



# Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

---

Licenciatura en Ingeniería en Electrónica y Telecomunicaciones

SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO POR MEDIO DE  
MECANO-QUÍMICA CON POTENCIALES  
APLICACIONES EN ELECTRÓNICA

**TESIS**

PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERO EN  
ELECTRÓNICA Y TELECOMUNICACIONES

**PRESENTA:**

José Juan Avilés Bravo

**ASESORES:**

Dra. Karina Alemán Ayala

M.en BT. Víctor Gerardo Ibarra García

Dra. Rosa Ángeles Vázquez García

MINERAL DE LA REFORMA HGO. MEXICO 15 de agosto de 2017



ICBI-AACyE/1185/2017

**P.D.I.E.T. JOSÉ JUAN AVILÉS BRAVO**  
**P R E S E N T E .**

Por este conducto le comunico que el Jurado asignado al trabajo de titulación **“SÍNTESIS DE OXIDO DE GRAFENO POR MEDIO DE MECANO-QUÍMICA CON POTENCIALES APLICACIONES EN ELECTRÓNICA”** y que después de revisarlo en reunión de sinodales, han decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del Jurado:

**PRESIDENTE:** Ing. Emmanuel Gutiérrez Rojas  
**PRIMER VOCAL:** Dra. Karina Alemán Ayala  
**SEGUNDO VOCAL:** Dr. Ventura Rodríguez Lugo  
**TERCER VOCAL:** Dra. Rosa Ángeles Vázquez García  
**SECRETARIO:** Dr. Esteban Rueda Soriano  
**PRIMER SUPLENTE:** Dr. Heberto Gómez Pozos  
**SEGUNDO SUPLENTE:** Dr. Omar Domínguez Ramírez

*(Handwritten signatures of the jury members over horizontal lines)*

Sin otro particular, le reitero a usted la seguridad y mi atenta consideración.

**ATENTAMENTE.**  
**“AMOR, ORDEN Y PROGRESO”**  
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, a 27 de Julio del 2017.

*(Handwritten signature of Emmanuel Gutiérrez Rojas)*  
**Ing. Emmanuel Gutiérrez Rojas**  
 Coordinador de la Licenciatura en Ciencias Básicas e Ingeniería  
 Ingeniería en Telecomunicaciones  
 Área Académica de Computación y Electrónica

EGR/pov

Ciudad del Conocimiento  
 Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5  
 Colonia Carboneras  
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184  
 Tel. +52 771 7172000 ext. 6320



[www.uaeh.edu.mx](http://www.uaeh.edu.mx)

# Dedicatoria

*Dedicado a mi familia por haberme apoyado durante toda mi carrera, no solo económicamente, cada uno ha aportado algo especial en mi formación personal y me ha ayudado a ser capaz de cumplir esta meta que me propuse.*

# Agradecimientos

*Gracias a los laboratorios del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales y al Área Académica de Ciencias Computacionales y Electrónica, de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por haberme ayudado en la realización de este trabajo de investigación, con todo el material necesario, así como el apoyo incondicional del personal académico, la Dra. Anna y Dra. Rosa que supervisaron mi estancia en los laboratorios. Gracias a mis asesores que estuvieron en todo momento para apoyarme con mi tema de investigación y por últimos a mi amigos que me animaron y apoyaron a terminar este trabajo.*

# Resumen

En esta tesis de licenciatura se desarrolló una metodología para la producción de óxido de grafeno (GO) con potenciales aplicaciones en electrónica. El método desarrollado se puede clasificar dentro de la mecano-química y se caracteriza por llevarse a cabo en ausencia total de reductores y oxidantes y consiste en hacer reaccionar al grafito por medio de fuerza mecánica. Primero se realizó una síntesis de GO por el método de Hummers modificado, donde el grafito es atacado químicamente con un agente oxidante en presencia de una mezcla de ácidos y se caracterizó químicamente para tomar la muestra como punto de referencia. Posteriormente se procedió a realizar varias reacciones por mecano-química con diferentes tiempos de reacción cada una y posteriormente el material resultante fue caracterizado químicamente. Finalmente al analizar los resultados de la caracterización por UV-vis del material sintetizado a 120 minutos de mecano-química se aprecian dos transiciones electrónicas, la primera a  $n \rightarrow \pi^*$  a 290 nm y segunda a  $\pi \rightarrow \pi^*$  a 215 nm. En la caracterización FT-IR del material mencionado se presentan las bandas de  $3410\text{ cm}^{-1}$  (C-H),  $2920\text{ cm}^{-1}$  (C-H),  $1715\text{ cm}^{-1}$  (C=O),  $1630\text{ cm}^{-1}$  (C=C),  $1570\text{ cm}^{-1}$  (C=C),  $1410\text{ cm}^{-1}$  (C-OH) y  $1100\text{ cm}^{-1}$  (C-O) que concuerdan con lo ya reportado en las literaturas, por lo que al ser químicamente igual al reportado deberá presentar las propiedades necesarias para un potencial uso en los diferentes campos como electrónica y las telecomunicaciones.

# Índice general

Dedicatoria . . . . .	I
Agradecimientos . . . . .	II
Resumen . . . . .	III
<b>Introducción</b>	<b>1</b>
Planteamiento del problema . . . . .	2
Justificación . . . . .	2
Hipótesis . . . . .	3
Objetivo . . . . .	3
Objetivo General . . . . .	3
Objetivos Específicos . . . . .	3
<b>Capítulo 1</b>	<b>4</b>
<b>1. Antecedentes</b>	<b>4</b>
1.1. Carbono . . . . .	4
1.2. Grafito . . . . .	6
1.3. Grafeno . . . . .	7
1.4. Propiedades del grafeno . . . . .	9
1.5. Oxido de Grafeno (GO) . . . . .	10
1.6. Métodos de Obtención . . . . .	13
1.6.1. Exfoliación mecánica (Método de Scotch Tape) . . . . .	13
1.6.2. Deposición química en fase de vapor (CVD) . . . . .	13
1.6.3. Método de Hummers . . . . .	14
1.6.4. Mecano-química . . . . .	15
1.7. Aplicaciones en la electrónica del grafeno y óxido de grafeno . . . . .	16
1.7.1. Celdas solares . . . . .	16
1.7.2. Dispositivos en comunicaciones . . . . .	18
1.7.3. Electrónica flexible . . . . .	19

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	V
1.7.4. Condensadores electro-químicos . . . . .	20
1.8. Métodos de caracterización por espectroscopia . . . . .	21
1.8.1. Espectroscopia UV-vis . . . . .	21
1.8.2. Espectroscopia infrarroja . . . . .	23
<b>Capítulo 2</b>	<b>25</b>
<b>2. Desarrollo experimental</b>	<b>25</b>
2.1. Síntesis química . . . . .	26
2.2. Síntesis por mecano-química . . . . .	29
2.3. Espectroscopia UV-vis . . . . .	31
2.4. Espectroscopia FT-IR . . . . .	33
<b>Capítulo 3</b>	<b>35</b>
<b>3. Resultados y Discusiones</b>	<b>35</b>
3.1. Caracterización por UV-vis . . . . .	36
3.2. Caracterización por FT-IR . . . . .	43
<b>Conclusiones</b>	<b>54</b>
<b>Glosario</b>	<b>55</b>
<b>Acrónimos</b>	<b>57</b>
<b>Referencias</b>	<b>62</b>

# Índice de figuras

1.1. Hibridación $sp^3$ . . . . .	4
1.2. Hibridación $sp^2$ . . . . .	5
1.3. Hibridación $sp$ . . . . .	5
1.4. Estructura del grafito . . . . .	6
1.5. Estructura del grafeno . . . . .	7
1.6. Clasificación de las bandas de valencia (Rosas <i>et al.</i> , 2016) . .	8
1.7. Esquema generalizado de la preparación del Óxido de Grafeno (Garcia <i>et al.</i> , 2013) . . . . .	10
1.8. Grafeno y óxido de grafeno (Cid <i>et al.</i> , 2012). . . . .	11
1.9. Tipos de estructuras del GO (Garcia <i>et al.</i> , 2013) . . . . .	11
1.10. Estructura del óxido de grafeno más aceptada en la actualidad (Garcia <i>et al.</i> , 2013) . . . . .	12
1.11. Esquema del método de Scotch Tape (Guerrero and Caballero, 2015) . . . . .	13
1.12. Deposición química en fase de vapor (Guerrero and Caballero, 2015) . . . . .	14
1.13. Preparación por método de Hummers (Guerrero and Caballe- ro, 2015) . . . . .	14
1.14. Dispositivos utilizados mecano-química (Sepelak <i>et al.</i> , 2012)	15
1.15. Estructura de la celda solar por heterojuntura tipo bulto (Gue- rrero and Caballero, 2015) . . . . .	17
1.16. Estructura de una celda solar con electrodo a base de grafeno (Kymakis <i>et al.</i> , 2011) . . . . .	18
1.17. Estructura de un modulador de banda ancha basado en gra- feno(Wu <i>et al.</i> , 2015). . . . .	19
1.18. Esquema de la preparación de la resistencia a base de tinta de grafeno (Jiang <i>et al.</i> , 2016). . . . .	20
1.19. Espectro electromagnético . . . . .	21



1.20. Energía de los orbitales moleculares (Yurkanis, 2008) . . . . .	22
1.21. Principio de operación de la espectroscopia UV-vis (Guerrero and Caballero, 2015) . . . . .	23
1.22. Principio de funcionamiento de las espectroscopia IR (Guerrero and Caballero, 2015) . . . . .	24
2.1. Diagrama de la metodología realizada. . . . .	25
2.2. Solución al inicio de la reacción . . . . .	26
2.3. Neutralización de los ácidos . . . . .	27
2.4. Recuperación de la muestra mediante el filtrado . . . . .	28
2.5. Contenedor de acero inoxidable. . . . .	29
2.6. Molino de alta energía . . . . .	30
2.7. Espectrómetro UV-vis Lambda XLS . . . . .	31
2.8. Espectro UV de la síntesis química . . . . .	32
2.9. Espectrómetro FT-IR Frontier . . . . .	33
2.10. Espectro IR de la mecano-síntesis . . . . .	34
3.1. Muestras obtenidas al finalizar cada uno de los métodos. . . . .	35
3.2. Espectro UV-vis de la muestra obtenida por el método químico . . . . .	36
3.3. Espectros UV-vis de las muestras obtenidas tras 30 minutos de reacción . . . . .	37
3.4. Comparación de los espectros UV-vis (30 min. de mecano-química vs método químico) . . . . .	38
3.5. Espectros UV-vis de las muestras obtenidas tras 60 minutos de reacción . . . . .	39
3.6. Comparación de los espectros UV-vis (60 min. de mecano-química vs método químico) . . . . .	40
3.7. Espectros UV-vis de las muestras obtenidas tras 120 minutos de reacción . . . . .	41
3.8. Comparación de los espectros UV-vis (120 min. de mecano-química vs método químico) . . . . .	42
3.9. c . . . . .	43
3.10. Espectro FT-IR de la muestra obtenida por el método químico . . . . .	44
3.11. Espectro FT-IR de las muestras de 30 minutos de reacción . . . . .	46
3.12. Comparación de los espectros FT-IR (30 min. de mecano-química vs método químico) . . . . .	47
3.13. Espectro FT-IR de la muestras de 60 minutos de reacción . . . . .	48

3.14. Comparación de los espectros FT-IR (60 min. de mecano- química vs método químico) . . . . .	49
3.15. Espectros FT-IR de las muestras de 120 minutos de reacción .	50
3.16. Comparación de los espectros FT-IR (60 min. de mecano- química vs método químico) . . . . .	51
3.17. Comparación de los espectros FT-IR entre los diferentes inter- valos de tiempo por mecano-química y el método químico . . .	52
3.18. Ampliación . . . . .	53

# Índice de tablas

1.1. Frecuencias de vibraciones de estiramientos en IR (Yurkanis, 2008) . . . . .	23
2.1. Reacciones realizadas por mecano-síntesis . . . . .	30
3.1. Reacciones de 30 minutos por mecano-síntesis . . . . .	37
3.2. Reacciones de 60 minutos por mecano-química . . . . .	39
3.3. Reacciones de 120 minutos por mecano-química . . . . .	41
3.4. Frecuencias de vibraciones de la muestra obtenida por el método químico . . . . .	45
3.5. Frecuencias de vibraciones de las muestras de 30 minutos . . . . .	46
3.6. Frecuencias de vibraciones de la muestra de 60 minutos de reacción . . . . .	48
3.7. Frecuencias de vibraciones de la muestra de 60 minutos de reacción . . . . .	51

# Introducción

El enlace químico y la estructura del grafeno se describieron durante la década de 1930, su estructura de bandas electrónicas fue calculada por primera vez en 1949 por Wallace, pero no fue hasta el 2004 que el grafeno empezó a tomar gran importancia con el descubrimiento de los científicos K. Novoselov y A. Geim de la Universidad de Manchester sobre como aislar laminas delgadas del espesor de un átomo del grafito mediante una exfoliación mecánica (trabajo por el cual se les otorgó el premio Nobel de física en el 2010). Actualmente hay mucho interés sobre la obtención del grafeno debido a las numerosas aplicaciones en diferentes campos, como en la electrónica, con la creación de componentes electrónicos con menor consumo de electricidad, en la electrónica flexible, con resistencias maleables eléctricamente estables, en la biomedicina, con la elaboración de biosensores, en la generación de energía y medio ambiente, con la fabricación de celdas solares orgánicas más eficientes, Además de ser fácilmente funcionalizado con compuestos bioactivos tales como proteínas, enzimas, fármacos, factores de crecimiento y ADN mediante la interacción física. También el grafeno puede mezclarse con otros materiales para reforzar sus propiedades mecánicas y eléctricas. Todo esto es posible gracias a las propiedades eléctricas, ópticas, térmicas y mecánicas excepcionales que presenta este material debido a su estructura en arreglo hexagonal y las interacciones de los electrones desplazándose a través de esta planicie bidimensional. Sin embargo, su síntesis necesita ser mejorada, ya que los métodos de obtención para un grafeno de buena calidad resultan ser costosos y la obtención del material es en bajas cantidades, también existen métodos para la obtención de grafeno con menos calidad en cantidades mayores, pero son poco viables ya que hacen uso de reactivos químicos dañinos para la salud y el medio ambiente. Esto no permite que el material tenga el impacto que se merece en la sociedad científica y tecnológica. La mecano-química es utilizada para la reducción de tamaño de partículas sólidas.

das hasta rangos nanométricos, para la mezcla y combinación de elementos químicos hasta la escala atómica y para la iniciación o aceleración de reacciones químicas tanto orgánicas como inorgánicas, siendo una técnica benigna con el medio ambiente por la disminución o incluso la eliminación del uso de solventes y/o catalizadores durante las reacciones. Por esta razón el lograr sintetizar este material mediante la técnica de mecano-química directamente desde la materia prima (grafito) generaría un método viable económicamente y ambientalmente provocando un impacto mayor en la sociedad científica y tecnología.

En el **capítulo 1** se presentan los antecedentes del grafeno y óxido de grafeno, sus propiedades y características de cada uno, así como sus métodos de obtención y principales aplicaciones en la electrónica.

En el **capítulo 2** se presenta la metodología de los métodos de síntesis que se utilizaron en este trabajo, el método de Marcano *et al.* para la síntesis química y el método propuesto por mecano-química.

En el **capítulo 3** se discuten los resultados sobre las dos caracterizaciones (UV-vis y FT-IR) realizadas sobre los materiales obtenidos durante las síntesis y se comprueba que el material sintetizado por mecano-química químicamente es igual al sintetizado por el método de Marcano.

## Planteamiento del problema

En la actualidad hay mucho interés en el grafeno u óxido de grafeno, debido a que por sus propiedades tiene numerosas aplicaciones en diferentes campos. La síntesis de óxido de grafeno convencionalmente se realiza usando alguna modificación del método de Hummers, sin embargo, esto presenta varias desventajas como largos tiempos de reacción y requiere el uso de reactivos químicos dañinos con el medio ambiente y cuyo manejo resulta riesgoso. Esto provoca que el uso de este material sea limitado y no tenga el impacto que se espera tenga en diversos campos de la ciencia y la tecnología.

## Justificación

Los materiales grafénicos han demostrado tener propiedades físicas sorprendentes y estas les otorgan un campo de aplicación muy grande. Sin embargo, su síntesis presenta algunos problemas. En el caso del óxido de grafeno

su síntesis involucra el uso de grandes cantidades de agua y, ácidos y agentes oxidantes fuertes. Esto hace necesario desarrollar metodologías que eviten el uso de estos últimos. Por ello se plantea el desarrollar un método basado en mecano-química para lograrlo. Esto porque, aunque la mecano-química ha demostrado reducir el tiempo de síntesis y el uso de catalizadores y/o solventes en la síntesis de compuestos tanto orgánicos e inorgánicos aún no hay trabajos sobre la síntesis de óxido de grafeno directa del grafito. Y el desarrollo de una metodología libre de estos problemas permitirá el uso generalizado del óxido de grafeno al hacer viable económica y ambientalmente su síntesis.

## Hipótesis

Al sintetizar óxido de grafeno por un proceso de mecano-química, su tiempo de síntesis se reducirá junto con la cantidad de solventes y/o catalizadores. Teniendo el material sintetizado las mismas propiedades químicas que aquel sintetizado por un método tradicional.

## Objetivos

### Objetivo General

Sintetizar óxido de grafeno por medio de mecano-química para disminuir su tiempo de síntesis y el uso de solventes y/o catalizadores durante esta.

### Objetivos Específicos

- Sintetizar óxido de grafeno por un método químico ya conocido y caracterizarlo químicamente para establecer un punto de referencia.
- Sintetizar óxido de grafeno por el método de mecano-química, evaluado diferentes tiempos de reacción.
- Realizar la caracterización química del material obtenido por mecano-química.

# Capítulo 1

## Antecedentes

El presente capítulo se muestran los conocimientos necesarios para que el lector tenga una mejor comprensión sobre el grafeno y óxido de grafeno, sus características y propiedades de cada uno, así como sus métodos de obtención y principales aplicaciones en la electrónica.

### 1.1. Carbono

El Carbono es un elemento químico que constituye el pilar de la química orgánica. Su configuración electrónica ( $1s^2 2s^2 2p^2$ ) le permite formar distintos enlaces con otros elementos o consigo mismo que dan lugar a una gran variedad de materiales con estructuras y propiedades muy diferentes.

A continuación, se resumen los principales tipos de hibridaciones y enlaces que dan lugar a las formas alotrópicas del carbono (Pérez *et al.*, 2013):

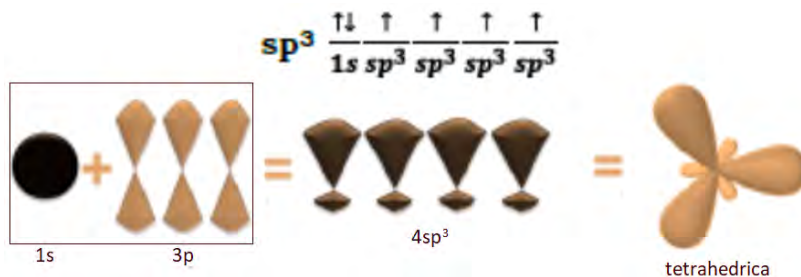
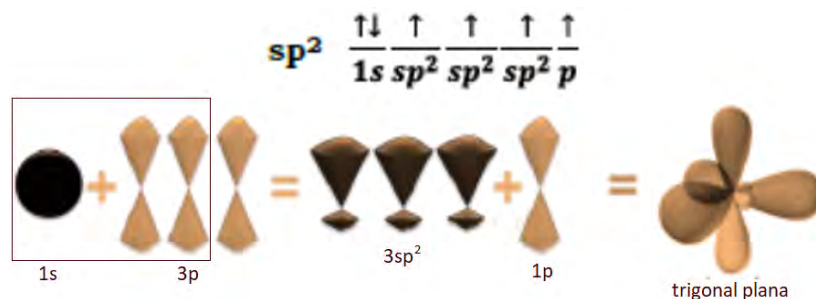
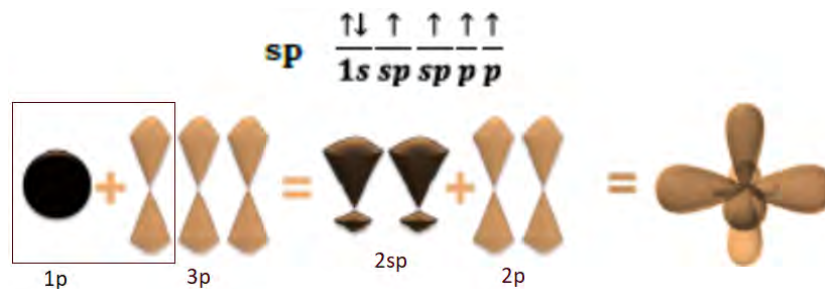


Figura 1.1: Hibridación  $sp^3$

- En la hibridación  $sp^3$  (figura 1.1) el orbital  $2s$  se une a los tres orbitales  $2p$ . De esta forma se generan cuatro orbitales híbridos dispuestos con forma estructural de tetraedro .

Figura 1.2: Hibridación  $sp^2$ 

- En la hibridación  $sp$  (figura 1.2 ) el orbital  $2s$  se combina con dos orbitales  $2p$  para generar tres orbitales  $sp$  y un orbital  $p$ . Los orbitales  $sp$  forman una red planar y el orbital  $p$  se puede visualizar como un lóbulo arriba y abajo perpendicular al plano, el cual es el responsable de la formación del enlace  $\pi$  al unirse con otro átomo con la misma hibridación dando lugar a un doble enlace ( $C=C$ ).

Figura 1.3: Hibridación  $sp$ 

- En la hibridación  $sp$  (figura1.3) el orbital  $2s$  se combina con un orbital  $2p$ , para generar dos orbitales  $sp$  quedando dos orbitales  $p$  puros que dan lugar a la formación de dos enlaces  $\pi$  cuando se une a otro átomo de la misma hibridación formando así un triple enlace ( $C\equiv C$ ).



## 1.2. Grafito

El grafito natural es una forma alotrópica del carbono. Es un mineral suave, de color entre gris y negro, con peso específico de  $2.23 \text{ g/cm}^3$ , estable y químicamente inerte a temperatura normal, no tóxico, resistente al calor (SE, 2014) y posee una estructura laminar, se extrae de minas en forma cristalina o amorfo. Estas laminas están acomodadas en tipo Bernal (desplazadas lateralmente) (figura 1.4 A) y con una separación entre ellas de  $.335 \text{ nm}$  (figura 1.4 B). Las fuerzas de Van der Waals entre cada capa es relativamente débil (Solís, 2011).

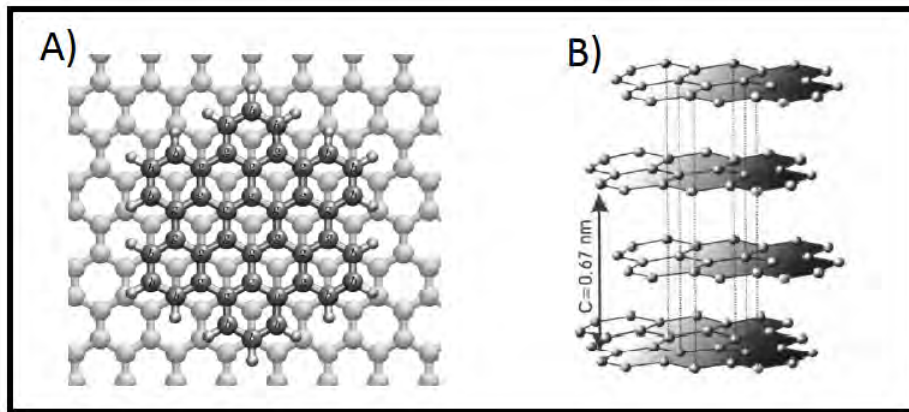


Figura 1.4: Estructura del grafito

Sonora, actualmente es el único productor de grafito en México, con potencial de 1,634,800 toneladas en reservas de grafito amorfo. La producción de grafito en el 2013 fue de 7,024 toneladas. Sus principales aplicaciones en México son en la industria del hierro y el acero, también en la elaboración de productos refractarios, químicos, de revestimiento y en la fabricación de baterías secas (SE, 2014).

### 1.3. Grafeno

El Grafeno es una estructura bidimensional formada por átomos de carbono en arreglos hexagonales con sólo un átomo de grosor (figura 1.5), donde cada átomo de carbono interactúa por medio de una hibridación  $sp^2$  con tres átomos de carbono de la misma hibridación, originando un enlace  $\pi$  deslocalizado que le confiere propiedades excepcionales tanto eléctricas como mecánicas (Lin, 2010). La hibridación  $sp^2$  presente en los enlaces del carbono le brindan las propiedades de dureza y rigidez. Así mismo, una capa de grafeno presenta flexibilidad, siendo capaz de soportar una deformación elástica en exceso del 20 % (Liu *et al.*, 2007) más que cualquier otro cristal. Existen bi-capa y multicapas de grafeno, cada una de las cuales posee propiedades únicas estando en función del orden de apilamiento y la separación entre capas (Ryon *et al.*, 2016).

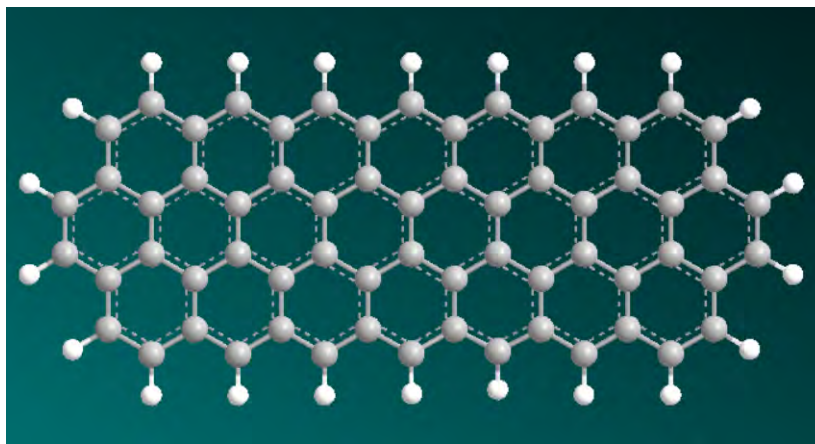


Figura 1.5: Estructura del grafeno

El grafeno fue descubierto en el año 2004, por los científicos K. Novoselov y A. Geim (Novoselov and Geim, 2004), consiguieron aislar láminas delgadas del espesor de un átomo utilizando una técnica de exfoliación mecánica conocida como "método de Scotch Tape", que consiste en la exfoliación repetida de una pieza de grafito empleado cinta adhesiva. Por este descubrimiento en el 2010 fueron galardonados con el Premio Nobel de Física.

El grafeno presenta un comportamiento poco convencional en su estructura de bandas (banda de valencia y banda de conducción), con respecto a la de los metales, semiconductores y aislantes (figura 1.6).

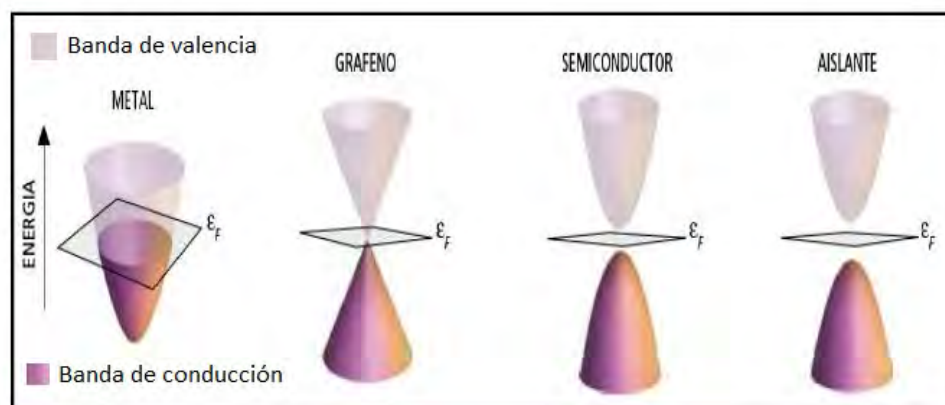


Figura 1.6: Clasificación de las bandas de valencia (Rosas *et al.*, 2016)

Las bandas del grafeno por sus proximidades del nivel de Fermi, el valle de la banda desocupada de menor energía (banda de conducción) se halla pegado en un solo punto a la cima de la banda ocupada de mayor energía (banda de valencia), de esta manera los electrones pueden viajar en línea recta entre los átomos sin dispersarse lo cual significa que es mejor conductor y se podría utilizar en componentes electrónicos más eficientes y de menor consumo de electricidad (Rosas *et al.*, 2016).

Se han reportado en la literatura resistencias eléctricamente estables a base de grafeno modificado CMC (Carboximetilcelulosa) para electrónica flexible (Jiang *et al.*, 2016), P3HT modificado con grafeno como capa activa de celdas solares orgánicas (Yu *et al.*, 2010), láminas de grafeno químicamente modificado (CMG) que pueden ajustarse físicamente para tipos de electrolitos inferiores en condensadores electro-químicos (Zhang *et al.*, 2010)

También el grafeno puede mezclarse con otros materiales tales como polímeros sintéticos o naturales para reforzar sus propiedades mecánicas y eléctricas. Además de ser fácilmente funcionalizado con compuestos bioactivos tales como proteínas, enzimas, fármacos, factores de crecimiento y ADN mediante la interacción física (Liu *et al.*, 2014).

## 1.4. Propiedades del grafeno

Como se menciono las propiedades eléctricas están directamente relacionadas con la hibridación  $sp^2$  que presenta su estructura y que origina un enlace  $\pi$  deslocalizado provocando que en su estructura de bandas tenga una banda prohibida (gap) con valor zero. Por esta razón una hoja de grafeno suspendida presenta una alta movilidad electrónica ( $\mu$ ) de  $2 \times 10^5 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  a una densidad electrónica ( $n$ ) de  $2 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ . Por el método de CVD en un sustrato de  $\text{SiO}_2$  la hoja de grafeno presenta  $\mu = 3700 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  a  $n = 5 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$  (Zhong *et al.*, 2017).

La transmitancia óptica (T) y reflectancia (R) del grafeno están dadas por  $T \equiv (1 + 2\pi G/c)^2$  y  $R \equiv 0,25\pi^2 \alpha^2 T$  donde  $G = e^2/4\hbar$  ( $\hbar = h/2\pi$ ,  $h$  es la constante de Planck,  $e$  es la carga del electrón) es la conductividad de alta frecuencia para los fenómenos de Dirac en el grafeno,  $c$  es la velocidad de la luz y  $\alpha = e^2/\hbar c \approx 1/137$  es la constante de estructura fine que describe el acoplamiento entre la luz y los electrones relativos. La reflectancia del grafeno es insignificante ( $< 0,1\%$ ) (Zhong *et al.*, 2017).

El grafeno también tiene un alto valor de conductividad térmica ( $\kappa$ ) debido a la fuerte unión de los átomos de carbono. La conductividad de una sola hoja de grafeno suspendida determinada por la espectroscopia Raman es  $\kappa \approx 5000 \text{W}/\text{mK}$ , la cual supera a la del diamante y grafito (Zhong *et al.*, 2017).

El grafeno exhibe un módulo elástico o módulo de Young de  $E = 1,0 \text{TPa}$  y el esfuerzo intrínseco de  $\sigma_{int} = 130 \text{GPa}$ . Sin embargo, las propiedades mecánicas del grafeno se ven afectadas por muchos factores, tales como defectos en su estructura (Zhong *et al.*, 2017).

## 1.5. Óxido de Grafeno (GO)

Como se a mencionado, la existencia del grafeno se conoce desde la década de 1930, pero no se conocía un método para obtenerlo ya que era muy complicado aislar solo una hoja a partir del grafito, sino hasta 1958 que científicos W. Hummers y R. Offeman idearon una forma para separa la estructura laminar que conforma al grafito, mediante una oxidación. Sin embargo esta separación solo permite extraer mediante una exfoliación un cantidad no menor a cinco capas obteniendo lo que se considera como óxido de grafeno.

Como se puede observar en la figura 1.7, generalmente se prepara haciendo reaccionar el grafito con agentes oxidantes en medio ácido para obtener así el óxido de grafito, que al igual que el óxido de grafeno es higroscópico e hidrofílico, por lo que las moléculas de agua se pueden intercalar entre sus laminas, pudiendo aumentar en función de la humedad la distancia entre ellas a más de 0.625 nm, al igual que los grupos funcionales introducidos entre los planos basales del grafito aumentan la distancia interlaminar, lo que hace que disminuyan las fuerzas de Van der Waals, de tal forma que las capas se separan al aplicar una tratamiento de exfoliación a base de ultrasonido (Garcia *et al.*, 2013).

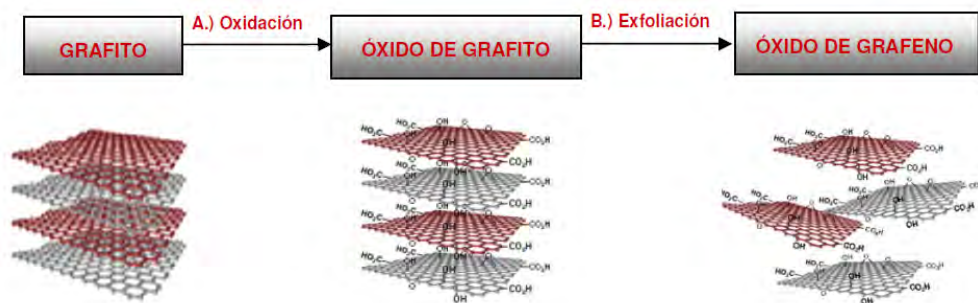


Figura 1.7: Esquema generalizado de la preparación del Óxido de Grafeno (Garcia *et al.*, 2013)

El material resultante a diferencia del grafito y grafeno carece de conjugación electrónica porque contiene numerosos grupos funcionales como ácido carboxílico, hidroxilos, fenólicos y epóxidos. Estos grupos funcionales permiten que el GO tome un color marrón, que sea dispersable en agua y con

conductividad eléctrica en el intervalo de aislante o de semiconductor dependiendo el grado de oxidación (Hummers and Offeman, 1958). En la figura 1.8 se puede apreciar la diferencia entre grafeno y el óxido de grafeno.

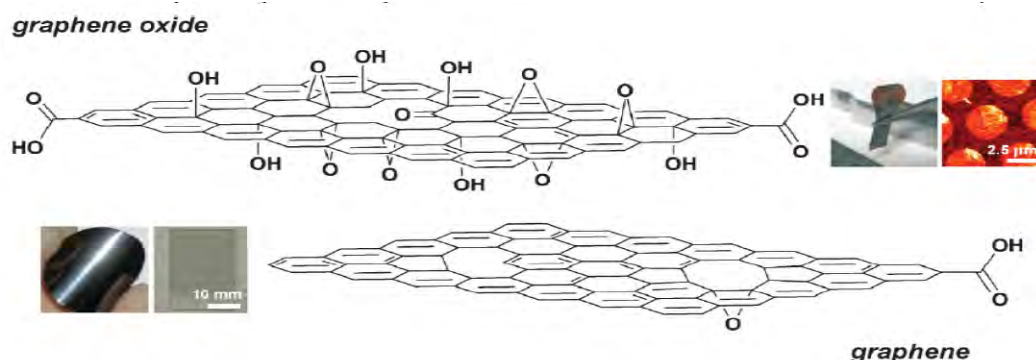


Figura 1.8: Grafeno y óxido de grafeno (Cid *et al.*, 2012).

En realidad, no hay un consenso sobre la fórmula molecular, estructura y distribución de los grupos oxigenados en este material, ya que su estequiometría depende tanto del tipo de grafito del que provenga como de las condiciones del proceso de oxidación (Botas, 2011). En la figura 1.9 se muestran algunos de los diferentes modelos estructurales que se han propuesto a lo largo de la historia.

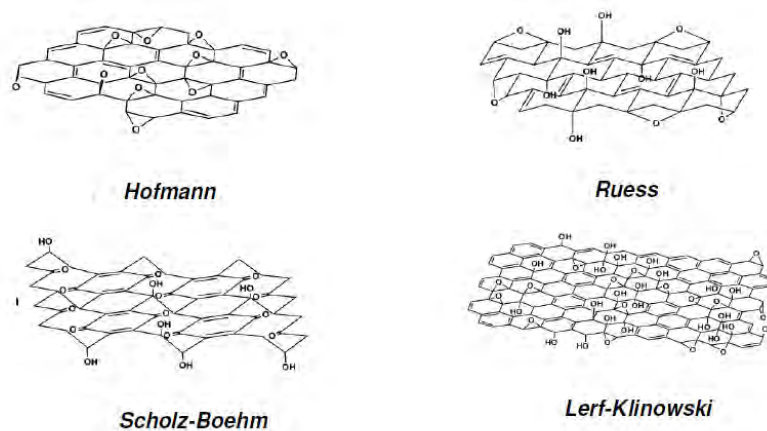


Figura 1.9: Tipos de estructuras del GO (García *et al.*, 2013)

Hofmann y Holst propusieron en 1939 un modelo sencillo con grupos epoxi distribuidos en el plano basal al azar (Hofmann and Holst, 1939). Posteriormente en 1946 Ruess sugirió que además de los grupos epoxi, existen también grupos hidroxilo y grupos éter que establecen puentes de oxígeno entre átomos de carbono, por lo que la estructura de las láminas de carbono es tridimensional y esta distorsionada (Ruess, 1946). Por otro lado, Scholz y Boehm sustituyeron completamente los grupos epoxi y éter de la estructura por grupos carbonilos e hidroxilo (Scholz and Boehm, 1969). Lerf y Klinowski propusieron otro modelo al comprobar que todos los modelos expuestos anteriormente, estaban de acuerdo con los resultados que ellos obtuvieron mediante resonancia magnética nuclear siendo este el más aceptado en la actualidad (Lerf, 1998). Éste modelo estructural incluye diferentes grupos funcionales distribuidos al azar dentro de la lámina de GO (figura 1.10 ). Dentro de estos, puede haber grupos epoxi o hidroxilo situados en el interior de los dominios aromáticos (figura 1.10,A y B respectivamente), o bien en el borde de los mismos (figura 1.10 ,A' y B' respectivamente), así como carbonilos (figura 1.10 ,C) y Ácidos carboxílicos (figura 1.10 ,D) en el borde de los dominios aromáticos (Garcia *et al.*, 2013).

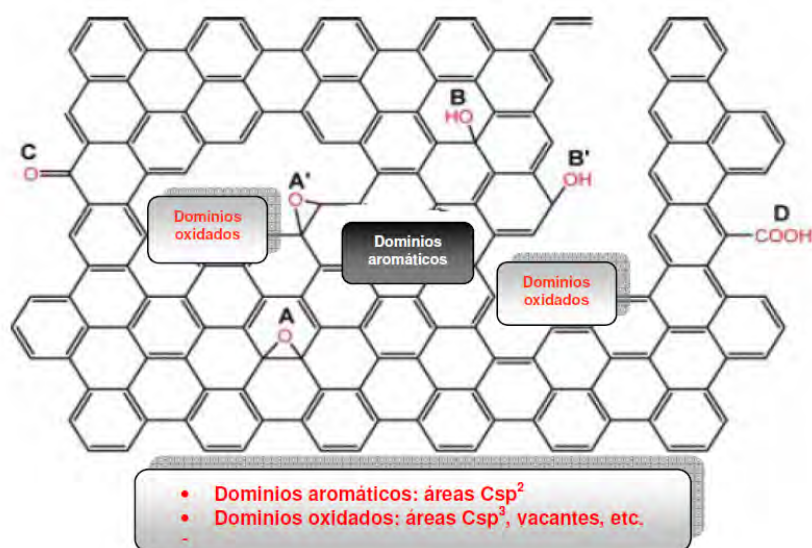


Figura 1.10: Estructura del óxido de grafeno más aceptada en la actualidad (Garcia *et al.*, 2013)

## 1.6. Métodos de Obtención

### 1.6.1. Exfoliación mecánica (Método de Scotch Tape)

El método de Scotch Tape consiste en la exfoliación repetida de una pieza de grafito empleando cinta adhesiva(figura1.11). Por este método se pueden obtener fragmentos individuales, de entre 40, 20, 10 y hasta 1 capa de grafeno. Posteriormente para recuperar las hojas de grafeno se disuelve en acetona (Méndez and Enciso, 2010).



Figura 1.11: Esquema del método de Scotch Tape (Guerrero and Caballero, 2015)

### 1.6.2. Deposición química en fase de vapor (CVD)

La deposición química en fase de vapor (CVD) es uno de los métodos más eficientes para la síntesis del grafeno, donde típicamente se usa Níquel como sustrato y el gas de entrada al horno es metano ( $\text{CH}_4$ ); la CVD involucra la precipitación de átomos de carbono sobre el sustrato de Níquel a causa del enfriamiento del sustrato. El Níquel debe estar en la cámara de CVD en condiciones de vacío a  $10^{-3}$  Torr y a una temperatura inferior a los  $1000^\circ\text{C}$  con un pequeño flujo de gas hidrocarburo. El proceso de deposición inicia con la incorporación de una limitada cantidad de átomos de carbono sobre el sustrato. A causa del rápido enfriamiento del sustrato, los átomos de carbono incorporados en él, difunden sobre la superficie y forman las capas de grafeno (figura 1.12). El espesor y el orden cristalino de las capas de grafeno es controlado por la velocidad del enfriamiento del sustrato y la concentración de carbono difundido sobre él, la cual depende del tipo de gas hidrocarburo usado y de su concentración(García *et al.*, 2013).



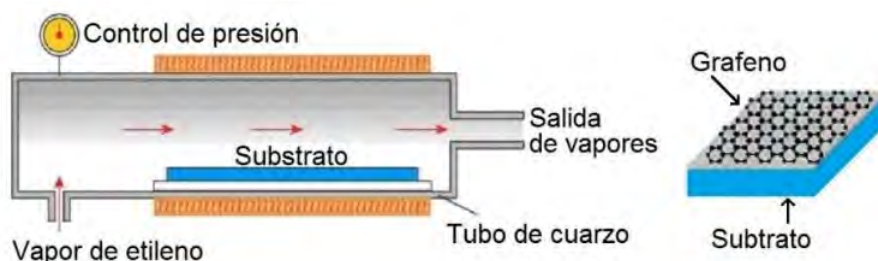


Figura 1.12: Deposición química en fase de vapor (Guerrero and Caballero, 2015)

### 1.6.3. Método de Hummers

Existen diferentes métodos para llevar a cabo la oxidación del grafito, hoy en día la mayoría están basados en el método de **Hummers** y **Offeman** (Hummers and Offeman, 1958) donde hacen reaccionar grafito con una mezcla de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), nitrato sódico ( $NaNO_3$ ) y permanganato potásico ( $KMnO_4$ ) (figura 1.13 a). En la metodología que propone Hummers el tiempo de mezclado es de 2 horas en un recipiente previamente enfriado a  $0^\circ C$  en un baño de hielo, transcurrido este tiempo se eleva la temperatura a  $35^\circ C$  donde se mantiene durante 30 minutos, después se agrega agua provocando una efervescencia violenta y un aumento de la temperatura hasta  $98^\circ C$ , por último se agrega agua tibia tratada con 3% de peróxido de hidrógeno para reducir el permanganato residual y el dióxido de manganeso a sulfato de manganeso (figura 1.13 b).

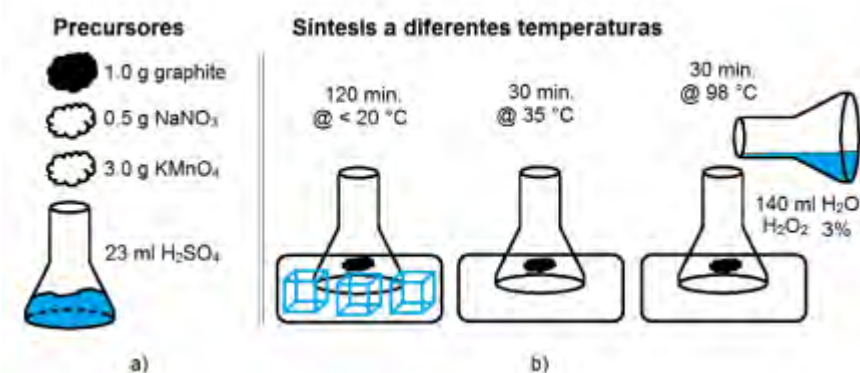


Figura 1.13: Preparación por método de Hummers (Guerrero and Caballero, 2015)

En años recientes se han propuesto métodos mejorados donde se realizan variaciones de los agentes químicos utilizados, así como sus concentraciones y tiempos de reacción. Sin embargo siguen involucrando la generación de gases tóxicos como  $NO_2$ ,  $N_2O_4$  y  $ClO_2$  (Marcano *et al.*, 2010), aunado a largos tiempos de reacción.

Marcano *et al.* (2010) propuso un método donde excluyó el nitrato sódico, aumentó la cantidad de permanganato de potasio y realizó la reacción en una mezcla 9:1 de ácido sulfúrico y ácido fosfórico respectivamente, para mejorar la eficiencia del proceso de oxidación.

#### 1.6.4. Mecano-química

El método de mecano-química se caracteriza por iniciar o acelerar una reacción química con el uso de la fuerza mecánica. La definición actualmente aceptada fue dada por Gerhard Heinicke en 1984: “La mecano-química es una rama de la química que se ocupa de los cambios químicos y físicos de los sólidos que son inducidos por la acción de las influencias mecánicas” (Sepelak *et al.*, 2012). La fuerza mecánica es ejercida técnicamente por el molido de bolas de alta energía (figura 1.14 c ) en un dispositivo de molienda (figura 1.14 a y b ).



Figura 1.14: Dispositivos utilizados mecano-química (Sepelak *et al.*, 2012)

A medida que aumenta la demanda de procesos más ecológicos, aumento de la tasa de reacción, mayor eficiencia y nuevos compuestos atrae cada vez más al estudio de este método (Takacs, 2012).

Hoy en día, se considera que la molienda es una técnica madura utilizada para la reducción de tamaño de partículas sólidas hasta el rango nanométrico, para la mezcla y combinación de elementos químicos hasta la escala atómica y para la iniciación o aceleración de reacciones químicas en estado sólido (Sepelak *et al.*, 2012).

## 1.7. Aplicaciones en la electrónica del grafeno y óxido de grafeno

Como se mencionó anteriormente el óxido de grafeno a diferencia del grafeno, este contiene grupos funcionales, lo que permite que sea dispersable en agua y con una conductividad eléctrica en el intervalo de aislante o semiconductor en función de su grado de oxidación (Hummers and Offeman, 1958).

Hoy en día los materiales basados en GO son de los materiales más estudiados en el mundo por sus numerosas aplicaciones en diferentes campos. Gracias a los diversos estudios de caracterización química que se han realizado a este material, han demostrado que se puede modular su banda prohibida (gap) mediante su grado de oxidación (Liu *et al.*, 2007), además de controlar su transmitancia y conductividad eléctrica por el área de las hojas de grafeno (Zhao *et al.*, 2010).

### 1.7.1. Celdas solares

En la actualidad, la primera generación de celdas solares es fabricada con tecnología de silicio cristalino, a nivel de laboratorio han alcanzado eficiencias del 24.5% (Zhao *et al.*, 1994). Sin embargo, debido a su alto costo de fabricación de módulos, provoca que la generación fotovoltaica de electricidad sea mayor que la generación convencional. La segunda generación es mediante películas delgadas, basadas en materiales semiconductores como el Silicio amorfo (a-Si)(Carlson, 1998) y telurio de cadmio (CdTe)(Wu, 2001). Estos módulos solares incluyen algunos elementos tóxicos con el cadmio y poco abundantes como el indio, lo que limita su producción a gran escala

además de producir un impacto ambiental negativo.

Para dar solución a las dos limitaciones mencionadas han surgido nuevos materiales fotovoltaicos y nuevas tecnologías de fabricación. Las celdas solares basadas en los materiales se caracterizan por estar constituidas por elementos de bajo costo, abundantes en la naturaleza y no tóxicos, algunas de estas son las celdas solares orgánicas (CSO) basadas en polímeros conductores y fullerenos con las cuales se han logrado eficiencias de conversión del 11.1 % (Service, 2011).

Se han desarrollado celdas fotovoltaicas orgánicas (OPV) de heterojuntura tipo bulto basadas en grafeno como elemento aceptor (Liu *et al.*, 2012), La estructura de esta celda se puede apreciar en la figura 1.15. El grafeno fue dispersado en un polímero conjugado, en dos etapas; un primer paso de oxidación, seguido de un paso de funcionalización orgánica.

Por otro lado se fabricaron dispositivos basados en la heteroestructura  $G - P3HT/C_{60}$  que mostró un aumento del 200 % de la eficiencia de conversión con respecto a la estructura  $P3HT/C_{60}$  (Yu *et al.*, 2010).

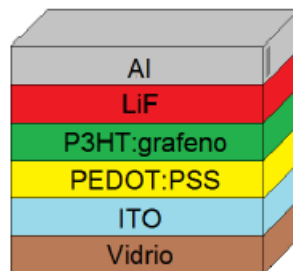


Figura 1.15: Estructura de la celda solar por heterojuntura tipo bulto (Guerrero and Caballero, 2015)

No solo se ha utilizado el grafeno para mejorar el transporte de carga en la capa activa de las celdas, también se han diseñado celdas solares orgánicas (Kymakis *et al.*, 2011) e inorgánica (Ferrari *et al.*, 2010) implementando grafeno como electrodo conductor transparente.

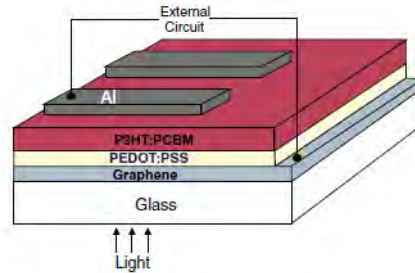


Figura 1.16: Estructura de una celda solar con electrodo a base de grafeno (Kymakis *et al.*, 2011)

### 1.7.2. Dispositivos en comunicaciones

Las extraordinarias propiedades electrónicas, térmicas y ópticas del grafeno han permitido su aplicación en una nueva generación de dispositivos de alto rendimiento en las tecnologías de comunicación terahertz (Hasan *et al.*, 2016). Se han mostrado resultados muy prometedores en términos de:

- Modulación de fase: El grafeno se puede emplear como material reconfigurable. Una de las propuestas de dispositivos como moduladores de fase consiste en una estructura híbrida con una esfera metálica, que proporciona una resonancia aguda y una capa de grafeno que cuando se le aplica un voltaje se polariza el dispositivo (Vasic *et al.*, 2013).
- Detección: El grafeno puede allanar el camino para la realización de detectores de terahertz robustos y económicos que funcionan a temperatura ambiente por su alta movilidad de portadora. En los últimos años, se han propuesto diversas estructuras de una capa (SL) y bicapa (BL) basadas en grafeno, entre las que destacan: heteroestructura de túnel grafeno-aislante-grafeno (Feenstra *et al.*, 2012), transistor de electrones excitados a base de grafeno vertical (Ryzhii *et al.*, 2015a), múltiples estructuras en cascada vertical de capas de grafeno (Ryzhii *et al.*, 2015b), entre otras para la detección resonante.
- Modulación de amplitud: El grafeno por su gran oscilación de la conductividad siendo muy superior a la de otras capas semiconductoras es un gran candidato para este tipo de dispositivos (Sensale-Rodriguez *et al.*, 2011). Sensale-Rodriguez *et al.* (2011) dio a conocer por primera vez un modulador de banda ancha mediante la aplicación de una

tensión entre una capa de grafeno y un sustrato de silicio, en una configuración tipo FET. Wu *et al.* (2015) informo sobre un modulador de terahertz de banda ancha basado en grafeno líquido iónico en una estructura de sándwich (figura 1.17).

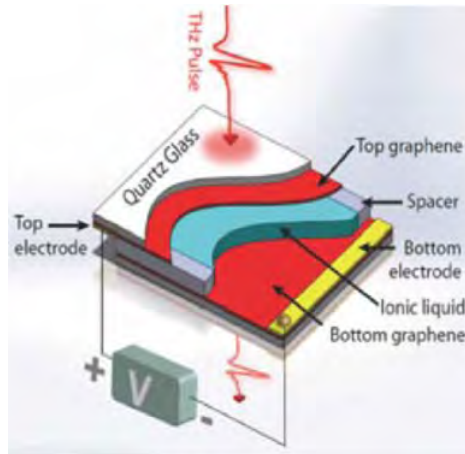


Figura 1.17: Estructura de un modulador de banda ancha basado en grafeno(Wu *et al.*, 2015).

### 1.7.3. Electrónica flexible

La electrónica flexible ha demostrado un gran potencial de aplicaciones en la telemedicina móvil(Yang *et al.*, 2015), pantallas flexibles (Ahn and B.H, 2014) y dispositivos de energía flexible (Zhai *et al.*, 2016). El grafeno muestra un gran potencial en la aplicación de estos dispositivos con densidades de corriente hasta  $4 \times 10^7 A/cm^2$  y excelentes propiedades mecánicas. Los circuitos electrónicos están compuestos principalmente de resistencias donde sus propiedades eléctricas deben de permanecer estables a lo largo de su rango de operación de curvatura (Jiang *et al.*, 2016).

Jiang *et al.* (2016) presenta un método simple para preparar resistencias de películas de grafeno plegables y eléctricamente estables a partir de tinta conductora de grafeno modificada con CMC (Carboximetilcelulosa) por filtración al vacío (figura 1.18).

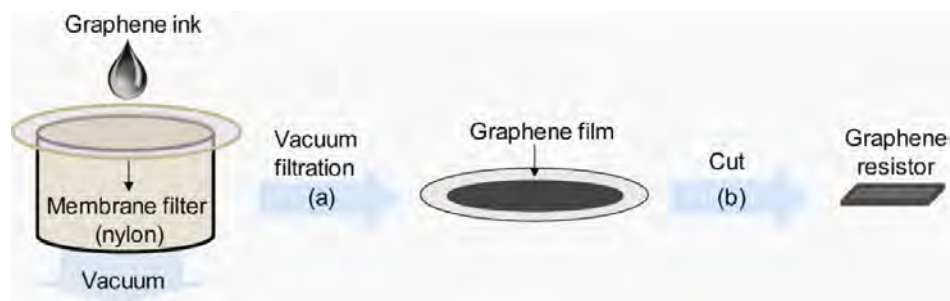


Figura 1.18: Esquema de la preparación de la resistencia a base de tinta de grafeno (Jiang *et al.*, 2016).

#### 1.7.4. Condensadores electro-químicos

Los condensadores electro-químicos (EC) son dispositivos de almacenamiento de energía, suelen tener velocidades muy altas para los requisitos especiales de la electrónica, el filtrado de líneas de corriente alterna, los vehículos eléctricos, las aeronaves, los dispositivos de almacenamiento de energía, las fuentes de alimentación ininterrumpida, etc (Kotz and Carlen, 2016). Un EC ideal debe tener alta densidad de energía ( $1-10 \text{ Wh kg}^{-1}$ ), densidad de potencia ( $10^3-10^6 \text{ W kg}^{-1}$ ) y larga vida cíclica ( $>100\ 000$  ciclos) (Chen *et al.*, 2013). Si bien la densidad de energía de los EC es mucho mayor que los condensadores dieléctricos convencionales, sigue siendo inferior a las baterías y las pilas de combustible.

Un EC almacena energía usando absorción de iones (condensadores eléctricos de doble capa, EDLC) o reacciones Farádicas rápidas y reversibles (pseudocapacitores). Estos dos mecanismos pueden funcionar simultáneamente, dependiendo de la naturaleza del material del electrodo.

El grafeno se considera un excelente material de electrodo para EC debido a su alta conductividad eléctrica, gran área superficial, gran flexibilidad y excelentes propiedades mecánicas. Estudios muestran que las capacitancias específicas del grafeno pueden alcanzar  $135 \text{ F g}^{-1}$ ,  $99 \text{ F g}^{-1}$  y  $75 \text{ F g}^{-1}$  en electrolitos líquidos acuosos, orgánicos e iónicos, respectivamente (Stoller *et al.*, 2008). Se ha utilizado películas de grafeno como electrodos, láminas de grafeno químicamente modificado (CMG) que pueden ajustarse físicamente para ser accesibles a tipos de electrolitos inferiores, libres del uso de cargas conductoras y aglutinante (Zhang *et al.*, 2010).

## 1.8. Métodos de caracterización por espectroscopia

La espectroscopia es el estudio de la interacción de la materia con radiación electromagnética. Hay distintas clases de radiación electromagnética y cada una se asocia con determinado intervalo de energía (Yurkanis, 2008) formando así el espectro electromagnético (figura 1.19)

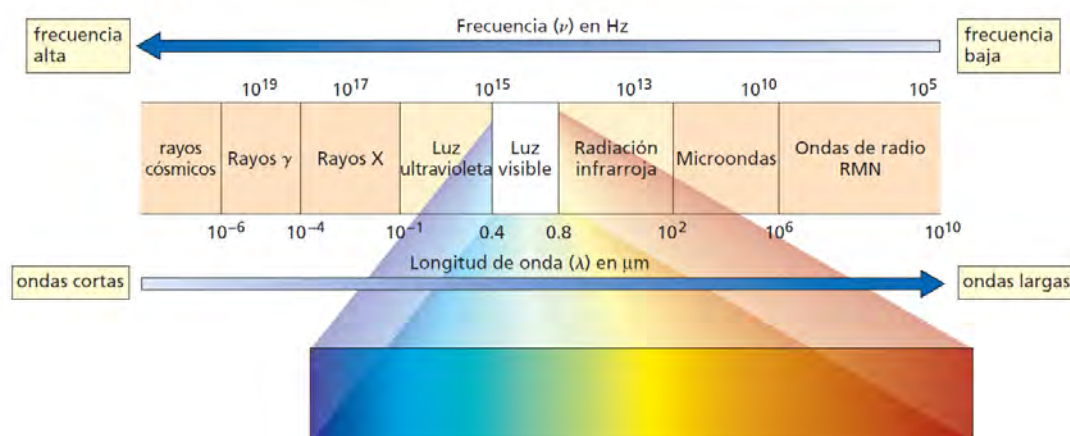


Figura 1.19: Espectro electromagnético

Debido a que presenta propiedades ondulatorias, se puede caracterizar como una onda por su frecuencia ( $\nu$ ) que se define como la cantidad de crestas de onda que pasan por determinado punto en segundos, o por su longitud de onda ( $\lambda$ ) que es la distancia desde cualquier punto en la onda hasta el punto correspondiente en la siguiente onda. Se puede relacionar las altas frecuencias y longitudes cortas de onda con alta energía (Yurkanis, 2008).

### 1.8.1. Espectroscopia UV-vis

Esta espectroscopia nos proporciona información acerca de compuestos que tiene enlaces dobles conjugados. Este espectro de luz tiene la energía adecuada para causar una transición electrónica en una molécula, esto es, para promover a un electrón desde un orbital molecular a otro de mayor energía. La molécula absorbe la luz dependiendo de la energía que necesite



para efectuar esta transición electrónica, la luz UV es de mayor energía que la visible ya que a menos longitud de onda mayor energía.

La transición electrónica que requiere menos energía es la promoción de un electrón de no enlace ( $n$ ) a un orbital molecular de antienlace  $\pi^*$  ( $n \rightarrow \pi^*$ ). La transición de mayor energía es la promoción de un electrón de un orbital molecular de enlace  $\pi$  a un orbital molecular de antienlace  $\pi^*$  ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) (Yurkanis, 2008), estas transiciones se esquematizan en la figura 1.20.

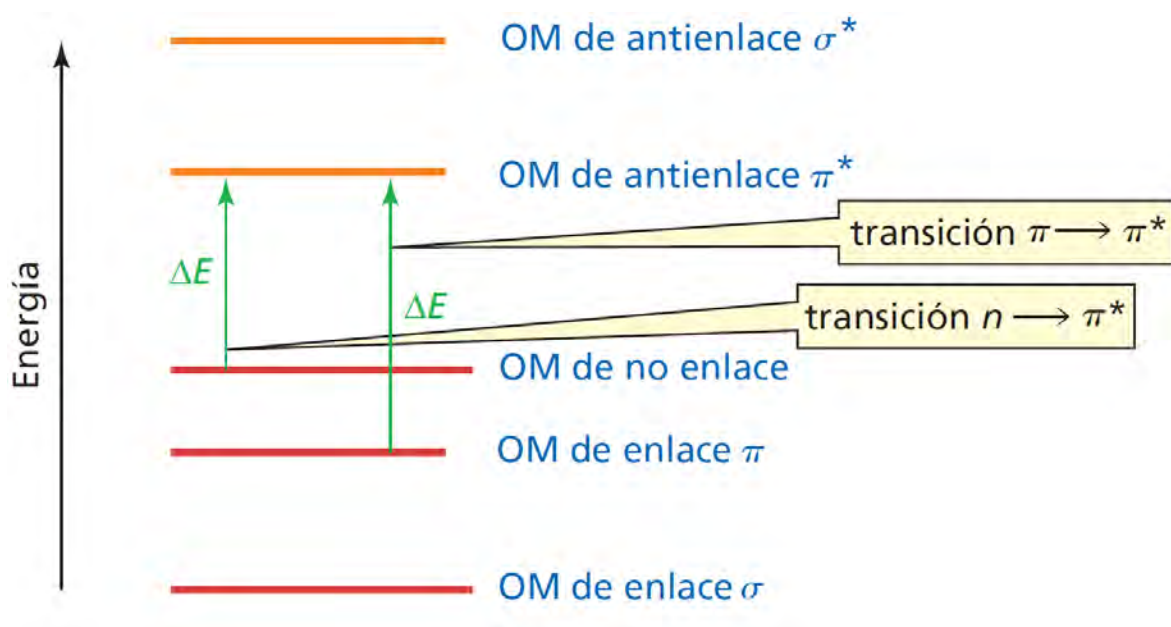


Figura 1.20: Energía de los orbitales moleculares (Yurkanis, 2008)

En la figura 1.21 se muestra un esquema del principio de funcionamiento de un equipo de espectroscopia UV-vis, donde tenemos una fuente de radiación que se hace pasar a través de un cubeta de cuarzo que contiene la muestra, en caso de ser solución, y mediante un fotodetector se colecta la radiación que atraviesa.

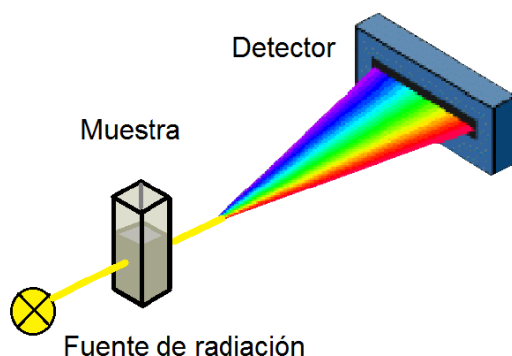


Figura 1.21: Principio de operación de la espectroscopia UV-vis (Guerrero and Caballero, 2015)

### 1.8.2. Espectroscopia infrarroja

La radiación infrarroja presenta justamente las frecuencias de vibración de estiramiento y flexión en las moléculas orgánicas. Cuando una molécula se irradia con una frecuencia que coincida exactamente con la de uno de sus modos de vibración, la molécula absorbe energía. Cada pico hacia abajo en el espectro IR en modo de absorbancia representa la absorción de energía, a los picos se le llama bandas de absorción (Yurkanis, 2008). El tabla 1.1 muestra las frecuencias de vibraciones de estiramiento asociadas con distintos tipos de enlaces.

Tabla 1.1: Frecuencias de vibraciones de estiramientos en IR (Yurkanis, 2008)

Tipo de enlace	Número de onda ( $cm^{-1}$ )
O-H (alcohol)	3650-3200
O-H (ácido carboxílico)	3300-2500
C-H	3300-2700
C=O	1780-1650
C=C	1680-1600
C=N	1650-1550
C-O	1250-1050
C-N	1230-1020

Un espectro infrarrojo se puede definir en dos zonas, la región de grupos funcionales (de  $4000$  a  $1400\text{ cm}^{-1}$ ) y la región dactiloscópica (de  $1400$  a  $600\text{ cm}^{-1}$ ), esto se debe a que se requiere más energía para estirar un enlace que para flexionarlo (Yurkanis, 2008). Por consiguiente, las vibraciones de estiramiento son las que se usan con más frecuencia para determinar que clase de enlaces contiene una molécula.

En la figura 1.22 se muestra el principio de funcionamiento de la espectroscopia por infrarrojo que consiste en hacer incidir la radiación IR a través de la muestra, esta absorberá una parte de la radiación y la otra parte será transmitida hasta un detector, creando una huella de la estructura molecular de la muestra.



Figura 1.22: Principio de funcionamiento de las espectroscopia IR (Guerrero and Caballero, 2015)

# Capítulo 2

## Desarrollo experimental

En este capítulo se presenta el trabajo que se realizó para sintetizar el óxido de grafeno por el método químico (método de Hummers modificado) y por el propuesto (mecano-química), así como su caracterización química. En la figura 2.1 se aprecia un diagrama de flujo que muestra en que consistió esta metodología.

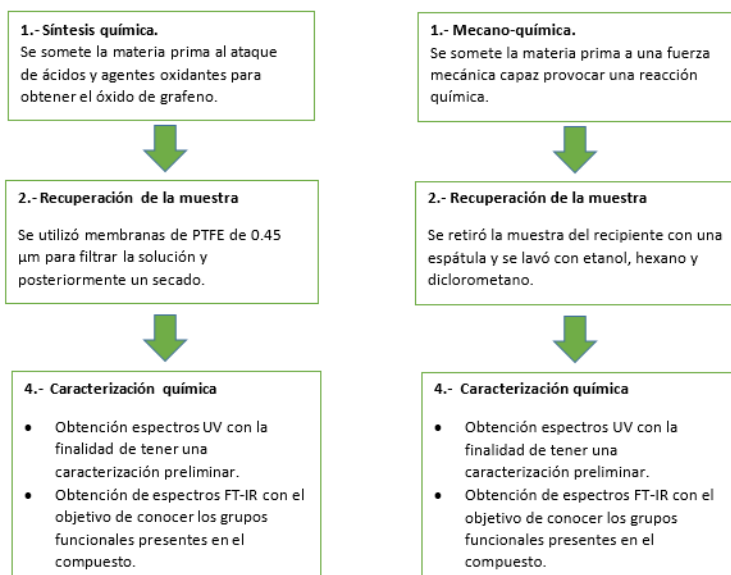


Figura 2.1: Diagrama de la metodología realizada.

## 2.1. Síntesis química

Las metodologías más extendidas para la obtención del óxido de grafeno son el método de Hummers y otros relacionados, en este presente trabajo se realizó a partir de la metodología reportada por Marcano *et al.* (2010).

Primero, en un matraz balón de 500 mL se preparó la solución de ácido sulfúrico y ácido fosfórico, (9:1, 120 mL y 14 mL respectivamente). Ambos ácidos se agregaron muy lentamente, estando el matraz de la solución en baño frío (hielo con acetona), para evitar una reacción exotérmica. Se dejaron en agitación durante 5 minutos e inmediatamente se agregó 1 g de grafito suministrado por la empresa *Dixon Ticonderoga* (grafito con un mismo tamaño de partícula) y se dejó en agitación hasta que la solución se volvió homogénea, después se agregaron 6 g de permanganato de potasio y se dejó en agitación 3 minutos más (figura 2.2 A). Después de esto se retiró del baño frío y se puso en una parrilla de calentamiento con agitación a 50°C (figura 2.2 B). A partir de ese momento se empezaron a contar las 12 h. que indica la metodología para llevar a cabo la reacción.

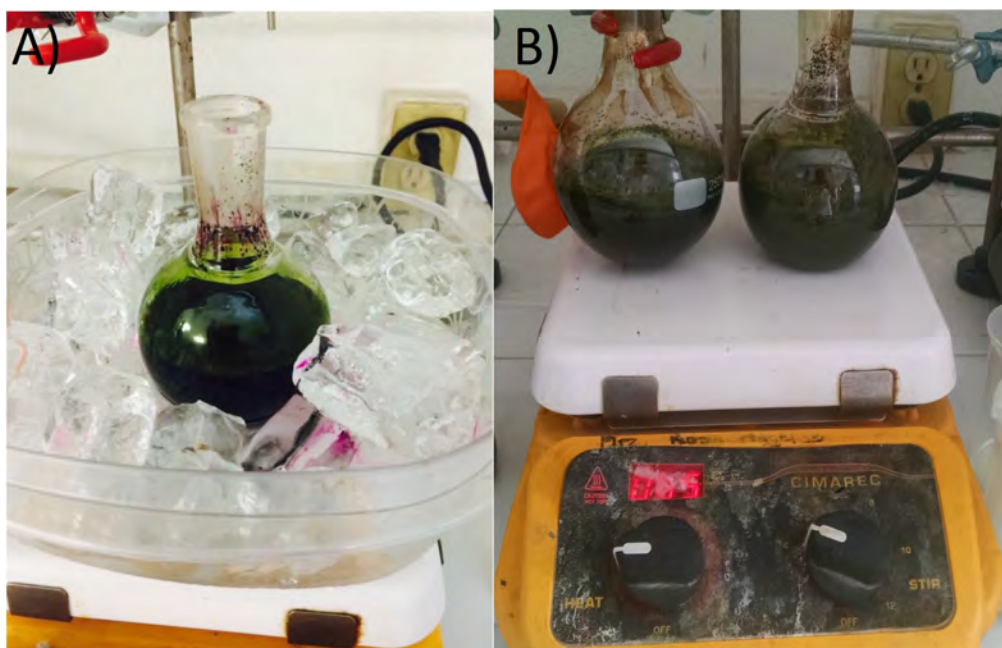


Figura 2.2: Solución al inicio de la reacción

Una vez transcurridas las 12 h. se retiró el matraz de la parrilla y se vació su contenido en un recipiente con hielo (120 g.) y agua oxigenada 40 mL. (30 % del peso del hielo), con la finalidad de neutralizar los ácidos de la solución (figura 2.3 ).



Figura 2.3: Neutralización de los ácidos

Al momento de ser vaciada la solución en el recipiente se generó una reacción exotérmica y provocó una capa de espuma de color marrón, después de 10 min. aproximadamente la espuma se fue disipando para dar lugar a una solución de color morado.

Para recuperar el óxido de grafeno se realizó un sistema de filtrado compuesto por un embudo büchner con una membrana de PTFE de  $0.45\ \mu\text{m}$  de la empresa *GE Healthcare Life Sciences* sobre un matraz Kitasato y se utilizó una bomba de vacío como se puede apreciar en la figura 2.4.



Figura 2.4: Recuperación de la muestra mediante el filtrado

Al final la muestra fue recuperada de la membrana y almacenada para su futura caracterización. Cabe mencionar que la muestra obtenida presentó un color entre café y dorado.

## 2.2. Síntesis por mecano-química

Cada una de las reacciones realizadas en éste apartado estuvieron conformadas por 1 g.) de grafito suministrado por la empresa *Dixon Ticonderoga*, se escogió este por tener un tamaño controlado de partícula. Para obtener la reacción se introdujo el grafito en un contenedor de acero inoxidable (figura 2.5) con ausencia de disolventes y catalizadores.



Figura 2.5: Contenedor de acero inoxidable.

Además del grafito, en el interior del contenedor se colocaron 6 balines de acero inoxidable, con la finalidad de generar la energía necesaria para producir la reacción (oxidación) mediante el movimiento a gran velocidad de estos.

Este proceso se llevó a cabo en un molino de alta energía (8000D Mixer/Mill) (figura 2.6) donde se colocan dos contenedores sujetos por unas prensas dentro del molino, se cierra la tapa y se procede a programar el tiempo de reacción mediante un teclado en la parte posterior, este proceso se puede visualizar en el display incorporado en el equipo.





Figura 2.6: Molino de alta energía

El método de mecano-química para obtener GO a diferencia del método químico (Hummers y sus modificaciones), no ha sido reportado en la literatura, por esta razón no ésta establecido un tiempo para la reacción. En este trabajo se evaluaron tres intervalos de tiempos diferentes: 30 minutos, 60 minutos y 120 minutos, donde se realizan 3 repeticiones de cada una de ellas (Tabla 2.1).

Tabla 2.1: Reacciones realizadas por mecano-síntesis

Mecano-Química		
Tiempo	Cantidad de muestra	Etiqueta
30 Minutos	1 g.	18G1
	1 g.	18G2
	1 g.	18G3
60 Minutos	1 g.	36G1
	1 g.	36G2
	1 g.	36G3
120 Minutos	1 g.	72G1
	1 g.	72G2
	1 g.	72G3

El primer intervalo se eligió de acuerdo a los antecedentes previamente estudiados sobre la síntesis de compuestos orgánicas realizados por mecano-química, los otros dos intervalos se eligieron observando el progreso de la disminución de la materia prima y obtención del material deseado durante su caracterización.

Cada que terminaba un proceso se retiraba el contenedor del molino, se abría y se recuperaba la muestra en estado sólido (polvo fino) utilizando una espátula para así luego realizar un lavado con diferentes solventes (Etanol, Hexano, Diclorometano) y se filtraba con membranas de PTFE de  $0.45 \mu\text{m}$  de la empresa *GE Healthcare Life Sciences* y la muestra final era almacenada para su posterior caracterización.

### 2.3. Espectroscopia UV-vis

Para fundamentar que nuestros compuestos en efecto son los que deseábamos obtener, se llevó acabo la caracterización por Espectroscopia UV-vis utilizando un espectrómetro *Lambda XLS de PerkinElmer* (figura 2.7) con celdas de cuarzo de dimensiones exteriores  $12.5 \times 12.5 \times 45 \text{ mm}$ . Las celdas de cuarzo no absorben la luz en el intervalo de la región del ultra violeta (180 nm - 400 nm) del espectro electromagnético el cual es de interés para nuestros estudios.



Figura 2.7: Espectrómetro UV-vis Lambda XLS

Una vez prendido el equipo se configuro en obtener señal de absorbancia, en el intervalo de longitud de onda de 200 a 500 nm. Se utilizo etanol para diluir cada una de las muestras a medir, primero se mide únicamente el solvente para tenerlo de punto de referencia y que no afecte en la medición de la muestra, la gráfica que nos proporciona es de las bandas de absorción, en la figura 2.8 se puede apreciar el espectro de la muestra sintetizada a 120 minutos, donde se sitúan dos picos de absorción, el máximo pico está a 215 nm, que describe la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  de enlaces aromáticos C-C y el otro a 290 nm que describe la transición  $n \rightarrow \pi^*$  de los enlaces C=O. Todo esto concuerda con Marcano *et al.* (2010), Garcia *et al.* (2013), Cid *et al.* (2012), (Pérez *et al.*, 2013), etc.

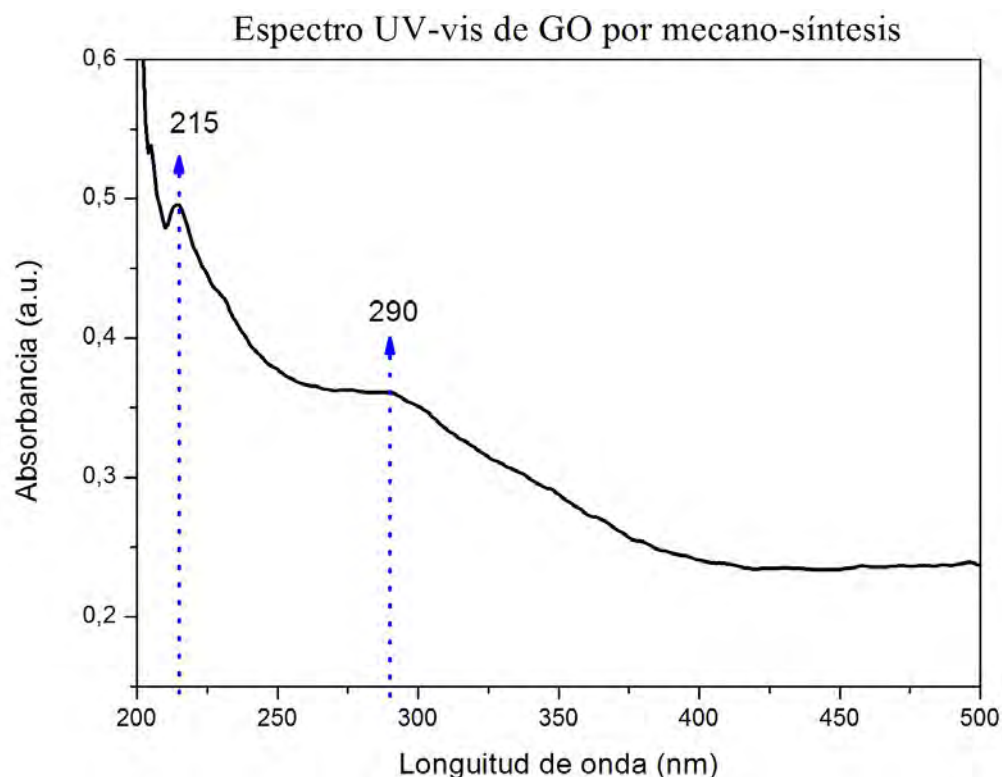


Figura 2.8: Espectro UV de la síntesis química

## 2.4. Espectroscopia FT-IR

Esté análisis se llevó acabo utilizando un espectrómetro *PerkinElmer FT-IR Frontier* (figura 2.9 A), para poder analizar las muestras es necesario realizar una pequeña pastilla conformada de 99 mg de KBr (Bromuro de potasio) que es un plastificante formado por enlaces ionicos que no absorbe la luz infrarroja y 1 mg de la muestra a estudiar, se hace una mezcla de ambas y se depositan en un molde especial, que se coloca en una prensa hidráulica manual (figura 2.9 C), la pastilla se hace en dos sesiones seguidas, la primera es durante tres minutos a 5 KT y el segundo es de cuatro minutos a 7 KT. Una vez transcurrido ese tiempo se retira de la prensa y con mucho cuidado se saca la pastilla del molde, se coloca dentro del equipo en un módulo (figura 2.9 B) donde es irradiada con luz infrarroja. El equipo es muy sensible a la composición del aire, por esta razón se trabaja en un cuarto cerrado.

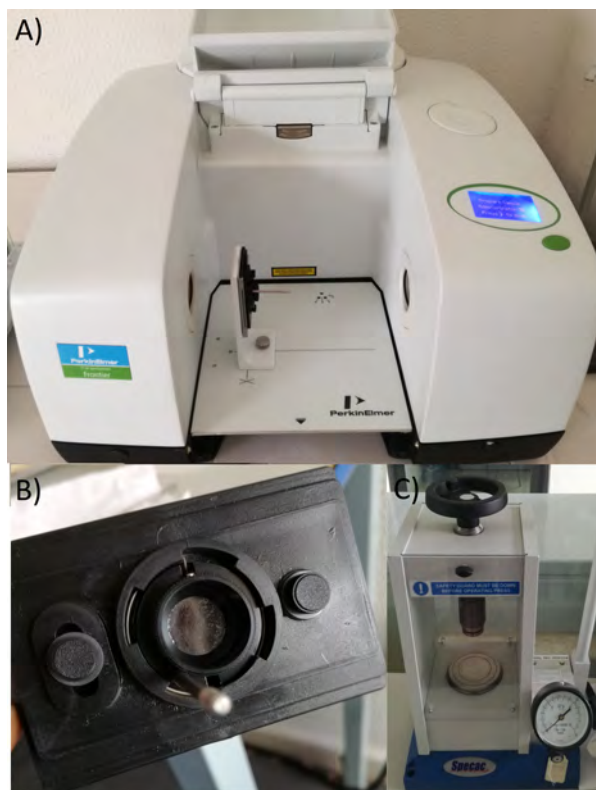


Figura 2.9: Espectrómetro FT-IR Frontier

Lo que podemos observar mediante esta espectroscopia, es una gráfica (figura 2.10) de las regiones donde absorbe la luz infrarroja nuestro compuesto, esto está directamente relacionado con los grupos funcionales que lo conforman, ya que cada grupo funcional tiene una región característica de absorción.

Espectro FT-IR de GO por mecano-química 120 minutos.

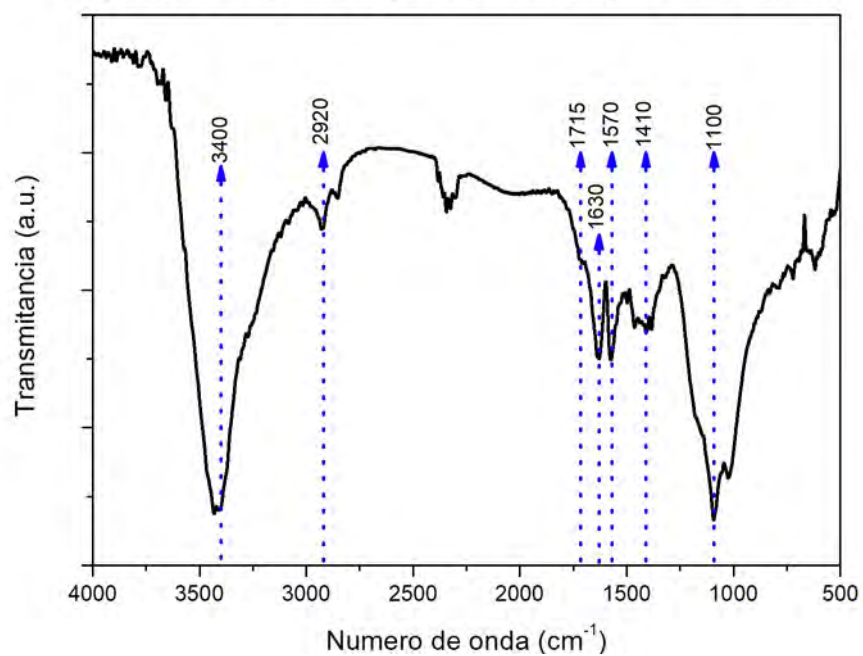


Figura 2.10: Espectro IR de la mecano-síntesis

# Capítulo 3

## Resultados y Discusiones

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos durante el trabajo y la discusión de los mismos. También se observan los espectros resultantes de la caracterización química de las muestras de mecano-química, haciendo una comparación con los espectros reportados en la literatura.

La muestra obtenida por el método reportado por Marcano *et al.* (2010) presenta una textura pegajosa y de color entre marrón y dorado (figura 3.1 A), mientras que la obtenida por mecano-química es un polvo fino de color negro opaco (figura 3.1 B).

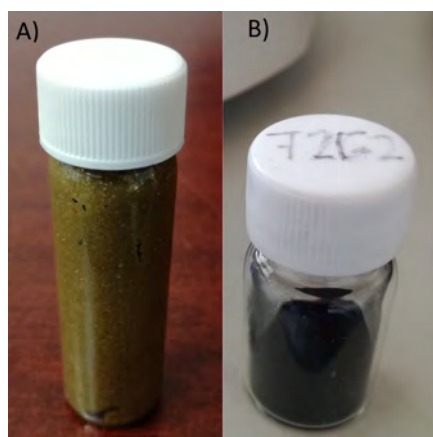


Figura 3.1: Muestras obtenidas al finalizar cada uno de los métodos.

Las muestras reportadas por García *et al.* (2013) y Pérez *et al.* (2013) presentan el mismo color entre marrón y dorado, esto se debe a que sus métodos de obtención son modificaciones del método de Hummers al igual que el reportado por Marcano *et al.* (2010), lo cual no indica que la exposición a los ácidos y oxidantes provoca este color y en la mecano-química ya que solo interviene la energía mecánica producida por los balines dentro de contenedor para producir la oxidación el color se mantiene igual al de grafito.

### 3.1. Caracterización por UV-vis

En la figura 3.2 se presenta el espectro UV-vis del compuesto GO por el método químico que se presento en la sección 2.1, en el cual se observan las transiciones electrónicas, a 230 nm la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  de enlaces aromáticos C=C y a 300 nm la transición  $n \rightarrow \pi^*$  de los enlaces C=O lo cual corresponde con lo reportado por Marcano *et al.* (2010), Pérez *et al.* (2013) y Cid *et al.* (2012).

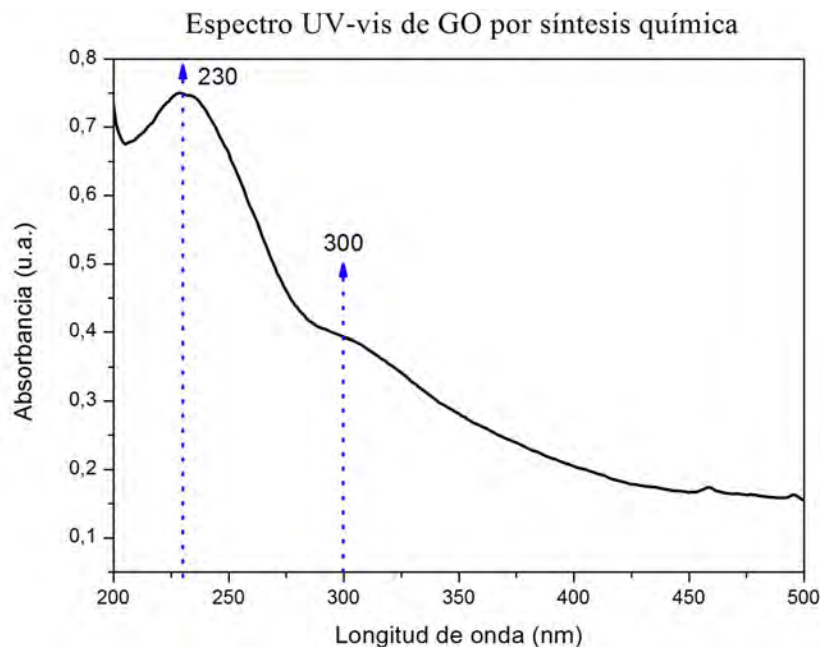


Figura 3.2: Espectro UV-vis de la muestra obtenida por el método químico

En la figura 3.3 se puede apreciar el espectro de cada una de las muestras obtenidas en la sesión de 30 minutos por la mecano-química (Tabla 3.1) .

Tabla 3.1: Reacciones de 30 minutos por mecano-síntesis

Mecano-Química		
Tiempo	Cantidad de muestra	Etiqueta
30 Minutos	1 g.	18G1
	1 g.	18G2
	1 g.	18G3

Se puede observar que las tres muestras presentan la transición electrónica  $n \rightarrow \pi^*$  a 290 nm de los enlaces C=O, la diferencia es en relación a la absorbancia máxima en 200 nm (**18G1** a .84 a.u., **18G2** a .86 a.u. y **18G3** a 1.34 a.u.) y los niveles de como va disminuyendo, ésto esta directamente relacionado con la concentración de la muestra (Ley de Lamber-Beer).

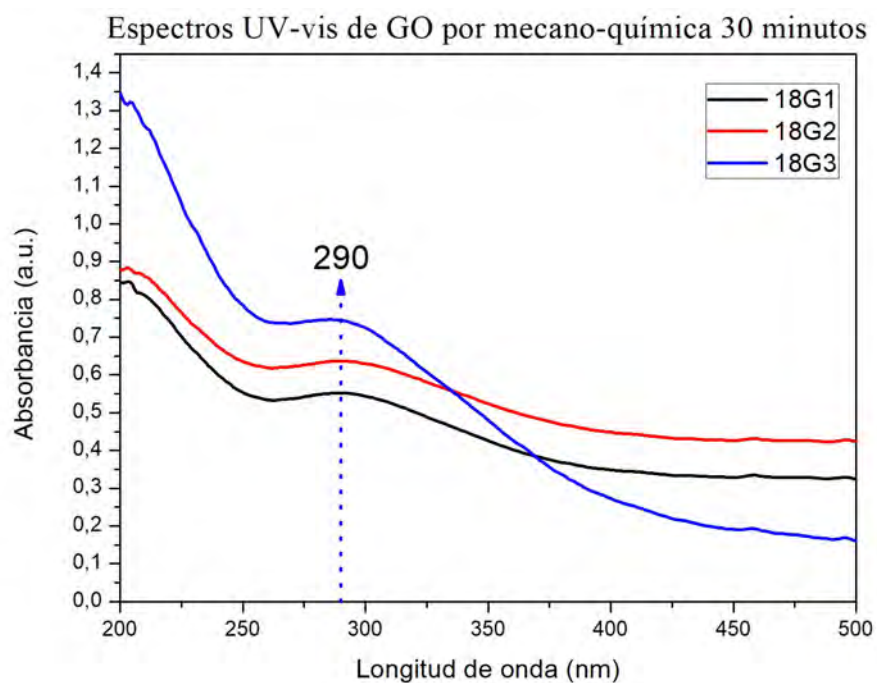


Figura 3.3: Espectros UV-vis de las muestras obtenidas tras 30 minutos de reacción



A la hora de hacer la medición, como se menciona en las (sección 2.3) es necesario diluir las muestras en un solvente, el inconveniente fue que las muestras no se diluían completamente por lo tanto su dispersión no homogéneamente y al hacer incidir la luz UV su concentración variaba.

En la figura 3.4 se compara los espectros UV-vis de la muestra obtenida por el método químico y las muestras obtenidas por 30 minutos de mecano-química, se observo que presentan la transición electrónica  $n \rightarrow \pi^*$  de los enlaces C=O con un pequeño corrimiento a menor longitud de onda (300 nm a 290 nm) por el tamaño de partícula, pero la segunda transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  que corresponde a los enlaces C=C no se puede apreciar, esto nos indica que para éste tiempo aun no se logra obtener el compuesto deseado.

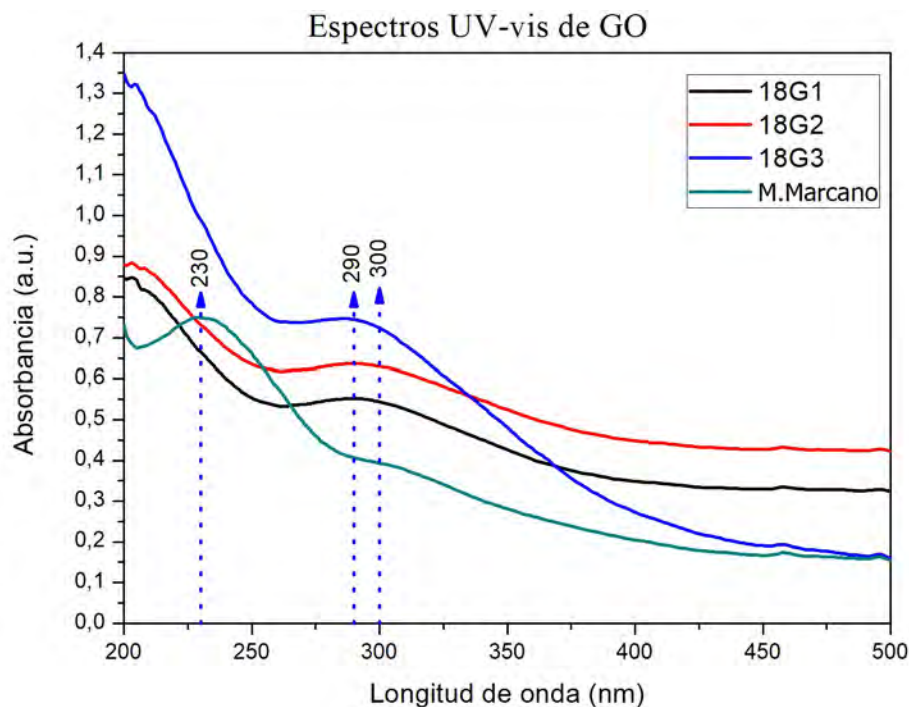


Figura 3.4: Comparación de los espectros UV-vis (30 min. de mecano-química vs método químico)

En la figura 3.5 se puede apreciar el espectro de cada una de las muestras obtenidas en la sesión de 60 minutos (Tabla 3.2).

Tabla 3.2: Reacciones de 60 minutos por mecano-química

Mecano-Química		
Tiempo	Cantidad de muestra	Etiqueta
60 Minutos	1 g.	36G1
	1 g.	36G2
	1 g.	36G3

Se puede observar que las tres muestras presentan la transición electrónica  $n \rightarrow \pi^*$  a 290 nm de los enlaces C=O y la muestra **36G2** presenta ligeramente la transición electrónica  $\pi \rightarrow \pi^*$  a 205 nm.

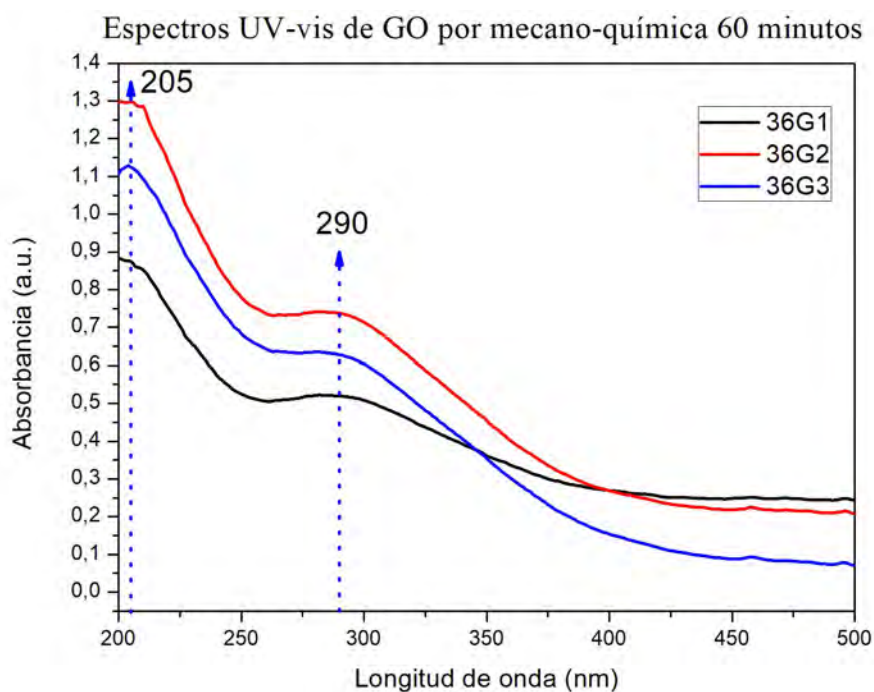


Figura 3.5: Espectros UV-vis de las muestras obtenidas tras 60 minutos de reacción

La diferencia radica nuevamente en el nivel de absorbancia máximo a 200 nm (**36G1** a .87 a.u, **36G2** a 1.3 a.u y **36G3** a 1.1 a.u) y los niveles de como va disminuyendo. Esto de debe a las mismas razones por las que lo niveles variaba en la figura 3.3.

Comparando el espectro UV de las muestras obtenidas a 30 minutos y a 60 minutos de mecano-química, se observa que la curva de la transición electrónica  $n \rightarrow \pi^*$  a 290 nm se presenta en todas las muestras. La diferencia radica en las muestra **36G3** que presenta ligeramente a 205 nm la curva de transición electrónica  $\pi \rightarrow \pi^*$  indicando la evolución de la muestra.

En la figura 3.6 se compara la señal de la espectroscopia UV de la muestra de 30 minutos con la obtenida por el método químico, la transición electrónica  $\pi \rightarrow \pi^*$  de la muestra **36G3** ésta recorrida hacia una menor longitud de onda (230 nm a 205 nm) debido a la poca formación del GO y la transición electrónica de  $n \rightarrow \pi^*$  se presenta con el mismo corrimiento que las muestras anteriores (300 nm a 290 nm).

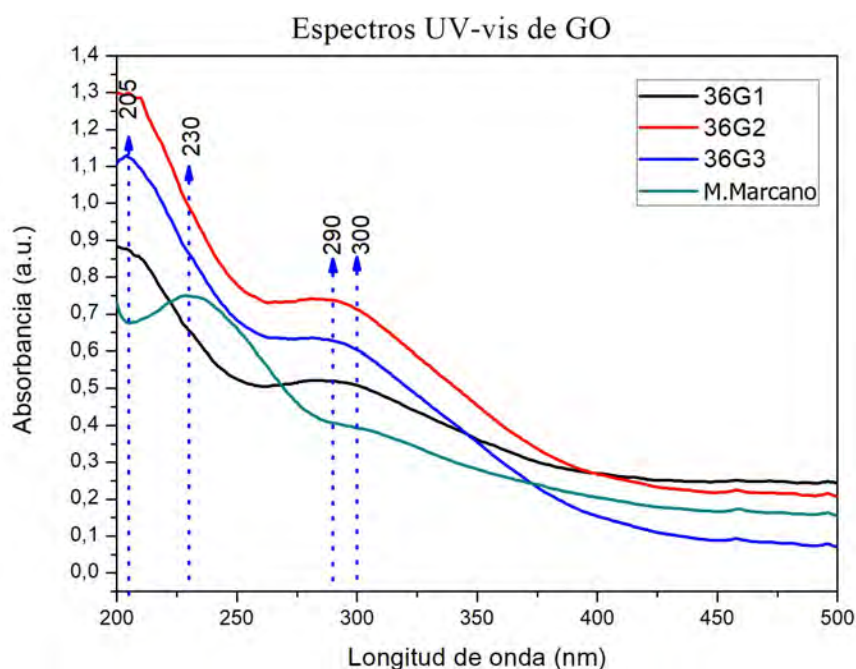


Figura 3.6: Comparación de los espectros UV-vis (60 min. de mecano-química vs método químico)

En la figura 3.7 se puede apreciar el espectro de cada una de las muestras obtenidas en la sesión de 120 minutos (Cuadro 3.3).

Tabla 3.3: Reacciones de 120 minutos por mecano-química

Mecano-Química		
Tiempo	Cantidad de muestra	Etiqueta
120 Minutos	1 g.	72G1
	1 g.	72G2
	1 g.	72G3

El ultimo intervalo de tiempo, las tres muestras se pueden apreciar las dos transiciones características de óxido de grafeno, a 290 nm la transición  $n \rightarrow \pi^*$  de los enlaces aromáticos (C=C) y en el intervalo de 205 nm a 215 nm la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los enlaces C=O.

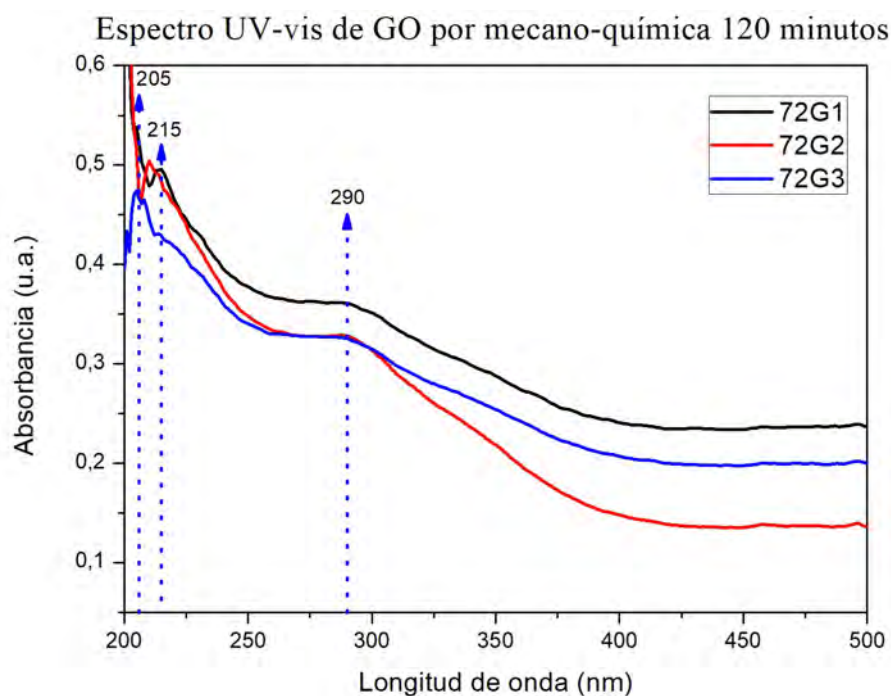


Figura 3.7: Espectros UV-vis de las muestras obtenidas tras 120 minutos de reacción

Nuevamente la diferencia se presenta en el máximo de absorción a 200 nm de la muestra **72G1** y **72G2** es igual a .62 a.u. y en de la muestra **72G3** es de .4 a.u., esto nos indica que hubo una pequeña variación de su concentración a la hora de medir.

En la figura 3.8 se compara las muestras de 120 minutos con la obtenida químicamente, nos damos cuenta que ya se presenta las dos mismas transiciones electrónicas características del óxido de grafeno con un recorrimiento de 300 nm a 290 nm la transición  $n \rightarrow \pi^*$  de los enlaces aromáticos (C=C) y de 230 nm a un intervalo de 205 nm a 215 nm la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los enlaces C=O, esto se adjudica al tamaño de partícula, diferente estructura, diferente grado de oxidación entre otras cosas.

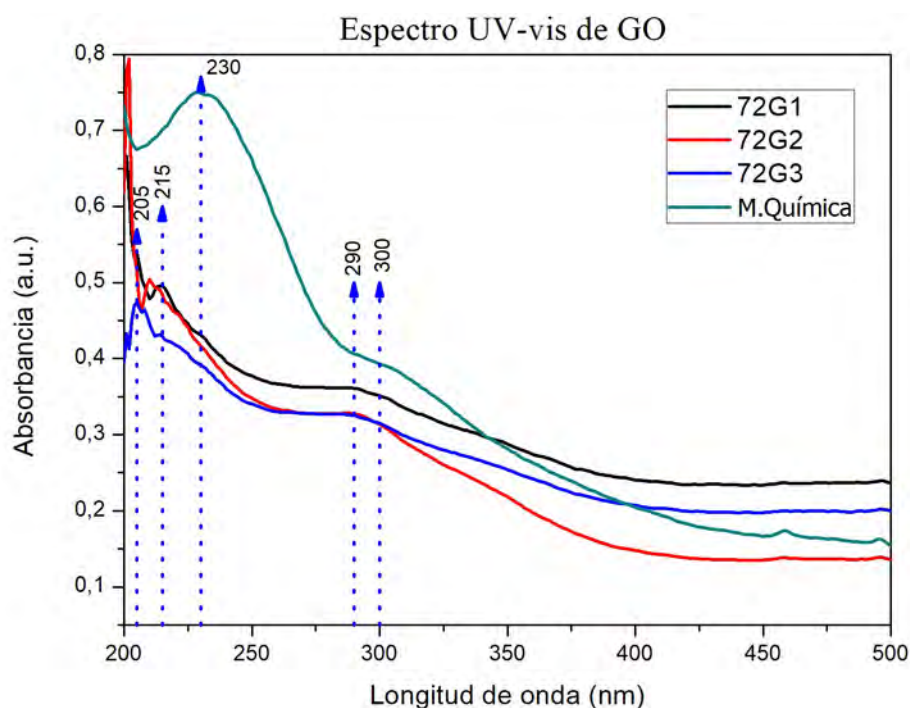


Figura 3.8: Comparación de los espectros UV-vis (120 min. de mecano-química vs método químico)

En la figura 3.9 se aprecian los espectros UV-vis de los tres diferentes tiempo de reacción en mecano-química y la realizada por el método químico,

donde se observan los intervalos las transiciones electrónicas y los diferentes niveles de absorción explicados anteriormente.

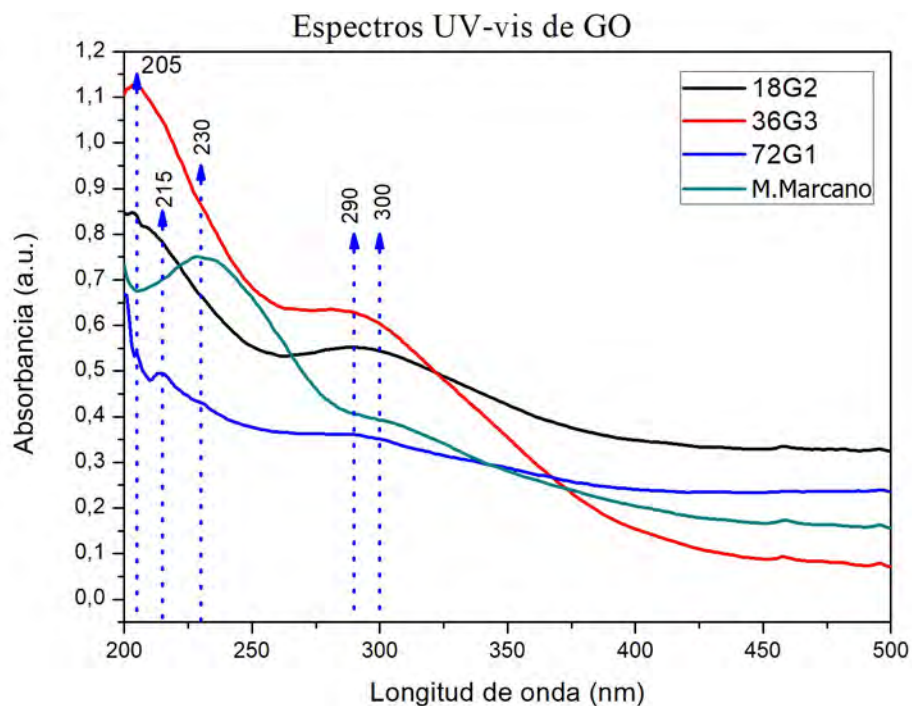


Figura 3.9: c

Cabe mencionar que esta prueba la consideramos como una caracterización parcial porque no nos confirma al 100% que nuestras muestras sean óxido de grafeno, pero nos indica que hubo un cambio entre cada una de las sesiones y como va evolucionando la muestra a mayor tiempo de reacción. Por esta razón se procedió a realizar la caracterización por espectroscopia infrarroja.

## 3.2. Caracterización por FT-IR

Como en la caracterización por UV-vis nos percatamos de que cada una de las muestras que obtuvimos por el método de mecano-química presentan similitudes con la muestra de referencia (obtenida químicamente), se procedió a hacer la caracterización por FT-IR que nos proporciona los grupos funcionales con los que ésta conformada la molécula como se explico en la sección

2.4, donde también se menciona que para realizar esta prueba se utiliza KBr para realizar una pastilla, el KBr es hidrofílico (afinidad con el agua) por lo que antes de utilizarlo se pone a secar en un horno arriba de  $100^{\circ}\text{C}$  para que no afectara a la medición.

En la figura 3.10 se muestra el espectro FT-IR de la muestra obtenida por el método químico, donde se pueden apreciar siete bandas características de óxido de grafeno (Tabla 3.4), entre las que destacan el carbonilo (C=O) a  $1715\text{ cm}^{-1}$ , el doble enlace C=C a  $1630\text{ cm}^{-1}$  y en  $1440\text{ cm}^{-1}$ . Todas estas bandas que presenta la muestra corresponde con lo reportado por Castro *et al.* (2011), García *et al.* (2013), Guerrero and Caballero (2015) y (Marcano *et al.*, 2010).

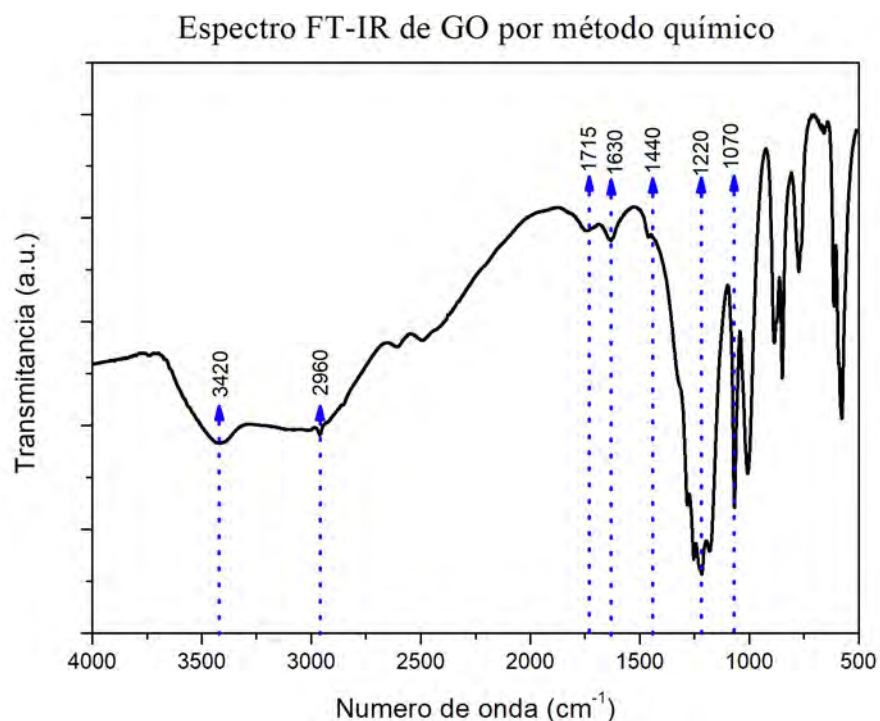


Figura 3.10: Espectro FT-IR de la muestra obtenida por el método químico

Tabla 3.4: Frecuencias de vibraciones de la muestra obtenida por el método químico

Tipo de enlace	Número de onda ( $cm^{-1}$ )
O-H (alcohol)	3420
C-H	2940
C=O	1715
C=C	1630
C=C	1440
C-O-C (epoxi)	1220
C-O	1100

En la figura 3.11 se muestra los espectros FT-IR de las muestras obtenidas por la mecano-química durante 30 minutos de reacción, cabe mencionar que debido a que en la espectroscopia UV las muestras de 30 minutos no presentan las dos transiciones características del óxido de grafeno, entonces solo se presentan dos de las tres muestras (**18G2** y **18G3**).

Se pueden apreciar cinco bandas características (Tabla 3.5), aunque como era de esperar no aparece el carbonilo (C=O) a 1780-1650, por que las muestras no presentan la transición electrónica  $n \rightarrow \pi^*$  en su espectroscopia UV-vis.

Si se compara la muestra **18G2** contra la muestra **18G3**, los tamaños de las bandas  $3420\text{ cm}^{-1}$ ,  $2920\text{ cm}^{-1}$ ,  $1570\text{ cm}^{-1}$  y  $1100\text{ cm}^{-1}$  son diferentes, las de la muestra **18G3** nos mas pequeñas con respecto a las de la muestra **18G2**, esto se adjudica a que tan presente esta ese grupo funcional en la muestra, a mayor tamaño mayor cantidad de ese grupo funcional existe en la muestra. La región por debajo de  $1000\text{ cm}^{-1}$  no es de interés para nuestro estudio, por esta razón la señal que se presenta en el rango de  $750\text{ cm}^{-1}$  y  $500\text{ cm}^{-1}$  no es relevante. Otra diferencia es el rango de transmitancia en el que aparecen las muestras, pero como se menciono antes, esto esta directamente relacionado con la pastilla que se realizo para su medición.



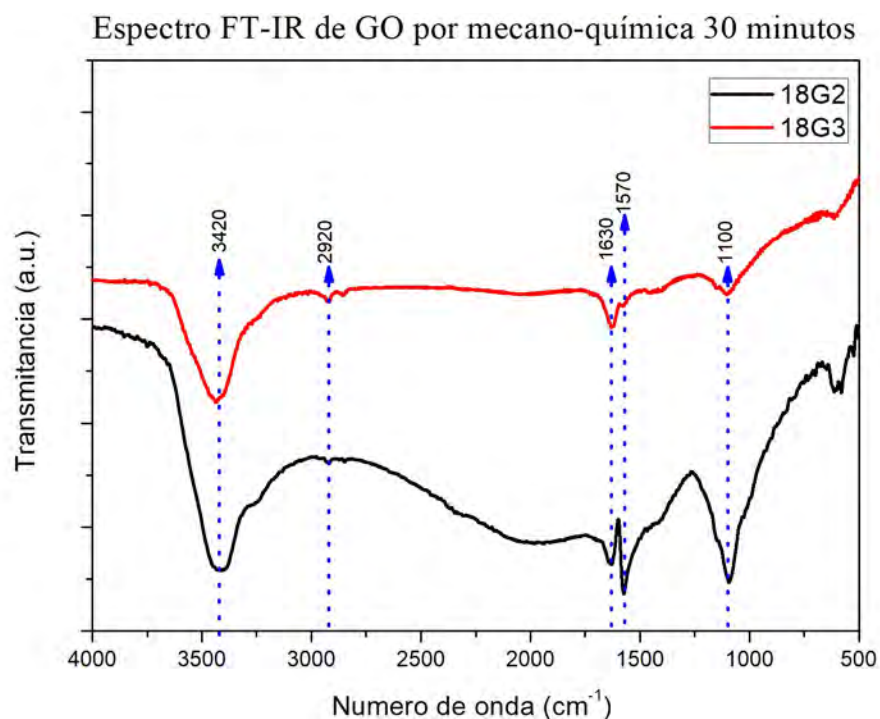


Figura 3.11: Espectro FT-IR de las muestras de 30 minutos de reacción

Tabla 3.5: Frecuencias de vibraciones de las muestras de 30 minutos

Tipo de enlace	Número de onda ( $cm^{-1}$ )
O-H (alcohol)	3420
C-H	2920
C=C	1630
C=C	1570
C-O	1100

En la figura 3.12 se compara los espectros FT-IR de la muestra obtenida por el método químico y las muestras obtenidas por 30 minutos de mecano-química, donde se puede apreciar la ausencia del carbonilo (C=O) a  $1715\text{ cm}^{-1}$  en las muestras **18G2** y **18G3**, también no presentan las bandas de  $1440\text{ cm}^{-1}$  y  $1220\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas de  $3420\text{ cm}^{-1}$  y  $1630\text{ cm}^{-1}$  se presentan

en las tres muestras. La banda del grupo C-H que se presentan en el método químico a  $2960\text{ cm}^{-1}$ , las muestras **18G2** y **18G3** la presenta con un pequeño corrimiento a  $2920\text{ cm}^{-1}$  al igual que la banda C-O de  $1070\text{ cm}^{-1}$  a  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Cabe mencionar que en las muestras de 30 minutos se presenta una banda a  $1570\text{ cm}^{-1}$  que no se presenta en la muestra del método químico.

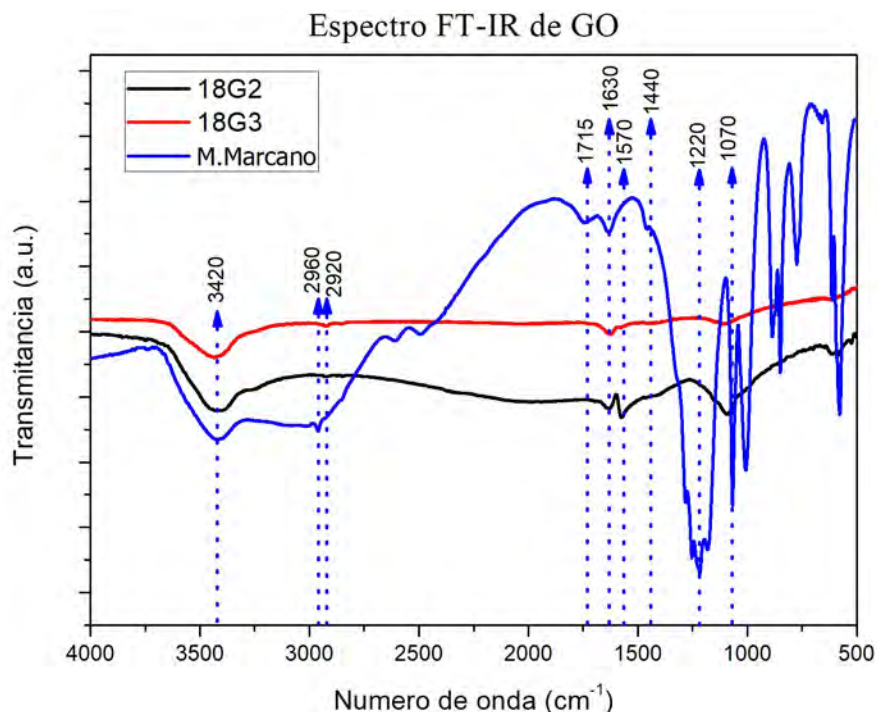


Figura 3.12: Comparación de los espectros FT-IR (30 min. de mecano-química vs método químico)

Con lo que se observo en los espectros UV-vis y FT-IR de las muestras a 30 minutos de reacción, queda confirmado que las muestras al no presentar la transición  $n \rightarrow \pi^*$  en el rango de 200 nm a 230 nm, tampoco va a presentar la banda del carbonilo de 1780-1650, por lo que se concluye que las muestras **18G1**, **18G2**, **18G3**, **36G1** y **36G3** no son óxido de grafeno.

En la figura 3.13 se muestra el espectro FT-IR de la muestra obtenida por la mecano-química durante 60 minutos de reacción donde se pueden apreciar seis bandas características (Tabla 3.6), en esta muestra se aprecia ligeramente la banda del carbonilo a  $1715\text{ cm}^{-1}$  que corresponde con lo reportado por

García *et al.* (2013), el carbonilo está ligeramente presente de la misma manera que en la espectroscopia UV-vis se notaba muy poco la transición  $n \rightarrow \pi^*$  a 205 nm.

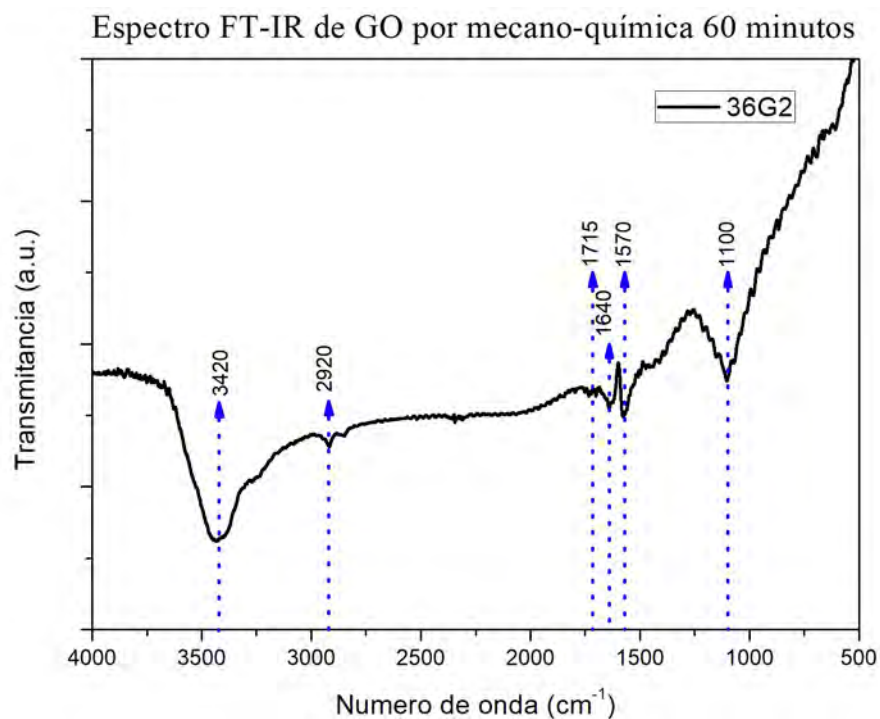


Figura 3.13: Espectro FT-IR de la muestras de 60 minutos de reacción

Tabla 3.6: Frecuencias de vibraciones de la muestra de 60 minutos de reacción

Tipo de enlace	Número de onda ( $cm^{-1}$ )
O-H (alcohol)	3420
C-H	2920
C=O	1715
C=C	1640
C=C	1570
C-O	1100

En la figura 3.14 se compara la muestra **36G2** con la muestra obtenida por el método químico, se observa que la muestra **36G2** no presentan las bandas de  $1440\text{ cm}^{-1}$  y  $1220\text{ cm}^{-1}$ , pero si las bandas de  $3420\text{ cm}^{-1}$  y  $1630\text{ cm}^{-1}$ . La banda del grupo C-H que se presentan en el método químico a  $2960\text{ cm}^{-1}$ , las muestras **36G2** las presenta con un pequeño corrimiento a  $2920\text{ cm}^{-1}$  al igual que la banda C-O de  $1070\text{ cm}^{-1}$  a  $1100\text{ cm}^{-1}$ . También aparece la banda a  $1570\text{ cm}^{-1}$  que aparece en las muestras de 30 minutos y la ultima banda correspondiente al carbonilo (C=O) se presenta muy ligeramente en la muestra **36G2** en comparación con la muestra obtenida por el método químico. Esto aunado a las demás bandas características nos indica que en ésta muestra de 60 minutos ya ésta presente el óxido de grafeno en baja porción.

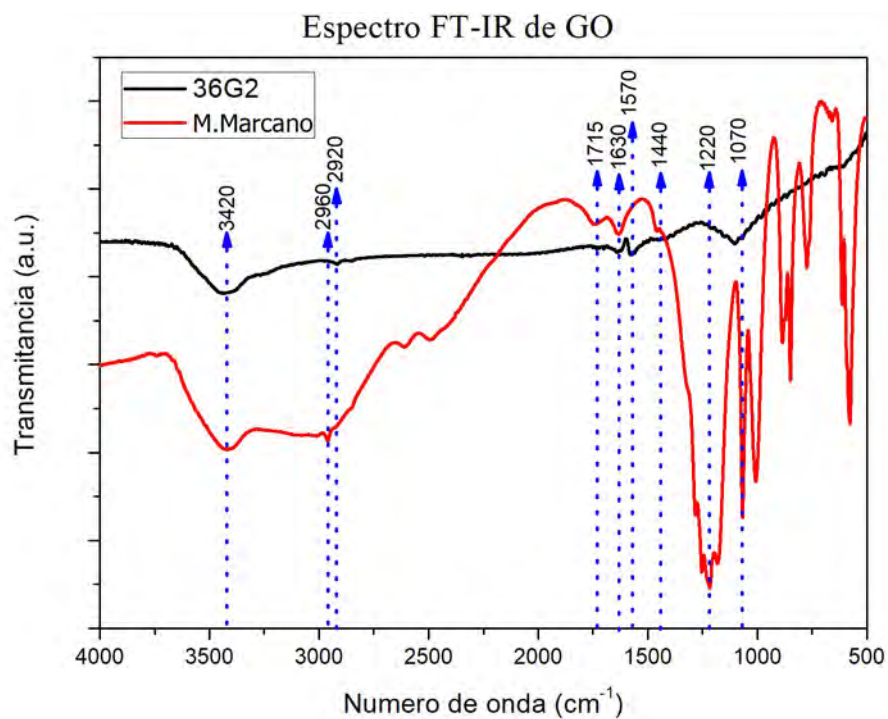


Figura 3.14: Comparación de los espectros FT-IR (60 min. de mecano-química vs método químico)

Por ultimo se analizó el espectro FT-IR de las muestras de 120 minutos (figura 3.15), donde se notó una clara evolución del compuesto con respecto a los otros dos intervalos, observándose una mayor similitud en los espectros UV-vis con los del compuesto obtenido químicamente, por esto se presenta el análisis de las tres muestra (**72G1**, **72G2**, **72G3**) donde se pueden apreciar siete bandas características (Tabla 3.7), a diferencia de los intervalos anteriores en ésta se observa la presencia de la banda del carbonilo a  $1715\text{ cm}^{-1}$ , además de una nueva banda a  $1410\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a lo reportado por Castro *et al.* (2011). También en el rango de  $2250\text{ cm}^{-1}$  a  $2500\text{ cm}^{-1}$  se presentan señales de ruido, debido a que el equipo es muy sensible a la composición del aire. La señal de ruido en la muestra **72G1** y **72G2** es pequeño en comparación al de la muestra **72G3**, esto significa que había más contaminación en el aire que en las otras dos.

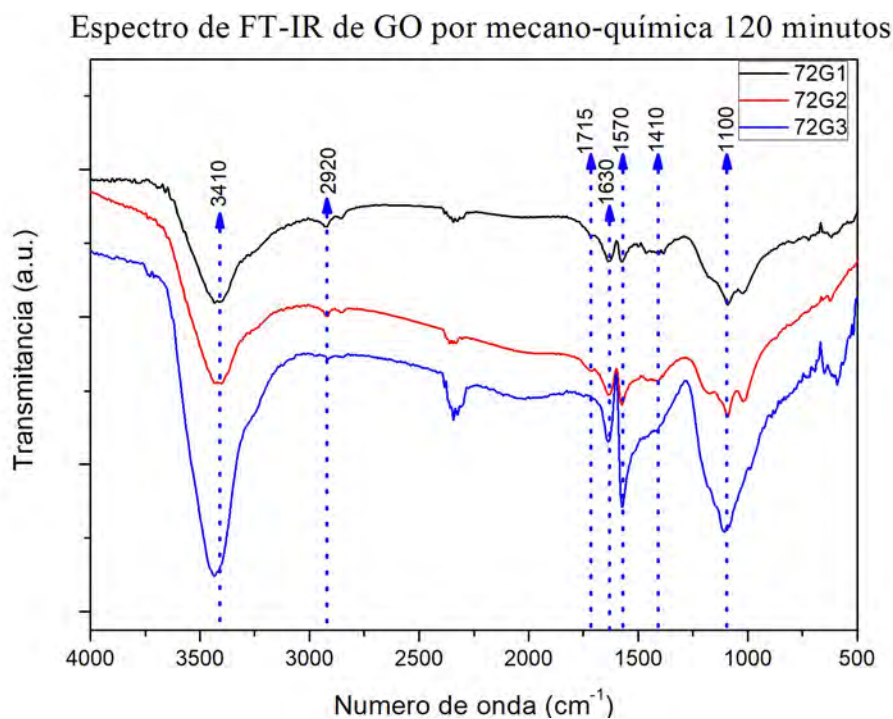


Figura 3.15: Espectros FT-IR de las muestras de 120 minutos de reacción

Tabla 3.7: Frecuencias de vibraciones de la muestra de 60 minutos de reacción

Tipo de enlace	Número de onda ( $cm^{-1}$ )
O-H (alcohol)	3410
C-H	2920
C=O	1715
C=C	1630
C=C	1570
-C-OH	1410
C-O	1100

Si se comparan las muestras de 120 minutos (**72G1**, **72G2** y **72G3**) con la muestra obtenida por el método químico se observa que las muestras de 120 minutos no presentan las bandas de  $1220\text{ cm}^{-1}$ , pero si las bandas de

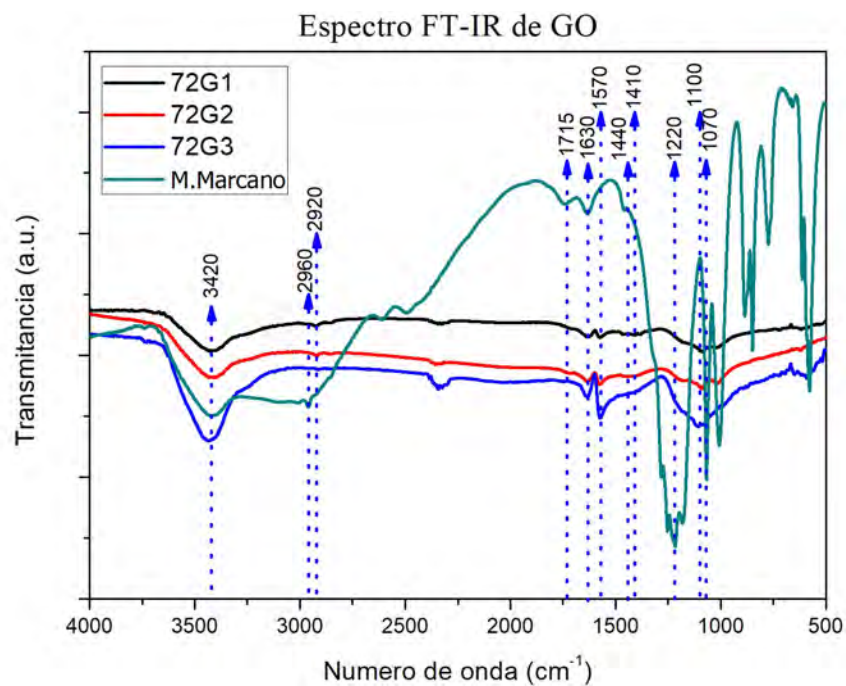


Figura 3.16: Comparación de los espectros FT-IR (60 min. de mecano-química vs método químico)

$3420\text{ cm}^{-1}$ ,  $1630\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas que están presentes en las cuatro muestras con un pequeño corrimiento en el número de onda de las muestras de 120 minutos con respecto a la muestra obtenida por el método químico son: la de  $2960\text{ cm}^{-1}$  a  $2920\text{ cm}^{-1}$ , la de  $1440\text{ cm}^{-1}$  a  $1410\text{ cm}^{-1}$ , la de  $1070\text{ cm}^{-1}$  a  $1100\text{ cm}^{-1}$ . La banda más importante (C=O) se presenta en ambas muestras a  $1715\text{ cm}^{-1}$  que es la correspondiente al carbonilo.

En la figura 3.17 y 3.18 se comparan las muestras **18G2**, **36G2**, **72G1** y la obtenida por el método químico, donde se puede observar que las muestras por mecano-química presenta las mismas bandas a  $3420\text{ cm}^{-1}$ ,  $2920\text{ cm}^{-1}$ ,  $1630\text{ cm}^{-1}$ ,  $1570\text{ cm}^{-1}$  y  $1100\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden con lo reportado por Castro *et al.* (2011) y Guerrero and Caballero (2015). Si se comparan esas bandas con las bandas de la muestra por el método químico solo se recorren dos bandas a  $2960\text{ cm}^{-1}$  y  $1070\text{ cm}^{-1}$ , sin embargo la banda  $1570\text{ cm}^{-1}$  no aparece en esta última muestra.

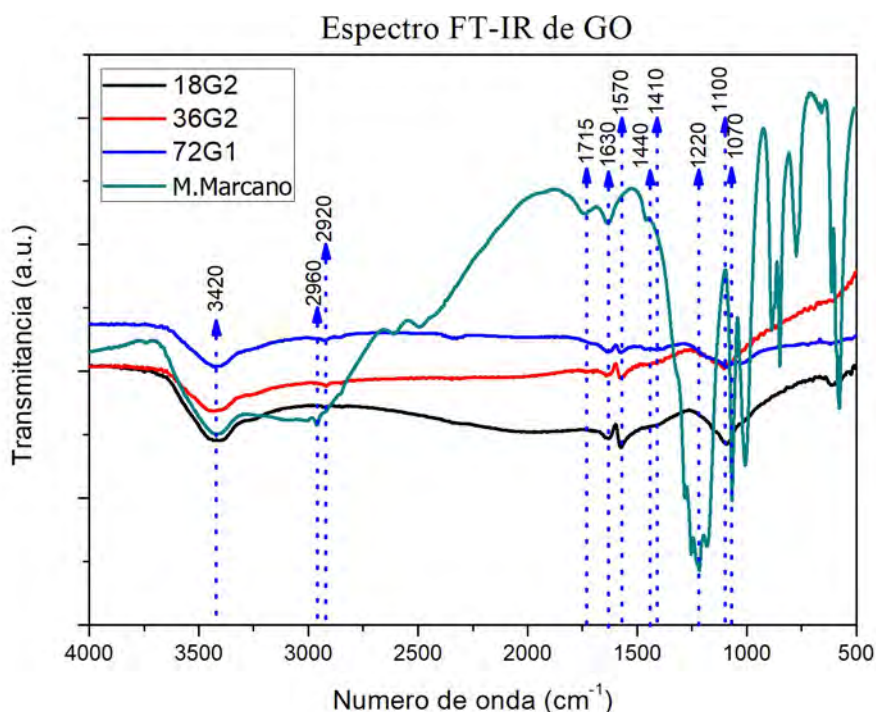


Figura 3.17: Comparación de los espectros FT-IR entre los diferentes intervalos de tiempo por mecano-química y el método químico

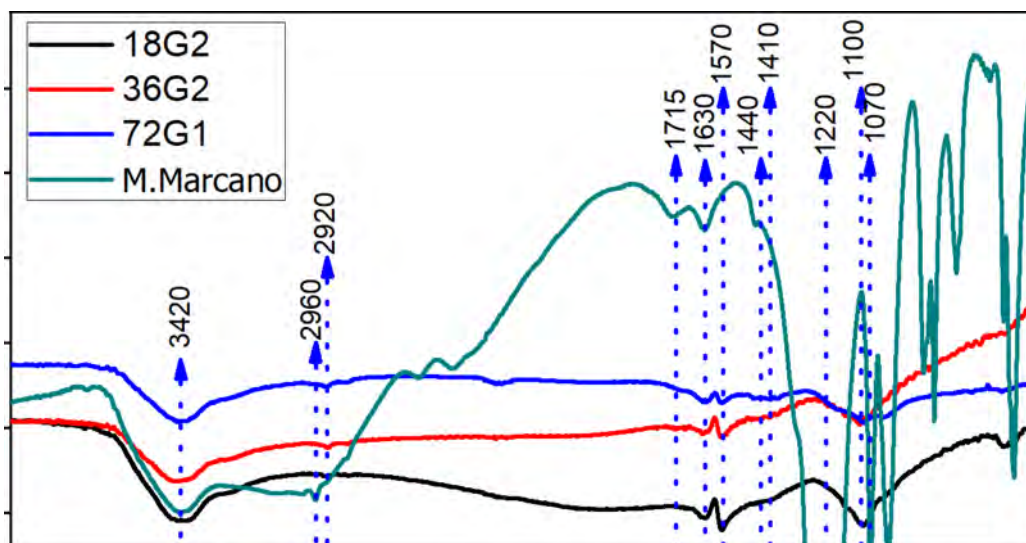


Figura 3.18: Ampliación

Entre todas la muestra las únicas que presentan la banda a  $1715\text{ cm}^{-1}$  son las **72G1**, **72G2**, **72G3**, **36G2** y obtenida químicamente que corresponde al carbonilo y concuerda con lo reportado Castro *et al.* (2011), Guerrero and Caballero (2015), Wu *et al.* (2009) y Garcia *et al.* (2013) pero la banda de  $1410\text{ cm}^{-1}$  que solo presentan las muestras de 120 minutos y la obtenida químicamente, con esta ultima banda se termina de confirmar que las muestras obtenidas efectivamente corresponde a óxido de grafeno.

Una vez revisados los resultados nos damos cuenta que nuestro material obtenido por el método de mecano-química a 120 minutos es óxido de grafeno con características similares a las reportadas en la literatura, por consiguiente es apto para las aplicaciones en electrónica y telecomunicaciones mencionadas en la sección 1.7.



# Conclusiones

- Fue posible obtener el óxido de grafeno por el método químico (Mercano *et al.*) y se estableció como referencia, siendo la primera síntesis de óxido de grafeno por este método en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- La mecano-química permite la síntesis de un material en 2 horas (1g.) con las mismas características reportadas por Marcano *et al* el cual requiere 15 horas (3g.) y Hummers *et al* el cual requiere varios días (3g.), viendo una noble reducción del tiempo de síntesis.
- El impacto al medio ambiente es menor al sintetizar el material por el método de mecano-química, debido a que no se utiliza agua, solventes, ácidos y agentes oxidantes. Esto también abarata el costo de la obtención del material, así como una disminución del riesgo para la salud al no utilizar agentes químicos.
- Se logró desarrollar la metodología en la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo para síntesis de óxido de grafeno por la mecano-química.

# Glosario

**Alotropía:** Es la propiedad de algunas sustancias simples de poseer estructuras atómicas o moleculares diferentes.

**Antienlace:** Los orbitales atómicos se combinan entre si en forma destructiva y se anulan entre sí.

**Caracterización:** Se refiere al establecimiento de las características de un material determinado a partir del estudio de sus propiedades físicas, químicas, estructurales, etc.

**Carbono:** Elemento químico de número atómico 6, masa atómica 12.01 y símbolo C, componente fundamental de los compuestos orgánicos.

**Compuestos fenólico:** Compuesto orgánico que contiene al menos a un grupo fenol, un anillo aromático unido a al menos un grupo funcional.

**Enlace covalente:** Es el enlace en el que uno o más pares de electrones son compartidos por dos átomos.

**Enlace iónico:** Es el enlace en el que uno o más electrones de un átomo es retirado y se une a otro átomo, resultando en iones positivos y negativos que se atraen entre sí.

**Enlace químico:** Fuerza de atracción entre dos átomos o entre iones.

**Epóxidos:** Es un éter cíclico formado por un átomo de oxígeno unido a dos átomos de carbono.

**Exfoliación:** Es la tendencia de los materiales cristalinos para dividirse a lo largo de planos estructurales cristalográficos definidos.

**FET:** Es un transistor que usa el campo eléctrico para controlar la conductividad de un canal que transporta un solo tipo de portador de carga.

**fotodetector:** Es un sensor que genera una señal eléctrica dependiente de la luz u otra radiación electromagnética que recibe.

**Grupo funcional:** Es el grupo de átomos que caracterizan a una función química y que tienen propiedades características bien definidas.

**Grupo Hidroxilo:** Es un grupo funcional compuesto de un átomo de oxígeno y un átomo de hidrógeno que se une a un hidrocarburo (R-OH).

**Hibridación química:** La interacción de orbitales atómicos dentro de un átomo para formar nuevos orbitales híbridos.

**Hidrofílico:** Que tiene grupos polares fuertes que interactúan fácilmente con el agua.

**Higroscópico:** Es la capacidad de algunas sustancias de absorber humedad del medio circundante.

**Metodología:** Es el grupo de mecanismos o procedimientos racionales, empleados para el logro de un objetivo, o serie de objetivos que dirige una investigación científica.

**Molécula:** Es la partícula más pequeña que presenta todas las propiedades físicas y químicas de una sustancia.

**Orbital Atómico:** se puede decir que es una zona del espacio donde hay una gran probabilidad, casi mayor del 90 %, de encontrar al electrón.

**Sintetizar:** Es el proceso por el cual se producen compuestos químicos a partir de compuestos simples o precursores químicos.

# Acrónimos

**a-Si:** Silicio amorfo

**CdTe:** Teluro de cadmio

**CH<sub>4</sub>:** Metanol

**ClO<sub>2</sub>:** Dióxido de Cloro

**CMC:** Carboximetilcelulosa

**CSO:** Celdas solares orgánicas

**CVD:** Chemical Vapor Deposition (Deposición química por vapor)

**EC:** Electrochemical capacitors (Condensadores electroquímicos)

**EDLC:** Electric Double Layer Capacitor (Condensador eléctrico de doble capa)

**FET:** Field-Effect Transistor (Transistor de efecto campo)

**GO:** Graphene oxide (Óxido de grafeno)

**H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>:** Ácido sulfúrico

**KBr:** Bromuro de potasio

**KMnO<sub>4</sub>:** Permanganato potásico

**N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**: Tetróxido de dinitrógeno

**NaNO<sub>3</sub>**: Nitrato sódico

**NO<sub>2</sub>**: Dióxido de Nitrógeno

**OPV**: Organic photovoltaic cells (Celdas fotovoltaicas orgánicas)

**P3HT**: poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)

**rGO**: Reduced Graphene Oxide (Óxido de grafeno reducido)

# Referencias

- Ahn, J. and B.H, H. (2014). Graphene for displays that bend.
- Botas, C. (2011). Carbon. (50).
- Carlson, D. (1998). Materials research. (2754).
- Castro, A., Sepúlveda, S., Cruz, W., and Cruz, R. (2011). Obtención de grafeno mediante la reducción química del óxido de grafito.
- Chen, J., Li, C., and Shi, G. (2013). Graphene material for electrochemical capacitors.
- Cid, H., Argüello, L., Flores, C., Pérez, M., Rodríguez, C., and Salas, P. (2012). Síntesis y caracterización de grafeno.
- Feenstra, R., Debdeep, J., and Gong, G. (2012). Single-particle tunneling in doped graphene-insulator-graphene junctions. 3.
- Ferrari, A., Bonaccorso, F., Sun, Z., Hasan, T., and Dai, L. (2010). Nat photon 4. (611-622).
- García, V., Menéndez, R., and Botas, C. (2013). Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo. Master's thesis, Universidad de Oviedo.
- Guerrero, J. and Caballero, F. (2015). *Síntesis de óxido de grafeno como plataforma nanoscópica para materiales funcionales*. PhD thesis, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnológica.
- Hasan, M., Arezoomandan, S., Condori, H., and Sensale-Rodriguez, B. (2016). Graphene terahertz device for communications applications.
- Hofmann, U. and Holst, R. (1939). Ver. dtsh. chem. ges. (72).

- Hummers, W. and Offeman, R. (1958). Preparation of graphitic oxide. (1339).
- Jiang, X., Zhang, R., Yang, T., Lin, S., Chen, Q., Zhen, Z., Xie, D., and Zhu, H. (2016). Foldable and electrically stable graphene film resistors prepared by vacuum filtration for flexible electronics.
- Kotz, R. and Carlen, M. (2016). Principles and applications of electrochemical capacitors. 45:2483–2498.
- Kymakis, E., Stratakis, E., Stylianakis, M., Koudoumas, E., and Fotakis, C. (2011). Spin coated graphene films as the transparent electrode in organic photovoltaic devices.
- Lerf, A. (1998). J.phys. chem. (102).
- Lin, Y. (2010). 100-ghz transistors from wafer-scale epitaxial graphene. science. (327(662)).
- Liu, F., Ming, P., and Li, J. (2007). Abs initio calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension. phys. rev. (76).
- Liu, J., Xue, Y., Gao, Y., Durstock, M., and Dai, L. (2012). Advanced materials. (2228-2233).
- Liu, Z., Liu, B., Ding, J., and Liu, J. (2014). Fluorescent sensors using dna-functionalized graphene oxide. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 406.
- Marcano, D., Dmitry, V., Jacob, M., Alexander, S., Zhengzong, S., Alexander, S., Lawrence, B., Wei, L., and James, M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *acsnano*, (102).
- Méndez, M. and Enciso, A. (2010). El grafeno: entre serendipia, cinta adhesiva y emigrantes.
- Novoselov, K. and Geim, A. (2004). The rise of graphene. 6:183–191.
- Pérez, A., Menéndez, R., and Álvarez, P. (2013). Influencia de la etapa de exfoliación en el proceso de obtención de óxidos de grafeno a partir de diferentes grafitos. Master's thesis.

- Rosas, O., Silva, E., and Caballero, F. (2016). Electrodo transparentes conductores basados en óxido de grafeno reducido para depósito electroquímico de óxidos semiconductores de interés fotovoltaico. Master's thesis, Centro de Investigación en Materiales Avanzados.
- Ruess, G. (1946). *Monatsh. chem.* (76).
- Ryon, S., Li, Y., Lin, H., Khoshakhlagh, P., Akbari, M., Nasajpour, A., Shrike, Y., Tamayol, A., and Khademhosseini, A. (2016). Graphene-based materials for tissue engineering.
- Ryzhii, V., Otsuji, T., Ryzhii, M., Mitin, V., and Shur, M. (2015a). Resonant plasmonic terahertz detection in vertical graphene-base hot-electron transistors. 118.
- Ryzhii, V., Ryzhii, M., Mitin, V., Shur, M., Aleshkin, V., Dubinov, A., and Svintsov, D. (2015b). Graphene vertical cascade interband terahertz and infrared photodetectors. *2D Materials*, 2(2).
- Scholz, W. and Boehm, H. (1969). *Z. argon. allg. chem.* (369).
- SE (2014). Perfil de mercado del grafito. Technical report, Secretaria de economía.
- Sensale-Rodriguez, B., Fang, T., Yan, R., Kelly, M., Jena, D., Liu, L., and Xing, H. (2011). Unique prospects for graphene-based terahertz modulators.
- Sepelak, V., Düvel, A., Wilkening, M., Becker, K., and Heitjans, P. (2012). Mechanochemical reactions and syntheses of oxides.
- Service, R. (2011). Outlook brightens for plastic solar cells. *science.* (332(6027)).
- Solís, P. (2011). *Modificación superficial de materiales de carbono: Grafito y grafeno*. PhD thesis, Centro de Investigación en Materiales Avanzados.
- Stoller, M., Park, S., Zhu, Y., An, J., and Ruoff, R. (2008). Graphene-based ultracapacitors.
- Takacs, L. (2012). The historical development of mechanochemistry.



- Vasic, B., jakovljevic, M., Isic, G., and Gajic, R. (2013). Tunable metamaterials based on split ring resonators and doped graphene.
- Wu, X. (2001). Proc. 17th european pv solar energy conf.
- Wu, Y., La-o vorakiat, C., Qiu, X., Liu, J., Deorani, P., Banerjee, K., Son, J., Chen, Y., E.E.M, C., and Yang, H. (2015). Graphene terahertz modulators by ionic liquid gating. *Advanced Material*, 27(2).
- Wu, Z., Ren, W., Gao, L., Zhao, J., and Cheng, H. (2009). Efficient synthesis of graphene nanoribbons sonochemically cut from graphene sheets.
- Yang, T., Wang, W., H.Z, Z., Li, X., Shi, J., He, Y., Zheng, Q., Li, Z., and Zhu, H. (2015). Tactile sensing system based on arrays of graphene woven microfabrics: electromechanical behavior and electronic skin application.
- Yu, D., Yang, Y., Durstock, M., Baek, J., and Dai, L. (2010). *Acs nano* 4. (5633-5640).
- Yurkanis, P. (2008). *Química orgánica*. Person educación, quinta edition.
- Zhai, T., Lu, X., Wang, F., Xia, H., and Tong, Y. (2016). MnO<sub>2</sub> nanomaterials for flexible supercapacitors: performance enhancement via intrinsic and extrinsic modification.
- Zhang, L., Zhou, R., and Zhao, X. (2010). Graphene-based materials as supercapacitor electrodes.
- Zhao, J., Gao, L., Ren, W., and Cheng, M. (2010). *Acs nano* 4. (5245-5252).
- Zhao, J., Wang, A., and Green, M. (1994). Prog. in photovoltaics. (227).
- Zhong, Y., Zhen, Z., and Zhu, H. (2017). Graphene: Fundamental research and potential applications. *FlatChem*, (20-32).