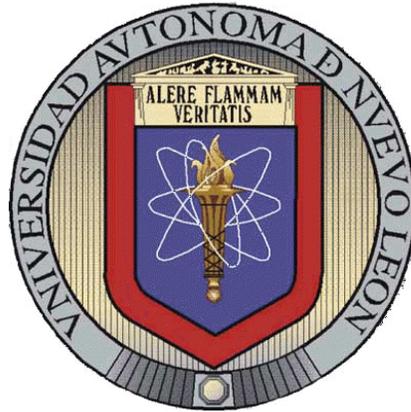


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE GRAFENO  
MODIFICADO CON NANOPARTÍCULAS METÁLICAS Y  
BIMETÁLICAS.**

MONTERREY, NUEVO LEÓN

POR

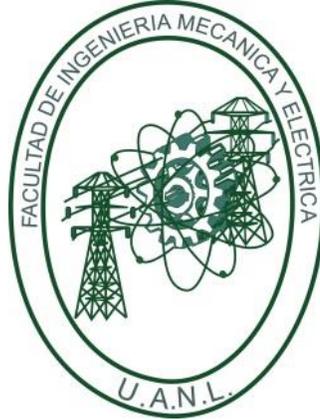
ING. VICTORIA CAMPOS TAPIA

TESIS

COMO REQUISITO ESPECIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO  
EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN  
MATERIALES

OCTUBRE, 2013

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE GRAFENO  
MODIFICADO CON NANOPARTÍCULAS METÁLICAS Y  
BIMETÁLICAS.**

MONTERREY, NUEVO LEÓN

POR

ING. VICTORIA CAMPOS TAPIA

TESIS

COMO REQUISITO ESPECIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO  
EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN  
MATERIALES

OCTUBRE, 2013

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “**Preparación y caracterización de grafeno modificado con nanopartículas metálicas y bimetálicas**” realizada por la alumna **Victoria Campos Tapia** con número de matrícula **1433497** sea aceptada para su defensa como opción al grado de **Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales**.

El comité de tesis:

---

Dra. Selene Sepúlveda Guzmán

**Asesora**

---

Dr. Alejandro Torres Castro

**Revisor**

---

Dr. Daniel Sánchez Martínez

**Revisor**

Vo.Bo.

---

Dr. Moisés Hinojosa Rivera

**Subdirector de estudios de posgrado**

# AGRADECIMIENTOS

- Al CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología) por el apoyo en cuanto a financiamiento del trabajo y a la beca con número 319418 otorgada.
- A la FIME-UANL (Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica – Universidad Autónoma de Nuevo León).
- Al CIIDIT (Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología) por brindar sus instalaciones para que este trabajo se llevara a cabo. En particular al laboratorio de Caracterización de Materiales Avanzados y al laboratorio de Microscopia Electrónica.
- A la Dra. Selene Sepúlveda Guzmán, quien dirigió todo el trabajo de la Tesis.
- A los revisores de la Tesis, al Dr. Alejandro Torres Castro de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica–Universidad Autónoma de Nuevo León (FIME-UANL) y al Dr. Daniel Sánchez de la Facultad de Ingeniería Civil- Universidad Autónoma de Nuevo León
- A todos mis compañeros de laboratorio que he tenido durante estos años, en especial a Jesús Infante, Andrés Castro, Adriana Huízar y Cynthia Guerrero.

## **ACTO QUE DEDICO A:**

Principalmente a **Dios**, por todas las oportunidades que me ha brindado en esta vida. Por dejarme conocer a maravillosas personas que siempre estan conmigo en los mejores y en los malos momentos de mi vida. Gracias Dios, por darme la mejor familia y el mejor compañero, pues son ellos, que siempre estan apoyandome en cualquier decisión que yo tome, y especialmente porque me brindandan un amor incondicional. ¡Gracias por todo!

Mis padres **Fernando Campos Hernandez** y **Victoria Tapia Rios**, por mostrerme que la vida esta hecha de valores, que lo mas importante es lo que llevas dentro como persona, y que la mejor herencia que me pudieron dar es la educacion que me inculcaron desde niña. ¡Gracias por todo!

Mis hermanos **Fernando Campos Tapia** y **Victor Hugo Campos Tapia**, que siempre han sido mi ejemplo a seguir y mi motivación.

**Julio Alejandro Carrales Beltran**, mi compañero, el que me toma de la mano. Asi juntos vamos caminando, pasando obtaculos para llegar a nuestras metas y ambos ser testigos de nuestros triunfos.

**Universidad Autónoma de Nuevo León**, la institucion que me ha formado como profesionista. Y me ha dado todos los conocimientos y valores que necesito, para salir al mundo y valerme por mi misma, y poner en alto nuestra FIME-UANL y nuestro México.

# ÍNDICE

|  | Página |
|--|--------|
| Resumen. ....                                    | VI     |
| <br><b>CAPÍTULO I. Introducción General</b>      |        |
| 1.1 Generalidades del Carbono (C).....           | 1      |
| 1.1.1 Configuración electrónica del carbono..... | 1      |
| 1.1.2 Orbitales híbridos del carbono.....        | 2      |
| 1.1.2.1 Hibridación $sp^3$ del carbono.....      | 3      |
| 1.1.2.2 Hibridación $sp^2$ del carbono.....      | 3      |
| 1.1.2.3 Hibridación $sp^1$ del carbono.....      | 4      |
| 1.1.3 Formas alotrópicas del carbono.....        | 4      |
| 1.2 Fullerenos.....                              | 5      |
| 1.3 Nanotubos de carbono.....                    | 7      |
| 1.4 Grafeno.....                                 | 8      |
| 1.4.1 Propiedades del grafeno.....               | 10     |
| 1.4.2 Métodos de obtención del Grafeno.....      | 11     |
| 1.4.3 Grafeno obtenido a partir del GO.....      | 13     |
| 1.4.4 Aplicaciones del grafeno.....              | 17     |
| 1.4.5 Compósitos de grafeno.....                 | 18     |

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| 1.5 Hipótesis.....              | 21 |
| 1.6 Objetivo General.....       | 21 |
| 1.7 Objetivos Particulares..... | 21 |

## **CAPÍTULO II. Metodología Experimental**

|  |    |
|--|----|
| 2.1 Materiales.....  | 22 |
| 2.2 Obtención de óxido de grafeno (GO).....                              | 22 |
| 2.3 Obtención de grafeno.....  | 24 |
| 2.4 Obtención de grafeno modificado con nanopartículas metálicas.....    | 24 |
| 2.5 Caracterización.....   | 26 |
| 2.5.1 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis).....                  | 26 |
| 2.5.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)..... | 27 |
| 2.5.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....                      | 27 |
| 2.5.4 Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....                  | 28 |
| 2.5.5 Difracción de Rayos X (DRX).....                                   | 28 |
| 2.5.6 Voltametría Cíclica (CV).....                                      | 29 |

## **CAPÍTULO III. Resultados y Discusión**

|  |    |
|--|----|
| 3.1 Obtención de óxido de grafeno (GO).....                          | 31 |
| 3.2 Obtención de óxido de grafeno reducido (rGO).....                | 33 |
| 3.3 Obtención de rGO con nanopartículas metálicas y bimetálicas..... | 37 |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>CAPÍTULO IV. Conclusiones y recomendaciones.....</b> | <b>48</b> |
| Lista de símbolos.....                                  | 49        |
| Bibliografías.....                                      | 50        |
| Índice de figuras.....                                  | 59        |
| Índice de tablas.....                                   | 61        |
| Apéndice.....   | 62        |
| Voltametría Cíclica.....                                | 62        |

# RESUMEN

Desde el aislamiento de una hoja de grafeno (2004), por el grupo de Manchester de Andre Geim y Konstantin Novoselov, ha mostrado tener espectaculares propiedades, como un conductor eléctrico extremadamente bueno. También se ha encontrado que el grafeno es mucho mejor conductor del calor que los nanotubos de carbono; debido a que los electrones interactúan con el panel de grafeno y se pueden mover por las celdas hexagonales. Todo esto ha hecho promover creciente interés en la comunidad científica y en la necesidad de desarrollar diferentes técnicas que permitan producir materiales a base de grafeno de manera sencilla y con alta calidad.

En este trabajo de Tesis se presenta la preparación y estudio del grafeno modificado. Se estudió el comportamiento y propiedades de este material en presencia de nanopartículas metálicas y bimetálicas. La síntesis del óxido de grafeno (GO) se llevó a cabo a partir del método modificado de Hummers. Se llevó a cabo la reducción térmica y se prepararon materiales compuestos de manera simultánea a través de la reducción térmica in situ de Pt, Ag y Pt/Ag. En la reacción se utilizó el GO como precursor del grafeno, el ácido cloroplatínico hexahidratado como precursor del Pt, el nitrato de plata como precursor de la Ag; y los últimos dos como precursores de la bimetálica PtAg. Finalmente el material resultante consiste de nanopartículas metálicas y bimetálicas

depositadas sobre el grafeno. Los materiales fueron caracterizados por técnicas de espectroscopía como Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), para estudiar los cambios estructurales de las muestras. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis), para monitorear el proceso de reducción de los materiales y observar la formación de nanopartículas metálicas. Se llevó a cabo análisis por difracción de Rayos X (DRX), con esta técnica se estudió el tipo de estructura cristalina de las nanopartículas metálicas, presentes en las hojas del rGO. Además se estudió la morfología y estructura de los materiales mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia electrónica de transmisión (TEM). Se determinó el tipo de estructura y el tamaño promedio de las nanopartículas. Se llevó a cabo también la caracterización electroquímica mediante la técnica de Voltametría cíclica.

Con las técnicas de caracterización, se corroboró la obtención del Grafeno tomando como precursor el GO. En los materiales resultantes se observó el autodepósito de las nanopartículas metálicas y bimetálicas mediante la reducción térmica.

# CAPÍTULO I

## Introducción General

### 1.1 Generalidades del Carbono (C)

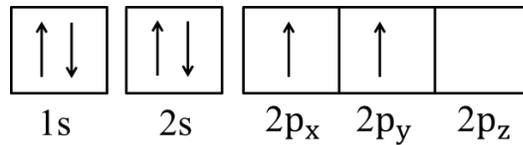
El carbono es el elemento más abundante en la tierra. El átomo de carbono está ubicado dentro del grupo IV A de la tabla periódica, debido a que posee cuatro electrones en su capa de valencia y tiene número atómico 6, lo que indica que tiene seis protones en el núcleo y seis electrones en las órbitas. El carbono se encuentra dentro de los elementos conocidos como no metales, y posee la capacidad de enlazarse con otros átomos de carbono para formar cadenas.

Una de las características importantes que presenta el carbono es la alotropía, la existencia de diversas estructuras cristalinas de un elemento químico. Ahora bien, el carbono es un elemento que puede tener una amplia variedad de formas alotrópicas, esto se debe a que los átomos de carbono pueden adoptar tres tipos de hibridaciones de orbitales.

Para entender esto mejor, es necesario considerar la configuración electrónica de dicho elemento y la manera en la cual este se enlaza a otros átomos de carbono.

#### 1.1.1 Configuración electrónica del carbono

La configuración electrónica del estado basal, aquella configuración de energía más baja, del carbono con número atómico del 6, es la siguiente:  ${}_6\text{C} = 1s^2 2s^2 2p^2$  (Figura 1).



**Figura 1.** Configuración electrónica del estado basal del carbono utilizando la notación de cajas.

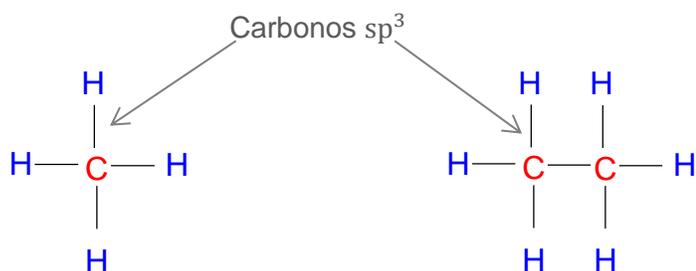
De acuerdo a la configuración electrónica (Figura 1) se espera que el carbono forme enlaces, sólo con los dos electrones desapareados que se ubican en el orbital 2p y en consecuencia estableciera dos y sólo dos enlaces, pero resulta que de acuerdo a los resultados experimentales tiene capacidad para formar hasta cuatro enlaces. Esto se debe principalmente al fenómeno de hibridación, mediante el cual llegan a unirse los orbitales s y p, de forma que adquieren una estructura peculiar que les permite disminuir al máximo la repulsión de los pares electrónicos [1]. Así pues, los átomos de carbono pueden adoptar tres tipos de hibridaciones de orbitales, que se denominan:  $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$ .

### 1.1.2 Orbitales híbridos del carbono

Primeramente, el proceso de hibridación se desarrolla pasando del estado basal al estado excitado, y de este último al estado hibridado. Explicando esto con más detalle para su mejor comprensión, básicamente tenemos que: el carbono tiene dos electrones en el orbital 1s que, al estar lleno, no puede ser usado para formar enlaces. Son los cuatro electrones del segundo nivel energético los que se usan para tal finalidad. Hay cuatro orbitales atómicos en el segundo nivel: un orbital 2s y tres orbitales 2p. Sin embargo el carbono no los usa para formar enlaces en su estado original, sino que los combina o hibridiza en cualquiera de las siguientes tres maneras.

### 1.1.2.1 Hibridación $sp^3$ del carbono

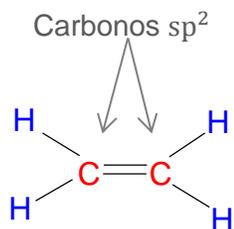
La hibridación  $sp^3$  o tetragonal del carbono, es utilizada cuando el carbono forma cuatro enlaces simples (ver Figura 2) [1], en el cual surge de la mezcla de un orbital s con tres orbitales p que originan cuatro orbitales híbridos equivalentes.



**Figura 2.** Hibridación  $sp^3$  del carbono.

### 1.1.2.2 Hibridación $sp^2$ del carbono

La hibridación  $sp^2$  o trigonal plana, surge cuando el carbono forma un doble enlace como se muestra en la Figura 3 [1]. En otras palabras, se forman combinando un orbital s con dos orbitales p.



**Figura 3.** Hibridación  $sp^2$  del carbono.

### 1.1.2.3 Hibridación $sp^1$ del carbono

De tal manera la hibridación  $sp$  o lineal, se origina cuando el carbono forma un triple enlace o enlaces dobles acumulados (dos enlaces dobles en un mismo átomo de carbono), como se muestra en la Figura 4 [1]. Es decir, un orbital  $s$  forma un orbital híbrido con un solo orbital tipo  $p$ .

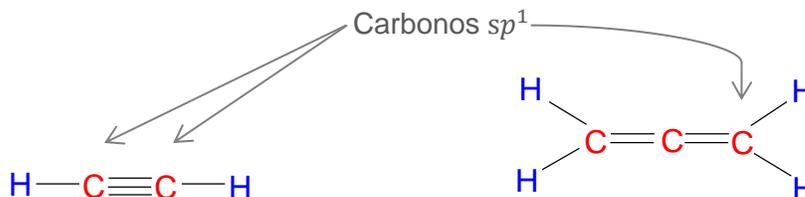
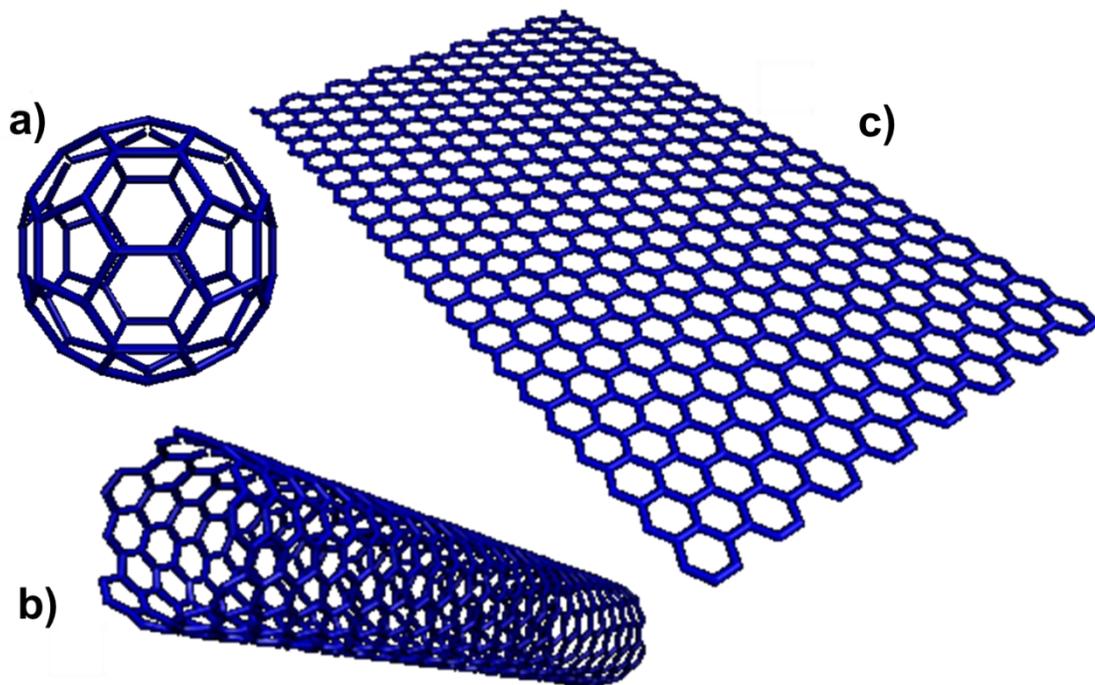


Figura 4. Hibridación  $sp^1$  del carbono.

### 1.1.3 Formas alotrópicas del carbono

Debido a que los átomos de carbono pueden adoptar tres tipos de hibridaciones de orbitales, da lugar la obtención de varias formas alotrópicas. Sin embargo, resulta sorprendente el hecho de que hasta hace tan solo 28 años, solo dos alótropos de carbono, el diamante –constituido por carbono  $sp^3$ , con los átomos en una red tetraédrica– y el grafito –constituidos por carbonos  $sp^2$ , una red hexagonal plana– fueron conocidos por la comunidad científica.

Afortunadamente, este escenario cambió drásticamente con el descubrimiento de los nuevos alótropos del carbono. A continuación se describe ampliamente aquellas estructuras de carbono que más expectación han provocado en los últimos años en la comunidad científica por sus propiedades excepcionales. Estas estructuras son conocidas como nanoestructuras de carbono y son los fullerenos, los nanotubos de carbono y grafeno (ver Figura 5).



**Figura 5.** Estructura química del: (a) fullereno  $C_{60}$ , (b) nanotubo de carbono de pared sencilla y (c) grafeno.

## 1.2 Fullerenos

El fullereno fue descubierto por Robert F. Curl, Sir Harold W. Kroto y Richard E. Smalley en 1985 [2]. Tan solo once años después de este descubrimiento, los tres científicos recibieron el Premio Nobel de Química del año 1996 por “el descubrimiento de los fullerenos” [3].

Los fullerenos son estructuras huecas formadas exclusivamente por carbono. Cada átomo de carbono está enlazado a otros tres, es decir posee un estado de hibridación  $sp^2$ , y toda la molécula es aromática. Desde el punto de vista geométrico [4] tal estructura cerrada sólo es compatible con 12 anillos pentagonales y un número variable de anillos hexagonales (equivalentes al benceno). En todos los fullerenos se cumplen estas relaciones:

$$p = 12; \quad c = 2 \times (h+10); \quad h = c/2 - 10$$

$p$  = núm. de pentágonos;  $h$  = núm. de hexágonos;  $c$  = núm. de carbonos.

El primer fullereno descubierto por Kroto y colaboradores, el  $C_{60}$ , tiene 20 hexágonos además de los 12 pentágonos (se puede considerar un icosaedro truncado) y, además de su similitud con las cúpulas geodésicas de Buckminster Fuller, es completamente análogo a los balones de fútbol tradicionales (blancos con pentágonos negros) [4]. Después de su publicación, nuevos fullerenos formados por mayor o menor número de átomos (desde 20 hasta cientos), se han descubierto y caracterizado sin embargo, en algunos casos son más difíciles de obtener que el  $C_{60}$ . La complejidad alcanzada por esta área se refleja, por ejemplo, en la existencia de un documento de IUPAC para normalizar su nomenclatura [5] y de una revista [6] dedicada en exclusiva a la investigación de estas estructuras. El más pequeño posible se denomina  $C_{20}$  y está formado exclusivamente por 12 pentágonos, sin ningún anillo hexagonal (es un decaedro con 20 átomos de carbono).

Los fullerenos (habitualmente con un tamaño cercano a 1nm) se asocian espontáneamente formando agregados de varias moléculas que alcanzan tamaños desde 10 nm hasta varias micras. Suelen formar un hollín, polvo negro muy fino, pero también cristalizan formando fullerita. La densidad de los fullerenos es moderada, cercana a  $1.65 \text{ gr/cm}^3$ . Finalmente, aunque no en agua, pueden solubilizarse en disolventes como benceno, tolueno y cloroformo. El hollín de fullerenos posee además propiedades lubricantes, en especial los fullerenos más grandes, las nanocebollas o bucky-cebollas debido a que presentan uniones intermoleculares débiles, mediante fuerzas de van der Waals.

Se han propuesto aplicaciones potenciales para los fullerenos. Entre ellas, la incorporación de fullerenos en polímeros dotaría potencialmente al polímero de la mayor parte de las propiedades del fullereno así, se han obtenido polímeros electroactivos y polímeros con propiedades de limitadores ópticos. Por otra

parte los fullerenos embebidos en polímeros podrían tener aplicaciones en recubrimientos de superficies, dispositivos fotoconductores así como para la creación de nuevas redes moleculares [7, 8]. Otro campo de interés en nuevos materiales en donde los fullerenos pueden un interesante papel es en los cristales líquidos [9]. La posibilidad de explotar simultáneamente las propiedades del fullereno y ferroceno en el mismo cristal líquido representa un interesante avance en la búsqueda de nuevos materiales multifuncionales [10]. También se encuentra el interés de fullerenos modificados en la preparación de dispositivos electrónicos y, en particular, su aplicación en sistemas fotosintéticos artificiales [11]. Se sabe que el primer ejemplo de actividad biológica de un derivado del fullereno  $C_{60}$  fue un organofullereno soluble en agua, sintetizado en el laboratorio del Prof. Wudl en Santa Bárbara, California (UCSB), en el cual mostro actividad contra los virus de inmunodeficiencia humana que causa la enfermedad de SIDA, HIV-1 y HIV-2 [12].

### **1.3 Nanotubos de carbono**

En 1991 S. Iijima descubrió los nanotubos cuando estudiaba el depósito obtenido por una descarga eléctrica de grafito [13]. Los nanotubos son estructuras cilíndricas, cuyos extremos pueden estar abiertos o bien cerrados con una semiesfera, la mitad de un fullereno. El diámetro de un nanotubo es de unos pocos nanómetros (esto es entre diez y cincuenta mil veces más delgado que un cabello), mientras que su longitud puede alcanzar la escala de micras. Los tubos tienden a empaquetarse paralelamente formando haces más gruesos.

Los nanotubos de carbono tienen una resistencia a la tensión hasta 20 veces superior a la de los mejores aceros. La rigidez es igualmente elevada, alcanzando módulos de Young de cifras 5 veces superior al observado en el acero. También son conductores eléctricos y térmicos, tan eficientes como el cobre y el diamante respectivamente. Estas propiedades son moduladas por

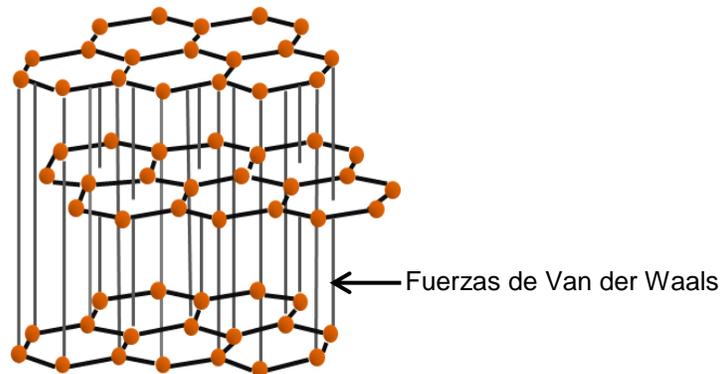
características morfológicas y estructurales como el diámetro, longitud y quiralidad de los nanotubos. En particular, dependiendo del tipo de quiralidad resultan ser conductores, semiconductores o incluso aislantes, o bien superconductores.

Estas propiedades junto con la baja densidad de los nanotubos, ofrecen un potencial de aplicación interesante en diversas áreas. Varias compañías ya comercializan nanotubos con aplicaciones en electrónica, óptica, ciencia de materiales o nanotecnología. Hay un gran interés para su uso como componentes electrónicos (semiconductores) de escala nanométrica, aunque por ahora no se puede controlar con precisión la disposición ordenada de miles de ellos. Tales componentes podrían revolucionar la construcción de ordenadores, sin embargo, actualmente se utilizan en pantallas planas, microscopios de barrido y sensores. Otra área de interés es su incorporación en materiales compuestos como refuerzo estructural de otros polímeros. Las “fibras de carbono” ya se combinan con resinas epoxi en palos de golf, raquetas de tenis, marcos de bicicleta o veleros; los nanotubos podrían sustituirlas, pues aportan una resistencia igual o superior con un diámetro mucho menor (entre 4 y 30 nm frente a 6-10  $\mu\text{m}$  de las primeras).

## 1.4 Grafeno

El grafeno puede considerarse como un derivado del grafito el cual, es el material a base de carbono más estudiado y se conoce como mineral desde hace más de 500 años y era utilizado en la edad media de forma parecida a como utilizamos hoy en día los lapiceros. Entre las múltiples propiedades del grafito destacan su elevada conductividad eléctrica y térmica a lo largo de su estructura hexagonal, así como una elevada dureza mecánica. Los átomos de carbono de este material, tienen una hibridación  $sp^2$ , esto significa que forman tres enlaces covalentes en el mismo plano a un ángulo de  $120^\circ$ , formando una estructura hexagonal, y permitiendo que un orbital  $\pi$  perpendicular a ese plano

quede libre[14] (estos orbitales deslocalizados son fundamentales para definir el comportamiento eléctrico del grafito). El enlace covalente entre los átomos de una capa es extremadamente fuerte, sin embargo la interacción entre las láminas se da por fuerzas de Van der Waals e interaccionan entre los orbitales  $\pi$ , las cuales son mucho más débiles (ver Figura 6).

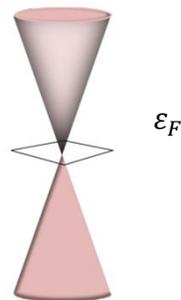


**Figura 6.** Estructura del grafito, en donde se observan las interacciones de los enlaces, entre cada capa.

La lámina muy fina con el espesor de un átomo que surge de aislar uno de estos “paneles” de carbono cuenta con propiedades físicas extraordinarias y se le conoce como grafeno. En el 2004 Andre Geim y el que fuera su alumno de doctorado, Konstantin Novoselov, de la universidad de Manchester, aislaron la primera muestra de grafeno a partir de grafito mediante un proceso de exfoliación mecánica [15]. El proceso es muy simple y consistió en la exfoliación de láminas de grafito mediante el uso de un cinta scotch, permitiendo así, un acceso fácil a este material en el que se han depositado tantas expectativas. El descubrimiento de esta estructura de carbono ha sido motivo de nuevo de un premio Nobel, en este caso de Física de 2010 para Andre Geim y Konstantin Novoselov [16].

### 1.4.1 Propiedades del grafeno

Muchas propiedades del grafeno, se han obtenido de experimentos en donde los resultados han superado aquellos valores reportados para otros materiales de nanocarbono [17]. Algunas características fueron predichas teóricamente tales como que a temperatura ambiente la movilidad de los electrones es de  $2.5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [18]. El módulo de Young o módulo elástico es de 1TPa, lo que revela un material altamente rígido, es decir, admite tensiones muy elevadas antes de romperse. Posee una fuerza intrínseca de 130 GPa [19], muy cerca de la predicha por la teoría [20], muy alta conductividad térmica arriba de 3,000 W/mK [21], una absorción óptica de exactamente  $\pi\alpha \approx 2.3\% \alpha$  [22]. Impermeabilidad completa a los gases [23], capacidad de sostener extremadamente altas densidades de corriente eléctrica (un millón de veces mayor que el cobre) [24]. Otras propiedades del grafeno, que se han demostrado experimentalmente es que se pueden funcionalizar químicamente fácilmente [25-27], Otra de las características poco convencional del grafeno es la inusual forma de cono de sus bandas (Ver Figura 7), en donde la banda de conducción se une en un solo punto con la cima de la banda de valencia. Este material híbrido entre metal y semiconductor debe muchas de sus propiedades a esta estructura electrónica de bandas [28].



**Figura 7.** Estructura de banda electrónica para el grafeno. El grafeno presenta una forma de banda bastante poco convencional que le confiere propiedades electrónicas que le permiten situarse entre los metales y los semiconductores [29].

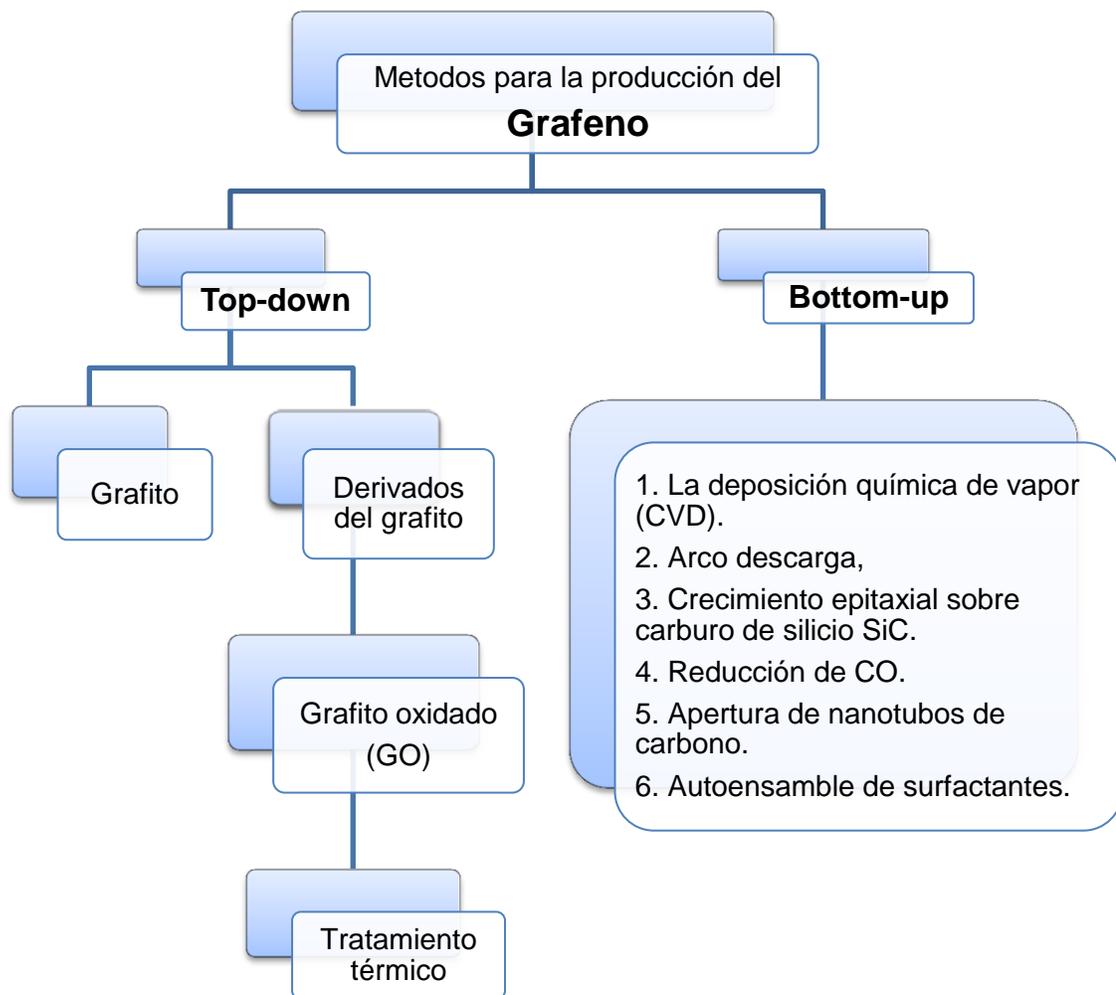
Es por esto que muchas de las propiedades superiores que tiene el grafeno justifican su apodo de un “material milagroso”.

### **1.4.2 Métodos de obtención del Grafeno**

En la actualidad, hay posiblemente una docena de métodos que son utilizados y desarrollados para preparar grafeno de varias dimensiones, formas y de alta calidad. Muchas propiedades reportadas en la literatura para el grafeno y sus potenciales aplicaciones para éste, tiene mucho que ver en la forma de prepararlo y procesarlo.

Como se mencionó anteriormente, el grafeno fue obtenido por primera vez en el 2004 mediante exfoliación micromecánica. Sin embargo, en la actualidad se están desarrollando y perfeccionando otros métodos que permitan obtener grafeno a gran escala y de mejor calidad. Estos métodos, a grandes rasgos pueden clasificarse en técnicas de “arriba hacia abajo” (top-down) y de “abajo hacia arriba” (bottom-up).

En los métodos que abarca la técnica de aproximación bottom-up los átomos, moléculas e incluso nanopartículas en sí mismas pueden ser usadas como bloque constructores para la creación de nanoestructuras complejas. Alterando el tamaño de los bloques y controlando su organización y ensamble, dicha aproximación ofrece una mayor oportunidad de obtener estructuras con menos defectos, con composición química más homogénea y con mayor orden. El proceso es en esencia, altamente controlado e involucra síntesis química compleja [30]. Aplicando este criterio, la aproximación bottom-up para la producción del grafeno permite sintetizarlo por una amplia variedad de métodos (Ver Figura 8). La naturaleza de las hojas obtenidas por esta aproximación es, en lo general, de alta calidad; existen además un control fino de tamaño y grosor de las hojas, sin embargo, los rendimientos son bajos y los costos de producción elevados [31].



**Figura 8.** Esquema general de los métodos de producción del grafeno.

En el método de aproximación top-down para la fabricación de nanoestructuras parte de un material en bulto (dimensiones mayores a las micras) e involucra la remoción o reformación de átomos para crear la estructura deseada a escala nanométrica [32]. La principal desventaja de esta técnica es la imperfección en la superficie de la estructura. Estas imperfecciones generadas durante el proceso podrían tener un impacto significativo en las propiedades físicas y químicas de superficie debida a que la proporción superficie/volumen en las

nanoestructuras es muy grande. Sin embargo, el proceso top-down ha recibido la mayor atención con respecto a la producción en gran escala del grafeno [33], dado que la materia prima es el grafito, el cual es relativamente económico y se encuentra disponible en grandes cantidades.

La producción de grafeno por exfoliación directa de grafito comprende los siguientes métodos:

- ✓ Exfoliación micromecánica [34].
- ✓ Exfoliación mediante ultrasonido [35].
- ✓ Exfoliación electroquímica asistida con líquidos iónicos [36].
- ✓ Exfoliación química [15].
- ✓ Exfoliación mediante técnicas de intercalación [34].

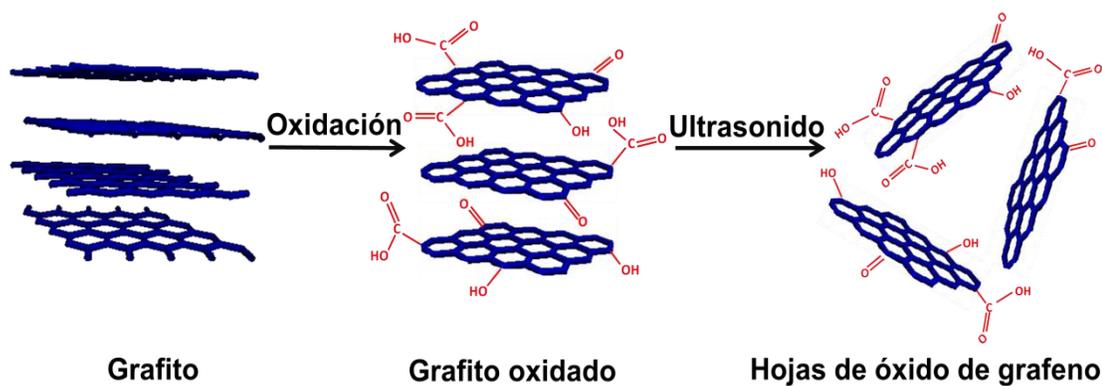
Sin embargo, la naturaleza peligrosa de los químicos empleados, el costo de su remoción y el desafío que conlleva la separación de las hojas exfoliadas ha impulsado a que la investigación se enfoque ahora en la producción de grafeno a partir de derivados de grafito, especialmente óxido de grafito.

### **1.4.3 Grafeno obtenido a partir del GO**

El óxido de grafito fue preparado por primera vez en 1859 por Brodie. En la formación de este derivado el grafito es sometido a reacción con agentes oxidantes fuertes como clorato de potasio ( $\text{KClO}_3$ ) en medio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ ). Modificaciones adicionales se llevaron a cabo a este método por W.S. Hummers y R. E. Offeman [37] en 1957 quienes disminuyeron el tiempo de obtención llevando a cabo experimentos de manera más segura. Tras el proceso oxidativo se obtiene un material que posee una estructura laminar semejante al grafito, sin embargo, los planos basales que constituyen dicha estructura son hojas de óxido de grafeno que se encuentran ampliamente adornadas con funcionalidades ricas en oxígeno [38]. La presencia de estos grupos funcionales vuelve a las hojas altamente hidrofílicas y provoca que las

interacciones de Van der Waals entre las láminas se debiliten permitiendo la introducción de moléculas de agua en las galerías intercapa.

El aumento de entre la distancia entre láminas y su hidrofiliicidad permite que el óxido de grafeno sea fácilmente exfoliado en agua y en diversos solventes orgánicos polares mediante la aplicación de energía externa tal como la vibración ultrasónica [39, 40]. Las dispersiones coloidales así obtenidas están constituidas por hojas sencillas de óxido de grafeno estabilizadas por la repulsión electrostática proveniente de la carga negativa que adquieren en dispersiones debido a la ionización de los grupos hidroxilos y carboxílicos localizados sobre los planos y en sus extremos (ver Figura 9) [41]. El óxido de grafeno comúnmente es etiquetado como GO, del inglés “graphene oxide”.

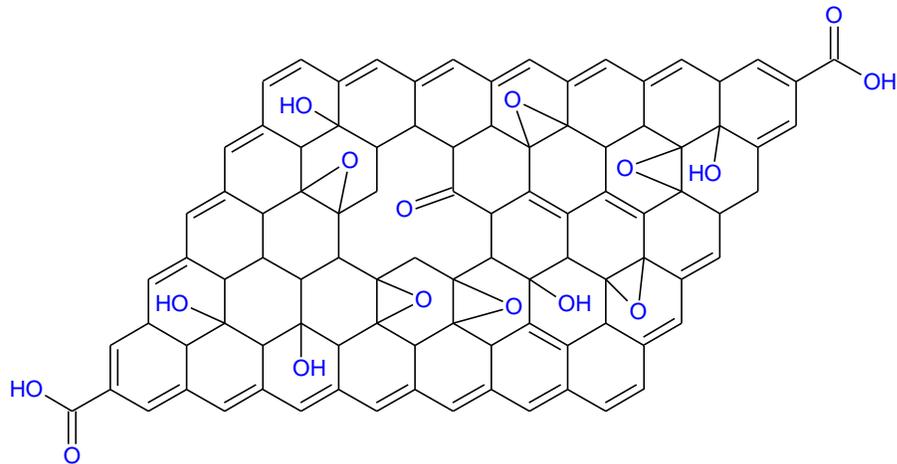


**Figura 9.** Procedimiento experimental para la obtención de dispersiones coloidales de hojas de grafeno [42].

La explicación de la estructura del GO ha sido motivo de diversos estudios [43], no obstante, el modelo de Lerf- Klinowski es el que se cree mejor lo describe. En este modelo el óxido de grafeno es delineado como un material construido por segmentos aromáticos sin oxidar, de tamaño variable, que se encuentran separados entre sí por regiones oxidadas conteniendo grupos epóxicos e hidroxilos en la superficie de sus planos y grupos carbonilos y carboxilo

localizados presumiblemente en los extremos de las hojas [44] como puede ser apreciados en la Figura 10.

Estudios recientes han propuesto que este modelo contiene además grupos cetona, anillos lactona de 6 miembros y alcoholes terciarios [45].



**Figura 10.** Representación esquemática de una hoja de óxido de grafeno [46].

El GO a diferencia del grafito carece de conjugación electrónica porque contiene numerosos grupos funcionales oxigenados [47], que provoca la ruptura de la malla gráfitica, lo que ocasiona que el GO se comporte eléctricamente como un aislante. Sin embargo es posible restaurar la conductividad eléctrica de las hojas, removiendo en gran parte los grupos funcionales de la superficie del GO por una reacción de reducción para dar lugar a la formación de óxido de grafeno reducido (rGO). Sin embargo, en la búsqueda de alternativas de reductores de GO, se busca una reacción eficiente en cuanto a la desoxigenación del GO, el material reducido debe de conservar su capacidad de dispersión, tomando en cuenta los factores ambientales y de seguridad. Existen diferentes métodos de reducción, y pueden clasificarse en lo general, en reducción química [48, 49], reducción térmica [50, 51].

En la reducción química del grafeno oxidado, suspensiones coloidales de hojas de óxido de grafeno pueden reducirse químicamente empleando reductores como el borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) [52], la hidroquinona [53], la hidracina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) [39, 54] e incluso radiación ultravioleta [55]. Aunque esta ruta resulta eficiente para la producción de hojas de grafeno reducidas químicamente, la naturaleza tóxica y el costo de los agentes reductores ha impulsado a que rutas alternativas comienzan a ser investigadas, entre ellas, la reducción solvotermal o el empleo de agentes reductores no dañinos como el ácido ascórbico y el ácido cítrico [56].

La reducción térmica del óxido de grafeno (GO) es un proceso que requiere de calentamiento rápido de polvo de grafito oxidado a elevadas temperaturas y en condiciones inertes. La exfoliación está asociada con la expansión térmica de los gases como  $\text{CO}_2$  que se forma por la descomposición de grupos funcionales como hidroxilos y epóxicos que vencen las fuerzas de Van der Waals que mantienen a las hojas gráficas provocando su delaminación[57-60]. El material así obtenido es etiquetado como óxido de grafeno térmicamente reducido, o TRG del inglés “thermally reduced graphene oxide”.

Tras los procesos de reducción química y térmica y, presumiblemente por la restauración de los enlaces tipo  $\text{sp}^2$  de la red gráfica, la conductividad eléctrica es enormemente mejorada con valores de  $2 \times 10^2$  S/m y  $1-2.3 \times 10^3$  S/m respectivamente; estos resultados son 5 órdenes de magnitud mayor que para el GO y se encuentran cercanos a los valores de grafito puro [39, 57].

Las propiedades del grafeno obtenido están fuertemente influenciadas por la técnica de obtención. La principal característica es el número de grupos funcionales presentes en el óxido de grafeno, modificando así algunas de sus propiedades físicas. La Tabla 1 presenta las técnicas de obtención del grafeno así como potenciales aplicaciones del grafeno resultante.

**Tabla 1.** Propiedades del grafeno, obtenidas por diferentes métodos [61].

| <b>Método</b>                                    | <b>Aplicaciones</b>   |
|--|---|
| Exfoliación mecánica                             | Investigación   |
| Exfoliación química                              | Revestimientos, pintura/tinta, compósitos, capas conductoras transparentes, almacenamiento de energía, bioaplicaciones.                   |
| Exfoliación química a través de óxido de grafeno | Revestimientos, pintura/tinta, compósitos, capas conductoras transparentes, almacenamiento de energía(capacitores) [62], bioaplicaciones. |
| CVD  | Fotónica [63, 64], nanoelectrónica, capas conductoras transparentes, sensores [65], bioaplicaciones.                                      |
| SiC  | Transistores de alta frecuencia [66, 67] y otros dispositivos electrónicos.   |

#### **1.4.4 Aplicaciones del grafeno**

Debido a las propiedades físicas y térmicas del grafeno pueden emplearse para mejorar muchas tecnologías actuales y también, considerando aquellas que se desarrollan a partir de este material. Debido a su conductividad y gran área superficial el grafeno puede utilizarse para disminuir los tiempos de carga y descarga de baterías [68, 69]. Se ha desarrollado un nuevo ánodo basado en grafeno que puede ser cargado o descargado 10 veces más rápido que los ánodos de grafito que se utilizan actualmente en las baterías de litio. Para crear el material del ánodo, los investigadores tomaron una lámina de óxido de grafeno e introdujeron intencionalmente defectos, innumerables grietas, poros y otras imperfecciones. Los iones de litio pueden utilizar las grietas en el óxido de papel de grafeno para atravesar rápidamente la hoja entera, lo que significa cargas y descargas más rápidas de la batería. Resulta muy interesante también la implementación del grafeno a las baterías de níquel-hierro. Inventadas por Edison, constituyen una alternativa barata y segura de las de ácido y plomo, además que tanto el níquel como el hierro son dos materiales muy abundantes.

Las principales ventajas de las baterías mejoradas residen en su fiabilidad y en su velocidad de carga y descarga. Por otro lado, también es posible emplear el grafeno en los diodos emisores de luz orgánicos (OLED) [63, 64]. Las ventajas que ofrecen los OLED son la alta calidad de imagen, bajo consumo de energía y estructura delgada del dispositivo; se emplean en televisores ultra-delgados y otras pantallas de visualización, como los monitores de ordenador, cámaras digitales y teléfonos móviles. El grafeno promete ser un sustituto flexible y barato, que además no tendrá el problema de la difusión.

El grafeno, gracias a que es transparente y flexible tiene una ventaja para ser componente importante en el tipo de celdas solares instaladas en los exteriores de edificaciones y de otros medios. Haber mostrado ahora que sus capacidades de generar electricidad a partir de luz solar pueden ser realizadas por un tratamiento tan simple y barato, ofrece buenas perspectivas para el uso futuro del grafeno en celdas solares.

Además, el grafeno ha sido utilizado en la preparación de compósitos en matrices poliméricas como nanorefuerzo [70-72]. Sin embargo, recientemente el desarrollo de nuevos materiales a base de grafeno se ha intensificado por la búsqueda de materiales con potenciales aplicaciones en la optoelectrónica [63], nuevas alternativas de energía [73-75] y técnicas de purificación de agua [76]. Esto ha llevado a la modificación del grafeno con diferentes materiales dando lugar a los compósitos de grafeno.

#### **1.4.5 Compósitos de grafeno**

Los compósitos de grafeno son aquellos en donde se incorpora una segunda fase sobre la superficie del grafeno que le confiere novedosas propiedades ópticas [51], magnéticas [42], eléctricas [70] o catalíticas [55, 77, 78]. Una de las alternativas es la incorporación de nanopartículas metálicas a base de metales nobles como la Ag y el Au que han dado lugar a materiales con potenciales aplicaciones en electroanálisis. Los resultados han sido sobresalientes debido a

que se conjuntan las características del grafeno como es su capacidad única para mejorar el transporte masivo de carga, y el aumento del área de superficie de las nanopartículas (catalizador) [79-81]. Además, el ensamble de las nanopartículas de metal en láminas conductoras es particularmente importante para diversas aplicaciones, por ejemplo: en la detección biológica y en la preparación de nanodispositivos eléctricos [82, 83].

Como material de carbono de un solo átomo de espesor y de alta área superficial y conductividad, el grafeno [15, 84] podría ser un sustrato ideal para el cultivo y el anclaje de los nanomateriales funcionalizados para dispositivos electrocatalíticos o electroquímicos de alto rendimiento. El crecimiento de nanocristales en el grafeno podría tener una tasa mayor de transporte de electrones, una gran área de contacto de electrolitos, y estabilidad estructural, en lo cual todo podría ser útil para diversos fundamentos y prácticas aplicaciones [69]. Recientemente, los compósitos grafeno-metal noble también se han preparado [85-88] y usado como electrocatalizadores para la reducción de oxígeno [89, 90] y la oxidación del metanol [33, 91, 92]. Aunque también el grupo de Wang Erkang reportó que las nanopartículas de platino ensambladas en nano hojas de grafeno fueron utilizadas como un nuevo material electrodo para detección electroquímica de peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ) y trinitrotolueno [93].

El deseo de diseñar conjuntos de grafeno- metal nanohíbrido nos ha llevado a explorar un enfoque basado de reducción química de iones de  $AuCl_4^-$  en suspensiones de grafeno[87]. La reducción simultánea y secuencial se han empelado también para la reducción del óxido de grafeno (GO) y el  $HAuCl_4$  [94]. Además, para la preparación de grafeno con nanopartículas de Pt se ha reportado la reducción de óxido de grafito y  $H_2PtCl_6$  in un solo paso [77]. Aunque, compósitos de grafeno como soporte de nanopartículas de Pt y PtAu fueron preparados por el método de reducción con ethylene glicol[33, 95]. En un trabajo se reportó nanopartículas de Ag depositadas sobre hojas de grafeno para formar compuestos de Grafeno/Ag a través del método solvotermal usando

ethylene glycol or de-ionzed water/hydrazine como disolvente y agente reductor [96]. En otro trabajo se demostró el enfoque de un solo paso rápido y eficiente para preparar nanocompuestos de Grafeno/Ag por reducción simultánea de óxido de grafeno (GO) y los iones de plata con formaldehído como el agente reductor [97].

La diferencia entre estos métodos se basa en las características y propiedades finales del compuesto, la cual se puede ver afectada la conductividad eléctrica, por mencionar un ejemplo. Sin embargo, el tipo de método que se utilice para la preparación de los compósitos de grafeno también puede impactar en el tamaño de las nanopartículas metálicas depositadas sobre la hoja de grafeno. Dichos cambios en el tamaño de las nanopartículas metálicas haran un impacto en las propiedades físicas de los compósitos.

## 1.5 Hipótesis

- ❖ La reducción térmica in situ del óxido de grafeno en presencia de precursores metálicos permitirá el depósito simultáneo de nanopartículas metálicas y bimetálicas de platino-plata (Pt/Ag) sobre grafeno para la obtención de nanocompositos de grafeno.

## 1.6 Objetivo General

- ❖ Preparar y caracterizar nanocompositos de grafeno con nanopartículas mono y bimetálicas de platino (Pt) y plata (Ag) mediante la reducción térmica in situ.

## 1.7 Objetivos Particulares

- ❖ Preparar grafeno mediante la reducción térmica del óxido de grafeno (GO).
- ❖ Estudiar el efecto de la relación entre los precursores de Pt y Ag en la obtención de nanocompósitos con nanopartículas metálicas y bimetálicas.
- ❖ Estudiar la estructura y morfología de los materiales compuestos.
- ❖ Estudiar el comportamiento electroquímico de los materiales.

## CAPÍTULO II

### Metodología Experimental

#### 2.1 Materiales

Los materiales utilizados para la preparación de los nanocompositos de grafeno con nanopartículas metálicas y bimetálicas fueron: polvo de grafito comercial, permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ) con una pureza de 99+%, ácido cloroplatínico hexahidratado ( $\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) con una pureza de  $\geq 37.50\%$ , nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ), ácido tetracloroaurico ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), ambos con una pureza de  $\geq 99.9\%$ . Todos los reactivos fueron provistos por la compañía SIGMA-ALDRICH. Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrado al 97.9%, ácido clorhídrico (HCl) con una concentración de 36.5-30.0% vol. ambos provistos por la compañía J.T. Baker. Peróxido de hidrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) con una concentración de 30% vol. por Fluka. También se utilizó agua desionizada con una resistencia de 18 M $\Omega$ .

#### 2.2 Obtención de óxido de grafeno (GO)

El óxido de grafeno (GO) fue preparado mediante el método de Hummers Modificado [37].

Primeramente en un matraz Erlenmeyer de 2000 ml se mezclaron : 5g de polvo grafito comercial con 250 ml de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), en agitación mecánica constante. La mezcla se mantuvo a una temperatura de 5°C utilizando un baño frío con hielo. Enseguida se añadieron lentamente 30 g de permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ), bajo constante agitación y manteniendo controlada la temperatura en 15°C, 5 minutos después, se retira del baño frío y el sistema se

pasa a un baño de agua a una temperatura de 40°C, la mezcla se mantuvo en agitación mecánica por 4 horas.

Posteriormente se pasó el sistema a un baño frío para bajar la temperatura de la mezcla a unos 5°C. Luego se le añadió lentamente 1L de H<sub>2</sub>O de agua desionizada al sistema y se agitó por 15 minutos. Finalmente se agregó 25 ml de peróxido de hidrogeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) gota a gota, esto con la finalidad de neutralizar las especies oxidantes del permanganato de potasio (KMnO<sub>4</sub>) residual. Posteriormente se retira el sistema del baño frío y se deja reposar 12 h. Al día siguiente, se decantó la solución, se separó 400 ml de la solución y se le agregó 400 ml de H<sub>2</sub>O desionizada, posteriormente se agito mecánicamente por 10 minutos. La mezcla fue llevada a un baño de ultrasonido marca VWR modelo 97043-960 con una frecuencia de operación de 35 kHz por 24 horas. Después se tomaron 800 ml y se dejó reposar por 12 horas para posteriormente decantar e iniciar la purificación.

Una vez decantada los 800 ml de la mezcla, a esta se le agregó una solución de 20 ml de ácido clorhídrico (HCl) concentrado y 200 ml de agua desionizada y se agitó mecánicamente por 15 minutos. Posteriormente se llevaron ciclos de centrifugado y redispersado en H<sub>2</sub>O desionizada hasta alcanzar un pH neutro, utilizando una centrifuga de la marca BECKMAN COULTER modelo Allegra™ X-22R. Las condiciones durante los primero ciclos fueron, a 9000 rpm por 20 minutos y los últimos ciclos fueron a 9000 rpm por 1 hora y 40 minutos. Después la mezcla se purificó mediante diálisis utilizando una membrana de celulosa provista por la compañía SIGMA-ALDRICH. Posteriormente la mezcla fue exfoliada en un ultrasonido de la marca BRANSON modelo 1510R-MT, con una frecuencia de operación de 42 KHz por un tiempo de 6 horas. Finalmente se obtuvo óxido de grafeno (GO) exfoliado.

## **2.3 Obtención de grafeno**

Se llevó a cabo la reducción térmica del GO, utilizando un horno tubular de la marca Thermo Scientific Lindberg/Blue M\* modelo TF55035A-1. Las condiciones de reducción, fueron las siguientes: una rampa de calentamiento con una temperatura inicial 25°C ( $T_1$ ), después se incrementó la temperatura con una velocidad de calentamiento de 3°C/min hasta alcanzar una temperatura de 420°C ( $T_2$ ), la muestra se mantuvo por 1 hora y 30 minutos a esa temperatura, en seguida la temperatura disminuye a los 25°C sin control en la velocidad de enfriamiento.

Para el tratamiento térmico mencionado anteriormente se obtuvo una película de GO, mediante la técnica de vaciado. La dispersión de GO fue vaciada e una caja petri, y se evaporó el solvente en un horno de convección forzada marca SHEL LAB modelo 1321F a condiciones ambientales y solo se activó el sistema de ventilación la cual se mantuvo aproximadamente por 24 horas. Posteriormente se tomaron 234.7 mg de la película de GO y se sometió al tratamiento térmico bajos las condiciones descritas en el párrafo anterior. El polvo obtenido después de la reducción fue caracterizado sin tratamiento adicional.

## **2.4 Obtención de grafeno modificado con nanopartículas metálicas.**

La obtención de grafeno modificado con nanopartículas metálicas se llevó a cabo mediante el depósito simultáneo de las nanopartículas metálicas y bimetálicas durante la reducción térmica del GO en presencia de los precursores metálicos.

La preparación del material precursor para la obtención de grafeno modificado con nanopartículas metálicas y bimetálicas fue de la siguiente manera.

Para las partículas monometálicas, a una dispersión de 320 mg de GO se le añadió 7ml de una solución 0.07 M del precursor metálico. La dispersión se mantuvo en agitación mecánica por 72 horas. Posteriormente, la solución se vació a una caja petri y en seguida se llevó a un horno de convección forzado de la marca SHEL LAB modelo 1321F en donde se secó a temperatura ambiente y solo se activó el sistema de ventilación la cual se mantuvo aproximadamente por 24 horas. Para las partículas bimetalicas se siguió el mismo procedimiento, pero a la dispersión de GO se adicionaron 3.5 ml de cada una de las soluciones de precursores metálicos al 0.035 M.

Las películas obtenidas fueron de los siguientes materiales: GO- (H<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt · 6H<sub>2</sub>O), GO- (H<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt · 6H<sub>2</sub>O) + ( AgNO<sub>3</sub>) y GO- (AgNO<sub>3</sub>). Después se tomó una cantidad de cada película obtenida (ver tabla 1) y fueron sometidas a un tratamiento térmico con la rampa de calentamiento antes mencionada en la obtención de rGO. Finalmente se obtuvieron como producto final los siguientes materiales: rGO-Pt, rGO-PtAg y rGO-Ag (ver Tabla 2).

**Tabla 2.** Peso de los materiales. Antes y después del tratamiento térmico.

| Antes del tratamiento térmico  |            | Después del tratamiento térmico |            |
|--|------------|---------------------------------|------------|
| Material   | Cant. (mg) | Material                        | Cant. (mg) |
| GO-(H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> Pt · 6H <sub>2</sub> O)                         | 359.3      | rGO-Pt                          | 174.8      |
| GO-(H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> Pt · 6H <sub>2</sub> O) + ( AgNO <sub>3</sub> ) | 341.3      | rGO-PtAg                        | 174.3      |
| GO-(AgNO <sub>3</sub> )  | 261.2      | rGO-Ag                          | 135.8      |

## 2.5 Caracterización

### 2.5.1 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis)

En el análisis de espectroscopia UV-vis se utilizó un espectrómetro PerkinElmer serie Lambda 35. Se utilizó el software UV- WinLab y los espectros fueron adquiridos en el modo de absorción. Los parámetros utilizados en los espectros fueron con una velocidad de escaneo de 240 nm/min, un smooth de 2 nm, un slit de 2.00 nm y se lleva a cabo un cambio de lámpara a 326 nm. Los espectros se obtuvieron en un intervalo desde 900 nm a 200 nm. Los materiales analizados fueron los siguientes: GO, GO- AgNO<sub>3</sub>, GO-(H<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt · 6H<sub>2</sub>O)+ (AgNO<sub>3</sub>) y GO-H<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt · 6H<sub>2</sub>O.

Las soluciones rGO, rGO-Ag, rGO-Pt/Ag y rGO-Pt se analizaron con un espectrómetro Agilent Technologies serie Cary 5000 UV-Vis-NIR, utilizando el software Cary WinUV en el modo de absorción. Los parámetros utilizados en los espectros fueron con una velocidad de escaneo de escaneo de 600 nm/min, un smooth de 2.00 nm, una altura de rendija completa y un cambio de lámpara de 350 nm. La ventana de análisis fue de 900 nm a 200nm.

Para la preparación de la muestra del análisis de espectroscopia UV-vis, se tomaron unas gotas de la solución a caracterizar y se adicionaron en una celda de cuarzo de ventana de 10 mm, después se utilizó agua desionizada hasta llenar por completo la celda. Las celdas se colocaron en el compartimiento del portamuestras del espectro de UV-vis, se utilizó agua desionizada como referencia. Para las muestras de rGO, rGO-Pt, rGO-Pt/Ag y rGO-Ag los espectros se adquirieron como solvente etanol.

## **2.5.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).**

En el análisis de espectroscopia de infrarrojo se utilizó un equipo marca Thermo Nicolet 6700 FT-IR, el software que se manejó para el análisis de las muestras fue OMNIC. Los espectros fueron adquiridos en modo de transmitancia realizando 32 escaneos y con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  en un intervalo de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

Las muestras para el equipo FT-IR fueron liofilizadas, para el proceso de la liofilización las muestras se prepararon mezclando una sal llamada bromuro de potasio (KBr) con  $50\ \mu\text{l}$  de la dispersión a caracterizar y  $1.5\text{ ml}$  de agua desionizada con agitación en vortex en unos viales de plástico de  $2\text{ ml}$ . La muestra fue liofilizada, y el material seco se molió en un mortero hasta formar un polvo muy fino y homogéneo. Posteriormente, la mezcla se comprimió en una prensa manual para formar una pastilla traslucida a través de la cual pueda pasar el haz infrarrojo del espectrofotómetro. La muestra fue colocada en el portamuestras del espectrofotómetro FT-IR, finalmente se llevó a cabo el análisis para adquirir su espectro. Esta forma de preparar las pastillas para el análisis FT-IR se realizó para cada material a caracterizar como: GO, rGO, rGO-Ag, rGO-PtAg y rGO-Pt.

## **2.5.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)**

Para la observación y caracterización morfológica de los materiales se tomaron imágenes de microscopia electrónica de barrido y se adquirieron espectros de energía dispersiva de rayos X (EDS/EDX). Se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca FEI, modelo NanoSEM 200 de emisión de campo. Las muestras fueron observadas a un voltaje de  $5\text{ kV}$  y a una distancia de trabajo de  $5\text{ mm}$ .

Para la preparación de la muestra los materiales fueron dispersados utilizando agua desionizada y un baño de ultrasonido. 50 $\mu$ l de la dispersión a caracterizar se diluyeron en 2 ml agua desionizada, después se colocó 20 $\mu$ l de la solución sobre un sustrato de silicio y se dejó secar. Esta forma descrita para preparar las muestras se hizo con los siguientes materiales: GO, rGO, rGO-Pt, rGO-PtAg y rGO-Ag.

#### **2.5.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

El análisis de microscopía electrónica de transmisión se llevó a cabo en un microscopio electrónico de la marca FEI modelo TITAN G<sup>2</sup> 80-300.

Para la preparación de la muestra de TEM, se tomaron 30 $\mu$ l de la dispersión a caracterizar y en 2 ml de agua desionizada, después una gota de la dispersión se depositó sobre una rejilla de cobre recubierta con una película de silicio discontinua, la cual sirve como soporte para sostener la muestra. Las muestras fueron observadas a 300 kV de aceleración en campo claro, el procedimiento se hizo para los siguientes materiales: rGO-Pt, rGO-PtAg y rGO-Ag.

#### **2.5.5 Difracción de Rayos X (DRX)**

Los difractogramas de rayos X (DRX) se adquirieron con un difractómetro D8 ADVANCE de la marca BRUKER utilizando los siguientes parámetros: un ángulo  $2\theta$  de 5-90°, con un paso de 0.05°, y variando los siguientes parámetros (ver Tabla 3). La radiación que se utilizó fue de cobre (Cu) con un Voltaje de 40 KV y 30 mA.

**Tabla 3.** Parámetros que se siguieron para obtener los difractogramas de DRX.

| Material  | Time step (seg.) | Rotación (rev/min) | Tiempo total de barrido (min.) |
|---|------------------|--------------------|--------------------------------|
| Grafito   | 0.5              | 0                  | 18                             |
| GO  | 0.8              | 0                  | 29                             |
| GO-H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> Pt · 6H <sub>2</sub> O                          | 0.5              | 15                 | 16                             |
| GO- (H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> Pt · 6H <sub>2</sub> O)+ (AgNO <sub>3</sub> ) | 0.5              | 15                 | 15                             |
| GO- AgNO <sub>3</sub>   | 0.5              | 15                 | 15                             |
| rGO   | 0.5              | 0                  | 20                             |
| rGO-Pt  | 0.5              | 0                  | 20                             |
| rGO-PtAg  | 0.5              | 0                  | 20                             |
| rGO-Ag  | 0.5              | 0                  | 20                             |

Para el difractograma de grafito, solo se depositó suficiente polvo de grafito para cubrir el portamuestras de DRX. De la película obtenida de los siguientes materiales: GO, GO-H<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt · 6H<sub>2</sub>O, GO- (H<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt · 6H<sub>2</sub>O)+ (AgNO<sub>3</sub>) y GO- AgNO<sub>3</sub>, se recortó un círculo de 18 mm de diámetro y posteriormente se puso en un portamuestras de acrílico y enseguida se montó en el equipo de DRX.

Para los materiales rGO-Pt, rGO-PtAg y rGO-Ag, se tomó una pequeña cantidad de dicho material y se colocó en portamuestras de acrílico. Para mantener el material fijo sobre la superficie del portamuestras se utilizó propanol, después se dejó secar un poco y posteriormente el portamuestras se montó en el equipo de DRX.

### 2.5.6 Voltametría Cíclica (CV)

En la caracterización por voltametría cíclica, se utilizó un potencióstato/galvanostato modelo Epsilon<sup>TM</sup> una celda modelo C-3 ambos de la marca Basi. Se utilizó un electrodo de trabajo de carbón vítreo con un diámetro de 3.23 mm un contraelectrodo de platino (Pt), un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Las muestras se corrieron con los siguientes parámetros: un potencial inicial de -200 mV, con un cambio de potencial uno de 950 mV, un cambio de potencial dos de -200 mV y un potencial final de -200

mV. El número de segmentos utilizados fue de 4, con una velocidad de escaneo de 50 mV/s, un tiempo de espera de 2 segundos y una escala llena de (+/-) 100  $\mu$ A. La muestra a analizar se depositó sobre el electrodo de carbón vítreo. Se utilizó como electrolito  $H_2SO_4$  al 1 M. Posteriormente se llevó a cabo otro experimento utilizando como electrolito 8.5 ml de  $H_2SO_4$  y 8.5 ml de alcohol metílico 1 M.

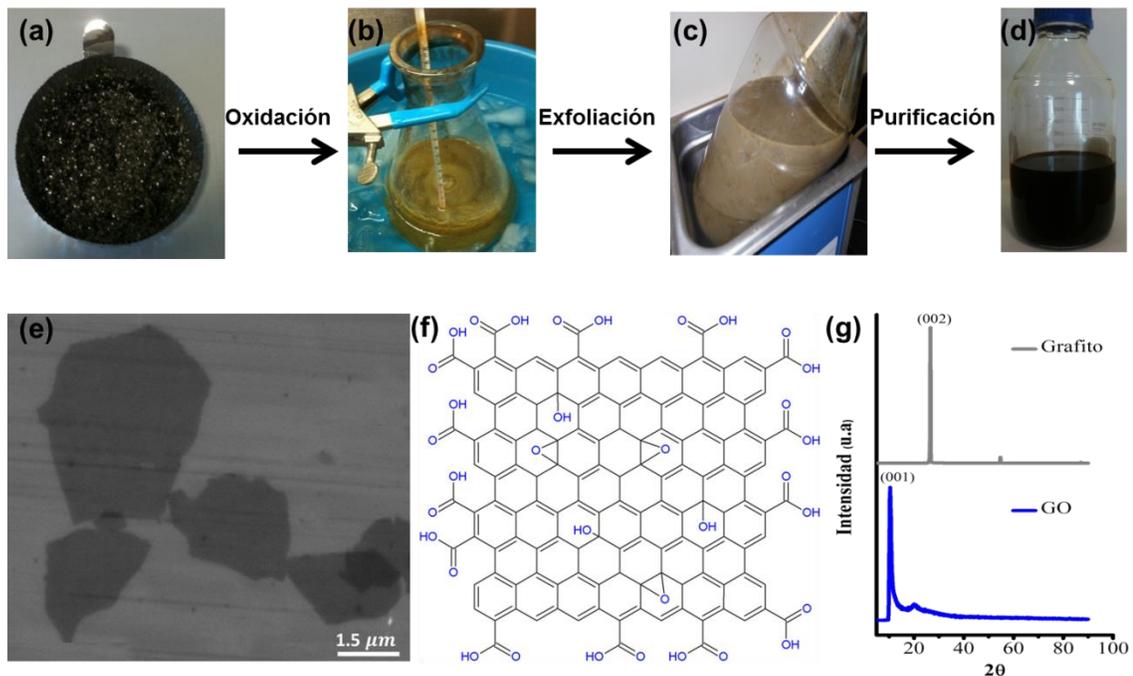
Se prepararon dispersiones del material rGO, rGO-Pt, rGO-PtAg y rGO-Ag en alcohol isopropílico con una concentración de 1g/ml. Estas dispersiones se sometieron en ultrasonido para obtener una dispersión homogénea, en el cual se utilizó un procesador ultrasónico de la marca Fisher Scientific modelo FB-120, con una micropunta de titanio (Ti) de 1/8" modelo 422-17. Este procesador ultrasónico se utilizó con las siguientes especificaciones: un tiempo de trabajo de 5 segundos, con un tiempo de paro de 3 segundos, una amplitud de 50% y un tiempo de ajuste de 20 minutos.

# CAPÍTULO III

## Resultados y Discusión

### 3.1 Obtención de óxido de grafeno (GO)

Primeramente se estudió la obtención del GO, en el cual se sintetizó a partir de polvo de grafito (Figura 11a) como materia prima. Las hojuelas de grafito se hicieron reaccionar con oxidantes fuertes (Figura 1b), seguido de una exfoliación suave (Figura 11c). El material resultante se puede observar en la Figura 11d.



**Figura 11.** (a-d) Síntesis del GO. (e) Imagen de SEM, hojas de GO. (f) Modelo de una estructura molecular de GO. (g) Difractogramas de rayos X del grafito y del GO.

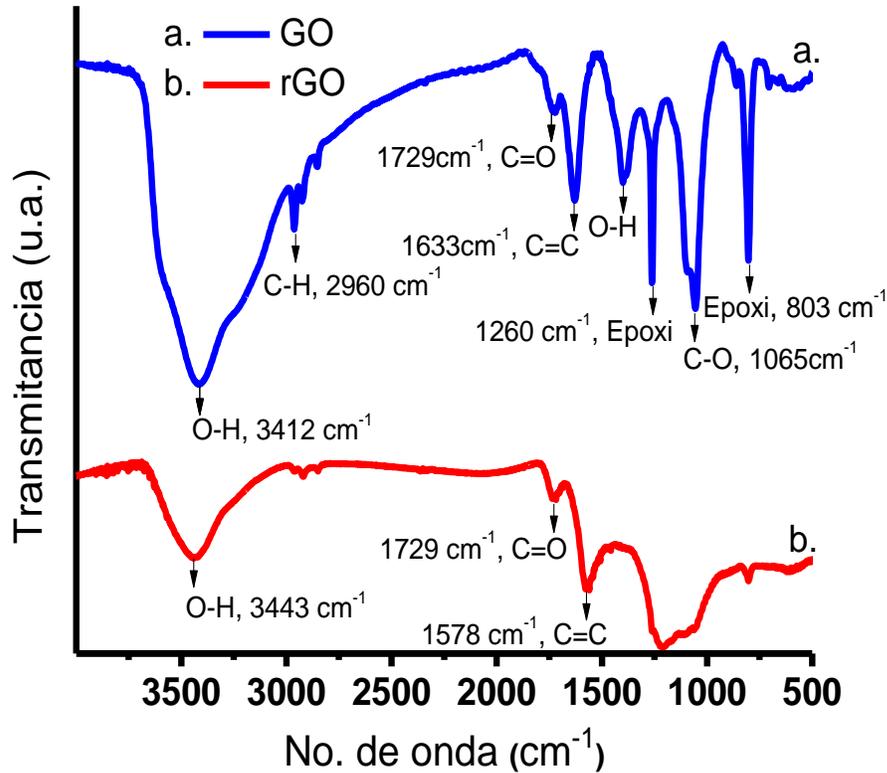
En la Figura 11e se muestra una imagen de SEM del material resultante, en donde podemos observar hojas del GO exfoliadas, las hojas de GO semejan una superficie lisa y suave, cuya morfología luce sin defectos a simple vista, las cuales dan un aspecto traslucido. La Figura 11f muestra la estructura química del GO, que a diferencia del grafito carece de conjugación electrónica ordenada porque contiene numerosos grupos funcionales como ácido carboxílico, hidroxilos fenólicos y epóxidos. Estos grupos funcionales permiten que el GO tome un color marrón (Figura 11d) y que sea dispersable en agua.

Esta figura representa el modelo propuesto de estructura del óxido de grafeno.

El grafito y el óxido de grafeno fueron analizados mediante difracción de rayos X y los patrones de difracción de DRX obtenidos se observan en la Figura 11g. Podemos ver que hay un cambio de estructura entre el Grafito y el GO. El grafito muestra un pico muy intenso que corresponde a la reflexión (002) alrededor de los  $26.3^\circ$  en  $2\theta$  con la distancia entre capas de 0.34 nm de acuerdo a la fórmula de Bragg  $2d \sin\theta = n\lambda$ , donde  $d$  es la distancia interplanar,  $\theta$  es el ángulo de difracción,  $n$  es el orden de difracción y  $n=1$ ,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X y  $\lambda= 0.15406$  nm) [98]. Sin embargo, el patrón de difracción correspondiente al GO (Figura 11g) exhibe un pico intenso alrededor de los  $9.9^\circ$  en  $2\theta$  que corresponde a la reflexión (001), con la separación entre capas de 0.90 nm. El incremento en el espaciamiento entre las hojas es debido a la formación de grupos funcionales de oxígeno entre las capas de GO y de restos de  $H_2O$  intercalados [98, 99].

### 3.2 Obtención de óxido de grafeno reducido (rGO)

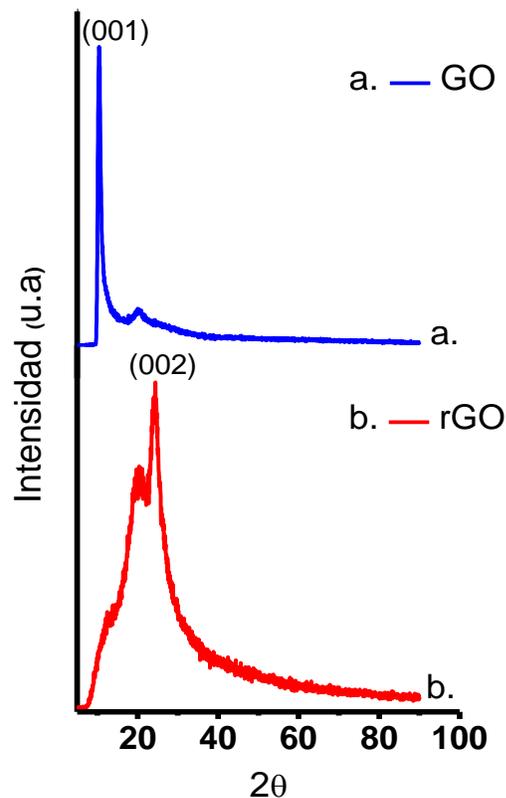
Para la obtención del óxido de grafeno reducido (rGO), el GO fue sometido a tratamiento térmico. La Figura 12 muestra el análisis de FT-IR del GO y del rGO. El espectro del GO (Figura 12a), presenta las bandas características de una estructura altamente oxigenada, una banda alrededor de  $1729\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a las vibraciones de estiramiento de grupos carboxílicos C=O [99], también encontramos una banda a  $1633\text{ cm}^{-1}$  la cual corresponde a la vibración de estiramiento de enlace C=C, debido a la estructura del óxido de grafeno, otra banda a  $1065\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración característica del grupo éter C-O [99], además de las bandas asociadas a la vibración de estiramiento y de flexión del enlace O-H alrededor de  $3412\text{ cm}^{-1}$  y a  $1403\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. También se observan dos bandas a  $1258$  y  $803\text{ cm}^{-1}$  las cuales son atribuidas a vibraciones del grupo epoxi. Estos resultados muestran que el GO tiene una estructura con abundante grupos a base de oxígeno (Figura 11g). En el espectro del óxido de grafeno reducido (rGO), se observa que la intensidad de las bandas asociadas a los grupos funcionales con oxígeno, como la banda O-H ( $3412\text{ cm}^{-1}$ ), C-H ( $2956\text{ cm}^{-1}$ ) y de las del grupo epoxi de ( $1258$  y  $803\text{ cm}^{-1}$ ), tienen una disminución en relación con las del GO, mientras que las bandas asociadas al enlace C=C ( $1636\text{ cm}^{-1}$ ) sufre un corrimiento a menor frecuencia y la banda relacionada al grupo O-H ( $1403\text{ cm}^{-1}$ ) disminuye considerablemente. Estos cambios se asocian a la pérdida de los grupos a base de oxígeno así como la reestructuración de la conjugación electrónica del material [100, 101].



**Figura 12.** Espectro de FT-IR del GO y del rGO.

En la Figura 13 podemos observar el difractograma de rayos X que corresponde al GO y al rGO. Cuando el GO sufre una reducción térmica el pico a  $9.9^\circ$  que corresponde a la reflexión (001), con la distancia entre capas de 0.90 nm, desaparece por completo y aparece un pico a  $23.9^\circ$  que corresponde a la reflexión (002) con la distancia entre capas de 0.37 nm. Esto se debe a que, el GO, esta funcionalizado con diferentes grupos oxigenados. La pérdida de aromaticidad como consecuencia de la introducción de estos grupos oxigenados (los que provoca mayor distancia entre capas), son los causantes de la ruptura de la malla (plano basal) del GO, y los causantes que las hojas se vuelvan altamente hidrofílicas, debilitando las interacciones de Van der Waals que interaccionan entre los orbitales  $\pi$  (estas interacciones son las que se encuentran entre las hojas del GO). No obstante, la restauración de la malla se puede recuperar mediante la restauración de enlaces  $sp^2$ , por lo que unas de las reacciones más importantes en la preparación de grafeno es la reducción

del GO. El GO al ser reducido pierde sus grupos funcionales a base de oxígeno (lo que provoca menor distancia entre capas), aumentando su hidrofobicidad del rGO[98]. Estos resultados concuerdan con los obtenidos mediante FT-IR. En donde ambos resultados presentan la eliminación de grupos funcionales de oxígeno a la hora de reducir el GO.

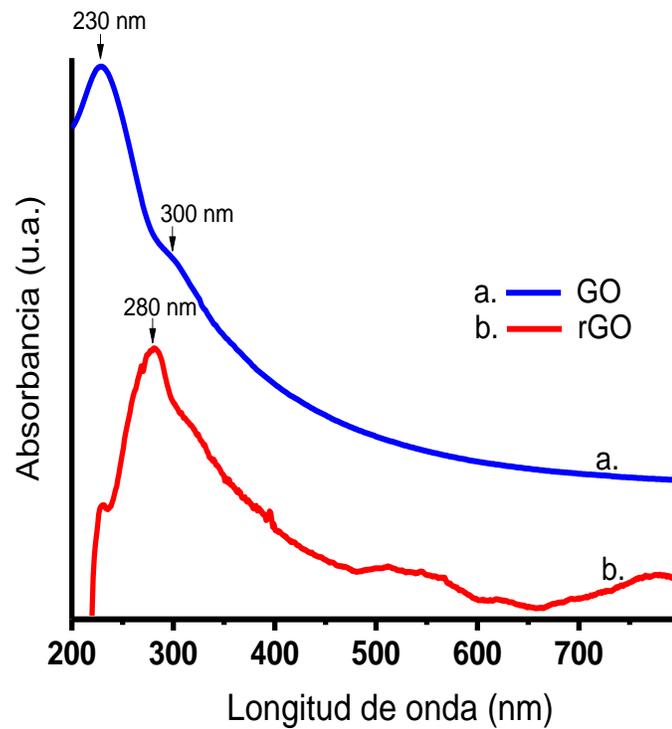


**Figura 13.** Difractograma de DRX del GO y rGO.

Además, el GO y rGO también fueron caracterizadas por espectroscopía UV-vis. En la Figura 14 se observa, el espectro de UV-vis correspondiente al GO el cual presenta dos bandas características de absorción a 230 nm y 300 nm que corresponden a la transición  $\pi - \pi^*$  del enlace aromático C=C y a la transición  $n - \pi^*$  del enlace C=O en el GO [102]. En el espectro UV-vis de la dispersión del rGO se observa que una banda de absorción a 280 nm atribuida a la transición  $\pi - \pi^*$ , este movimiento hacia la región visible del espectro en la banda puede atribuirse al cambio en la estructura del GO producida por la desoxigenación

Algunos autores han reportado que entre mayor es el movimiento del espectro de adsorción hacia la región visible, mayor es el nivel de desoxigenación [103].

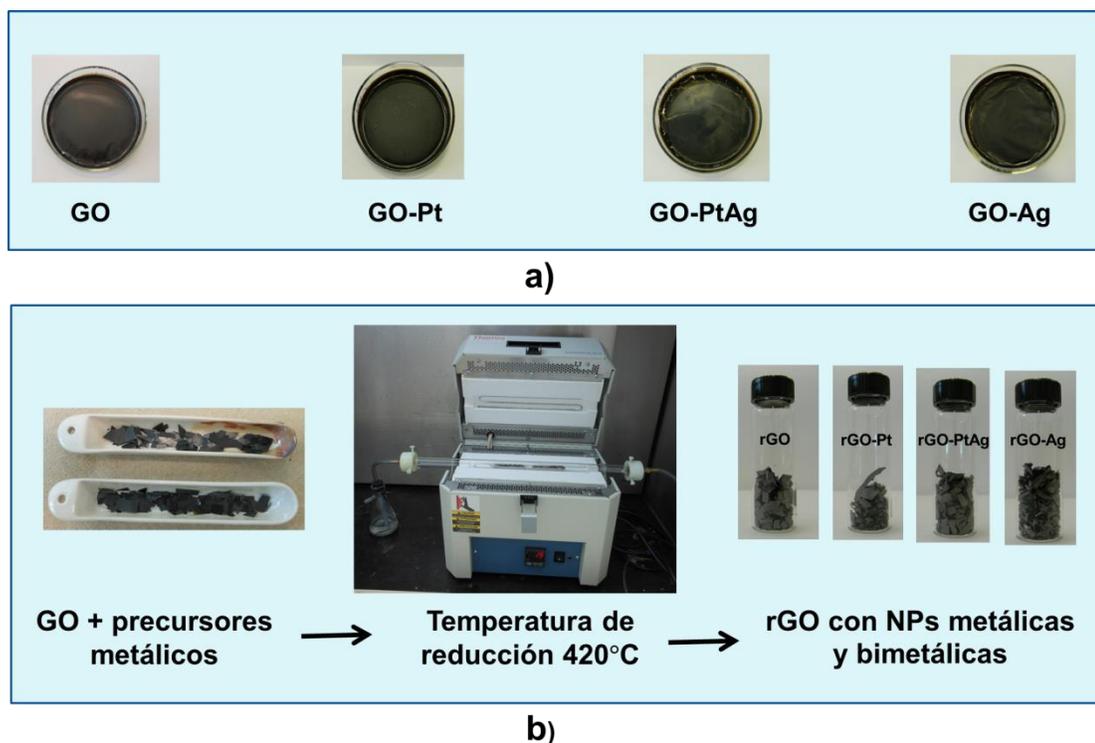
Estos resultados muestran que la reacción de reducción térmica del GO resulta en un material con pocos grupos funcionales.



**Figura 14.** Espectro de UV-vis del GO y del rGO.

### 3.3 Obtención de rGO con nanopartículas metálicas y bimetálicas

Para la obtención de nanocompositos de rGO con nanopartículas metálicas se llevó a cabo una reducción térmica simultánea. La Figura 15 presenta las fotografías de las muestras previo a la reducción y los viales conteniendo las muestras reducidas térmicamente.



**Figura 15.** (a) Obtención de películas de óxido de grafeno (GO) con los precursores metálicos. (b) Reducción térmica de las películas de óxido de grafeno con los precursores metálicos.

Se puede observar cambios en la coloración en los materiales antes y después del tratamiento térmico, ya que el GO mas precursores metálicos tiene un color café muy oscuro y el rGO con NPs presenta un gris metálico. Estos cambios de color son atribuidas a las nanopartículas metálicas y a la eliminación de

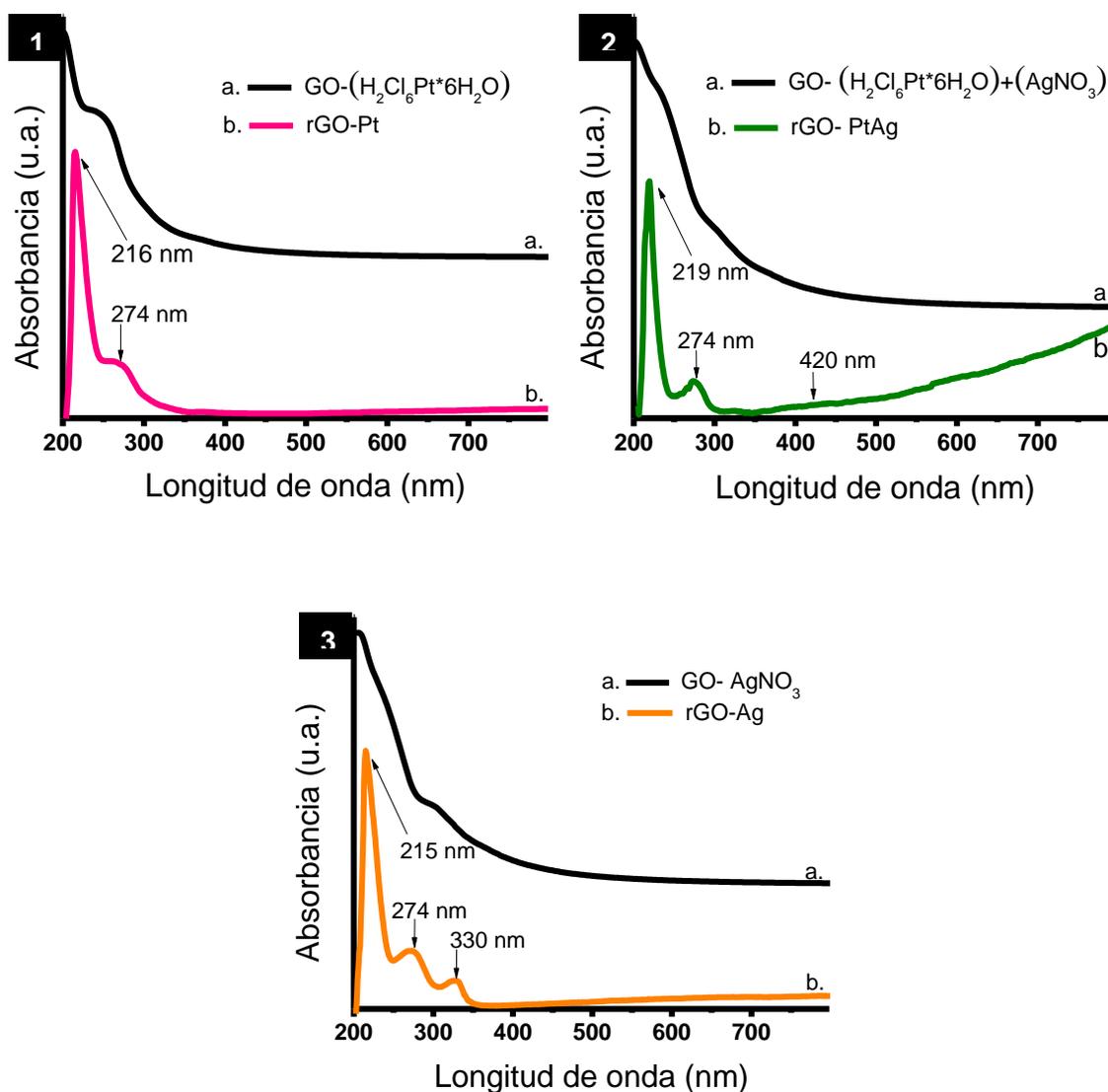
grupos funcionales. Además la ausencia de estos grupos provoca un cambio en la cantidad de material (ver Tabla 2). De tal manera se pueden observar hasta un promedio del 49 % de pérdida de peso para los compósitos (Ver Tabla 4).

**Tabla 4.** Porcentaje de pérdida de peso.

| Compósito | Porcentaje de pérdida de peso (%) |
|-----------|-----------------------------------|
| rGO-Pt    | 51.349                            |
| rGO-PtAg  | 48.930                            |
| rGO-Ag    | 48.009                            |

Se observa además cambios en la estabilidad mecánica de los materiales debido a que se ha reportado que la pérdida de CO<sub>2</sub> y del agua incrementa el volumen aparente del material debido a una expansión de aproximadamente de 100-300 veces produciendo un material con muy baja densidad [104]. La Figura X muestra la pérdida del empaquetamiento de las hojas del rGO después de la reducción.

El proceso de reducción térmica fue monitoreado mediante técnicas espectroscópicas. La Figura 16 presenta los resultados del análisis de las muestras antes y después de la reducción térmica mediante espectroscopia de UV-vis. Los espectros fueron comparados entre sí, para discutir los cambios en la estructura debido a la presencia de nanopartículas metálicas. Las nanopartículas metálicas pueden aparecer unidas a la superficie o incrustadas dentro de las capas de grafeno, ya sea su caso [105].



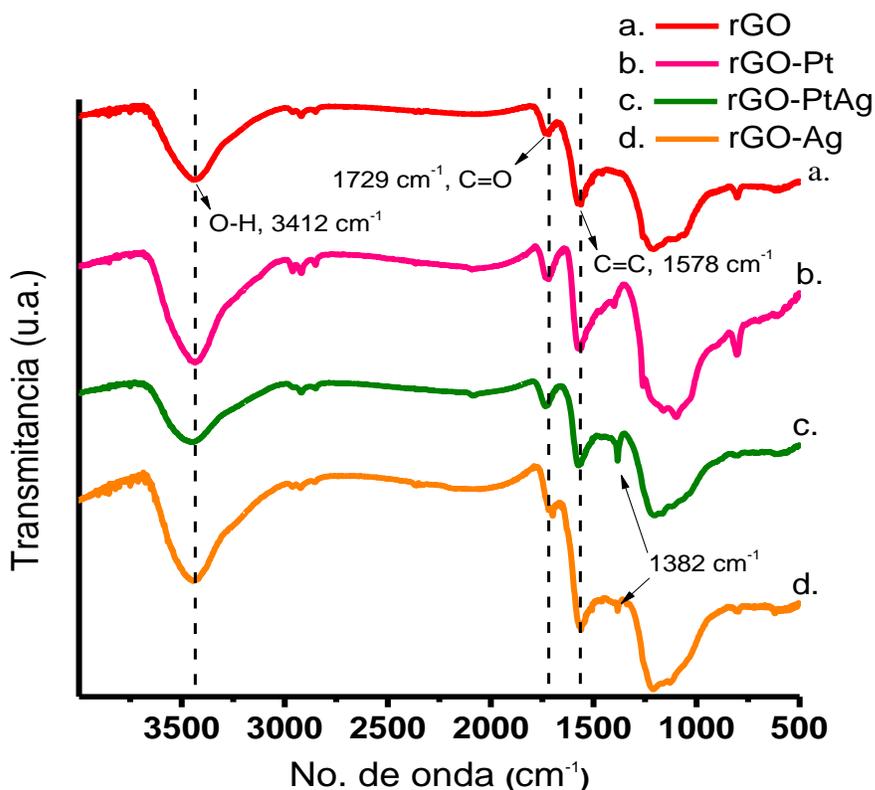
**Figura 16.** Espectros de UV-vis de los materiales: GO con su sal precursora y rGO con sus nanopartículas metálica.

Se observa que los espectros correspondientes al GO con los precursores metálicos presentan un hombro alrededor de 230 nm asociados a la transición  $\pi-\pi^*$  de la estructura del GO (Figura 16). Sin embargo, no es posible observar alguna absorción relacionada con el precursor metálico. En los espectros del rGO con nanopartículas metálicas (Figura 16) se observa una banda de absorción a 274 nm, esta banda se le atribuye al rGO, que es característica a la transición  $\pi-\pi^*$  de electrones dentro de los dobles enlaces aromáticos [105]. En el espectro de rGO- Pt (Figura 16) se observa una banda de absorción a 216 nm, lo que es un pico característico de las NPs de Pt [106].

En el espectro correspondiente a la muestra de rGO-PtAg (Figura 16(2b)), se observa la banda a 219 nm que corresponde al Pt y un hombro a 420 nm que corresponde a la Ag [105]. La presencia de estas bandas de absorción indican el depósito de dos fases Pt y Ag. Por último en la Figura 16(3b), se presenta el espectro del rGO-Ag, en donde se observa presencia de dos bandas de absorción, a 215 nm y a 330 nm. Estas bandas están asociadas a las transiciones de energía de  $Ag^+$  y  $Ag^0$ , sin embargo, no fue posible observar la banda asociada a la resonancia del plasmón superficial de las nanopartículas de Ag [107]. En la literatura se ha reportado que cuando no se observa la banda característica del plasmón de las NPs de Ag a 420 nm, posiblemente se deba a la interacción que tuvieron las nanopartículas con las hojas del rGO, posiblemente lo que está pasando, es que las nanopartículas metálicas son cubiertas por las capas de grafeno[105].

En la Figura 17 se muestra los espectros de FT-IR del rGO, rGO-Pt, rGO-PtAg y rGO-Ag. En donde se puede observar que todos los materiales siguen aún manteniendo las bandas características del rGO. Estas bandas de absorción son a  $3412\text{ cm}^{-1}$  originaria del estiramiento vibracional del O-H [105]; la banda de absorción a  $1729\text{ cm}^{-1}$ , que se le atribuye al estiramiento del C=O [99] de los grupos COOH situado en los bordes de la hoja de grafeno [108]. También se observa la banda de absorción entre los  $1578\text{-}1567\text{ cm}^{-1}$  que puede ser atribuida a la vibración del esqueleto de las hojas de grafeno[108]. Los

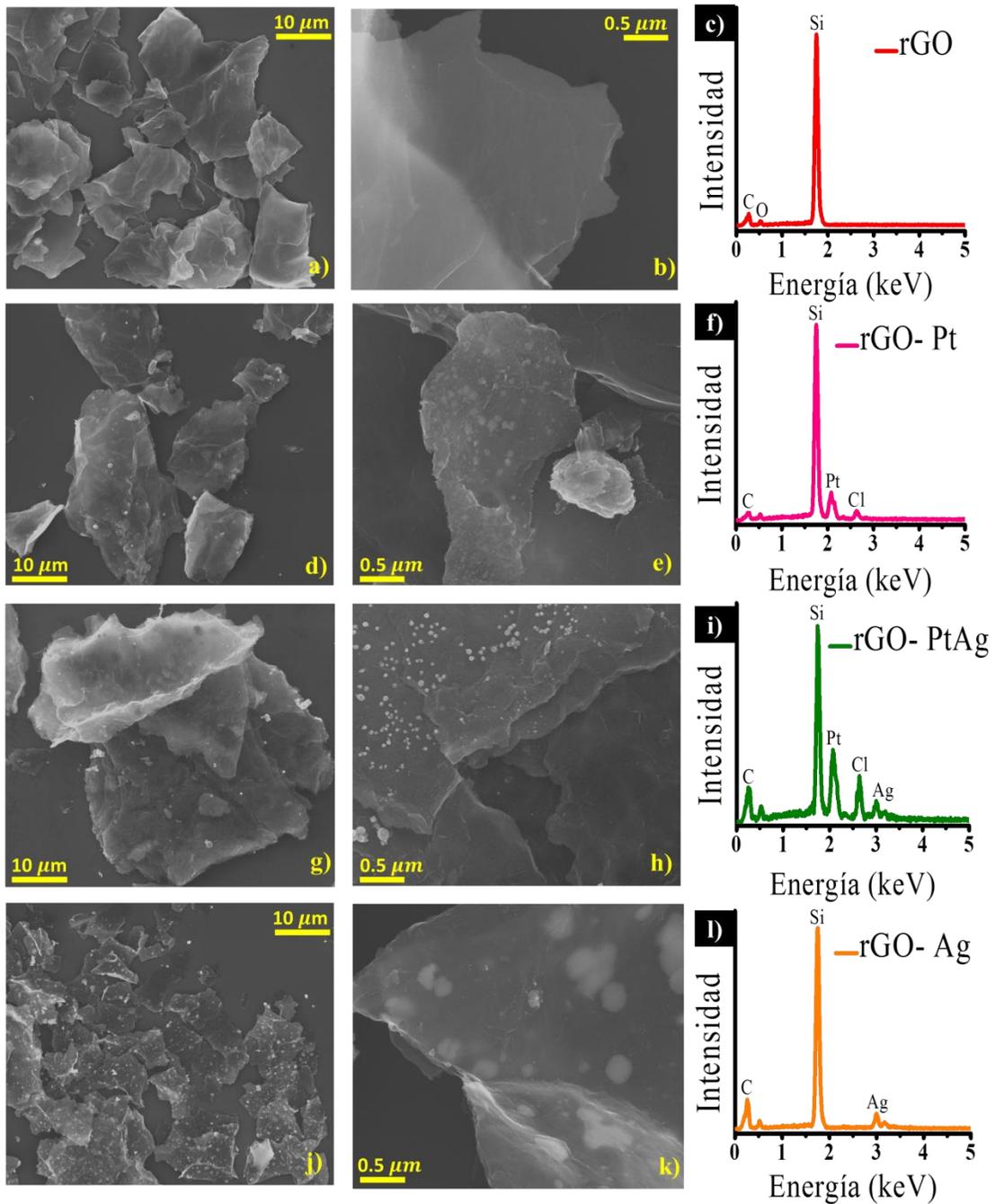
espectros desde un punto de vista general presentan una estructura similar, sin embargo es posible observar una banda a  $1382\text{ cm}^{-1}$  en los espectros de rGO-Ag y rGO-PtAg asociada a los residuos del nitrato de plata ( $\text{NO}^{-3}$ ). Otra posibilidad es que durante la reacción, el grafeno haya sido modificado con el nitrógeno formando un grupo nitroso ( $\text{C-NO}_2$ ), cuya vibración en el infrarrojo se encuentra alrededor de  $1380\text{ cm}^{-1}$  [109]. Además, en el intervalo analizado no fue posible observar alguna banda asociadas a las partículas metálicas.



**Figura 17.** Espectros de FT-IR: (a) rGO, (b) rGO-Pt, (c) rGO-PtAg y (d) rGO-Ag.

En la Figura 18, se muestran las micrográficas de SEM y los espectros de EDS/EDX correspondientes a los siguientes materiales: rGO, rGO-Pt, rGO-PtAg y rGO-Ag. En la Figura se presentan dos micrográficas para cada material, una correspondiente a la observación a bajas magnificaciones, Figura 18(a, d, g, j). Se puede observar trozos del material distribuidos sobre un sustrato de silicio. A diferencia de las imágenes de GO en este caso se observa que el material es

de espesor mayor y su dispersión es menor, evidenciado por la formación de aglomerados.



**Figura 18.** Imágenes obtenidas por SEM y espectros de EDS/EDX. (a-c) rGO, (d-f) rGO-Pt, (g-i) rGO-PtAg y (j-l) rGO-Ag.

Estos resultados indican que durante el tratamiento térmico la reducción del material ocurrió generando una mayor interacción entre las hojas limitando su dispersión y observándose apiladas. Este comportamiento es similar para todas las muestras.

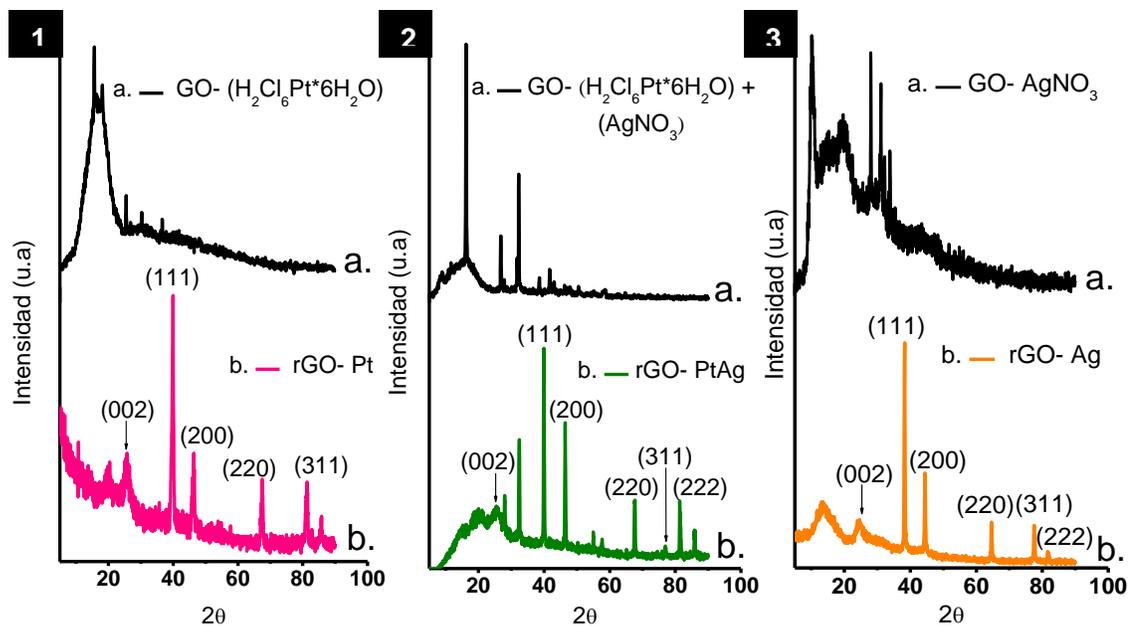
Cuando se observa la imagen del rGO obtenida a mayor magnificación (Figura 18b) puede notarse una superficie lisa, libre de impurezas y una hoja transparente al haz de electrones lo cual es similar a los materiales de grafeno de varias capas. A diferencia del resto de las muestras en donde podemos observar que en los materiales hay presencia de nanopartículas distribuidas en toda la superficie de las hojas del rGO, Figura (b, e, h, k). Para identificar la composición de estas partículas se llevó a cabo un microanálisis mediante la obtención de los espectros de energía dispersiva de rayos X.

La Figura 18(e, f, i, l), muestra los espectros obtenidos de los materiales. Se observa que en todos hay presencia de silicio (Si), de carbono (C) y oxígeno (O), el cual se le atribuye al sustrato en donde fue colocada la muestra para su análisis, y al rGO en donde su composición principal es C y O. Sin embargo, en los espectros correspondientes al rGO-Pt, rGO-PtAg y rGO-Ag, se observa la presencia de metales nobles, como platino (Pt), (Figura 18f); platino (Pt) y plata (Ag) (Figura 18i), y plata (Ag) (Figura 18l). Estos resultados indican que las partículas observadas son metálicas y se depositaron sobre las hojas del rGO.

Para analizar con detalle la estructura cristalina de los nanocompositos se llevó a cabo un análisis por difracción de rayos de las muestras antes y después del tratamiento térmico y se presentan en la Figura 19. Los difractogramas que corresponden a las muestras antes de la reducción térmica, presentan las reflexiones correspondientes a las sales precursoras de las nanopartículas que corresponden al  $\text{H}_2\text{Cl}_6\text{Pt}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y al  $\text{AgNO}_3$  (Figura 19). Se observa además una reflexión para los 3 difractogramas a  $10^\circ$  asociada al plano (001) del GO como se observa en la Figura 13a. Posteriormente para las muestras tratadas térmicamente se observa que todos los difractogramas presentan un pico alrededor de los  $25^\circ$ , este corresponde a la reflexión (002) de la estructura del

grafeno, que puede ser correlacionado al espaciamiento entre capas de 0.39 nm. Esta distancia es muy similar a la obtenida para la muestra reducida sin nanopartículas metálicas, lo que sugiere que la presencia de las nanopartículas monometálicas no afecta la distancia entre las hojas de rGO.

Por otro lado para la muestra rGO-Pt se observan las principales reflexiones  $2\theta$  a  $39.65^\circ$ ,  $46.40^\circ$ ,  $67.50^\circ$ ,  $81.57^\circ$  y  $85.69^\circ$  que corresponden a los planos (111), (200), (220), (311) y (222) (JCPDS 04-0802) de la estructura FCC del Pt [110]. Para la muestra de rGO-Ag, se observan las reflexiones a  $38.19^\circ$ ,  $44.66^\circ$ ,  $64.75^\circ$ ,  $77.66^\circ$  y  $81.61^\circ$  que corresponden al plano (111), (200), (220), (311) y (222) respectivamente y están asociadas la Ag con estructura FCC [98]



**Figura 19.** Difractogramas de DRX: (1a) GO con su sal precursora de  $(H_2Cl_6Pt \cdot 6H_2O)$ , (1b) rGO con NPs metálicas de Pt; (2a) GO con su sal precursora de  $(H_2Cl_6Pt \cdot 6H_2O) + (AgNO_3)$ , (2b) rGO con NPs bimetalicas de Pt/Ag; (3a) GO con su sal precursora de  $AgNO_3$  y (3b) rGO con NPs metálicas de Ag.

Para el caso del difractograma de la muestra rGO-PtAg presenta reflexiones en  $39.99^\circ$ ,  $46.52^\circ$  y  $67.83^\circ$  y se le atribuyen a los planos (111), (200) y (220) del Pt

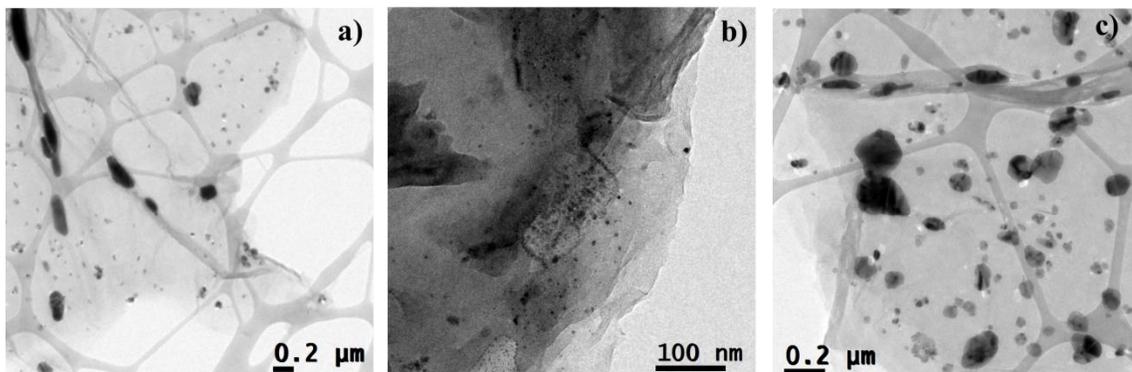
con estructura FCC [110]. Sin embargo es posible observar reflexiones a  $77.11^\circ$  y  $81.24^\circ$ , los cuales corresponden a los planos (311) y (222) relacionados con la estructura FCC de la Ag [98]. Estos resultados sugieren la formación de partículas metálicas de Pt y Ag en la superficie del rGO, sin embargo, en la muestra de rGO-PtAg, aunque hay evidencia de la formación de partículas metálicas de Pt y Ag es difícil establecer si se encuentran en una aleación o como partículas segregadas. En la Tabla 5 se muestra que no hay dos patrones de difracción de nanopartículas metálicas en el compuesto de rGO-PtAg, y que efectivamente estamos hablando de nanopartículas bimetálicas. Pues la tabla muestra como los planos de difracción del compuesto rGO-PtAg no coinciden con el del rGO-Pt o rGO-Ag. Además hay planos del rGO-PtAg que se encuentran en medio de los planos de difracción de los compósitos rGO-Pt y de rGO-Ag.

**Tabla 5.** Comparación entre los planos de reflexión.

| Planos | Reflexiones (valor de $2\theta$ ) de los compósitos |               |               |
|--------|---|---------------|---------------|
|        | rGO-Pt  | rGO-PtAg      | rGO-Ag        |
| (111)  | $39.65^\circ$                                       | $39.99^\circ$ | $38.19^\circ$ |
| (200)  | $46.40^\circ$                                       | $46.52^\circ$ | $44.66^\circ$ |
| (220)  | $67.50^\circ$                                       | $67.83^\circ$ | $64.75^\circ$ |
| (311)  | $81.57^\circ$                                       | $77.11^\circ$ | $77.66^\circ$ |
| (222)  | $85.69^\circ$                                       | $81.24^\circ$ | $81.61^\circ$ |

La Figura 20, muestra las imágenes de TEM del rGO con las nanopartículas metálicas para las distintas muestras preparadas. Se puede observar que las partículas metálicas se encuentran distribuidas en las hojas de rGO y que presentan una distribución amplia en el tamaño. Además es posible ver que existe una influencia de la composición de las partículas sobre la morfología. En el caso de las partículas de Ag sobre el rGO presentan un tamaño mayor, lo que sugiere que bajo la reducción térmica a  $400^\circ\text{C}$  las partículas tienen una mayor tendencia a crecer de tamaño incluso se pueden observar algunas

partículas de 200 nm. Sin embargo, para la muestra de rGO-Pt las partículas son de menor tamaño lo cual influye en la morfología de la muestra GO-PtAg en donde se observa principalmente partículas de tamaño pequeño, menores a los 20 nm. Estos resultados sugieren que la fase de Pt influye en la muestra de PtAg para mantener el tamaño controlado.



**Figura 20.** Imágenes de TEM. (a) rGO-Pt, (b) rGO-PtAg, (c) rGO-Ag.

La Tabla 4, muestra el tamaño promedios de las NPs metálicas que se encuentran en las hojas del rGO.

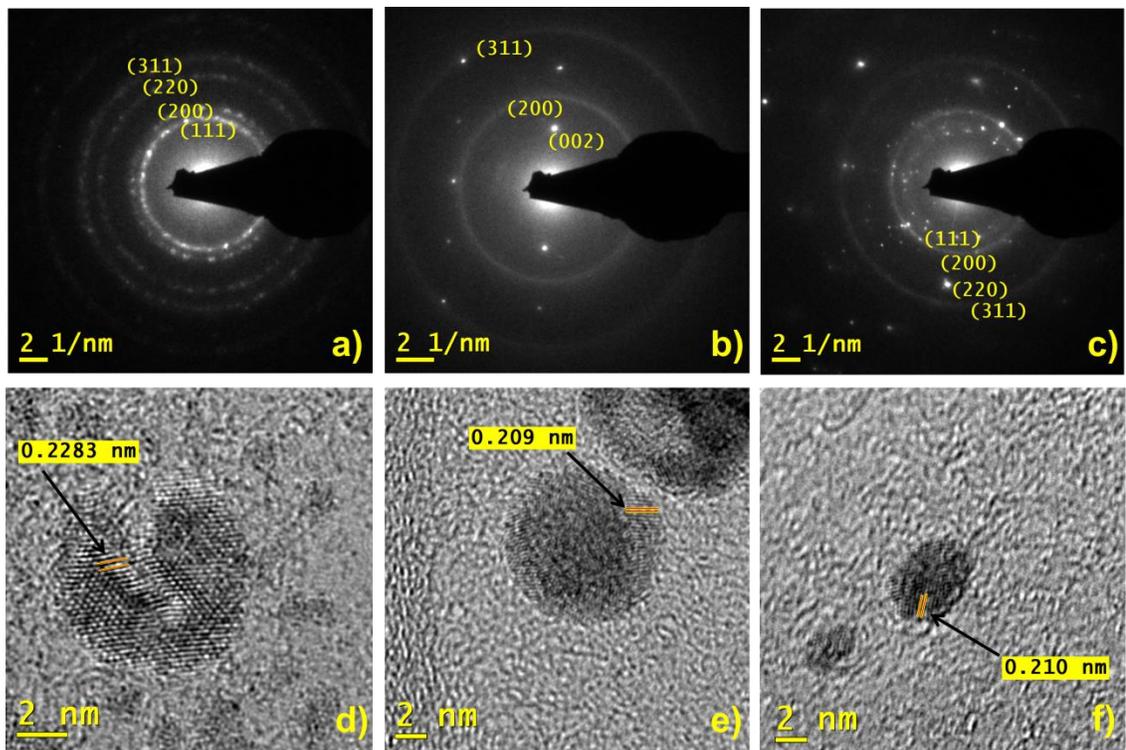
**Tabla 6.** Tamaño promedio de la NPs metálicas o bimetálica, que se encuentran en las hojas del rGO.

| Tipo de NPs metálicas | Tamaño promedio (nm) |
|-----------------------|----------------------|
| Platino (Pt)          | 6                    |
| Platino/Plata (Pt/Ag) | 8                    |
| Plata (Ag)            | 8                    |

Se llevó a cabo también un análisis de difracción de electrones de área selecta y de microscopia electrónica de alta resolución. La Figura 21, muestra los resultados del análisis de las muestras de rGO-Pt, rGO-PtAg y rGO-Pt. En la Figura 21(d), se pudo medir una distancia interplanar de 0.228 nm que

corresponde al plano (111) del Pt; en la Figura 21(e), la distancia interplanar corresponde al plano (200) que se le puede atribuir a la estructura cristalina de la Ag; y la distancia interplanar de la Figura 21(f), corresponde al plano (200) del Pt.

Además, los patrones de difracción de área selecta se observan anillos de difracción asociados a la presencia de nanopartículas. Los resultados son consistentes con los obtenidos por la técnica de DRX y por las cartas de JCPDS con número 87-0646 para el Pt y 03-0931 para la Ag, en el cual corresponden a una estructura cristalina FCC.



**Figura 21.** Patrones de difracción (a-c) e imágenes de alta resolución (d-f) por TEM. (a, d) GO-Pt; (b, e) GO-PtAg; y (c, f) GO-Ag.

Estos resultados sugieren la formación de partículas metálicas sobre el rGO y la presencia de partículas bimetálicas. Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante técnicas de voltametría cíclica.

## **CAPÍTULO IV**

### **Conclusiones y recomendaciones**

Se logró el autodepósito de nanopartículas de plata (Ag), platino (Pt) y bimetálicas de platino/plata (Pt/Ag) en el grafeno, mediante la reducción térmica. La morfología de las partículas es dependiente de la composición.

## LISTA DE SÍMBOLOS

|                  |  |
|------------------|--|
| <b>CV.</b>       | Voltametría Cíclica.   |
| <b>DRX.</b>      | Difracción de rayos X.   |
| <b>FT-IR.</b>    | Infrarroja por transformadas de Fourier, espectroscopia.                     |
| <b>GO.</b>       | Oxido de grafeno.  |
| <b>NPs.</b>      | Nanopartículas.  |
| <b>rGO.</b>      | Oxido de grafeno reducido.   |
| <b>rGO-Ag.</b>   | Oxido de grafeno reducido con nanopartículas metálicas de plata.             |
| <b>rGO-Pt.</b>   | Oxido de grafeno reducido con nanopartículas metálicas de platino.           |
| <b>rGO-PtAg.</b> | Oxido de grafeno reducido con nanopartículas bimetálicas de platino y plata. |
| <b>SEM.</b>      | Microscopia electrónica de barrido.  |
| <b>TEM.</b>      | Microscopia electrónica de transmisión.                                      |
| <b>UV-vis.</b>   | Ultravioleta- visible, espectroscopia.                                       |

## Referencias Bibliográficas

1. Fessenden, R.J., *Química orgánica*. 1987: Grupo Editorial Iberoamérica.
2. Kroto, H.W., et al., *C 60: buckminsterfullerene*. *Nature*, 1985. **318**(6042): p. 162-163.
3. Bertolini, J.E. *Los premios Nobel entre 1996 y 2006*. in *Anales de la Real Sociedad Española de Química*. 2007: Real Sociedad Española de Química.
4. Herráez, A., *Las asombrosas estructuras del carbono: fullerenos, grafenos y nanotubos*.
5. Powell, W., et al., *Nomenclature for the C 60-I h and C 70-D 5h (6) fullerenes (IUPAC Recommendations 2002)*. *Pure and applied chemistry*, 2002. **74**(4): p. 629-695.
6. Huczko, A. and H. Lange, *Carbon nanotubes: experimental evidence for a null risk of skin irritation and allergy*. *Fullerene Science and Technology*, 2001. **9**(2): p. 247-250.
7. Prato, M., *[60] Fullerene chemistry for materials science applications*. *Journal of Materials Chemistry*, 1997. **7**(7): p. 1097-1109.
8. Stephens, P.W., et al., *Polymeric fullerene chains in RbC60 and KC60*. 1994.
9. Chuard, T. and R. Deschenaux, *First Fullerene [60]-Containing Thermotropic Liquid Crystal. Preliminary Communication*. *Helvetica chimica acta*, 1996. **79**(3): p. 736-741.
10. Deschenaux, R., M. Even, and D. Guillon, *Liquid-crystalline mixed [60] fullerene-ferrocene materials*. *Chem. Commun.*, 1998(5): p. 537-538.
11. Brabec, C.J., N.S. Sariciftci, and J.C. Hummelen, *Plastic solar cells*. *Advanced Functional Materials*, 2001. **11**(1): p. 15-26.
12. Schinazi, R., et al., *Synthesis and virucidal activity of a water-soluble, configurationally stable, derivatized C60 fullerene*. *Antimicrobial agents and chemotherapy*, 1993. **37**(8): p. 1707-1710.
13. Cox, B.J., N. Thamwattana, and J.M. Hill, *Mechanics of atoms and fullerenes in single-walled carbon nanotubes. I. Acceptance and suction*

- energies*. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science, 2007. **463**(2078): p. 461-477.
14. Pena Benítez, I., V. Rodríguez González, and R. Martínez Orozco, *SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO*.
  15. Geim, A.K. and K.S. Novoselov, *The rise of graphene*. Nature materials, 2007. **6**(3): p. 183-191.
  16. Martín, N., *Sobre fullerenos, nanotubos de carbono y grafenos*. Arbor, 2011. **187**(Extra\_1): p. 115-131.
  17. Geim, A.K., *Graphene: status and prospects*. Science, 2009. **324**(5934): p. 1530-1534.
  18. Mayorov, A.S., et al., *Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature*. Nano letters, 2011. **11**(6): p. 2396-2399.
  19. Lee, C., et al., *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*. Science, 2008. **321**(5887): p. 385-388.
  20. Liu, F., P. Ming, and J. Li, *Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension*. Physical Review B, 2007. **76**(6): p. 064120.
  21. Balandin, A.A., *Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials*. Nature materials, 2011. **10**(8): p. 569-581.
  22. Nair, R., et al., *Fine structure constant defines visual transparency of graphene*. Science, 2008. **320**(5881): p. 1308-1308.
  23. Bunch, J.S., et al., *Impermeable atomic membranes from graphene sheets*. Nano letters, 2008. **8**(8): p. 2458-2462.
  24. Moser, J., A. Barreiro, and A. Bachtold, *Current-induced cleaning of graphene*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(16): p. 163513-163513-3.
  25. Elias, D., et al., *Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane*. Science, 2009. **323**(5914): p. 610-613.
  26. Loh, K.P., et al., *The chemistry of graphene*. Journal of Materials Chemistry, 2010. **20**(12): p. 2277-2289.
  27. Nair, R.R., et al., *Fluorographene: A Two-Dimensional Counterpart of Teflon*. Small, 2010. **6**(24): p. 2877-2884.

28. Castro Neto, A.H., *The carbon new age*. Materials Today, 2010. **13**(3): p. 12-17.
29. González Carmona, J., M. Hernández Vozmediano, and F. Guinea, *Electrónica del grafeno*. 2010.
30. Cao, G., *Nanostructures and Nanomaterials: Synthe*. 2004: Imperial College Pr.
31. Kim, H., A.A. Abdala, and C.W. Macosko, *Graphene/polymer nanocomposites*. Macromolecules, 2010. **43**(16): p. 6515-6530.
32. Kelsall, R.W., et al., *Nanoscale science and technology*. 2005: Wiley Online Library.
33. Xu, C., X. Wang, and J. Zhu, *Graphene– metal particle nanocomposites*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(50): p. 19841-19845.
34. Katsnelson, M.I., *Graphene: carbon in two dimensions*. Materials Today, 2007. **10**(1): p. 20-27.
35. Bunch, J.S., et al., *Coulomb oscillations and Hall effect in quasi-2D graphite quantum dots*. Nano letters, 2005. **5**(2): p. 287-290.
36. Lu, J., et al., *One-pot synthesis of fluorescent carbon nanoribbons, nanoparticles, and graphene by the exfoliation of graphite in ionic liquids*. ACS nano, 2009. **3**(8): p. 2367-2375.
37. Hummers Jr, W.S. and R.E. Offeman, *Preparation of graphitic oxide*. Journal of the American Chemical Society, 1958. **80**(6): p. 1339-1339.
38. Stankovich, S., et al., *Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly (sodium 4-styrenesulfonate)*. Journal of Materials Chemistry, 2006. **16**(2): p. 155-158.
39. Stankovich, S., et al., *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*. Carbon, 2007. **45**(7): p. 1558-1565.
40. Paredes, J., et al., *Graphene oxide dispersions in organic solvents*. Langmuir, 2008. **24**(19): p. 10560-10564.
41. Li, D., et al., *Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets*. Nature nanotechnology, 2008. **3**(2): p. 101-105.

42. Shen, J., et al., *One Step Synthesis of Graphene Oxide– Magnetic Nanoparticle Composite*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. **114**(3): p. 1498-1503.
43. Szabó, T., et al., *Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides*. Chemistry of materials, 2006. **18**(11): p. 2740-2749.
44. He, H., et al., *A new structural model for graphite oxide*. Chemical physics letters, 1998. **287**(1): p. 53-56.
45. Dreyer, D.R., et al., *The chemistry of graphene oxide*. Chemical Society Reviews, 2010. **39**(1): p. 228-240.
46. Compton, O.C. and S.T. Nguyen, *Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials*. Small, 2010. **6**(6): p. 711-723.
47. Cai, W., et al., *Synthesis and solid-state NMR structural characterization of <sup>13</sup>C-labeled graphite oxide*. Science, 2008. **321**(5897): p. 1815-1817.
48. Eda, G., G. Fanchini, and M. Chhowalla, *Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material*. Nature nanotechnology, 2008. **3**(5): p. 270-274.
49. Tung, V.C., et al., *High-throughput solution processing of large-scale graphene*. Nature nanotechnology, 2008. **4**(1): p. 25-29.
50. Becerril, H.A., et al., *Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors*. ACS nano, 2008. **2**(3): p. 463-470.
51. Wang, X., L. Zhi, and K. Müllen, *Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells*. Nano letters, 2008. **8**(1): p. 323-327.
52. Bourlinos, A.B., et al., *Graphite oxide: chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids*. Langmuir, 2003. **19**(15): p. 6050-6055.
53. Wang, G., et al., *Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(22): p. 8192-8195.
54. Si, Y. and E.T. Samulski, *Synthesis of water soluble graphene*. Nano letters, 2008. **8**(6): p. 1679-1682.

55. Williams, G., B. Seger, and P.V. Kamat, *TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide*. ACS nano, 2008. **2**(7): p. 1487-1491.
56. Paredes, J., et al., *Environmentally friendly approaches toward the mass production of processable graphene from graphite oxide*. Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(2): p. 298-306.
57. Schniepp, H.C., et al., *Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide*. The Journal of Physical Chemistry B, 2006. **110**(17): p. 8535-8539.
58. McAllister, M.J., et al., *Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite*. Chemistry of materials, 2007. **19**(18): p. 4396-4404.
59. Osváth, Z., et al., *Graphene layers from thermal oxidation of exfoliated graphite plates*. Carbon, 2007. **45**(15): p. 3022-3026.
60. Subrahmanyam, K., et al., *A study of graphenes prepared by different methods: characterization, properties and solubilization*. Journal of Materials Chemistry, 2008. **18**(13): p. 1517-1523.
61. Novoselov, K., et al., *A roadmap for graphene*. Nature, 2012. **490**(7419): p. 192-200.
62. Vivekchand, S., et al., *Graphene-based electrochemical supercapacitors*. Journal of Chemical Sciences, 2008. **120**(1): p. 9-13.
63. Bonaccorso, F., et al., *Graphene photonics and optoelectronics*. Nature Photonics, 2010. **4**(9): p. 611-622.
64. Pang, S., et al., *Graphene as transparent electrode material for organic electronics*. Advanced Materials, 2011. **23**(25): p. 2779-2795.
65. Yoon, H.J., et al., *Carbon dioxide gas sensor using a graphene sheet*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011. **157**(1): p. 310-313.
66. Lin, Y.-M., et al., *Operation of graphene transistors at gigahertz frequencies*. Nano letters, 2008. **9**(1): p. 422-426.
67. Hun Mun, J. and B. Jin Cho, *Physical-gap-channel graphene field effect transistor with high on/off current ratio for digital logic applications*. Applied Physics Letters, 2012. **101**(14): p. 143102-143102-4.

68. Wang, H., et al., *An ultrafast nickel–iron battery from strongly coupled inorganic nanoparticle/nanocarbon hybrid materials*. Nature Communications, 2012. **3**: p. 917.
69. Simon, P. and Y. Gogotsi, *Materials for electrochemical capacitors*. Nature materials, 2008. **7**(11): p. 845-854.
70. Stankovich, S., et al., *Graphene-based composite materials*. Nature, 2006. **442**(7100): p. 282-286.
71. Ramanathan, T., et al., *Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites*. Nature nanotechnology, 2008. **3**(6): p. 327-331.
72. Kuilla, T., et al., *Recent advances in graphene based polymer composites*. Progress in Polymer Science, 2010. **35**(11): p. 1350-1375.
73. Sun, Y., Q. Wu, and G. Shi, *Graphene based new energy materials*. Energy & Environmental Science, 2011. **4**(4): p. 1113-1132.
74. Stoller, M.D., et al., *Graphene-based ultracapacitors*. Nano letters, 2008. **8**(10): p. 3498-3502.
75. Blake, P., et al., *Graphene-based liquid crystal device*. Nano letters, 2008. **8**(6): p. 1704-1708.
76. Xu, Y., et al., *Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(18): p. 5856-5857.
77. Li, Y., L. Tang, and J. Li, *Preparation and electrochemical performance for methanol oxidation of pt/graphene nanocomposites*. Electrochemistry Communications, 2009. **11**(4): p. 846-849.
78. Zhang, H., et al., *P25-graphene composite as a high performance photocatalyst*. ACS nano, 2009. **4**(1): p. 380-386.
79. Lu, J., et al., *Nanometal-decorated exfoliated graphite nanoplatelet based glucose biosensors with high sensitivity and fast response*. ACS nano, 2008. **2**(9): p. 1825-1832.
80. Hu, G., et al., *Electrocatalytic oxidation and simultaneous determination of uric acid and ascorbic acid on the gold nanoparticles-modified glassy carbon electrode*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(22): p. 6610-6615.
81. Qiu, J.D., et al., *Synthesis and characterization of MWNTs/Au NPs/HS (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>Fc nanocomposite: Application to electrochemical determination of ascorbic acid*. Electroanalysis, 2008. **20**(16): p. 1819-1824.

82. Liu, A. and S. Huang, *A glucose biosensor based on direct electrochemistry of glucose oxidase immobilized onto platinum nanoparticles modified graphene electrode*. Science China Physics, Mechanics and Astronomy, 2012. **55**(7): p. 1163-1167.
83. Jin, J., et al., *Surfactant-assisted fabrication of free-standing inorganic sheets covering an array of micrometre-sized holes*. Nature materials, 2007. **6**(9): p. 686-691.
84. Li, X., et al., *Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors*. Science, 2008. **319**(5867): p. 1229-1232.
85. Kim, B. and W.M. Sigmund, *Functionalized multiwall carbon nanotube/gold nanoparticle composites*. Langmuir, 2004. **20**(19): p. 8239-8242.
86. Mastalir, A., et al., *Synthesis and catalytic application of Pd nanoparticles in graphite oxide*. Carbon, 2008. **46**(13): p. 1631-1637.
87. Muszynski, R., B. Seger, and P.V. Kamat, *Decorating graphene sheets with gold nanoparticles*. The Journal of Physical Chemistry C, 2008. **112**(14): p. 5263-5266.
88. Varns, R. and P. Strange, *Stability of gold atoms and dimers adsorbed on graphene*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2008. **20**(22): p. 225005.
89. Liu, J., et al., *Toward a universal "adhesive nanosheet" for the assembly of multiple nanoparticles based on a protein-induced reduction/decoration of graphene oxide*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**(21): p. 7279-7281.
90. Li, F., et al., *The synthesis of perylene-coated graphene sheets decorated with Au nanoparticles and its electrocatalysis toward oxygen reduction*. Journal of Materials Chemistry, 2009. **19**(23): p. 4022-4025.
91. Seger, B. and P.V. Kamat, *Electrocatalytically active graphene-platinum nanocomposites. Role of 2-D carbon support in PEM fuel cells*. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. **113**(19): p. 7990-7995.
92. Guo, S., S. Dong, and E. Wang, *Three-dimensional Pt-on-Pd bimetallic nanodendrites supported on graphene nanosheet: facile synthesis and used as an advanced nanoelectrocatalyst for methanol oxidation*. ACS nano, 2009. **4**(1): p. 547-555.
93. Guo, S., et al., *Platinum nanoparticle ensemble-on-graphene hybrid nanosheet: one-pot, rapid synthesis, and used as new electrode material for electrochemical sensing*. ACS nano, 2010. **4**(7): p. 3959-3968.

94. Vinodgopal, K., et al., *Sonolytic design of graphene– Au nanocomposites. simultaneous and sequential reduction of graphene oxide and Au (III)*. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2010. **1**(13): p. 1987-1993.
95. Venkateswara Rao, C., C.R. Cabrera, and Y. Ishikawa, *Graphene-supported Pt–Au alloy nanoparticles: a highly efficient anode for direct formic acid fuel cells*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(44): p. 21963-21970.
96. Yang, J., et al., *Synthesis of graphene/Ag nanocomposite with good dispersibility and electroconductibility via solvothermal method*. Materials Chemistry and Physics, 2011. **129**(1): p. 270-274.
97. Tang, X.-Z., et al., *Growth of silver nanocrystals on graphene by simultaneous reduction of graphene oxide and silver ions with a rapid and efficient one-step approach*. Chemical Communications, 2011. **47**(11): p. 3084-3086.
98. Liu, P., Y. Huang, and L. Wang, *Synthesis of reduced graphene oxide using indole as a reducing agent and preparation of reduced graphene oxide-Ag nanocomposites*. Synthetic Metals, 2013. **167**: p. 25-30.
99. Chen, S., et al., *Facile solvothermal synthesis of graphene–MnOOH nanocomposites*. Journal of Solid State Chemistry, 2010. **183**(11): p. 2552-2557.
100. Park, S., et al., *Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents*. Nano letters, 2009. **9**(4): p. 1593-1597.
101. Park, S., et al., *Aqueous suspension and characterization of chemically modified graphene sheets*. Chemistry of materials, 2008. **20**(21): p. 6592-6594.
102. Qin, X., et al., *One-step synthesis of Ag nanoparticles-decorated reduced graphene oxide and their application for H<sub>2</sub> O<sub>2</sub> detection*. Electrochimica Acta, 2012.
103. Castro-Beltrán, A., et al., *Obtención de grafeno mediante la reducción química del óxido de grafito*. Ingenierías, 2011. **14**(52): p. 35.
104. Krishnan, D., et al., *Energetic graphene oxide: challenges and opportunities*. Nano Today, 2012. **7**(2): p. 137-152.
105. Pruneanu, S., et al., *Electro-catalytic properties of graphene composites containing gold or silver nanoparticles*. Electrochimica Acta, 2012.

106. Yang, L., G. Wang, and Y. Liu, *An acetylcholinesterase biosensor based on platinum nanoparticles-carboxylic graphene-nafion modified electrode for detection of pesticides*. Analytical Biochemistry, 2013.
107. Baia, L. and S. Simon, *UV-VIS and TEM assessment of morphological features of silver nanoparticles from phosphate glass matrices*. Modern Research and Educational Topics in Microscopy, FORMATEX Microscopy Book Series, 2007: p. 576-583.
108. Ji, Z., et al., *Enhanced electrocatalytic performance of Pt-based nanoparticles on reduced graphene oxide for methanol oxidation*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2012.
109. Awasthi, K., et al., *Attachment of biomolecules (protein and DNA) to amino-functionalized carbon nanotubes*. New Carbon Materials, 2009. **24**(4): p. 301-306.
110. Hu, Y., et al., *Effects of structure, composition, and carbon support properties on the electrocatalytic activity of Pt-Ni-graphene nanocatalysts for the methanol oxidation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **111**: p. 208-217.
111. Zheng, L., et al., *Preparation and capacitance performance of Ag-graphene based nanocomposite*. Journal of Power Sources, 2012. **201**: p. 376-381.

# ÍNDICE DE FIGURAS

Página

|   |    |
|---|----|
| <b>Figura 1.</b> Configuración electrónica del estado basal del carbono utilizando la notación de cajas.....  | 2  |
| <b>Figura 2.</b> Hibridación $sp^3$ del carbono.....  | 3  |
| <b>Figura 3.</b> Hibridación $sp^2$ del carbono.....  | 3  |
| <b>Figura 4.</b> Hibridación $sp^1$ del carbono.....  | 4  |
| <b>Figura 5.</b> Estructura química del: (a) fullereno C <sub>60</sub> , (b) nanotubo de carbono de pared sencilla y (c) grafeno.....   | 5  |
| <b>Figura 6.</b> Estructura del grafito, en donde se observan las interacciones de los enlaces, entre cada capa.....  | 9  |
| <b>Figura 7.</b> Estructura de banda electrónica para el grafeno. El grafeno presenta una forma de banda bastante poco convencional que le confiere propiedades electrónicas que le permiten situarse entre los metales y los semiconductores [29]..... | 10 |
| <b>Figura 8.</b> Esquema general de los métodos de producción del grafeno.....  | 12 |
| <b>Figura 9.</b> Procedimiento experimental para la obtención de dispersiones coloidales de hojas de grafeno [42].....  | 14 |
| <b>Figura 10.</b> Representación esquemática de una hoja de óxido de grafeno [46].....  | 15 |

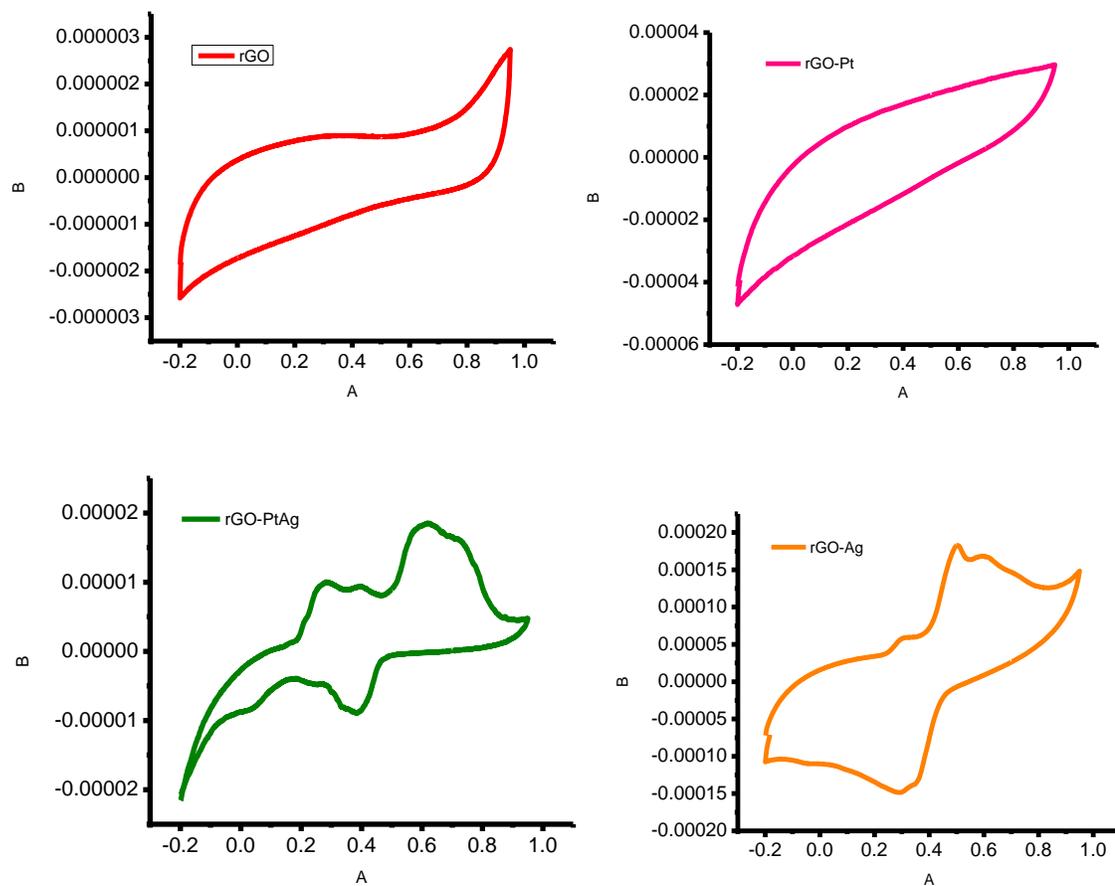
|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 11.</b> (a-d) Síntesis del GO. (e) Imagen de SEM, hojas de GO. (f) Modelo de una estructura molecular de GO. (g) Difractogramas de rayos X del grafito y del GO.....   | 31 |
| <b>Figura 12.</b> Espectro de FT-IR del GO y del rGO.....  | 34 |
| <b>Figura 13.</b> Difractograma de DRX del GO y rGO.....   | 35 |
| <b>Figura 14.</b> Espectro de UV-vis del GO y del rGO.....   | 36 |
| <b>Figura 15.</b> (a) Obtención de películas de óxido de grafeno (GO) con los precursores metálicos. (b) Reducción térmica de las películas de óxido de grafeno con los precursores metálicos.....   | 37 |
| <b>Figura 16.</b> Espectros de UV-vis de los materiales: GO con su sal precursora y rGO con sus nanopartículas metálica.....   | 39 |
| <b>Figura 17.</b> Espectros de FT-IR: (a) rGO, (b) rGO-Pt, (c) rGO-PtAg y (d) rGO-Ag.....  | 41 |
| <b>Figura 18.</b> Imágenes obtenidas por SEM y espectros de EDS/EDX. (a-c) rGO, (d-f) rGO-Pt, (g-i) rGO-PtAg y (j-l) rGO-Ag.....   | 42 |
| <b>Figura 19.</b> Difractogramas de DRX: (1a) GO con su sal precursora de (H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> Pt*6H <sub>2</sub> O), (1b) rGO con NPs metálicas de Pt; (2a) GO con su sal precursora de (H <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> Pt*6H <sub>2</sub> O)+(AgNO <sub>3</sub> ), (2b) rGO con NPs bimetálicas de Pt/Ag; (3a) GO con su sal precursora de (AgNO <sub>3</sub> ) y (3b) rGO con NPs metálicas de Ag..... | 44 |
| <b>Figura 20.</b> Imágenes de TEM. (a) rGO-Pt, (b) rGO-PtAg, (c) rGO-Ag.....   | 46 |
| <b>Figura 21.</b> Patrones de difracción (a-c) e imágenes de alta resolución (d-f) por TEM. (a, d) GO-Pt; (b, e) GO-PtAg; y (c, f) GO-Ag.....  | 47 |

## ÍNDICE DE TABLAS

|   | Página |
|---|--------|
| <b>Tabla 1.</b> Propiedades del grafeno, obtenidas por diferentes métodos [61].....                           | 17     |
| <b>Tabla 2.</b> Peso de los materiales. Antes y después del tratamiento térmico.....                          | 25     |
| <b>Tabla 3.</b> Parámetros que se siguieron para obtener los difractogramas de DRX.....                       | 29     |
| <b>Tabla 4.</b> Porcentaje de pérdida de peso.....  | 38     |
| <b>Tabla 5.</b> Comparación entre los planos de reflexión.....  | 45     |
| <b>Tabla 6.</b> Tamaño promedio de la NPs metálicas o bimetálica, que se encuentran en las hojas del rGO..... | 46     |

# APÉNDICE

## Oxidación electroquímica de metanol en compósitos de rGO, rGO-PtAg y rGO-Ag.



**Figura i.** Curvas de voltametría cíclica de los compósitos, a 50 mV s<sup>-1</sup> en 1 M de solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

[111]. [111].