



UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN DE FÍSICA

Síntesis Verde y Caracterización de Nanoestructuras Grafíticas y
Metálicas de Plata

T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

Doctor en Ciencias (Física)

PRESENTA:

Gerardo Calderón Ayala

DIRECTORA:

María Elena Zayas Saucedo

CODIRECTOR:

José Manuel Cortez Valadez

Hermosillo, Sonora, 2019

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

Imagen de la carta

Productos obtenidos

Artículos publicados

- Green synthesis of reduced graphene oxide using ball milling. G. Calderón-Ayala, M. Cortez-Valadez, P.G. Mani-Gonzalez, R. Britto Hurtado, J.I. Contreras-Rascón, R.C. Carrillo-Torres, Ma. E. Zayas, S.J. Castillo, A.R. Hernández-Martínez and M. Flores Acosta. Carbon Letters Vol.21, 93-97 (2017)
- Graphite to Graphene: Green synthesis by Opuntia ficus-indica. G. Calderón-Ayala, M. Cortez-Valadez, M. Acosta-Elias, P.G. Mani-Gonzalez, Ma. E. Zayas, SJ Castillo and M. Flores-Acosta. Journal of Electronic Materials (2018)

Artículos en colaboración

- Random alloy of Au-Ag bimetallic nanoparticles at room temperature-facile synthesis and vibrational properties. R. Britto-Hurtado, M. Cortez-Valadez, H. Arizpe-Chavez, NS Flores-Lopez, **G. Calderón-Ayala** and M. Flores-Acosta. Gold Bull (2017) 50: 85-92
- Ramón A. Alvarez B., Flores-Lopez, N. S., **Calderón-Ayala, G.**, Hurtado, R. B., Cortez-Valadez, M., & Flores-Acosta, M. (2018). First-principles calculations of gold and silver clusters doped with lithium atoms. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures.

Artículo en revisión preliminar

- Silver nanostructures-Graphene nanocomposite by green synthesis. G. Calderón-Ayala et al.

Coautor del Capítulo 7 del Libro: Nanomechanics

- Chapter 7: Green Synthesis of Metallic and Carbon Nanostructures. R. Britto Hurtado, **G. Calderón-Ayala**, M. Cortez-Valadez, L.P. Ramírez-Rodríguez and M. Flores-Acosta. Publish by Intech open science/open minds

Dirección de Tesis de Licenciatura

- Carlos Daniel Zúñiga Gutiérrez, Ingeniero Químico, "Síntesis de grafeno funcionalizado con nanopartículas de plata mediante exfoliación con ultrasonido en presencia de reductores verdes", Universidad de Sonora, 2018.
- Fernando Alberto Calleja Parra. Ingeniero Químico, "Síntesis de grafeno de pocas capas empleando extractos de plantas y sonicación", Universidad de Sonora, 2018.

Participación en Congresos

- X International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum. "Green synthesis for FLG using Ultrasonic Exfoliation and Opuntia ficus-indica extract". September 25th to 29th, 2017. Ciudad Juárez, Chihuahua México.
- 13th International Topical Meeting on Nanostructured Materials and Nanotechnology (Nanotech 2017). November 6th to 10th. Puerto Vallarta, Jalisco México.
- XXVII International Materials Research Congress. August 19-24. Cancún, México. 2018.

A mis Padres, mis Hijos y a mi Nieto

Agradecimientos

- A mis Padres
- A mis Hermanas y Hermanos
- A mis Hijos
- A mis Profesores
- A mis Compañeros

- Al CREN de Iguala, Guerrero
- A la ENSM
- Al Pestyc-IPN
- A la UNISON
- A la UES
- A Conacyt

Resumen

Los métodos de síntesis actuales empleados para la obtención de nanoestructuras gráficas y metálicas generalmente presentan altos costos económicos y ambientales. Las extraordinarias propiedades del grafeno, de las especies gráficas y de los nanomateriales compuestos e híbridos basados en carbono, así como, un creciente abanico de aplicaciones demandan su producción en masa y mejores métodos de síntesis. En esta investigación fue necesario encontrar métodos de síntesis alternativos, incorporando el uso de extractos vegetales en sustitución de ácidos como H_2SO_4 y oxidantes como $KMnO_4$, para obtener las estructuras gráficas y metálicas de plata. Se planteó la hipótesis de que los extractos vegetales pueden aportar elementos para la formación de grupos funcionales oxigenados, los cuales al interactuar con las estructuras gráficas podrían favorecer el proceso de exfoliación del grafito. Utilizando grafito comercial como material precursor, fueron obtenidas especies como: óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido, grafeno de pocas capas, mientras que el nitrato de plata permitió la obtención de nanopartículas de plata y grafeno funcionalizado con ellas. Las muestras fueron caracterizadas estructuralmente mediante espectroscopia Raman, habiéndose identificado diferentes especies gráficas; fue discutida la dispersión de fonones asociada con la variación relativa en las intensidades de las bandas D y G, en especial se analizó la banda 2D, debido a su importancia en el estudio del número de capas de grafeno. La morfología observada por TEM mostró estructuras laminares con bordes de pocas capas, el empleo de FFT permitió la determinación de los parámetros estructurales corroborados con los patrones de difracción (PDFs). La topografía obtenida por AFM mostró bajos índices de rugosidad, en el orden de 1 nm. Las propiedades ópticas fueron obtenidas mediante UV-Vis, constatando la presencia de bandas de absorción asociadas tanto a la resonancia del plasmón superficial localizado en AgNPs, como a materiales gráficas. La presencia de grupos funcionales interactuantes con las estructuras gráficas fue estudiada por FTIR. Indicadores de composición química, fueron obtenidos mediante XPS y EDS. Los resultados parecen confirmar el éxito de los métodos de síntesis aplicados.

Palabras Clave: Estructuras gráficas, nanopartículas de plata, síntesis verde, grafeno.

Abstract

The current synthesis methods used to obtain graphitic and metallic nanostructures generally have high economic and environmental costs. The extraordinary properties of graphene, graphitic species and composite carbon-based nanomaterials and hybrids, as well as a growing range of applications, demand mass production and better synthesis methods. So in this research it was necessary to find alternative synthesis methods, incorporating the use of plant extracts in substitution of acids such as H_2SO_4 and oxidants like $KMnO_4$, to obtain the graphitic and metallic silver structures. Under the hypothesis that plant extracts can provide elements for the formation of oxygenated functional groups, which interacting with the graphitic structures could favor the process of exfoliation of graphite. Using commercial graphite as a precursor material, species such as graphene oxide, reduced graphene oxide, graphene with few layers were obtained, while silver nitrate allowed obtaining silver nanoparticles and graphene functionalized with them. The samples were structurally characterized by Raman spectroscopy, having identified different graphitic species; The phonon dispersion associated with the relative variation in the intensities of the D and G bands was discussed, especially the 2D band was analyzed, due to its importance in the study of the number of graphene layers. The morphology observed by TEM showed laminar structures with edges of few layers, the use of FFT allowed the determination of the structural parameters corroborated with the diffraction patterns (PDFs). The topography obtained by AFM showed low rugosity indexes, in the order of 1nm. The optical properties were obtained by UV-Vis, confirming the presence of absorption bands associated with both the surface plasmon resonance located in AgNPs and graphitic materials. The presence of functional groups interacting with the graphitic structures was studied by FTIR. Chemical composition indicators were obtained through XPS and EDS. The results seem to confirm the success of the applied synthesis methods.

Keywords: Graphitic structures, silver nanoparticles, green synthesis, graphene.

Índice

Lista de Figuras	X
Abreviaturas y Acrónimos	XIV
1. Introducción	1
2. Antecedentes	4
2.1. Generalidades	4
2.2. Configuración Electrónica y Estructura Cristalina	6
2.3. Propiedades del grafeno	9
2.4. Dispersión de fonones	13
3. Materiales y Métodos	15
3.1. Materiales	15
3.2. Extractos vegetales	16
3.3. Métodos de síntesis	17
3.3.1. Molienda de Alta Energía	17
3.3.2. Exfoliación Ultrasónica	18
3.3.3. Reducción Química	19
3.4. Técnicas de caracterización	21
3.4.1. Absorción Óptica	21
3.4.2. Espectroscopia de Infrarrojo	22
3.4.3. Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X	23
3.4.4. Difracción de Rayos X	23
3.4.5. Difracción de electrones en TEM	24
3.4.6. Espectroscopia por Dispersión de Energía de rayos X (EDS)	27
3.4.7. Espectroscopia Raman	28
3.5. Plasmones superficiales localizados de resonancia en nanopartículas de plata .	33
4. Resultados y Discusión	37
4.1. Extractos vegetales	37

4.2. Óxido de grafeno	39
4.3. Óxido de grafeno reducido	42
4.4. Grafeno de pocas capas	47
4.5. Nanopartículas de plata	53
4.6. Material híbrido nanométrico: grafeno-AgNPs	59
5. Conclusiones	68
Bibliografía	71

Lista de Figuras

2.1.	a. Configuración electrónica del átomo de carbono, b. hibridación sp^2	6
2.2.	Enlaces químicos de la molécula C–C con hibridación sp^2	7
2.3.	Hibridaciones de átomos de C, sp^3 , sp^2 y sp	7
2.4.	Red hexagonal del grafeno compuesta por dos redes triangulares entrelazadas, a. distancias interplanares en la red bidimensional y b. celda unitaria diatómica	7
2.5.	a. Estructura cristalina del Grafito, formada por monocapas apiladas de grafeno, b. vista superior de rotación del hexágono, 60° en sentido levógiro	8
2.6.	Las bandas de valencia y conducción para metal y Grafeno	9
2.7.	a. Vectores a_i que definen la red de Bravais, b.) enlace de un punto de red con sus primeros vecinos, c. ejes coordenados cartesianos y d. bordes alternados tipo armchair y tipo zigzag alternando en torno a j en ángulos de 30°	11
2.8.	a. FBZ del grafeno, $\Gamma(0,0)$ el centro de zona, la frontera M $(\frac{2\pi}{3a}, 0)$ y los puntos de alta simetría K y K' , que corresponden al momento cristalino de la red, b. estructura de bandas del grafeno, señalamiento del comportamiento lineal en la vecindad del punto de Dirac	12
2.9.	Dispersión de fonones en la red de grafeno. Tomado de la Referencia [33]	13
3.1.	Esquema del proceso de síntesis de óxidos gráfiticos	19
3.2.	Esquema del proceso de síntesis de grafeno de pocas capas	20
3.3.	Atenuación de la intensidad de la radiación electromagnética	22
3.4.	Transiciones electrónicas provocadas por la interacción de la radiación electromagnética con las moléculas suspendidas en un medio	22
3.5.	Esquema del efecto fotoeléctrico	23
3.6.	Esquema de la difracción de rayos X por planos cristalinos	24
3.7.	Bosquejo esquemático experimental para determinar el ángulo de difracción	26
3.8.	Esquema de generación de rayos X como resultado de la expulsión de electrones	28
3.9.	Transiciones electrónicas de izquierda a derecha Raman Stokes, Raman antiStokes, dispersión Rayleigh y transición resonante. Tomado de la Referencia [36]	29

3.10. a. Espectro Raman con los picos correspondientes a los modos normales de vibración característicos de materiales grafiticos, b. espectro Raman de grafito y grafeno. Tomado de la Referencia [36]	30
3.11. Esquema de las transiciones electrónicas que dan origen a los fonones característicos de los espectros Raman de grafito y grafeno. a. banda G, b. banda D, c. banda 2D, d. banda 2D', e. banda D'. Tomado de la Referencia [45] . . .	31
3.12. Esquema de la estructura de bandas de grafeno, de una a cinco capas	32
3.13. Plasmones superficiales de resonancia correspondientes a diversos tamaños y formas de las AgNPs. Tomado de la referencia [48]	34
3.14. Interacción del campo eléctrico con nanopartículas metálicas de dimensiones comparables a la longitud de onda de la radiación incidente. Tomado de la Referencia [37]	35
4.1. Absorción óptica UV-Vis, a. de los extractos vegetales utilizados y b. de los materiales compuestos grafeno-AgNPs obtenidos con ellos	38
4.2. Estabilidad del <i>Ofi</i> mediante UV-vis, a. a 8 días de preparado, b. 100 días después	39
4.3. Espectros Raman de a. grafito comercial -nuestro material precursor, b. GO y c. comparativo de la evolución bajo HEBM, $I_D/I_G = 0.9$	40
4.4. Espectro XPS mostrando alto nivel de oxidación, $O/C = 5.74$, b. micrografía TEM de estructura grafitica con distancias interlaminares incrementadas . . .	41
4.5. Espectros Raman de: a. grafito comercial, b. RGO y c. comparativo de la evolución bajo HEBM, $I_D/I_G = 1.27$	43
4.6. XPS, espectro de alta resolución. Deconvolución de la banda del carbono, $C1s$	44
4.7. Difractograma XRD, a. grafito comercial, b. tratamiento en HEBM, los tres picos principales en 30° , 50° y 60° corresponden a los planos (101) y (112) y (211) de ZrO_2 , c. detalle del pico en 24.2° que corresponde a RGO	45
4.8. Estructuras laminares obtenidas con HEBM, RGO a. 75×50 nm, b. 100×50 nm	46
4.9. a. Estructura laminar de siete capas de grafeno, b. tricapa con espesor de 6.8 \AA , al centro once capas, espesor de 3.7 nm	46
4.10. Espectro Raman de a. grafito comercial, b. grafeno de pocas capas, vía síntesis verde con <i>Ofi</i> , en sonicación, c. antes del tratamiento en negro, después del tratamiento en rojo	47
4.11. Deconvolución de la banda 2D en a. grafito comercial previo al tratamiento, b. grafeno de dos capas y c. grafeno de cinco capas obtenido por sonicación .	48

4.12. Difractogramas XRD: a. grafito comercial previo al tratamiento (negro) y posterior a sonicación (rojo), b. detalle de la pérdida de intensidad del pico en 26.4° , correspondiente al plano (002) en grafito	49
4.13. a. Espectro XPS de amplio barrido y baja resolución posterior a sonicación, b. deconvolución de la banda $C1s$, c. deconvolución de la banda $O1s$	50
4.14. Síntesis verde y sonicación, grafeno de pocas capas a. 750×400 nm, b. 950×200 nm	51
4.15. Micrografías TEM, a. patrón hexagonal mediante FFT y b. determinación de las distancias interplanares correspondientes a estructuras grafíticas	51
4.16. Tratamiento de imágenes con FFT, a. patrones hexagonales característicos de FLG, b. el hexágono en rojo parece corresponder a la estructura hexagonal con 0.142 nm por lado	52
4.17. Imagen topográfica de grafeno de pocas capas. a. áreas con bajo nivel de rugosidad, b. toma de histogramas de rugosidad	53
4.18. Identificación de estructuras laminares sobre la imagen de la figura 12b, mediciones de rugosidad del orden de 1.005 nm y extensión de a. 50 nm, b. 135 nm y c. 35 nm	53
4.19. Espectros de Absorción de UV-Vis, a. efecto de la molaridad de $AgNO_3$ y b. efecto del tiempo de reacción	54
4.20. Espectro de Absorción UV-Vis, la deconvolución indica la variación temporal, a. 6 h, b. 10 h	55
4.21. Nanopartículas de plata, síntesis verde con extracto de <i>Ofi</i> , a. formas esféricas, b. esféricas con diámetros menores de 3 nm	56
4.22. Distribución de tamaño en las nanopartículas de plata	56
4.23. a. nanobarras de plata, b. distancia interplanar correspondiente a fase cúbica de plata (PDF# 65-2871)	57
4.24. Nanopartículas cilíndricas de plata, nanoalambres, a. extensión 3800 nm, b. 750 nm	57
4.25. Imagen TEM de a. una partícula esférica y b. Patrón hexagonal en FFT	58
4.26. a. Identificación de las distancias interplanares correspondientes a las fase cúbica y hexagonal de la plata, b. Espectro de Energía Dispersiva (EDS) indicando la presencia de plata en las nanopartículas sintetizadas	59
4.27. Resultados del análisis puntual de la composición química de la muestra, de acuerdo con el EDS obtenido en TEM	59

4.28. Imágenes de microscopio óptico, a. dispersión en agua, b. dispersión en etanol, c. hojuelas altamente transparentes	60
4.29. Espectros UV-Vis en color negro, extracto de <i>Bursera Microphylla</i> , en color rojo, material híbrido: grafeno-AgNP	62
4.30. Deconvolución del espectro de absorción UV-Vis en el rango de 250 a 290 nm, a. extracto de <i>Bursera Microphylla</i> , b. material híbrido: grafeno-AgNPs	62
4.31. Espectro de Absorción de FTIR, del material compuesto grafeno-AgNP (negro) y extracto de <i>Bursera Microphylla</i> (rojo)	63
4.32. Imágenes TEM, FFT e identificación de planos de C y Ag	64
4.33. AgNPs adsorbidas en estructuras laminares (arriba), espectro EDS y tabla de composición elemental (abajo)	65
4.34. Nanopartículas tipo Janus Ag-GQDs sobre estructuras laminares y FFT evidenciando la cristalinidad de los materiales	66
4.35. Espectro Raman de grafeno-AgNPs. La intensidad relativa de las bandas G y 2D parece confirmar la presencia de grafeno de dos capas	67
4.36. a. Espectro Raman de grafeno-AgNPs, b. deconvolución de la banda 2D en cuatro contribuciones que parecen confirmar la presencia de grafeno de dos capas	67

Abreviaturas y Acrónimos

AFM Atomic Force Microscopy-Microscopia de Fuerza Atómica

AgNPS Nanopartículas de plata

BME Bursera Microphylla Extract-Extracto de Bursera Microphylla

CVD Chemical Vapor Deposition -Deposición química de vapor

DIFUS Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora

EDS Energy Dispersive Spectroscopy-Espectroscopia de Energía Dispersiva

FBZ First Brillouin Zone-Primera Zona de Brillouin

FFT Fast Fourier Transform-Transformada Rápida de Fourier

FLG Few Layers Graphene-Grafeno de pocas capas

FTIR Fourier-Transform Infrared-Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier

GO Graphene Oxide - Óxido de grafeno

HEBM High Energy Ball Milling-Molienda de Alta Energía

HRTEM High Resolution Transmission Electron Microscopy-Alta Resolución de Microscopia Electrónica de Transmisión

IR Infrared-Infrarrojo

OFI Opuntia ficus-indica, Extracto de Nopal

PDF Powder Diffraction File-Archivos de Difracción de Polvos

QHE Quantum Hall Effect, Efecto Hall cuántico

RBM Radial Breathing Modes-Modos radiales de respiración

RGO Reduced graphene oxide-Óxido de Grafeno Reducido

- SERS** Surface-Enhanced Raman Spectroscopy -Espectroscopia Raman de Superficie Mejorada
- SiC** Carburo de silicio
- SPR** Surface Plasmon Resonance-Plasmones superficiales localizados de resonancia
- TB** Tight Binding - Modelo de Amarre Fuerte
- TEM** Transmission Electron Microscopy-Microscopia Electrónica de Transmisión
- TO** Fonón Transversal óptico
- UE** Ultrasonic Exfoliation-Exfoliación Ultrasónica
- UV-Vis** Ultraviolet-Visible, Ultravioleta-Visible
- XPS** X-ray Photoelectron Spectroscopy-Espectroscopia de fotoelectrones por rayos X
- XRD** X-Ray Diffraction, Difracción de rayos X

Capítulo 1

Introducción

El grafito ha sido utilizado como material refractario, como lubricante sólido y en la fabricación de electrodos. El descubrimiento de las otras formas alotrópicas, los fullerenos en 1985, los nanotubos de carbono en 1991 y la síntesis del grafeno en 2004, develaron cada vez más de sus singulares propiedades e incrementaron el interés por su estudio y motivaron su aplicación en los más diversos campos de las ciencias y la tecnología. Así, su excelente conductividad térmica [1], sus portadores de carga que se comportan como partículas de Dirac [2] con una velocidad de Fermi comparable con la velocidad de la luz en el vacío, le inducen propiedad de superconductor en el espacio interlaminar, y a la vez, aislante en la dirección normal al plano laminar [3, 4]. Debido a su estructura electrónica es un semimetal con banda prohibida nula, la densidad de estados en el nivel de Fermi también es nula, hecho que permite clasificarlo como un semiconductor de banda prohibida nula. Presenta una dispersión lineal respecto al momento para bajas energías, que dan origen al efecto Hall cuántico anómalo (QHE). La simetría hexagonal del cristal hace que en su movimiento los electrones se comporten como fermiones de Dirac de masa nula y los portadores de carga se muevan a 0.6 veces la velocidad de la luz. Actualmente la comunidad científica trabaja en abrir un gap, por la vía de la funcionalización, de la generación controlada de defectos y mediante la estructura de grafeno de dos capas [5–7].

En la presente investigación obtuvimos el grafeno de pocas capas empleado métodos físicos de molienda de alta energía y sonicación, en combinación con reducción química empleando extractos vegetales de plantas propias de la región, como sustitutos de ácidos y oxidantes químicos, para promover la formación de grupos funcionales oxigenados que coadyuven en el proceso de exfoliación. Y posteriormente agregar nanopartículas de plata, con el fin de estudiar los posibles cambios en las propiedades del grafeno y conseguir el efecto SERS (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy) en las muestras mediante espectroscopia Raman.

Los métodos de biosíntesis han recibido especial atención en los últimos años, han in-

corporado el uso de extractos de plantas como alternativa a los métodos químicos que usan reactivos tóxicos y caros, con fuerte impacto ambiental y biológico. Nanopartículas metálicas, sintetizadas por métodos físicos y químicos han sido usadas recientemente como biosensores y catalizadores, en aplicaciones de la nanotecnología que es un campo de investigación muy dinámico en electrónica y biomedicina. Las nanopartículas de plata han demostrado tener propiedades antibacteriales, característica que ayuda al mantenimiento de soluciones acuosas en ambiente inerte.

El cambio en las propiedades físicas y químicas de las nanopartículas en función de forma, tamaño y entorno hace que ellas sigan siendo estudiadas y aplicadas en el diseño de sensores y biosensores, para mejorar el desempeño de sistemas. El uso de síntesis verde de nanopartículas de plata ha ganado importancia debido a que reduce los requerimientos de uso de energía, elude el uso de reactivos químicos como solventes y agentes reductores y representa una alternativa de bajo costo económico.

Un número importante de extractos de plantas han sido explorados en su capacidad para sintetizar AgNPs, entre otros se pueden mencionar a *magnífera indica* [8], *azadirachta indica* [9], *pelargonium graueolens* [10] que fueron obtenidos de las hojas de las plantas.

El grafeno ha sido utilizado en biomedicina como portador y liberador de fármacos debido a su estructura bidimensional, biocompatibilidad y gran superficie de interface con el medio [11]. Ha sido modificado con la incorporación de moléculas o nanopartículas de otros materiales, dando origen a materiales híbridos con aplicaciones potenciales como biosensores, o como materiales a integrarse para reforzar tejidos vivos [12].

La incorporación de materiales inorgánicos a las láminas de grafeno está desarrollando una nueva generación de catalizadores [13], con actividad catalítica superior y estabilidad de largo plazo que lo hace promisorio como material para electrodos que permita mejorar la transferencia de electrones en la interacción de superficies gráficas [14] cuya naturaleza es anisotrópica.

El Capítulo II nos presenta algunos métodos de síntesis para obtención de grafeno, así como del estudio de sus extraordinarias propiedades físicas y químicas. Estas características del grafeno han motivado su aplicación en diversas áreas de la ciencia y la tecnología, hecho que ha obligado a profundizar en su estudio teórico bajo la perspectiva de las distintas metodologías propias de la física.

Capítulo III se relaciona con la obtención del material, donde se especifican los métodos empleados para la extracción del grafeno, así como las metodologías para su caracterización. Las espectroscopias que han permitido determinar el origen de su singular comportamiento, explicar su peculiar estructura cristalina, así como validar su presencia y calidad en los materiales sintetizados.

Capítulo IV, muestra los resultados de la caracterización de los materiales sintetizados, óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido, grafeno de pocas capas, nanopartículas metálicas de plata y material híbrido grafeno-AgNPs. Es presentada una amplia discusión de ellos y se correlacionan las propiedades estructurales con las propiedades ópticas, con la finalidad de acreditar la presencia de los materiales mencionados y con ello, el éxito de los métodos de síntesis de grafeno implementados en esta investigación.

Finalmente, en el Capítulo V son presentadas las conclusiones de la investigación realizada, los materiales gráfiticos nanoestructurados fueron sintetizados partiendo de grafito comercial en procesos de síntesis verde, donde extractos vegetales suplieron a reactivos químicos ambientalmente agresivos. Las técnicas espectroscópicas de caracterización mostraron resultados comparables con los reportes recientes de obtención de grafeno bajo otras metodologías.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Generalidades

El grafeno ya era descrito desde 1930, Wallace publicó un estudio acerca de la estructura electrónica de la monocapa de grafito en 1947 [15], y en 1994 la palabra grafeno fue aceptada oficialmente en sustitución de monocapa de grafito.

Novoselov y Geim lograron aislar las primeras láminas, exfoliando grafito con cinta adhesiva, en 2004 y en 2010 recibieron el Nobel. Obtuvieron muestras de alta calidad lo cual permitió comprobar experimentalmente las extraordinarias propiedades del grafeno y fijó el tema en la agenda de la comunidad científica. Los estudios relacionados con el grafeno, tomando como indicador el número de publicaciones alusivas, ha mantenido un crecimiento tipo exponencial [16]. Un aspecto importante en esta literatura está enfocado en la búsqueda de métodos que permitan masificar la producción y abatir el impacto económico y ambiental.

Las metodologías creadas, con aplicación de métodos físicos y químicos, se han clasificado en acercamientos bottom-up o top down, los primeros enfrentan la síntesis de grafeno desde fuentes de carbono, destaca entre el método CVD (Chemical Vapor Deposition), con el cual se han logrado hojas de grafeno de gran área y sin defectos, crecidas sobre hojas metálicas de cobre o sobre obleas de SiC como sustrato. Los segundos, usando como precursor al grafito, se han enfocado en la exfoliación de las hojas de grafeno. Entre estos métodos se encuentran la exfoliación térmica, y deposición electrostática, pero el método ampliamente utilizado es reducción química de óxido de grafeno.

El origen de este método se remonta al reportado por Brodie en 1859, cuando logró por vez primera la síntesis de óxido de grafito, tratando grafito en solución de clorito de potasio ($KClO_3$) y ácido nítrico (HNO_3) durante cuatro días. El proceso es lento y peligroso debido a que genera gases tóxicos y es altamente explosivo [17]. En 1898, Staudenmaier mejoró el

método al sustituir dos terceras partes del HNO_3 con H_2SO_4 concentrado [18] y en 1958 Hummers y colaboradores lograron reducir el tiempo del proceso a unas pocas horas, reemplazaron el HCl por $KMnO_4$ eliminando el riesgo de explosiones, también sustituyeron HNO_3 por $NaNO_3$ para evitar la formación de vapores ácidos [19]. Sin embargo, el proceso de oxidación libera NO_2 y N_2O_4 , gases tóxicos y los iones Na^+ y NO_3^- son difíciles de eliminar en el proceso de purificación del óxido de grafeno (GO) [20, 21].

Desde entonces a la fecha, múltiples trabajos reportan modificaciones y mejoras al método de Hummers, buscando prescindir del uso de $NaNO_3$, con la desventaja de incrementar el tiempo del proceso y con ello el costo económico y ambiental.

La tendencia en los años recientes pretende encontrar rutas sustentables para mejorar el proceso de síntesis [22–24], sustituir compuestos tóxicos [25] y hacer una cuidadosa evaluación del impacto ambiental [26, 27], considerando no sólo los precursores, sino también la localización y magnitud de las fuentes, los costos del procesamiento y de transporte, así como el uso de energía [28].

La preocupación por el cuidado de la salud humana y el impacto ambiental ha orientado el quehacer de la investigación científica hacia el uso de oxidantes y reductores verdes [29, 30] en la síntesis verde, entre ellos destaca el uso de *Ofi*, con presencia de fósforo y metales como, Mn, Fe, Zn, Mg, Ca, K y Na, cuya no-toxicidad y biocompatibilidad amplían su potencialidad en la síntesis de materiales destinados a aplicaciones médicas [31].

Sin embargo, las metodologías de síntesis usualmente implican elevados costos económicos y ambientales, hecho que orienta el trabajo científico hacia la búsqueda de metodologías sencillas, económicas, seguras y eficientes.

Las metodologías bottom-up han permitido el logro de grafeno con alto nivel de perfección, en cambio con los métodos top-down, aunque permiten la obtención de mayores volúmenes, el grafeno tiene un mayor número de defectos y no siempre se consiguen estructuras de una sola capa. También es frecuente la presencia de heteroátomos, el hidrógeno y nitrógeno, los más comunes, que funcionalizan las estructuras gráficas o forman materiales compuestos. Estos materiales modifican las propiedades que en forma experimental y teórica, caracterizan al grafeno.

2.2. Configuración Electrónica y Estructura Cristalina

La configuración electrónica del átomo de *C* aislado en su estado base de mínima energía es $1s^2 2s^2 2p^2$. Las hibridaciones de los electrones $2s^2 2p^2$ determinan los enlaces químicos entre los átomos y originan las propiedades de las estructuras cristalográficas gráficas. Sobre-sale el papel que desempeñan porque $2s^2$ y $2p^2$ están separados por 4 eV aproximadamente, de manera que al ser excitado un electrón del orbital $2s$ al orbital $2p$, se generan condiciones para la hibridación de orbitales o para el enlace químico con otros átomos.

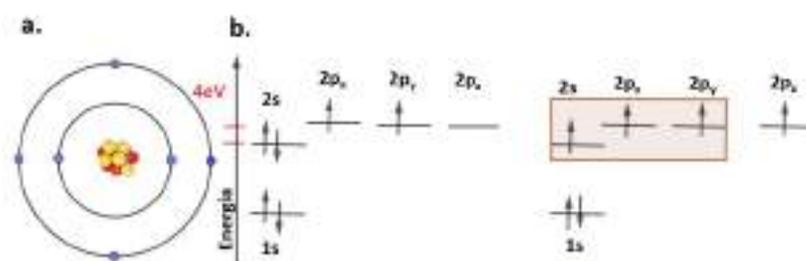


Figura 2.1: a. Configuración electrónica del átomo de carbono, b. hibridación sp^2

Este proceso de mezcla de orbitales en estado puro (figura 2.1a) y en estado excitado forman orbitales híbridos equivalentes (figura 2.1b), $1s^2 2s 2p_x 2p_y 2p_z$. Los orbitales híbridos poseen orientaciones espaciales bien definidas que dan lugar a fuertes enlaces covalentes, denominados enlaces σ , pudiendo ocurrir la hibridación en 2, 3 o 4 orbitales. En la hibridación sp^2 los tres orbitales híbridos forman una estructura coplanar con distribución equiangular de 120° (figura 2.2) que da origen al patrón hexagonal característico de los cristales de un átomo de espesor que forman la red bidimensional del grafeno. El cuarto electrón, formando un enlace tipo π no hibridado, ocupa un orbital normal al plano, y es el responsable de las propiedades electrónicas del grafeno y de mantener, mediante fuerzas de Van der Waals, el apilado de las capas de grafeno que forman el grafito, la forma alotrópica más estable del carbono y más abundante en estado natural.

En la hibridación sp^3 se enlazan cuatro orbitales que forman un tetraedro, forma alotrópica correspondiente al diamante. En la hibridación sp , se producen dos orbitales híbridos que debido a las fuerzas de repulsión mutua se orientan en un ángulo de 180° , formando cadenas que aparecen en la química orgánica (figura 2.3).

Las hibridaciones sp^2 generan el sistema cristalino bidimensional. La función de onda

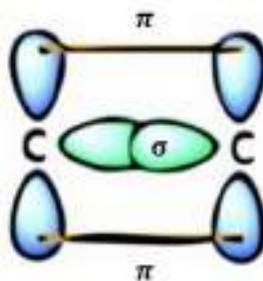


Figura 2.2: Enlaces químicos de la molécula C–C con hibridación sp^2

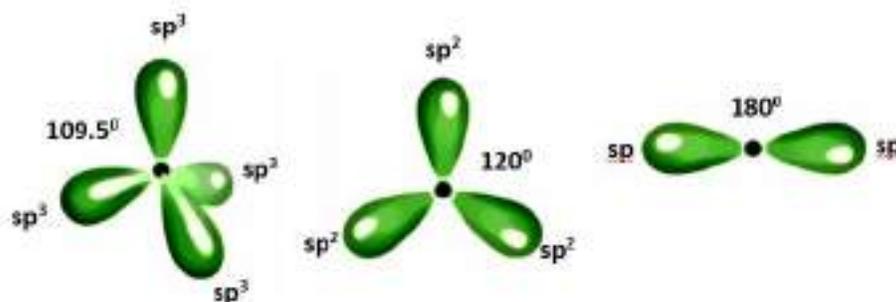


Figura 2.3: Hibridaciones de átomos de C, sp^3 , sp^2 y sp

asociada con los enlaces σ está localizada entre los pares de átomos y es responsable de las propiedades mecánicas del grafeno mientras que las propiedades electrónicas dependen de los enlaces π . En este sistema las distancias interatómicas C–C tienen una longitud de 0.142 nm. Las distancias interplanares señaladas en la imagen en orden decreciente de magnitud son 2.46 Å, 2.13 Å, 1.23 Å y 0.71 Å (figura 2.4a).

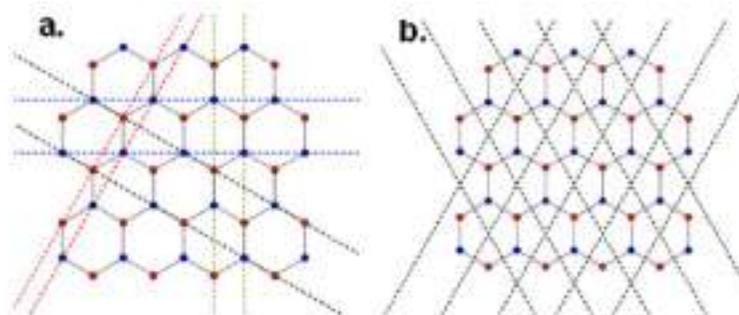


Figura 2.4: Red hexagonal del grafeno compuesta por dos redes triangulares entrelazadas, a. distancias interplanares en la red bidimensional y b. celda unitaria diatómica

La estructura hexagonal no corresponde a una red de Bravais, pero sí a dos redes triangulares entrecruzadas, que se han señalado en azul y rojo en la figura 2.4. La celda unitaria

tiene forma romboidal y está formada por un par de átomos, perteneciente cada uno de ellos respectivamente a las subredes que integran la estructura hexagonal (figura 2.4b).

El grafito está formado por apilamiento de láminas de grafeno, unidas debido a fuerzas de Van der Waals. En estado natural presenta distintos grados de ordenamiento, que hacen posible distinguir entre grafito amorfo y grafito cristalino, en este último son conocidas dos configuraciones de apilamiento, ABA o tipo Bernal [32] y ABC o tipo romboédrico [33]. En el caso ABA, la primera capa superpuesta tiene una rotación de 60° con respecto al átomo j de la lámina base, haciendo aparecer un átomo de la segunda lámina sobre el centro del hexágono de la primera, de esta manera sólo la mitad de los átomos de la lámina superior tiene vecinos en la capa siguiente (figura 2.5a). El apilamiento ABC, puede entenderse como un corrimiento en la dirección de una de las diagonales del hexágono en una magnitud a , la distancia interatómica de C–C (figura 2.5b). El apilamiento tipo Bernal es más común y ha sido estudiado con mayor asiduidad, por ello se sabe que las propiedades del grafeno cambian a medida que se incrementa el número de capas apiladas que tienen una distancia interlaminar de 0.34 nm.

Sus propiedades eléctricas y térmicas son altamente anisotrópicas, dado que tanto electrones como fonones pueden propagarse con mayor rapidez en direcciones paralelas al grafeno que en la dirección normal a él. En el apilamiento de dos láminas sólo coinciden verticalmente dos posiciones atómicas, como si hubiese ocurrido una rotación de 60° , consecuentemente siempre hay un átomo posicionado sobre el centro del hexágono de la lámina contigua y una segunda rotación, correspondiente a una tercera lámina lleva a una coincidencia completa con las posiciones atómicas de la primera lámina de grafeno. Este tipo de apilamiento se denomina ABAB o tipo Bernal (figura 2.5). La celda unitaria del grafito está compuesta por cuatro átomos.

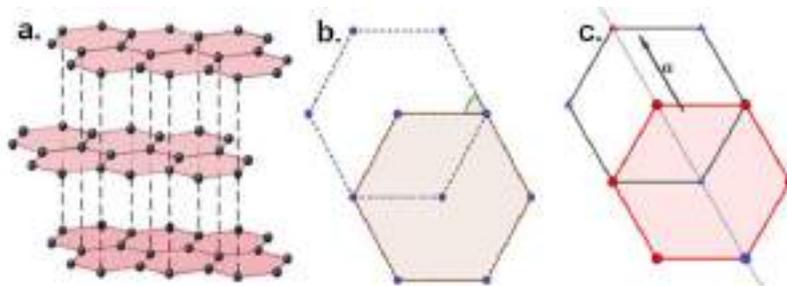


Figura 2.5: a. Estructura cristalina del Grafito, formada por monocapas apiladas de grafeno, b. vista superior de rotación del hexágono, 60° en sentido levógiro

2.3. Propiedades del grafeno

Las extraordinarias propiedades físicas del grafeno han sido ampliamente documentadas, vía estudios teóricos y trabajos experimentales. Es un material bidimensional con el mayor valor conocido para la razón superficie/volumen, debido a que tiene un átomo de espesor [34]. Presenta tan alta movilidad de carga como 0.6 veces la velocidad de la luz [34]. De acuerdo con su estructura electrónica es un semimetal, posee una banda prohibida nula (figura 2.6), y es considerado como un semiconductor de *gap* 0 [35]. Su conductividad térmica a temperatura ambiente es mayor que la de otros materiales conocidos [36]. Sus propiedades mecánicas lo hacen el material más resistente [37]. Su transmitancia óptica es muy elevada, 97.7%, con independencia de la longitud de onda [38].

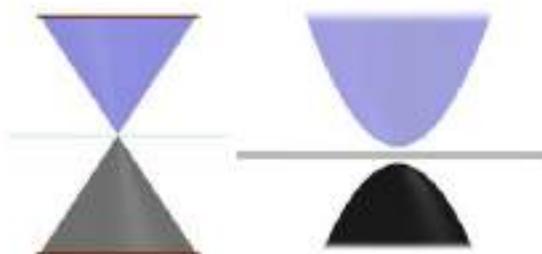


Figura 2.6: Las bandas de valencia y conducción para metal y Grafeno

Uno de los métodos para calcular la estructura de bandas de baja energía del grafeno es el de amarre fuerte (Tight Binding, TB). Considera únicamente las bandas de energía de los orbitales π , dado que la energía de los orbitales σ tienen energías muy diferentes al nivel de Fermi, y considera despreciable su influencia en las propiedades electrónicas.

En la celda unitaria diatómica, se define una función de onda total para el sistema,

$$\psi_k(r) = a_k \psi_k^A(r) + b_k \psi_k^B(r) \quad (2.1)$$

donde a_k y b_k son coeficientes complejos, ψ_k^A y ψ_k^B son las funciones de Bloch para las dos subredes, definidas como:

$$\psi_k^j(r) = \sum_{R_l} e^{ik \cdot R_l} \phi^j(r + \delta_j - R_l) \quad (2.2)$$

donde $j = \alpha$ o β son etiquetas de las subredes. Los vectores δ_j conectan puntos de la red de Bravais con el punto j dentro de la celda unitaria. Los orbitales atómicos de los electrones en la vecindad del punto j posicionados en $R_l - \delta_j$ en el punto de red R_l son

$$\phi^j(r + \delta_j - R_l) \quad (2.3)$$

y se buscan las soluciones de la ecuación Schrödinger $\hat{H}\phi_k = \epsilon_k\phi_k$, planteando la ecuación matricial correspondiente y resolviendo la ecuación secular 2.4, cuyos valores propios proporcionan la dispersión de la banda de energía.

$$\det[H_k - \lambda_k * S_k] = 0 \quad (2.4)$$

Entendiendo el Hamiltoniano del orbital atómico como una perturbación de un sistema conocido, se describe el salto de un electrón de un punto a otro de la red. Resolviendo la ecuación secular se tiene $\lambda = \pm 1$. Dado que cada átomo de C contribuye con un electrón con estado de spin \uparrow o \downarrow , con $\lambda = -1$ la banda de valencia estará completamente llena y con $\lambda = 1$ estará completamente vacía. El nivel de Fermi se localiza en los puntos donde las bandas de valencia y de conducción se tocan. En esos puntos la dispersión de energía es nula, y son llamados puntos de Dirac.

El cálculo de los puntos de energía de dispersión nula determina las coordenadas $\frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3})$ y $\frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3})$ que corresponden a los vértices K y K' de la celda unitaria en el espacio recíproco, denominada primera zona de Brillouin (First Brillouin Zone, FBZ).

En el grafeno ideal, la distancia interatómica a , tiene el valor 0.142 nm [39] y los vectores que definen la red de Bravais (figura 2.7a) con una base de dos átomos son: $a_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3})$ y $a_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3})$

Y permiten definir la red recíproca, que servirá para calcular la estructura de bandas que a su vez permite caracterizar los distintos estados que los electrones de conducción pueden ocupar en el espacio periódico. En la FBZ se busca la solución de la ecuación de Schrödinger,

que proporciona los valores de k para los cuales existen estados electrónicos ocupados y vacíos. Los vectores que unen un punto j , con sus tres primeros vecinos (figura 2.7b) son:

$$\begin{aligned}\delta_1 &= a_1 + d_3 = \frac{a}{2}(-1, \sqrt{3}) \\ \delta_2 &= a_1 + d_3 = \frac{a}{2}(-1, -\sqrt{3}) \\ \delta_3 &= a(1, 0)\end{aligned}\quad (2.5)$$

En el grafeno prístino, la FBZ, es una región hexagonal, definida por los vectores b_i que cumplen la condición $a_i \cdot b_j = 2\pi d_{ij}$ y que son (figura 2.7):

$$\begin{aligned}b_1 &= \frac{2\pi}{3}(1, \sqrt{3}) \\ b_2 &= \frac{2\pi}{3}(1, -\sqrt{3})\end{aligned}\quad (2.6)$$

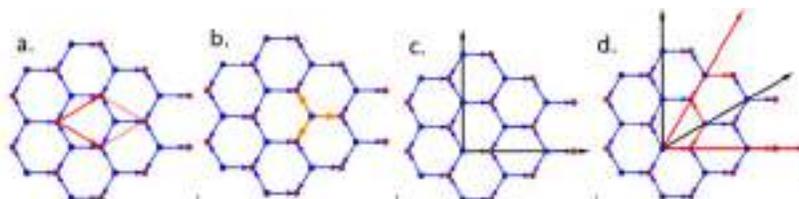


Figura 2.7: a. Vectores a_i que definen la red de Bravais, b.) enlace de un punto de red con sus primeros vecinos, c. ejes coordenados cartesianos y d. bordes alternados tipo armchair y tipo zigzag alternando en torno a j en ángulos de 30°

Los puntos de la FBZ que destacan por su importancia son $\Gamma(0,0)$ el centro de zona, la frontera $M(2\pi/3a, 0)$ y los puntos de alta simetría K y K' (figura 2.8a).

En el grafeno la banda de valencia π y la banda de conducción π^* se tocan de los seis vértices de la FBZ, en donde los conos formados por las bandas se pueden aproximar por una función lineal (figura 2.8b).

La relación lineal es $E = \hbar v_f k$, siendo v_f la velocidad de Fermi. Las ecuaciones que relacionan los vectores de onda de los electrones (k y k') y el fonón q con la energía del láser incidente E_L y la energía del fotón E_{ph} son:

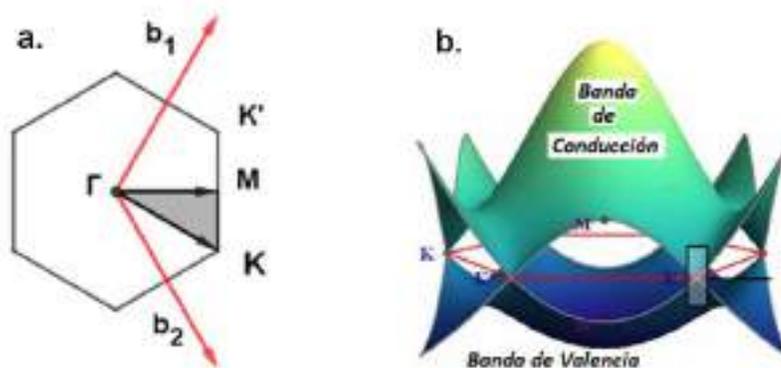


Figura 2.8: a. FBZ del grafeno, $\Gamma(0,0)$ el centro de zona, la frontera $M(\frac{2\pi}{3a}, 0)$ y los puntos de alta simetría K y K' , que corresponden al momento cristalino de la red, b. estructura de bandas del grafeno, señalamiento del comportamiento lineal en la vecindad del punto de Dirac

$$E_L = 2h\nu_f k \quad (2.7)$$

$$E_{ph} = h\nu_f(k - k') \quad (2.8)$$

$$q = k + k' \quad (2.9)$$

Para que ocurra el acoplamiento electrón–fonón se requiere que las relaciones de dispersión del fonón y de la radiación electromagnética incidente sean muy próximas. Las vibraciones ópticas ocurren para $k \sim 0$, estas son vibraciones de centro de zona.

Las técnicas espectroscópicas de caracterización estructural hacen incidir un haz de radiación electromagnética sobre un sistema, excitando a los electrones y convirtiéndolos en fuentes reemisoras de luz, en todas direcciones. De esta interacción suele ocurrir intercambio de energía entre el fotón incidente y el electrón, hecho que da lugar a la generación de vibraciones en la red que corresponden a los modos normales de vibración, cuando el sistema es

interpretado clásicamente de acuerdo con la ley de Hooke.

2.4. Dispersión de fonones

La interpretación de los modos vibracionales de los átomos en el sistema cristalino está relacionada con la dispersión de fonones. Los fonones corresponden a los modos normales de vibración de la red cristalina. Un cristal posee $3N$ ramas fonónicas. En un sistema tridimensional existen 3 ramas acústicas, correspondientes a los desplazamientos en fase de los átomos en el cristal, las ramas restantes son los modos ópticos, en ellos los átomos se mueven fuera de fase (figura 2.9)

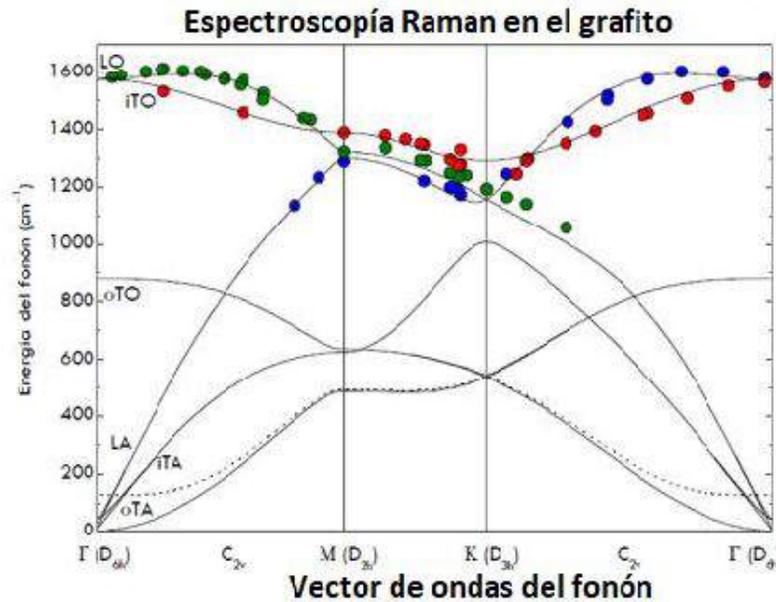


Figura 2.9: Dispersión de fonones en la red de grafeno. Tomado de la Referencia [33]

Cuando se hace incidir un haz de radiación electromagnética sobre grafito, las condiciones de resonancia se cumplen en puntos cercanos a K , es decir el electrón llega a un estado excitado real y puede ser dispersado por cualquier fonón, cuando el fonón es dispersado de un estado real a otro estado real, se origina el fenómeno denominado segunda resonancia. La segunda resonancia puede ocurrir entre un punto K y su simétrico K' , llamada resonancia entervalles, o bien, puede ocurrir dentro de un mismo punto K , resonancia intravalle.

La técnica más usada para la caracterización de estructuras gráficas ha sido la espec-

troscopia Raman, que provoca la interacción de radiación electromagnética monocromática con las moléculas, los fotones pueden no interactuar, ser absorbidos o dispersados elástica o inelásticamente en función de su energía. Si la energía del fotón incidente coincide con la diferencia de energía entre el estado base y un estado excitado, el fotón puede ser absorbido y la energía de la molécula es promovida a un estado excitado virtual o real. El estado excitado es de vida corta, es la polarización de la nube de electrones en torno al núcleo, es un estado no estable que rápidamente tiende al equilibrio reemitiendo un nuevo fotón.

Capítulo 3

Materiales y Métodos

3.1. Materiales

Se presenta la relación de materiales utilizados para la realización de los trabajos experimentales desarrollados en el presente trabajo de investigación.

- Grafito Comercial en polvo, adquirido de Sigma Aldrich (99.995 %).
- Ácido ascórbico en polvo, adquirido de Sigma Aldrich (98 %)
- Nitrato de plata adquirido de Sigma Aldrich (98 %)
- Metanol
- Agua desionizada.
- Cladodios jóvenes de nopal (*Opuntia ficus-indica*), adquiridos comercialmente en los supermercados de la ciudad de Hermosillo, Sonora.
- Hojas frescas de sangregado (*Jatropha Cuneata*) recolectadas directamente de plantas silvestres en zonas aledañas a la ciudad de Hermosillo, Sonora.
- Hojas frescas con ramas menudas de gobernadora (*Larrea Tridentata*), recolectadas directamente de plantas silvestres en zonas aledañas a la ciudad de Hermosillo, Sonora.
- Corteza de pequeñas ramas de tepehuaje (*Lysiloma Acapulcense*) recolectadas directamente de árboles silvestres en zonas aledañas a la ciudad de Hermosillo, Sonora.
- Corteza de pequeñas ramas de torote papelillo (*Bursera Microphylla*) recolectadas directamente de árboles silvestres en zonas aledañas a la ciudad de Hermosillo, Sonora.

El grafito y el ácido ascórbico fueron utilizados sin preparación adicional. Las sales del nitrato de plata sirvieron en la preparación de soluciones acuosas de distintas molaridades, que fueron preparadas en agua desionizada.

3.2. Extractos vegetales

Los productos de origen vegetal se usaron en la preparación de extractos, con la finalidad de ser incorporados en los diversos tratamientos de síntesis verde, en calidad de reductores o exfoliantes, en sustitución de los ácidos y oxidantes regularmente empleados en los procesos de oxidación de materiales grafiticos.

Los cladodios jóvenes de nopal, que se comercializan como verdura en los centros comerciales, fueron limpiados cuidadosamente separando con cuchillo las capas externas, transparente la externa y de color verde la intermedia, para poder utilizar la pulpa interna de color verde pálido que fue finamente picada en cuadritos. Fueron pesados 30 g y depositados en vaso de precipitado de 100 ml junto con 50 ml de agua desionizada. La mezcla se sometió a la parrilla a 80° C con agitación magnética por un tiempo de una hora. El material vegetativo cambio a color amarillo, indicando el fin del proceso. Filtrando por precipitación se obtuvo un líquido viscoso, al que denominamos extracto de *Opuntia ficus-indica* y en lo sucesivo es referido como *Ofi*. El extracto *Ofi* se mantuvo en estado acuoso hasta ser incorporado en los procesos de síntesis.

Las hojas frescas, tanto de sangregado (*Jatropha cuneata*) como de gobernadora (*Larrea tridentata*), fueron finamente picadas después de ser lavadas con agua desionizada. Se pesaron 10g de material y se agregaron 50 ml de agua desionizada al vaso de precipitado, que fue puesto a la parrilla por una hora, a 80°C con agitación magnética. Los extractos fueron filtrados por precipitación y guardados en estado líquido.

De las ramas de tepehuaje y torote papelillo, se separó la corteza de la parte leñosa de la rama, y se picó finamente para tomar 10 g y someterla al proceso térmico análogo, para obtener los extractos de *Lysiloma Acapulcense* y *Bursera Microphylla* (BME), respectivamente.

3.3. Métodos de síntesis

Los métodos de síntesis de grafeno son un reto vigente para la comunidad científica, lograr la masificación de la producción y disminuir el impacto ambiental son sólo dos aspectos de esta problemática. Aquellos que han logrado avances significativos para producir grafeno de alta calidad, se enfrentan al alto consumo energético y al bajo rendimiento en volumen. Los que parecen superar estas dificultades, enfrentan la pérdida de cristalinidad de los materiales obtenidos, debido a la incorporación de defectos e impurezas, hecho que modifica las extraordinarias propiedades del grafeno, incentivo fundamental de los estudios científicos y nanotecnológicos actuales. Sin embargo, uno de los resultados de este trabajo fundamental y aplicado, ha sido el hallazgo de nuevos materiales con nuevas aplicaciones en la sustitución de procesos actuales y en aplicaciones potenciales en un futuro cercano.

Uno de los primeros usos del grafito ha sido su aplicación como lubricante, derivado de la facilidad para exfoliar capas delgadas. El método de exfoliación micromecánica, el de molienda de alta energía (High Energy Ball Milling, HEBM) y el método de exfoliación basada en la aplicación de ultrasonido (UE, Ultrasonic Exfoliation) tomando el grafito como precursor han sido utilizados en la síntesis de grafeno.

3.3.1. Molienda de Alta Energía

Es un proceso que somete una mezcla de polvos, a la acción de colisiones de alta energía de las esferas que comparten el interior del vial con la muestra. A nivel microestructural el proceso permite modificar las formas de partículas, pudiendo llegar a modificar su composición química. Genera estructuras laminares con espesor nanométrico. Uno de los principales problemas de la técnica es la contaminación superficial o estructural de las nanohojuelas sintetizadas. Óxidos metálicos así obtenidos han sido aplicados como sensores de gases, Song y sus colaboradores [40] sintetizaron nanocompuesto de óxido metálico/grafeno como sensor de gas de alta sensibilidad.

Grafito en polvo adquirido de Sigma Aldrich (99.995 %) fue sometido a proceso de trituration (HEBM) en molienda húmeda. Fueron mezclados grafito, extracto de *Ofi*, metanol y agua desionizada.

Síntesis de óxido de grafeno (graphene oxide, GO).

En un vaso de precipitado fueron mezclados 2.0 mg de grafito comercial, 1.0 ml de metanol, 2.0 ml de extracto *Ofi* con 40 ml de agua desionizada. La mezcla fue colocada en contenedores de circonio y procesada mediante molienda húmeda de alta energía a velocidad de 250 rpm, sometido a ocho horas de molienda, en periodos de una hora, mediados por periodos de media hora de reposo. La molienda se realizó a temperatura ambiente, lo mismo que el secado de la muestra. El material quedó en estado de polvo. Esta muestra fue caracterizada mediante espectroscopias Raman, XPS y difracción de rayos X, XRD.

Síntesis de óxido de grafeno reducido (Reduced graphene oxide, RGO).

Tras ocho horas de molienda de alta energía para obtener óxido de grafeno, fueron agregados 0.2 g de ácido ascórbico, diluidos en 20 ml de agua desionizada y se continuó el proceso de molienda húmeda de alta energía por ocho horas más, en períodos de una hora, mediados por períodos de media hora de reposo, para obtener óxido de grafeno reducido. La molienda se realizó a temperatura ambiente, lo mismo que el secado de la muestra [41]. Esquemáticamente el proceso de síntesis realizado se muestra en la figura 3.1. El material quedó en estado de polvo y fue caracterizado mediante espectroscopias Raman y XPS, por XRD y con microscopia TEM.

3.3.2. Exfoliación Ultrasónica

Con el objetivo de propiciar la separación de las capas del grafito y para promover la liberación de las láminas de grafeno se hizo aplicación de tratamientos ultrasónicos. Proceso basado en la transformación de la energía eléctrica en energía mecánica por la oscilación de transductores piezoeléctricos que originan ondas ultrasónicas cuyos procesos de expansión y colapso transmiten su energía a los materiales presentes en la disolución acuosa.

Síntesis de grafeno de pocas capas (Few Layers Graphene, FLG).

Esta muestra fue preparada con 2.0 g de grafito comercial, 2.0 ml de extracto *Ofi*, 50 ml de agua desionizada y mezclada manualmente para posteriormente someterla a sonicación por un tiempo de 30 minutos a temperatura ambiente, en un sonicador Cole-Parmer 8891 ubicado en el Laboratorio de Semiconductores del DIFUS en la Universidad de Sonora. El esquema del proceso de síntesis realizado se presenta en la figura 3.2. Materiales precipitados



Figura 3.1: Esquema del proceso de síntesis de óxidos gráfiticos

y sobrenadantes fueron obtenidos y secados a temperatura ambiente para proceder a su caracterización mediante espectroscopias Raman y XPS además de las microscopias de fuerza atómica (AFM) y difracción de electrones en (TEM).

3.3.3. Reducción Química

Se indujo la formación de nanoestructuras de plata usando AgNO_3 (98 %) como precursor de iones, en presencia de extracto *Ofi*. El proceso de intercambio de electrones que en la etapa de nucleación provoca la formación de clústeres, parece ser favorecido por los grupos funcionales oxigenados aportados por *Ofi*, su aglomeración y posterior desarrollo produjo nanoestructuras esféricas, nanobarras y nanoalambres.

Síntesis de nanopartículas de plata.

Las nanopartículas de plata fueron obtenidas mediante síntesis verde utilizando extracto *Ofi* como complejante y reductor además de AgNO_3 como precursor de iones. Los parámetros trabajados son molaridad, concentración en ml de *Ofi* agregados a la muestra, temperatura y tiempo de reacción. Mezclados en un vaso de precipitado con solución coloidal de AgNO_3



Figura 3.2: Esquema del proceso de síntesis de grafeno de pocas capas

al 0.07 M, en 80 ml de agua desionizada, fueron agregados 3 ml de extracto *Ofi*, puestos en agitación magnética durante tiempos variables, con temperatura controlada en cada caso. Presentamos resultados correspondientes a las muestras cuyo tiempo de reacción fue de 2, 6 y 10 h respectivamente.

Síntesis de material compuesto grafeno-AgNPs. Grafito en polvo y nitrato de plata fueron adquiridos de Sigma Aldrich, como materiales precursores de las estructuras laminares de carbono y de los átomos de plata respectivamente. *Bursera Microphylla* (torote papelillo) árbol con usos variados en la medicina tradicional en el noroeste de México, hábitat de matorral xerófito, fue usado para obtener extracto vegetal mediante cocción de su corteza 80° C por un tiempo de 30 minutos.

Grafeno de pocas capas (FLG) fue obtenido mediante exfoliación con ultrasonido en solución acuosa con extracto vegetal como agente exfoliador. BME, nitrato de plata 0.01 M disuelto en agua desionizada y solución de FLG fueron mezclados en un vaso de precipitado en proporción volumétrica de 1:1:1. Fueron agregados 0.150 ml de la solución con FLG, BME y nitrato de plata, además de 10 ml de agua desionizada. La mezcla de mantuvo en agitación magnética a 60° C

3.4. Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización utilizadas van desde las espectroscópicas moleculares clásicas como el UV-Vis y FTIR además de la espectroscopia de fotoelectrones XPS, que proporcionan información estructural y de composición química, seguida de XRD, TEM y AFM empleadas para la caracterización estructural, morfológica y de rugosidad de los materiales presentes en las muestras. La espectroscopia Raman ocupa un lugar prioritario en la caracterización de materiales gráfiticos, permite inferir acerca de la estructura geométrica, electrónica y vibracional por medio de las principales bandas en sus espectros resonantes, correspondientes a sus modos radiales, tangenciales y a sus sobretonos.

3.4.1. Absorción Óptica

Caracterización por absorción óptica en la región UV-Vis, es un estudio basado en la interacción de la radiación electromagnética con la materia, cuantificable de acuerdo con la ley de Beer-Lambert. La absorción es proporcional al número de moléculas absorbentes e independiente de la intensidad de la luz.

$$A = \alpha l = \epsilon lc \quad (3.1)$$

absorbancia en función de λ , que se calcula como:

$$A = -\log_{10} \frac{I_1}{I_0} \quad (3.2)$$

donde l es la longitud atravesada por la luz en el medio, c es la concentración del absorbente en el medio, α es el coeficiente de absorción y ϵ es la constante de absortividad molar o coeficiente de extinción. I_0 e I_1 son las intensidades entrante y saliente, respectivamente, el proceso se esquematiza en la figura 3.3.

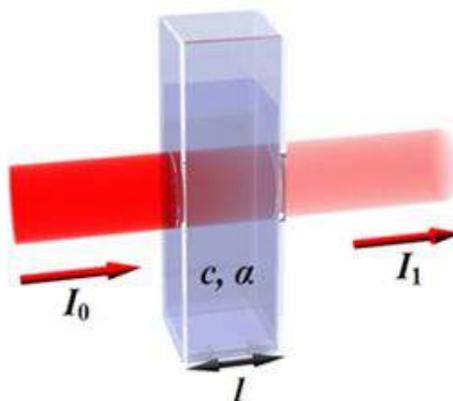


Figura 3.3: Atenuación de la intensidad de la radiación electromagnética

3.4.2. Espectroscopia de Infrarrojo

Método de estudio con base en el espectro de absorción o reflexión en el rango IR del espectro electromagnético. La absorción es atribuida a las transiciones electrónicas vibracionales y rotacionales que ocurren en los grupos funcionales presentes. La figura 3.4 ilustra el proceso de absorción de energía y la consecuente activación de los modos vibracionales.

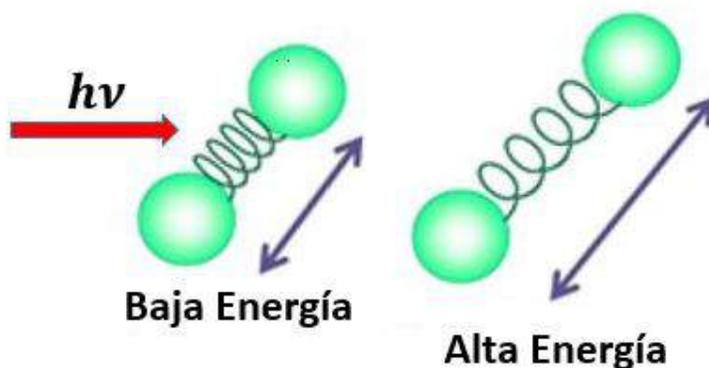


Figura 3.4: Transiciones electrónicas provocadas por la interacción de la radiación electromagnética con las moléculas suspendidas en un medio

Espectrofotómetro Cary 60 UV-Vis de Agilent Technologies, los espectros de absorción se obtuvieron en el rango de 200-800 nm. Espectrofotómetro FTIR marca Perkins Elmer modelo GX, espectros de 4000-400 cm^{-1} , bandas de absorción, con una resolución de 10

cm^{-1} en el rango espectral mencionado.

3.4.3. Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X

Basada en el efecto fotoeléctrico de la luz en donde la energía del fotón absorbido es equivalente a la energía necesaria para liberar al electrón más la energía cinética del electrón como lo demostró Einstein,

$$h\nu = \phi + E_k \quad (3.3)$$

es un método para la caracterización superficial, que proporciona información cualitativa y cuantitativa de los elementos presentes en la muestra para obtener información de la composición química, organización y morfología de la superficie.



Figura 3.5: Esquema del efecto fotoeléctrico

3.4.4. Difracción de Rayos X

Utilizada fundamentalmente para la identificación de estructuras cristalinas mediante los patrones de difracción generados por la interacción de un haz monocromático con los planos

de la muestra, como se ilustra en la figura 3.6. El haz dispersado elásticamente que cumple con la ley de Bragg, ver fórmula (3.8)

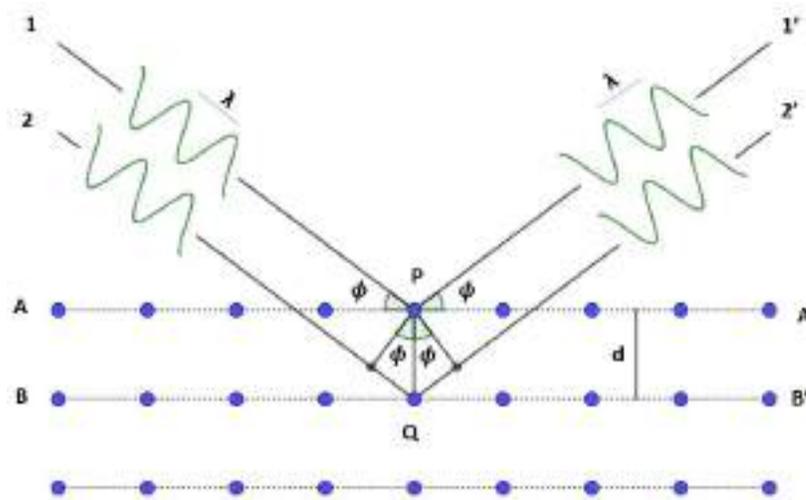


Figura 3.6: Esquema de la difracción de rayos X por planos cristalinos

Los picos observados en el difractograma corresponden a familias específicas de planos.

3.4.5. Difracción de electrones en TEM

Basada en la dualidad onda-partícula, planteada por De Broglie, y para superar las limitaciones de la microscopía óptica, acelerando electrones para bombardear una muestra cuyos átomos funcionen como una red espacial que provoque su difracción, se usa la Microscopía Electrónica de Transmisión para estudiar la morfología y estructura a nivel molecular y atómico.

La longitud de onda λ y el momento p se relacionan mediante la relación

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (3.4)$$

donde h es la constante de Planck, de acuerdo con De Broglie.

En aproximación clásica no relativista, los electrones acelerados con una tensión U la relacionan con la carga del electrón e , con la masa del electrón m y con la velocidad de la partícula v en la forma

$$e.U = \frac{1}{2}m.v^2 = \frac{p^2}{2m} \quad (3.5)$$

es decir que el momento

$$p = \sqrt{2emU} \quad (3.6)$$

permite escribir

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2emU}} \quad (3.7)$$

La disposición regular de los átomos de un cristal funciona como una rejilla de difracción respecto a los electrones monoenergéticos, considerando su naturaleza ondulatoria. Los átomos actúan como puntos de dispersión que generan un tren de ondas esféricas que producen interferencia constructiva, que cumple la condición de Bragg

$$2d\text{sen}(\theta) = n\lambda \quad (3.8)$$

donde d es la distancia interplanar y θ es el ángulo de difracción.

La aplicación experimental para la determinación de los ángulos de difracción en TEM puede esquematizarse como se muestra en la figura 3.7, donde podemos verificar el cumplimiento de la Ley de Bragg y establecer la relación entre la distancia interplanar de los planos

cristalinos con el radio del patrón de difracción obtenido.

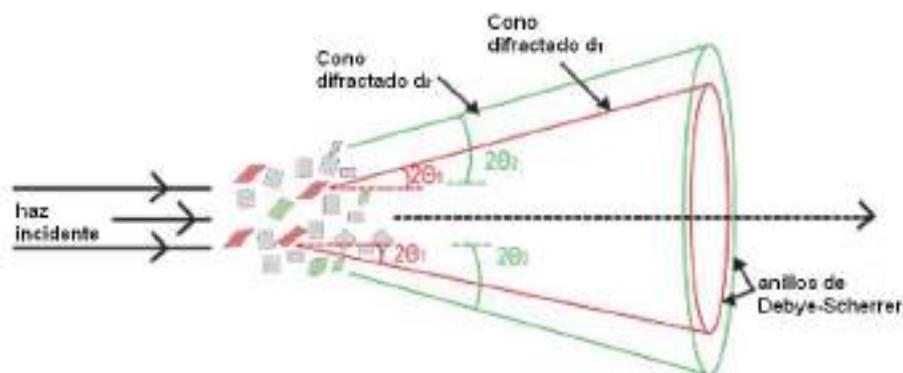


Figura 3.7: Bosquejo esquemático experimental para determinar el ángulo de difracción

Observamos que

$$\tan(2\theta) = \frac{D}{2L} \quad (3.9)$$

al considerar que θ es muy pequeño y que $\sin(2\theta) = 2 \sin \theta$ se puede aproximar por $\tan(2\theta) = \sin(2\theta)$ y ésta a su vez por

$$\sin(2\theta) = 2 \sin(\theta)$$

de manera que sustituyendo en (3.9) se tiene

$$2 \sin(\theta) = \frac{D}{2L} \quad (3.10)$$

sustituyendo (3.10) en (3.8), nos da

$$d \frac{D}{2L} = n\lambda \quad (3.11)$$

dado que $r = \frac{D}{2}$ es el radio r , considerando la difracción de primer orden $n = 1$ y tomando $L = 1$, observamos que se cumple la condición de Bragg, y

$$\lambda = dr \tag{3.12}$$

la relación entre la distancia interlaminar y el radio del patrón de difracción de los electrones es inversamente proporcional y permite inferir la cristalinidad o policristalinidad de la muestra.

A través del análisis del patrón de difracción de electrones, que dan origen a las micrografías de TEM, se permite la caracterización de materiales como el grafeno. Grafito altamente cristalino ha desempeñado en TEM el mismo papel que el silicio en la caracterización Raman. En estudios con HRTEM se han reportado análisis de los patrones de Moiré, que resultan de la vista superior en el apilamiento de capas de grafeno, bajo cierto ángulo de rotación.

Las imágenes TEM presentan la morfología de la muestra en escala nanométrica, HRTEM es capaz de llegar a la resolución atómica. Programas de software especializado, Digital Micrograph es uno de los más citados, permiten el análisis de las micrografías en el espacio recíproco a través de FFT, que proporciona información acerca del ordenamiento atómico del cristal en el espacio real, con capacidad adicional de filtrar las frecuencias, seleccionando aquellas que resultan de interés sin distorsión provocada por las frecuencias suprimidas.

3.4.6. Espectroscopia por Dispersión de Energía de rayos X (EDS)

En la interacción de un fotón con un electrón de la muestra, puede ocurrir no sólo la dispersión elástica que se estudia mediante la Microscopia Electrónica de Transmisión, sino también la expulsión de alguno de los electrones de los orbitales internos, dejando un hueco que puede ser cubierto por otro electrón de las capas externas. El paso del electrón de la capa externa al hueco generado en la capa interior, obliga a la liberación del exceso de energía a través de la emisión de un fotón de rayos X, como se esquematiza en la figura 3.8. El estudio de estos últimos es la base de la espectroscopia EDS.

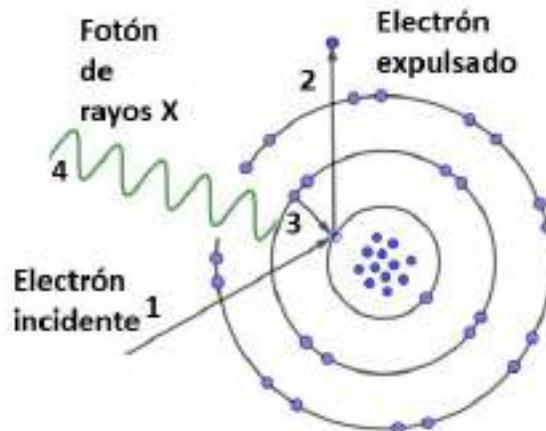


Figura 3.8: Esquema de generación de rayos X como resultado de la expulsión de electrones

Para determinar las propiedades estructurales y morfológicas de los materiales obtenidos recurrimos al microscopio electrónico de transmisión (TEM) JEOL JEM2010F. Fue usada una gota de solución acuosa conteniendo el material de muestra, dispersado sobre una rejilla de cobre con soporte de carbono amorfo y puesta en una atmósfera de vacío. Imágenes TEM permitieron identificar distancias interplanares concordantes con aquellas reportadas en las cartas cristalográficas (PDF, Powder Diffraction File), este equipo también brindó la oportunidad de acceder a los espectros EDS (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) y disponer del análisis composicional puntual para conocer los elementos contenidos en la muestra.

3.4.7. Espectroscopia Raman

Las diferencias de energía entre el fotón incidente y el fotón reemitido producen el efecto Raman. La ausencia de diferencia de energía indica la ocurrencia de dispersión Rayleigh. En la figura 3.9 se presentan esquemáticamente estos procesos. Cuando la energía del fotón dispersado es menor que la del fotón incidente, ocurre el fenómeno Raman Stokes, la diferencia de energía es absorbida por la muestra y da origen a fonones en la red. Cuando la energía del fotón emitido es mayor que la del fotón incidente, ocurre el fenómeno Raman anti-Stokes, el fotón dispersado absorbe de la muestra dicha diferencia de energía. Si la diferencia de energía en la interacción corresponde a la diferencia de energía entre el estado fundamental y un estado excitado, se provoca el fenómeno de doble resonancia Raman. La dispersión Raman ocurre en sólo un fotón por cada 10^6 – 10^8 que son dispersados inelásticamente[42].

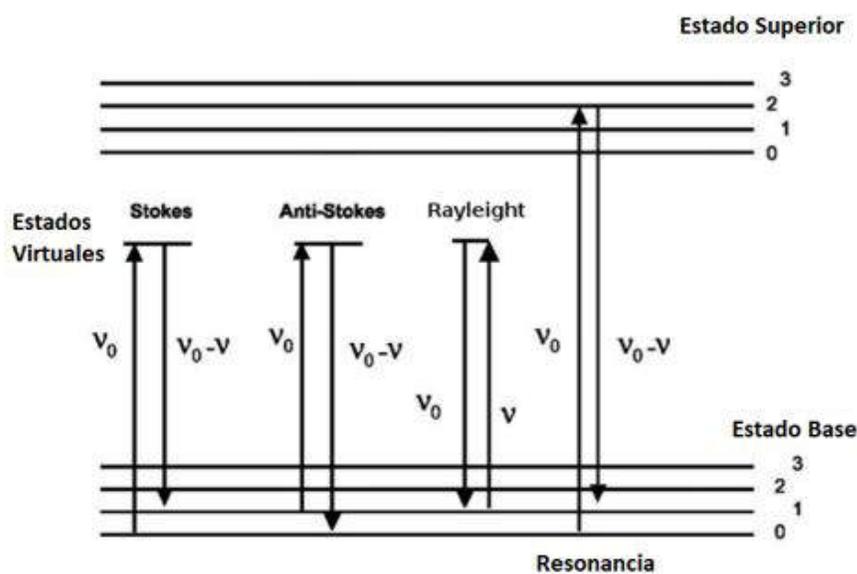


Figura 3.9: Transiciones electrónicas de izquierda a derecha Raman Stokes, Raman antiStokes, dispersión Rayleigh y transición resonante. Tomado de la Referencia [36]

La diferencia entre la radiación dispersada y la radiación de excitación es la medida de la dispersión Raman, comúnmente medida en número de ondas, y corresponde a la energía de vibración de la molécula. Esta información es capturada y presentada en un Espectro Raman, el cuál proporciona la huella dactilar para estructuras grafiticas, permitiendo la identificación de las diferentes especies correspondientes a las formas alotrópicas, y logrando la distinción entre grafeno monocapa, bicapa y grafeno de pocas capas.

Espectros Raman

Los fonones dan origen a los picos característicos en el espectro Raman, los más intensos se ubican en niveles de energía en la vecindad de 1580 cm^{-1} y 2700 cm^{-1} . El primero es identificado como pico G , por el grafito, y el segundo es actualmente reconocido como banda $2D$. El pico G se debe a un fonón de centro de zona doblemente degenerado, con simetría E_{2g} , como modo normal de vibración se debe a movimientos traslacionales en la dirección del enlace de los dos átomos que integran la celda unitaria del grafeno, figura 3.10a. El pico $2D$ corresponde al segundo orden de un fonón de frontera de zona, que al no satisfacer las reglas de selección Raman, no son vistos en el espectro Raman de primer orden.

La presencia de defectos en la red, originan un fonón que da origen a un pico en 1350 cm^{-1} , a este pico se le denomina D , y corresponde a los modos vibracionales denomina-

dos modos de respiración (RBM, Radial Breathing Modes), el esquema correspondiente se muestra en la figura 3.10a.

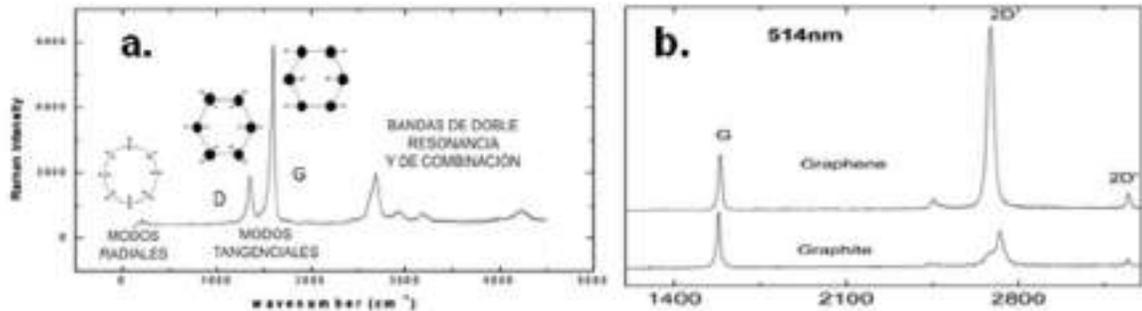


Figura 3.10: a. Espectro Raman con los picos correspondientes a los modos normales de vibración característicos de materiales gráfiticos, b. espectro Raman de grafito y grafeno. Tomado de la Referencia [36]

En el grafito, la banda $2D$ consiste de dos componentes, $2D_1$ y $2D_2$ con intensidades del orden de $\frac{1}{2}$ y $\frac{1}{4}$ respecto a la intensidad de la banda G . La banda $2D$ en el grafeno es hasta el cuádruplo de la intensidad del pico G , ver figura 3.10b.

Mientras la banda G se debe a un fonón E_{2g} de centro de zona, punto Γ , la banda D se debe a modos de respiración de los anillos hexagonales y sólo se activa en presencia de defectos [43]. Se origina por fonones cercanos al punto K de la FBZ [44], es fuertemente dispersivo con energía de excitación debida a la anomalía de Kohn y se activa por doble resonancia. Esquemáticamente, los procesos de activación de los fonones que originan los picos del espectro Raman, ocurren de la siguiente manera:

Banda G , es generado por transiciones intravalle, en un proceso donde el fotón intercambia cuantos vibracionales con un cristal, mediante la interacción con un electrón, que se puede esquematizar en 1) excitación laser de un par electrón-hueco, 2) dispersión inelástica de un fonón de centro de zona y 3) recombinación del par electrón-hueco (figura 3.11a).

Banda D , corresponde a un fonón transversal óptico (TO) cercano al punto K de la FBZ, es un proceso doble resonante intervalle que ocurre en la secuencia: 1) excitación laser de un par electrón-hueco, 2) dispersión inelástica de un fonón, 3) dispersión elástica de un defecto y 4) recombinación del par electrón-hueco, como se muestra en figura 3.11b. El proceso de resonancia también puede ocurrir como un proceso intravalle, es decir conectando dos puntos en torno a un mismo punto K , ver figura 3.11e, este proceso genera un pico llamado D' y es

reportado en la vecindad de 1620 cm^{-1} . Se presenta en grafito con defectos.

Banda $2D$, esta banda es el segundo orden de la banda D , se originan en procesos que satisfacen la conservación de momento mediante dos fonones con vectores de onda opuestos, q y $-q$, que no requieren la presencia de defectos para su activación. Es originado por transiciones intervalles según el esquema mostrado en figura 3.11c, 1) excitación laser de un par electrón-hueco, 2) dispersión inelástica de un fonón, 3) dispersión inelástica de un defecto y 4) recombinación del par electrón-hueco.

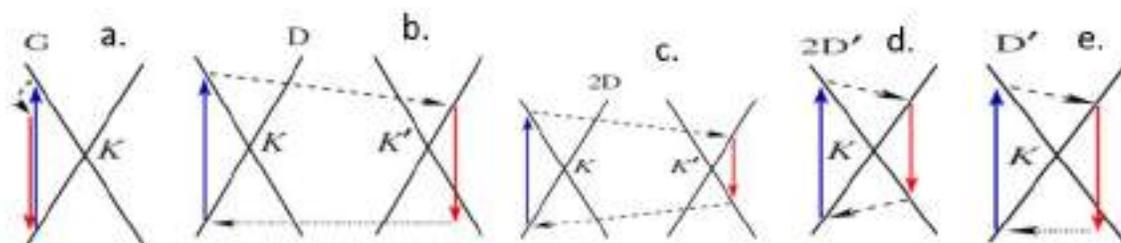


Figura 3.11: Esquema de las transiciones electrónicas que dan origen a los fonones característicos de los espectros Raman de grafito y grafeno. a. banda G, b. banda D, c. banda $2D$, d. banda $2D'$, e. banda D' . Tomado de la Referencia [45]

Banda $2D'$, también es una banda de segundo orden de la banda D' , tanto $2D$ como $2D'$ se originan en procesos que satisfacen la conservación de momento mediante dos fonones con vectores de onda opuestos, q y $-q$, que no requieren la presencia de defectos para su activación. Siempre están presentes (ver figura 3.11d).

Dispersión Raman de primer orden.

El número de fonones emitidos antes del restablecimiento del equilibrio de energías en la red, puede ser uno, dos o más. La emisión de un fonón da origen al espectro Raman de primer orden. El orden del evento de dispersión queda definido por el total de eventos de dispersión ocurridos, incluyendo la dispersión elástica por un defecto en el cristal [43]. La recombinación de un par electrón hueco, requiere que $k + q$ difiera poco de k , es decir q debe ser un fonón de centro de zona, como requerimiento de la conservación del momento. La banda G es el único en el espectro Raman de primer orden, activo en Raman. La relación entre las intensidades $\frac{D}{G}$ permite la caracterización de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido, con base en el espectro Raman de primer orden. Para el óxido de grafeno la relación I_D/I_G es menor que 1, en cambio es mayor que 1, en presencia del óxido de grafeno reducido.

Dispersión Raman de segundo orden.

En este caso se involucran dos vectores de onda q y $-q$, de manera que el electrón puede regresar a su posición original después de la dispersión. Consiste de dos eventos de dispersión de fonones o bien, de un fonón y un evento de dispersión elástica. En el caso de dispersión de dos fonones, puede tratarse en realidad de un mismo fonón dispersado dos veces, a este evento se le reconoce como sobretono, o de dos fonones diferentes en combinación. Estos procesos de dispersión consisten, ya sea de dispersión elástica por los defectos de un cristal o de dispersión inelástica por emisión de un fotón. Una dispersión elástica seguida de una dispersión inelástica o dos dispersiones inelásticas son diferencias significativas para la espectroscopia Raman de segundo orden. Estos eventos son denominados espectros Raman de doble resonancia de uno y dos fonones.

Apilamiento de láminas de grafeno.

De las configuraciones de apilamiento del grafito cristalino, el tipo ABA o tipo Bernal [45] ha sido la más estudiada. El espectro Raman refleja la fuerte influencia del número de capas apiladas. El pico $2D$ es muy intenso y tiene una sola contribución en el caso del grafeno. La proporción de intensidades $\frac{2D}{G}$ ha sido estudiado con detalle porque es altamente influenciado por el apilado de láminas de grafeno. En el grafeno de dos capas, presenta cuatro contribuciones, originadas por los dos niveles de las capas de valencia y conducción, que modifican la estructura de bandas. Las cuatro contribuciones, corresponden a fonones con diferentes frecuencias debido a la fuerte dispersión de las bandas en torno a K. Koshino y M. Orlita [46, 47], resumen las variaciones de la estructura de bandas, en función del número de capas de grafeno apiladas (figura 3.12), en el siguiente esquema:

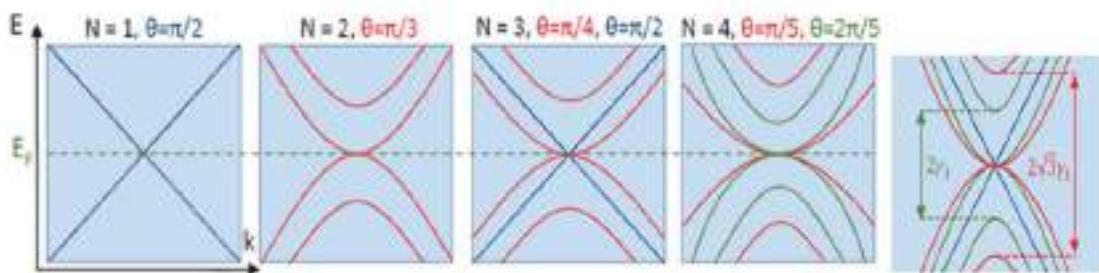


Figura 3.12: Esquema de la estructura de bandas de grafeno, de una a cinco capas

Espectroscopia Raman se obtuvo usando el equipo Horiba Jobin Yvon, LabRam HR equipado con láser (rojo) He-Ne (632.8 nm) a 20 – 25 mW, perteneciente al Departamento de Fís-

ca de la Universidad de Sonora. Las mediciones XPS fueron hechas en un espectrofotómetro Perkins-Elmer 04-300, usando la línea $MgK\alpha$ y un vacío de 1×10^{-7} Torr, tomando una muestra en polvo y las de XRD en el Difractómetro Bruker D8 Advance, radiación $CuK\alpha$ con $\lambda=1.5405$ Angstroms con paso 0.02° , en equipo perteneciente al Departamento de Geología de la Universidad de Sonora. Las muestras no requirieron preparación adicional.

Para las mediciones AFM el polvo fue diluido en agua desionizada, de la cual se extrajo una gota para ser dispersada sobre portaobjetos de vidrio, y secada a temperatura ambiente. El microscopio AFM XE-Bios Park Systems del Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora fue empleado.

3.5. Plasmones superficiales localizados de resonancia en nanopartículas de plata

El método de síntesis y el ambiente influyen en las propiedades ópticas de la AgNPs, además de la forma y el tamaño. El estudio del acoplamiento entre la radiación electromagnética y los plasmones superficiales de resonancia, la oscilación colectiva de los electrones libres es un fenómeno físico que permite la caracterización de materiales. La modificación de las propiedades diversifica sus aplicaciones actuales y potenciales, principalmente porque las propiedades ópticas de las nanopartículas cambian respecto a los materiales en bulto.

La interpretación de los plasmones superficiales localizados de resonancia en nanopartículas metálicas hace de la espectroscopia óptica una herramienta de caracterización estructural que complementa, a otras metodologías como son la espectroscopia Raman y la microscopia electrónica de transmisión.

Cuando un haz de radiación electromagnética interactúa en una molécula, provoca la oscilación de los electrones, fenómeno que puede modificar la energía de la radiación incidente en un proceso de absorción parcial de energía, cuyo comportamiento cambia en función del tamaño, la forma y el medio en el que están contenido el material estudiado, Noguez y sus colaboradores [48] publicaron estudios teóricos y experimentales con resultados como los presentados en la figura 3.13.

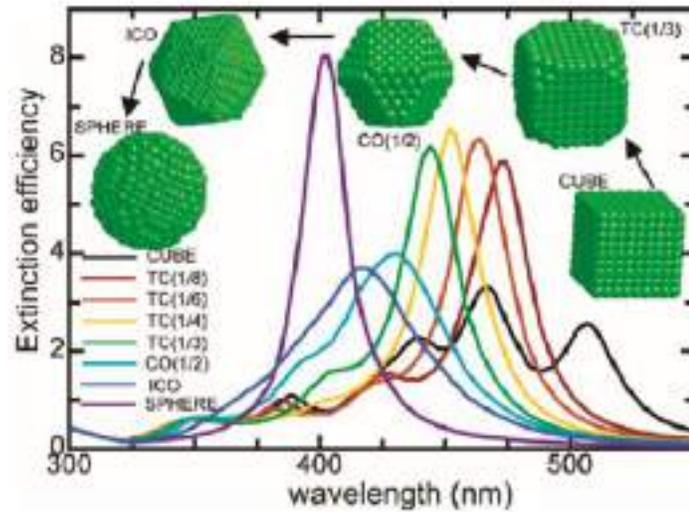


Figura 3.13: Plasmones superficiales de resonancia correspondientes a diversos tamaños y formas de las AgNPs. Tomado de la referencia [48]

Los electrones excitados pueden emitir energía en un proceso de radiación. Estudiar la diferencia entre la intensidad de la radiación incidente y la atenuada por la interacción con la molécula, se realiza por absorción óptica de UV-Vis, el fenómeno físico es denominado extinción electromagnética, que puede ser modelada como la respuesta óptica de un medio con cierta concentración de nanopartículas inmersas

$$\sigma_{ext} = N(C_{abs} + C_{sca}) \quad (3.13)$$

donde N es el número de partículas por unidad de volumen y C_{abs} y C_{sca} son las secciones de absorción y dispersión de una partícula aislada.

Si se consideran nanopartículas de tamaño suficientemente pequeño para observar el efecto de la forma y el tamaño, pero suficientemente grandes para poder estudiarlas con un enfoque clásico, de manera que sean muy pequeñas en comparación con la longitud de onda λ de radiación electromagnética incidente y se restringe la atención a la dispersión elástica, el fenómeno puede ser interpretado con el trabajo presentado por Gustav Mie en 1908, quien obtuvo una función dieléctrica $\epsilon(\omega)$ resolviendo las ecuaciones de Maxwell para el caso de una esfera de tamaño arbitrario inmersa en un medio homogéneo en interacción con una onda

monocromática plana (figura 3.14).

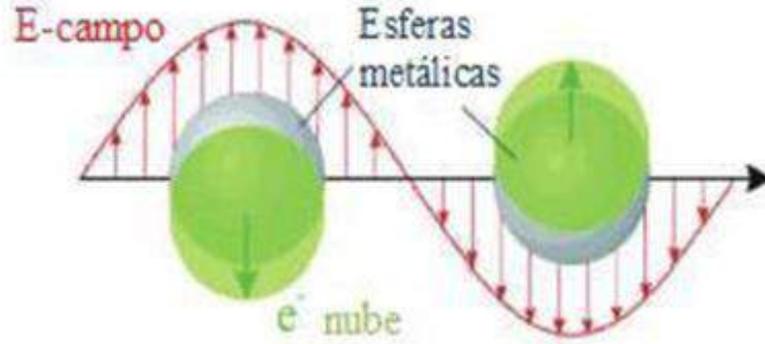


Figura 3.14: Interacción del campo eléctrico con nanopartículas metálicas de dimensiones comparables a la longitud de onda de la radiación incidente. Tomado de la Referencia [37]

La función dieléctrica $\epsilon_{exp}(\omega)$ para metales en bulto puede ser conocida experimentalmente. Esa función dieléctrica tiene contribuciones de transiciones interbanda e intrabanda de los electrones, considerando su superposición.

$$\epsilon_{exp}(\omega) = \epsilon_{inter}(\omega) + \epsilon_{intra}(\omega) \quad (3.14)$$

Las contribuciones interbanda se deben a la transición de electrones desde bandas ocupadas a bandas vacías separadas por la banda prohibida (gap). Los electrones enlazados por fuerzas restauradoras dadas por la diferencia de energía entre el estado basal y el estado excitado, en los metales usualmente corresponden a la región del ultravioleta (UV). Las contribuciones intrabanda son transiciones de los electrones al nivel de Fermi en bandas no totalmente llenas o cuando una banda totalmente llena se traslapa en energía con una banda vacía, generalmente son transiciones de baja energía, pero presentan un mecanismo de absorción.

Los electrones en el nivel de Fermi son excitados por fonones de muy poca energía, hecho que los convierte básicamente en electrones libres. El modelo de Drude describe la contribución de los electrones libres en función de la constante de extinción $\frac{1}{\tau}$, recíproca de la media de camino libre o tiempo de colisión, que a temperatura ambiente es del orden de pocos nanómetros, de la siguiente manera

$$\varepsilon_{inter}(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + \frac{i}{\tau})} \quad (3.15)$$

Cuando el estudio se enfoca en nanopartículas pequeñas, se toma en consideración el hecho de que los electrones pueden ser dispersados por la superficie de la nanopartícula. Con esta consideración se incorpora a $\varepsilon_{exp}(\omega)$ un término extra de tasa de decaimiento $\tau(a)$ debida a la dispersión superficial de los electrones libres. Ahora $\varepsilon(\omega)$ es una función $\varepsilon(\omega, a)$, ya no depende sólo del tamaño, también depende de la forma de la nanopartícula.

$$\varepsilon(\omega, a) = \varepsilon_{inter}(\omega) + \varepsilon_{intra}NP = \{\varepsilon_{exp}(\omega) - \varepsilon_{intra}(\omega)\} + 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega[\omega + \frac{i}{\tau} + \frac{i}{\tau(\alpha)}]} \quad (3.16)$$

La función dieléctrica así obtenida depende del tamaño de la partícula e incluye la contribución de los electrones libres, el amortiguamiento superficial y las transiciones interbanda.

El amortiguamiento superficial se torna más significativo con la disminución del tamaño de las partículas, debido al incremento en la relación superficie/volumen y las transiciones interbanda, aunque absorben energía, no contribuyen en los plasmones superficiales de resonancia.

Cuando los electrones libres oscilan coherentemente, desplazan la nube de electrones respecto al núcleo y originan una distribución superficial de carga. Las fuerzas restauradoras entre las cargas positivas y negativas hacen de los desplazamientos, oscilaciones colectivas con diferente distribución superficial de carga, los plasmones superficiales de resonancia (SPR). Los SPR ocurren sólo para determinados valores de energía, su número y la frecuencia en que ocurren están en función de la densidad electrónica, la forma, el tamaño, la función dieléctrica y el medio.

Capítulo 4

Resultados y Discusión

Aplicando métodos de síntesis alternativos, usando los extractos vegetales en sustitución de productos químicos como ácidos y oxidantes, para promover la formación de los grupos funcionales, obtuvimos nanoestructuras gráficas y metálicas de plata. Con las metodologías enunciadas en el capítulo II, se realizaron las caracterizaciones pertinentes. Entre los productos obtenidos se encuentran: óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido, grafeno de pocas capas, nanopartículas de plata y grafeno funcionalizado con nanopartículas de plata.

4.1. Extractos vegetales

Los extractos vegetales son recursos alternativos promisorios de interés actual en la síntesis de nanomateriales [49, 50], con resultados exitosos en procesos ambientalmente amigables, en sustitución de reactivos tóxicos o peligrosos. Uno de los métodos de síntesis de especies gráficas es el método de Hummers, que utiliza H_2SO_4 , $KMnO_4$ y $NaNO_3$ [19] para inducir la formación de grupos funcionales que interactúen con las láminas del grafito [51].

Los extractos vegetales, en combinación con procesos físicos y reducción química fueron empleados para promover:

- la oxidación, que propicie la formación de grupos funcionales para difundirlos entre las capas de grafito e incrementar la distancia interlaminar,
- la dispersión en solución acuosa para facilitar la exfoliación, y
- la reducción que implica la eliminación de algunos grupos funcionales.

Los extractos, de plantas abundantes en la región, fueron preparados mediante hidrólisis en

agua desionizada, cuya resistividad es de $18.2 M\Omega.cm$. Previo a su empleo en interacción con materiales gráficos, fueron caracterizados mediante UV-Vis y FTIR.

Las bandas de absorción detectadas por UV-Vis se localizan entre 200 a 350 nm, ubicadas en la región del ultravioleta, sin presencia de absorción en el visible (figura 4.1a). Estas bandas son atribuidas a la presencia de grupos hidroxilo, carbonilo, anillos aromáticos o enlaces C=C [52]. El espectro de absorción UV-Vis de los extractos probados se muestra en la figura 4.1a, la banda de mayores energías observada por debajo de 250 nm, en muestras orgánicas se atribuye a grupos C-hidroxilos formados en el proceso de oxidación de compuestos fenólicos [53], las bandas de menor intensidad que se aprecian en la vecindad de 260 nm y 300 nm han sido asignadas a grupos fenoles, la banda en 263 nm es asignada a la presencia de anillos de benceno [54]. Como resultado de la interacción con los materiales gráficos se observan cambios de intensidad de las bandas, corrimientos en su ubicación y modificaciones en el perfil del espectro atribuibles a la incipiente aparición de nuevas bandas, como se muestra en la figura 4.1b.

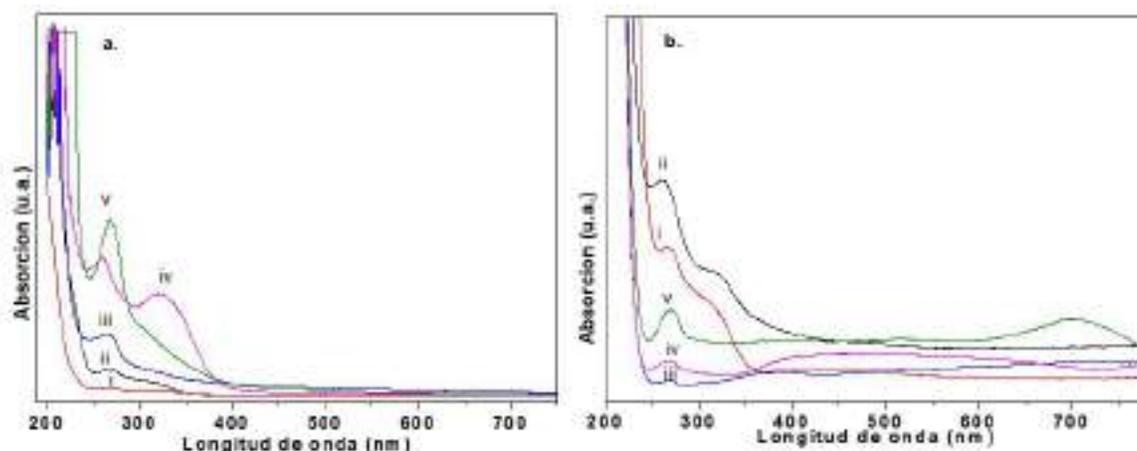


Figura 4.1: Absorción óptica UV-Vis, a. de los extractos vegetales utilizados y b. de los materiales compuestos grafeno-AgNPs obtenidos con ellos

En la figura 4.1a se presentan los espectros de absorción de los cinco extractos utilizados, antes de ser empleados en el proceso de síntesis: i, *sylisoma acapulcense*; ii, *bursera mycro-pilla*; iii, *opuntia ficus-indica*; iv, *jatropha cuneata* y v, *larrea tridentata*, mientras que los espectros mostrados en la figura 4.1b, corresponden - en el mismo orden- a la caracterización realizada con posterioridad, es decir una vez que fueron incorporadas las soluciones con grafeno y con los iones de plata. Se observaron cambios de intensidad y corrimientos en el orden de 2 o 3 nanómetros en la región del ultravioleta, en el rango de 200 a 400 nm para

la longitud de onda. Estas bandas de absorción han sido atribuidas a la presencia de estructuras grafiticas. Se observó también la aparición de bandas de absorción en torno a los 400 nm, las cuales concuerdan con los reportes relativos a la presencia de plasmones superficiales localizados de plata.

La absorción en compuestos orgánicos es originada por transiciones electrónicas con energías en UV-Vis en el rango de 200-700 nm. Las transiciones ocurren entre los orbitales π proporcionados por los grupos funcionales y se manifiestan en los espectros a través de picos de absorción, indicando la presencia de grupos C=C, R-C \equiv C-R', -C-O-C- y anillos aromáticos [55].

La estabilidad del extracto *Ofi*, demostró ser buena en el tiempo, la caracterización UV-Vis realizada, mostró espectros sin variación significativa al comparar la medición realizada a 8 (figura 4.2a) y a 100 días de su preparación, como puede observarse en la figura 4.2b.

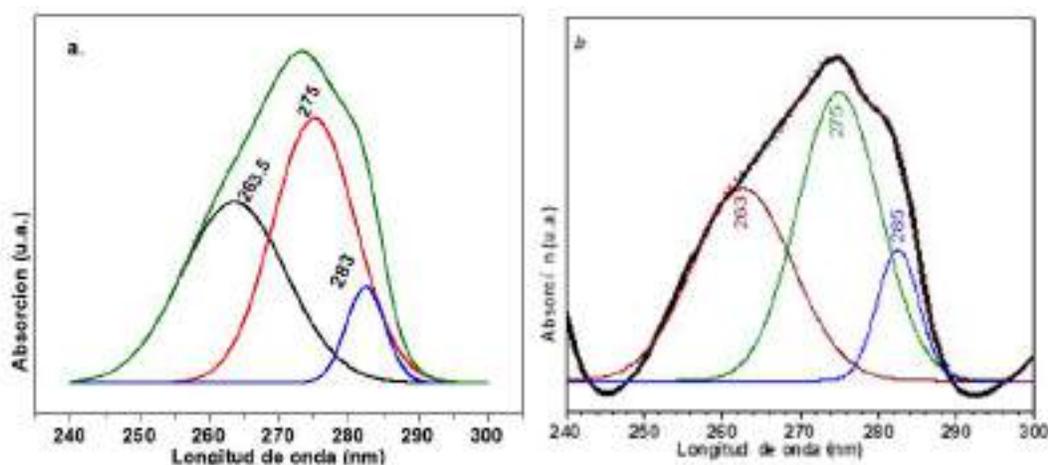


Figura 4.2: Estabilidad del *Ofi* mediante UV-vis, a. a 8 días de preparado, b. 100 días después

4.2. Óxido de grafeno

Los espectros Raman del grafito comercial usado como precursor y del material obtenido después de 8 horas de tratamiento en HEBM, permitieron observar los cambios de intensidad y corrimientos ocurridos en las bandas *D* y *G*. El grafito en polvo presentó las bandas *D* y *G* en las posiciones 1330 cm^{-1} y 1572 cm^{-1} , con ligeras desviaciones respecto a los valores esperados (figura 4.3a), 20 cm^{-1} y 8 cm^{-1} , respectivamente. La posición esperada para la

banda *D* es de 1350 cm^{-1} , de acuerdo con [56], y la banda *G* en 1580 cm^{-1} .

Esta ubicación está linealmente relacionada con la energía del haz incidente [57]. La banda *G* se esperaba en 1580 cm^{-1} . La banda *D* mantuvo su ubicación durante el tratamiento, mientras que la banda *G* tuvo un corrimiento hacia mayores energías para quedar ubicada en 1585 cm^{-1} . El cambio más evidente ocurrió en las intensidades de estas bandas, previo al tratamiento se tenía una relación de intensidad relativa de las bandas *D* y *G* (figura 4.3b). La figura 4.3c enfatiza las transformaciones ocurridas. Suponemos que los cambios observados en el espectro Raman, corresponden a alteraciones estructurales provocadas por el proceso de oxidación. De acuerdo con [58–61], el proceso incorpora grupos funcionales oxigenados epoxi, hidroxilos, carboxilos y carbonilos, en interacción con las estructuras gráficas. En este trabajo, el polvo de grafito fue mezclado con extracto *Ofi* en agua desionizada.

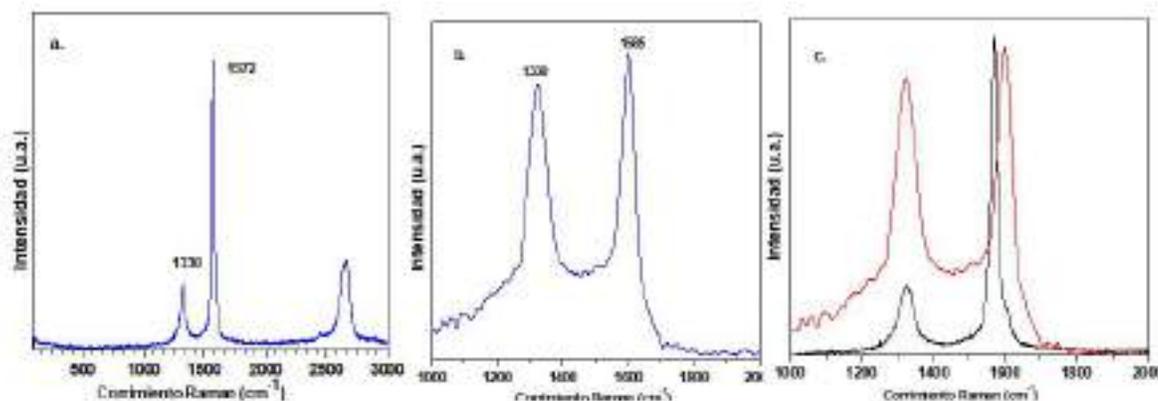


Figura 4.3: Espectros Raman de a. grafito comercial -nuestro material precursor, b. GO y c. comparativo de la evolución bajo HEBM, $I_D/I_G = 0.9$

Los cambios morfológicos también podrían atribuirse al proceso de miniaturización del tamaño de grano [62]. La miniaturización del tamaño de grano repercute en un incremento del área de grafito que interacciona con el medio, y facilita la funcionalización de los bordes y la difusión interlamina de los grupos funcionales contenidos en *Ofi* y metanol, esto debe incrementar las distancias interlaminares en el grafito y dar lugar a la eventual separación de láminas de pocas capas de grafeno, es decir de láminas con espesor nanométrico, provocando un incremento en el nivel de desorden en la muestra, es decir, incrementando la intensidad de la banda *D* [63, 64]. De acuerdo con la literatura, la relación entre las intensidades relativas de las bandas *D/G* (figura 4.3c) es un indicativo de la presencia de GO [65]. Obtuvimos una $\frac{D}{G} = 0.91$ coincidiendo aproximadamente con lo reportado por Khan [66] y cercano al 0.96 reportado por Fan [67].

En el espectro de amplio barrido y baja resolución proporcionado por XPS, se observan los picos correspondientes al carbono, al oxígeno y a impurezas principalmente de óxido de circonio, incorporadas en el proceso de molienda. La relación de intensidades entre las bandas del oxígeno y el carbono $\frac{O}{C}$ es de 5.74, como se muestra en la figura 4.4a. La abundancia de oxígeno podría ser asociada a la presencia de los grupos funcionales, pero habría que considerar que se trata de una muestra acuosa.

Las micrografías TEM muestran estructuras laminares con dimensiones en el orden de los 100 nm. La observación de patrones geométricos atribuibles a la presencia de estructuras cristalinas en la muestra bajo análisis [68], mostraron conjuntos de líneas paralelas que pueden asignarse a la presencia de capas laminares de grafito. Las distancias interlaminares determinadas son de 0.34 nm (figura 4.4b). Las distancias mayores a 0.34 nm podrían ser evidencia de la intercalación de grupos funcionales en los espacios interlaminares.

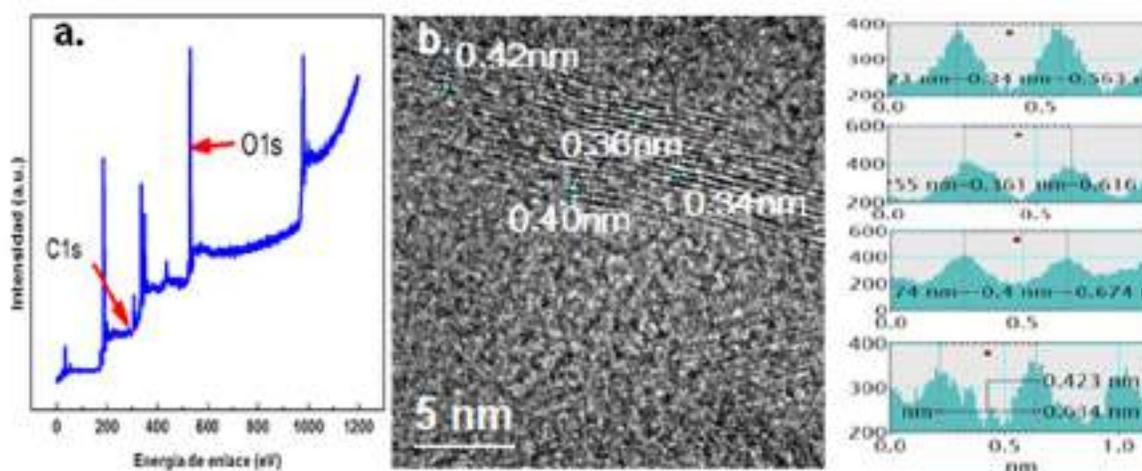


Figura 4.4: Espectro XPS mostrando alto nivel de oxidación, $O/C = 5.74$, b. micrografía TEM de estructura gráfitica con distancias interlaminares incrementadas

La caracterización del polvo de grafito precursor y de la muestra con posterioridad al tratamiento, realizada mediante XRD permitió observar el pico característico del grafito, ubicado en la posición $2\theta = 26.4^\circ$ [69] cuyo perfil e intensidad son indicativos del nivel de cristalinidad del grafito comercial, la intensidad del pico supera las 8 mil cuentas y el ancho medio permite calcular el tamaño de grano característico, que para este caso de acuerdo con la ecuación de Scherrer resultó ser de 209 nm.

4.3. Óxido de grafeno reducido

La espectroscopia Raman permite caracterizar materiales de forma no destructiva sin requerir atmósfera de vacío, no requiere preparativos especiales de la muestra y es ampliamente utilizada en el estudio de materiales gráfiticos. Ayuda a determinar la presencia de láminas de grafeno formadas por pocas capas, desde una capa a cinco capas que se denomina grafeno de pocas capas [70]. Aunque algunos autores aplican el concepto de grafeno de pocas capas hasta un límite de 10 capas [56, 71], después de lo cual se está en presencia de grafito. Permite evaluar el nivel de desorden o pérdida de simetría en la estructura hexagonal bidimensional y el nivel de dopaje [72] presente en los materiales bajo análisis. RGO fue preparado sobre la base del GO previamente descrito, el proceso de HEBM fue continuado por horas adicionales, con la finalidad de eliminar los grupos funcionales.

El proceso de HEBM promueve la fractura de las hojuelas de grafito, propiciando su nanoestructuración. La disminución en el tamaño de la partícula ofrece mayor área y mayores dimensiones de bordes, los cuales son altamente susceptibles de interactuar con los elementos presentes en el medio. Se supone que los grupos funcionales presentes en *Ofi*, componentes de almidones, sacarosa y fructosa, tienen tendencia a adsorberse en los bordes de las láminas de grafeno y a intercalarse entre las láminas. El proceso de oxidación inicia por los bordes [73], se asume que la HEBM en el proceso de fricción de las hojuelas disminuye el espesor de las láminas e incrementa el número de defectos en las láminas, esto puede facilitar que el proceso de oxidación avance también sobre la superficie de las láminas y promueva la difusión de grupos funcionales entre las láminas. El proceso conduce a la exfoliación del grafito [74]. Este proceso usualmente se provoca incorporando ácidos y oxidantes químicos y ha demostrado ser exitoso, en este trabajo se buscó que el aporte de grupos hidroxilos, carbonilos y epoxi se deba a la presencia de extractos vegetales.

Las bandas principales *D* y *G* sufrieron leves modificaciones como resultado del tratamiento de 8 horas adicionales de HEBM (figuras 4.5a, 4.5b y 4.5c, para comparación). La posición de la banda *D* tuvo un corrimiento de 8 cm^{-1} hacia menores energías y su ancho medio cambió de 62.9 a 91.5 con relación al GO obtenido en la primera parte del proceso, el ancho medio en el grafito comercial fue de 61.9.

El incremento en el ancho medio en esta banda ha sido asociado con el nivel de pérdida de simetría en las láminas de grafeno. El ancho medio de la banda *G* en el grafito comercial

fue de 50.5, cambió a 53.8 en la síntesis de GO y a 59.1 en el caso de RGO. Ambas bandas disminuyeron en intensidad, la banda *G* se tornó menos intensa que la banda *D*, la proporción de intensidades relativas $\frac{D}{G}$ cambió a 1.27, de acuerdo con Fan y sus colaboradores [67] así como Ding y su equipo [75], indicando la presencia de RGO. El valor de la proporción está en buen acuerdo con el de 1.17 reportado por Zhao y sus colaboradores [76].

La pérdida de intensidad en la banda *G*, ocurrió después de que fue agregado ácido ascórbico comercial, este hecho parece explicar la presencia de RGO, el ácido ascórbico parece haber favorecido el proceso de reducción, de acuerdo con Park y sus colaboradores [77], este proceso de reducción podría ocurrir en las láminas de grafeno, en forma similar al proceso de oxidación.

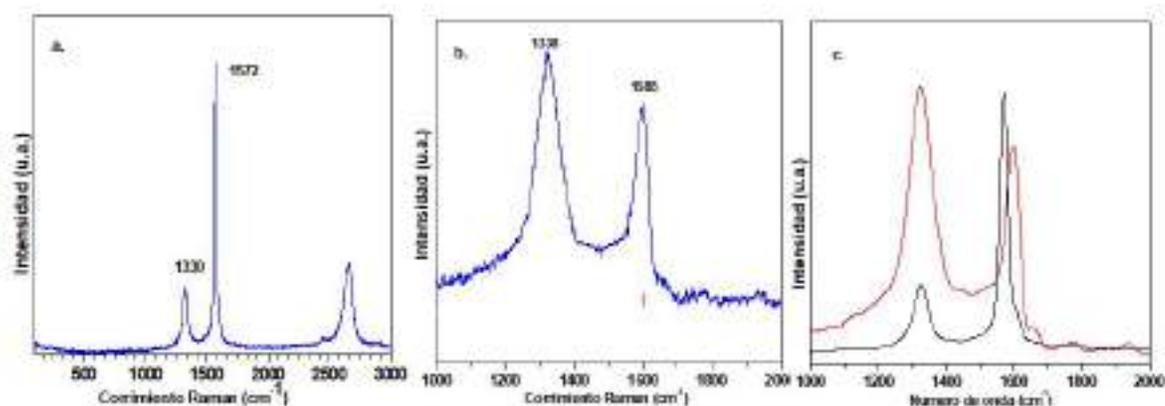


Figura 4.5: Espectros Raman de: a. grafito comercial, b. RGO y c. comparativo de la evolución bajo HEBM, $I_D/I_G = 1.27$

Los espectros Raman, correspondientes a RGO y grafito comercial, así como a RGO y GO se muestran en la figuras 4.5a y 4.5b, resumen gráficamente, las transformaciones ocurridas durante el proceso de Molienda de Alta Energía (HEBM). En la 4.5c se presenta la comparación del RGO en color rojo, con el grafito comercial en negro. La variación en la relación de intensidades entre las bandas *D* y *G*, de acuerdo con es espectro Raman de primer orden, permite la identificación de las diferentes especies gráficas. La realación D/G menor que 1 ha sido asociada a la presencia de GO, en tanto que un valor mayor que 1 se asocia a la presencia de RGO [78]. El trabajo experimental realizado mostró las transformaciones mencionadas, como se ilustra en la figura 4.5, y esto fue publicado como resultados parciales de la presente investigación [41].

XPS de alta resolución en la región de 296 a 280 eV, que comprende el rango de ubicación del carbono y de los grupos funcionales oxigenados asociados a la presencia de las estructu-

ras gráficas, fue usado para analizar la composición química de los materiales sintetizados, lográndose mediante la deconvolución de la banda del carbono en alta resolución la identificación de los grupos funcionales en buen acuerdo con reportes de la literatura [67], con lo cual asumimos confirmados los resultados encontrados mediante espectroscopia Raman.

Ambas técnicas son muy útiles para determinar y corroborar la composición química y los modos vibracionales de las moléculas. El análisis del espectro de alta resolución de la banda de carbono, $C1s$ obtenida por XPS, con su sesgo hacía mayores energías, permitió determinar el efecto de cinco contribuciones ubicadas en 284.4, 285.5, 286.5, 287.7 y 289.1 eV de energía de enlace, como puede verse en la figura 4.6 [63, 67].

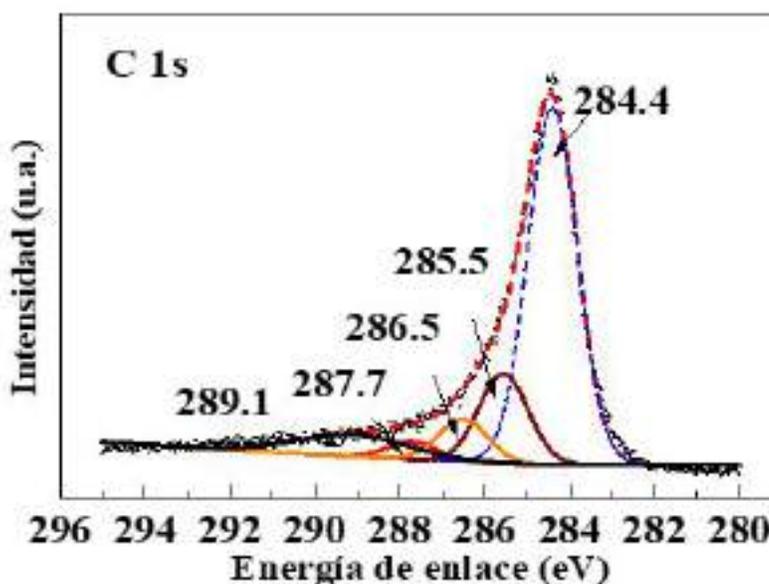


Figura 4.6: XPS, espectro de alta resolución. Deconvolución de la banda del carbono, $C1s$

Mediante la deconvolución con gaussianas, se identificaron las diferentes especies de grupos funcionales presentes en la muestra. Los resultados obtenidos están en buen acuerdo con los reportados en la literatura, como se muestra en la figura 4.6, la banda principal corresponde a los enlaces $C-C$ y se localiza en 284.4 eV, la banda en 285.5 eV también se asocia a enlaces $C-C$ y se relacionan con hibridaciones sp^2 y sp^3 respectivamente; la banda en 286.5 eV se asocia a enlaces hidroxilos ($C-OH$); mientras que la de 287.7 eV corresponde a grupos epoxi $C-O-C$ y finalmente grupos carbonilos (COO) se detectan en 289.1 eV [79]. La razón entre la intensidad de los enlaces $C-C$ y $C-O$ fue de 8.5, comparable con la reportada por Fan y colaboradores [67], de acuerdo con ellos esta razón sugiere la presencia de estructuras de RGO.

Adicionalmente la muestra fue caracterizada mediante XRD. El difractograma del grafito comercial en polvo presentó los picos característicos en las posiciones angulares de 26.4° , 42.2° , 44.4° y 54.5° , siendo el primero de estos, el que corresponde al plano (002) y tiene una intensidad de 100%, muy superior a los otros picos, a quienes les corresponden intensidades menores al 6% (figura 4.7a). En el difractograma correspondiente a la muestra se pudo observar la desaparición (figura 4.7b) del pico correspondiente al plano (002), hecho que podría ser interpretado como indicador de disminución drástica en el número de capas de grafeno apiladas, esto podría representar que el proceso de exfoliación ha sido exitoso. Fu y colaboradores atribuyen la desaparición de este pico al proceso de oxidación [80] que conduce a la exfoliación.

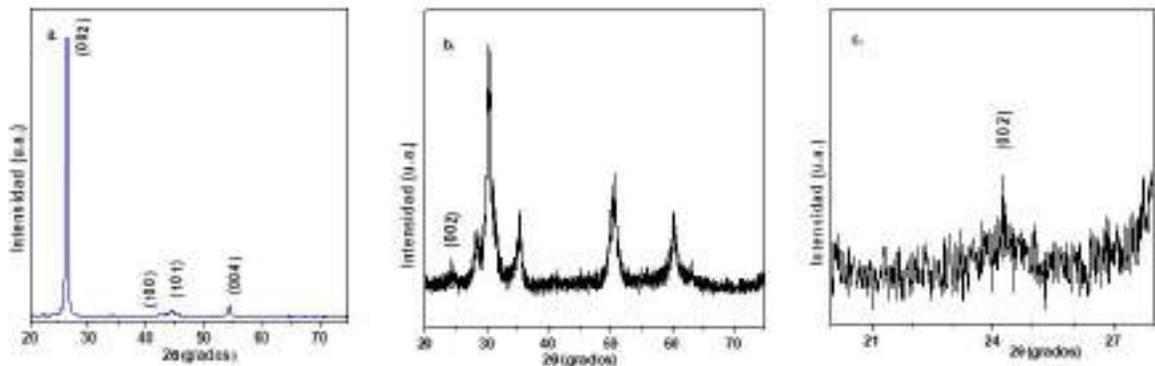


Figura 4.7: Difractograma XRD, a. grafito comercial, b. tratamiento en HEBM, los tres picos principales en 30° , 50° y 60° corresponden a los planos (101) y (112) y (211) de ZrO_2 , c. detalle del pico en 24.2° que corresponde a RGO

A la par se observa la desaparición del pico en la posición $2\theta = 26.4^\circ$. De igual manera se aprecia la incipiente aparición del pico en la posición $2\theta = 24.4^\circ$ (figuras 4.7c), cuya presencia está asociada a la existencia de RGO [75] en apilamiento con orden de corto alcance. Para Moosa y colaboradores, este pico indica la existencia de RGO de pocas capas [81].

La presencia de estructuras laminares vistas en las micrografías TEM (figura 4.8), tienen en la figura 4.8a una extensión aproximada de 75×50 nm, y en la figura 4.8b con una escala de 50 nm encontramos estructuras con dimensiones de 100×50 nm. Estas estructuras con espesor subnanométrico (figura 4.9a) han sido interpretadas como la vista lateral de hojuelas de grafito [82], cuando el número de tales láminas es inferior a 10 han sido catalogadas como grafeno de pocas capas, cuyas propiedades varían significativamente en función del número de láminas apiladas [83].

Con especial énfasis han sido estudiadas las estructuras con cinco o menos capas [84],

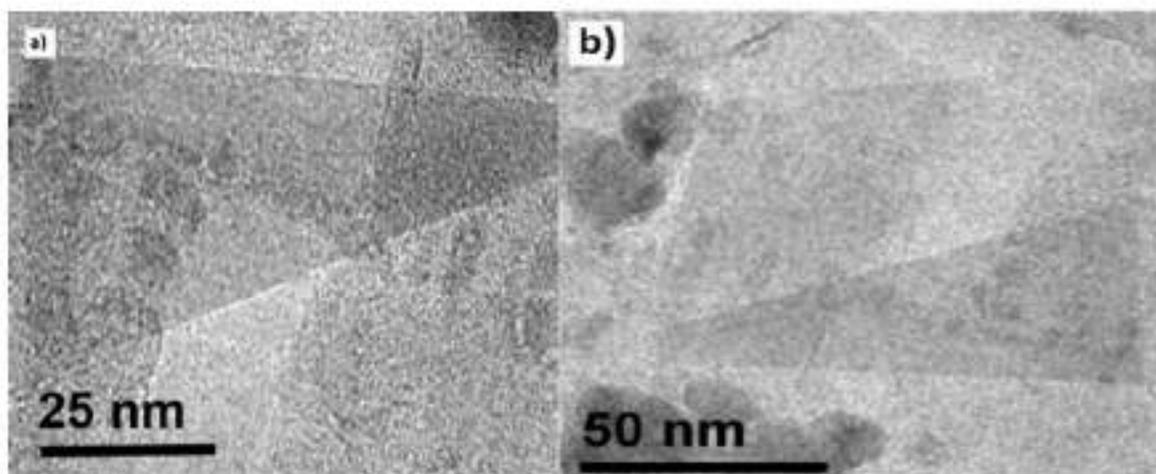


Figura 4.8: Estructuras laminares obtenidas con HEBM, RGO a. 75x50 nm, b. 100x50 nm

dado que las propiedades para más de cinco capas tienden a hacerse semejantes a las correspondientes al grafito [85]. Las muestras obtenidas permiten observar incluso estructuras con dos alineaciones de puntos, que interpretamos como presencia de grafeno de dos capas, con un espesor de 0.68 nm como se muestra en la figura 4.9b en buen acuerdo con la carta cristalográfica del grafito $2H$ (PDF# 41-1487) que establece una distancia interplanar de 3.375 \AA correspondiente al plano (002).

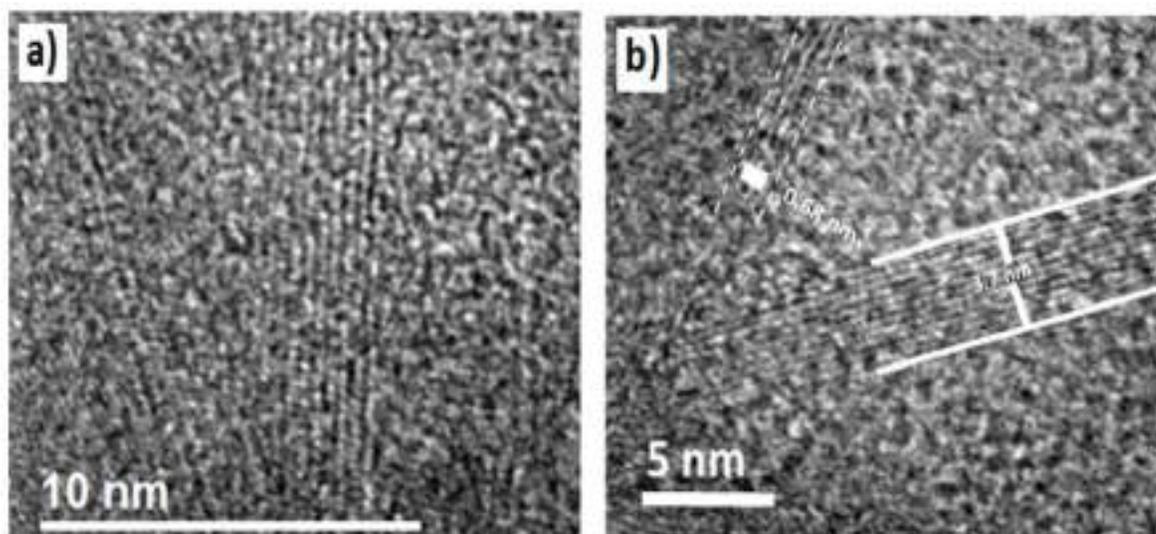


Figura 4.9: a. Estructura laminar de siete capas de grafeno, b. tricapa con espesor de 6.8 \AA , al centro once capas, espesor de 3.7 nm

4.4. Grafeno de pocas capas

La espectroscopia Raman como técnica no destructiva de caracterización estructural y vibracional, ocupa un lugar central en el estudio de materiales grafiticos, proporciona información estructural de alta resolución [86]. El estudio vibracional de los materiales grafiticos se enfoca en el análisis de tres bandas Raman características y de alta intensidad, llamadas en los últimos años *D*, *G* y *2D*. La banda *D* está asociada a modos vibracionales A_{1g} , también conocidos como modos de respiración. La banda *G* es atribuida a un fonón doblemente degenerado con simetría E_{2g} y la banda *2D* se asocia con efectos resonantes de la banda *D* originados en el proceso de dispersión de fonones [87, 88].

El espectro Raman del material sobrenadante mostró una banda *G* asociada a la polarizabilidad del dipolo eléctrico que induce el haz de radiación electromagnética en materiales grafiticos en la posición 1558 cm^{-1} , claramente definida y destaca en él la ausencia de la banda *D*, como puede observarse en el espectro Raman, al comparar el difractograma antes (figura 4.10a) y después (figura 4.10b) de sonicación. La ausencia de la banda *D* ha sido atribuida a la ausencia de defectos estructurales en las láminas exfoliadas. La figura 4.10c presenta en color negro el espectro del grafito comercial antes del tratamiento y en color rojo el correspondiente a la muestra, posterior al tratamiento en sonicación.

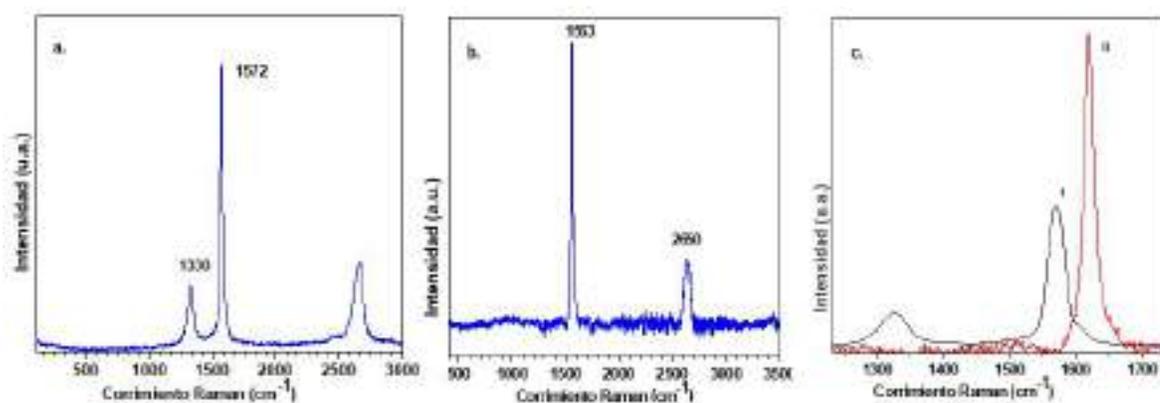


Figura 4.10: Espectro Raman de a. grafito comercial, b. grafeno de pocas capas, vía síntesis verde con *Ofi*, en sonicación, c. antes del tratamiento en negro, después del tratamiento en rojo

Para Chen y sus colaboradores [89] es una señal concluyente respecto a la presencia de grafeno. La relación de intensidades relativas $\frac{2D}{G}$ es de 0.15, coincidente con la reportada por Ahadian y sus coautores [90], quienes reportaron la presencia de grafeno. El pico de menor

intensidad detectado en 2640 cm^{-1} que corresponde a la banda $2D$, su intensidad y perfil son indicador de grafito (figura 4.11a) o de grafeno de pocas capas [91, 92].

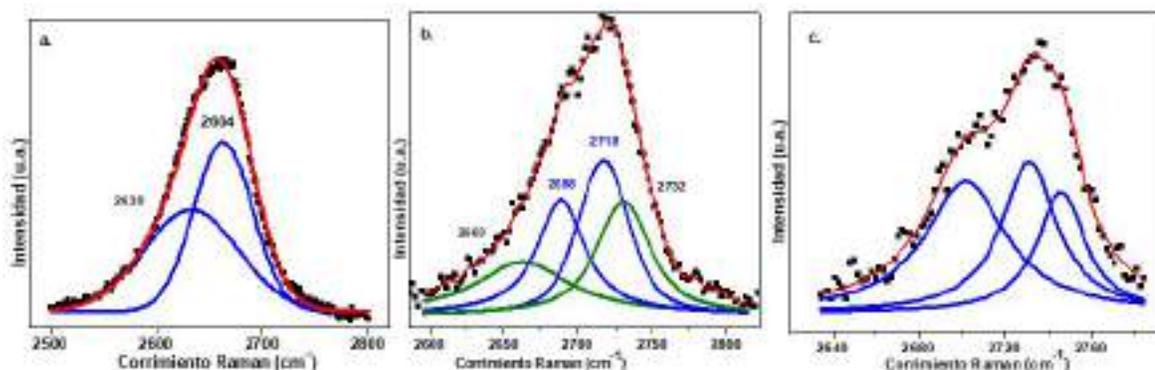


Figura 4.11: Deconvolución de la banda $2D$ en a. grafito comercial previo al tratamiento, b. grafeno de dos capas y c. grafeno de cinco capas obtenido por sonicación

Para el caso del grafeno monocapa la intensidad de la banda $2D$, cuadruplica la intensidad de la banda G y su perfil corresponde con la presencia de una sola gaussiana. La disminución de la intensidad está relacionada con la presencia de más de una capa de grafeno y la deconvolución del perfil de esta banda permite identificar el número de capas de grafeno [93], lo cual implica la presencia de materiales laminares con espesor de hasta 3 nm.

La banda $2D$, que apareció con menor intensidad que la banda G , fue analizada por deconvolución de su perfil. Este análisis permitió reconocer la contribución de cuatro subbandas localizadas en 2663 , 2688 , 2718 y 2732 cm^{-1} como puede observarse en la figura 4.11b, este es un resultado similar al reportado por autores como Ferrari y Mallard [56, 94], quienes lo asignaron a la existencia de grafeno de dos capas. Las contribuciones observadas muestran una dispersión de 69 cm^{-1} , en buen acuerdo con los 66 cm^{-1} reportados por Gayathri y colaboradores [95] en su reporte sobre grafeno de dos capas. El perfil de otros espectros Raman, tomados en distintos puntos de la muestra presentó pequeños cambios, sin embargo, al hacer el análisis mediante la deconvolución respectiva se observó que tales perfiles parecen corresponder a especies de grafeno de tres o cuatro capas, en particular se encontró buen acuerdo con reportes que asignan tales perfiles a la presencia de grafeno de cinco capas [96].

Otro indicador reportado para la identificación del número de láminas de grafeno es el corrimiento al rojo de la principal subbanda obtenida en la deconvolución de la banda $2D$, en nuestro caso el corrimiento observado fue de 2720 a 2731 cm^{-1} que [71] se atribuye la presencia de dos capas. Por otra parte, de acuerdo con Hu y sus coautores [97], la diferencia

entre las posiciones de las dos principales contribuciones en la deconvolución de la banda $2D$, es un buen indicador del número de láminas de grafeno. La deconvolución obtenida muestra una diferencia de energía de 26 cm^{-1} , que es un valor intermedio entre los asignados a grafeno de dos capas y grafeno tricapa, en buen acuerdo con estos autores. Asimismo, la diferencia de 31 cm^{-1} es un valor cercano al esperado para grafeno de cinco capas (figura 4.11c), de acuerdo con este mismo autor.

Adicionalmente, la observación de los perfiles de los espectros Raman de grafeno de dos capas, grafeno de cinco capas y grafito, parece confirmar la tendencia hacia el perfil típico de la banda $2D$ en el grafito, en buen acuerdo con el análisis presentado por Begliarbekov [98].

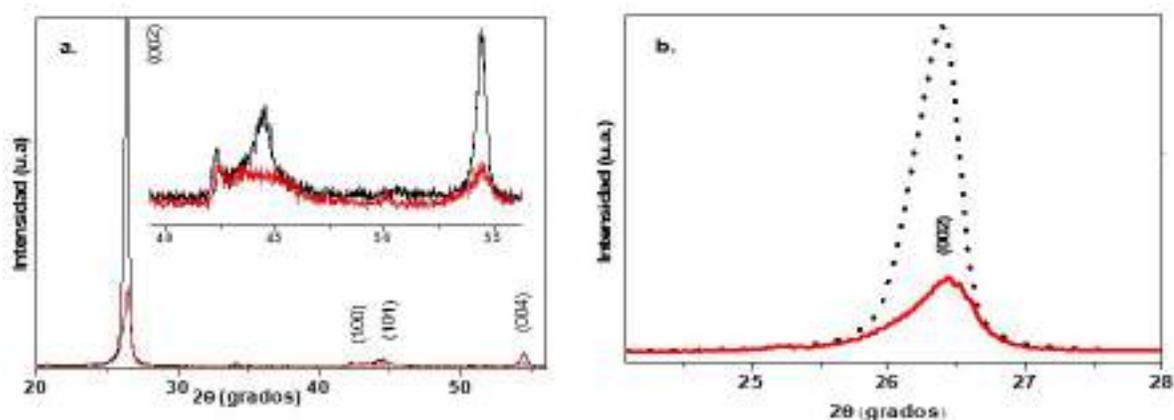


Figura 4.12: Difractogramas XRD: a. grafito comercial previo al tratamiento (negro) y posterior a sonicación (rojo), b. detalle de la pérdida de intensidad del pico en 26.4° , correspondiente al plano (002) en grafito

El difractograma del grafito comercial usado como material precursor de grafeno, que se puede ver en la figura 4.12a, presenta los picos característicos en las posiciones 26.4° , 42.2° , 44.4° y 54.4° correspondientes a los planos (002), (100), (101) y 004) respectivamente, de acuerdo con el PDF# 41-1487 del grafito $2H$. Después del tratamiento de la mezcla de grafito con *O₂* mediante ultrasonido, el difractograma mostró un cambio significativo en la intensidad de los picos, el pico principal ubicado en 26.4° redujo su intensidad a 0.22 respecto al difractograma del grafito comercial (figura 4.12b). Los otros picos mostraron un comportamiento similar (ver inserto en la figura 4.12a). Esta pérdida de intensidad es asociada con la disminución en el espesor de las láminas del material gráfitico [99, 100], Yeon y colaboradores [63] lo presentan como indicador de la presencia de grafeno de dos capas.

Considerando que la estructura del grafito consiste de una gran cantidad de láminas de

grafeno apiladas, enlazadas mediante fuerzas de Van der Waals, podemos interpretar el proceso de amorfización como resultado de la separación de capas o grupos de capas monoatómicas de grafeno, es decir de la generación de estructuras laminares con diferente número de láminas de grafeno monocapa. Otros autores lo relación con la presencia de grafeno de pocas capas [101, 102]. El cambio en el espesor de las estructuras laminares puede estar asociada con la inserción de grupos funcionales oxigenados en el espacio interlaminar [103], lo cual favorece el proceso de exfoliación y conduce a la producción de estructuras de pocas capas. Es notoria la ausencia de un pico en la vecindad de 24° que es asociado con la presencia de RGO [104, 105], lo cual implicaría una baja proporción de oxígeno en la muestra.

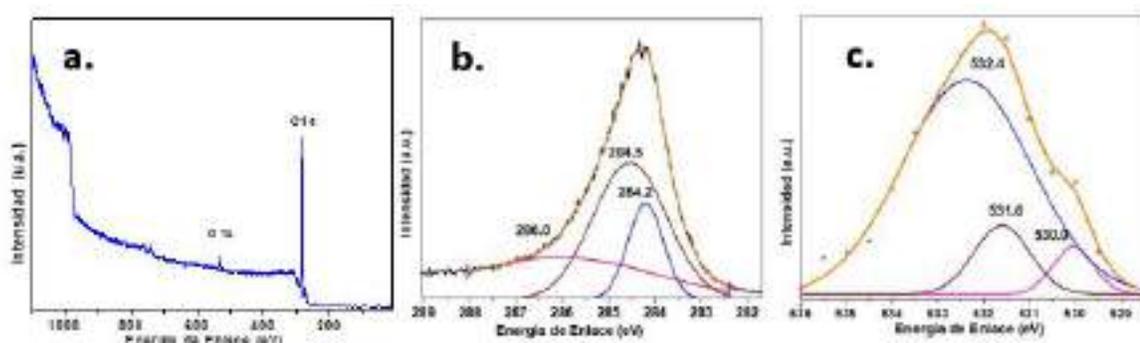


Figura 4.13: a. Espectro XPS de amplio barrido y baja resolución posterior a sonicación, b. deconvolución de la banda $C1s$, c. deconvolución de la banda $O1s$

El espectro de baja resolución de XPS, destaca la presencia de las bandas de C y O , en una relación estimada O/C de 0.14 (figura 4.13a) semejante a la presentada por Pelin y colaboradores [106], que consideramos una baja proporción de oxígeno respecto al carbono. El estudio de las bandas de carbono $C1s$ mostró la banda correspondiente a $C-C$ en dos contribuciones ubicadas en 284.2 y en 284.5 eV acompañada de una amplia banda centrada en 286.1 eV (ver figura 4.13b) cuyo ancho medio es de 4.86 y se atribuye a enlaces $C-O$ [107]. La banda del oxígeno $O1s$, mostró la banda correspondiente a los enlaces $C-O-C$ en 532.4 eV con una contribución en 531.6 eV que se atribuye a $C-O$ [108], la presencia de la banda centrada en 530 eV se atribuye a enlaces $C-O$ [109] (figura 4.13c).

En las micrografías -con escala de 200nm- observamos estructuras laminares con dimensiones cercanas a $1\mu m$ (figura 4.14a y 4.14b) similares a las reportadas por Pendolino [110]. Usando la transformada de Fourier para desenmascarar la estructura cristalina de la muestra, se pudo identificar la presencia de carbono amorfo línea 2.06 \AA y grafito $2H$, mediante la determinación de distancias interplanares de 3.37 \AA , 2.14 \AA y 2.04 \AA correspondientes a

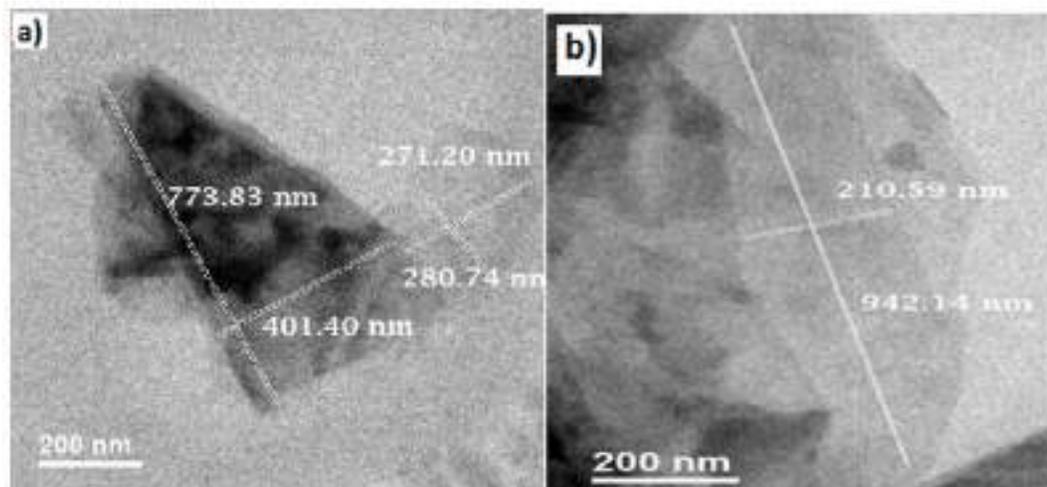


Figura 4.14: Síntesis verde y sonicación, grafeno de pocas capas a.750x400 nm, b. 950x200 nm

los planos (002), (100) y (101) respectivamente (figuras 4.15a y 4.15b), de acuerdo con las cartas cristalográficas PDF # 46-0945 y PDF# 41-1487 de carbono amorfo y grafito 2H. Con base en estas observaciones consideramos acreditada la presencia de grafeno de pocas capas.

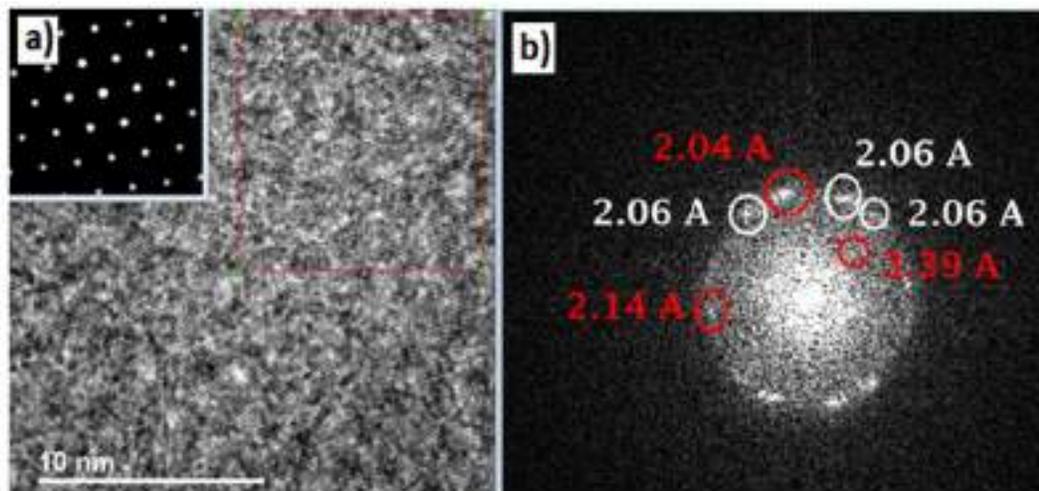


Figura 4.15: Micrografías TEM, a. patrón hexagonal mediante FFT y b. determinación de las distancias interplanares correspondientes a estructuras gráficas

La FFT del material mostró el patrón hexagonal característico de materiales gráficas, cuya regularidad parece corresponder con las dimensiones esperadas para una red de grafeno, figura 4.16.

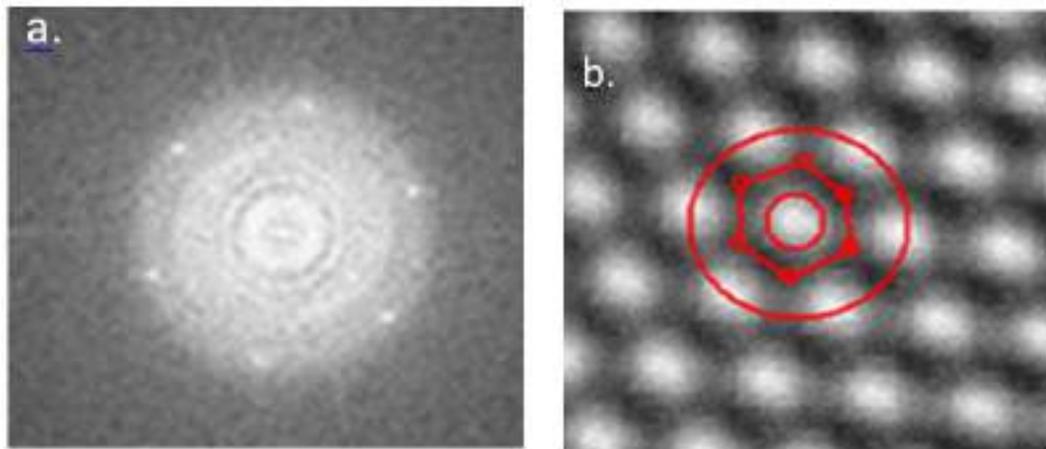


Figura 4.16: Tratamiento de imágenes con FFT, a. patrones hexagonales característicos de FLG, b. el hexágono en rojo parece corresponder a la estructura hexagonal con 0.142 nm por lado

La topografía de la muestra de grafeno de pocas capas, obtenida mediante microscopía de fuerza atómica, se muestra en la figura 4.17. En ella podemos identificar superficies planas en dimensiones de 100 x 200 nm. Se trata de una imagen de fase en dos dimensiones caracterizado en AFM en modo No Contacto, con un área de escaneo de 0.5 x 0.5 μm , resolución 256 pxl, velocidad de escaneo de 0.75 Hz y un cantilever Si (PPP-NCHR3M) con una anchura de 30 μm , espesor 4 μm , longitud 125 μm , constante de fuerza de 42 N/m y frecuencia de 330 Hz.

Los histogramas de la figura 4.18 exhiben rugosidades de 1 nm, en extensiones variables, desde 35 a 135 nm. La rugosidad de 1 nm puede corresponder a estructuras laminares de grafeno (figuras 4.18a, 4.18b y 4.18c)

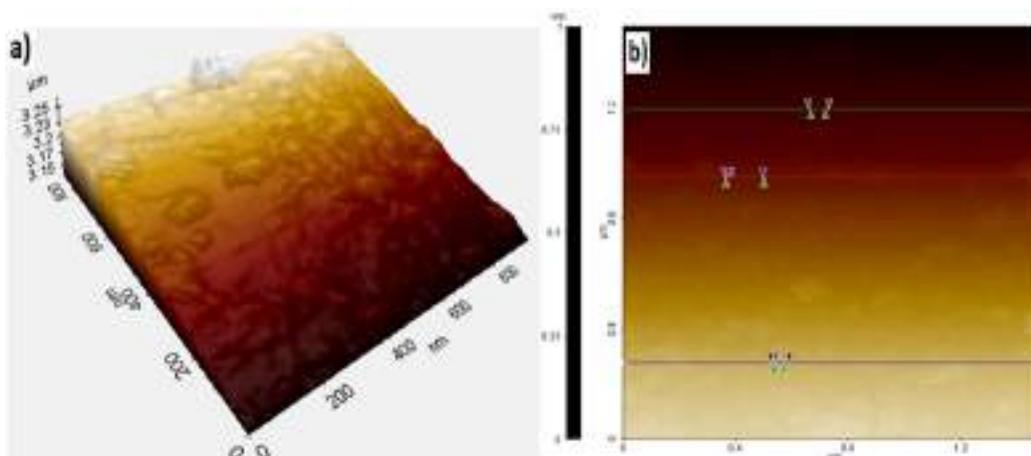


Figura 4.17: Imagen topográfica de grafeno de pocas capas. a. áreas con bajo nivel de rugosidad, b. toma de histogramas de rugosidad

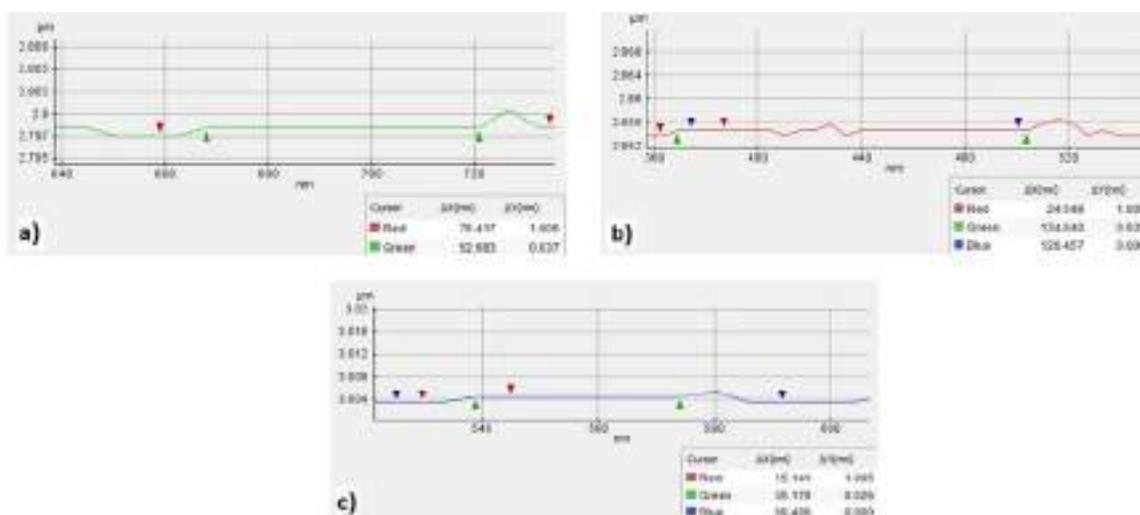


Figura 4.18: Identificación de estructuras laminares sobre la imagen de la figura 12b, mediciones de rugosidad del orden de 1.005 nm y extensión de a. 50 nm, b. 135 nm y c. 35 nm

4.5. Nanopartículas de plata

En este trabajo fue usado nitrato de plata como precursor de iones y extracto vegetal de *Ofi* como agente reductor, así como agua desionizada como solvente. Las caracterizaciones realizadas por UV-Vis, TEM y EDS confirmaron la síntesis de nanopartículas de plata.

Mediante absorción óptica de UV-Vis se observó, una amplia banda en el rango 400-700 nm, misma que asignamos a la presencia de las AgNPs, dado que la caracterización previa del extracto *Ofi* no mostró bandas de absorción en este rango de energías. Los espectros UV-vis, en la figura 4.19a, muestra el efecto del cambio de molaridad -i. 0.05 M, ii. 0.07 M y iii. 0.10 M- y en la figura 4.19b el efecto del tiempo de reacción, habiéndose cuantificado en 2, 6 y 10 horas. En las figuras 4.20a y 4.20b se aprecian las contribuciones al perfil de absorción, se observa la permanencia del número de subbandas, con ligeros corrimientos hacia menores energías, esto al cuantificar sobre resultados obtenidos con diferentes tiempos de reacción.

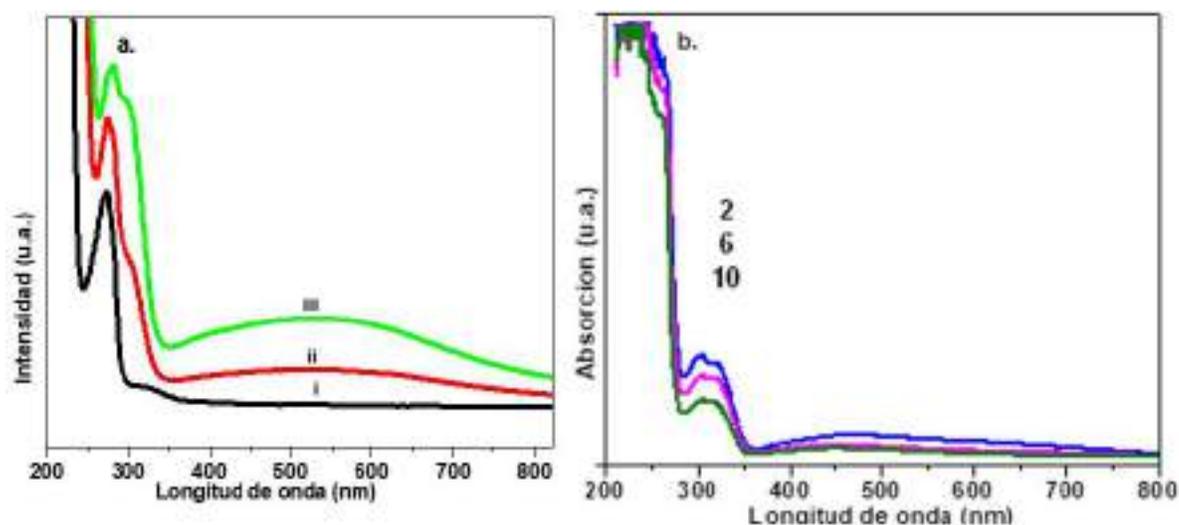


Figura 4.19: Espectros de Absorción de UV-Vis, a. efecto de la molaridad de $AgNO_3$ y b. efecto del tiempo de reacción

Asociamos los corrimientos y cambios de intensidad observados en los espectros de absorción UV-Vis a la variación de la morfología y tamaño de las AgNPs. Resulta interesante notar la amplitud de la banda de absorción, que cubre todo el espectro del visible, característica de interés en aplicaciones a celdas solares. Esto podría atribuirse al proceso de reacción, la etapa de nucleación con gran número de pequeñas estructuras, agrupándose durante la etapa de crecimiento formando nanopartículas que continúan su crecimiento en la etapa de desarrollo.

El cambio en las geometrías se puede apreciar en variaciones de tonalidad, que están asociadas al cambio en las propiedades de absorción de la solución coloidal, y se manifiesta en corrimientos y cambios de intensidad en las bandas del plasmón de superficie, Carotenuto y sus colaboradores [111] reportaron una banda cerca de 420 nm, que correspondió a la

presencia de nanopartículas de forma esférica con 6 nm de diámetro e interpretaron otra banda observada en 450 nm como estructuras tipo core-shell formadas por Ag/Ag_2O

Las geometrías observadas en la nanopartículas sintetizadas variaron en función del tiempo, predominando las formas esféricas en tiempos cortos, las nanobarras y los nanoalambres fueron obtenidos con mayores tiempos de reacción.

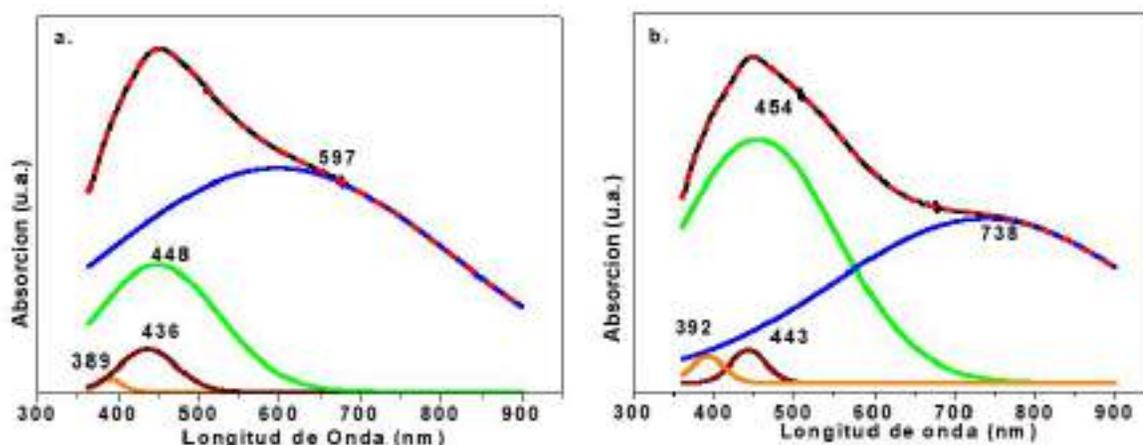


Figura 4.20: Espectro de Absorción UV-Vis, la deconvolución indica la variación temporal, a. 6 h, b. 10 h

La deconvolución del espectro de la muestra permitió la identificación de cuatro contribuciones que se atribuyeron a distintas geometrías de las nanopartículas de plata, como pudo confirmarse en las micrografías de TEM.

Los reportes científicos respecto a las formas y tamaños ubican la geometría esférica como más frecuente, seguida de las morfologías cilíndricas, lo cual origina una variedad de longitudes de onda para las bandas de absorción de nanopartículas de plata, Al-Kalifawi [112] 455 nm, Salem, J.K. et al. [113] 425-475 nm, Raudabaugh et al. [114] SPR en 325-600 nm con un máximo en 480 nm, Awwad y coautores [115]. Por otro lado, Silva y colaboradores [116] usando *Ofi* reportaron una banda de absorción ubicada en 398 nm. Esto nos hace suponer diversidad de poblaciones en las nanopartículas obtenidas.

La exploración de los materiales sintetizados a través de TEM, mostró estructuras esféricas en tamaños inferiores a 10 nm, la estadística se muestra en la figura 4.22, en estas imágenes pueden reconocerse dos poblaciones, en función de su tamaño. Se puede estimar en 3 nm el diámetro de la población con mayor densidad, seguida de otra población menos numerosa con un diámetro estimado de 15 nm (figuras 4.21a y 4.21b).

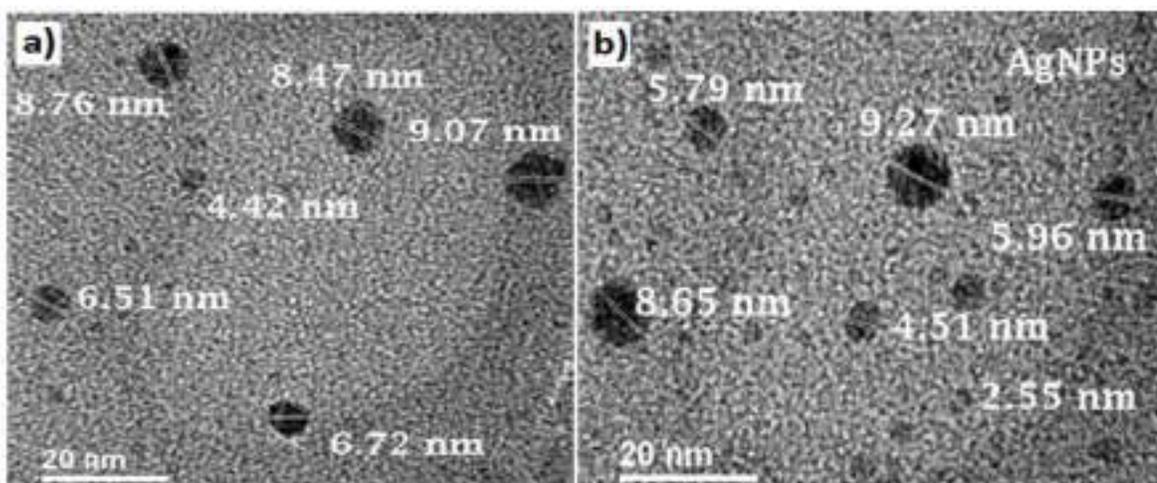


Figura 4.21: Nanopartículas de plata, síntesis verde con extracto de *Ofi*, a. formas esféricas, b. esféricas con diámetros menores de 3 nm

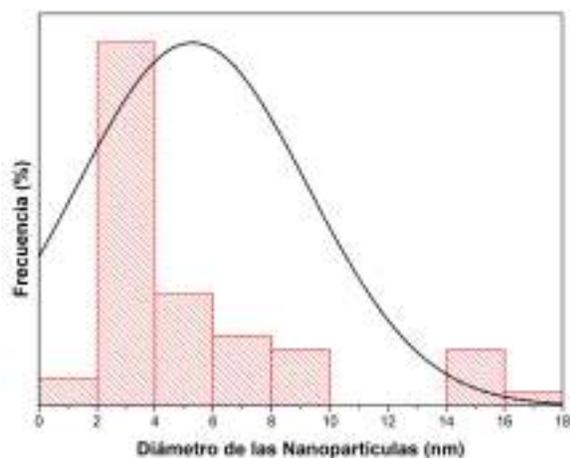


Figura 4.22: Distribución de tamaño en las nanopartículas de plata

Adicionalmente, la síntesis derivó en la formación de estructuras unidimensionales con extensión en el orden de cientos de nanómetros denominadas nanobarras, como se muestra en la figura 4.23. Asimismo, fueron obtenidas estructuras con extensión en el orden de micras, nanoalambres (figura 4.24). En la figura 4.24a se muestra una tercera geometría obtenida para las nanopartículas de plata, formas cilíndricas con extensión de casi cuatro micras de longitud, con sección transversal inferior a 100 nm, en la figura 4.24b se observa otro nanoalambre cuya extensión es cercana a una micra.

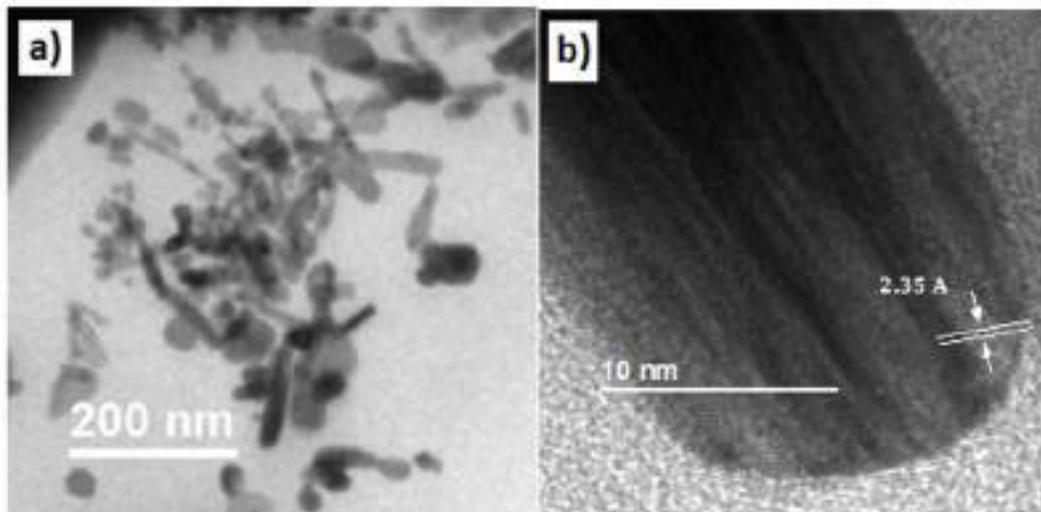


Figura 4.23: a. nanobarras de plata, b. distancia interplanar correspondiente a fase cúbica de plata (PDF# 65-2871)

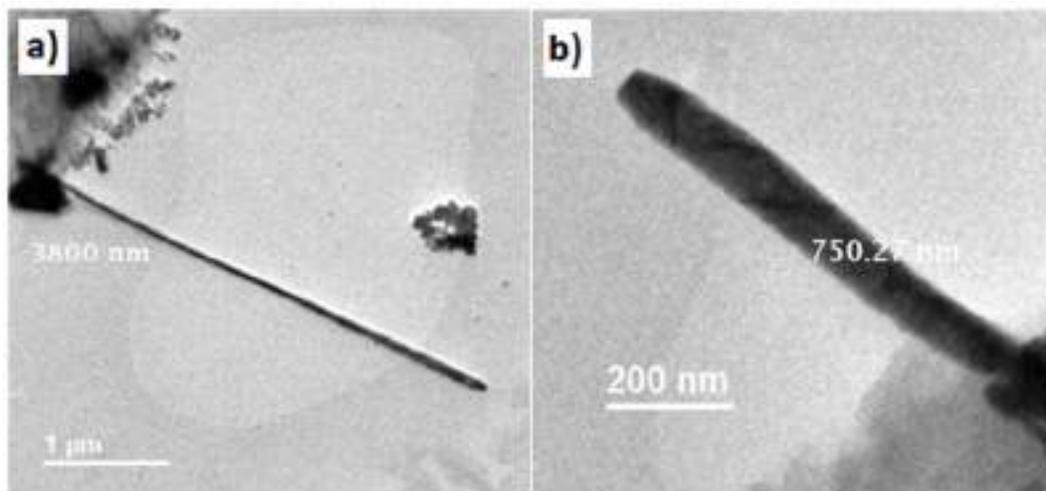


Figura 4.24: Nanopartículas cilíndricas de plata, nanoalambres, a. extensión 3800 nm, b. 750 nm

En las imágenes de alta resolución de TEM, es posible identificar mediante tratamiento de imágenes, los elementos presentes en las nanoestructuras observadas (figura 4.25). Así, se puede ver en la figura 4.25a una partícula esférica con diámetro aproximado de 10 nm, para la cual es posible identificar mediante FFT, un patrón hexagonal de puntos, que puede corresponder a una fase cúbica o tal vez a una hexagonal compacta (figura 4.25b).

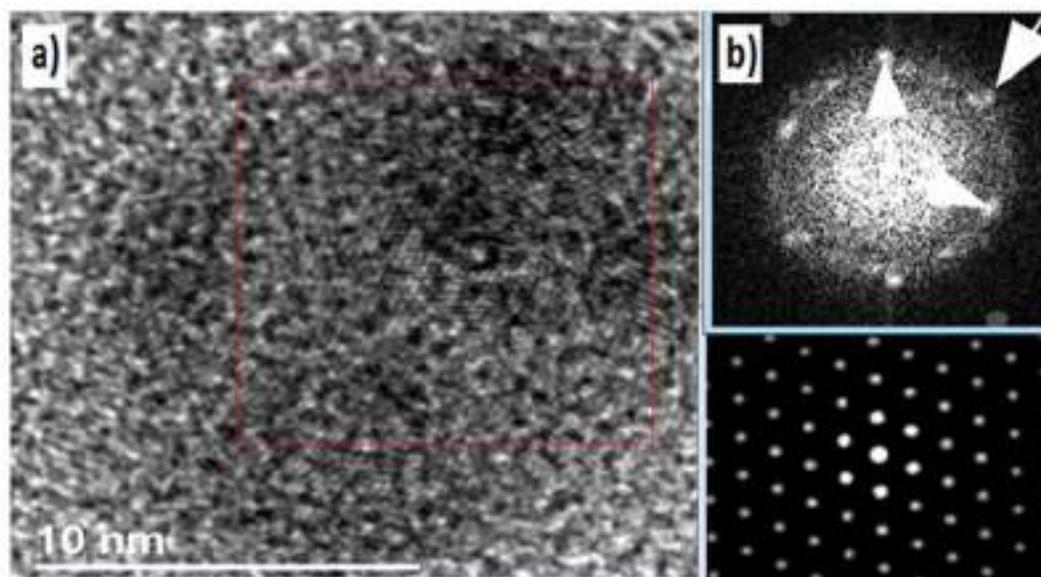


Figura 4.25: Imagen TEM de a. una partícula esférica y b. Patrón hexagonal en FFT

Haciendo uso de la transformada de Fourier, se determinaron las distancias interplanares características de la plata en fase cúbica y hexagonal, 2.35 \AA y 2.51 \AA . La primera de acuerdo con la carta cristalográfica PDF# 65-2871 corresponde al plano (111) y la segunda (PDF# 41-1402) al plano (004), la imagen se muestra en la figura 4.26a.

El espectro de energía dispersiva (EDS) obtenida en el TEM, se presenta en la figura 4.26b. Fue posible identificar y cuantificar la composición elemental de la muestra en áreas de tamaño nanométrico, dado que cada elemento emite rayos X con una longitud de onda característica cuando es bombardeado con electrones. El espectro muestra la presencia de *Cu*, el cual corresponde a la rejilla del TEM, lo mismo que el carbono, que forma parte del soporte. Se observan trazas de oxígeno, y la clara presencia de la plata. El espectro EDS parece confirmar que el material contiene nanopartículas de plata. La figura 4.27, se refiere a la composición química de los nanoalambres, en términos de porcentajes atómicos se tiene 97.42% de plata y 2.58% de oxígeno.

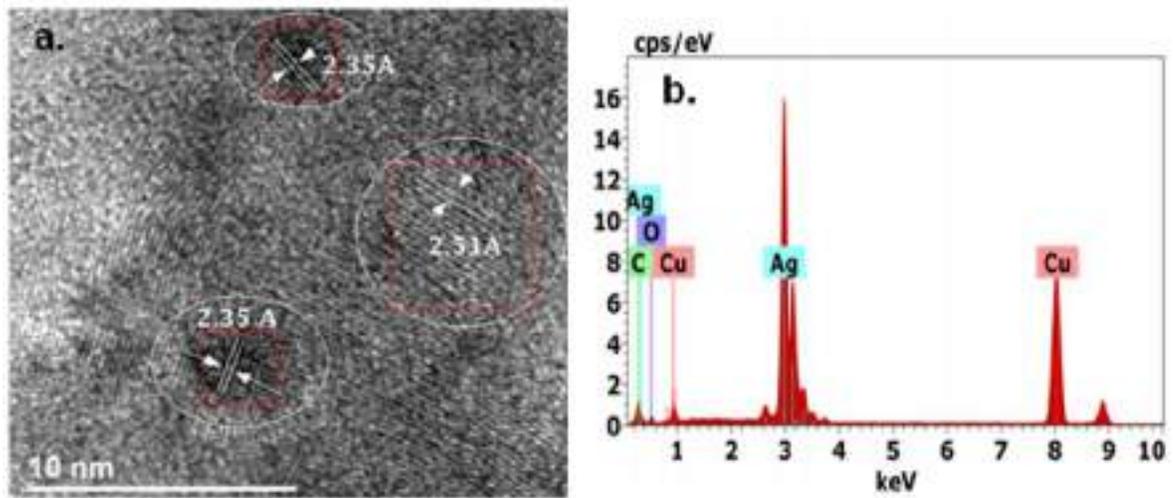


Figura 4.26: a. Identificación de las distancias interplanares correspondientes a las fase cúbica y hexagonal de la plata, b. Espectro de Energía Dispersiva (EDS) indicando la presencia de plata en las nanopartículas sintetizadas

Spectrum: FeNiC 1103

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ag	47	K-series	99.61	99.61	97.42	3.17
O	8	K-series	0.39	0.39	2.58	0.05
C	6	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	29	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00	100.00	

Figura 4.27: Resultados del análisis puntual de la composición química de la muestra, de acuerdo con el EDS obtenido en TEM

4.6. Material híbrido nanométrico: grafeno-AgNPs

La capacidad de funcionalización del grafeno, manifiesta en los métodos químicos y electroquímicos de síntesis, ha generado nuevos materiales nanocompuestos e híbridos. Las extraordinarias propiedades presentes en los materiales precursores resultan modificadas como consecuencia de la interacción y de la nanoestructuración, fenómeno que ha logrado el interés de la comunidad científica, tanto en su estudio teórico como en sus aplicaciones actuales y potenciales [117]. Casa y colaboradores reportaron hidrogel de RGO decorado con

nanopartículas de plata, material con capacidad para ser utilizado como catalizador para la reducción de contaminantes orgánicos en ambientes acuosos [118].

En este trabajo se tomó como precursor de estructuras gráficas, grafeno de pocas capas sintetizado previamente por exfoliación ultrasónica en presencia de extracto vegetal de *Ofi*, conservado en solución acuosa. Con la finalidad de observar la formación de material híbrido fue agregando nitrato de plata 0.01 M y extracto de *Bursera Microphylla*, árbol silvestre de abundante distribución en las zonas montañosas de la región, conocido como torote papelillo.

La observación en el microscopio óptico de la muestra acuosa dispersada en etanol permitió observar hojuelas altamente transparentes con puntos oscuros sobre y en los bordes como puede observarse en la figura 4.28. Mediante espectroscopia de UV-Vis fueron observadas bandas de absorción en torno a las posiciones de 200, 270, 320 y 400 nm. En las caracterizaciones FTIR se destacan cuatro bandas de absorción en la vecindad de 720, 1645, 2146 y 3400 cm^{-1} , asociadas a la presencia de grupos funcionales y enlaces C=C. Las micrografías TEM mostraron la presencia de estructuras laminares de alta transparencia decoradas con estructuras principalmente de forma esférica adheridas a los bordes en su mayoría, aunque también se observan otras sobrepuestas a las estructuras laminares.

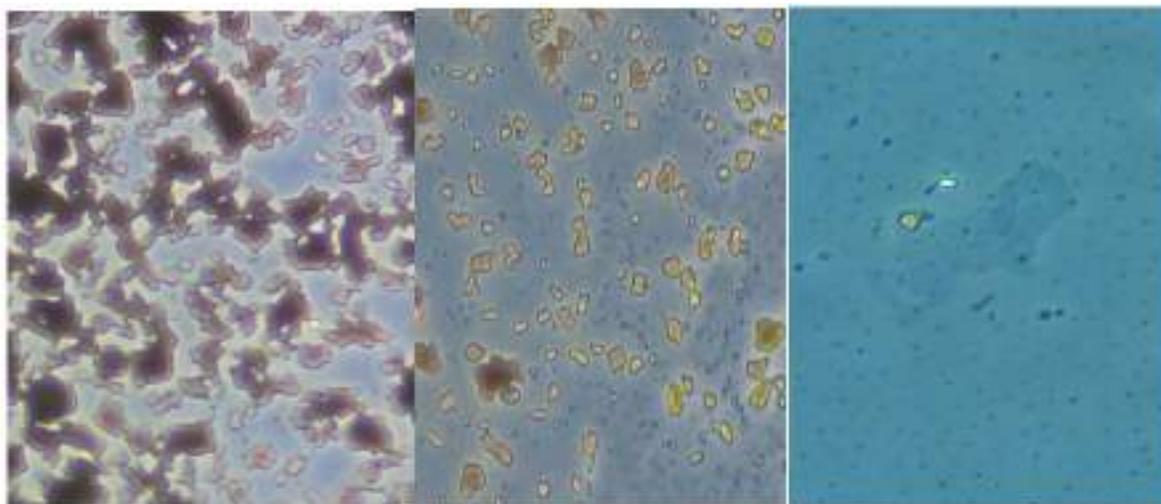


Figura 4.28: Imágenes de microscopio óptico, a. dispersión en agua, b. dispersión en etanol, c. hojuelas altamente transparentes

El análisis de las imágenes TEM con ayuda de FFT muestra los patrones característicos de materiales gráficas, la determinación de los parámetros dimensionales de las estructuras cristalinas obtenidas en las imágenes del espacio recíproco de las FFT permitió determinar la

presencia de planos característicos tanto del grafito $2H$ (PDF# 14-4187) plano (111) como de la plata (PDF# 65-2871) plano (004).

Las nanopartículas observadas son tipo Janus, donde la parte oscura suponemos puede ser asociada a la presencia de la plata y la parte complementaria a puntos cuánticos de carbono, debido a la menor densidad electrónica del átomo de carbono.

Espectroscopia de UV-Vis permitió observar bandas de absorción ubicada en la vecindad de 260 nm y 320 nm que están asociadas a la presencia de estructuras de carbono en materiales grafiticos [101, 119]. La banda en 320 nm ha sido reportada como indicadora de presencia de GO [120], mientras que picos en el rango de 260 a 270 nm se han identificado como indicadores de la presencia de RGO [121–123] y grafeno cuya banda de absorción ha sido reportada en 268 nm [124], en 269 nm [90] y 270 nm [125, 126].

El espectro UV-Vis del BME se presenta con línea negra en la figura 4.29, los picos observados en 268 nm y 320 nm se atribuyen a transiciones $\sigma - \sigma^*$ de enlaces C=C de alta energía y C–O que dan lugar a bandas más débiles en compuestos orgánicos [127]. Es notoria la ausencia de absorción en el rango del visible.

Vía reducción química empleando BME, FLG previamente sintetizado y nitrato de plata 0.01M fue obtenido el material híbrido cuyo espectro UV-Vis observamos en color rojo en la figura 4.29. Se aprecia la modificación del perfil de absorción en el rango de 250 a 290 nm, donde se esperaba la aparición de la banda atribuida al grafeno. La deconvolución de los espectros permitió identificar la permanencia de las subbandas del BME en 257 nm y en la vecindad de 275 nm (figura 4.30a), en el espectro del extracto solo, además del surgimiento de nuevas bandas en 262, 265 y 268 nm (figura 4.30b), se asume que esta última confirma la presencia de grafeno en el material híbrido sintetizado, de acuerdo con Kuila y colaboradores [124] quienes la asignaron a grafeno de dos capas; en tanto que las bandas ubicadas en 262 y 265 nm, son atribuibles a la presencia de RGO, de acuerdo con Wong y colaboradores, indicando presencia escasa de grupos funcionales, es decir, en el material sintetizado parecen coexistir ambas especies grafiticas [128, 129]. El máximo de absorción observado en la vecindad de 420 nm presenta buen acuerdo con reportes relativos al SPR de las nanopartículas de plata [130–132].

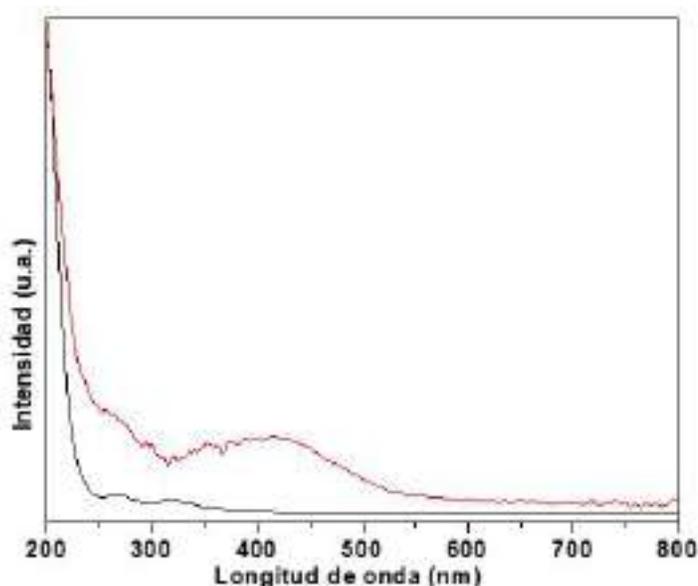


Figura 4.29: Espectros UV-Vis en color negro, extracto de *Bursera Microphylla*, en color rojo, material híbrido: grafeno-AgNP

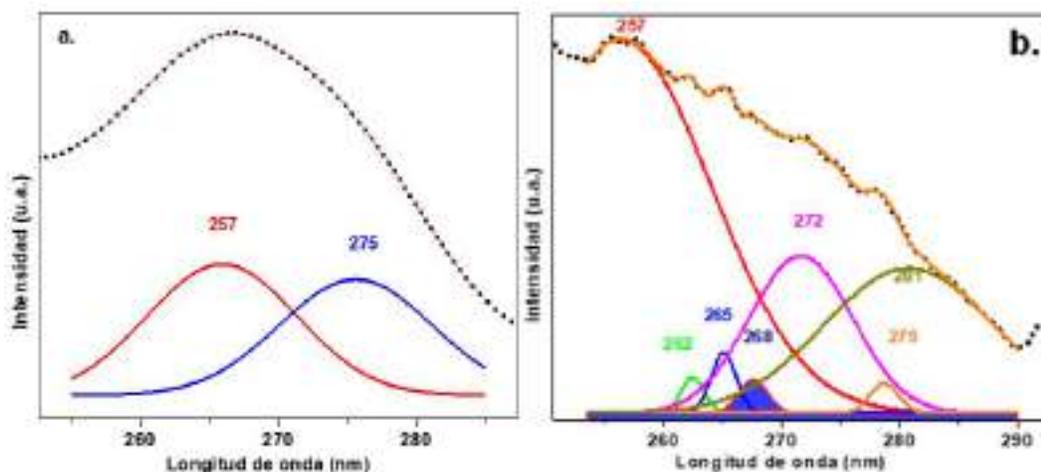


Figura 4.30: Deconvolución del espectro de absorción UV-Vis en el rango de 250 a 290 nm, a. extracto de *Bursera Microphylla*, b. material híbrido: grafeno-AgNPs

Por su parte, FTIR mostró cuatro bandas (figura 4.31) presentes en BME, en 718, 1645, 2146 y 3404 cm^{-1} , la primera se asocia con enlaces C-O de abundante presencia [104], la segunda, con buena definición considerando lo reducido del ancho medio de la banda, se asocia con enlaces C=C [121, 133, 134]; la tercera banda parece asociada con el nitrógeno en grupos amino C-N [135], la última de las cuatro bandas, en múltiples referencias se asocia con

la presencia de vibraciones de estiramiento [20, 136] de enlaces O-H contenidos en los grupos hidroxilos y carboxilos [137], además esta banda está asociada a la presencia de moléculas de agua. El ancho de esta banda podría asociarse con la diversidad geométrica generada por la adsorción de grupos funcionales en las estructuras de grafeno.

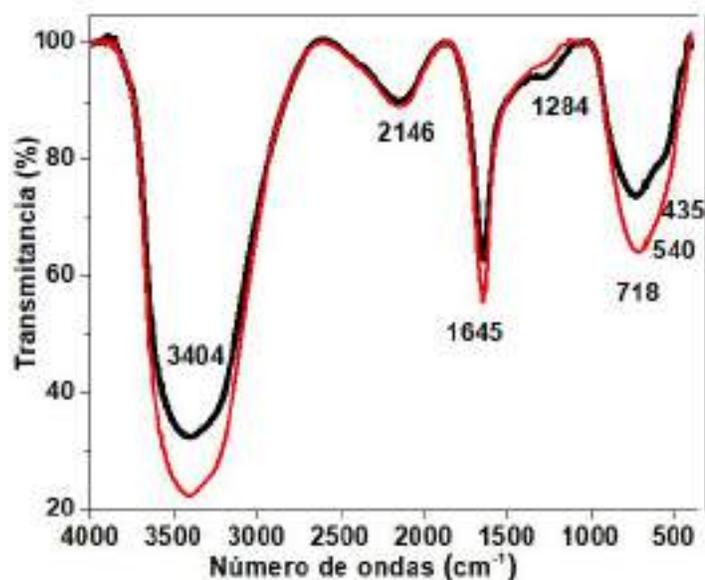


Figura 4.31: Espectro de Absorción de FTIR, del material compuesto grafeno-AgNP (negro) y extracto de *Bursera Microphylla* (rojo)

El material híbrido, obtenido con la incorporación del grafeno de pocas capas y el nitrato de plata al BME diluido en agua desionizada, modificó la intensidad de las bandas de absorción, indicando una menor presencia de los grupos funcionales, especialmente en relación con C–O y O–H, lo cual puede interpretarse como indicador de un proceso de reducción ocurrido [138, 139]. Se mantiene la presencia de los grupos amino y la clara definición de los enlaces C=C [140], característicos de las hibridaciones sp^2 formadoras de las estructuras laminares del grafeno [141].

Las transformaciones de mayor notoriedad ocurrieron en el intervalo de 500 a 1500 cm^{-1} . Se observa la aparición de hombros en posiciones 435 y 540 cm^{-1} , así como el corrimiento hacia menores energías de 718 a 733 cm^{-1} [142], la disminución en la intensidad de la banda puede asociarse a la disminución en la densidad de grupos carbonilos [143], acreditando que ha ocurrido un proceso de reducción. La presencia de tres señales en el rango asociado a la presencia de grupos carbonilos pudiera atribuirse a sus diferentes geometrías de adsorción, sobre la lámina, grupos epoxi, o sobre los lados de la misma (grupos carbonilo), pudiéndose

distinguir entre lados con geometría zigzag o armchair. La banda centrada en 1284 cm^{-1} que se atribuye a la presencia de grupos epoxi C–O–C [120].

Micrografías TEM comprobaron la presencia de estructuras laminares en extensiones micrométricas (figura 4.32), funcionalizadas con nanoestructuras de plata. La cristalinidad del material fue observada a través de FFT, el patrón hexagonal característico del grafito se aprecia en las imágenes insertadas en las figuras 4.32a y 4.32b. La policristalinidad de la muestra se observa claramente en el inserto de la figura 4.32c, donde observamos los círculos concéntricos que corresponden a los planos presentes en la muestra. En la figura 4.32d, se muestra el buen ajuste del tenue patrón hexagonal que nos muestra la FFT, suponemos que corresponde a estructuras de grafeno de pocas capas con bajo índice de defectos.

Las distancias interlaminares determinadas, que se muestran en las figuras 4.32e – 4.32j corresponden a los parámetros característicos de estructuras de carbono y de nanoestructuras metálicas de plata. Mediciones mostradas en 4.32e y 4.32f concuerdan con buena aproximación con las correspondientes a los planos (002) y (100) de estructuras gráficas de acuerdo con PDF# 14-4187; las figuras 4.32g-4.32j muestran la determinación de distancias características a estructuras de plata metálica, de acuerdo al PDF# 65-2871 plata en fase cúbica con planos (111), (004) y (003).

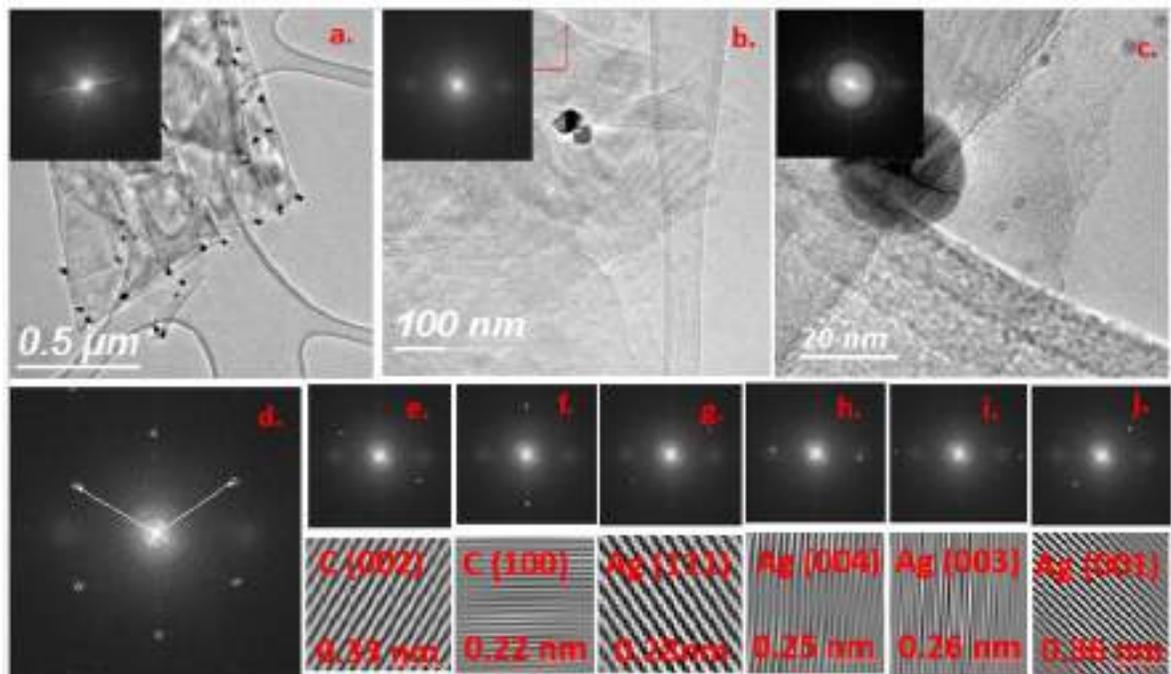


Figura 4.32: Imágenes TEM, FFT e identificación de planos de C y Ag

Las AgNPs muestran una dispersión de tamaño con una media de 35 nm de diámetro (figura 4.33). Mediante EDS se determinó que la composición química es en un 90.2% de C, un 7.37% de Ag y un 0.91% de O, con bajo contenido de impurezas, atribuibles al extracto vegetal. Fueron identificadas como tipo Janus (figura 4.34), asumimos que se trata de nanoestructuras constituidas por Ag en la parte oscura, y por C en la parte clara, interpretando la imagen TEM como un mapeo de elementos como reportaron Du y colaboradores [132, 144]. Se observan predominantemente adsorbidas a los lados de las estructuras laminares.

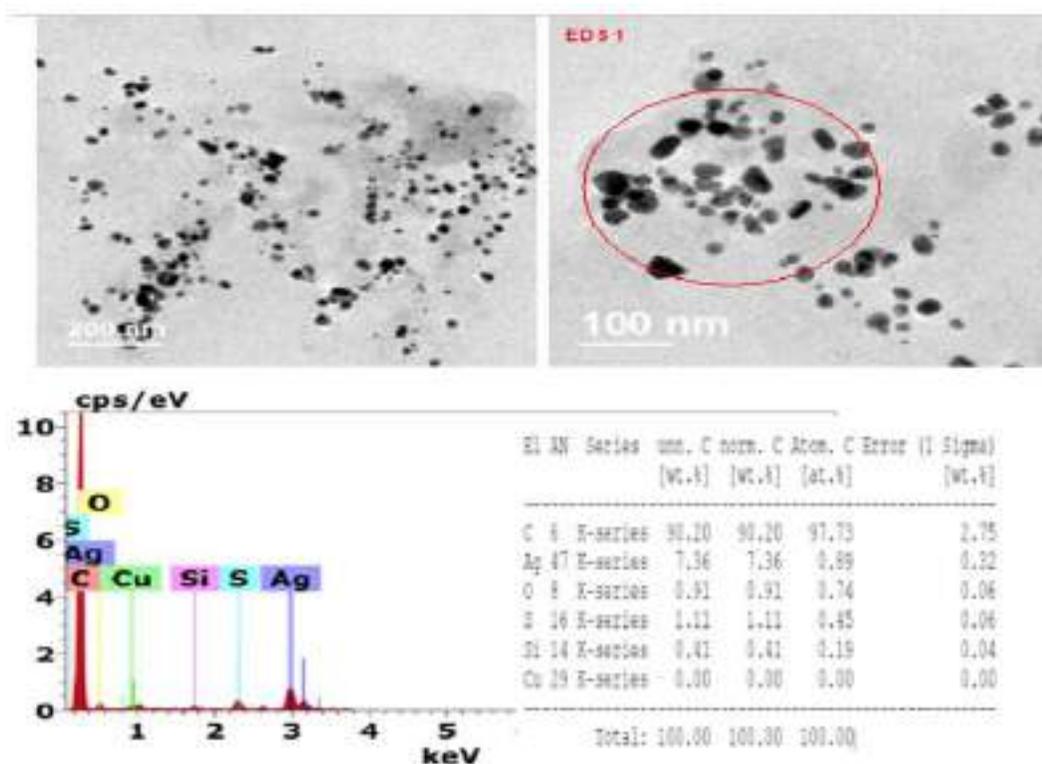


Figura 4.33: AgNPs adsorbidas en estructuras laminares (arriba), espectro EDS y tabla de composición elemental (abajo)

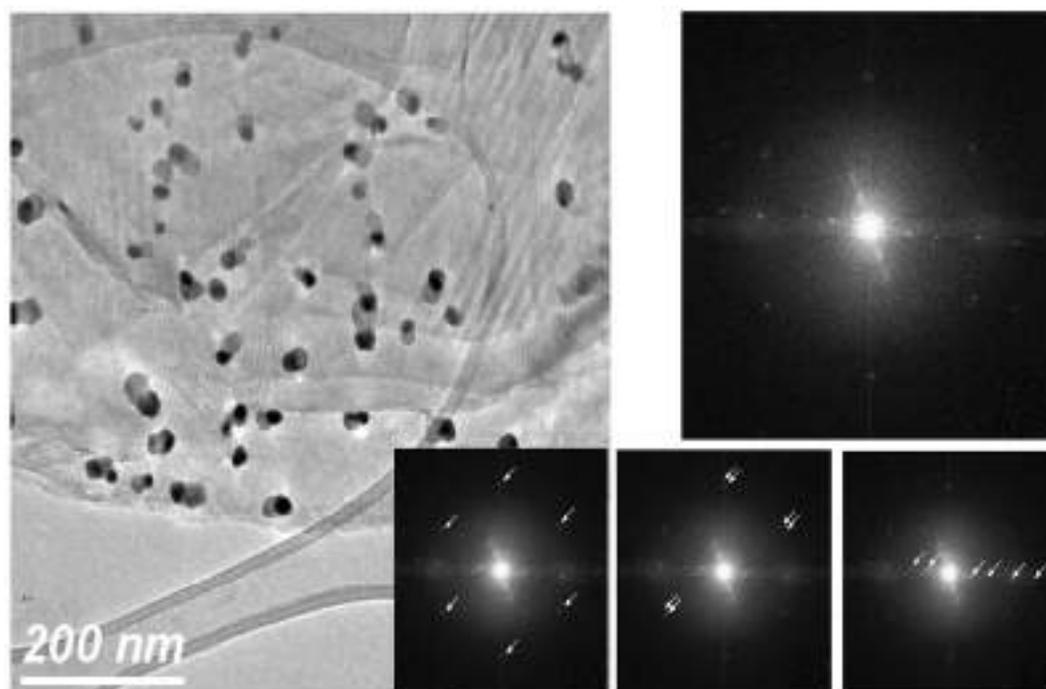


Figura 4.34: Nanopartículas tipo Janus Ag-GQDs sobre estructuras laminares y FFT evidenciando la cristalinidad de los materiales

Espectros Raman, aportan información que parece confirmar la presencia de grafeno de dos capas funcionalizado con partículas de plata, como pudo observarse en las micrográficas TEM. En la deconvolución de la amplia banda localizada en el rango de 2500 a 3500 cm^{-1} , se observa una contribución centrada en 2751 cm^{-1} , que atribuimos a la banda $2D$. La intensidad de ésta banda, en una relación de intensidad relativa similar a la que se observa para la banda G , de acuerdo con [95] es un indicador de grafeno de dos capas.

Por otra parte, el espectro presentado en la figura 4.35, tomado en la misma muestra, proporciona las bandas D , G y $2D$ en las posiciones de 1340 , 1575 , y 2700 cm^{-1} en buen acuerdo con las ubicaciones esperadas. La deconvolución de la banda $2D$ del espectro dado en la figura 4.36a, presenta cuatro contribuciones en buena coincidencia con [145, 146], para la identificación de grafeno de dos capas (figura 4.36b).

Las caracterizaciones presentadas parecen confirmar que el material sintetizado es un híbrido de grafeno con nanopartículas de plata, como se deseaba obtener.

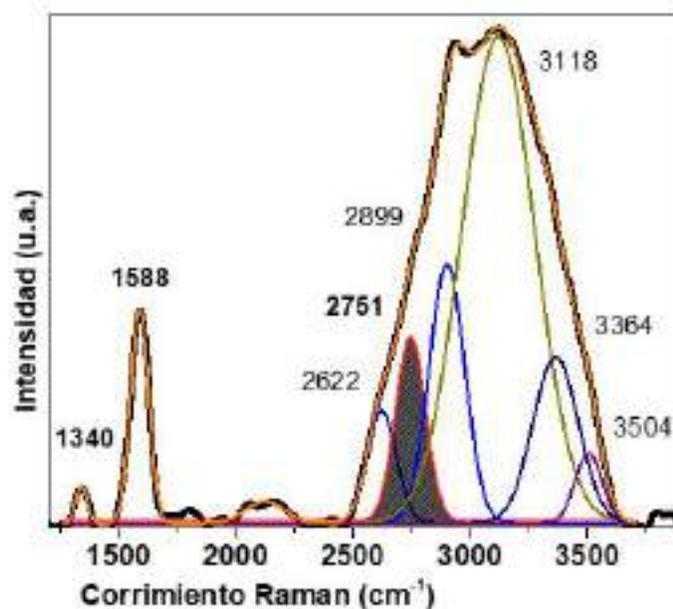


Figura 4.35: Espectro Raman de grafeno-AgNPs. La intensidad relativa de las bandas G y 2D parece confirmar la presencia de grafeno de dos capas

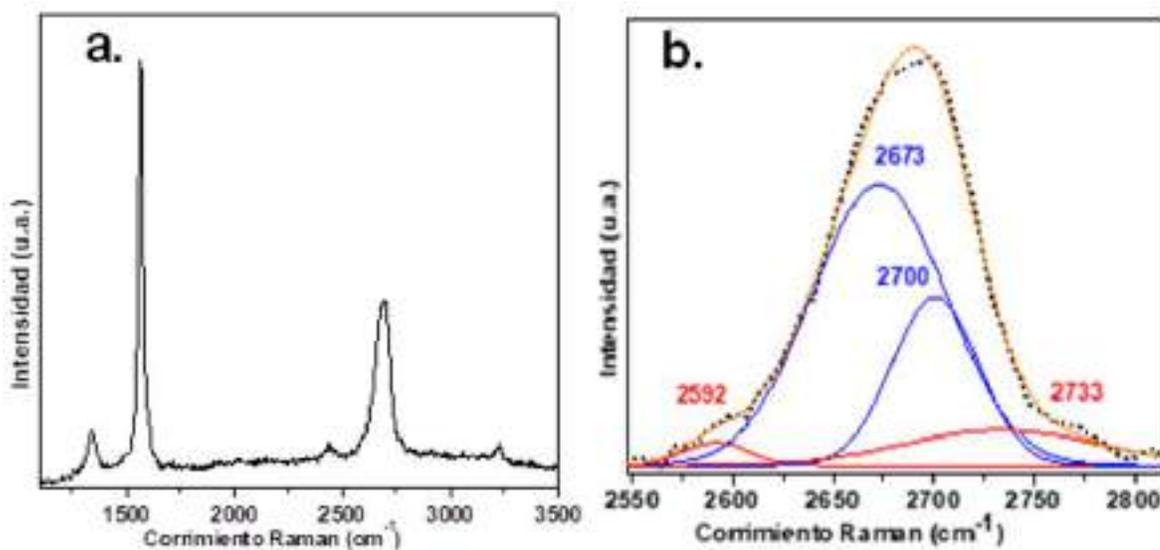


Figura 4.36: a. Espectro Raman de grafeno-AgNPs, b. deconvolución de la banda 2D en cuatro contribuciones que parecen confirmar la presencia de grafeno de dos capas

Capítulo 5

Conclusiones

Se sintetizaron materiales laminares nanométricos partiendo de grafito comercial y mediante una nueva metodología de síntesis verde, prescindiendo del uso de sustancias químicas tóxicas habitualmente utilizadas por los métodos de síntesis reportados en la literatura. Nos referimos a $KClO_3$ (clorito de potasio), HNO_3 (ácido nítrico), H_2SO_4 (ácido sulfúrico), H_3PO_4 (ácido fosfórico), HCl (ácido clorhídrico), cuyo uso genera NO_2/N_2O_4 (dióxido de nitrógeno/tetróxido de dinitrógeno) vapores tóxicos y ClO_2 , gas altamente explosivo. Adicionalmente, no requerimos el uso de $KMnO_4$ (permanganato de potasio) y/o $KClO_4$ (perclorato de potasio) recurrentemente reportados en la literatura como fuertes oxidantes. Estos son sustituidos por extracto de la planta *Ofi* que funcionó como oxidante-reductor y permitió lograr tres especies gráficas: óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido y grafeno de pocas capas. El proceso de síntesis descrito fue realizado a temperatura ambiente en tiempos breves excluyendo la aplicación de tratamientos térmicos. Tanto el no requerir del uso de reactivos químicos, como el eludir el tratamiento térmico en el proceso y la reducción de tiempos en el método de síntesis garantizan un método altamente competitivo. Los procesos aplicados son de instrumentación sencilla y la suplencia de los reactivos químicos, impacta positivamente en una metodología ambientalmente amigable.

Los extractos presentan propiedades ópticas distintivas, con buen nivel de estabilidad a través del tiempo, que parecen relacionados con la presencia de fenoles, tanto en UV como en IR. Su absorción es principalmente en el rango del UV y las bandas en IR presentan buen acuerdo con los reportes relativos a la presencia de grupos funcionales oxigenados con enlaces C–O, C=O, O–H y a moléculas C–C. La incorporación del grafeno obtenido previamente por exfoliación de grafito y la solución precursora de átomos de plata a los extractos vegetales, modificó los perfiles de absorción en el espectro de UV-Vis. La aparición de bandas en la vecindad de 215, 265 y 270 nm sugieren la presencia de GO, RGO y grafeno, respectivamente. Las bandas de absorción localizadas en torno a los 400 nm se atribuyen a la presencia de plasmones superficiales localizados de resonancia de nanopartículas de plata.

Situación que parece indicar la presencia de cierto tipo de interacción, que eventualmente conduce a la formación de nanocompuestos o de materiales híbridos, grafeno-nanopartículas de plata.

La interacción de *Ofi* con grafito en mezcla húmeda, sometido a HEBM, modificó significativamente la estructura del material precursor, como pudo observarse en la caracterización por espectroscopia Raman. El espectro del grafito comercial previo al tratamiento por HEBM, mostró las bandas *D*, *G* y *2D* características. Como efecto del tratamiento aplicado se observaron ligeros corrimientos, modificaciones en la intensidad de las bandas e incrementos en su FWHM, que en conjunto y con base en la relación de intensidades entre las bandas *D* y *G*, del espectro de primer orden, posibilitan la distinción entre el grafito y los óxidos gráfiticos.

La caracterización del material obtenido en la primera etapa del tratamiento permitió identificarlo con óxido de grafeno. Las modificaciones observadas en la segunda etapa del tratamiento sugirieron la obtención de óxido de grafeno reducido. El análisis del material mediante XPS, vía el estudio de las bandas C1s y O1s, mostró buen nivel de acuerdo con reportes alusivos a la presencia de los grupos funcionales oxigenados, que caracterizan al óxido de grafeno y al óxido de grafeno reducido.

Adicionalmente, la caracterización morfológica y estructural realizada en TEM, evidenció la presencia de estructuras de apariencia laminar. En micrografías de mayor resolución, se determinaron distancias que interpretamos como bordes de láminas de pocas capas, -hasta en dimensiones menores a 1 nm. El tratamiento de imágenes por FFT permitió determinar parámetros estructurales en buen acuerdo con los establecidos en el PDF del grafito bidimensional.

Mezcla de grafito y *Ofi* dispersada en agua desionizada y sometida a tratamiento con ultrasonido, como método alternativo, proporcionó material que, tras ser caracterizado, catalogamos como grafeno de pocas capas.

Mediante síntesis verde y haciendo uso del extracto de *Ofi* fueron sintetizadas nanopartículas de plata, el espectro de absorción óptica UV-Vis sugirió la presencia de distintas especies de nanoestructuras metálicas. Imágenes TEM confirmaron la existencia de nanopartículas de plata con geometrías esféricas y cilíndricas. El diámetro medio estimado de las formas esféricas es de 3 y 8 nm, con una mayor densidad poblacional de las primeras. Por su parte las formas cilíndricas pudieron clasificarse en nanobarras cuando su longitud máxima ronda los 100 nm, y nanoalambres en el caso de extensiones en el orden de micróme-

tros. TEM y el tratamiento de imágenes permitió identificar parámetros estructurales en buen acuerdo con las cartas cristalográficas de la plata, identificando su presencia tanto en fase cúbica $d=2.35 \text{ \AA}$ como hexagonal $d=2.51 \text{ \AA}$.

La integración de grafeno de pocas capas, previamente tratado en sonicación, con nitrato de plata como precursor iones en presencia de BME, condujo a la síntesis de material híbrido grafeno-AgNPs. Mediante absorción óptica se constató la aparición de las bandas asociadas en la literatura a la presencia de grafeno, así como las correspondientes a nanopartículas de plata. El estudio del espectro de este material por espectroscopia Raman, permitió identificar una contribución que parece corresponder a la banda $2D$, y presenta una relación de intensidad relativa comparable a la banda G , hecho que parece indicar la presencia de grafeno de dos capas. El análisis de la banda $2D$, en un segundo espectro del mismo material, mostró bajo deconvolución, cuatro contribuciones como es característico de grafeno de dos capas.

Con base en los resultados obtenidos en el presente trabajo, parece confirmarse el potencial de los extractos vegetales, como agentes oxidantes, reductores y exfoliantes en procesos de síntesis verde, de materiales gráfiticos e híbridos basados en grafeno.

Bibliografía

- [1] Alexander A Balandin. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nature materials*, 10(8):569, 2011. 1
- [2] MJ Zhu, AV Kretinin, Michael Dermot Thompson, DA Bandurin, S Hu, GL Yu, J Birkbeck, Artem Mishchenko, IJ Vera-Marun, K Watanabe, et al. Edge currents shunt the insulating bulk in gapped graphene. *Nature Communications*, 8:14552, 2017. 1
- [3] Gongping Liu, Wanqin Jin, and Nanping Xu. Graphene-based membranes. *Chemical Society Reviews*, 44(15):5016–5030, 2015. 1
- [4] Hongtao Liu, Lei Zhang, Yunlong Guo, Cheng Cheng, Lianjiang Yang, Lang Jiang, Gui Yu, Wenping Hu, Yunqi Liu, and Daoben Zhu. Reduction of graphene oxide to highly conductive graphene by Lawesson’s reagent and its electrical applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(18):3104–3109, 2013. 1
- [5] S Lebegue, Mattias Klintonberg, Olle Eriksson, and MI Katsnelson. Accurate electronic band gap of pure and functionalized graphene from GW calculations. *Physical Review B*, 79(24):245117, 2009. 1
- [6] Leonardo Vicarelli, Stephanie J Heerema, Cees Dekker, and Henny W Zandbergen. Controlling defects in graphene for optimizing the electrical properties of graphene nanodevices. *ACS nano*, 9(4):3428–3435, 2015.
- [7] Yuanbo Zhang, Tsung-Ta Tang, Caglar Girit, Zhao Hao, Michael C Martin, Alex Zettl, Michael F Crommie, Y Ron Shen, and Feng Wang. Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene. *Nature*, 459(7248):820, 2009. 1
- [8] Daizy Philip. *Mangifera indica* leaf-assisted biosynthesis of well-dispersed silver nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 78(1):327–331, 2011. 2

-
- [9] S Shiv Shankar, Akhilesh Rai, Absar Ahmad, and Murali Sastry. Rapid synthesis of Au, Ag, and bimetallic Au core–Ag shell nanoparticles using Neem (*Azadirachta indica*) leaf broth. *Journal of colloid and interface science*, 275(2):496–502, 2004. 2
- [10] S Shiv Shankar, Absar Ahmad, and Murali Sastry. Geranium leaf assisted biosynthesis of silver nanoparticles. *Biotechnology progress*, 19(6):1627–1631, 2003. 2
- [11] Baomei Zhang, Yang Wang, and Guangxi Zhai. Biomedical applications of the graphene-based materials. *Materials Science and Engineering: C*, 61:953–964, 2016. 2
- [12] Panpan Zhang, Haixia Wang, Xiaoyuan Zhang, Wei Xu, Yang Li, Qing Li, Gang Wei, and Zhiqiang Su. Graphene film doped with silver nanoparticles: self-assembly formation, structural characterizations, antibacterial ability, and biocompatibility. *Biomaterials science*, 3(6):852–860, 2015. 2
- [13] Won Il Park, Chul-Ho Lee, Jung Min Lee, Nam-Jung Kim, and Gyu-Chul Yi. Inorganic nanostructures grown on graphene layers. *Nanoscale*, 3(9):3522–3533, 2011. 2
- [14] Dale AC Brownson, Graham C Smith, and Craig E Banks. Graphene oxide electrochemistry: the electrochemistry of graphene oxide modified electrodes reveals coverage dependent beneficial electrocatalysis. *Royal Society open science*, 4(11):171128, 2017. 2
- [15] Philip Richard Wallace. The band theory of graphite. *Physical Review*, 71(9):622, 1947. 4
- [16] Edward P Randviir, Dale AC Brownson, and Craig E Banks. A decade of graphene research: production, applications and outlook. *Materials Today*, 17(9):426–432, 2014. 4
- [17] BC Brodie. Sur le poids atomique du graphite. *Ann. Chim. Phys*, 59(466):e472, 1860. 4
- [18] L Staudenmaier. Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 31(2):1481–1487, 1898. 5
- [19] William S Hummers Jr and Richard E Offeman. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the american chemical society*, 80(6):1339–1339, 1958. 5, 37
-

-
- [20] Ji Chen, Bowen Yao, Chun Li, and Gaoquan Shi. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, 64:225–229, 2013. 5, 63
- [21] Nathan O Weiss, Hailong Zhou, Lei Liao, Yuan Liu, Shan Jiang, Yu Huang, and Xiangfeng Duan. Graphene: An Emerging Electronic Material (adv. mater. 43/2012). *Advanced Materials*, 24(43):5776–5776, 2012. 5
- [22] Ji Chen, Yingru Li, Liang Huang, Chun Li, and Gaoquan Shi. High-yield preparation of graphene oxide from small graphite flakes via an improved Hummers method with a simple purification process. *Carbon*, 81:826–834, 2015. 5
- [23] Huitao Yu, Bangwen Zhang, Chaoke Bulin, Ruihong Li, and Ruiguang Xing. High-efficient synthesis of graphene oxide based on improved hummers method. *Scientific Reports*, 6:36143, 2016.
- [24] Maria del Prado Lavin-Lopez, Amaya Romero, Jesus Garrido, Luz Sanchez-Silva, and Jose Luis Valverde. Influence of different improved Hummers method modifications on the characteristics of graphite oxide in order to make a more easily scalable method. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(50):12836–12847, 2016. 5
- [25] Dandan Hou, Qinfu Liu, Xianshuai Wang, Ying Quan, Zhichuan Qiao, Li Yu, and Shuli Ding. Facile synthesis of graphene via reduction of graphene oxide by artemisinin in ethanol. *Journal of Materiomics*, 2018. 5
- [26] Yingwei Zhang, Jingqi Tian, Haiyan Li, Lei Wang, Xiaoyun Qin, Abdullah M Asiri, Abdulrahman O Al-Youbi, and Xuping Sun. Biomolecule-assisted, environmentally friendly, one-pot synthesis of CuS/reduced graphene oxide nanocomposites with enhanced photocatalytic performance. *Langmuir*, 28(35):12893–12900, 2012. 5
- [27] V Sridhar, Jin-Han Jeon, and Il-Kwon Oh. Synthesis of graphene nano-sheets using eco-friendly chemicals and microwave radiation. *Carbon*, 48(10):2953–2957, 2010. 5
- [28] Shaojun Guo and Shaojun Dong. Graphene nanosheet: synthesis, molecular engineering, thin film, hybrids, and energy and analytical applications. *Chemical Society Reviews*, 40(5):2644–2672, 2011. 5
- [29] D SuryaBhaskaram, Rajesh Cheruku, and G Govindaraj. Sugar Assisted Graphene: A Green Synthesis Approach. *Int. J. Chemtech. Res.*, 6:3291, 2014. 5
-

-
- [30] DN Castillo-López and U Pal. Green synthesis of Au nanoparticles using potato extract: stability and growth mechanism. *Journal of nanoparticle research*, 16(8):2571, 2014. 5
- [31] Monia Bendhifi, Ghada Baraket, Lazhar Zourgui, Sami Souid, and Amel Salhi-Hannachi. Assessment of genetic diversity of Tunisian Barbary fig (*Opuntia ficus indica*) cultivars by RAPD markers and morphological traits. *Scientia Horticulturae*, 158: 1–7, 2013. 5
- [32] S Ergun. Structure of graphite. *Nature physical science*, 241(107):65, 1973. 8
- [33] Theodore L Brown, Bruce E Bursten, HECTOR JAVIER ESCALONA Y GARCIA, H EUGENE LEMAY, et al. *Química: La ciencia central*. Prentice-Hall Hispanoamericana, 1998. 8
- [34] S Das Sarma, Shaffique Adam, EH Hwang, and Enrico Rossi. Electronic transport in two-dimensional graphene. *Reviews of Modern Physics*, 83(2):407, 2011. 9
- [35] Yuanbo Zhang. Y. Zhang, T.-T. Tang, C. Girit, Z. Hao, MC Martin, A. Zettl, MF Crommie, YR Shen, and F. Wang, Nature (London) 459, 820 (2009). *Nature (London)*, 459:820, 2009. 9
- [36] AA Balandin, S Ghosh, DL Nika, and EP Pokatilov. Thermal conduction in suspended graphene layers. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, 18(4-6):474–486, 2010. 9
- [37] Yuki Matsuda, Wei-Qiao Deng, and William A Goddard III. Contact resistance for “end-contacted” metal- graphene and metal- nanotube interfaces from quantum mechanics. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(41):17845–17850, 2010. 9
- [38] Sieun Chae, Seunghun Jang, Won Jin Choi, Youn Sang Kim, Hyunju Chang, Tae Il Lee, and Jeong-O Lee. Lattice transparency of graphene. *Nano letters*, 17(3):1711–1718, 2017. 9
- [39] Raji Heyrovská. The coulombic Nature of the van der Waals Bond Connecting Conducting Graphene Layers in Graphite. *Graphene*, 5(02):35, 2016. 10
- [40] Zhilong Song, Zeru Wei, Baocun Wang, Zhen Luo, Songman Xu, Wenkai Zhang, Haoxiong Yu, Min Li, Zhao Huang, Jianfeng Zang, et al. Sensitive room-temperature H₂S
-

- gas sensors employing SnO₂ quantum wire/reduced graphene oxide nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 28(4):1205–1212, 2016. 17
- [41] G Calderon-Ayala, M Cortez-Valadez, PG Mani-Gonzalez, R Britto Hurtado, JI Contreras-Rascón, RC Carrillo-Torres, Ma E Zayas, SJ Castillo, AR Hernández-Martínez, and M Flores-Acosta. Green synthesis of reduced graphene oxide using ball milling. *Carbon letters*, 21:93–97, 2017. 18, 43
- [42] Ewen Smith and Geoffrey Dent. *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. John Wiley & Sons, 2013. 28
- [43] Andrea C Ferrari, JC Meyer, V Scardaci, C Casiraghi, Michele Lazzeri, Francesco Mauri, S Piscanec, Da Jiang, KS Novoselov, S Roth, et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical review letters*, 97(18):187401, 2006. 30, 31
- [44] Abderrezak Torche, Francesco Mauri, Jean-Christophe Charlier, and Matteo Calandra. First-principles determination of the Raman fingerprint of rhombohedral graphite. *Physical Review Materials*, 1(4):041001, 2017. 30
- [45] DM Basko, S Piscanec, and AC Ferrari. Electron-electron interactions and doping dependence of the two-phonon Raman intensity in graphene. *Physical Review B*, 80(16):165413, 2009. 32
- [46] Mikito Koshino and Tsuneya Ando. Orbital diamagnetism in multilayer graphenes: Systematic study with the effective mass approximation. *Physical Review B*, 76(8):085425, 2007. 32
- [47] M Orlita and Marek Potemski. Dirac electronic states in graphene systems: optical spectroscopy studies. *Semiconductor Science and Technology*, 25(6):063001, 2010. 32
- [48] Cecilia Noguez. Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(10):3806–3819, 2007. 33
- [49] Elena Vetchinkina, Ekaterina Loshchinina, Maria Kupryashina, Andrey Burov, Timofey Pylaev, and Valentina Nikitina. Green synthesis of nanoparticles with extracellular and intracellular extracts of basidiomycetes. *PeerJ*, 6:e5237, 2018. 37

-
- [50] Patcharaporn Tippayawat, Nutthakritta Phromviyo, Parichart Boueroy, and Apiwat Chompoosor. Green synthesis of silver nanoparticles in aloe vera plant extract prepared by a hydrothermal method and their synergistic antibacterial activity. *PeerJ*, 4: e2589, 2016. 37
- [51] Daniel R Dreyer, Sungjin. Park, Christopher W. Bielawski, Rodney S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev*, 39:228–240, 2010. 37
- [52] Yun-Jung Choi, Eunsu Kim, JaeWoong Han, Jin-Hoi Kim, and Sangiliyandi Gurunathan. A novel biomolecule-mediated reduction of graphene oxide: a multifunctional anti-cancer agent. *Molecules*, 21(3):375, 2016. 38
- [53] Isabel Pardo, Xiomara Chanagá, Ana Isabel Vicente, Miguel Alcalde, and Susana Camarero. New colorimetric screening assays for the directed evolution of fungal laccases to improve the conversion of plant biomass. *BMC biotechnology*, 13(1):90, 2013. 38
- [54] Hilal S Wahab and Ahmed A Hussain. Photocatalytic oxidation of phenol red onto nanocrystalline TiO₂ particles. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 6(3):261–274, 2016. 38
- [55] JI Paredes, S Villar-Rodil, Amelia Martinez-Alonso, and JMD Tascon. Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir*, 24(19):10560–10564, 2008. 39
- [56] Andrea C Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid state communications*, 143 (1-2):47–57, 2007. 40, 42, 48
- [57] Ken-ichi Sasaki, Yasuhiro Tokura, and Tetsuomi Sogawa. The origin of Raman D band: bonding and antibonding orbitals in graphene. *Crystals*, 3(1):120–140, 2013. 40
- [58] Sasha Stankovich, Dmitriy A Dikin, Richard D Piner, Kevin A Kohlhaas, Alfred Kleinhammes, Yuanyuan Jia, Yue Wu, SonBinh T Nguyen, and Rodney S Ruoff. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 45(7):1558–1565, 2007. 40
- [59] Dong Seok Shin, Hyun Gu Kim, Ho Seon Ahn, Hu Young Jeong, Youn-Jung Kim, Dorj Odkhuu, N Tsogbadrakh, Byung Hoon Kim, et al. Distribution of oxygen functional
-

- groups of graphene oxide obtained from low-temperature atomic layer deposition of titanium oxide. *RSC Advances*, 7(23):13979–13984, 2017.
- [60] Cherukutty Ramakrishnan Minitha, Velunair Sukumaran Anithaa, Vijayakumar Subramaniam, and Ramasamy Thangavelu Rajendra Kumar. Impact of Oxygen Functional Groups on Reduced Graphene Oxide-Based Sensors for Ammonia and Toluene Detection at Room Temperature. *ACS Omega*, 3(4):4105–4112, 2018.
- [61] Dongbin Xiong, Xifei Li, Hui Shan, Yang Zhao, Lei Dong, Hui Xu, Xianfa Zhang, Dejun Li, and Xueliang Sun. Oxygen-containing functional groups enhancing electrochemical performance of porous reduced graphene oxide cathode in lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 174:762–769, 2015. 40
- [62] LG Cançado, K Takai, T Enoki, M Endo, YA Kim, H Mizusaki, A Jorio, LN Coelho, R Magalhaes-Paniago, and MA Pimenta. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 88(16):163106, 2006. 40
- [63] Youngju Yeon, Mi Yeon Lee, Sang Youl Kim, Jihoon Lee, Bongsoo Kim, Byoungnam Park, and Insik In. Production of quasi-2D graphene nanosheets through the solvent exfoliation of pitch-based carbon fiber. *Nanotechnology*, 26(37):375602, 2015. 40, 44, 49
- [64] Humberto Terrones, Ruitao Lv, Mauricio Terrones, and Mildred S Dresselhaus. The role of defects and doping in 2D graphene sheets and 1D nanoribbons. *Reports on Progress in Physics*, 75(6):062501, 2012. 40
- [65] S Colonna, O Monticelli, J Gomez, C Novara, G Saracco, and A Fina. Effect of morphology and defectiveness of graphene-related materials on the electrical and thermal conductivity of their polymer nanocomposites. *Polymer*, 102:292–300, 2016. 40
- [66] Qaiser Ali Khan, Ahmed Shaur, Tayyab Ali Khan, Yasir F Joya, and MS Awan. Characterization of reduced graphene oxide produced through a modified Hoffman method. *Cogent Chemistry*, 3(1):1298980, 2017. 40
- [67] Zhuangjun Fan, Kai Wang, Tong Wei, Jun Yan, Liping Song, and Bo Shao. An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder. *Carbon*, 48(5):1686–1689, 2010. 40, 43, 44

-
- [68] Elizabeth Castillo-Martínez, Javier Carretero-González, Justin Sovich, and Márcio D Lima. High temperature structural transformations of few layer graphene nanoribbons obtained by unzipping carbon nanotubes. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(1): 221–228, 2014. 41
- [69] Songfeng Pei, Jinping Zhao, Jinhong Du, Wencai Ren, and Hui-Ming Cheng. Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids. *Carbon*, 48(15):4466–4474, 2010. 41
- [70] Yanping Liu, Zongwen Liu, Wen Siang Lew, and Qi Jie Wang. Temperature dependence of the electrical transport properties in few-layer graphene interconnects. *Nanoscale research letters*, 8(1):335, 2013. 42
- [71] Awnish Gupta, Gugang Chen, P Joshi, S Tadigadapa, and PC Eklund. Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films. *Nano letters*, 6(12):2667–2673, 2006. 42, 48
- [72] Zihao Zhai, Honglie Shen, Jieyi Chen, Xuemei Li, and Ye Jiang. Evolution of structural and electrical properties of carbon films from amorphous carbon to nanocrystalline graphene on quartz glass by hfcvd. *ACS applied materials & interfaces*, 10(20): 17427–17436, 2018. 42
- [73] In-Yup Jeon, Hyun-Jung Choi, Sun-Min Jung, Jeong-Min Seo, Min-Jung Kim, Liming Dai, and Jong-Beom Baek. Large-scale production of edge-selectively functionalized graphene nanoplatelets via ball milling and their use as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 135(4):1386–1393, 2012. 42
- [74] Weifeng Zhao, Furong Wu, Hang Wu, and Guohua Chen. Preparation of colloidal dispersions of graphene sheets in organic solvents by using ball milling. *Journal of Nanomaterials*, 2010:6, 2010. 42
- [75] Sheng Chen, Rui Ding, Xiuling Ma, Liqun Xue, Xiuzhu Lin, Xiaoping Fan, and Zhimin Luo. Preparation of highly dispersed reduced graphene oxide modified with carboxymethyl chitosan for highly sensitive detection of trace cu (ii) in water. *Polymers*, 8(4):78, 2016. 43, 45
- [76] Xinna Zhao, Kai Ma, Tifeng Jiao, Ruirui Xing, Xilong Ma, Jie Hu, Hao Huang, Lexin Zhang, and Xuehai Yan. Fabrication of hierarchical layer-by-layer assembled
-

- diamond-based core-shell nanocomposites as highly efficient dye absorbents for wastewater treatment. *Scientific reports*, 7:44076, 2017. 43
- [77] Sungjin Park and Rodney S Ruoff. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature nanotechnology*, 4(4):217, 2009. 43
- [78] Mykola Seredych, Juan-Carlos Idrobo, and Teresa J Bandosz. Effect of confined space reduction of graphite oxide followed by sulfur doping on oxygen reduction reaction in neutral electrolyte. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(24):7059–7067, 2013. 43
- [79] Surajit Some, Youngmin Kim, Yeoheung Yoon, HeeJoun Yoo, Saemi Lee, Younghun Park, and Hyoyoung Lee. High-quality reduced graphene oxide by a dual-function chemical reduction and healing process. *Scientific reports*, 3:1929, 2013. 44
- [80] Changjing Fu, Guogang Zhao, Haijun Zhang, and Shuang Li. Evaluation and characterization of reduced graphene oxide nanosheets as anode materials for lithium-ion batteries. *Int. J. Electrochem. Sci*, 8(5):6269–6280, 2013. 45
- [81] Ahmed Ali Moosa and Jaafar Noori Jaafar. Green Reduction of Graphene Oxide Using Tea Leaves Extract with Applications to Lead Ions Removal from Water. *Nanoscience and Nanotechnology*, 7(2):38–47, 2017. 45
- [82] P Noorunnisa Khanam, MA AlMaadeed, M Ouederni, Eileen Harkin-Jones, Beatriz Mayoral, Andrew Hamilton, and Dan Sun. Melt processing and properties of linear low density polyethylene-graphene nanoplatelet composites. *Vacuum*, 130:63–71, 2016. 45
- [83] Jaehong Lee, Sera Shin, Subin Kang, Sanggeun Lee, Jungmok Seo, and Taeyoon Lee. Highly stable surface-enhanced Raman spectroscopy substrates using few-layer graphene on silver nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, 16(1):409, 2015. 45
- [84] H Bukowska, F Meinerzhagen, S Akcöltekin, O Ochedowski, M Neubert, V Buck, and M Schleberger. Raman spectra of graphene exfoliated on insulating crystalline substrates. *New Journal of Physics*, 13(6):063018, 2011. 45
- [85] Andrew C Crowther, Amanda Ghassaei, Naeyoung Jung, and Louis E Brus. Strong charge-transfer doping of 1 to 10 layer graphene by NO₂. *ACS nano*, 6(2):1865–1875, 2012. 46
- [86] Andrea C Ferrari and Denis M Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature nanotechnology*, 8(4):235, 2013. 47

-
- [87] Andrea C Ferrari and Jf Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61(20):14095, 2000. 47
- [88] Pushpendra Singh, Jitendra Bahadur, and Kaushik Pal. One-step one chemical synthesis process of graphene from rice husk for energy storage applications. *Graphene*, 6(03):61, 2017. 47
- [89] I-Wen Peter Chen, Chun-Yuan Huang, Sheng-Hong Saint Jhou, and Yu-Wei Zhang. Exfoliation and performance properties of non-oxidized graphene in water. *Scientific reports*, 4:3928, 2014. 47
- [90] Samad Ahadian, Mehdi Estili, Velappa Jayaraman Surya, Javier Ramón-Azcón, Xiaobin Liang, Hitoshi Shiku, Murugan Ramalingam, Tomokazu Matsue, Yoshio Sakka, Hojae Bae, et al. Facile and green production of aqueous graphene dispersions for biomedical applications. *Nanoscale*, 7(15):6436–6443, 2015. 47, 61
- [91] G Sh Shmavonyan, GG Sevoyan, and VM Aroutiounian. Enlarging the Surface Area of Monolayer Graphene Synthesized by Mechanical Exfoliation. *Armenian Journal of Physics*, 6(1):1–6, 2013. 48
- [92] Syed Nasimul Alam, Nidhi Sharma, and Lailesh Kumar. Synthesis of graphene oxide (go) by modified Hummers method and its thermal reduction to obtain reduced graphene oxide (rgo). *Graphene*, 6(01):1, 2017. 48
- [93] Cheng-Wen Huang, Bing-Jie Lin, Sung-Yen Juang, Fu-Yu Shih, Wei-Hua Wang, Chih-Yi Liu, and Hsiang-Chen Chui. Probing 2D sub-bands of bi-layer graphene. *RSC Advances*, 4(92):51067–51071, 2014. 48
- [94] LM Malard, MAA Pimenta, G Dresselhaus, and MS Dresselhaus. Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5-6):51–87, 2009. 48
- [95] S Gayathri, P Jayabal, M Kottaisamy, and V Ramakrishnan. Synthesis of few layer graphene by direct exfoliation of graphite and a raman spectroscopic study. *Aip Advances*, 4(2):027116, 2014. 48, 66
- [96] Zaw Lin, Paneer Selvam Karthik, Masaki Hada, Takeshi Nishikawa, and Yasuhiko Hayashi. Simple technique of exfoliation and dispersion of multilayer graphene from natural graphite by ozone-assisted sonication. *Nanomaterials*, 7(6):125, 2017. 48
-

-
- [97] Maocong Hu, Zhenhua Yao, and Xianqin Wang. Characterization techniques for graphene-based materials in catalysis. 2017. 48
- [98] Milan Begliarbekov, Onejae Sul, Sokratis Kalliakos, Eui-Hyeok Yang, and Stefan Strauf. Determination of edge purity in bilayer graphene using μ -Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 97(3):031908, 2010. 49
- [99] Chao Zhong, Jia-Zhao Wang, David Wexler, and Hua-Kun Liu. Microwave autoclave synthesized multi-layer graphene/single-walled carbon nanotube composites for free-standing lithium-ion battery anodes. *Carbon*, 66:637–645, 2014. 49
- [100] Péter Kun, Ferenc Wéber, and Csaba Balázs. Preparation and examination of multilayer graphene nanosheets by exfoliation of graphite in high efficient attritor mill. *Central European Journal of Chemistry*, 9(1):47–51, 2011. 49
- [101] Monir Noroozi, Azmi Zakaria, Shahidan Radiman, and Zaidan Abdul Wahab. Environmental synthesis of few layers graphene sheets using ultrasonic exfoliation with enhanced electrical and thermal properties. *PloS one*, 11(4):e0152699, 2016. 50, 61
- [102] Arjunan Ariharan, Balasubramanian Viswanathan, and Vaiyapuri Nandhakumar. Nitrogen doped graphene as potential material for hydrogen storage. *Graphene*, 6(02):41, 2017. 50
- [103] Ming Zhou, Tian Tian, Xuanfu Li, Xudong Sun, Juan Zhang, Ping Cui, Jie Tang, and Lu-Chang Qin. Production of graphene by liquid-phase exfoliation of intercalated graphite. *Int. J. Electrochem. Sci*, 9:810–820, 2014. 50
- [104] Leila Shahriary and Anjali A Athawale. Graphene oxide synthesized by using modified Hummers approach. *Int J Renew Energy Environ Eng*, 2(01):58–63, 2014. 50, 62
- [105] M Venkat Narayana and S Narayana Jammalamadaka. Tuning Optical Properties of Graphene Oxide under Compressive Strain Using Wet Ball Milling Method. *Graphene*, 5(02):73, 2016. 50
- [106] Marco Pelin, Laura Fusco, Verónica León, Cristina Martín, Alejandro Criado, Silvio Sosa, Ester Vázquez, Aurelia Tubaro, and Maurizio Prato. Differential cytotoxic effects of graphene and graphene oxide on skin keratinocytes. *Scientific reports*, 7:40572, 2017. 50
-

-
- [107] Kaichen Xu, Zuyong Wang, Chuan Fu Tan, Ning Kang, Lianwei Chen, Lei Ren, Eng San Thian, Ghim Wei Ho, Rong Ji, and Minghui Hong. Uniaxially stretched flexible surface plasmon resonance film for versatile surface enhanced Raman scattering diagnostics. *ACS applied materials & interfaces*, 9(31):26341–26349, 2017. 50
- [108] Libin Tang, Xueming Li, Rongbin Ji, Kar Seng Teng, Guoan Tai, Jing Ye, Changsong Wei, and Shu Ping Lau. Bottom-up synthesis of large-scale graphene oxide nanosheets. *Journal of Materials Chemistry*, 22(12):5676–5683, 2012. 50
- [109] Dongxing Yang, Aruna Velamakanni, Gülay Bozoklu, Sungjin Park, Meryl Stoller, Richard D Piner, Sasha Stankovich, Inhwa Jung, Daniel A Field, Carl A Ventrice Jr, et al. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by x-ray photoelectron and micro-raman spectroscopy. *Carbon*, 47(1):145–152, 2009. 50
- [110] Flavio Pendolino, Giovanni Capurso, Amedeo Maddalena, and Sergio Lo Russo. The structural change of graphene oxide in a methanol dispersion. *RSC Advances*, 4(62): 32914–32917, 2014. 50
- [111] Gianfranco Carotenuto, Sergio De Nicola, Giovanni Ausanio, Davide Massarotti, Luigi Nicolais, and Giovanni Piero Pepe. Synthesis and characterization of electrically conductive polyethylene-supported graphene films. *Nanoscale research letters*, 9(1): 475, 2014. 54
- [112] Esam J Al-Kalifawi. Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Leaf Extract of Al-Rawag tree (*Moringa oleifera lamarck*) Cultivated in Iraq and Efficacy the Antimicrobial activity. *Mesopotamia Environ. J.*, 6:39–48, 2016. 55
- [113] Jamil K Salem, Issa M El-Nahhal, Bassam A Najri, Talaat M Hammad, and Fawzi Kodeh. Effect of anionic surfactants on the surface plasmon resonance band of silver nanoparticles: determination of critical micelle concentration. *Journal of Molecular Liquids*, 223:771–774, 2016. 55
- [114] Daniel B Raudabaugh, Marian B Tzolov, Joseph P Calabrese, and Barrie E Overton. Synthesis of silver nanoparticles by a Bryophilous Rhizoctonia species. *Nanomaterials and Nanotechnology*, 3:2, 2013. 55
- [115] Akl M Awwad, Nidá M Salem, and Amany O Abdeen. Green synthesis of silver nanoparticles using carob leaf extract and its antibacterial activity. *International journal of industrial chemistry*, 4(1):29, 2013. 55
-

-
- [116] LE Silva-de Hoyos, V Sánchez-Mendieta, A Rico-Moctezuma, AR Vilchis-Nestor, MA Camacho-López, and M Avalos-Borja. Silver nanoparticles biosynthesized using *Opuntia ficus* aqueous extract. *Superficies y vacío*, 25(1):31–35, 2012. 55
- [117] Pei Yu, Sean E Lowe, George P Simon, and Yu Lin Zhong. Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 20(5-6):329–338, 2015. 59
- [118] Marcello Casa, Maria Sarno, Claudia Cirillo, and Paolo Ciambelli. Reduced Graphene Oxide-Based Silver Nanoparticle-Containing Natural Hydrogel as Highly Efficient Catalysts for Nitrile Wastewater Treatment. *Chemical Engineering*, 47, 2016. 60
- [119] Sangiliyandi Gurunathan, Jae Woong Han, Vasuki Eppakayala, and Jin-Hoi Kim. Green synthesis of graphene and its cytotoxic effects in human breast cancer cells. *International journal of nanomedicine*, 8:1015, 2013. 61
- [120] Nangamso Nathaniel Nyangiwe, Mohammed Khenfouch, Force Tefo Thema, Kenneth Nukwa, Lebogang Kotsedi, and Malik Maaza. Free-green synthesis and dynamics of reduced graphene sheets via sun light irradiation. *Graphene*, 4(03):54, 2015. 61, 64
- [121] Xu Zhu, Qin Liu, Xiaohua Zhu, Chunlan Li, Maotian Xu, and Yong Liang. Reduction of graphene oxide via ascorbic acid and its application for simultaneous detection of dopamine and ascorbic acid. *Int. J. Electrochem. Sci*, 7:5172–5184, 2012. 61, 62
- [122] Kai Yang, Liangzhu Feng, Hao Hong, Weibo Cai, and Zhuang Liu. Preparation and functionalization of graphene nanocomposites for biomedical applications. *Nature protocols*, 8(12):2392, 2013.
- [123] Feng Lin, Xin Tong, Yanan Wang, Jiming Bao, and Zhiming M Wang. Graphene oxide liquid crystals: synthesis, phase transition, rheological property, and applications in optoelectronics and display. *Nanoscale research letters*, 10(1):435, 2015. 61
- [124] Tapas Kuila, Saswata Bose, Ananta Kumar Mishra, Partha Khanra, Nam Hoon Kim, and Joong Hee Lee. Chemical functionalization of graphene and its applications. *Progress in Materials Science*, 57(7):1061–1105, 2012. 61
- [125] Eun-Young Choi, Tae Hee Han, Jihyun Hong, Ji Eun Kim, Sun Hwa Lee, Hyun Wook Kim, and Sang Ouk Kim. Noncovalent functionalization of graphene with end-functional polymers. *Journal of Materials Chemistry*, 20(10):1907–1912, 2010. 61
-

-
- [126] Muhammad Mohsin Hossain, Jae Ryang Hahn, and Bon-Cheol Ku. Synthesis of highly dispersed and conductive graphene sheets by exfoliation of preheated graphite in a sealed bath and its applications to polyimide nanocomposites. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 35(7):2049–2056, 2014. 61
- [127] Arshad Hussain Wazir and Imran Waseem Kundi. Synthesis of graphene nano sheets by the rapid reduction of electrochemically exfoliated graphene oxide induced by microwaves. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 38(1), 2016. 61
- [128] Christelle Pau Ping Wong, Chin Wei Lai, Kian Mun Lee, and Sharifah Bee Abd Hamid. Advanced chemical reduction of reduced graphene oxide and its photocatalytic activity in degrading reactive black 5. *Materials*, 8(10):7118–7128, 2015. 61
- [129] Veronika Schmiedova, Jan Pospisil, Alexander Kovalenko, Petr Ashcheulov, Ladislav Fekete, Tomas Cubon, Peter Kotrusz, Oldrich Zmeskal, and Martin Weiter. Physical Properties Investigation of Reduced Graphene Oxide Thin Films Prepared by Material Inkjet Printing. *Journal of Nanomaterials*, 2017, 2017. 61
- [130] Elias Saion, Elham Gharibshahi, and Kazem Naghavi. Size-controlled and optical properties of monodispersed silver nanoparticles synthesized by the radiolytic reduction method. *International journal of molecular sciences*, 14(4):7880–7896, 2013. 61
- [131] Abambagade Abera Mitiku and Belete Yilma. Antibacterial and antioxidant activity of silver nanoparticles synthesized using aqueous extract of *Moringa stenopetala* leaves. *African Journal of Biotechnology*, 16(32):1705–1716, 2017.
- [132] Sangiliyandi Gurunathan and Jin-Hoi Kim. Graphene oxide–silver nanoparticles nanocomposite stimulates differentiation in human neuroblastoma cancer cells (sh-sy5y). *International journal of molecular sciences*, 18(12):2549, 2017. 61, 65
- [133] Shamellia Sharin, Irman Abdul Rahman, Ainee Fatimah Ahmad, Hur Munawar Kabir Mohd, Faizal Mohamed, Shahidan Radiman, Muhamad Samudi Yasir, Sukiman Sarmani, MT Ayob, and Intan Syakeela Ahmad Bastamam. Reduction of graphene oxide to graphene by using gamma irradiation. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 19(6):1223–1228, 2015. 62
- [134] Bhavana Gupta, Niranjana Kumar, Kalpataru Panda, Vigneshwaran Kanan, Shailesh Joshi, and Iris Visoly-Fisher. Role of oxygen functional groups in reduced graphene oxide for lubrication. *Scientific Reports*, 7:45030, 2017. 62
-

-
- [135] LM Dong, KJ Wu, DY Shi, XJ Li, Q Li, and ZD Han. Graphene quantum dots with its amino-functionalization prepared by microwave-hydrothermal method. *Dig J Nanomater Bios*, 10(4):1215–1227, 2015. 62
- [136] Satish Bykkam, K Venkateswara Rao, CH Shilpa Chakra, and Tejaswi Thunugunta. Synthesis and characterization of graphene oxide and its antimicrobial activity against klebsiella and staphylococcus. *International Journal of advanced biotechnology and research*, 4(1):142–146, 2013. 63
- [137] Zafer Çiplak, Nuray Yildiz, and Ayla Çalimli. Investigation of graphene/Ag nanocomposites synthesis parameters for two different synthesis methods. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 23(4):361–370, 2015. 63
- [138] Noraniza Ahmad Daud, Buong Woei Chieng, Nor Azowa Ibrahim, and Zainal Abidin Talib. Synthesis and Characterisation of Functionalised-Graphene Oxide by Gamma-Ray Irradiation. *Journal of Engineering Science*, 13:1, 2017. 63
- [139] Bijay P Tripathi, Nidhi C Dubey, and M Stamm. Functional polyelectrolyte multilayer membranes for water purification applications. *Journal of hazardous materials*, 252: 401–412, 2013. 63
- [140] SNAM Yazid, Illyas Md Isa, Suriani Abu Bakar, and Norhayati Hashim. Facile, cost effective and green synthesis of graphene in alkaline aqueous solution. *Int. J. Electrochem. Sci*, 10:7977–7984, 2015. 63
- [141] Sina Abdolhosseinzadeh, Hamed Asgharzadeh, and Hyoung Seop Kim. Fast and fully-scalable synthesis of reduced graphene oxide. *Scientific reports*, 5:10160, 2015. 63
- [142] Alyaa K Mageed, Dayang Radiah AB, A Salmiaton, Shamsul Izhar, Musab Abdul Razak, HM Yusoff, FM Yasin, and Suryani Kamarudin. Preparation and characterization of nitrogen doped reduced graphene oxide sheet. *International Journal of Applied Chemistry*, 12(1):104–108, 2016. 63
- [143] Ujjal Kumar Sur, Abhijit Saha, Aparna Datta, Balaprasad Ankamwar, Farah Surti, Sannak Dutta Roy, and Debasish Roy. Synthesis and characterization of stable aqueous dispersions of graphene. *Bulletin of Materials Science*, 39(1):159–165, 2016. 63
- [144] Lei Du, Yuyan Shao, Junming Sun, Geping Yin, Jun Liu, and Yong Wang. Advanced catalyst supports for pem fuel cell cathodes. *Nano Energy*, 29:314–322, 2016. 65
-

- [145] Jun Woo Jeon, Hyeonbeom Kim, Hyuntae Kim, Soobong Choi, and Byung Hoon Kim. Experimental evidence for interlayer decoupling distance of twisted bilayer graphene. *AIP Advances*, 8(7):075228, 2018. 66
- [146] Anindya Das, Biswanath Chakraborty, and AK Sood. Raman spectroscopy of graphene on different substrates and influence of defects. *Bulletin of Materials Science*, 31(3):579–584, 2008. 66