos lactol. Figura tomada de 5.

Reacciones que involucran ácidos carboxílicos

Los grupos de borde (carboxilo o carbonilo), pueden utilizarse para llevar a cabo reacciones de funcionalización⁵⁴. La mayoría de las propuestas de funcionalización química usan protocolos para reacciones con grupos carboxílicos que son activados, y posteriormente convertidos a ésteres o amidas⁵⁵⁻⁵⁷ (fig. 14). Aunque es factible que las reacciones sólo puedan ocurrir en los sitios de defectos, demostrar su localización con precisión sigue siendo un reto, así como el determinar el grado exacto de funcionalización.

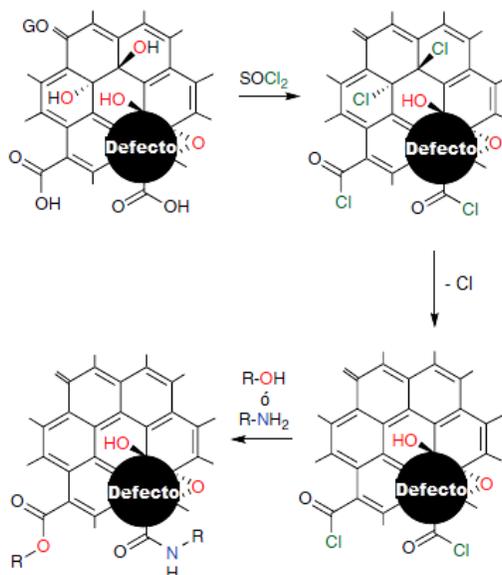


Figura 14. Funcionalización de GO a través de grupos ácido carboxílico. Su activación con SOCl_2 puede activar también la superficie de los grupos OH y causar eliminación u otras reacciones secundarias. Los cloruros de ácido pueden reaccionar subsecuentemente con alcoholes o aminas para formar ésteres y amidas respectivamente. Figura modificada de referencia 5.

Reacciones que involucran grupos epóxido

De igual forma, el GO contiene grupos epóxido químicamente activos en sus planos basales, los cuales pueden modificarse mediante reacciones de apertura de anillos bajo diferentes condiciones. Un mecanismo probable para esta reacción implica un ataque nucleofílico al carbono α por alguna amina o alcohol, generando amidas o ésteres^{58, 59}.

Como ejemplos prácticos, reacciones con el grupo epóxido se han utilizado para estabilizar dispersiones de CMG. De igual forma se han reportado estudios donde se enlaza covalentemente 3-aminopropiltriatoxisilano (APTS) a la superficie del GO (fig. 15) mediante una reacción de desplazamiento S_N2 entre el epóxido del GO y los grupos amina del APTS. Otro ejemplo de la reactividad de epóxidos implica reacciones de entrecruzamiento. Por ejemplo, la polialilamina se ha utilizado en este tipo de reacciones a través de los grupos epóxido de dos o más hojas de GO. Adicionalmente se ha reportado que el entrecruzamiento puede mejorar las propiedades mecánicas en materiales como el pGO, generados por simple filtración de suspensiones coloidales de placas de CMG entrecruzado⁵.

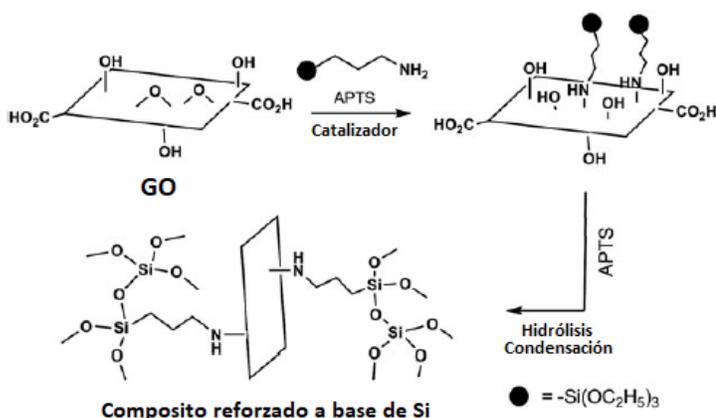


Figura 15. Funcionalización covalente de los grupos epóxido del GO por grupos silano, que forman composites a base de Si mecánicamente robustos. Figura modificada de referencia 59.

III.2.3. Funcionalización de materiales de carbono sin disolventes

Una de las propiedades de la mayoría de los CNSMs es que son poco solubles en medios orgánicos y principalmente en medios acuosos. Ante esto, tanto su dispersibilidad como su procesabilidad pueden mejorarse notablemente mediante su modificación química, lo cual implica cambios intencionales de la naturaleza química local de NPs y otros materiales para modular sus propiedades químicas, físicas, mecánicas, etc. Esto se puede hacer uniendo nuevos grupos químicos a los planos y/o bordes del grafeno y hojas de GO⁶⁰ mediante diversas técnicas de modificación química covalentes y no covalentes. En los últimos

tiempos se ha hecho un gran esfuerzo por investigar y diseñar nuevas y eficientes técnicas de unión covalente. Uno de los ejemplos más ilustrativos es la derivatización covalente basada en la química de los grupos funcionales oxigenados, donde destacan los grupos carboxílicos. Sin embargo, estos grupos son relativamente inertes a temperatura y presión estándar, por lo que necesitan ser activados mediante una derivatización adicional. Su tratamiento con reactivos como el SOCl_2 o carbodiimidas, producen intermediarios reactivos que pueden convertirse en amidas por reacción con aminas. En este sentido, la reacción se lleva a cabo en dos pasos. No obstante, el punto crítico es la utilización de grandes cantidades de disolventes orgánicos, lo que implica el uso de toda una serie de operaciones unitarias (lavado, centrifugado, secado, etc.), que hacen muy tedioso y laborioso el proceso.

III.2.4. Funcionalización de grafeno y óxido de grafeno

Al presentar gran cantidad de grupos oxigenados en su estructura, el GO tiene la posibilidad de ser modificado mediante diversas reacciones de amidación, esterificación, sustitución nucleofílica, etc.⁵⁸. Tales modificaciones se llevan a cabo con el fin de modular sus propiedades físicas y químicas, tales como su hidrofobicidad, conductividad eléctrica, estabilidad térmica y mecánica, entre otras⁶¹⁻⁶³.

Dado que el grafeno y el GO son de los CNSMs más recientes, la propuesta y optimización de técnicas adecuadas para su funcionalización aún tienen mucho camino por recorrer. Particularmente esto aplica con respecto a las técnicas sin disolventes. Una de las propuestas hasta ahora existentes implica reacciones mecanoquímicas: por ejemplo, molienda de bolas de grafito con compuestos como KOH, KMnO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, SO_3 y hielo seco dan lugar a materiales con diferente grado de oxidación y diferentes tipos de grupos oxidados^{64,65}. Por otro lado, se demostró que mediante irradiación por microondas con varias sales metálicas orgánicas (principalmente acetatos) y grafeno, se forman MNPs ó de óxidos metálicos con altos rendimientos y cortos tiempos de irradiación (1-2 min)⁶⁶.

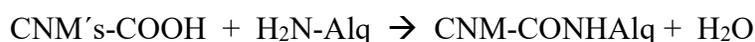
Por otra parte, en nuestro grupo de trabajo, por más de una década se ha trabajado sistemáticamente en el desarrollo de técnicas de funcionalización sin disolventes orgánicos, con un énfasis en la modificación covalente de CNTs e intentando aplicar los mismos protocolos de funcionalización a otras nanoestructuras de carbono. Entre estos métodos, destaca la funcionalización en fase gaseosa. En ella, los defectos estructurales (lugares de curvatura), y defectos oxigenados (grupos hidroxilo, epóxido, carboxilo) funcionan como puntos de reacción con compuestos estables y volátiles a 150 – 200°C a presión reducida (principalmente aminas y tioles). Dichos grupos son activados térmicamente, de manera que a la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción, se da la interacción covalente entre los reactivos. Entre las principales ventajas de esta propuesta están que, no sólo las reacciones tienen lugar a alta velocidad, sino que también el exceso de reactivos se

remueve espontáneamente del material funcionalizado, haciendo innecesaria su purificación adicional.

El mecanismo específico para la unión covalente se lleva a cabo mediante reacciones de amidación a través de los grupos carboxílicos presentes en los bordes del GO. Por otro lado, los grupos epóxido presentes en los planos basales pueden modificarse mediante reacciones de apertura de anillos (aminación)⁶⁷.

Mecanismo de funcionalización propuesto

Amidación directa



Presión reducida
150 – 170 °C (2 horas)

La funcionalización de GO con aminas resulta interesante desde el punto de vista biológico, dada la importancia de estos compuestos en los seres vivos (biocompatibilidad). Se ha reportado que al funcionalizar CNTs con aminas bifuncionales se da pauta a la formación de materiales entrecruzados con complejas redes a nivel nanométrico, mejorando sus propiedades en general, lo que los hace útiles para aplicaciones biomédicas y electrónicas⁶⁸.

III.3. Nanopartículas metálicas

III.3.1. Introducción

Debido a su estrecha distribución de tamaño (1 – 100 nm) y a sus potenciales aplicaciones en varios sectores, las MNPs han ganado mucha popularidad en los últimos años. En el campo de la nanotecnología, se ha dado pauta a muchas líneas de investigación. En este sentido, los metales nobles, especialmente Ag y Au, han llamado la atención de los investigadores en varias ramas de la ciencia y la tecnología, tales como catálisis, fotografía y el sector médico como agentes anticancerígenos y antimicrobianos. En 1857, Faraday investigó por primera vez la existencia de MNPs en disolución. En 1908, Mie dio una explicación cuantitativa de su color⁶⁹.

La característica más importante de las NPs, es su relación superficie/volumen. Varios estudios han demostrado que características como son el tamaño, estabilidad, morfología y propiedades, están fuertemente influenciadas por las condiciones experimentales, procesos de adsorción de agentes estabilizantes, cinética de reacción de los iones metálicos con agentes reductores, etc⁷⁰.

Propiedades

El porcentaje de átomos superficiales puede explicarse a partir de la estructura de clúster. Éste se reduce si los clústeres son grandes, ya que los átomos centrales están rodeados por más átomos en la cubierta externa. Si los clústeres se mantienen separados, se denominan *clústeres dispersos*, y si se juntan se llaman *clústeres agregados*, de forma que los primeros presentan mayor área superficial. Dado que la velocidad de una reacción química está influenciada por el área superficial de los reactivos, aquellos formados por clústeres dispersos serán más reactivos⁷⁰.

Ventajas

- Mejora de dispersión Rayleigh y Raman
- Fuerte absorción de plasma
- Información química sobre sustratos metálicos a nanoescala.

Desventajas

- Inestabilidad de partículas. Los nanomateriales, al ser termodinámicamente inestables, tienden a agregarse.
- Impurezas. Durante los métodos de síntesis de MNPs, se pueden formar nitruros y óxidos con las impurezas del ambiente dada su gran reactividad.

Métodos de síntesis

Existen dos métodos para la síntesis de NPs: *top-down* y *bottom-up*. El primero implica estructuras macroscópicas que se reducen a tamaño nanométrico. Un ejemplo típico es la molienda de bolas. El segundo involucra un proceso de autoensamblaje que lleva a la formación de nanoestructuras. Un ejemplo de éste es la formación de NPs a partir de dispersiones coloidales⁶⁹.

Aplicaciones generales

- *Óptica*. Los sensores de imagen, celdas solares, detectores ópticos y láseres son aplicaciones que se basan en las propiedades ópticas de las MNPs, las cuales van a depender de factores como la forma, el tamaño, el área superficial, el dopaje y la interacción con el medio circundante.
- *Función térmica*. Cuando el diámetro de las NPs es menor a 10 nm, el punto de fusión es menor con respecto al material de dimensiones macroscópicas. Con esta propiedad, se pueden fabricar cables electrónicos.

- *Electrónica.* Pueden utilizarse para sintetizar materiales superconductores a alta temperatura.
- *Mecánica.* Los polímeros con filler de CNTs presentan excelentes propiedades mecánicas. Entre más pequeño sea el tamaño de partícula del filler, las propiedades obtenidas se verán mejoradas. De igual forma, las propiedades mecánicas de las MNPs pueden mejorarse mezclándolas con cerámicos.
- *Ciencia de los materiales.* Las NPs de Ni se usan en pastas conductoras eléctricas, baterías, etc.
- *Pinturas.* El TiO₂ a nanoescala se utiliza en pinturas debido a su actividad fotocatalítica y por la protección contra los rayos UV. La adición de NPs de SiO₂ puede mejorar la dureza, la abrasión y la resistencia a las rayaduras.
- *Protectores solares.* Los nanomateriales son muy útiles como protectores solares, dado que bloquean eficazmente la radiación UV por periodos prolongados de tiempo. Las NPs de TiO₂ dan el factor de protección solar de estos productos^{69,70}.

III.3.2. Plata

III.3.2.1. Generalidades

La plata ocupa un lugar especial en la historia de los elementos ya que es uno de los primeros cinco metales descubiertos y utilizados por el hombre, junto con el oro, cobre, hierro y plomo. Su símbolo químico (Ag), es una abreviación de la palabra latina 'argentum' y la palabra en sánscrito "argunas" que significa "brillante"⁷¹.

Tabla 2. Información general de la plata

| Característica | Dato |
|-------------------------------------|---------------------------------------|
| Peso atómico | 107.868 uma |
| Estado | Sólido |
| Punto de fusión | 961.95°C (1235.1 K) |
| Punto de ebullición | 2155 °C (2428 K) |
| N° de electrones | 47 |
| Configuración electrónica | [Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹ |
| Densidad (20°C) | 10.5 g/ |
| Volumen atómico | 10.3 cm ³ /mol |
| Estructura | f.c.c. |
| Afinidad electrónica | 125.6 KJ/mol |
| Electronegatividad (escala Pauling) | 1.93 |
| Conductividad eléctrica | 62.9 x 10 ⁶ S/m |

Apariencia y características

- No se considera un elemento tóxico. Sin embargo, la mayoría de las sales de plata son venenosas y algunas pueden ser cancerígenas.
- Es un metal suave, dúctil, maleable y lustroso. Tiene la conductividad eléctrica y térmica más alta de todos los metales.
- Es estable en oxígeno y agua, pero se oscurece cuando se expone a compuestos de azufre en aire o agua, formando una capa de sulfuro negro⁷².

Usos

- Las aleaciones de *plata esterlina* o *plata Britannia* se usan en joyería y vajillas. También se usa en la industria alimenticia como un aditivo/colorante.
- Alrededor del 30% de la plata producida se utiliza en la industria fotográfica, en su mayoría como AgNO_3 .
- Soldaduras, contactos eléctricos y baterías Ag-Cd y Ag-Zn Las pinturas de plata se usan en la manufactura de circuitos electrónicos impresos.
- Producción de espejos superiores, ya que la plata es el mejor reflector conocido de luz visible.
- Los compuestos de plata se utilizaron exitosamente durante la Primera Guerra Mundial para prevenir infecciones⁷².

Abundancia e isótopos

- Abundancia en la corteza terrestre: 75 ppb en peso.
- Abundancia en el Sistema Solar: 1 ppb en peso.
- Fuente: La plata se encuentra en forma elemental y también en varios minerales como la argentita y cuerno de plata. Comercialmente, las fuentes principales de plata son Cu, Cu-Ni, Au, Pb y minerales de Pb-Zn. Se extrae de lodos de desecho de ánodo de cobre electrolítico refinado.
- Isótopos: La plata tiene 35 isótopos. De manera natural es una mezcla de sus dos isótopos estables: ^{107}Ag y ^{109}Ag con abundancias naturales de 51.8% y 48.2% respectivamente^{71,72}.

III.3.2.2. Nanopartículas de plata

Las AgNPs están siendo cada vez más utilizadas en varios sectores, como el médico, alimenticio, industrial, etc. Por ello, se han utilizado en varias aplicaciones, como agentes antibacterianos, cuidado del hogar, recubrimientos para dispositivos médicos, sensores ópticos, cosméticos, industria farmacéutica, etc. Actualmente, juegan un papel importante en el campo de la nanociencia y la nanotecnología, especialmente en nanomedicina, con potenciales aplicaciones en el diagnóstico y tratamiento contra el cáncer^{73,74}.

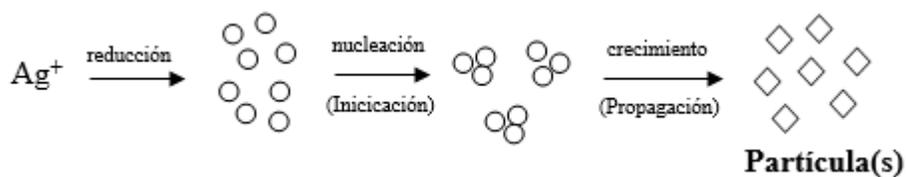


Figura 16. Mecanismo de formación de AgNPs

III.3.3. Papel del anión citrato

Se ha encontrado que los iones citrato pueden jugar múltiples roles en el proceso de síntesis de nanoestructuras de plata mediante un método de reducción a temperatura ambiente, tales como agente reductor, estabilizador, y agente acomplejante. La relación molar del ácido cítrico con los iones de plata puede influenciar grandemente la velocidad de reacción y por lo tanto, el tamaño de partícula de las AgNPs⁷⁵.

Pillai y Kamat demostraron que los citratos influyen el tamaño de partícula al principio por complejación con dímeros de Ag^{2+} y ralentizan el crecimiento del clúster, contribuyendo a la formación de nanocristales de plata más grandes o variando su forma y tamaño. El ácido cítrico sólo forma dos enlaces con Ag (100) debido a la incompatibilidad de geometría. La migración de un átomo de hidrógeno con ácido cítrico activa los electrones del átomo de oxígeno del carboxilo y da adicional afinidad de enlace hacia el plano Ag (111). La energía de enlace preferencial del ácido cítrico hacia Ag (111) promueve el crecimiento de cristales a lo largo de la superficie de Ag (100)^{75,76}.

Por otro lado, se ha reportado que el GO se somete a reducción química con el citrato de sodio, restaurando la conjugación π dentro de las hojas de grafeno.

De igual forma se destacan otros roles, aunque no de manera precisa:

1. Tiene actividad buffer. La reducción de los iones Ag^+ implica un fuerte aumento en la concentración de protones. Al disminuir el pH el grado de exfoliación del GO disminuye, mientras que cuando se aumenta, hay mayor grado de exfoliación⁷⁵.

2. Acompleja los iones Ag^+ .
3. Se adsorbe con eficacia sobre la superficie de las AgNPs, confiriéndoles cierta carga negativa que impide su agregación⁷⁴.
4. La adsorción del anión citrato no es igual para todas las caras cristalinas formadas, resultando mayor en los planos (111)⁷⁵.

III.4. Materiales híbridos óxido de grafeno - nanopartículas metálicas. Importancia y uso

Debido a su gran área superficial químicamente activa y estabilidad a altas temperaturas, estos materiales pueden utilizarse como soportes para dispersar y estabilizar MNPs⁷⁷ formando compositos metal-grafeno⁷⁸. No obstante, la interacción entre estas entidades sigue siendo incierta. Las partículas pueden estar enlazadas de forma no covalente o se pueden formar enlaces metal-C. Los restos de oxígeno residual del GO también pueden formar enlaces metal-O-C. Por tanto, los defectos juegan un papel crucial en esas propuestas para anclar nanopartículas o para limitar su crecimiento.

En años recientes, el estudio de las MNPs ha atraído varios campos de investigación como el óptico, electrónico, magnético y químico debido al cambio observado en sus propiedades fisicoquímicas, tamaño, forma, composición química y métodos de síntesis utilizados. Concretamente, las AgNPs y de otros metales de transición tienen una diversidad de propiedades interesantes que dependen de su morfología y tamaño, entre las cuales destacan eléctricas, catalíticas y ópticas⁷⁹.

III.4.1. Transistores de efecto de campo

Se ha dedicado un importante esfuerzo a desarrollar sensores de H_2 , ya que el hidrógeno es un gas peligroso pero muy estratégico en muchas aplicaciones industriales como fuente de energía, agente reductor o gas portador. La estrategia más explotada para desarrollar sensores de hidrógeno consiste en la decoración de GO con metales nobles o nanopartículas de óxido metálico⁸⁰. Por ejemplo, se describen recientemente en la literatura sensores de hidrógeno a base de Pd ^{81,82}, SnO_2 ⁸³, TiO_2 ⁸⁴, ZnO ⁸⁵ o sistemas compositos^{86,87}.

III.4.2. Recolección de energía y almacenamiento

Materiales de ánodo de composites de óxido de grafeno reducido

El Si se considera como uno de los materiales de ánodo de próxima generación más atractivos para formar electrodos compuestos con *r*-GO. Desafortunadamente, sufre un gran cambio de volumen (hasta 300 %) durante su procesamiento, lo que hace que el ciclo de vida convencional de estos materiales sea mucho más corto para aplicaciones comerciales. Para superar estos problemas se han utilizado varias propuestas, las cuales incluyen el uso de nanopartículas⁸⁸, películas delgadas^{89,90}, nanocables⁹¹, dispersión en una matriz inactiva / activa^{92,93}, preparación de estructuras porosas tridimensionales^{94,95} y recubrimiento de carbono^{96,97}. En este sentido el grafeno se presta para formar materiales composites muy prometedores que mejoren la estabilidad del sistema de Si.

Uno de los primeros sistemas Si-*r*GO reportados fue desarrollado por Lee y colaboradores combinando nanopartículas de Si con papel de grafeno⁹⁸. Los materiales resultantes presentaron mayor estabilidad en comparación con sólo las partículas de Si.

Otra ruta prometedora para la síntesis de materiales composites es a través de la fabricación de sistemas *r*-GO-nanopartículas encapsuladas. Este co-ensamblaje es impulsado por interacciones electrostáticas mutuas, dando como resultado un revestimiento de GO flexible y atómicamente delgado que envuelve efectivamente la nanopartícula. Esta estructura proporciona una serie de ventajas, tales como la supresión de aglomeración de partículas, adaptación del cambio volumétrico y rápido transporte de electrones. En la figura 16 se muestra una propuesta modificando la superficie de las nanopartículas de óxido metálico con una amina⁹⁹.

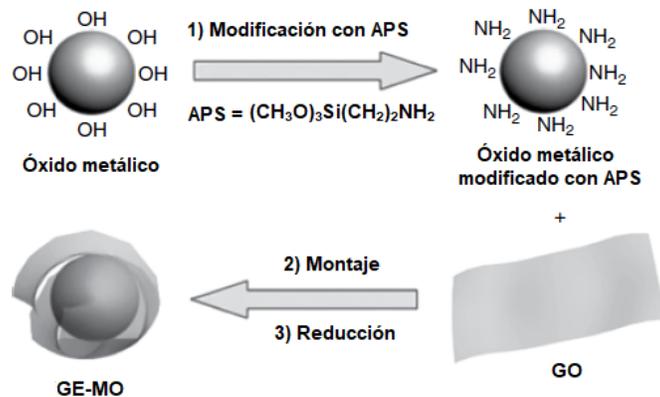


Figura 17. Fabricación de óxido metálico encapsulado con grafeno (GE-MO). 1) Modificación del óxido metálico por injerto de aminopropiltrimetoxisilano (APS). 2) Ensamblado de las partículas y el GO. 3) Reducción química. Figura modificada de referencia 99.

III.4.3. Supercapacitores

Electrodos pseudocapacitivos

Se ha reportado la mayor capacitancia específica lograda usando óxido de grafeno procesado térmicamente (tpGO) poroso tridimensional recubierto de Ni(OH)₂¹⁰⁰. En este caso, nanopartículas de Ni(OH)₂ fueron depositadas electroquímicamente sobre una plataforma de tpGO. El material resultante formó una plataforma tridimensional que permitió un rápido transporte de electrones e iones. El composito alcanzó una capacitancia específica de 2815 F/g a una velocidad de escaneo de 5 mV/s y alta estabilidad para 1000 ciclos con menos del 8% de deterioro. El excelente desempeño del material se atribuyó a la alta dispersión de partículas de 4 nm de Ni(OH)₂ que fueron ancladas a la estructura de grafeno.

III.4.4. Catálisis

Clústers metálicos

El GO y otros nanomateriales laminares a base de carbono son soportes perfectos para el depósito de catalizadores metálicos para preparar catalizadores híbridos heterogéneos. En general los CNSMs funcionalizados se prefieren para tales aplicaciones, ya que son mejores para la unión de partículas metálicas, en comparación con el grafeno químicamente inerte. La formación de híbridos se apoya en los sitios de defectos del GO¹⁰¹. Por ejemplo, nanopartículas de Pd dispersas sobre GO fueron capaces de catalizar una reacción Suzuki–Miyaura, con una frecuencia de conversiones (TOF), del inglés *Turn Over Frequency*, de más de 39 000/h¹⁰². Este excelente valor resulta de la gran área superficial del GO, debido a la alta aglomeración de las hojas individuales. Sin embargo, cabe aclarar que el catalizador activo es el metal de transición, mientras que el GO es solamente el soporte.

Otro campo para catalizadores híbridos GO-metal es en biosensores de glucosa. En este sentido se han reportado nanocompositos de *r*-GO y nanopartículas de aleación PtNi¹⁰³. Haciendo una comparación de los nanocompositos con nanopartículas de PtNi, PtNi-*r*GO y PtNi-SWNT (nanotubos de carbono de pared sencilla), los de PtNi-*r*GO presentan resistencias de transferencia de electrones más pequeñas con un área superficial activa electroquímicamente más grande, lo que hace al *r*-GO un material de electrodos ideal para aplicaciones electrocatalíticas.

III.5. Principios de la *química verde*

La definición de *química verde* indica que se hace necesaria la búsqueda de formas creativas e innovadoras para reducir o evitar residuos, conservar la energía, y sustituir el uso de sustancias peligrosas¹⁰⁴.

En este caso la técnica de funcionalización utilizada en una sola etapa evita el uso de agentes químicos perjudiciales, de manera que no se requiere ningún paso adicional en la

metodología para purificar y lavar los productos de reacción. Además, cabe mencionar que la técnica es sencilla y permite obtener materiales híbridos en tiempos de reacción cortos, además de que se evita la contaminación con agentes químicos adicionales.

Dentro de la tendencia global por buscar más procesos y tecnologías “verdes” ecológicamente amigables, la química de los CNMs no es la excepción, de manera que los 12 principios básicos de la química verde formulados por Anastas y Warner¹⁰⁴ son aplicables, haciendo especial énfasis en tres de ellos:

1. **Prevención:** Es preferible evitar desperdicios o limpiar residuos.
2. **Síntesis química menos peligrosa:** Se deben diseñar técnicas de síntesis para usar y generar sustancias que tengan baja o nula toxicidad.
3. **Disolventes y auxiliares más seguros:** Se debe minimizar el uso de sustancias auxiliares (disolventes, agentes de separación, etc.).



Figura 18. Los doce principios de la *química verde*.

III.6. Descripción de las técnicas utilizadas para caracterización

III.6.1. Espectroscopía de infrarrojo

La espectroscopía de infrarrojo es una variante de la espectroscopía vibracional. La absorción de la radiación infrarroja excita las transiciones vibracionales de las moléculas. Esta región del espectro electromagnético se localiza junto a la región del visible y se extiende de 0.78 a 1000 μm . A su vez, se puede dividir en las regiones de: *infrarrojo cercano*, de 780 nm a 2.5 μm , *infrarrojo medio*, de 2.5 a 50 μm y el *infrarrojo lejano*, de 50 a 1000 μm (*Near Infrared (NIR)*, *Medium Infrared (MIR)* y *Far Infrared (FIR)*) respectivamente, por sus siglas en inglés). La absorción en el infrarrojo medio es generalmente el primer estado vibracional excitado¹⁰⁵.

En las regiones del espectro de infrarrojo medio y lejano, es donde el momento dipolar molecular cambia durante la vibración. Dado que la frecuencia vibracional, así como la probabilidad de absorción dependen de la fuerza y polaridad de los enlaces, se ven influenciados por efectos intra e intermoleculares, de manera que la posición aproximada de una banda de absorción en el infrarrojo está determinada por masas vibrantes y por el tipo de enlace, efectos electrodonadores o electroattractores del ambiente químico y por el acoplamiento con otras vibraciones¹⁰⁶.

Información que se puede obtener a partir de un espectro de infrarrojo

- ✧ Análisis cualitativo.- La espectroscopía infrarroja es una de las técnicas más importantes en análisis químico, debido a que las bandas de absorción observadas en el espectro de un compuesto, corresponden a las frecuencias de vibración de los enlaces entre los átomos de la molécula.
- ✧ Análisis cuantitativo.- En esta espectroscopía se cumple la ley de Lambert-Beer, que relaciona la intensidad de banda con la concentración de una muestra, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$A = -\log T(\nu) = a(\nu)bc$$

Donde:

- A = Absorbancia
- T(ν) = Transmitancia a un valor de frecuencia dado
- a(ν) = Coeficiente de absorción a un valor de frecuencia dado. Este valor es propio de cada modo vibracional y depende de la variación del momento dipolar de la molécula durante la vibración.
- b = Longitud de paso óptico
- c = Concentración de la muestra

- ✧ Ángulos de enlace y conformación.- Las vibraciones en las partes adyacentes de una molécula están comúnmente acopladas, y dichos acoplamientos dependen de la geometría molecular.
- ✧ Puentes de hidrógeno.- Como regla general, los puentes de hidrógeno disminuyen la frecuencia de las vibraciones de estiramiento, pero aumentan la de las vibraciones de deformación.
- ✧ Libertad conformacional.- El ancho de banda es una medida de la libertad conformacional. Estructuras flexibles producen bandas más anchas que estructuras rígidas.

Dado el mecanismo de reacción principal planteado para los CNSM en cuestión, *vía amidación*, se buscará observar modos normales característicos del grupo amida en los materiales de estudio. Las principales señales para este grupo funcional se describen a continuación^{105,107,108}.

- **Amida I**

Este tipo de vibración aparece entre 1600 y 1700 cm^{-1} . Se atribuye principalmente a las vibraciones de estiramiento C=O [$\nu_{\text{C=O}}$] (aproximadamente 80%), con contribuciones menores de la vibración de estiramiento del enlace C-N [$\nu_{\text{C-N}}$], la deformación CCN [δ_{CCN}] y la deformación en el plano del enlace N-H [$\delta_{\text{N-H}}$].

- **Amida II**

Este modo aparece entre 1480 - 1575 cm^{-1} por la combinación fuera de fase de las vibraciones [$\delta_{\text{N-H}}$] en el plano (40 – 60 %) y la vibración [$\nu_{\text{C-N}}$] (18 – 40 %) con pequeñas contribuciones de las vibraciones [$\delta_{\text{C-O}}$] en el plano de CO y las vibraciones de estiramiento de los enlaces CC y NC ([$\nu_{\text{C-C}}$] y [$\nu_{\text{N-C}}$]).

- **Amida III**

Este modo vibracional aparece entre 1200 – 1400 cm^{-1} debido a la combinación en fase de las vibraciones [$\delta_{\text{N-H}}$] y [$\nu_{\text{C-N}}$], con pequeñas contribuciones de las vibraciones [$\delta_{\text{C-O}}$] en el plano y la vibración [$\nu_{\text{C-C}}$].

- **Amida IV**

Esta banda aparece entre 625 - 767 cm^{-1} principalmente por contribución de [$\delta_{\text{C-O}}$] en el plano y [$\nu_{\text{C-C}}$], con una pequeña contribución de [$\delta_{\text{C-N}}$].

- **Amida V**

Este modo aparece de $640 - 800 \text{ cm}^{-1}$ y es en gran parte una señal $[\delta_{(N-H)}]$ fuera del plano, con contribución de $[\nu_{(C-N)}]$.

- **Amida VI**

Este modo aparece entre $530 - 606 \text{ cm}^{-1}$ y es principalmente una señal $[\delta_{(C=O)}]$ fuera del plano.

III.6.1.1. Transformada de Fourier

Los espectrómetros de infrarrojo modernos son generalmente de *transformada de Fourier (FT-IR)*. El corazón de un espectrómetro de FT-IR es un interferómetro que tiene dos espejos, uno fijo y uno móvil. Éste último genera una diferencia de trayectoria óptica variable entre dos haces, lo que genera una señal que contiene la información espectral. La luz emitida por la fuente luminosa es dividida por un divisor de haz: una parte es reflejada hacia el espejo fijo, y de ahí, se refleja de vuelta hacia el divisor del haz. La otra parte pasa el divisor del haz y es reflejada por el espejo móvil de vuelta al divisor del haz, donde la mitad es reflejada hacia el detector. Cuando los dos haces se recombinan, generan una diferencia constructiva o destructiva, dependiendo de la diferencia del paso óptico. El instrumento mide la intensidad de luz relativa a la posición del espejo móvil (interferograma o transformada de Fourier). Una segunda transformada a nivel software, convierte la información obtenida en un espectro¹⁰⁵.

La principal ventaja de estos equipos es la rápida recolección de datos y la alta intensidad luminosa (fig 19).

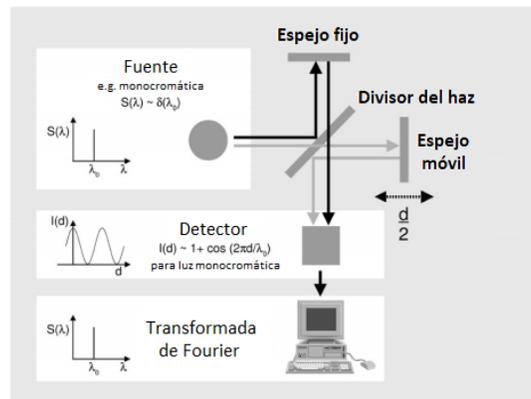


Figura 19. Esquema de un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier. Figura modificada de referencia 105.

III.6.1.2. Técnica de Reflectancia Total Atenuada

Esta técnica evita los problemas de manipulación debidos a la corta trayectoria requerida. En un experimento de *reflectancia total atenuada* (ATR), la muestra se coloca sobre un cristal con índice de refracción mayor al de la muestra (generalmente mayor a 2). La luz infrarroja es acoplada en el cristal y dirigida hacia la interfase de la muestra en un ángulo de incidencia tal que es totalmente reflejada en la interfase entre la muestra y el cristal. Después de varias reflexiones, la luz de medición abandona el cristal y se enfoca en el detector. Después de la reflexión en la interfaz cristal-muestra, la luz penetra la muestra. Esta onda tiene la misma frecuencia que la luz incidente, la cual puede ser absorbida por la muestra, de manera que la luz que alcanza el detector lleva información sobre el espectro de infrarrojo de la muestra¹⁰⁵.

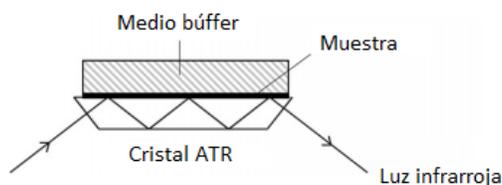


Figura 20. Presentación de un espectrofotómetro de infrarrojo con ATR típico.
Figura modificada de referencia 105.

III.6.2. Espectroscopía Raman

Con esta técnica, la interacción de fotones con la molécula en estudio provoca su excitación. La molécula excitada puede relajarse de dos maneras: volviendo al estado energético en el que se encontraba (estado basal) o acabando en un estado energético diferente (fig. 21). Si regresa al estado basal, se libera una cantidad de energía igual a la absorbida. Esto ocurre en la mayoría de las interacciones y constituye la *dispersión elástica* o de *Rayleigh*. Si la molécula no regresa a su estado inicial, la energía liberada es distinta a la absorbida, de modo que hay un intercambio de energía, que es la *dispersión inelástica* que caracteriza al fenómeno Raman. Normalmente, la molécula acaba en un nivel energético superior, de modo que la energía liberada es menor que la absorbida, por tanto, aumenta la longitud de onda y disminuye la frecuencia de la radiación. Esta dispersión se denomina **Stokes**. Si la molécula acaba en un nivel energético inferior, se libera más energía que la que se absorbe; por tanto, disminuye la longitud de onda y aumenta la frecuencia de la radiación. Esta dispersión se conoce como **anti-Stokes**¹⁰⁶.

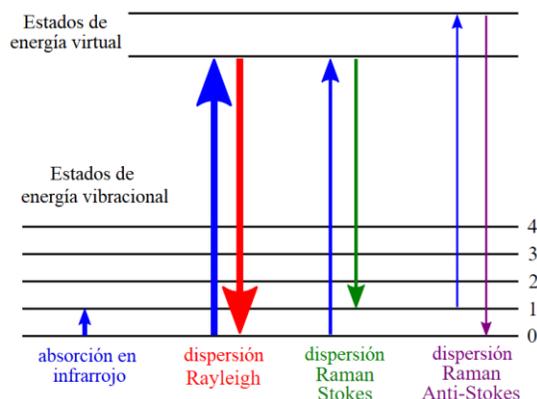


Figura 21. Diagrama de nivel energético que muestra los estados involucrados en la señal de Raman. El grosor de la línea es proporcional a la fuerza de la señal de las diferentes transiciones. Figura modificada de referencia 109.

Los equipos Raman están formados por varios elementos:

- a) Fuente de excitación
- b) Iluminación de la muestra y recolección de la señal dispersada
- c) Portamuestras o celdas de tratamiento
- d) Eliminación de la dispersión elástica
- e) Rejillas, o sistemas FT-Raman
- f) Detectores

En la figura 22 se muestra un equipo Raman dispersivo. En él, el láser genera el haz que llega a la muestra. Los espejos y elemento de enfoque permiten mejorar la calidad de la señal que llega al detector tras dispersarse en la muestra. Después de incidir el haz sobre ella, se dispersan las radiaciones elástica y Raman. Para ello, se necesita eliminar la dispersión elástica, de modo que solamente la señal Raman llegue al espectrómetro, donde será dispersada y registrada en el detector¹⁰⁶.

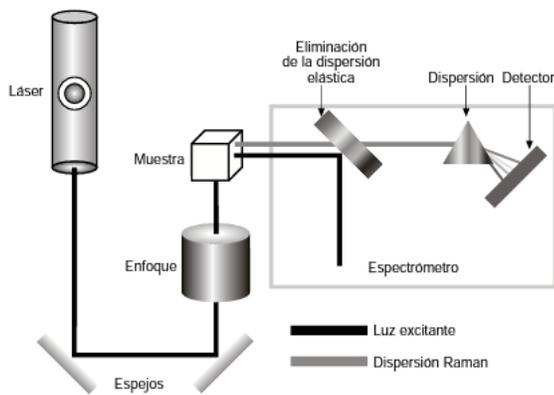


Figura 22. Esquema de un equipo Raman dispersivo. Figura tomada de referencia 106

La espectroscopía Raman es una técnica útil para caracterizar átomos de carbono con hibridación sp^2 y sp^3 en CNSMs. Particularmente, en materiales grafénicos, permite diferenciar el número de capas presentes. Las bandas D y G son características del espectro Raman para el GO con una alta densidad de defectos estructurales, debidos a los grupos oxigenados. El modo D, que aparece aproximadamente a 1350 cm^{-1} , es causado por el desorden en la estructura del grafeno (defectos de red). El modo G aparece aproximadamente a 1583 cm^{-1} y surge del estiramiento del enlace C-C en materiales grafíticos, y está presente en todos los sistemas con hibridación sp^2 . Es muy sensible a los efectos de tensión en sistemas sp^2 , por lo que puede utilizarse para demostrar la modificación de la superficie del material. De igual forma, en todos los materiales grafíticos se observa un pico en el intervalo de $2500 - 2800\text{ cm}^{-1}$ llamado 2D, que es una señal de segundo orden que depende en gran medida de la energía del láser de excitación. Esta banda puede utilizarse para determinar el número de capas en el grafeno. En materiales monocapa, es mucho más intensa y definida en comparación con los multicapa¹¹⁰.

III.6.3. Análisis térmico

De forma general, se conoce como *análisis térmico* (TA), al conjunto de técnicas que permiten estudiar los cambios físicos y químicos de una muestra y/o de sus productos de reacción, en función de la variación de temperatura, mientras se somete a un programa de calentamiento controlado. Algunos tipos de TA que existen son: análisis termogravimétrico (TGA, de sus siglas en inglés: *Thermogravimetric Analysis*), análisis térmico diferencial (DTA, por sus siglas en inglés: *Differential Thermal Analysis*), calorimetría de barrido diferencial (DSC, por sus siglas en inglés: *Differential Scanning Calorimetry*) y análisis termomecánico (TMA, de sus siglas en inglés: *Thermomechanical Analysis*)¹¹¹.

III.6.3.1. Análisis termogravimétrico

El TGA es una técnica utilizada para cuantificar cambios de masa en un material en función del tiempo o la temperatura bajo una atmósfera controlada. Brinda información como análisis composicional, estabilidad térmica y oxidativa, contenido de humedad, tiempo de vida media y cinética de descomposición, así como el efecto de atmósferas reactivas o corrosivas¹¹². Se pueden definir básicamente tres tipos de gráficos¹⁰⁶:

1. TGA isoterma, en el que los cambios de masa se registran a temperatura constante.
2. TGA *cuasi*-isoterma, en el que la muestra se calienta mientras la masa es constante y se estabiliza la temperatura mientras se van produciendo los cambios de masa.
3. TGA dinámico, en el que la muestra se calienta, en una atmósfera determinada, con una rampa de temperatura controlada.

La curva que representa la variación de masa en función de la temperatura suministra información sobre la estabilidad térmica y composición de la muestra y los subproductos que se puedan formar, y de la composición del residuo¹⁰⁶.

El equipo con el que se realizan los estudios de TA es una *termobalanza*. A continuación, se presentan de forma esquemática sus componentes principales (fig. 23).

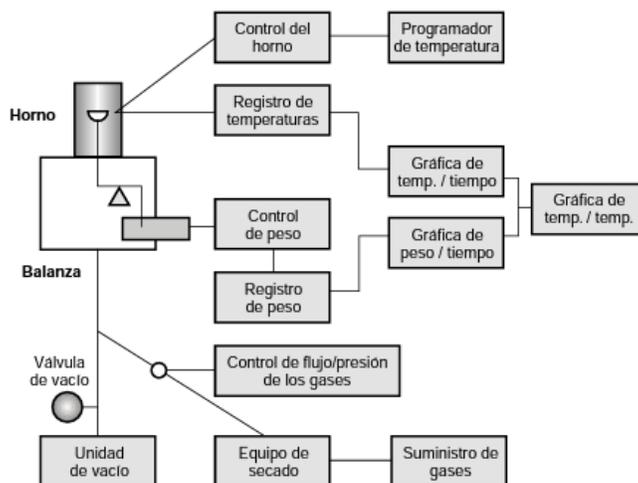


Figura 23. Esquema de un equipo de TGA. Figura tomada de referencia 106.

El sistema de balanza es la parte más importante del equipo. Los portamuestras se suelen fabricar de materiales inertes tales como el platino, cuarzo o alúmina. El horno es donde se sitúa el portamuestras. Generalmente pueden llegar a temperaturas superiores a los 1000, 1600 e incluso hasta 2400 °C.

Tabla 3. Factores que afectan los estudios de TGA

| Instrumentales | Muestra | Fuentes de error |
|---|--|---|
| Velocidad de calentamiento | Naturaleza, cantidad y empaquetamiento | Calibración |
| Atmósfera del análisis | Solubilidad de los subproductos producidos | Efectos electrostáticos en el mecanismo de la balanza |
| Geometría del horno y del portamuestras | Tamaño de partícula | Turbulencias y corrientes de convección en el horno |
| Sensibilidad del equipo | Calor de reacción | Fluctuaciones aleatorias en el sistema de medida |
| Composición del portamuestras | Conductividad térmica del gas de arrastre | Entorno de la balanza |
| | | Condensación en el soporte del portamuestras |
| | | Reacciones de la muestra con el portamuestras |

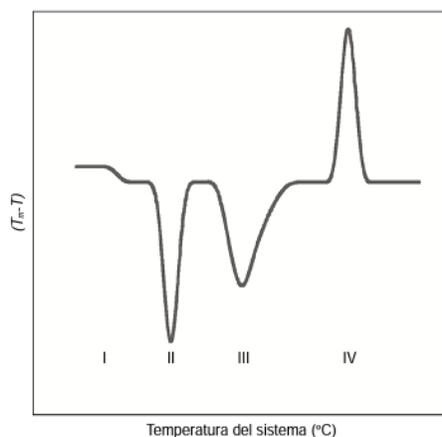
Aplicaciones

- Descomposición térmica
- Corrosión de metales
- Reacciones de estado sólido.
- Calcinación y tostado de minerales.
- Determinación de la pureza y composición de fármacos.
- Estabilidad térmica de polímeros.
- Contenido de aditivos en plásticos.
- Composición de mezclas de polímeros.
- Determinación de humedad, contenido en volátiles o cantidad de cenizas.
- Velocidades de evaporación y sublimación.

III.6.3.2. Análisis térmico diferencial

Por su parte, DTA es una técnica en la que la temperatura de la muestra se compara con la de un material térmicamente inerte cuando se calienta o enfría a velocidad constante en una atmósfera controlada. Tal diferencia se grafica en función del tiempo o la temperatura. El área de un pico DTA es un cambio entálpico. Los procesos exotérmicos dan lugar a máximos en el termograma. Los procesos endotérmicos originan mínimos en la curva¹¹².

En la figura 24 se presenta una curva típica de DTA en la que se muestran cuatro tipos de transiciones diferentes. El primer cambio (I) corresponde a una transición de segundo orden, donde se produce un cambio en la capacidad calorífica del material, sin cambio de entalpía. Sólo se produce un descenso en la línea base y no se observa ningún pico. La transición II es típica de un proceso endotérmico, como la fusión de un compuesto. Picos más ensanchados, con el perfil de la transición III, son propios de reacciones de disociación o descomposición. Procesos exotérmicos como los debidos a cambios de fase cristalina, resultarían en picos como el de la transición IV¹⁰⁶.



**Figura 24. Termograma típico de DTA para una muestra hipotética.
Figura tomada de referencia 106.**

Tabla 4. Factores que afectan las curvas DTA

| Instrumentales | Muestra |
|--|--|
| Tipo de termopar | Naturaleza, cantidad y densidad de empaquetamiento |
| Material y geometría del horno y del portamuestras | Tamaño de partícula |
| Velocidad de calentamiento | Conductividad térmica |
| Velocidad y tiempo de respuesta del instrumento | Capacidad calorífica |
| Atmósfera de la muestra | Grado de cristalinidad |
| | Cambios de volumen durante el proceso |
| | Efecto del diluyente |

Con esta técnica, se puede detectar la descomposición o volatilización de la muestra, además de cambios físicos que no implican variación de peso, tales como cristalización, fusión, cambios de fase y reacciones homogéneas en estado sólido¹¹².

III.6.4. Microscopía electrónica

La microscopía electrónica es una técnica ideal para estudiar los defectos de red en los materiales, así como fronteras de grano y distinción de multifases¹¹³.

III.6.4.1. Microscopía electrónica de barrido

El *microscopio electrónico de barrido* (SEM), utiliza un haz de electrones que pasa a través de las lentes condensadoras y de objetivo, y barre la superficie de la muestra a analizar, que a su vez reemite electrones que son analizados por diferentes detectores para formar una imagen tridimensional utilizando las interacciones electrón-materia. Este instrumento permite realizar la observación y caracterización superficial de las muestras, así como brindar información morfológica de las mismas¹¹⁴.

El proceso de formación de imágenes está basado en el sistema óptico de reflexión que se muestra en la figura 25, en el cual, el objeto se ilumina frontalmente, siendo los haces reflejados los responsables de la formación de la imagen final¹⁰⁶. En la figura 26 se muestran los principales componentes de un SEM.

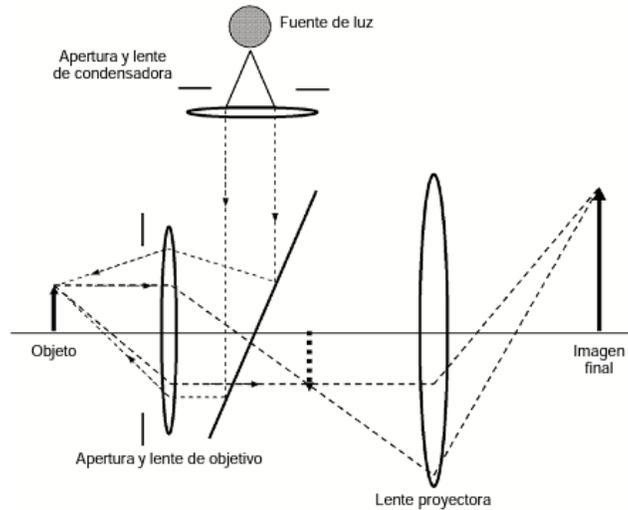


Figura 25. Componentes de un sistema óptico de reflexión. Figura tomada de referencia 106.

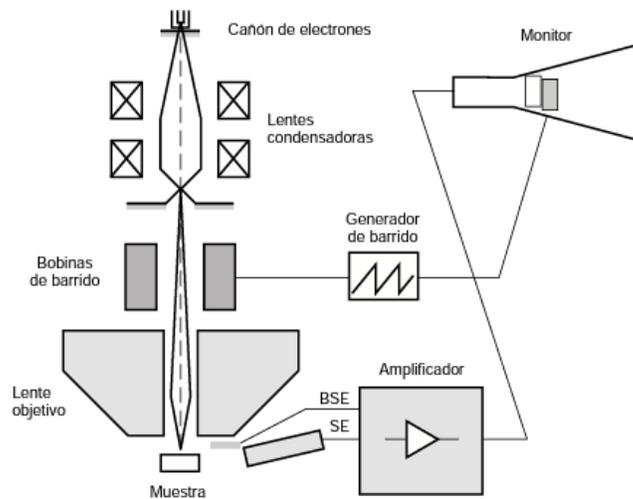


Figura 26. Representación esquemática de un microscopio electrónico de barrido. Figura tomada de referencia 106.

Las principales ventajas de esta técnica son el intervalo de ampliación y la profundidad de campo de la imagen. El voltaje de aceleración generalmente se encuentra entre 20 y 40 kV, y su resolución entre 50 y 20 Å. Dentro de los fenómenos que tienen lugar en la muestra bajo el impacto de los electrones, el más importante es la emisión de electrones secundarios, seguido de la emisión de retrodispersados. Los primeros son emitidos por la muestra en procesos inelásticos de ionización, debido a la colisión con el haz incidente de alta energía¹¹⁵.

III.6.4.2. Microscopía electrónica de transmisión

En el *microscopio electrónico de transmisión* (TEM), el objeto se ilumina por la parte posterior (fig. 27), obteniendo de esta manera una primera imagen invertida en el plano focal, que posteriormente se recombina por las lentes proyectoras para formar la imagen final aumentada^{106,115}.

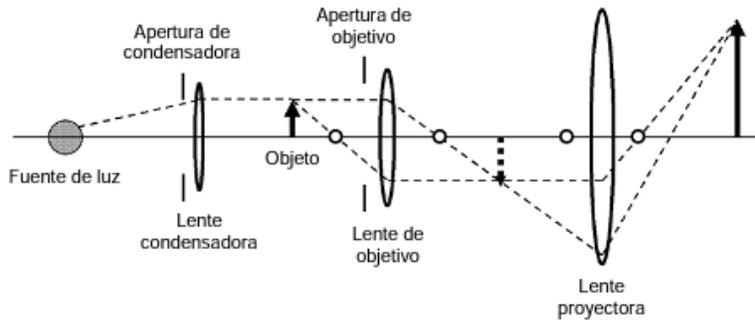


Figura 27. Componentes de un sistema óptico de transmisión. Figura tomada de referencia 106.

En un TEM, la muestra es iluminada por un haz de electrones producidos en el cañón de la parte superior del microscopio (fig. 28), el cual puede ser termoiónico (W ó LaB₆) o de emisión de campo (FEG, por sus siglas en inglés: *Field Emission Gun*). Cuando los electrones son emitidos desde el filamento, pasan a través de una gran diferencia de potencial (voltaje de aceleración) y adquieren energía cinética¹¹⁵.

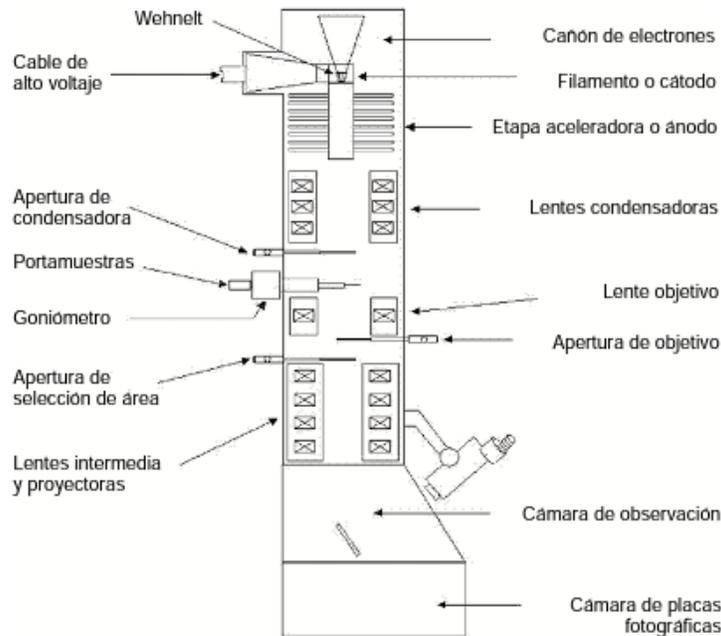


Figura 28. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión. Figura tomada de referencia 106.

Cuando el haz pasa a través del cristal de la muestra, los electrones son dispersados o reflejados por los planos del cristal con índices de Miller hkl . De acuerdo con la ley de Bragg, la interferencia constructiva entre los haces dispersados tiene lugar cuando:

$$2d_{hkl} \text{ sen } \theta = n\lambda$$

Donde:

- d_{hkl} = distancia interplanar
- θ = ángulo incidente
- n = número entero

Las imágenes se pueden producir a partir de los electrones transmitidos que atraviesan la muestra sin interacción (imágenes de campo claro – *BF*, del inglés *Bright Field*), o a partir de los electrones difractados (imágenes de campo oscuro – *DF*, del inglés *Dark Field*). En *BF* la apertura de la lente objetivo se centra sobre dos o más haces difractados, además del haz central para formar una imagen que contendrá los espaciados de los planos de red que dieron lugar a dichos haces. Si se eligen electrones dispersados en una determinada dirección, se formará una imagen de *DF* que contiene información sobre el contraste de amplitud de la muestra. Este tipo de técnica es especialmente útil a la hora de estudiar dispersión de partículas metálicas sobre soportes amorfos o policristalinos¹⁰⁶.

Microscopía electrónica de transmisión con barrido

Un microscopio electrónico de transmisión con barrido (STEM, por sus siglas en inglés: *Scanning Transmission Electron Microscopy*) es en esencia un TEM al que se le ha acoplado un sistema de bobinas deflectoras que permiten barrer el haz de electrones sobre la superficie de la muestra. En el modo STEM, el haz de electrones ya no es paralelo como en TEM, sino que converge en un punto, de manera que se obtiene una sonda de electrones muy focalizada (de diámetros del orden de 2.2-1.6 Å) que atraviesa la muestra, generando señales que se pueden detectar y monitorizar en función de la posición del haz¹⁰⁶ (fig, 29).

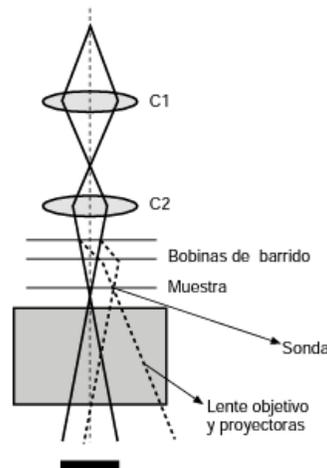


Figura 29. Esquema del haz que barre la sonda para la formación de imágenes STEM.
Figura tomada de referencia 106.

En modo STEM se pueden obtener tres tipos de imágenes en función del detector que se emplee: imágenes de BF, DF e imágenes HAADF (del inglés *High-Angle Annular Dark-Field*; en español; detector anular de campo oscuro en ángulo alto) o de contraste Z. Las imágenes en BF son formadas por los detectores que recogen los electrones que difractan cerca del eje óptico (a bajos ángulos). En cambio, las imágenes en DF se forman con los electrones difractados a ángulo alto, los cuales son recogidos por un detector anular de campo oscuro (ADF, por sus siglas en inglés; *Annular Dark Field*). Las imágenes de contraste Z están formadas por electrones que recoge también el ADF, pero que son dispersados a ángulo muy alto. De esta forma, las imágenes STEM BF y STEM DF están formadas por contribución de dispersión elástica e inelástica, pero en las imágenes de contraste Z solo se utiliza la dispersión inelástica.

Las imágenes HAADF se forman con los electrones que son dispersados a ángulo muy alto (dispersión de Rutherford). El electrón incidente interacciona con los núcleos de la muestra, de manera que los electrones se dispersan en función del número atómico al cuadrado (Z^2) a ángulos muy altos. Esa dependencia de Z^2 hace que en las imágenes HAADF se distingan por contraste elementos con diferente Z, ya que en la imagen los elementos de mayor Z aparecerán más brillantes que los elementos más ligeros. Este tipo de imágenes sirven para distinguir, por ejemplo, entre dos metales con diferente Z o ver la dispersión y el tamaño de nanopartículas metálicas sobre un soporte¹⁰⁶.

III.6.5. Difracción de rayos X

Los rayos X son un tipo de radiación muy energética y penetrante. Su longitud de onda está entre 10^{-8} - 10^{-12} m, con un intervalo de frecuencias de 10^{16} - 10^{20} Hz.

Cuando una partícula acelerada colisiona con un átomo, su energía es absorbida por éste y los electrones de las capas internas son desplazados, llegando incluso a ser expulsados, generándose en este caso una vacancia en la estructura electrónica del átomo. El átomo excitado, al encontrarse en un nivel energético elevado, es inestable, por lo que tiende a volver a su estado de mínima energía. Para ello, un electrón externo de la estructura electrónica del átomo ocupa la vacancia y emite un fotón de rayos X característico del átomo del que procede.

Por otra parte, los electrones no pueden ocupar cualquier estado energético vacío, sino sólo aquellos que cumplen con las reglas de selección definidas por la teoría cuántica. De este modo, tanto las energías como la probabilidad de que se produzcan determinadas transiciones, diferencian un elemento de otro.

En la figura 30 se muestran las transiciones electrónicas más importantes permitidas en un átomo pesado. Según la notación clásica, existen tres series de líneas de transición principales, las series K, L y M, que se caracterizan porque la vacante electrónica inicial se encuentra en esas capas. El pico más intenso de cada serie se denomina α , los siguientes picos, en orden descendente de intensidad, se denominan β , γ , η y λ , e indican la órbita de

partida de la transición. Además, se añaden subíndices (1, 2, 3...), que indican el subnivel de la órbita de partida¹⁰⁶.

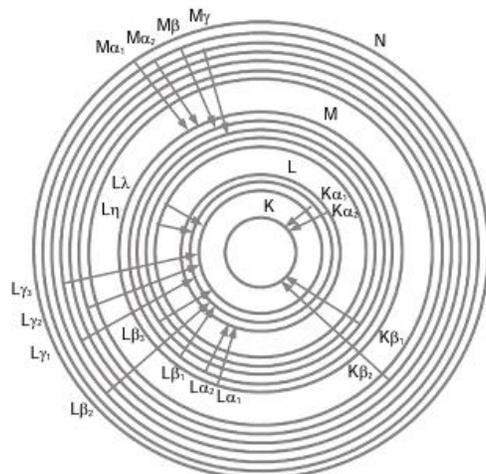


Figura 30. Modelo de transiciones electrónicas permitidas en un átomo. Figura tomada de referencia 106.

En general, los picos más intensos (líneas *K* y/o *L*) son los que comúnmente se utilizan en el análisis espectrométrico de rayos X. El hecho de que los electrones de valencia no estén implicados en la formación de rayos X, hace que esta radiación sea independiente del estado de combinación del elemento. Por otra parte, la materia que emite rayos X permanece inalterada, por lo que la técnica tiene carácter no destructivo.

La fuente más común que genera rayos X es el tubo de rayos X (fig. 31), que consiste en una ampollita de vidrio a vacío (10^{-7} mm Hg) que en su interior contiene un cátodo (filamento de W) y un ánodo (placa metálica de alta pureza). La emisión de rayos X se produce cuando se establece una diferencia de potencial entre cátodo y ánodo de 10-100 kV. En este momento se empiezan a emitir electrones del cátodo que son fuertemente atraídos por el ánodo con el que impactan. Los electrones acelerados son frenados por la interacción electrón-núcleo de los átomos del metal del ánodo, o mediante la excitación de los átomos constituyentes a un nivel electrónico superior.

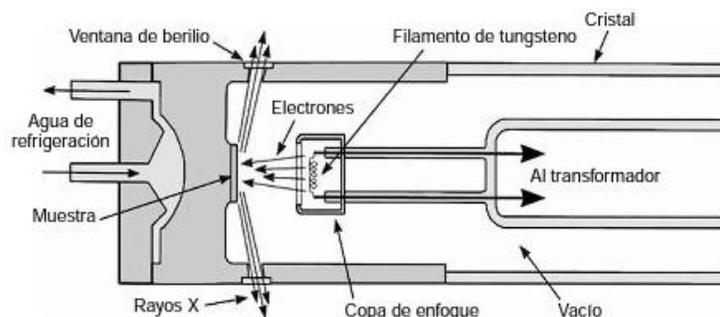


Figura 31. Sección transversal de un tubo de rayos X convencional. Figura tomada de referencia 106.

Difractograma

Cuando un haz de rayos X de longitud de onda λ incide sobre dos planos de átomos paralelos de índices de Miller (hkl), es difractado en un ángulo θ . El pico que aparece cuando se representa la intensidad de radiación que llega al detector frente al ángulo θ , cumple con la condición de Bragg. A esta representación se le llama *diagrama de difracción* o *difractograma*. El valor de cada pico en un difractograma depende del espaciado d_{hkl} característico de cada especie cristalina. Con estos diagramas se obtiene información sobre la geometría de las direcciones de difracción, que depende del tamaño y la forma de la celda unitaria del cristal y, por otro lado, las intensidades de los rayos difractados se relacionan con la naturaleza de los átomos y las posiciones que ocupan en la red cristalina, de forma que su medida constituye un procedimiento para obtener información tridimensional de la estructura interna del cristal¹⁰⁶.

Un difractograma de rayos X recoge los datos de intensidad en función del ángulo de difracción (si el haz incidente entra con ángulo θ y se difracta con el mismo ángulo, el ángulo total será de 2θ respecto a la dirección de incidencia del haz)¹⁰⁶. Los datos más importantes obtenidos a partir de un difractograma son:

- a) *Posición de los picos*. Se expresa en valores de θ , 2θ , d ó $\theta = 1/d^2$
- b) *Intensidad*. Se pueden tomar como alturas o áreas bajo la curva de los picos para trabajos cuantitativos. En cualitativos se le asigna un valor de 100 al pico más intenso y el resto se reescala respecto a éste.
- c) *Perfil de picos*. La anchura y el perfil de los picos se deben a factores instrumentales y de microestructura de la muestra. En este sentido, la contribución de la muestra al ensanchamiento de los picos se debe fundamentalmente al tamaño del cristal.

Difractómetro

Un difractómetro consta de las siguientes partes:

- Fuente de rayos “X”
- Detector
- Goniómetro → mueve el cristal en diferentes direcciones
- Videocámara
- Enfriamiento de la muestra → disminuye la movilidad térmica de los átomos.
- Portamuestras.

Las técnicas de difracción más conocidas por su importancia se pueden clasificar según las características de la radiación X empleada, el tipo de muestra y su movimiento, el sistema de detección y el método de difracción en que se basa¹⁰⁶ (tabla 5).

Tabla 5. Clasificación de las técnicas de difracción

| Radiación | Muestra | Movimiento | Detector | Método | |
|--------------------|--|--------------------------------|-----------------------------------|------------------------|----------------|
| Policromática | Monocristal | Fijo | Película plana | Laue | |
| Monocromática | Monocristal | Rotación/Oscilación | Película cilíndrica | Weissenberg | |
| | | Rotación/Oscilación+Traslación | Película cilíndrica | Weissenberg modificado | |
| | | Precesión | Película plana | Precesión | |
| | | Oscilación pequeño ángulo | Detectores CCD | Oscilación | |
| | | Rotación | Image Plate | Difractométrico | |
| | Polvo | Capilar | Fijo o rotación | Película cilíndrica | Debye-Scherrer |
| | | En arco | Fijo en transmisión | Película | Guinier |
| | | En arco | Fijo en reflexión | Película | Seeman-Bohlin |
| Dispersión capilar | Fijo/rotación Transmisión/Reflexión | Centelleo Estado sólido | Difractométrico Bragg-Brentano | | |

Particularmente, la geometría Bragg-Brentano tiene una aplicación muy extendida, ya que no requiere de características muy exigentes por parte de la muestra. En ella, la fuente de rayos X y el detector se colocan a la misma distancia y ángulo de la superficie de la muestra. El ángulo 2θ varía de forma continua. Existen dos disposiciones: $\theta:\theta$ donde la muestra permanece de forma horizontal y fija durante todo el análisis, moviéndose el tubo de rayos X y el detector, y la $\theta:2\theta$ donde la muestra gira para enfocar secuencialmente los distintos ángulos de difracción¹⁰⁶ (fig. 32).

En este tipo de difractómetros, la rendija del haz difractado y la fuente de rayos X se encuentran siempre en el círculo difractométrico cuyo centro lo ocupa la muestra, que, además, debe de permanecer tangente al círculo de enfoque que pasa por la rendija de recepción¹⁰⁶.

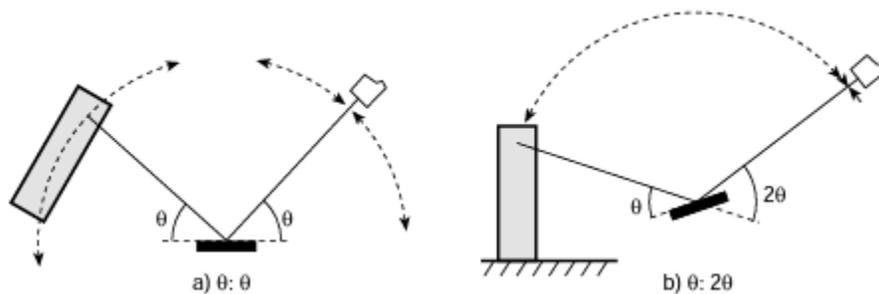


Figura 32. Difractómetro de rayos X con geometría Bragg-Brentano para muestras en polvo.

a) Configuración $\theta:\theta$ y b) $\theta:2\theta$. Figura tomada de referencia 106.

III.6.6. Conductividad

Al aplicar una diferencia de potencial V en los extremos de un material, se genera una corriente eléctrica I dentro de éste. Se define como resistencia (R) a la razón entre voltaje y corriente. Su unidad es el ohm (Ω)¹¹⁶:

$$R = \frac{V}{I}$$

Cuando la resistencia de un material es constante en un amplio intervalo de voltajes, a este caso se le llama *Ley de Ohm*. A los materiales que cumplen dicha ley se les llama *óhmicos*¹¹⁶.

La resistividad ρ ($\Omega.m$), es una propiedad intrínseca de un material que depende de su temperatura. Una propiedad complementaria es la conductividad (σ), que se define como el inverso de la resistividad:

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

La resistividad de un material puede obtenerse en términos del potencial aplicado, la corriente medida y las dimensiones que tenga. Si se tiene una muestra con sección transversal uniforme A y largo L a la que se le aplica una diferencia de potencial V en sus extremos y se le mide una corriente I , la resistividad estará dada por:

$$\rho = \frac{VA}{IL} = \frac{RA}{L}$$

Para explicar la diferencia entre los distintos tipos de materiales de acuerdo con su conductividad eléctrica, se debe tomar en cuenta la *teoría de bandas* a partir de dos enfoques distintos. El primero toma en cuenta el efecto de los niveles de energía permitidos de los átomos al acercarse entre sí. Al tomar en cuenta las aproximaciones para resolver la molécula de H_2 , se obtiene un desdoblamiento en los niveles de energía. Los niveles de energía producidos serán iguales al número de átomos presentes. Tomando en cuenta el número de Avogadro, se tendrá un desdoblamiento tal que los niveles formen un continuo (fig. 33 a). A este continuo de energías se le denomina *banda*. Entre cada banda puede existir una banda prohibida de energías no permitidas (*brecha*). El segundo enfoque toma en cuenta la periodicidad de la red de un cristal. A partir de la solución de la ecuación de onda de Schrödinger para una red cristalina, se tiene que, para ciertos números de onda de la función de onda, habrá niveles energéticos permitidos. En este caso también hay brechas de energías prohibidas¹¹⁶ (fig. 33 b).

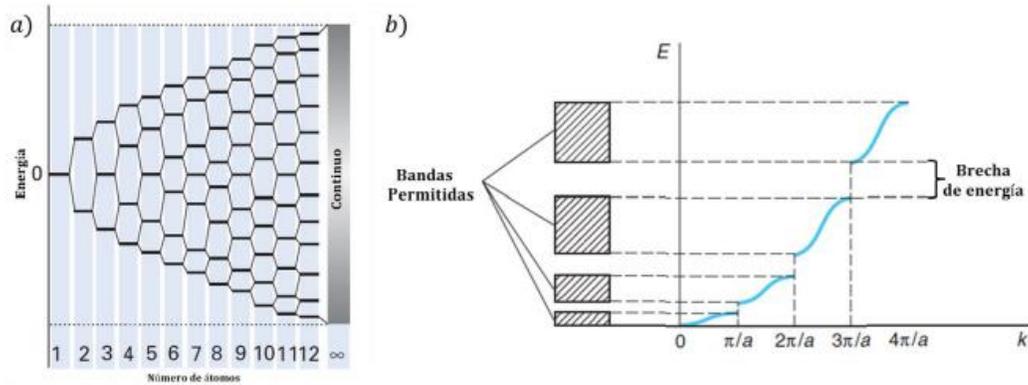


Figura 33. a) Desdoblamiento de niveles energéticos debido a la formación de moléculas por el acercamiento de átomos. b) Bandas de energías permitidas y prohibidas para un cristal unidimensional (modelo Kronig-Penney). Imagen tomada de referencia 116.

Los electrones de valencia son los que participan en la conducción de un material. Cada nivel energético puede tener hasta dos electrones. A 0 K los electrones llenan los niveles de energía de forma ordenada desde los niveles más bajos, hasta los más altos posibles. El nivel de Fermi se define como el nivel de mayor energía ocupado por los electrones a 0 K. La banda que contiene a los electrones de valencia se le llama *banda de valencia*, mientras que la siguiente banda energética se le llama *banda de conducción*¹¹⁶.

III.6.6.1. Clasificación de materiales

III.6.6.1.1. Materiales conductores

Un conductor, es un material cuya banda de valencia está semillena o cuya banda de conducción se traslapa con su banda de valencia (fig. 34 a y b). Cuando la banda de conducción se traslapa con la de valencia en menor medida, se limita el número de estados vacíos a los que los electrones pueden dirigirse. En este caso, se tiene materiales *semimetálicos*.

Al aplicar una diferencia de potencial, los electrones pueden tomar energía adicional para pasarse a nuevos niveles energéticos, transformándose en cinética. Como consecuencia, se produce una corriente eléctrica¹¹⁶.

III.6.6.1.2. Materiales aislantes

Un aislante es un material cuya banda de valencia se encuentra llena y la brecha energética entre la banda de valencia y la de conducción es > 2 eV (fig. 34 c).

Al aplicar un campo eléctrico, si éste no es lo suficientemente grande para que los electrones superen la brecha de energía, no habrá una buena conducción. Si se aplica un campo eléctrico lo suficientemente fuerte, los electrones se excitan hacia la banda de conducción, por lo que el material presentará propiedades conductoras (*rompimiento dieléctrico*)¹¹⁶.

III.6.6.1.3. Materiales semiconductores

Si la brecha entre una banda de valencia llena y una de conducción es < 2 eV, se tiene un semiconductor (fig. 34 d). Para brechas pequeñas, algunos electrones pueden saltar a la banda de conducción por excitaciones térmicas. Este movimiento deja un espacio vacío llamado *agujero*. La corriente eléctrica en un semiconductor resulta del movimiento de los agujeros en dirección del campo eléctrico y del movimiento de los electrones en sentido contrario. Al aumentar la temperatura, al igual que un aislante, su resistividad disminuirá debido al aumento de energía térmica¹¹⁶.

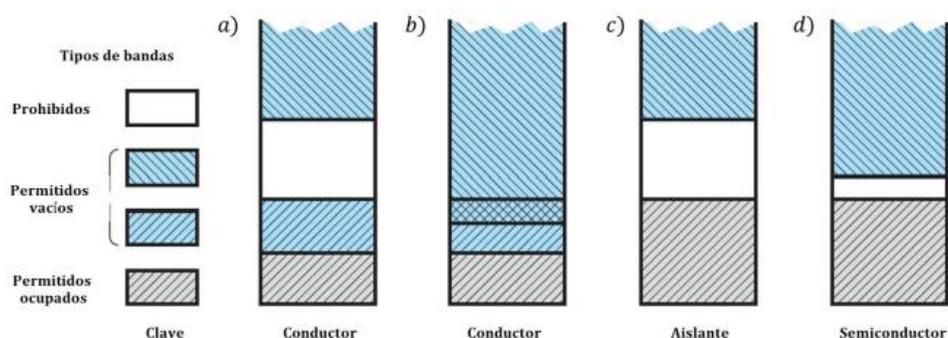


Figura 34. Tipos de materiales según sus bandas electrónicas. A) Conductor cuya banda de valencia se encuentra parcialmente ocupada. b) Conductor con banda de valencia traslapada con su banda de conducción. c) Aislante cuya brecha de energía es > 2 eV. d) Semiconductor cuya brecha energética es < 2 eV. Imagen tomada de referencia 116.

Modelos de conductividad

En 1900, Paul Drude propuso un modelo clásico para determinar la conductividad de un material, bajo los siguientes supuestos:

1. Los electrones de valencia de los átomos de un metal no están ligados, sino que forman un gas. A los electrones de valencia se les llama electrones de conducción.
2. Los electrones no tienen interacciones electrostáticas con otros electrones (aproximación del electrón independiente).
3. Los electrones no tienen interacciones electrostáticas con los iones (aproximación del electrón libre); sin embargo, se mantienen dentro del metal.

4. Los electrones únicamente interaccionan por choques inelásticos con los iones.
5. Los electrones están en equilibrio térmico a través de choques inelásticos, siguiendo una distribución de clásica de velocidades de Maxwell-Boltzmann.

Este modelo predice la ley de Ohm, junto con una estimación de la resistencia. También da una explicación del efecto Hall, la magnetorresistencia, la conductividad de la corriente alterna en metales, la conductividad térmica y la ley Wiedemann-Franz, donde la razón entre la conductividad térmica y la eléctrica es constante en todos los metales y es únicamente función de la temperatura; sin embargo, los valores estimados para algunos materiales no concordaban con los valores experimentales. Para corregir estas fallas, se debió tomar en consideración la mecánica cuántica. Al sustituir la estadística de Boltzmann por la de Fermi-Dirac, y tomando en cuenta las dispersiones de las ondas electrónicas por las imperfecciones del cristal, se obtienen estimaciones más exactas¹¹⁶.

III.6.6.2. Métodos de medición

III.6.6.2.1. Método de dos puntas

El *método de las dos puntas* se utiliza para muestras con alta resistencia ($> 1 \text{ k}\Omega$), ya que el resultado de las mediciones incluye los valores de las resistencias de contacto entre la muestra y el dispositivo. En este método se conectan dos electrodos a la muestra, realizando mediciones a corriente o voltaje constantes. Las primeras permiten medir resistencias de hasta $10^{12}\Omega$. En este caso, se hace fluir una corriente a través de la resistencia desconocida, mientras se mide la caída de potencial a través de ella.

Dado que la resistencia de los materiales aislantes depende del voltaje aplicado, conviene hacer mediciones a voltaje constante para identificar dicha dependencia y encontrar un coeficiente de voltaje de la resistencia, de manera que se aplica una diferencia de potencial en los electrodos de los extremos, mientras se mide la corriente generada en el material. A continuación se presenta la configuración básica de las mediciones de resistencia a corriente (fig. 35 a) y voltaje (fig. 35 b) constantes¹¹⁶.

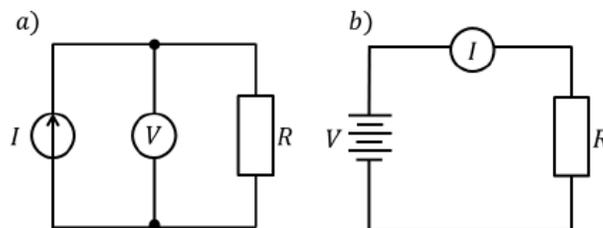


Figura 35. Mediciones de resistencia por el método de dos puntas. a) Medición de resistencia a corriente constante. b) Medición de resistencia a voltaje constante. Figura tomada de referencia 116.

Con este método se toman en cuenta las resistencias debido a los cables (R_{cable}) y las resistencias debido a los contactos (R_{cont}), de manera que la resistencia total medida (R_T) está dada por:

$$R_T = \frac{V}{I} = 2R_{\text{cable}} + 2R_{\text{cont}} + R$$

Las resistencias de los cables varían entre 1 y 10 m Ω , por lo que es difícil tener mediciones precisas para muestras con resistencias menores de 10 a 100 Ω . Dado estas condiciones, este método resulta útil para materiales de alta resistencia, donde las contribuciones de los cables y contactos sean despreciables.

III.6.6.2.2. Método de cuatro puntas

El *método de las cuatro puntas* se utiliza para mediciones de resistencias menores a 1 k Ω . En este caso dos electrodos suministran la corriente de prueba a la muestra, mientras que se conecta un voltímetro que mide la diferencia de potencial real de la muestra sin tener corrientes parásitas.

Se pueden obtener varios casos para ciertas configuraciones de los electrodos para obtener el valor real de la resistividad de la muestra. A continuación, se analiza la configuración específica utilizada en este estudio.

En este caso, se toman electrodos de forma lineal a lo largo de una muestra con ancho w , espesor t , largo L y aislada. En este caso, se usará la configuración de cuatro puntas separadas por una distancia s donde los electrodos 1 y 4 inyectan y extraen una corriente I respectivamente, mientras que las puntas 2 y 3 miden la diferencia de potencial entre los voltajes V_2 y V_3 ¹¹⁶ (fig. 36).

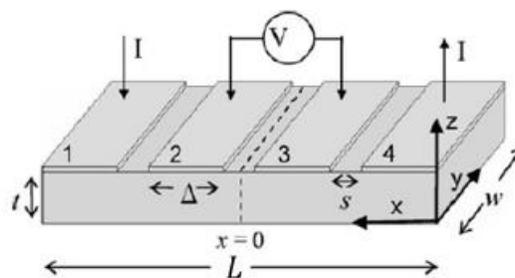


Figura 36. Método de cuatro puntas para electrodos en forma de prisma rectangular. Imagen tomada de referencia 116.

CAPÍTULO II

IV. METODOLOGÍA

IV.1. Instrumentación

IV.1.1. Espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier

Descripción del equipo

∞ Hardware: Equipo marca Thermo Fischer Scientific, modelo Nicolet iS50R FT-IR, complementado con un accesorio de muestreo universal de ATR (fig. 37).

∞ Software: OMNIC.



Figura 37. Espectrofotómetro FT-IR Thermo Fischer Scientific, Nicolet iS50R, modo ATR.

IV.1.2. Espectrómetro Raman

Descripción del equipo

∞ Hardware: Equipo marca Thermo Scientific, modelo Nicolet Almega XR Dispersive Raman equipado con un láser verde con una longitud de onda de 532 nm (fig. 38).

∞ Software: OMNIC.



Figura 38. Espectrofotómetro Thermo Scientific, Nicolet Almega XR Dispersive Raman ($\lambda = 532$ nm).

IV.1.3. Analizador termogravimétrico/térmico-diferencial

Descripción del equipo

∞ Hardware: TGA marca Netzsch-Gerätebau GmbH, modelo STA 449 C Jupiter (fig. 39).

∞ Software: OriginPro8.



Figura 39. TG/DTA Netzsch, STA 449 C Jupiter.

IV.1.4. Microscopio electrónico de barrido acoplado a espectrofotómetro de dispersión de energía de rayos X

Descripción del equipo

∞ Hardware: Equipo marca JEOL, modelo JSM-6510LV acoplado a un detector de EDS marca Oxford Instruments, modelo X-Act, en un intervalo de operación de 5 a 20 kV (fig. 40).

∞ Software: Para SEM: JEOL Scanning Electron Microscope. Para EDS: INCA.

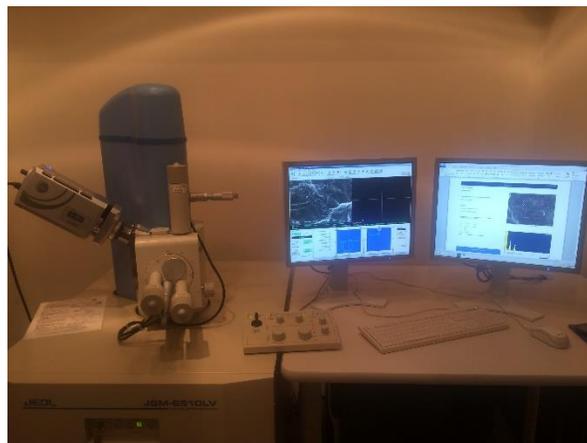


Figura 40. SEM JEOL, JSM-6510LV, acoplado a EDS Oxford Instruments, X-act.

IV.1.5. Microscopio electrónico de transmisión para toma de micrografías en campo claro

Descripción del equipo

∞ Hardware: Equipo marca JEOL, modelo JEM 2010F Field Emission Electron Microscope, con una resolución de 1.9 Å y un voltaje de aceleración de 200 kV (fig. 41).

∞ Software: Gatan Microscopy Suite Software.



Figura 41. TEM JEOL, JEM 2010F FEG.

IV.1.6. Microscopio electrónico de transmisión para toma de micrografías en campo oscuro

Descripción del equipo

∞ Hardware: Equipo marca JEOL, modelo JEM-ARM200F modo S/TEM con una fuente de electrones de emisión de campo tipo Schottky FEG, voltaje de aceleración de 200 kV y resolución de 1.0 Å (fig. 42).

∞ Software: Gatan Microscopy Suite Software.



Figura 42. TEM JEOL, JEM-ARM200F modo S/TEM con FEG tipo Schottky.

IV.1.7. Difractómetro de rayos X en polvo

Descripción del equipo

∞ *Hardware:* Difractómetro marca Bruker, modelo D8 Advance con geometría Bragg-Brentano, fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Radio de goniómetro: 217.5 (fig. 43).

∞ *Software:* EVA. Base de datos: The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC).



Figura 43. Difractómetro Bruker, D8 Advance.

IV.1.8. Conductímetro

Descripción del equipo

∞ Hardware: Keithley modelo 2601B System Source Meter (fig. 44).

∞ Software: MatLab.



Figura 44. Conductímetro Keithley, 2601B System Source Meter.

IV.2. Desarrollo experimental

IV.2.1. Materiales y reactivos

- ◆ Óxido de grafeno en polvo. Diámetro: 0.5 a 3 μm ; espesor: 0.55 – 1.2 nm. Marca Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.
- ◆ Membranas de acetato de celulosa GE Healthcare Life Sciences. Whatman. 0.45 μm . Diámetro: 47 mm.
- ◆ Amina monofuncional: 1-octadecilamina (ODA) \rightarrow $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2]$ (\geq 99.0 % pureza). Marca Sigma-Aldrich, Inc.
- ◆ Amina bifuncional: 1,8-diaminooctano (DAO) \rightarrow $[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2]$ (98.0 % pureza). Marca Sigma-Aldrich, Inc.
- ◆ Ácido cítrico (\geq 99.5 % pureza). Marca Sigma-Aldrich, Inc.
- ◆ 2-propanol, anhidro (\geq 99.8 % pureza). Marca Sigma-Aldrich, Inc.

- ◆ AgNO_3 (99.0 % pureza). Marca Sigma-Aldrich, Inc.
- ◆ Parlodion 2% IN Amylacetato (Ultra Puro) CAS # 9004-70-0 y # 628-63-7.
- ◆ Rejillas de cobre para estudios de TEM.

IV.2.2. Operaciones unitarias

IV.2.2.1. Síntesis de pGO⁹

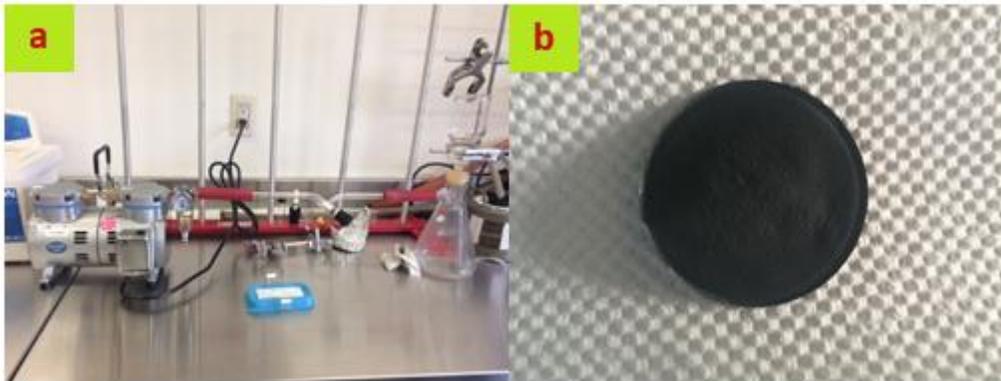
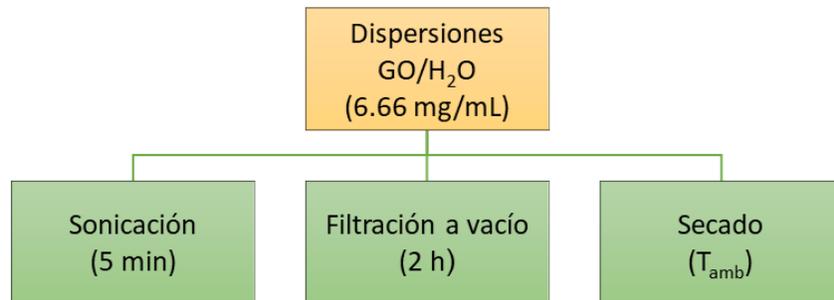


Figura 45. a) Sistema de filtración para obtención de pGO. b) pGO sintetizado.

IV.2.2.2. Funcionalización de pGO y GO sin disolventes en fase gaseosa

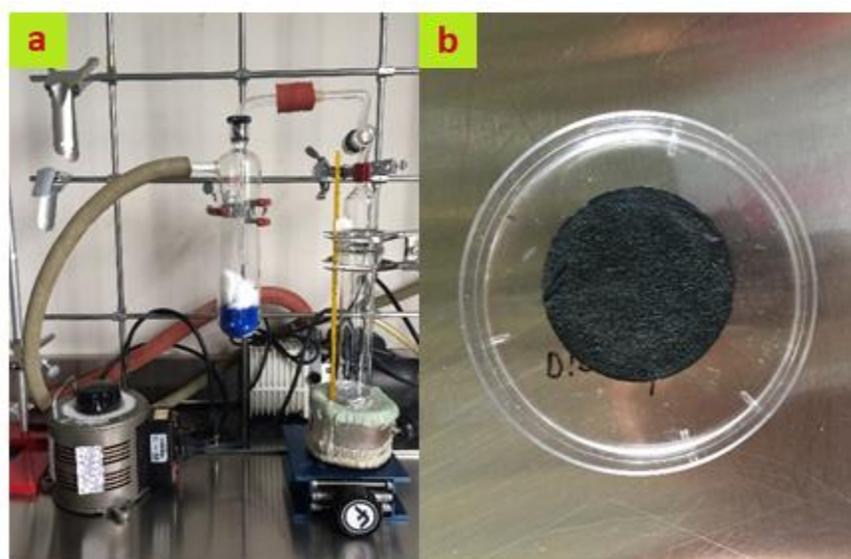


Figura 46. a) Sistema de funcionalización sin disolventes en fase gaseosa para obtención de *f*-pGO. b) *f*-pGO sintetizado.

IV.2.2.3. Reducción de Ag^+ a Ag^0 con ácido cítrico

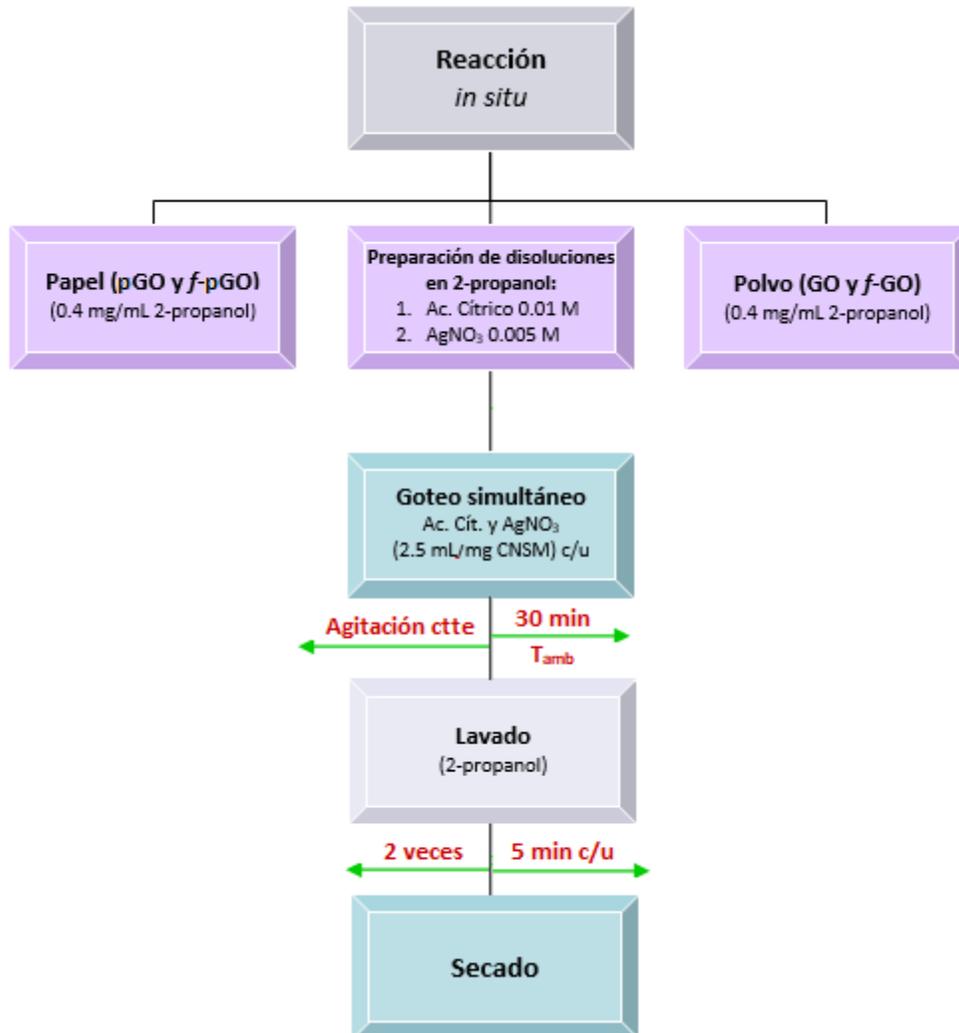


Figura 47. Diagrama de flujo para reacción de reducción *in situ* entre AgNO_3 y ácido cítrico sobre los CNSMs de estudio.

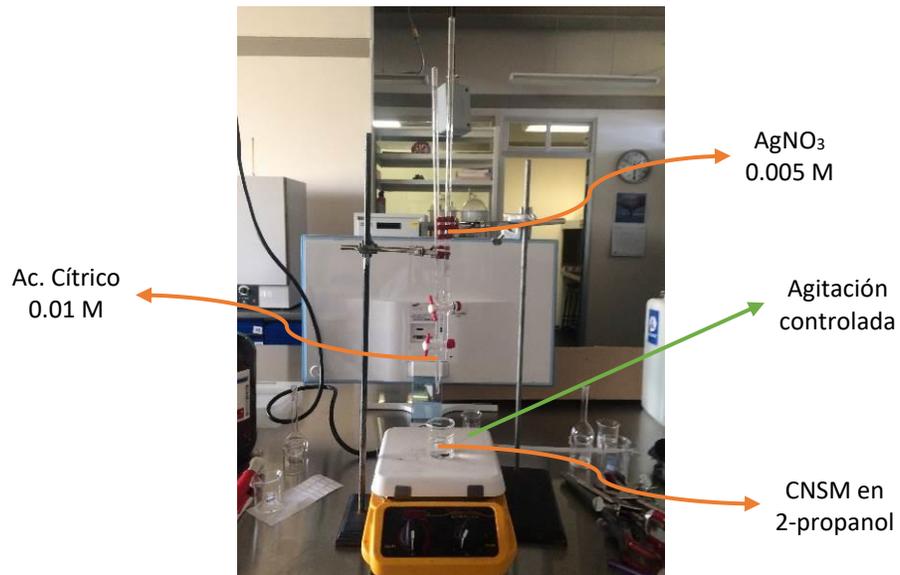


Figura 48. Sistema de obtención de AgNPs *in situ*, así como su depósito simultáneo en CNSMs.



Figura 49. a) Obtención de materiales híbridos pGO+Ag y *f*-pGO+Ag.
 b) Obtención de materiales híbridos GO+Ag y *f*-GO+Ag.

IV.2.2.4. Determinación de condiciones experimentales de operación para espectrómetro Raman

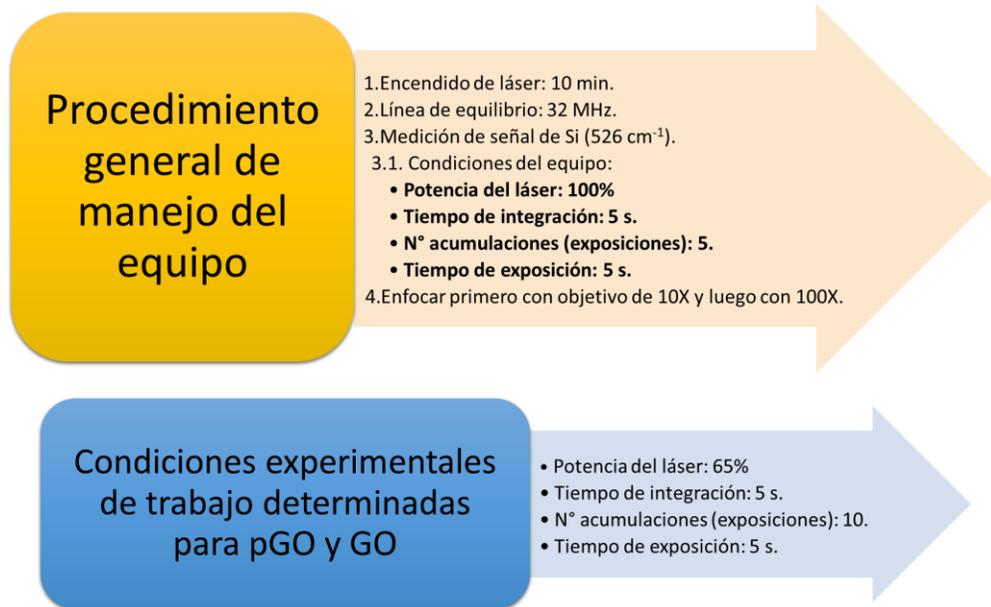


Figura 50. Indicaciones para manejo del espectrofotómetro Thermo Scientific, Nicolet Almega XR Dispersive Raman ($\lambda = 532 \text{ nm}$).

IV.2.2.5. Preparación de rejillas para análisis por TEM

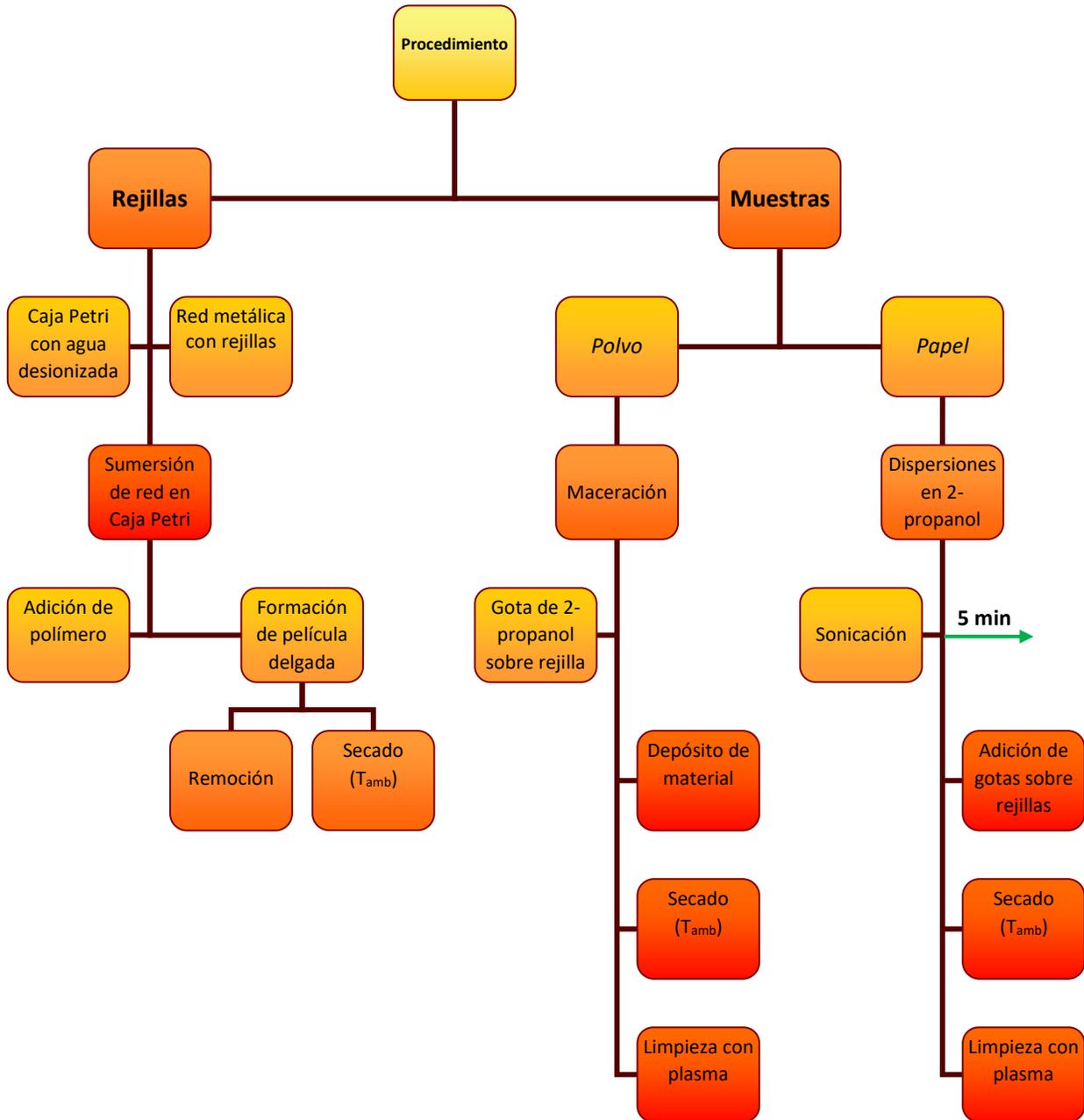


Figura 51. Diagrama de flujo para preparación de rejillas de TEM, así como de muestras en papel y polvo.

IV.2.2.6. Procedimiento para manejo de conductímetro y medición de conductividad en pGO



Figura 52. Procedimiento para medición de conductividad en pGO.

IV.2.2.7. Tamizado de muestra de GO para estudios de XRD

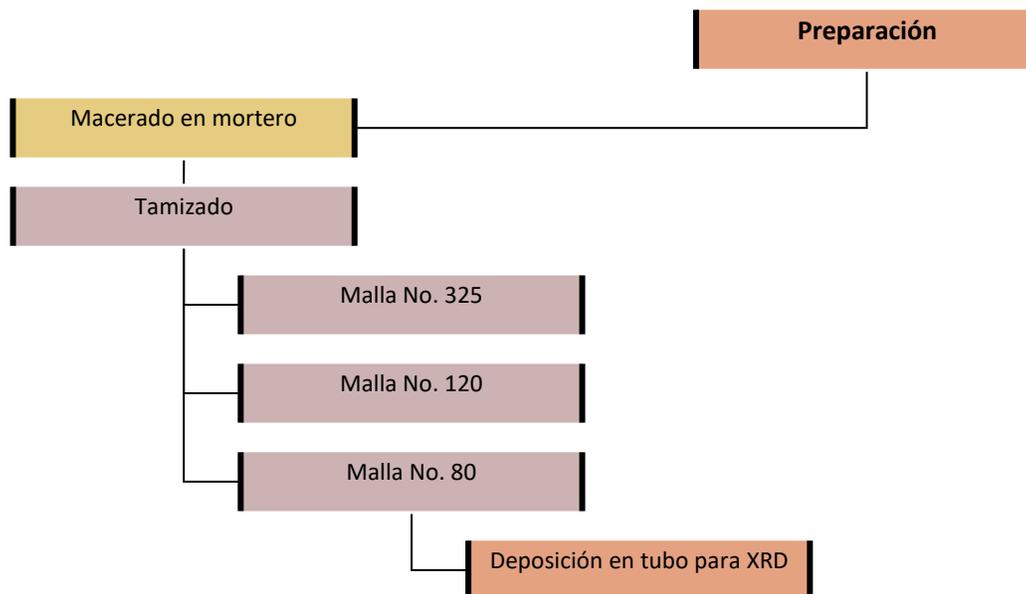


Figura 53. Diagrama de flujo para preparación de muestra de GO para XRD.

*NOTA: Los valores de espesor se toman de las mediciones hechas a partir de las micrografías de s.t. por SEM.

CAPÍTULO III

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.1. Estudio de sistemas nanohíbridos en papel

V.1.1. Funcionalización de pGO sin disolventes en fase gaseosa

Se prepararon tres tipos de muestra en papel; dos de ellas a funcionalizarse con las aminas, y una de ellas sin funcionalizar, la cual será el blanco de referencia. En este caso, la muestra blanco recibió el mismo tratamiento térmico que el de las muestras funcionalizadas. Las muestras obtenidas y analizadas en esta parte se describen a continuación:

- * Papel prístino con tratamiento térmico: pGO
- * Papel funcionalizado con monoamina: pGO+ODA
- * Papel funcionalizado con diamina: pGO+DAO

V.1.2. Formación y ensamblado de AgNPs sobre pGO y *f*-pGO

Tras llevar a cabo las reacciones de reducción *in situ* para la formación y depósito simultáneos de AgNPs sobre la superficie de los materiales de interés, se obtuvieron muestras con las siguientes especificaciones:

- * Papel prístino tratado térmicamente y con AgNPs: pGO+Ag.
- * Papel funcionalizado con monoamina y adición de AgNPs: pGO+ODA+Ag.
- * Papel funcionalizado con diamina y adición de AgNPs: pGO+DAO+Ag.

V.1.3. Pruebas de dispersibilidad

Se realizaron pruebas de dispersibilidad para las diferentes muestras de estudio en diferentes medios polares (agua y 2-propanol). Para ello se pesaron 2 ± 0.04 mg de material que fueron dispersados en 4 mL de disolvente, en baño ultrasónico por 10 minutos a temperatura ambiente. Los resultados obtenidos se presentan a continuación (fig. 54):

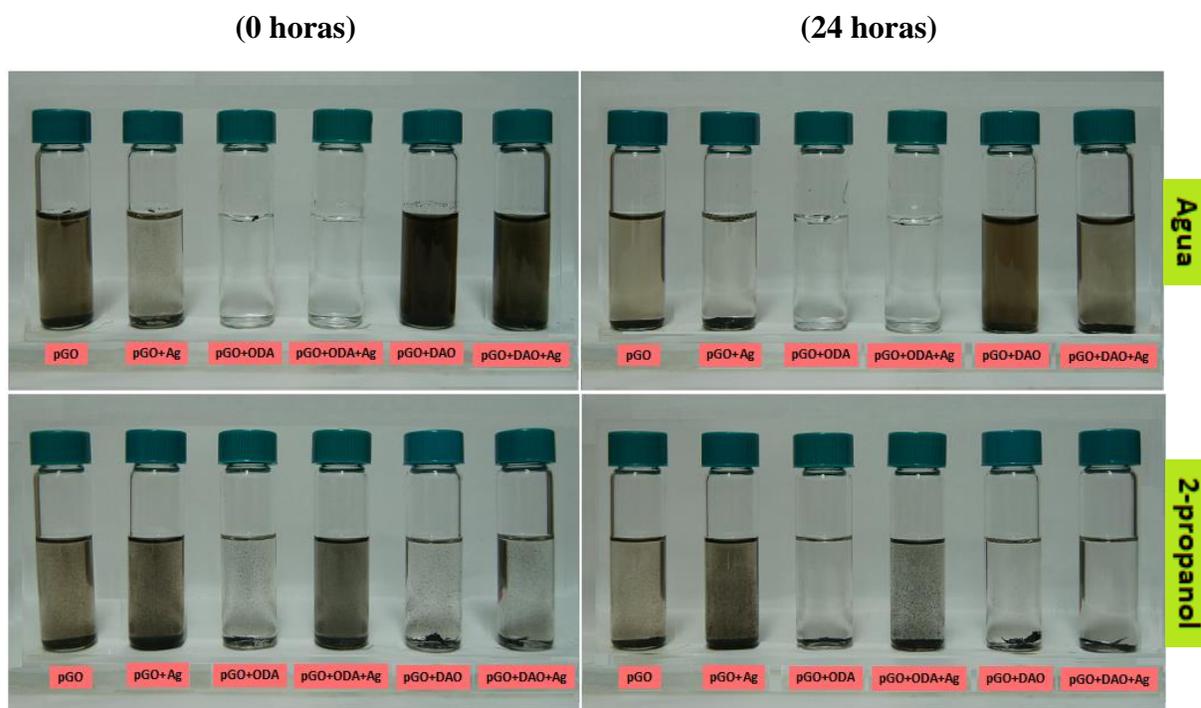


Figura 54. Resultados para pruebas de dispersibilidad de muestras de pGO y *f*-pGO sin y con AgNPs en agua destilada y 2-propanol al inicio y 24 horas después de baño ultrasónico.

De acuerdo con la imagen anterior, se pueden observar diferencias en la estabilidad de las dispersiones para todas las muestras y en los diferentes medios de estudio. En medio acuoso, se observa la formación de dispersiones color café claro en las muestras sin funcionalizar, lo que indica su *hidrofilicidad*, siendo mayor en la muestra sin AgNPs, dado la presencia de *residuos oxidativos* en la superficie del GO^{117,118}. En el homólogo con AgNPs, su presencia se hace menos evidente dado que podrían estarse presentando varios eventos químicos que favorecen su interacción con AgNPs, disminuyendo la cantidad de residuos libres en dispersión, tales como: la reducción de Ag^+ por parte de grupos fenólicos desprotonados, así como de ácidos carboxílicos, que también pueden formar complejos y estabilizar las AgNPs formadas, y la interacción de Ag^+ con radicales carbonilo y grupos epóxido mediante dipolos, promoviendo una nucleación preferencial de AgNPs sobre las hojas de GO¹¹⁹. Otra explicación es que, dado la presencia de iones metálicos, estos favorecen la aglomeración de hojas y por tanto, una precipitación descontrolada¹²⁰.

Para las muestras con ODA, se observa una inminente *hidrofobicidad*, dada la naturaleza química de las cadenas hidrocarbonadas de la amina, tanto para la muestra sin AgNPs como en su presencia. Para las muestras con DAO, se observan dispersiones color café intenso, debido a los procesos de entrecruzamiento que se presentan con diaminas, lo que confiere mayor estabilidad a las dispersiones. De igual forma, se tienen que tomar en cuenta las funcionalidades NH y NH_2 unidas tanto química como físicamente, las cuales son hidrofílicas¹²¹.

Después de 24 horas de sonicación, se puede observar una precipitación considerable en las muestras con características hidrofílicas, mientras que para las muestras hidrófobas permanecieron sin cambios.

Adicionalmente, se realizaron pruebas en 2-propanol para indicar cambios en la naturaleza química de la superficie de los materiales. Para las muestras sin funcionalizar, se observa una dispersibilidad considerable tanto sin AgNPs como con ellas, siendo un poco más notoria en la muestra pGO+Ag, lo que indica un efecto estabilizante ejercido por las nanopartículas formadas. En el caso de las muestras con ODA, el carácter hidrofóbico de los radicales octadecil ayudan a tener una mejor dispersibilidad en alcohol, observándose de igual forma una mayor interacción en el homólogo con plata¹²¹. En el caso de DAO, la presencia de grupos NH/NH₂ hidrofílicos hace que los materiales disminuyan su interacción con el disolvente de trabajo, de manera que comienzan a precipitar poco después de sonicar. Después de 24 horas de sonicación, se puede observar en general un menor grado de precipitación en todas las muestras.

V.1.4. Caracterización por espectroscopía de infrarrojo

Para la toma de espectros se utilizó el aditamento con punta de diamante, usando 32 scans para la toma de señal, en un intervalo de absorción de radiación de 500 a 4000 cm⁻¹. En la figura 55 se presentan las diferentes bandas de absorción para las muestras de interés.

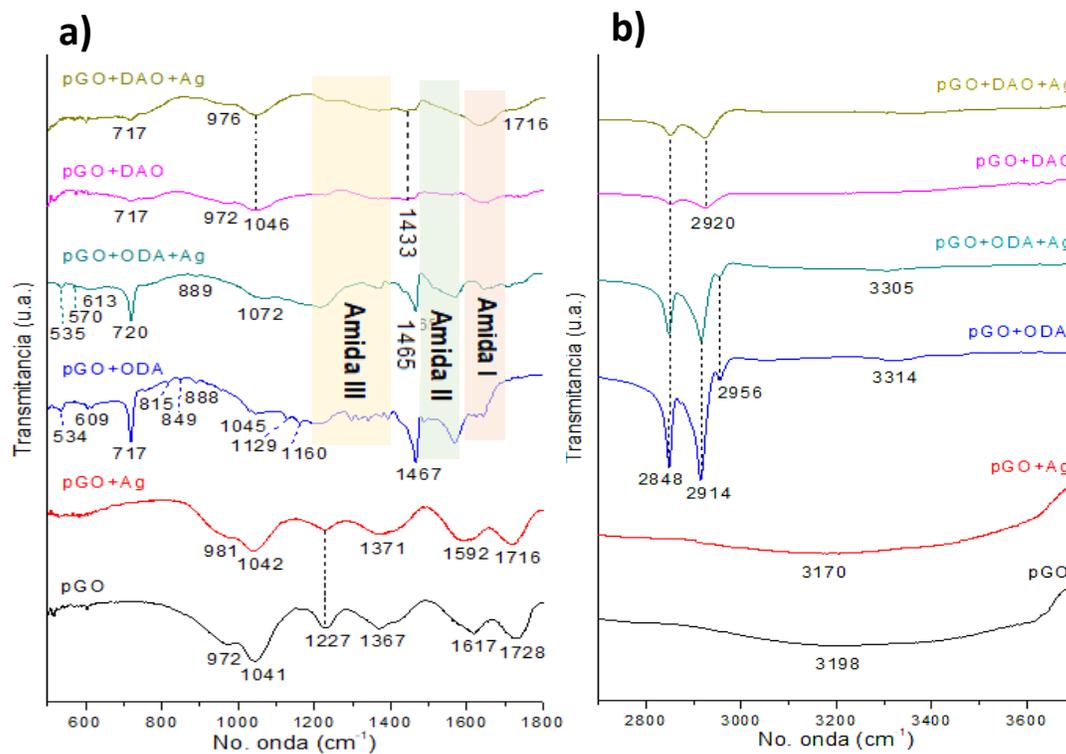


Figura 55. Espectro de ATR-FTIR para muestras de pGO y *f*-pGO sin y con AgNPs.
a) Zona de 500 a 1800 cm⁻¹. b) Zona de 2700 a 3700 cm⁻¹.

Para pGO prístino y su homólogo con plata, se observan bandas principales en: 3170-3198 cm^{-1} respectivamente, correspondientes a vibraciones de estiramiento C-H de carbonos sp^2 de anillos aromáticos [$\nu_{(\text{C-H})}$]. En 1716-1728 cm^{-1} aparecen bandas de estiramiento características de carbonilos de grupos -COOH [$\nu_{(\text{C=O})}$]. Las bandas en 1593 - 1617 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones de estiramiento de dobles enlaces C=C con contribución de -OH. En 1367-1371 cm^{-1} aparecen vibraciones de tipo deformación C-H de carbonos sp^3 . La banda en 1227 cm^{-1} corresponde a vibraciones de estiramiento asimétrico de enlaces tipo epóxido [$\nu_{\text{as}(\text{C-O-C})}$]. Las bandas en 1041-1042 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones de estiramiento de enlaces sencillos C-O en grupos carboxílicos o alcoxi [$\nu_{(\text{C-O})}$] y las que aparecen en 972-981 cm^{-1} corresponden a vibraciones de deformación de enlaces (=C-H) [$\delta_{(\text{=C-H})}$]¹²².

En el caso de las muestras funcionalizadas, se observan bandas en 2914-2956 cm^{-1} atribuidas al estiramiento asimétrico de los grupos alquilo de las cadenas alifáticas de la amina [$\nu_{\text{as}(\text{C-H})}$]. En 2848 cm^{-1} aparece una banda de estiramiento simétrico de los mismos grupos alquilo [$\nu_{\text{s}(\text{C-H})}$]¹²³. En el caso de las muestras funcionalizadas con DAO, las bandas observadas presentan menor intensidad, lo que podría asociarse a un menor grado de funcionalización alcanzado con esta amina, así como al menor tamaño de las cadenas hidrocarbonadas presentes.

En el intervalo de 1200 a 1700 cm^{-1} se pueden encontrar los modos normales característicos del grupo amida, lo que da indicio de la funcionalización covalente del GO vía ácidos carboxílicos. Por un lado, de 1600-1700 cm^{-1} se encuentran bandas características de la zona “amida I”. En el intervalo de 1480 a 1575 cm^{-1} se observa la zona de cambios de “amida II”. De 1200-1400 cm^{-1} se encuentra el modo “amida III”, que constituye un complejo conjunto de bandas resultantes de una mezcla de varios desplazamientos. De igual forma se pueden observar otros modos vibracionales complejos que dependen de varios factores como la naturaleza de las cadenas hidrocarbonadas y las interacciones intermoleculares existentes. Particularmente, de 625-800 cm^{-1} la zona que corresponde a las vibraciones de “amida IV” y “amida V”, mientras que en el intervalo de 530-620 cm^{-1} se ubica la zona de “amida VI”^{105,107}. De igual forma, alrededor de 720 cm^{-1} se observa una banda cuando están presentes cadenas alifáticas con más de 4 metilenos juntos: en nuestro caso, aparece a 717-720 cm^{-1} para todas las muestras funcionalizadas¹²⁴.

Concretamente, para las muestras pGO+ODA y pGO+ODA+Ag, se presentan bandas en 3314 y 3305 cm^{-1} , respectivamente, correspondientes a vibraciones de estiramiento de enlaces N-H de las moléculas de aminas primarias y secundarias presentes [$\nu_{(\text{N-H})}$]. En 1465-1467 cm^{-1} se observan bandas atribuidas a vibraciones de deformación de enlaces C-H de los grupos metileno de las cadenas alifáticas [$\delta_{(\text{C-H})}$]. Las bandas en 1045 y 1072 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones de estiramiento de los grupos carboxilo o alcoxi en el primer caso [$\nu_{(\text{C-O})}$], mientras que la última señal se debe a vibraciones de estiramiento del grupo epóxido [$\nu_{(\text{C-O-C})}$]¹²³. Para la muestra pGO+ODA se observan señales en 1160 y 1129 cm^{-1} que pueden atribuirse a vibraciones de estiramiento [$\nu_{(\text{C-N})}$] relacionadas con un mecanismo de funcionalización por “aminación” mediante fragmentos NH formados por adición de la amina a grupos epóxido.

Para las muestras funcionalizadas con DAO se observan bandas en 1433 cm^{-1} que pueden atribuirse a vibraciones de deformación de enlaces O-H de grupos carboxílicos [$\delta_{(\text{O-H})}$], y en 1046 cm^{-1} , adjudicadas a vibraciones [$\nu_{(\text{C-O})}$] de grupos carboxilo o alcoxi.

Comparando los espectros obtenidos para cada muestra, se pueden observar diferencias importantes en las muestras que no están funcionalizadas y las que sí lo están, siendo las más importantes la *reducción* de intensidad de la banda de carbonilos de grupos carboxilos y la aparición de los modos vibracionales característicos del grupo amida, lo que es evidencia contundente de una modificación química exitosa. De igual forma, la presencia de bandas asociadas a cadenas alifáticas, son evidencia de diferencias químicas entre las muestras, siendo más notorio dicho cambio en las muestras funcionalizadas con ODA, lo cual podría asociarse a un mayor grado de funcionalización con esta amina, así como al mayor tamaño de las cadenas hidrocarbonadas presentes.

V.1.5. Caracterización por espectroscopía Raman

Para examinar las propiedades estructurales de los materiales obtenidos, se tomaron espectros en un intervalo de corrimiento Raman de 500 a 4000 cm^{-1} (fig. 56).

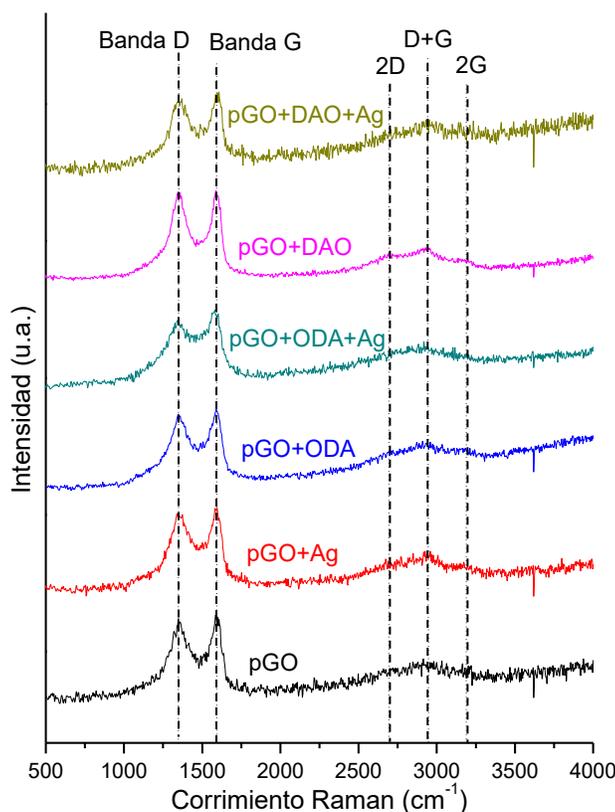


Figura 56. Espectro Raman para muestras de pGO y *f*-pGO sin y con AgNPs.

Tabla 6. Resultados obtenidos por Raman para muestras de pGO

| | Señal | pGO | pGO+Ag | pGO+ODA | pGO+ODA + Ag | pGO+DAO | pGO+DAO +Ag |
|-----------------------------------|--------------------------------|------|--------|---------|-----------------|---------|----------------|
| Frecuencia (cm ⁻¹) | Banda G | 1598 | 1589 | 1590 | 1579 | 1585 | 1598 |
| | Banda D | 1353 | 1353 | 1354 | 1342 | 1350 | 1362 |
| | Sobretono 2D | 2662 | 2678 | 2716 | 2693 | 2693 | 2739 |
| | Sobretono D+G | 2912 | 2958 | 2935 | 2915 | 2938 | 2953 |
| | Sobretono 2G | 3183 | 3171 | 3170 | 3113 | 3179 | 3148 |
| | I _D /I _G | 0.95 | 0.95 | 0.97 | 0.97 | 1.0 | 0.99 |

A partir de los resultados anteriores, se puede observar la presencia de las dos bandas características para el GO: la banda *D*, en un intervalo de 1342 a 1362 cm⁻¹ y la banda *G*, en un intervalo de 1579 a 1598 cm⁻¹. La primera se asocia a defectos estructurales en la red sp² del GO, inducidos por los carbonos sp³ de los grupos oxigenados introducidos, y se relaciona con el modo A_{1g}. La banda *G* se asocia a la red principal de carbono sp² que conforma la matriz del material. Se relaciona con el modo E_{2g}.

Visualizando los resultados para las diferentes muestras, se puede observar un desplazamiento de la banda *G* hacia frecuencias más bajas para las muestras funcionalizadas con ODA, con respecto al material sin funcionalizar, mientras que el valor de la banda *D* se desplaza hacia frecuencias más bajas para la muestra pGO+ODA+Ag, y lo hace hacia frecuencias más altas para la muestra pGO+DAO+Ag.

La relación de intensidades entre la banda *D* y la banda *G* (I_D/I_G), es una herramienta espectroscópica que indica el desorden en el material grafitico, debido a la presencia de defectos de naturaleza estructural, tales como átomos de C que perturban la periodicidad de la red, vacancias o intersticios, así como por alteración de la red de C sp² tras efectuar la funcionalización química, dando información sobre el tamaño de los dominios grafénicos.

Al calcular dicho parámetro, se pudo observar una ligera tendencia a incrementar el valor en las muestras funcionalizadas, siendo un poco más notorio este cambio en las muestras modificadas con diamina. No obstante, el valor obtenido es más o menos del mismo orden para todas las muestras, lo que indica que la modificación química efectuada no introduce más defectos en la red principal de grafeno.

Por otro lado, se observan tres sobretonos: 2D, D+G y 2G¹²⁵, en intervalos de 2662 – 2739 cm⁻¹, 2912 – 2958 cm⁻¹ y 3113 – 3183 cm⁻¹ respectivamente, cuya presencia se distingue con mayor resolución en la muestra funcionalizada con diamina. De acuerdo con la forma de las bandas *G* y 2D propias de la red sp², se puede indicar que se tiene una matriz multicapa que no se ve afectada después del proceso de funcionalización.

En estos resultados se puede observar en general un desplazamiento del sobretono 2D hacia mayores frecuencias en las muestras funcionalizadas con respecto a los homólogos sin

funcionalizar; en el sobretono D+G se observa una tendencia de desplazamiento hacia frecuencias más altas en las muestras funcionalizadas, mientras que ocurre el efecto contrario en los homólogos con AgNPs. Para el sobretono 2G se observa una tendencia general de disminución de valor de frecuencias para las muestras funcionalizadas con respecto a los materiales sin funcionalizar.

V.1.6. Caracterización por análisis termogravimétrico

Para determinar la estabilidad térmica de las muestras, así como estimar el grado de funcionalización alcanzado en las muestras pertinentes, se realizaron pruebas de análisis composicional por TGA-DTA bajo flujo de aire, en un intervalo de temperatura de 25 a 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y un flujo de trabajo de 50 mL/min (fig. 57).

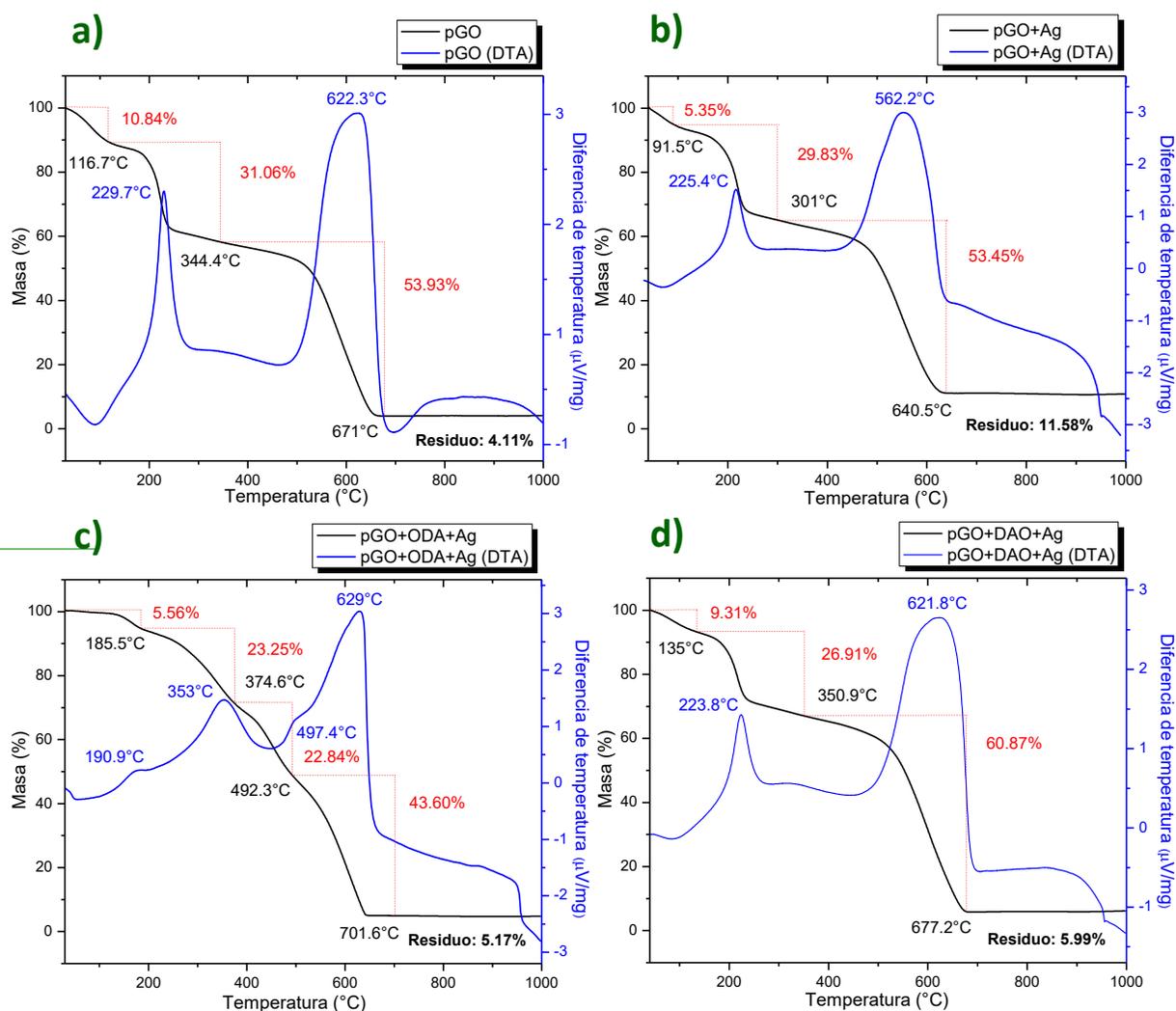


Figura 57. Termogramas para pGO y *f*-pGO sin y con AgNPs. a) pGO prístino. b) pGO+Ag. c) pGO+ODA+Ag. d) pGO+DAO+Ag.

En el caso de pGO prístino (fig. 57 a), se observan tres regiones de pérdida de masa en la curva TGA. La primera ocurre en un 10.84 % de T_{amb} . hasta 116.7 °C, la cual se atribuye a moléculas de agua fisisorbidas. La segunda pérdida se da desde 116.7 °C hasta 344.4 °C en un 31.06 % y se debe a la pirólisis de los grupos oxigenados presentes en la red de GO. La tercera pérdida de masa se da en un 53.93 % y es causada por la combustión de la red de grafeno, la cual termina a 671 °C. Se observa un remanente en peso de 4.11 % asociado a la calibración del equipo. En la curva DTA se observan dos picos exotérmicos principales en 229.7 °C y 622.3 °C asociados a las pérdidas de masa de los componentes principales de la muestra (grupos oxigenados y red de grafeno, respectivamente).

Para pGO+Ag, se observa un patrón de comportamiento similar al del material prístino, observando tres pérdidas de masa principales en intervalos de temperatura de: 1) ambiente hasta 91.5 °C debida a evaporación de agua fisisorbida (5.35 %), 2) 91.5 °C a 301 °C adjudicada a la remoción de grupos oxigenados (29.83 %), 3) 301 °C a 640.5 °C que corresponde a la combustión de la red de grafeno (53.45 %). Se observa un remanente de 11.58 % de material que puede asociarse a un contenido de AgNPs de aproximadamente 7.47 % en masa con respecto al material prístino (fig. 57 b). En la curva DTA se observan dos máximos de degradación en 225.4 °C y 562.2 °C asociados a las temperaturas donde ocurren las mayores pérdidas de grupos oxigenados y red gráfica respectivamente.

En el caso de los papales funcionalizados se observa un patrón de comportamiento diferente donde se involucra la pérdida de multicomponentes de diferente naturaleza química. Para la muestra funcionalizada con ODA, la primera pérdida de masa (de T_{amb} a 185.5 °C) puede adjudicarse a pérdida de agua por fisisorción, así como a moléculas enlazadas a los grupos polares mediante enlaces de coordinación. Las posteriores dos pérdidas de masa (de 185.5 a 492.3 °C) se pueden asociar a la oxidación de moléculas de ODA unidas por aminación y amidación. Finalmente, se observa la pérdida principal de masa en 43.60 % de 492.3 °C hasta 701.6 °C, debida a la descomposición de la red de grafeno. El residuo observado total es de 5.17 %, al que se le puede asociar un contenido de AgNPs de ~ 1.06 % en masa. En este caso la curva DTA presentó tres picos principales que están asociados a las pérdidas de masa más importantes de los componentes de la muestra: 1) a 190.9 °C (contenido de agua); 2) a 353 °C (oxidación de diferentes especies amídicas formadas); 3) a 629 °C con un hombro en 497.4 °C, adjudicados a la descomposición de la red de $GO^{2.5}$ (fig. 57 c).

En el papel funcionalizado con diamina, se observan tres pérdidas de masa importantes: la primera hasta 135 °C en un 9.31 %, atribuida a pérdida de agua; la segunda, de 135 °C hasta 350.9 °C, en 26.91 % debido a la pirólisis de grupos funcionales amina y amida, y la pérdida principal en 60.87 % de 350.9 °C hasta 677.2 °C por descomposición de la red gráfica. En este caso se cuantifica un residuo de 5.99 % al cual se le puede atribuir un contenido de AgNPs de ~ 1.88 % en masa. De igual forma se observan picos DTA en 223.8 °C y 621.8 °C atribuidos a la pérdida de especies aminadas y la descomposición de las hojas de GO entrecruzadas¹²¹ (fig. 57 d).

V.1.7. Caracterización por SEM/EDS

Para observar las diferencias morfológicas, topográficas y composicionales de las muestras obtenidas, se procedió a realizar estudios por SEM/EDS (fig. 58). Por SEM se obtuvieron micrografías de electrones secundarios a diferentes ampliaciones de las caras: en contacto con papel filtro (c.f.) y la cara superficial (c.s.), así como de la sección transversal (s.t.) de los diferentes papeles (1000 y 3000 aumentos), mientras que por EDS se obtuvo el análisis elemental promedio de cinco zonas diferentes para cada sección de estudio.

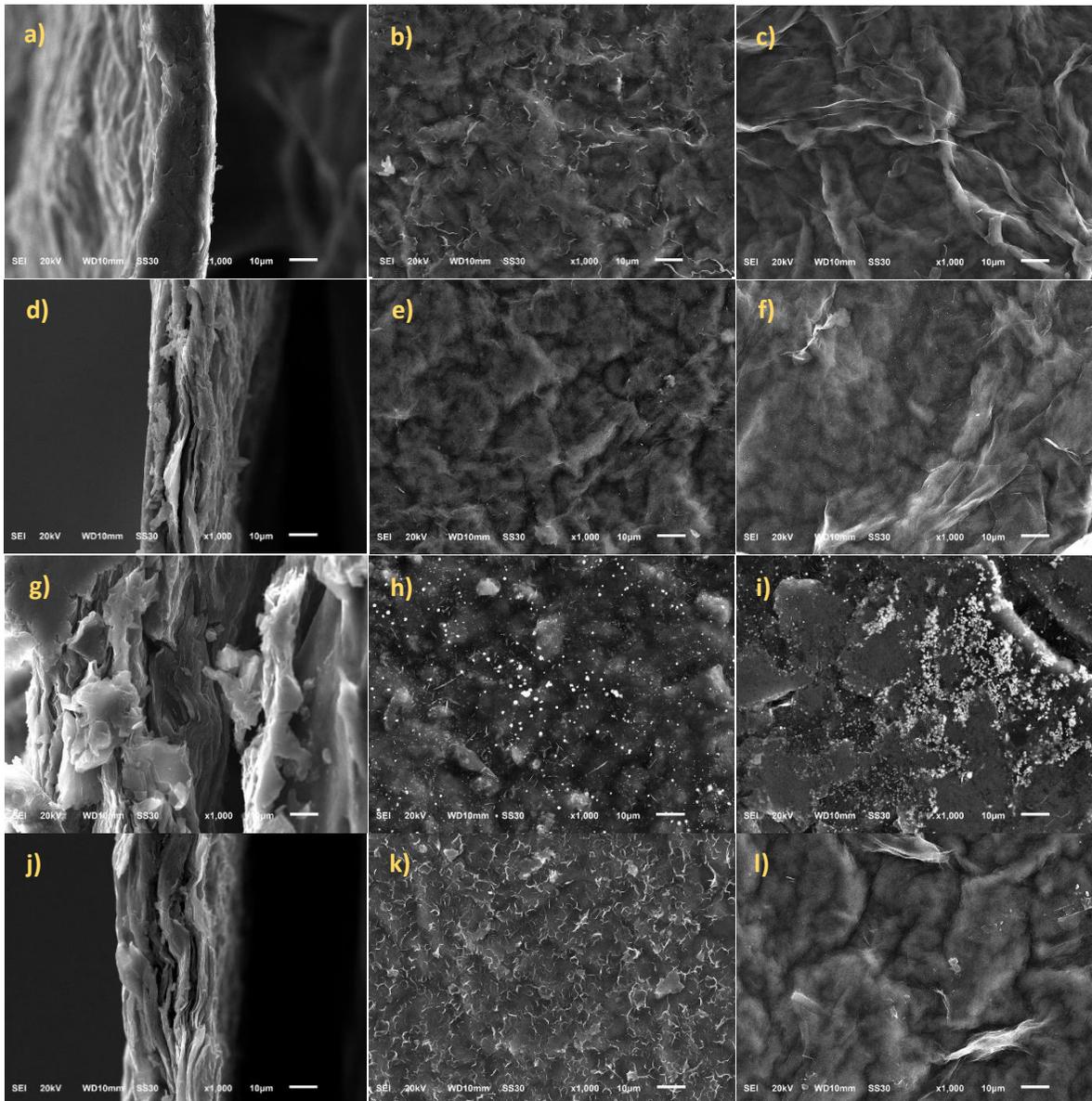


Figura 58. Micrografías SEM a 10 μm de sección transversal (s.t.), cara en contacto con papel filtro (c.f.) y cara superficial (c.s.) para: pGO (a,b,c), pGO+Ag (d,e,f), pGO+ODA+Ag (g,h,i) y pGO+DAO+Ag (j,k,l).

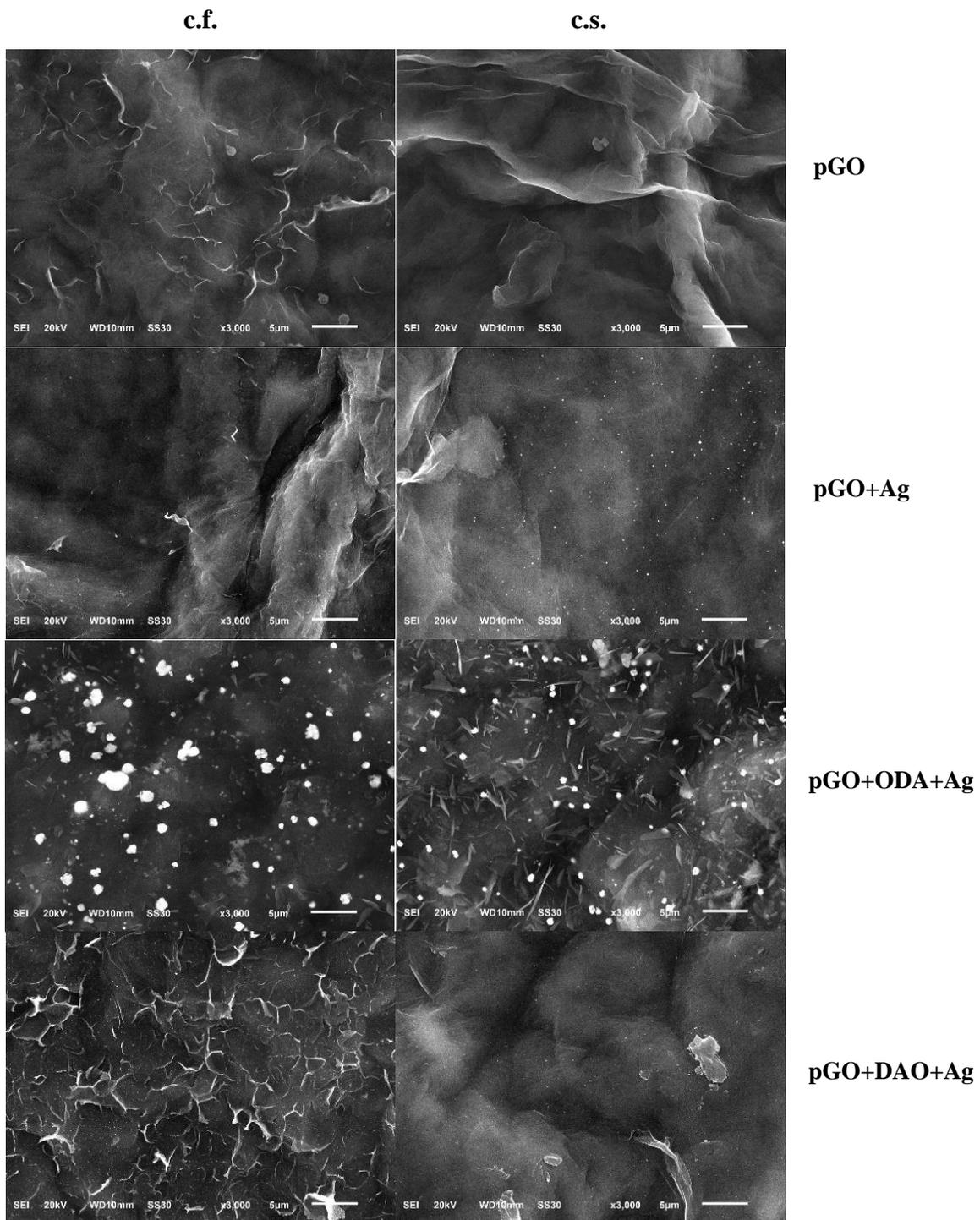


Figura 59. Micrografías SEM a 5 μm de cara en contacto con papel filtro (c.f.) y cara superficial (c.s.) para muestras de: pGO, pGO+Ag, pGO+ODA+Ag y pGO+DAO+Ag.

A partir de las micrografías de s.t. se determinó el espesor promedio de las diferentes muestras, usando para ello el procesador de imágenes *ImageJ*. Los resultados se presentan en la tabla 7.

Tabla 7. Espesores determinados para pGO y *f*-pGO sin y con AgNPs

| | pGO | pGO+Ag | pGO+ODA+Ag | pGO+DAO+Ag |
|---------------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|
| Espesor (μm) | 21.61 \pm 1.72 | 22.81 \pm 0.82 | 118.81 \pm 2.16 | 33.51 \pm 1.31 |

Al examinar las micrografías de las figuras 58 y 59, se puede observar que para el material prístino, hay una mayor compactación de hojas de GO, de acuerdo con la micrografía de s.t. De igual forma, se vislumbran cambios morfológicos entre caras, presentándose un apilamiento uniforme y rugoso de hojas con mayor compactación en la c.f., mientras que en la c.s. se observa un entretejado más espaciado. Esto puede deberse al efecto ejercido por el vacío al momento de fabricar el papel, de manera que se favorece la compactación al fondo, quedando en la superficie las hojas más ligeras. Para la muestra con plata se observa un leve incremento de espesor (+1.2 μm) debido a la inclusión de partículas a nivel intersticial y una morfología plegada en ambas caras. Cabe destacar la presencia de pequeños agregados blancos en mayor medida en la c.s., lo que indica que la adhesión de AgNPs se dio principalmente a nivel superficial.

En la muestra funcionalizada con ODA, se pueden observar cambios radicales tanto a nivel intersticial como superficial. Por un lado, de acuerdo con la micrografía de s.t., un mayor espaciamiento entre láminas debido a la penetración de cadenas de amina, lo cual pudiera estar asociado tanto al mayor grado de funcionalización aparentemente alcanzado con esta molécula, como al tamaño de su cadena alifática. En las micrografías de ambas caras se observa una compactación del material, así como la presencia de aglomerados que pueden atribuirse a conjuntos de plata de tamaño micro y nanométrico, de acuerdo con la diferencia de contraste observada en ambas micrografías. Cabe destacar que igualmente la mayor compactación del material se presenta en la c.f. con una menor densidad de recubrimiento y mayor tamaño de partícula, mientras que en la c.s. se observa una superficie más homogénea con una mayor densidad de recubrimiento de partículas y menor tamaño.

Para la muestra funcionalizada con DAO se puede observar cierto espaciamiento entre capas de GO, de acuerdo con la micrografía de s.t. y el valor de espesor obtenido, lo cual puede asociarse tanto al menor tamaño de cadena alifática como al menor grado de funcionalización alcanzado con este compuesto, lo que resulta en una separación entre capas menos pronunciada. En el caso de las caras, se puede observar una morfología distinta a la del resto de las muestras debido al efecto macroscópico ejercido por el entrecruzamiento que se presenta con este tipo de aminas, siendo más evidente dicho cambio en la c.f., de manera que tienden a aparecer bordes a lo largo de toda la estructura, mientras que en la c.s. se observa una morfología menos compacta pero más uniforme. En

este caso, se observan diferencias de contrastes muy ligeras en las micrografías de la figura 40, lo que pudiera deberse a una escasa presencia de AgNPs.

De igual forma se observa mayor homogeneidad morfológica en la cara superficial de todas las muestras. Esto pudiera deberse a que las hojas de GO más compactas y pesadas se depositan al fondo (c.f.), mientras que en la parte superficial yacen las hojas más grandes y menos plegadas (de mayor uniformidad topográfica)¹⁰.

Tabla 8. Resultados obtenidos por EDS para muestras de pGO

| Muestra | s. t. (% atómico) | c.f. (% atómico) | c.s. (% atómico) |
|------------|---|---|---|
| pGO | C: 72.39 O: 19.09 Al: 8.27 Cl: 0.15 | C: 68.10 O: 31.60 S: 0.08 Cl: 0.22 | C: 69.64 O: 29.95 S: 0.133 Cl: 0.27 |
| pGO + Ag | C: 70.34 O: 28.57 Al: 0.58 S: 0.10 Cl: 0.28 Ag: 0.10 | C: 70.22 O: 29.20 S: 0.10 Cl: 0.31 Ag: 0.12 | C: 70.42 O: 28.88 S: 0.12 Cl: 0.35 Ag: 0.14 |
| pGO+ODA+Ag | C: 95.13 O: 4.77 Cl: 0.10 | C: 97.46 O: 2.43 Ag: 0.08 | C: 95.54 O: 2.17 Cl: 0.38 Ag: 1.87 |
| pGO+DAO+Ag | C: 70.21 O: 29.21 S: 0.11 Cl: 0.21 Al: 0.24 | C: 87.32 O: 12.26 S: 0.10 Cl: 0.32 | C: 85.77 O: 13.75 S: 0.10 Cl: 0.32 |

A partir de los resultados de EDS se observa un análisis composicional acorde a la literatura respecto a los métodos de síntesis más utilizados para obtención de GO (ver apartado III.1.2.3.2. del CAPÍTULO I). De igual forma se aprecian diferencias importantes en cuanto a porcentajes composicionales tanto en las diferentes caras de un mismo material, como entre las diferentes muestras. Por un lado, se observa un mayor contribución de C en la s.t. del material prístino y menor presencia de O, lo que puede indicar en este caso una menor disponibilidad de grupos oxigenados reactivos en esta zona de la muestra. De igual forma se observan diferencias importantes en los porcentajes obtenidos en la muestra funcionalizada con diamina; en este caso, se observa mayor contribución de C en las caras y menor contribución de O, lo que indica en este caso, una funcionalización exitosa mediante química covalente a nivel superficial entre los grupos oxigenados reactivos y las moléculas de amina que con su cadena hidrocarbonada, forman ya parte del material

híbrido. Para las muestras sin funcionalizar y las funcionalizadas con monoamina, se observan porcentajes similares en las diferentes secciones de la macroestructura, lo que indica de manera general que la composición química del GO no es homogénea, lo que de igual forma concuerda con la literatura hasta el momento reportada. Para la muestra con ODA se observa el mayor porcentaje de C obtenido y una menor contribución de O, lo que indica que la funcionalización se llevó a cabo de forma más eficiente con la monoamina, en concordancia con los resultados previos.

Con respecto a la contribución de Ag en las muestras correspondientes, se puede observar una disposición más homogénea en el ejemplar sin funcionalizar tanto a nivel intersticial como superficial, mientras que para la muestra con ODA la contribución es mayor en la c.s. y con DAO no se detecta presencia de Ag. Dichos resultados concuerdan con los presentados anteriormente por TGA, lo que puede deberse a la resolución de los equipos, efectos de calibración y zona de la muestra, así como a la no homogeneidad del GO en general.

V.1.8. Caracterización por TEM

Micrografías en campo claro

Para determinar la morfología y tamaño de las partículas formadas, así como sus parámetros de red, se procedió a la toma de micrografías en campo claro por TEM y HRTEM a diferentes ampliaciones: 100, 20, 10 y 5 nm (fig. 60).

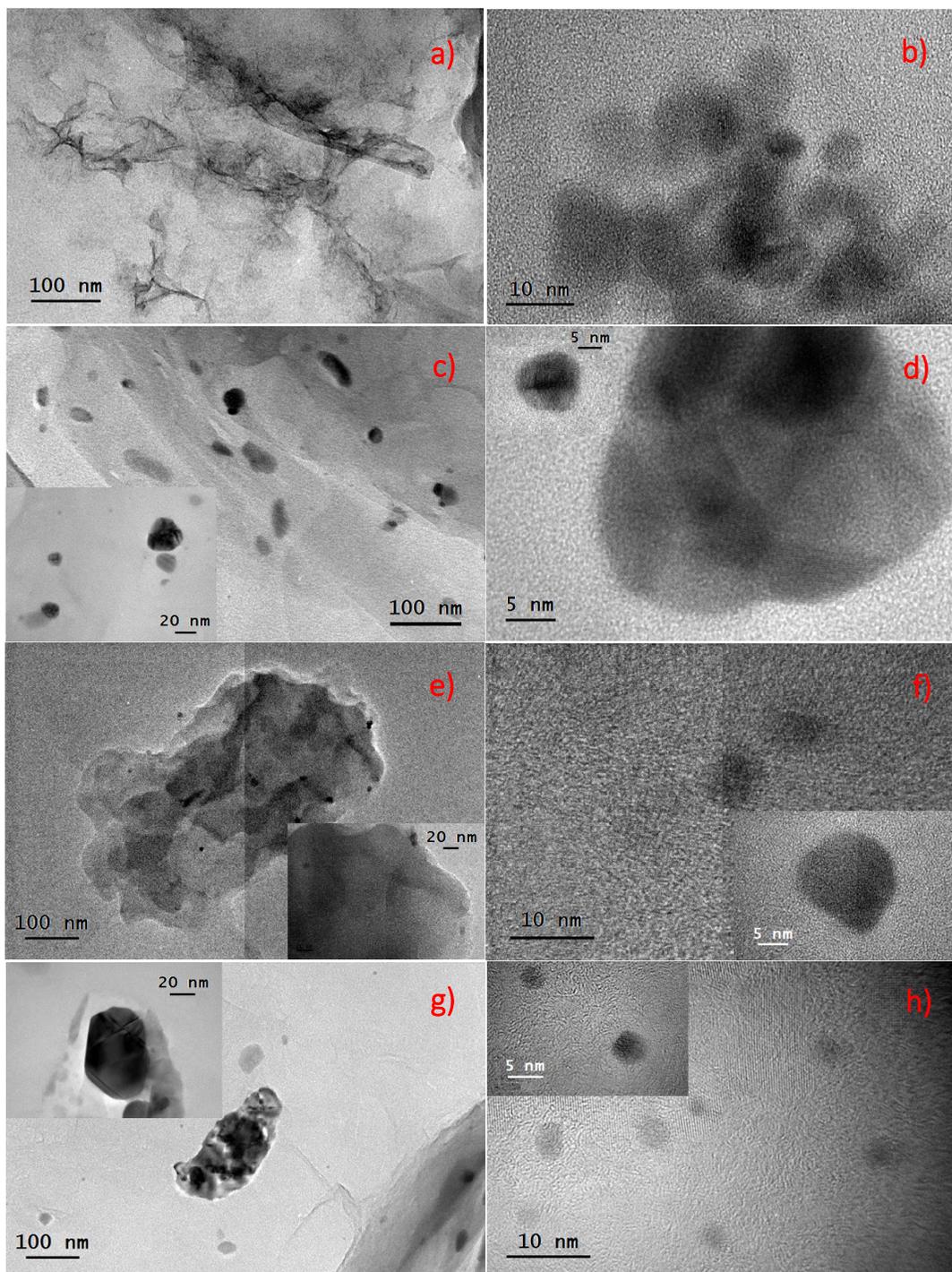


Figura 60. Micrografías TEM y HRTEM a diferentes ampliaciones de: pGO (a,b), pGO+Ag (c,d), pGO+ODA+Ag (e,f) y pGO+DAO+Ag (g,h).

Las micrografías obtenidas indican diferencias morfológicas importantes acorde al tipo de muestra analizada. Para la muestra prístina, en la toma de 100 nm (fig. 59 a), se observa la disposición de la estructura entretejada de GO, mientras que a 10 nm (fig. 59 b), se observan diferentes láminas sobrepuestas. En las micrografías a 100 y 20 nm para la muestra con Ag, se observa la disposición de varios segmentos de diferente tamaño y espesor en toda la superficie (fig. 59 c); mientras que a 5 nm (fig. 59 d) se observa la formación de partículas múltiplemente gemeladas con diferentes fronteras de grano, con un intervalo de tamaño de 15 a 35 nm aproximadamente. Para las muestras funcionalizadas se observan cambios importantes, de manera que para la muestra funcionalizada con ODA, se observan agregados distribuidos de forma aleatoria (fig. 59 e) con un intervalo de tamaño de 5 a 15 nm y forma icosaédrica (fig. 59 f). Para la muestra con DAO se observan a mayor escala la formación de cúmulos de hasta 40 nm (fig. 59 g), pero de igual manera partículas de menor tamaño (de 2 a 5 nm) de forma icosaédrica distribuidas de forma más densa y uniforme en la superficie (fig. 59 h).

Las diferencias morfológicas, así como de tamaño de las partículas observadas se explican de la siguiente manera: tanto el material sin funcionalizar como el funcionalizado presentan centros potenciales para la nucleación de Ag y formación de nanopartículas. Sin embargo, la interacción de átomos de Ag con los átomos de O de los grupos reactivos en el GO sin funcionalizar, promueve una interacción más heterogénea, asociada a la distribución no estequiométrica de grupos oxigenados, de acuerdo a los modelos estructurales más aceptados, lo que implica la disposición de partículas de múltiples tamaños y el favorecimiento de coalescencia.

En el caso del material funcionalizado, las AgNPs se mantienen enlazadas por coordinación con los átomos de N disponibles de las moléculas de amina enlazadas de forma covalente, promoviendo una distribución más homogénea. En el caso de la mayor densidad de recubrimiento presentada con DAO, se puede adjudicar a que la molécula tiene dos centros coordinantes, lo que favorece cuantitativamente la formación de AgNPs, y a que el tamaño de la cadena hidrocarbonada es menor en comparación con ODA, por lo que los agregados formados están menos separados.

La unión de AgNPs a la superficie de GO podría atribuirse a las interacciones entre Ag^+ y los grupos oxigenados presentes en las hojas de GO, lo que provee de sitios de nucleación para anclaje y crecimiento de AgNPs.

V.1.9. Estudios de conductividad

Dadas las posibilidades de aplicaciones del GO en forma de papel debido a sus excelentes propiedades intrínsecas, ya sean en sistemas vivos o inertes, se buscó evaluar las propiedades eléctricas de los materiales híbridos mediante el método de cuatro puntas, a temperatura ambiente, tomando como referencia la tesis de licenciatura: “*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”, desarrollada en el laboratorio de Bionanotecnología del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT), UNAM por parte del alumno Luis A. Pérez R¹¹⁶. Los valores obtenidos se muestran la tabla 9. Para tener valores de referencia con qué comparar, se determinaron las propiedades de los materiales sin depósito de AgNPs, y de igual forma, se muestran resultados reportados previamente para estos últimos materiales^{2,9,10,116} (tabla 10).

Tabla 9. Propiedades eléctricas experimentales de pGO y f-pGO sin y con AgNPs (T = 25° C)

| Muestra | Conductividad (S/cm) | Resistividad ($\Omega^*\text{cm}$) |
|-------------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| pGO | $(1.05 \pm 0.06) \times 10^{-5}$ | $(9.59 \pm 0.54) \times 10^4$ |
| pGO+Ag | $(7.30 \pm 0.66) \times 10^{-6}$ | $(1.38 \pm 0.13) \times 10^5$ |
| pGO+ODA | $(2.04 \pm 0.12) \times 10^{-4}$ | $(4.93 \pm 0.28) \times 10^3$ |
| pGO+ODA+Ag | $(7.91 \pm 0.43) \times 10^{-4}$ | $(1.27 \pm 0.07) \times 10^3$ |
| pGO+DAO | $(2.21 \pm 0.09) \times 10^{-3}$ | $(4.54 \pm 0.18) \times 10^2$ |
| pGO+DAO+Ag | $(1.54 \pm 0.19) \times 10^{-3}$ | $(6.58 \pm 0.89) \times 10^2$ |

Tabla 10. Valores reportados en trabajos previos para propiedades eléctricas de pGO

| Muestra | Conductividad (S/cm) | Resistividad ($\Omega^*\text{cm}$) |
|----------------|--|--|
| pGO | $(4.56 \pm 0.37) \times 10^{-6} -$ $(7.50 \pm 2.43) \times 10^{-5}$ | $(2.19 \pm 0.17) \times 10^5 -$ $(1.33 \pm 0.43) \times 10^4$ |
| pGO+ODA | $(3.24 - 3.67 \pm 0.09) \times 10^{-4}$ | $(3.08 \pm 0.23) \times 10^3$ |
| pGO+DAO | $(1.92 \pm 0.19) \times 10^{-3}$ | $(5.20 \pm 0.53) \times 10^2$ |

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede verificar el carácter primordialmente aislante del GO prístino. De igual forma se puede verificar el efecto ejercido por la modificación química con aminas. Esto puede deberse al hecho de que al haber una interacción entre las moléculas de amina y las hojas de GO, se genera un traslape de orbitales π en las zonas sin defectos, logrando de esta forma, un aumento de la conductividad eléctrica, siendo dicho efecto más pronunciado en el material con DAO. Esto podría adjudicarse al posible entrecruzamiento que se presenta con diaminas, lo que

favorece aún más el movimiento de electrones^{2,9}. Los valores experimentales determinados se encuentran dentro del mismo orden de magnitud de valores reportados previamente para dichos estudios de caracterización, lo que indica que los materiales fueron modificados de forma exitosa^{2,10,116}.

Al comparar los valores obtenidos para los materiales sin depósito de AgNPs y con ellas, se puede observar que no hay cambios significativos entre pares de muestras con la misma composición química. No obstante, de acuerdo con los resultados observados por TEM en referente al tamaño de partícula en los diferentes sustratos y a literatura referente al tema, se observa una relación directa entre los valores de resistividad y el tamaño de partícula, presentándose mayor carácter conductor a menor tamaño de partícula, lo cual coincide con los resultados obtenidos en el presente estudio.

Al presentar mejor conductividad, los materiales funcionalizados se convierten en potenciales candidatos para uso en baterías flexibles y almacenamiento y conversión de energía^{126,127}.

V.2. Estudio de sistemas nanohíbridos en polvo

V.2.1. Funcionalización de GO sin disolventes en fase gaseosa

En este punto se procedió a tener tres tipos de muestras: dos funcionalizadas con aminas, y otra sin funcionalizar, la cual fungirá como blanco. En este caso, la muestra recibió el mismo tratamiento térmico que el de las muestras funcionalizadas. Las muestras sintetizadas y analizadas en esta sección se describen a continuación:

- * Polvo de GO prístino con tratamiento térmico: GO
- * Polvo de GO funcionalizado con monoamina: GO+ODA
- * Polvo de GO funcionalizado con diamina: GO+DAO

V.2.2. Formación y ensamblado de AgNPs sobre GO y f-GO

Tras efectuar las correspondientes reacciones de reducción *in situ* para la obtención y depósito simultáneos de AgNPs en la red de los CNSMs, se pudo observar que la muestra de referencia tendió a formar agregados de mayor tamaño, en comparación con las muestras funcionalizadas, las cuales tendieron a agregarse formando *clústers* de menor tamaño. A continuación, se da detalle de las muestras resultantes:

- * Polvo de GO prístino tratado térmicamente y con AgNPs: GO+Ag.
- * Polvo de GO funcionalizado con monoamina e incorporación de AgNPs: GO+ODA+Ag.
- * Polvo de GO funcionalizado con diamina e incorporación de AgNPs: GO+DAO+Ag.

V.2.3. Pruebas de dispersibilidad

Se realizaron pruebas de dispersibilidad para las diferentes muestras de estudio en agua y 2-propanol. Para ello se pesaron 2 ± 0.07 mg de material que fueron dispersos en 4 mL de disolvente en baño ultrasónico por 10 minutos a temperatura ambiente. Los resultados obtenidos se presentan a continuación (fig. 61):

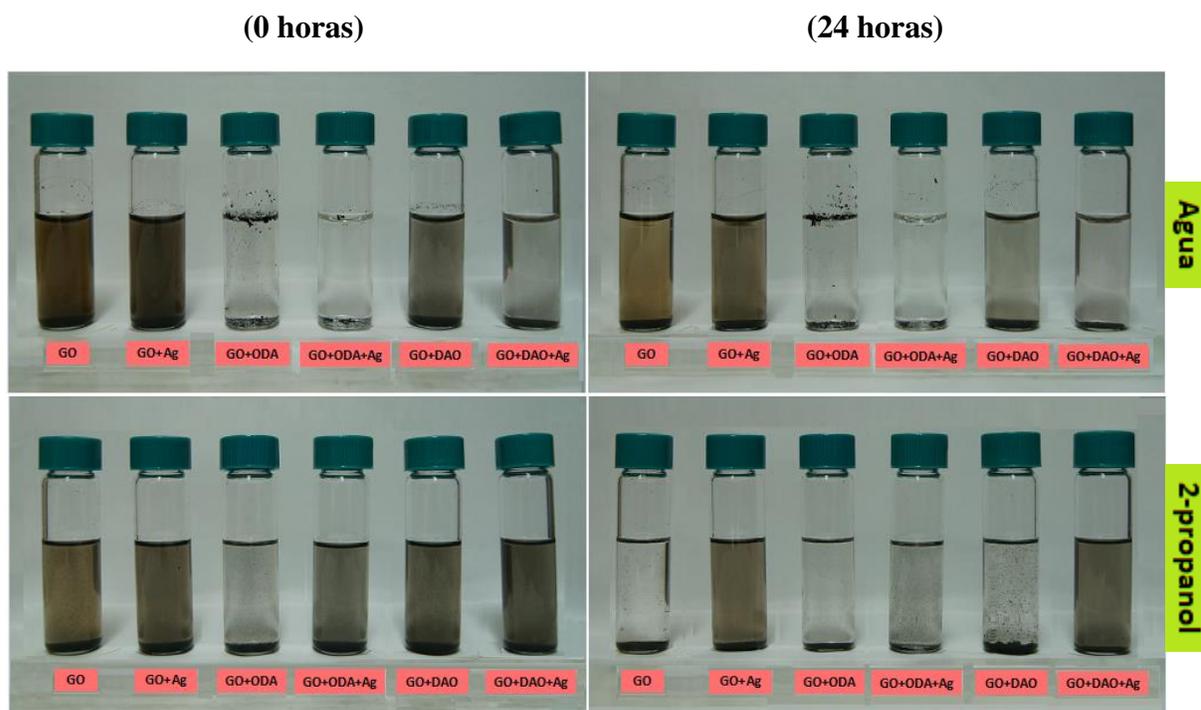


Figura 61. Resultados para pruebas de dispersibilidad de muestras de GO y *f*-GO sin y con AgNPs en agua destilada y 2-propanol al inicio y 24 horas después de baño ultrasónico.

De acuerdo con la imagen anterior se pueden observar diferencias en la estabilidad de las dispersiones para todas las muestras y en los diferentes medios de estudio. En medio acuoso se observa la formación de dispersiones color café en las muestras sin funcionalizar, lo cual indica su *hidrofilicidad*, dada la presencia de *residuos oxidativos* reactivos en la superficie del GO^{117,118}.

Para las muestras con ODA, se observa un cambio radical en las propiedades químicas del material al presentarse inmiscibilidad. En este caso, la hidrofobicidad de las muestras se adjudica a la naturaleza química de las cadenas hidrocarbonadas de la amina. Para las muestras con DAO, se observan dispersiones color café traslúcido. En este caso, dado que se presenta precipitación del material desde $t = 0$, da indicio de un grado de entrecruzamiento menor alcanzado con estas muestras. Dado que se observa mayor precipitación del material en la muestra con AgNPs, esto se puede justificar ya que la presencia de cationes favorece la aglomeración de hojas y una precipitación descontrolada por entrecruzamiento¹²⁰.

Después de 24 horas de sonicación, se puede observar una precipitación considerable en las muestras sin funcionalizar, quedando un sobrenadante color café claro atribuido a la presencia de *residuos oxidativos* en dispersión. La estabilidad de las muestras con ODA se mantiene sin cambios en función del tiempo, mientras que las muestras con DAO presentan

un precipitado oscuro con un sobrenadante traslúcido, esto bajo el supuesto de que los restos oxidativos han intervenido en el proceso de funcionalización de las muestras, así como en el depósito de AgNPs de manera que queda menor cantidad de OD libres en dispersión, favoreciendo la precipitación de GO libre de OD^{117,118}.

Se realizaron de igual forma pruebas en 2-propanol para indicar cambios en la naturaleza química de la superficie de los materiales. En este caso se observa una dispersibilidad importante en casi todas las muestras, siendo la diferencia más evidente la coloración café claro de las dispersiones de las muestras sin funcionalizar dada la mayor presencia de OD.

En el caso de las muestras con ODA, se observa un menor grado de miscibilidad en la muestra sin AgNPs dado que la presencia de grupos NH altamente hidrofílicos reduce la hidrofobicidad del material híbrido, lo que favorece su precipitación poco después de sonicar^{119,121}. En el caso de DAO, las dispersiones formadas son de un color más oscuro partiendo del supuesto de que hay menor presencia de OD libres en los sistemas, por lo que se atribuye la coloración presentada a las hojas de grafeno¹¹⁷.

Después de 24 horas de sonicación, se puede observar un grado de precipitación mayor en las muestras sin AgNPs dada la naturaleza hidrofílica de los OD libres en dispersión cuyas interacciones con alcohol se ven desfavorecidas. En este caso, la presencia de AgNPs favorece la formación de dispersiones estables y homogéneas en medio alcohólico¹²¹.

V.2.4. Caracterización por espectroscopía de infrarrojo

Para la toma de espectros se utilizó el aditamento con punta de diamante usando 32 scans para la toma de señal, en un intervalo de absorción de radiación de 500 a 4000 cm^{-1} . En la figura 61 se presentan las diferentes bandas de absorción para las muestras en estudio, con una tendencia similar a la de los ejemplares en papel discutidos anteriormente (fig. 55).

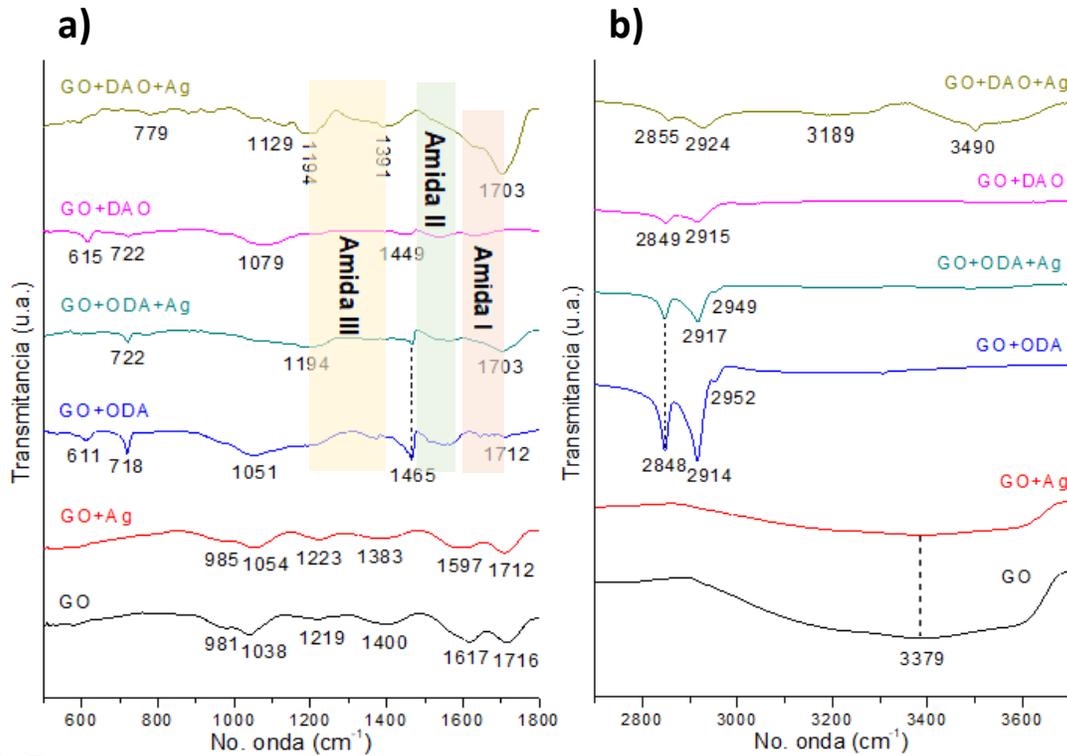


Figura 62. Espectro de ATR-FTIR para muestras de GO y *f*-GO sin y con AgNPs.
 a) Zona de 500 a 1800 cm⁻¹. b) Zona de 2700 a 3700 cm⁻¹.

Para GO y GO+Ag se observan bandas principales en: 3379 cm⁻¹ que corresponden a vibraciones de estiramiento [$\nu_{(O-H)}$] en grupos alcohol o moléculas de agua enlazadas de forma intermolecular. En 1712-1716 cm⁻¹ se aprecian bandas [$\nu_{(C=O)}$] de carbonilos de -COOH. Las bandas en 1597-1617 cm⁻¹ corresponden a vibraciones [$\nu_{(C=C)}$] con contribución -OH. En 1383-1400 cm⁻¹ aparecen vibraciones [$\delta_{(C-H)}$] de carbonos sp³. Las bandas en 1219-1223 cm⁻¹ corresponden a vibraciones [$\nu_{as (C-O-C)}$]. Las de 1038-1054 cm⁻¹ pueden atribuirse a vibraciones de estiramiento de grupos carboxilo, epóxido y/o alcohol. Finalmente, las bandas que aparecen en 981-985 cm⁻¹ corresponden a vibraciones [$\delta_{(C-H)}$]¹²².

Para las muestras funcionalizadas, se observan señales bien definidas en 2914-2952 cm⁻¹ con ODA, y en 2915-2924 cm⁻¹ con DAO que corresponden a bandas [$\nu_{as (C-H)}$] de los grupos alquilo de las cadenas alifáticas de las aminas. En 2848-2855 cm⁻¹ aparecen las bandas [$\nu_s (C-H)$] de los mismos grupos alquilo. Al igual que en el caso de las muestras en papel, las bandas presentaron menor intensidad en las muestras modificadas con DAO, lo que puede deberse al menor tamaño de la cadena hidrocarbonada adherida.

De 1200-1700 cm⁻¹ se observa la presencia de modos normales característicos del grupo amida, lo que da indicio de la funcionalización covalente del GO vía ácidos carboxílicos (fig. 62 a). Por un lado, las bandas observadas en el intervalo de 1600-1700 cm⁻¹

corresponden a la zona “amida I”. En la zona de 1480 a 1575 cm^{-1} se observan cambios correspondientes al modo “amida II”. Finalmente, en 1200-1400 cm^{-1} se encuentra un conjunto de señales alusivas al modo “amida III”. De 625 a 800 cm^{-1} se observan vibraciones de “amida IV” y “amida V”, mientras que en el intervalo de 537 a 620 cm^{-1} aparecen señales de “amida VI”^{105, 107}. Igual que en el caso del pGO, la banda alrededor de 720 cm^{-1} que se observa cuando están presentes cadenas alifáticas con más de 4 metilenos juntos, es típica para todas las muestras funcionalizadas¹²⁴.

Concretamente, para las muestras funcionalizadas con ODA, se observa una señal en 1465 cm^{-1} que se atribuye a vibraciones de deformación de enlaces C-H de los grupos metileno de las cadenas alifáticas [$\delta_{(\text{C-H})}$]. La banda en 1051 cm^{-1} para la muestra GO+ODA se puede atribuir a vibraciones de estiramiento de los grupos carboxilo o alcoxi [$\nu_{(\text{C-O})}$].

Para las muestras funcionalizadas con DAO, se observan más señales de cambio en la que contiene AgNPs. Por un lado, en la muestra GO+DAO+Ag se observa una banda en 3490 cm^{-1} asociada a vibraciones [$\nu_{(\text{N-H})}$] de las moléculas de amina primaria. En 3189 cm^{-1} se observa una banda débil que puede asociarse a vibraciones [$\nu_{(\text{=C-H})}$] de carbonos sp^2 . La banda observada en 1449 cm^{-1} para la muestra GO+DAO puede atribuirse a vibraciones [$\delta_{(\text{O-H})}$] en grupos carboxílicos, mientras que las que se observan en 1079-1194 cm^{-1} pueden relacionarse con vibraciones [$\nu_{(\text{C-N})}$] del grupo amina.

Comparando los espectros obtenidos, se pueden observar diferencias importantes entre las muestras que no están funcionalizadas y las que sí lo están, siendo las más relevantes la *reducción* de intensidad de la banda de carbonilos de grupos carboxilos y la aparición de los modos vibracionales del grupo amida, lo que da evidencia de funcionalización covalente exitosa. De igual forma, la presencia de bandas características de cadenas alifáticas, son evidencia de diferencias químicas entre las muestras. En este caso no podría establecerse con certeza un mayor grado de funcionalización alcanzado con una u otra amina, ya que en los dos casos se observan cambios importantes en los modos vibracionales del grupo amida. Sin embargo, los cambios observados en el intervalo de 1079-1194 cm^{-1} , pueden relacionarse con un mecanismo de funcionalización por “aminación” mediante fragmentos NH formados por adición de las aminas a grupos epóxido¹²¹.

V.2.5. Caracterización por espectroscopía Raman

Para examinar las propiedades estructurales de los materiales obtenidos, se tomaron espectros en un intervalo de corrimiento Raman de 500 a 4000 cm^{-1} (fig. 63).

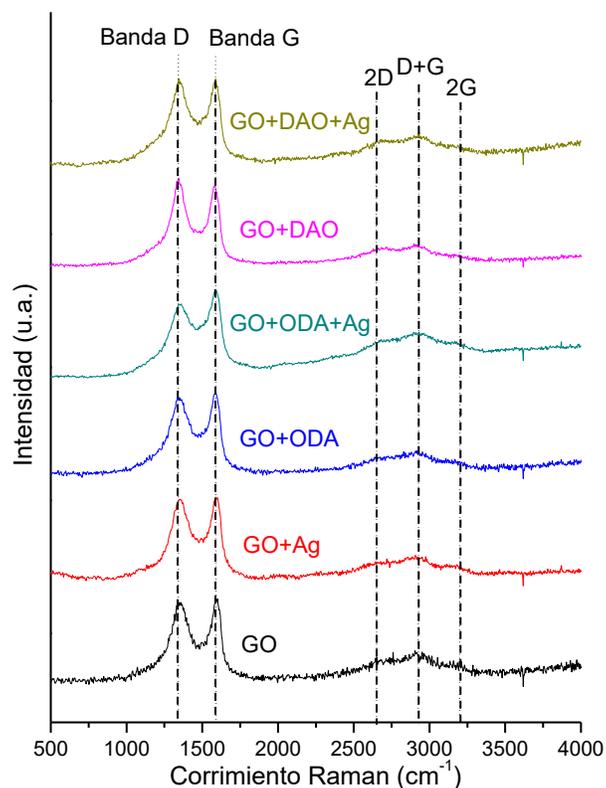


Figura 63. Espectro Raman para muestras de GO y f-GO sin y con AgNPs.

Tabla 11. Resultados obtenidos por Raman para muestras de GO

| | Señal | GO | GO+Ag | GO+ODA | GO+ODA +Ag | GO+DAO | GO+DAO +Ag |
|-----------------------------------|--------------------------------|------|-------|--------|---------------|--------|---------------|
| Frecuencia (cm ⁻¹) | Banda G | 1594 | 1598 | 1588 | 1584 | 1582 | 1585 |
| | Banda D | 1356 | 1356 | 1342 | 1351 | 1339 | 1346 |
| | Sobretono 2D | 2647 | 2646 | 2654 | 2680 | 2684 | 2680 |
| | Sobretono D+G | 2915 | 2907 | 2914 | 2929 | 2909 | 2932 |
| | Sobretono 2G | 3175 | 3181 | 3170 | 3174 | 3196 | 3188 |
| | I _D /I _G | 0.95 | 0.99 | 0.96 | 0.96 | 1.02 | 0.99 |

A partir de los resultados anteriores, se puede observar la presencia de las bandas características del GO: la banda *D*, en un intervalo de 1339 a 1356 cm⁻¹ y la banda *G* en un intervalo de 1582 a 1598 cm⁻¹. De igual forma se observa la presencia de los sobretonos 2D, D+G y 2G, en intervalos de frecuencias de: 2646 – 2684 cm⁻¹, 2907 – 2932 cm⁻¹ y 3170 – 3196 cm⁻¹ respectivamente. En este caso se observa mayor definición de señales en las muestras con AgNPs. De acuerdo con la forma de las bandas *G* y 2D, se puede indicar que

se tiene una matriz multicapa que no se ve afectada después del proceso de funcionalización.

Al observar los resultados para las diferentes muestras, se puede observar un desplazamiento general hacia frecuencias más bajas para las muestras funcionalizadas en las dos bandas principales. Esto puede deberse a un efecto realizado por los grupos amida formados. En cuanto a los sobretonos, las frecuencias tienden a ser mayores para las muestras funcionalizadas con respecto al material prístino en el caso de 2D. Para el sobretono D+G se observan frecuencias más bajas con respecto al material de referencia para las muestras funcionalizadas sin AgNPs. Con AgNPs la tendencia es contraria. Para el sobretono 2G las frecuencias bajan para las muestras con ODA y son mayores para las muestras con DAO.

Al hacer la relación de intensidades de las bandas principales, se obtienen valores similares, lo que indica que no se afectó la red de grafeno por efecto de las nuevas funcionalidades formadas ni se introdujeron nuevos defectos; sin embargo, se nota un aumento general del valor en las muestras funcionalizadas, siendo más notoria esta tendencia en las muestras con diamina.

V.2.6. Caracterización por análisis termogravimétrico

Para evaluar el comportamiento térmico de las muestras, así como estimar el grado de funcionalización en las muestras pertinentes, se realizaron pruebas por TGA-DTA bajo flujo de aire en un intervalo de temperatura de 25 a 1000°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y un flujo de trabajo de 50 mL/min. Los termogramas obtenidos se presentan a continuación (fig. 64):

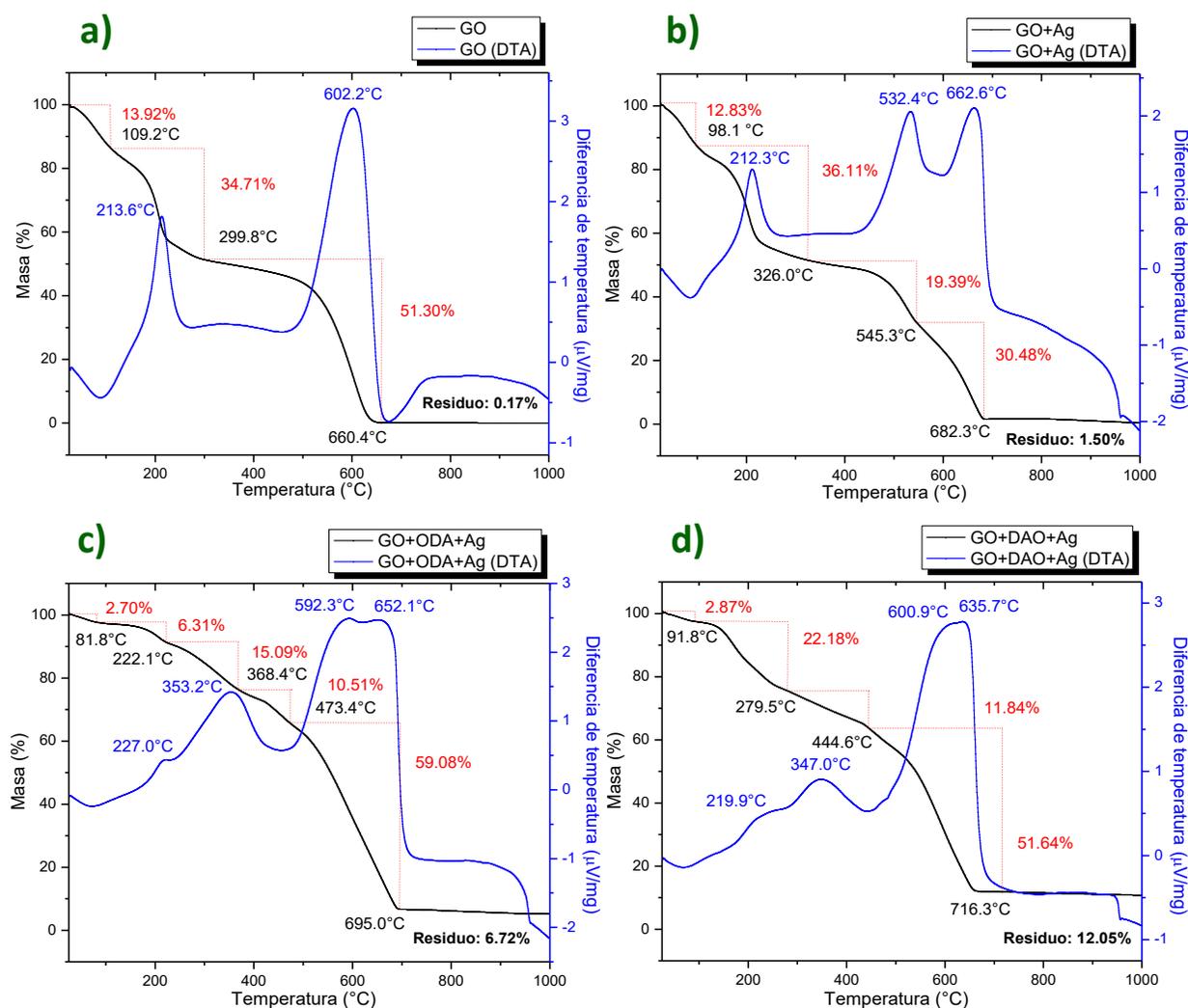


Figura 64. Termogramas para GO y f-GO sin y con AgNPs. a) GO prístino. b) GO+Ag. c) GO+ODA+Ag. d) GO+DAO+Ag.

En el caso de GO, al igual que con la muestra en papel (fig. 57 a), se observan tres pérdidas de masa importantes que ocurren en intervalos de: 1) $T_{amb} - 109.2\text{ °C}$, en un 13.92 %, debido a pérdida de agua por fisiorción. 2) $109.2\text{ °C} - 299.8\text{ °C}$, en un 34.71 % atribuida a la pirolisis de los grupos oxigenados. 3) $299.8\text{ °C} - 660.4\text{ °C}$, en un 51.30 % dada por la combustión de la red de grafeno. Se observa un remanente en masa de 0.17 %, lo que indica que se llevó a cabo prácticamente por completo la combustión de la matriz del material. La curva DTA presenta dos picos exotérmicos principales en 213.6 °C y 602.2 °C correspondientes a los máximos de degradación de grupos oxigenados y red de grafeno, respectivamente² (fig. 64 a).

En el caso de la muestra con plata, se observan cuatro pérdidas de masa principales: la primera, debida a la pérdida de agua fisisorbida (12.83 %), de T_{amb} hasta 98.1 °C; la segunda, adjudicada a la pirólisis de los grupos oxigenados (36.11 %), de 98.1 °C a 326 °C. Posteriormente, se observan dos pérdidas de masa importantes: una de 326 °C a 545.3 °C, en un 19.39 %, y otra de 545.3 °C hasta 682.3 °C, en un 30.48 % que deben corresponder a la combustión de la red. En este caso la división de dos caídas de masa puede deberse a la interacción de las AgNPs con la matriz del material, tanto por grupos oxigenados como por la red grafénica. Finalmente se observa un remanente de 1.50 % al que se le puede atribuir un contenido de AgNPs de aprox. 1.33 % en masa. En la curva DTA se observan tres picos asociados a las máximas pérdidas de material en: 212.3 °C, 532.4 °C y 662.6 °C para grupos oxigenados y poblaciones concretas de red de grafeno, respectivamente (fig. 64 b). Comparando este termograma con el del material prístino, se puede observar una separación de poblaciones con un comportamiento definido, lo que da indicio de efectos selectivos de las AgNPs sobre las temperaturas de descomposición de cada forma carbonácea¹²⁸.

El comportamiento térmico de las muestras funcionalizadas es muy diferente con respecto al de sus homólogos sin funcionalizar. Para la muestra con monoamina, se observan cinco pérdidas de masa definidas. La primera, de T_{amb} hasta 81.8 °C, en un 2.70 %, asociada con la remoción de agua adsorbida. Una segunda pérdida, de 81.8 °C a 222.1 °C, con un 6.31 % y un pico DTA en 227 °C que puede asociarse a la oxidación de moléculas de amina enlazadas de forma no covalente ($T_{degrad} < 200^{\circ}C$). Las siguientes dos pérdidas de masa (de 222.1 °C hasta 473.4°C) pueden atribuirse a la oxidación de diferentes especies de amina enlazadas de forma covalente² con porcentajes de pérdida de 15.09 % y 10.51 % y un máximo DTA en 353.2 °C. Finalmente, se observa una pérdida principal de 473.4 °C hasta 695 °C en un 59.08 % en masa que corresponde a la combustión de la matriz de grafeno, a la cual se le asocian dos picos DTA observados a 592.3 °C y 652.1 °C, debido posiblemente a algún tipo de interacción que se esté ejerciendo entre la red y las AgNPs presentes. En este caso se obtuvo un residuo másico de 6.72 % del cual 6.55 % corresponderían al contenido de AgNPs presentes (fig. 64 c).

Para la muestra funcionalizada con diamina, se vislumbran cuatro pérdidas de masa principales: la primera en un 2.87 % de T_{amb} hasta 91.8 °C asociada a pérdida de agua. Las subsecuentes dos pérdidas de masa (de 91.8 °C hasta 444.6 °C) se adjudican a la oxidación de diferentes especies amídicas unidas de forma no covalente y covalente con picos DTA en 219.9 °C y 347 °C. Finalmente se observa una pérdida principal de 444.6 °C a 716.3 °C en un 51.64 % debida a la combustión de la red gráfitica, a la que se le asocian dos máximos DTA en 600.9 °C y 635.7 °C. En este caso, se debe tomar en cuenta también que, al tener una molécula bifuncional, existen dos posibilidades de enlace incluyendo uno o dos grupos NH_2 ; en el último caso se puede presentar un entrecruzamiento de hojas adyacentes de GO^{121} , de manera que el primer máximo de degradación puede adjudicarse a la oxidación de hojas individuales de grafeno, mientras que el segundo puede atribuirse a la descomposición de hojas entrecruzadas. En la parte final del termograma se cuantifica un residuo de 12.05 % que correspondería a un contenido neto de AgNPs de 11.88 % en masa (fig. 64 d).

V.2.7. Caracterización por SEM/EDS

Para observar diferencias morfológicas y composicionales en las muestras, se realizaron estudios por SEM/EDS. Por SEM se obtuvieron micrografías de electrones secundarios a diferentes ampliaciones (fig. 65), mientras que por EDS se obtuvo un promedio de análisis elemental mediante mapeo de cinco zonas diferentes para todas muestras (tabla 12):

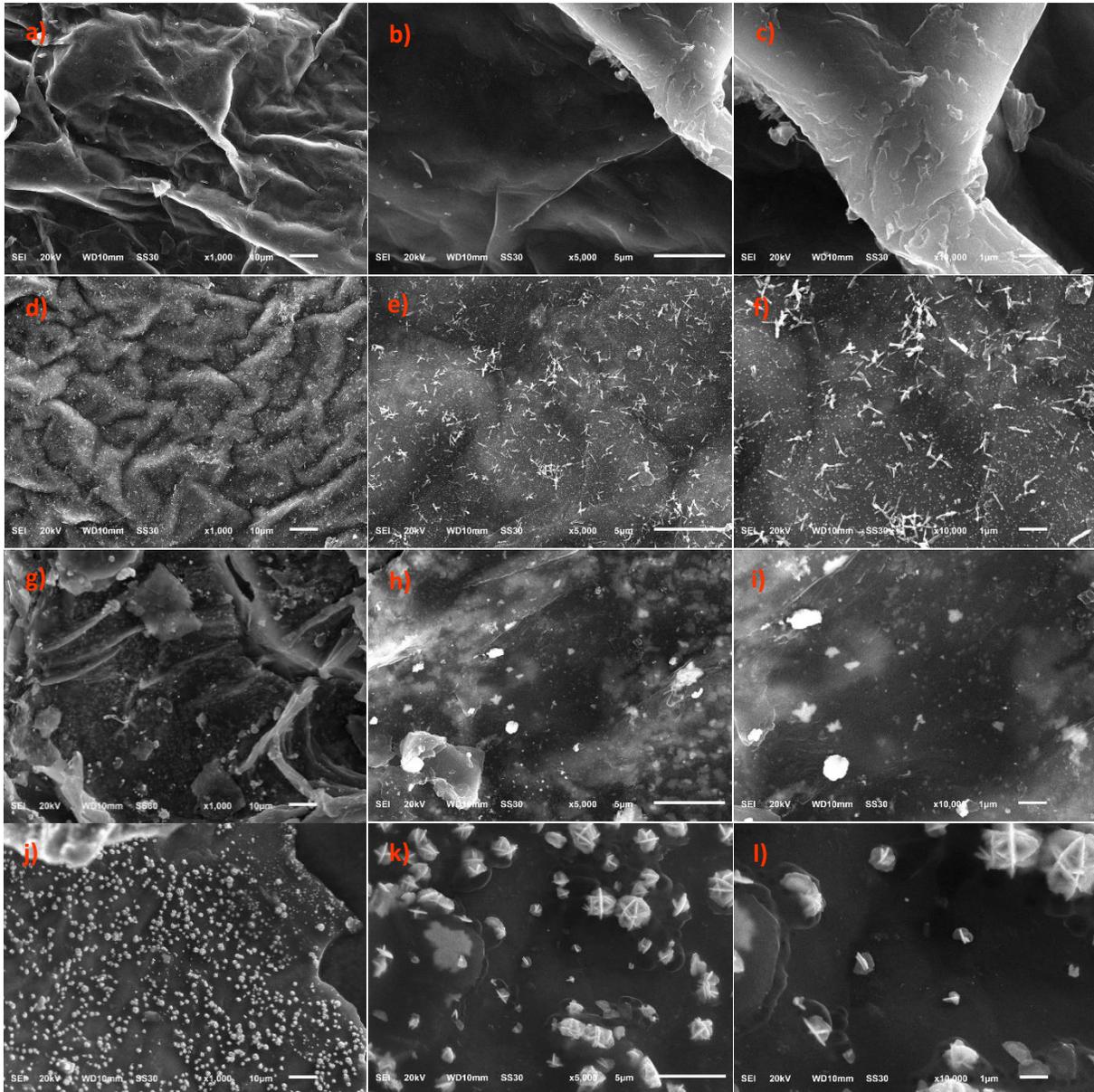


Figura 65. Micrografías SEM a 10 μm, 5 μm y 1 μm de: GO (a,b,c), GO+Ag (d,e,f), GO+ODA+Ag (g,h,i) y GO+DAO+Ag (j,k,l).

De acuerdo con las micrografías de los incisos a, b y c para GO, se puede observar una estructura entretejada debida a las hojas de GO que conforman la red, de forma similar a como se presenta en la muestra en papel, lo que evidencia el apilamiento presentado en esta estructura. Esta morfología se debe al desorden estructural introducido en la red por la oxidación durante el método de síntesis del material¹²⁹.

Para la muestra con Ag (incisos d, e y f), se puede observar una estructura rugosa con mayor plegamiento y diferente morfología a como se aprecia en la muestra prístina, lo que indica un efecto morfológico ejercido por las partículas depositadas. De igual forma se observa la presencia de contrastes claros que pudieran asociarse a la presencia de agregados metálicos con diferente morfología y tamaño, debido a una falta de control al momento de efectuarse la nucleación, lo que de igual forma lleva a su disposición de forma aleatoria.

En el caso de la muestra funcionalizada con ODA (incisos g, h, i), se observa una superficie más heterogénea, lo que puede dar evidencia de una diferencia composicional importante con respecto a las muestras sin funcionalizar. En las micrografías a 5 μm y 1 μm , se observa una diferencia de contrastes más notoria asociada a la presencia de agregados metálicos. La forma observada, a grandes rasgos, se puede adjudicar a la formación de estructuras conocidas como *nanoflores*¹³⁰⁻¹³², cuya formación se debe a un efecto ejercido por la amina en el proceso de crecimiento y nucleación de las AgNPs.

Para la muestra funcionalizada con DAO (incisos j, k y l), se puede observar más claramente la presencia de *nanoflores* pero con una morfología y tamaño diferentes con respecto a las observadas con la monoamina, esto debido a que la diamina presenta dos centros de coordinación con Ag, lo que favorece un proceso de nucleación diferente. De igual forma se observa una mayor densidad y homogeneidad de recubrimiento en este material, lo que da indicio de una modificación química que llevó a la formación de materiales híbridos de manera exitosa.

Tabla 12. Resultados obtenidos por EDS para muestras en polvo

| Muestra | % atómico | Muestra | % atómico |
|-----------|---|-----------|---|
| GO | C: 69.87 O: 29.02 S: 0.83 Cl: 0.27 | GO + Ag | C: 68.31 O: 27.33 Al: 0.18 S: 0.53 Cl: 0.70 Ag: 2.95 |
| GO+ODA+Ag | C: 78.32 O: 21.27 S: 0.12 Cl: 0.16 Ag: 0.10 | GO+DAO+Ag | C: 80.88 O: 18.02 Al: 0.07 S: 0.32 Cl: 0.11 Ag: 0.59 |

A partir de los resultados de EDS para estas muestras, se observa un análisis composicional conforme a la literatura y similar al obtenido para las muestras en papel. No obstante, los % atómicos para cada elemento son distintos. Por un lado, se observa que la contribución de C va aumentando conforme lo hace la funcionalidad de la amina empleada, de manera que se observa el menor % para GO prístino, mientras que el valor mayor se muestra en la muestra con amina bifuncional, lo que indica un mayor grado de funcionalización alcanzado con este compuesto, y que concuerda con los resultados obtenidos en las caracterizaciones previas. De la misma manera, se observa una tendencia de valores contraria a la observada con C con O y S, de forma que por un lado, a mayor grado de funcionalización hay menos átomos de O disponibles en la red y la observancia de este comportamiento con S, está indicando que probablemente se estén dando también enlaces de coordinación Ag-S¹³³.

En cuanto al contenido de Ag, se puede observar un % atómico mayor para la muestra funcionalizada con DAO con respecto al valor reportado con ODA, de manera que se presentan más enlaces de coordinación entre átomos de plata y otros heteroátomos (O, N y S).

Por otro lado, es importante señalar que a pesar de las expectativas, la muestra GO+Ag fue la que presentó mayor contenido de Ag en su composición con respecto a las muestras funcionalizadas, y de éstas, la modificada con diamina fue la que mostró mayor contenido de metal, esto debido por un lado, a que se están presentando enlaces de coordinación entre átomos de plata y varios heteroátomos (O, N y S), y por otro, al hecho de que DAO presenta dos centros de coordinación (dos átomos de N) que favorecen cuantitativamente el anclaje con el metal.

V.2.8. Caracterización por difracción de rayos X en polvo

Para obtener información cristalográfica representativa de las muestras en estudio, se realizó un análisis por XRD en polvos de la muestra funcionalizada con mayor contribución de Ag de acuerdo con los resultados reportados por EDS (GO+DAO+Ag) (fig. 66). De igual forma, a partir de las bases de datos del difractómetro utilizado, se obtuvieron las tarjetas cristalográficas correspondientes a los diferentes componentes de la muestra. (Ver ANEXOS 1 y 2).

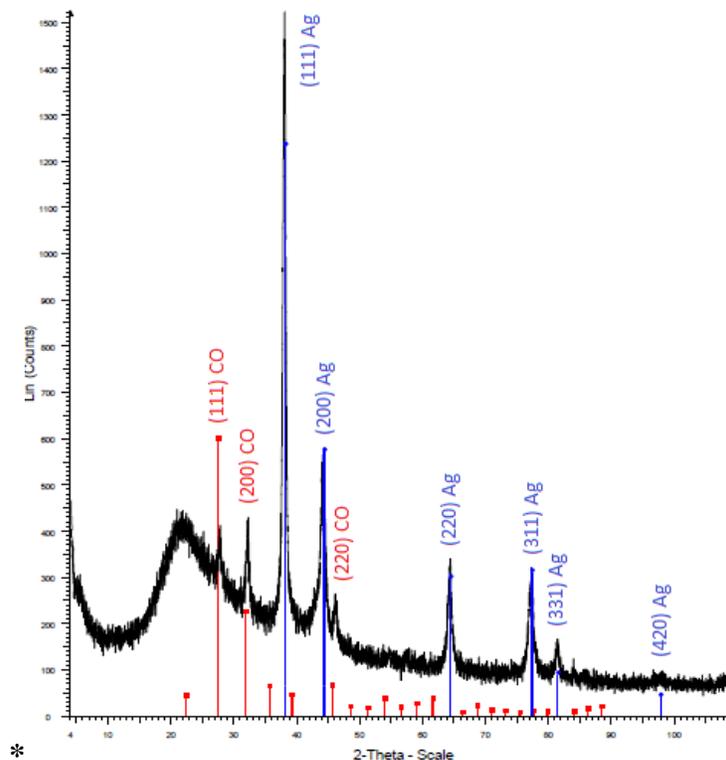


Figura 66. Difractograma de muestra GO+DAO+Ag.

Los resultados de XRD sugieren que los iones Ag^+ fueron reducidos a Ag^0 tras llevar a cabo las reacciones de reducción con ácido cítrico. De igual forma y de acuerdo con la resolución del equipo, se pueden identificar los planos principales para Ag: (111), de mayor intensidad, y (200), mientras que para óxido de carbono (CO) se tienen los planos: (111), (200) y (220), en orden decreciente de intensidad.

V.2.9. Caracterización por TEM

V.2.9.1. Micrografías en campo claro

Para determinar la morfología y tamaño de las partículas formadas, así como sus parámetros de red, se procedió a tomar micrografías en campo claro por TEM y HRTEM a diferentes ampliaciones: 200, 50, 10 y 5 nm. Las imágenes obtenidas se presentan a continuación (fig. 67).

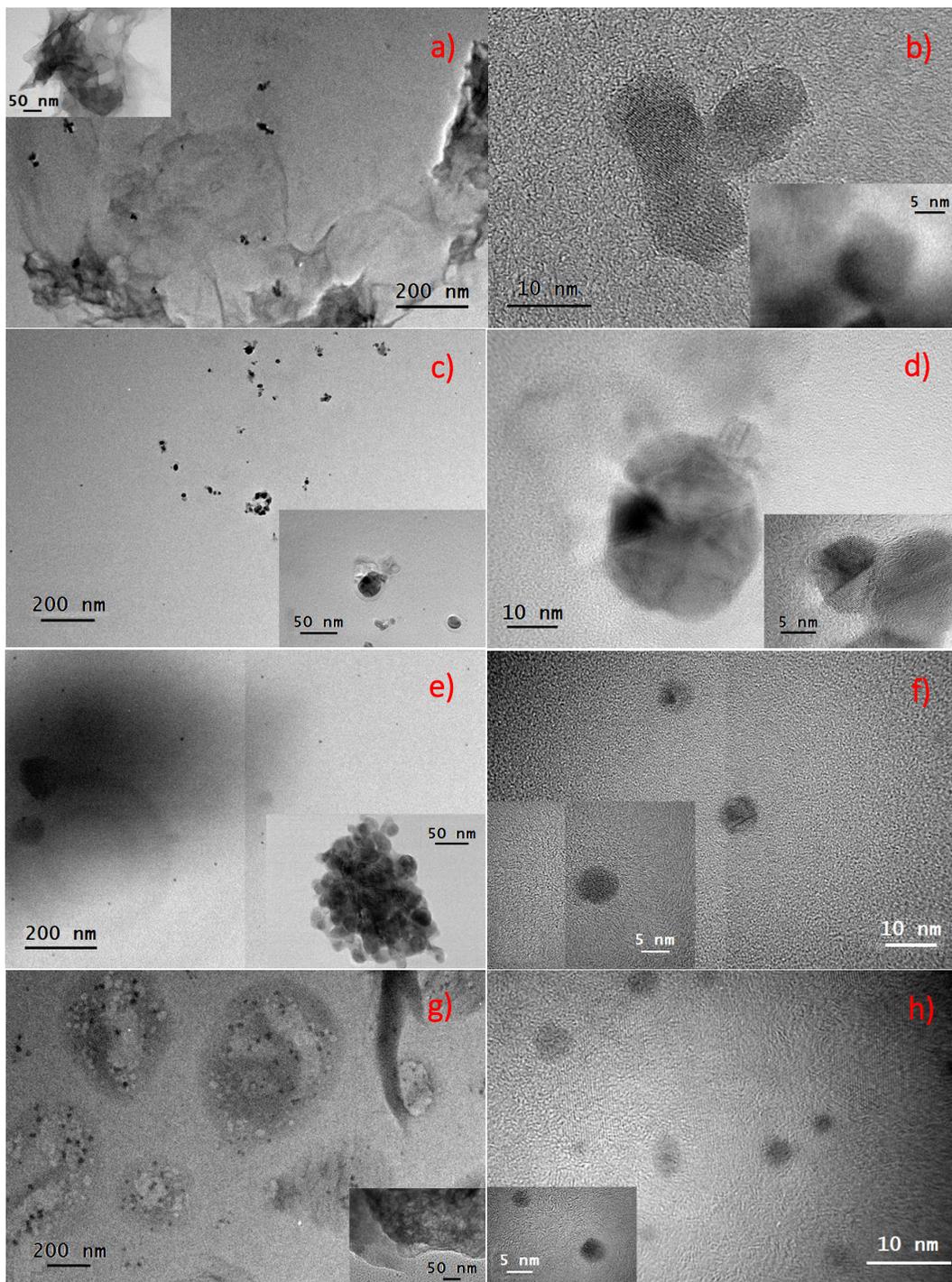


Figura 67. Micrografías TEM y HRTEM a diferentes ampliaciones de: GO (a,b), GO+Ag (c,d), GO+ODA+Ag (e,f) y GO+DAO+Ag (g,h).

Las micrografías obtenidas indican diferencias importantes acorde al tipo de muestra analizada. Para la muestra prístina, en la toma de menor amplificación (fig. 67 a), se observa la disposición de la estructura entretejada de GO, mientras que a mayores amplificaciones (fig. 67 b), se observan diferentes fragmentos del entretejado. En las tomas de la muestra GO+Ag, se observa una disposición más dispersa del material con respecto al homólogo prístino (fig. 67 c); no obstante en la toma de mayor amplificación (fig. 67 d) se observa la formación de agregados con un intervalo de tamaño de 10 a 30 nm aproximadamente con diferentes fronteras de grano, esto debido a que como se mencionó anteriormente, no existe un control en la nucleación y crecimiento de partículas, dando pauta a la formación de cúmulos de mayor tamaño (partículas gemeladas). Para las muestras funcionalizadas se observan cambios morfológicos importantes, de manera que para la muestra funcionalizada con ODA, se observa la formación de agregados conformados por gran cantidad de partículas (*clúster*) (fig. 67 e), mientras que a mayores amplificaciones se observan partículas aisladas en un intervalo de 3 a 7 nm de diámetro y forma icosaédrica (fig. 67 f). Para la muestra funcionalizada con DAO, de igual forma se aprecia la formación de agregados, pero en este caso de tamaño más reducido y con una distribución más homogénea en toda la superficie del material (fig. 67 g), mientras que a mayores amplificaciones se observa un depósito de AgNPs más homogéneo y denso con respecto a la muestra funcionalizada con monoamina, con un tamaño de partícula entre 2.5 a 5 nm y de forma icosaédrica (fig. 67 h).

Las diferencias morfológicas de las partículas observadas en las muestras se pueden explicar como sigue: tanto el material sin funcionalizar como el funcionalizado presentan centros potenciales para la nucleación de Ag y formación de nanopartículas. Sin embargo, la interacción de átomos metálicos con los átomos de O reactivos en el material sin funcionalizar, promueve una interacción más heterogénea, acorde a los modelos estructurales más aceptados para el GO, lo que favorece la coalescencia.

En el caso del material funcionalizado, las AgNPs se mantienen enlazadas por coordinación con los átomos de N disponibles de las moléculas de amina enlazadas de forma covalente, favoreciendo una distribución más homogénea y controlada. En el caso de la mayor densidad de recubrimiento presentada con la diamina, puede relacionarse con que la molécula por un lado, tiene dos centros coordinantes, lo que favorece de forma cuantitativa la agregación de AgNPs. y por otro, a que el tamaño de la cadena hidrocarbonada es menor en comparación con ODA.

V.2.9.2. Micrografías en campo oscuro

Para evitar ambigüedad en la interpretación de resultados por campo claro, dado que los planos cristalográficos para los diferentes componentes en las muestras son prácticamente los mismos, se procedió a realizar estudios de microscopía en campo oscuro por contraste Z en un STEM con resolución atómica (fig. 68).

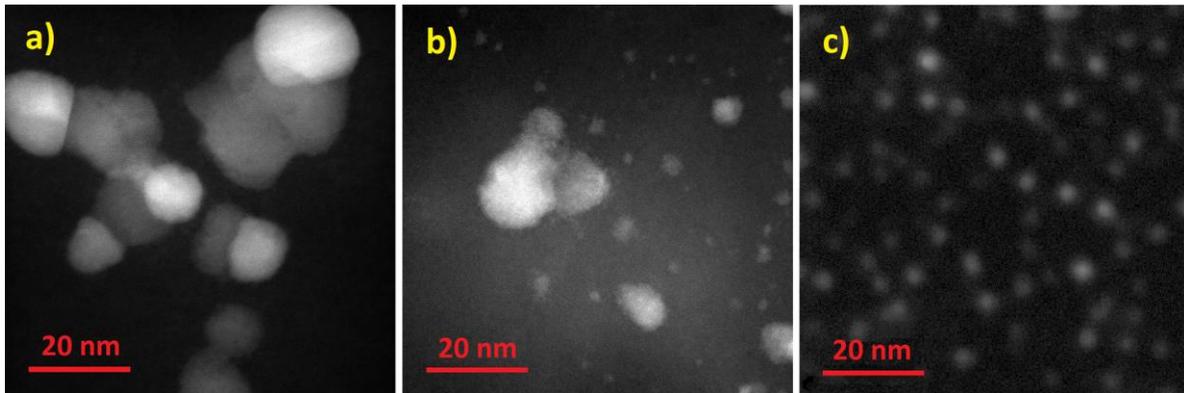


Figura 68. Micrografías TEM en DF por contraste Z para muestras de: a) GO+Ag, b) GO+ODA+Ag y c) GO+DAO+Ag.

A partir de estas tomas, se puede observar zonas más brillantes que se asocian a la presencia de AgNPs en las diferentes muestras. Por otro lado, se observa la formación de agregados de menor tamaño en las muestras funcionalizadas con aminas, observándose mayor variedad de tamaños y una distribución más aleatoria en la muestra con monoamina, mientras que en la modificada con diamina, se observa un mayor control en el tamaño y distribución de las AgNPs formadas.

CAPÍTULO IV

VI. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados de dispersibilidad, se puede constatar que se realizó una modificación química exitosa en el sustrato, y dada la respuesta hidrofóbica/hidrofílica de los grupos funcionales activos en las diferentes muestras de estudio que lo confirman.

Los espectros ATR-FTIR de las muestras, indican que se logró llevar a cabo de manera exitosa la funcionalización covalente de los materiales de interés vía amidación y aminación.

Los resultados de espectroscopía Raman indican que la introducción de nuevos grupos oxigenados a la red de GO no afecta su integridad. Dado que la relación (I_D/I_G) no cambia de manera significativa con la funcionalización, se puede indicar que la modificación química no introdujo más defectos en la red, por lo que se conservan las propiedades estructurales básicas del GO.

De acuerdo con los estudios de estabilidad térmica, se pueden observar cambios importantes en la composición química de las muestras cuando no están funcionalizadas y cuando lo están. En los materiales prístinos se observan tres pérdidas generales de masa debidas a: agua fisisorbida, grupos oxigenados y descomposición de la red gráfica, mientras que en las muestras funcionalizadas se presentan pérdidas de masa de múltiples componentes, siendo más evidentes diferencias en el intervalo de 200 a 400 °C donde se observan las pérdidas de componentes aminados. De forma general la presencia de AgNPs aumenta la estabilidad térmica de la red de GO en todas las muestras.

En la presentación en papel se observa un menor contenido de agua y mayor presencia de red gráfica, así como mayor estabilidad térmica, dado que la estructura tridimensional formada puede estar desfavoreciendo las interacciones por puentes de hidrógeno entre hojas. Por otro lado, le confiere mayor estabilidad al sistema dada la interacción entre hojas vecinas a través de toda la macroestructura, lo que se ve favorecido por los apilamientos entre hojas en esta presentación. En el homólogo con AgNPs, se observa un abatimiento de estabilidad debido a un efecto ejercido por el metal introducido en la red en forma de defecto. De forma general se observan patrones de degradación más complejos en la muestra con monoamina, debido a la posibilidad de existencia de varias especies aminadas.

De forma general, se aprecia que la adherencia de AgNPs se favorece en la presentación en polvo, dada la mayor área superficial disponible, favoreciéndose las interacciones por coordinación con los grupos amina tras la funcionalización. En este caso se observa mayor contenido de grupos oxigenados. En el homólogo con plata, se observan patrones de degradación más complejos debido a las interacciones existentes entre los átomos metálicos y la red de grafeno, lo que incrementa la estabilidad térmica de los diferentes componentes. De igual forma, se observa una mayor afinidad de partículas con la diamina al contar con más sitios reactivos que favorecen la formación de enlaces de coordinación. En este caso se pudo observar que la estabilidad térmica de la matriz grafénica aumenta con la funcionalidad de la amina empleada para modificar químicamente la red.

A partir de las micrografías SEM, se pueden observar diferencias morfológicas de acuerdo con la presentación del material, de manera que se observa un mayor depósito de AgNPs en polvo, debido a la mayor cantidad de sitios reactivos disponibles, así como a la mayor área superficial disponible, dando pauta a la formación de agregados de mayor tamaño (nanoflores). Los agregados más grandes se forman con la monoamina en presentación de papel y en polvo se obtienen estructuras más grandes con el uso de diamina. En concordancia con estos resultados, se observan por EDS porcentajes mayores de Ag en las muestras en polvo.

De acuerdo con las micrografías TEM, se pueden evidenciar cambios morfológicos, en función de la modificación química en los diferentes sustratos, de manera que se observa que las moléculas bifuncionales favorecen la homogeneidad en tamaño y distribución de nanopartículas, así como una mayor densidad de recubrimiento, confiriéndole mayor estabilidad a los sistemas híbridos. De igual forma se favorece un tamaño de partícula promedio menor (2 – 5 nm en papel y 2.5 – 5 nm en polvo), con respecto a los valores estimados con las muestras funcionalizadas con ODA (5 – 15 nm en papel y 3 – 7 nm en polvo). Sin funcionalización, la formación y distribución de AgNPs se torna más caótica y heterogénea, favoreciendo su agregación por gemelación (15 – 35 nm en papel y 10 – 30 nm en polvo). Esta tendencia se presenta en las dos presentaciones de GO. De esta forma, se puede indicar que se observa la formación de AgNPs de menor tamaño en las muestras en polvo. Esto puede estar relacionado con la mayor área de contacto disponible en esta presentación que favorece una modificación química más exitosa, que por ende conlleva a una interacción más eficiente con las partículas metálicas disponibles. De igual forma, el uso del ion citrato en el medio de reacción pudiera estar favoreciendo la morfología icosaédrica de las AgNPs formadas, así como la aparición del plano principal (111) observado por XRD.

De igual forma, se determinaron las propiedades eléctricas de los diferentes sistemas híbridos en forma de papel con valores acordes a los reportados en la literatura, lo que implica diferencias importantes en la composición química de los diferentes sistemas. También se pudo comprobar que la funcionalización con aminas le confiere un carácter semiconductor al GO sin alterar la red principal, conservando sus propiedades funcionales.

Dicho carácter se favorece con compuestos bifuncionales debido a la formación de partículas de menor tamaño y al entrecruzamiento que promueven entre las hojas de GO.

Finalmente, puede decirse que el conjunto de resultados previos amplía el espectro de materiales híbridos nanoestructurados: óxido de grafeno modificado químicamente con aminas y nanopartículas de plata que pueden obtenerse usando técnicas sencillas, rápidas y ecoamigables. En las dos presentaciones: polvo y papel, se observa que tanto la funcionalización como el depósito de AgNPs fueron más eficientes y homogéneos en la presentación en polvo, dada la mayor área superficial disponible y obteniendo el menor tamaño de partícula posible. Resulta útil e interesante hacer estudios en presentación en papel dada su facilidad de manejo, así como su aplicabilidad en sistemas tridimensionales como membranas de adsorción y concentración de trazas de iones metálicos, soportes catalíticos, etc.

REFERENCIAS

1. Alzate-Carvajal, N., Basiuk, E. V., Meza-Laguna, V., Puente-Lee, I., Farías, M. H., Bogdanchikova, N., y Basiuk, V. A. (2016). Solvent-free one-step covalent functionalization of graphene oxide and nanodiamond with amines. *RSC Adv*, 6 (114), 113596–113610. <https://doi.org/10.1039/c6ra22658b>.
2. Alzate-Carvajal, N., Acevedo-Guzmán, D. A., Meza-Laguna, V., Farías, M. H., Pérez-Rey, L. A., Abarca-Morales, E., ... Basiuk, E. V. (2018). One-step nondestructive functionalization of graphene oxide paper with amines. *RSC Adv*, 8 (28), 15253–15265. <https://doi.org/10.1039/c8ra00986d>.
3. Ioniță, M., Vlăsceanu, G. M., Watzlawek, A. A., Voicu, S. I., Burns, J. S., y Iovu, H. (2017). Graphene and functionalized graphene: Extraordinary prospects for nanobiocomposite materials. *Composites, Part B: Eng*, 121, 34–57. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.03.031>.
4. Meza-Laguna, V., Basiuk, E. V., Alvarez-Zauco, E., Acosta-Najarro, D., y Basiuk, V. A. (2007). Cross-Linking of C₆₀ Films with 1,8-Diaminooctane and Further Decoration with Silver Nanoparticles. *J. Nanosci. Nanotechnol*, 7 (10), 3563–3571. <https://doi.org/10.1166/jnn.2007.681>.
5. Dimiev, Ayrat M y Eigler, S. (Ed) (2017). Graphene Oxide. Fundamentals and Applications. West Sussex, Chichester, United Kingdom: *John Wiley & Sons, Inc.*
6. Basiuk, E. V., Ramírez-Calera, I. J., Meza-Laguna, V., Abarca-Morales, E., Pérez-Rey, L. A., Re, M., ... Basiuk, V. A. (2015). Solvent-free functionalization of carbon nanotube buckypaper with amines. *Appl. Surf. Sci*, 357, 1355–1368. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.252>.
7. Zanella, R., Basiuk, E. V., Santiago, P., Basiuk, V. A., Mireles, E., Puente-Lee, I., y Saniger, J. M. (2005). Deposition of gold nanoparticles onto thiol-functionalized multiwalled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, 109 (34), 16290–16295. <https://doi.org/10.1021/jp0521454>.
8. Chen, Z. L., Kam, F. Y., Goh, R. G. S., Song, J., Lim, G. K., & Chua, L. L. (2013). Influence of graphite source on chemical oxidative reactivity. *Chemistry of Materials*, 25(15), 2944–2949. <https://doi.org/10.1021/cm304123s>.
9. Acevedo, Diego A. (2017). Síntesis, funcionalización y caracterización de papel de óxido de grafeno (tesis de licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México, CDMX, México.
10. Alzate, Erika N. (2017). Estudio de la funcionalización química de dos nanomateriales de carbono: óxido de grafeno y nanodiamante (tesis de doctorado). Universidad Nacional Autónoma de México, CDMX, México.

11. Abarca, Edgar. (2016). Síntesis, funcionalización y caracterización de papel de nanotubos de carbono (buckypaper) (tesis de licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México, CDMX, México.
12. Lumen. Introduction to Chemistry. (n.d). Nonmetallic Elements. Properties of Carbon. Recuperado de: <https://courses.lumenlearning.com/introchem/chapter/properties-of-carbon/>
13. Karthik, P. S., Himaja, A. L., y Singh, S. P. (2014). Carbon-allotropes: synthesis methods, applications and future perspectives. *Carbon Letters*, 15 (4), 219–237. <https://doi.org/10.5714/cl.2014.15.4.219>.
14. Chang, R. (2007). Chemistry (9° ed.). Boston, MA, United States: Mc.Graw Hill Higher Education.
15. Hirsch A (2010). The era of carbon allotropes. *Nat Mater*, 9 (11), 868 - 871. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2885>.
16. Ströck, M. (2006). Eight Allotropes of Carbon. [Figura]. Recuperado de: <https://commons.wikimedia.org>.
17. O’Connell, M., Hennrich, F., Chan, C., Moore, V., y Rolandi, M. (2010). The element carbon. *Carbon Nanotubes*, n.d. 1–18. <https://doi.org/10.1201/9781420004212.ch1>.
18. Lin, Y.M., Dimitrakopoulos, C., Farmer, D.B., Han, S.J., Wu, Y., Zhu, W., Gaskill, D.K., Tedesco, J.L., Myers-Ward, R.L., Eddy, C.R..Jr., Grill, A. y Avouris, P. (2010). Multicarrier transport in epitaxial multilayer graphene. *Appl. Phys. Lett*, 97, 112107. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3485671>.
19. Choi H, Kim H, Hwang S, Choi W, Jeon M. (2011). Dye-sensitized solar cells using graphene-based carbon nano composite as counter electrode. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 95, 323 <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2010.04.044>.
20. Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., & Hone, J. (2008). Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321, 385–388. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1157996>.
21. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V, ... Firsov, A. A. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306 (5696), 666 – 669. <http://science.sciencemag.org/>.
22. Li, L. L., Ji, J., Fei, R., Wang, C. Z., Lu, Q., Zhang, J. R., ... Zhu, J. J. (2012). A facile microwave avenue to electrochemiluminescent two-color graphene quantum dots. *Adv. Func. Mat*, 22 (14), 2971–2979. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200166>.
23. Gilje, S., Han, S., Wang, M., Wang, K. L. y Kaner, R. B. (2007). A chemical route to graphene for device applications. *Nano Letters*, 7 (11), 3394–3398. <https://doi.org/10.1021/nl0717715.g>.

24. Kovtyukhova, N. I., Ollivier, P. J., Martin, B. R., Mallouk, T. E., Chizhik, S. A., Buzaneva, E. V. y Gorchinskiy, A. D. (1999). Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations. *Chem. Mater*, *11* (3), 771–778. <https://doi.org/10.1021/cm981085u>.
25. Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A. S., ... Tour, J. M. (2018). Correction to Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano*, *12* (2), 2078–2078. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b00128>.
26. Hummers, W. S. y Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Am. Chem. Soc.* *80*, 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>.
27. Peng, L., Xu, Z., Liu, Z., Wei, Y., Sun, H., Li, Z., ... Gao, C. (2015). An iron-based green approach to 1-h production of single-layer graphene oxide. *Nature Comm*, *6*, 1–9. <https://doi.org/10.1038/ncomms6716>.
28. Lerf, A., He, H., Forster, M. y Klinowski, J. (2002). Structure of Graphite Oxide Revisited. *J. Phys. Chem. B*, *102* (23), 4477–4482. <https://doi.org/10.1021/jp9731821>.
29. Szabó, T., Berkesi, Otto Forgó, P., Josepovits, K., Sanakis, Y., Petridis, D., y Dékány. (2006). Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. *Chem. Mater*, *18* (11), 2740–2749. <https://doi.org/10.1021/CM060258+>
30. Dimiev, A. M., Alemany, L. B. y Tour, J. M. (2013). Graphene oxide. Origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model. *ACS Nano*, *7* (1), 576–588. <https://doi.org/10.1021/nn3047378>.
31. Gao, W., Alemany, L. B., Ci, L. y Ajayan, P. M. (2009). New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nature Chem*, *1* (5), 403–408. <https://doi.org/10.1038/nchem.281>.
32. Cai, W., Piner, R. D., Stadermann, F. J. y otros. (2008). Synthesis and solid-state NMR structural characterization of ¹³C-labeled graphite oxide. *Science*, *321* (5897), 1815–1817.
33. Casabianca, L.B.; Shaibat, M.A.; Cai, W.W. y otros. (2010). NMR-based structural modeling of graphite oxide using multidimensional ¹³C solid-state NMR and ab initio chemical shift calculations. *J. Am. Chem. Soc*, *132* (16), 5672–5676.
34. Kim, S., Zhou, S., Hu, Y., Acik, M., Chabal, Y. J., Berger, C., ... Riedo, E. (2012). Room-temperature metastability of multilayer graphene oxide films. <https://doi.org/10.1038/NMAT3316>.
35. Jiao, L., Zhang, L., Wang, X., Diankov, G., y Dai, H. (2009). Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature*, *458* (7240), 877–880. <https://doi.org/10.1038/nature07919>
36. Kosynkin, D. V., Higginbotham, A. L., Sinitskii, A., Lomeda, J. R., Dimiev, A., Price, B. K. y Tour, J. M. (2009). Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, *458* (7240), 872–876. <https://doi.org/10.1038/nature07872>.
37. Dreyer, D. R., Todd, A. D. y Bielawski, C. W. (2014). Harnessing the chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev*, *43* (15), 5288–5301. <https://doi.org/10.1039/c4cs00060a>.

38. Dimiev, A. M. y Tour, J. M. (2014). Mechanism of Graphene Oxide Formation. <https://doi.org/10.1021/nn500606a>.
39. Eigler, S., Enzelberger-Heim, M., Grimm, S., Hofmann, P., Kroener, W., Geworski, A., ... Hirsch, A. (2013). Wet chemical synthesis of graphene. *Adv. Mat.*, 25 (26), 3583–3587. <https://doi.org/10.1002/adma.201300155>.
40. Dikin, D. A., Stankovich, S., Zimney, E. J., Piner, R. D., Dommett, G. H. B., Evmenenko, G., ... Ruoff, R. S. (2007). Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature*, 448, 457–460. <https://doi.org/10.1038/nature06016>.
41. Salvo, P., Calisi, N., Melai, B., Cortigiani, B., Mannini, M., Caneschi, A., ... Di Francesco, F. (2017). Temperature and pH sensors based on graphenic materials. *Biosen. Bioelect.*, 91, 870–877. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.01.062>.
42. Pandey, R. P., Shukla, G., Manohar, M. y Shahi, V. K. (2016). Graphene oxide based nanohybrid proton exchange membranes for fuel cell applications: An overview. *Adv. Col. Int. Sci.*, 240, 15–30. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2016.12.003>.
43. Tan, P., Sun, J., Hu, Y., Fang, Z., Bi, Q., Chen, Y. y Cheng, J. (2015). Adsorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} from aqueous single metal solutions on graphene oxide membranes. *J. Hazard. Mater.*, 297, 251–260. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.068>.
44. Lu, G., Park, S., Yu, K., Ruoff, R. S., Ocola, L. E., Rosenmann, D. y Chen, J. (2011). Toward Practical Gas Sensing with Highly Reduced Graphene Oxide: A New Signal Processing Method To Circumvent Run-to-Run and Device-to-Device Variations. *ACS Nano*, 5, 1154 – 1164. <https://doi.org/10.1021/nn102803q>.
45. Liu, Y., Yu, D., Zeng, C., Miao, Z. y Dai, L. (2010). Biocompatible graphene oxide-based glucose biosensors. *Langmuir*, 26 (9), 6158–6160. <https://doi.org/10.1021/la100886x.yang>.
46. Yang, S.T., Chang, Y., Wang, H., Liu, G., Chen, S., Wang, Y., ... Cao, A. (2010). Folding/aggregation of graphene oxide and its application in Cu^{2+} removal. *J. Colloid Interface. Sci.*, 351, (1), 122 – 127. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.07.042>.
47. Liu, L., Liu, S., Zhang, Q., Li, C., Bao, C., Liu, X. y Xiao, P. (2013). Adsorption of Au(III), Pd(II), and Pt(IV) from Aqueous Solution onto Graphene Oxide. *J. Chem. & Eng. Data*, 58 (2), 209–216. <https://doi.org/10.1021/jc300551c>.
48. Shi, Q., Cha, Y., Song, Y., Lee, J. I., Zhu, C., Li, X., ... Lin, Y. (2016). 3D graphene-based hybrid materials: Synthesis and applications in energy storage and conversion. *Nanoscale*, 8 (34), 15414–15447. <https://doi.org/10.1039/c6nr04770j>.
49. Leela, A., Reddy, M., Srivastava, A., Gowda, S. R., Gullapalli, H., Dubey, M. y Ajayan, P. M. (2010). Synthesis Of Nitrogen-Doped Graphene Films For Lithium Battery Application. *ACS Nano*, 4 (11), 6337-6342. <https://doi.org/10.1021/nn101926g>.
50. Layek, R.K., Samanta, S., Chatterjee, D.P. y Nandi, A.K. (2010). Physical and mechanical properties of poly(methyl methacrylate)-functionalized graphene/poly(vinylidene fluoride) nanocomposites: piezoelectric β polymorph formation. *Polymer*, 51 (24), 5846–5856.

51. Haji, A.M., Sanaullah, K., Fong, L.S., Ragai, H., Rigit, A., Hamza, A. y Khan, A. (2017). Modeling and optimization of photocatalytic treatment of pre-treated palm oil mill effluent (POME) in a UV/TiO₂ system using response surface methodology (RSM). *Cog. Eng, 4* (1), 6050–6055. <https://doi.org/10.1080/23311916.2017.1382980>.
52. Yang, H., Shan, C., Li, F., Han, D., Zhang, Q. y Niu, L. (2009). Covalent functionalization of polydisperse chemically-converted graphene sheets with amine-terminated ionic liquid. *Chem. Commun (Camb)*, (26), 3880 – 3882. <https://doi.org/10.1039/b905085j>.
53. Dimiev, A., Kosynkin, D.V., Alemany, L.B. y otros. (2012). Pristine graphite oxide. *J. Am. Chem. Soc, 134* (5), 2815–2822. <https://doi.org/10.1021/ja211531y>.
54. Liu, Z., Robinson, J. T., Sun, X. y Dai, H. (2008). PEGylated Nanographene Oxide for Delivery of Water-Insoluble Cancer Drugs. *J. Am. Chem. Soc, 130* (33), 10876–10877. <https://doi.org/10.1021/ja803688x>.
55. Zhang, X., Huang, Y., Wang, Y., Ma, Y., Liu, Z. y Chen, Y. (2008). Synthesis and characterization of a graphene – C₆₀ hybrid material. *Carbon, 47* (1), 334–337. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.10.018>.
56. Yu, D., Yang, Y., Durstock, M., Baek, J.B. y Dai, L. (2010). Soluble P3HT-Grafted Graphene for Efficient Bilayer Heterojunction Photovoltaic Devices. *ACS Nano, 4* (10), 5633-5640. <https://doi.org/10.1021/nn101671t>.
57. Xu, B. Y., Liu, Z., Zhang, X., Wang, Y., Tian, J., Huang, Y., ... Chen, Y. (2009). A Graphene Hybrid Material Covalently Functionalized with Porphyrin: Synthesis and Optical Limiting Property. *Adv. Mat, 21* (12), 1275–1279. <https://doi.org/10.1002/adma.200801617>.
58. Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W. y Ruoff, R. S. (2009). The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev, 39* (1), 228- 240. <https://doi.org/10.1039/b917103g>.
59. Loh, K. P., Bao, Q., Ang, P. K. y Yang, J. (2010). The chemistry of graphene. *J. Mat. Chem., 20* (12), 2277. <https://doi.org/10.1039/b920539j>.
60. Rao CNR, Sood AK (eds) (2013) Graphene: synthesis, properties, and phenomena. Wiley-VCH, Weinheim.
61. Park, S., Lee, K. S., Bozoklu, G., Cai, W., Nguyen, S. T. y Ruoff, R. S. (2008). Graphene Oxide Papers Modified by Divalent Ions-Enhancing Mechanical Properties via Chemical Cross-Linking. *ACS Nano, 2* (3), 572-578. <https://doi.org/10.1021/nn700349a>.
62. Wang, G., Shen, X., Wang, B., Yao, J. y Park, J. (2009). Synthesis and characterisation of hydrophilic and organophilic graphene nanosheets. *Carbon, 47* (5), 1359 – 1364. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.01.027>.
63. Yuan, B., Bao, C., Song, L., Hong, N., Liew, K. M. y Hu, Y. (2014). Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties. *Chem. Eng. J, 237*, 411 – 420. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.030>.

64. Zhu, S.E., Li, F. y Wang, G.W. (2013). Mechanochemistry of fullerenes and related materials. *Chem. Soc. Rev*, 42, 7535. <https://doi.org/10.1039/c3cs35494f>.
65. Posudievsky, O. Y., Khazieieva, O. A., Koshechko, V. G. y Pokhodenko, V. D. (2012). Preparation of graphene oxide by solvent-free mechanochemical oxidation of graphite. *J. Mater. Chem*, 22, 12465-12467. <https://doi.org/10.1039/c2jm16073k>.
66. Lin, Y., Baggett, D. W., Kim, J.W., Siochi, E. J. y Connell, J. W. (2011). Instantaneous Formation of Metal and Metal Oxide Nanoparticles on Carbon Nanotubes and Graphene via Solvent-Free Microwave Heating. *ACS Appl. Mater. Interf*, 3, 1652–1664. <https://doi.org/10.1021/am200209e>.
67. Basiuk, E. V., y Basiuk, V. A. (2015). Solvent-free functionalization of carbon nanomaterials. In: Basiuk V., Basiuk E. (eds). *Green Processes for Nanotechnology*. Springer, Cham.
68. Basiuk, E. V., Basiuk, V. A., Meza-Laguna, V., Contreras-Torres, F. F., Martínez, M., Rojas-Aguilar, A., ... Brescia, R. (2012). Solvent-free covalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes and nanodiamond with diamines: Looking for cross-linking effects. *Appl. Surf. Sci*, 259, 465–476. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.068>.
69. Blackman, J.A., y Binns, C. (2009). Introduction. En J.A. Blackman. (1° Ed). *Metallic Nanoparticles*. (1 – 13). Oxford, UK: Elsevier.
70. Harish, K. K., Nagasamy, V., Himangshu, B y Anuttam, K. (2018). Metallic Nanoparticle: A Review. *Biomed J Sci & Tech Res*, 4, (2), 3765 – 3775. <https://doi.org/10.26717/BJSTR.2018.04.001011>.
71. Ringnes, V. (2009). Origin of the names of chemical elements. *J. Chem. Ed*, 66 (9), 731. <https://doi.org/10.1021/ed066p731>.
72. "Silver." Chemicool Periodic Table. Chemicool.com. 09 Oct. 2012.. Web. 5/19/2019 <<https://www.chemicool.com/elements/silver.html>>.
73. Mei (2018). Two Highly Stable Silver Nanoparticles. *Molekul*, 13 (1), 30 – 37.
74. de Moraes, A. C. M., Lima, B. A., de Faria, A. F., Brocchi, M. y Alves, O. L. (2015). Graphene oxide-silver nanocomposite as a promising biocidal agent against methicillin-resistant *Staphylococcus aureus*. *Int. J. Nanomed*, 10, 6847–6861. <https://doi.org/10.2147/IJN.S90660>.
75. Jiang, X. C., Chen, C. Y., Chen, W. M. y Yu, A. B. (2010). Role of citric acid in the formation of silver nanoplates through a synergistic reduction approach. *Langmuir*, 26 (6), 4400–4408. <https://doi.org/10.1021/la903470f>.
76. Krutyakov, Y. A., Kudrinskiy, A. A., Olenin, A. Y. y Lisichkin, G. V. (2008). Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects. *Rus. Chem. Rev*, 77 (3), 233–257. <https://doi.org/10.1070/rc2008v077n03abeh003751>.

77. Georgakilas, V., Gournis, D., Tzitzios, V., Pasquato, L., Guldi, D. M. y Prato, M. (2007). Decorating carbon nanotubes with metal or semiconductor nanoparticles. *J. Mater. Chem*, *17*, 2679-2694. <https://doi.org/10.1039/b700857k>.
78. Dong, L., Reddy, R., Gari, S., Li, Z., Craig, M. M., y Hou, S. (2009). Graphene-supported platinum and platinum-ruthenium nanoparticles with high electrocatalytic activity for methanol and ethanol oxidation. *Carbon*, *48*, 781–787. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.10.027>.
79. Belmares-Perales, S. y otros. (2013). Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro, plata y hierro por el método de fisicoquímica verde. 3° Foro de Divulgación Científica y Tecnológica, 1 – 5.
80. Tan, C., Huang, X. y Zhang, H. (2013). Synthesis and applications of graphene-based noble metal nanostructures. *Mat. Today*, *16* (2), 29–36. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.01.021>.
81. Du, Y., Xue, Q., Zhang, Z. y Xia, F. (2014). Great enhancement in H₂ response using graphene-based Schottky junction. *Mat. Letters*, *135*, 151–153. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.07.141>.
82. Hong, J., Lee, S., Seo, J., Pyo, S., Kim, J. y Lee, T. (2015). A Highly Sensitive Hydrogen Sensor with Gas Selectivity Using a PMMA Membrane-Coated Pd Nanoparticle/Single-Layer Graphene Hybrid. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, *7* (6), 3554 – 3561. <https://doi.org/10.1021/am5073645>.
83. Russo, P. A., Donato, N., Leonardi, S. G., Baek, S., Conte, D. E., Neri, G. y Pinna, N. (2012). Room-temperature hydrogen sensing with heteronanostructures based on reduced graphene oxide and tin oxide. *Ang. Chem – Int. Ed*, *51* (44), 11053–11057. <https://doi.org/10.1002/anie.201204373>.
84. Dutta, D., Hazra, S. K., Das, J., Sarkar, C. K. y Basu, S. (2015). Studies on p-TiO₂/n-graphene heterojunction for hydrogen detection. *Sens. & Act B: Chem*, *212*, 84–92. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.02.009>.
85. Anand, K., Singh, O., Singh, M. P., Kaur, J. y Singh, R. C. (2014). Hydrogen sensor based on graphene/ZnO nanocomposite. *Sens. & Act B: Chem*, *195* (2), 409–415. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.01.029>.
86. Esfandiar, A., Ghasemi, S., Irajizad, A., Akhavan, O. y Gholami, M. R. (2012). The decoration of TiO₂/reduced graphene oxide by Pd and Pt nanoparticles for hydrogen gas sensing. *Int. J. Hydrogen Energy*, *37* (20), 15423–15432. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.08.011>.
87. Esfandiar, A., Irajizad, A., Akhavan, O., Ghasemi, S. y Gholami, M. R. (2014). Pd-WO₃/reduced graphene oxide hierarchical nanostructures as efficient hydrogen gas sensors. *Int. J. Hydrogen Energy*, *39* (15), 8169–8179. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.117>.

88. Sandu, I., Moreau, P., Guyomard, D., Brousse, T. y Roué, L. (2007). Synthesis of nanosized Si particles via a mechanochemical solid-liquid reaction and application in Li-ion batteries. *Solid State Ionics*, 178, 21-22. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2007.07.007>.
89. Maranchi, J. P., Hepp, A. F., Evans, A. G., Nuhfer, N. T. y Kumta, P. N. (2007). Interfacial Properties of the a-Si/Cu:Active-Inactive Thin-Film Anode System for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 153 (6), A1246. <https://doi.org/10.1149/1.2184753>.
90. Zhang, T., Zhang, H. P., Yang, L. C., Wang, B., Wu, Y. P. y Takamura, T. (2008). The structural evolution and lithiation behavior of vacuum-deposited Si film with high reversible capacity. *Electrochim. Acta*, 53, 5660–5664. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.03.017>.
91. Chan, C. K., Peng, H., Liu, G., Mcilwrath, K., Zhang, X. F., Huggins, R. A. y Cui, Y. I. (2008). High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nature Nanotechnology*, 3, 31–35. <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.411>.
92. Ahn, H. J., Kim, Y. S., Kim, W. B., Sung, Y. E. y Seong, T. Y. (2006). Formation and characterization of Cu-Si nanocomposite electrodes for rechargeable Li batteries. *J. Power Sources*, 163, 211–214. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.12.077>.
93. Liu, W. R., Wu, N. L., Shieh, D. T., Wu, H. C., Yang, M. H., Korepp, C., ... Winter, M. (2007). Synthesis and Characterization of Nanoporous NiSi-Si Composite Anode for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2), A97. <https://doi.org/10.1149/1.2402106>.
94. Kim, H., Han, B., Choo, J. y Cho, J. (2008). Three-dimensional porous silicon particles for use in high-performance lithium secondary batteries. *Ange. Chemie – Int. Ed.*, 47 (52), 10151–10154. <https://doi.org/10.1002/anie.200804355>.
95. Magasinski, A., Dixon, P., Hertzberg, B., Kvit, A., Ayala, J. y Yushin, G. (2010). High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach. *Nature Materials*, 9, 353–358. <https://doi.org/10.1038/NMAT2725>.
96. Beattie, S. D., Larcher, D., Morcrette, M., Simon, B. y Tarascon, J. M. (2007). Si Electrodes for Li-Ion Batteries—A New Way to Look at an Old Problem. *J. Electrochem. Soc.*, 155 (2), A158. <https://doi.org/10.1149/1.2817828>.
97. Xu, W. y Flake, J. C. (2009). Composite Silicon Nanowire Anodes for Secondary Lithium-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 157 (1), A41. <https://doi.org/10.1149/1.3251341>.
98. Lee, J. K., Smith, K. B., Hayner, C. M. y Kung, H. H. (2010). Silicon nanoparticles-graphene paper composites for Li ion battery anodes. *Chem. Commun.*, 46, 2025 – 2027. <https://doi.org/10.1039/b919738a>.
99. Yang, S., Feng, X., Ivanovici, S. y Müllen, K. (2010). Fabrication of graphene-encapsulated oxide nanoparticles: Towards high-performance anode materials for lithium storage. *Ang. Chemie – Int. Ed.*, 49 (45), 8408–8411. <https://doi.org/10.1002/anie.201003485>.

100. Zhang, F., Zhu, D., Chen, X., Xu, X., Yang, Z., Zou, C., ... Huang, S. (2014). A nickel hydroxide-coated 3D porous graphene hollow sphere framework as a high performance electrode material for supercapacitors. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (9), 4186–4192. <https://doi.org/10.1039/c3cp54334j>.
101. Liang, Y., Li, Y., Wang, H. y Dai, H. (2013). Strongly coupled inorganic/nanocarbon hybrid materials for advanced electrocatalysis. *J. Ame. Chem. Soc.*, 135 (6), 2013–2036. <https://doi.org/10.1021/ja3089923>.
102. Scheuermann, G. M., Rumi, L., Steurer, P., Bannwarth, W. y Mülhaupt, R. (2009). Palladium nanoparticles on graphite oxide and its functionalized graphene derivatives as highly active catalysts for the Suzuki-Miyaura coupling reaction. *J. Ame. Chem. Soc.*, 131 (23), 8262–8270. <https://doi.org/10.1021/ja901105a>.
103. Gao, H., Xiao, F., Ching, C. B. y Duan, H. (2011). One-step electrochemical synthesis of PtNi nanoparticle-graphene nanocomposites for nonenzymatic amperometric glucose detection. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3 (8), 3049–3057. <https://doi.org/10.1021/am200563f>.
104. Anastas, P., y Eghbali, N. (2010). Green chemistry: Principles and practice. *Chem. Soc. Rev.*, 39 (1), 301–312. <https://doi.org/10.1039/b918763b>.
105. Barth, A. (2007). Infrared spectroscopy of proteins. *Biochim. Biophys. Acta - Bioenergetics*, 1767 (9), 1073–1101. <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2007.06.004>.
106. Falardos, M., y Goberna, C. (2011). Técnicas de Análisis y Caracterición de Materiales (2° ed). Madrid, España: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
107. Kong, J., y Yu, S. (2007). Fourier transform infrared spectroscopic analysis of protein secondary structures. *Act. Biochim. Biophys. Sinica*, 39 (8), 549–559. <https://doi.org/10.1111/j.1745-7270.2007.00320.x>.
108. Bandekar, J. (1992). Amide modes and protein conformation. *Biochim. Biophys. Acta*, 1120 (2), 123–143. [https://doi.org/10.1016/0167-4838\(92\)90261-b](https://doi.org/10.1016/0167-4838(92)90261-b).
109. Pavlina2.0. (2009). Molecular energy levels and Raman effect. [Figura]. Recuperado de: <https://commons.wikimedia.org>.
110. Yan, Z., y Barron, A. R. (n.d.). OpenStax-CNX module: m34667 Characterization of Graphene by Raman Spectroscopy. <http://cnx.org/content/m34667/1.2/>
111. Naresh, B. (2017). Thermal Analysis. TGA & DTA. [Presentación de PowerPoint]. Recuperado de: <https://es.slideshare.net/nareshbabu7792/thermal-analysis-tga-dta>.
112. TA Instruments. (2015). Thermogravimetric Analysis (TGA). Theory & Applications Training, (septiembre), (1,2). Lukens Drive, New Castle, DE.
113. Ángel, M. (2004/2005). Ampliación de Química Inorgánica. Parte II: Técnicas estructurales, 5° curso [Material de clase]. Tema 14. Microscopía electrónica.

114. (2011). EcuRed. Microscopio electrónico de barrido. Recuperado de: https://www.ecured.cu/index.php?title=Microscopio_electr%C3%B3nico_de_barrido&oldid=885097.
115. Huanosta – Tera. A. (1999). El abc de la formación de imágenes en un microscopio electrónico. *Rev. Mex.Fís.* 46 (1), 91 – 102.
116. Pérez R, Luis 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 licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México, CDMX, México.
117. Faria, A.F., Perreault, F. y Elimelech, M. (2018). Elucidating the Role of Oxidative Debris in the Antimicrobial Properties of Graphene Oxide. *ACS Appl. Nano. Mater*, 1 (3). 131164 – 1174. <https://doi.org/10.1021/acsnm.7b00332>.
118. Bonanni, A., Ambrosi, A., Chua, C. K. y Pumera, M. (2014). Oxidation Debris in Graphene Oxide Is Responsible for Its Inherent Electroactivity. *ACS Nano*, 8 (5), 4197-4204. <https://doi.org/10.1021/nn404255q>.
119. Faria, A. F., Martinez, D. S. T., Moraes, A. C. M., Maia da Costa, M. E. H., Barros, E.B., Souza, A. G., Paula, A. J. y Alves, O. L. (2012). Unveiling the Role of Oxidation Debris on the Surface Chemistry of Graphene through the Anchoring of Ag Nanoparticles. *Chem. Mat*, 24, 4080-4087.
120. Park, S., Lee, K.S., Bozoklu, G., Cai, W., Nyuyen, S.T. y Rodney, S.R. (2008). Graphene oxide papers modified by divalent ions-enhancing mechanical properties via chemical crosslinking. *ACS Nano*, 2008, 2, 572 - 578.
121. E.V. Basiuk, y otros. (2012). Solvent-free covalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes and nanodiamond with diamines: Looking for cross-linking effects. *Appl. Surf. Sci.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.068>.
122. Țucureanu, V., Matei, A. y Avram, A. M. (2016). FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 46, 502–520. <https://doi.org/10.1080/10408347.2016.1157013>.
123. Chemistry. LibreTexts. (2019). Infrared Spectroscopy Absorption Table. Recuperado de: https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Spectroscopic_Parameters/Infrared_Spectroscopy_Absorption_Table.
124. Química de Alimentos. (2010). Manual de Experimentos de Química Orgánica II (1407). [Material de clase]. Práctica 1. Identificación Espectroscópica de Compuestos Orgánicos. Taller de Espectroscopia de Infrarrojo.
125. Giannouri, M., Bidikoudi, M., Pastrana-Martínez, L. M., Silva, A. M. T., y Falaras, P. (2016). Reduced graphene oxide catalysts for efficient regeneration of cobalt-based redox electrolytes in dye-sensitized solar cells. *Electrochim. Acta*, 219, 258–266. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.013>.

126. Wang, C., y Barber, A. H. (2012). Combined AFM-SEM testing for mechanical property determination of graphene oxide paper. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc*, 1407, 149–154. <https://doi.org/10.1557/opl.2012.361>.
127. Compton, O. C., Dikin, D. A., Putz, K. W., Brinson, L. C., y Nguyen, S. T. (2010). Electrically conductive “alkylated” graphene paper via chemical reduction of amine-functionalized graphene oxide paper. *Adv. Mat*, 22 (8), 892–896. <https://doi.org/10.1002/adma.200902069>.
128. Ariga, K., y Nalwa, H. S. (2009). Bottom-up nanofabrication. *Ame. Sci. Pub*.
129. Paredes, J. I., Villar, S., Solís, F. P., Martínez, A.A. y Tascón, J. M. D. (2009). Atomic force and scanning tunneling microscopy imaging of graphene nanosheets derived from graphite oxide. *Langmuir*, 25 (10), 5957–5968. <https://doi.org/10.1021/la804216z>.
130. Jing, X., Huang, J., Wu, L., Sun, D., y Li, Q. (2014). Biosynthesis of flat silver nanoflowers: From Flos Magnoliae Officinalis extract to simulation solution. *J. Nanopart. Res*, 16 (3). <https://doi.org/10.1007/s11051-014-2327-0>.
131. Muhammed, A.C., Faseela, K. P., Singh, S. y Baik, S. (2016). Hierarchically-structured silver nanoflowers for highly conductive metallic inks with dramatically reduced filler concentration. *Sci. Rep*, 6, 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep34894>.
132. Park, K. S., Batule, B. S., Chung, M., Kang, K. S., Park, T. J., Kim, M. Il, y Park, H. G. (2017). A simple and eco-friendly one-pot synthesis of nuclease-resistant DNA-inorganic hybrid nanoflowers. *J. Mat. Chem B*, 5 (12), 2231–2234.
133. Bond dissociation energies Yu-ran Luo taBLe 1. Bond dissociation energies in diatomic molecules. (n.d.). <http://staff.ustc.edu.cn/~luo971/2010-91-CRC-BDEs-Tables.pdf>.

ANEXOS

Tarjeta cristalográfica para CO en la muestra

1

| Pattern : 01-074-1229 | | Radiation = 1.540600 | | Quality : Calculated | | |
|---|--|---|----------|----------------------|----------|----------|
| CO | | <i>d</i> (Å) | <i>i</i> | <i>h</i> | <i>k</i> | <i>l</i> |
| Carbon Oxide | | 3.98101 | 81 | 1 | 1 | 0 |
| | | 3.25048 | 999 | 1 | 1 | 1 |
| | | 2.81500 | 388 | 2 | 0 | 0 |
| | | 2.51781 | 95 | 2 | 1 | 0 |
| | | 2.29844 | 84 | 2 | 1 | 1 |
| | | 1.99251 | 99 | 2 | 2 | 0 |
| | | 1.87687 | 21 | 2 | 2 | 1 |
| | | 1.78038 | 15 | 3 | 1 | 0 |
| | | 1.69751 | 51 | 3 | 1 | 1 |
| | | 1.62524 | 18 | 2 | 2 | 2 |
| | | 1.58148 | 33 | 0 | 2 | 3 |
| | | 1.50488 | 50 | 3 | 2 | 1 |
| | | 1.40750 | 1 | 4 | 0 | 0 |
| | | 1.38548 | 24 | 3 | 2 | 2 |
| | | 1.32700 | 8 | 4 | 1 | 1 |
| | | 1.29181 | 8 | 3 | 3 | 1 |
| | | 1.25891 | 1 | 4 | 2 | 0 |
| | | 1.22857 | 5 | 1 | 2 | 4 |
| | | 1.20332 | 3 | 3 | 2 | 3 |
| | | 1.14822 | 3 | 4 | 2 | 4 |
| | | 1.12800 | 12 | 4 | 2 | 4 |
| | | 1.10413 | 21 | 1 | 3 | 4 |
| Lattice : Cubic S.G. : P213 (198) a = 5.83000 Z = 4 | | Mol. weight = 28.01 Volume [C ₀] = 178.45 D _x = 1.043 M _{cor} = 2.95 | | | | |
| ICSD collection code: 026962 Temperature of data collection: REM TEM -253 C. Test from ICSD: No R value given. Test from ICSD: At least one TF missing. Remarks from ICSD/ICSD: Stable below 82 K from Phase Transitions, 38 127-220 (1992), above 82 K P63/mmc. Additional pattern: See PDF 00-048-1030. Cancel: Data collection flag: Non ambient temperature. | | | | | | |
| Vegard, L., Z. Phys., volume 61, page 185 (1930) Calculated from ICSD using POWD-12++ | | | | | | |
| Radiation : CuKα1 Lambda : 1.54060 SS/FOM : F22+1000(0.0000,22) | | Filter : Not specified d-sp : Calculated spacings | | | | |

