

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**Funcionalización de óxido de grafeno con
nanopartículas de paladio y su aplicación
en la detección de hidrógeno**

Tesis que presenta

Reinaldo David Martínez Orozco

Para obtener el grado de

Doctor en Nanociencias y Materiales

Co-directores de Tesis:

Dr. Vicente Rodríguez González

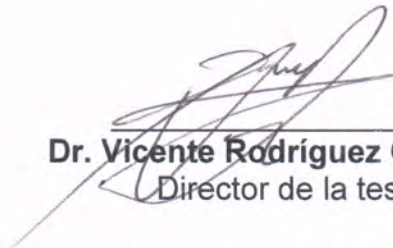
Dr. René Antaño López

San Luis Potosí, S.L.P., 4 de Septiembre de 2015



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "*Funcionalización de óxido de grafeno con nanopartículas de paladio y su aplicación en la detección de hidrógeno*" presentada para obtener el Grado de Doctora en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencia de Materiales fue elaborada por **Reinaldo David Martínez Orozco** y aprobada el **cuatro de septiembre del dos mil quince** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.



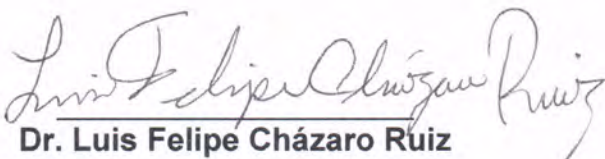
Dr. Vicente Rodríguez González
Director de la tesis



Dr. Haret-Codratian Rosu Barbus
Miembro del Comité Tutorial



Dr. Agileo Hernández Gordillo
Miembro del Comité Tutorial



Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz
Miembro del Comité Tutorial



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Nuevos Materiales y Catálisis Heterogénea Ambiental de la División de Materiales Avanzados, del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la co-dirección de los doctores Vicente Rodríguez González y René Antaño López

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (232594).

Adicionalmente, el autor agradece el apoyo otorgado por parte del Comité de Becas de la División de Materiales Avanzados del IPICYT (IPI-SAC-FMT-BEAE-010).



Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 002 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 4 días del mes de septiembre del año 2015, se reunió a las 14:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz	Presidente	IPICYT
Dr. Agileo Hernández Gordillo	Secretario	UNAM
Dr. Haret-Codratian Rosu Barbus	Sinodal	IPICYT
Dr. Vicente Rodríguez González	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

DOCTOR EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó el C.

Reinaldo David Martínez Orozco

sobre la Tesis intitulada:

Funcionalización de óxido de grafeno con nanopartículas de paladio y su aplicación en la detección de hidrógeno

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Vicente Rodríguez González
Dr. René Antaño López (CIDETEQ)


El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 16:25 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 4 días del mes de septiembre de 2015.


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado


Dr. Marcial Bonilla Martín
Secretario Académico



Dedicatorias

A mis hijos:

Diego, Camila y Valeria

Por multiplicar mi alegría y levantarme siempre en momentos de fracaso.

Agradecimientos

Deseo expresar mis más sinceros agradecimientos a todas las personas que de una u otra forma me proporcionaron el apoyo, la orientación y el estímulo necesario para completar este proceso.

A los técnicos académicos, por el apoyo en las caracterizaciones realizadas y las facilidades en el uso de los equipos.

Al mis asesores, por su constante participación durante este trabajo de tesis.

Al comité tutorial, por su disposición en todo momento en la revisión del trabajo y el tiempo invertido; sus conocimientos compartidos y correcciones durante el desarrollo de la tesis.

A cada uno de los profesores de la División de Materiales Avanzados, por sus observaciones y consejos, tanto de manera académica como personal.

A los doctores Emilio Muñoz (DMAv) y Sonia Arriaga (DCA), por las facilidades en el uso de los controladores de flujo másico (MFC).

A Karla Gómez Serrato y al Departamento de Posgrado del IPICYT, por su profesional y cordial ayuda en todo momento.

A todos mis compañeros de laboratorio digo gracias, por ser parte de un entorno de trabajo agradable.

A los compañeros de la División, por la amistad y el apoyo de manera desprendida.

Por último, este trabajo se hizo posible por los fondos recibidos de la beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, y del apoyo a través de los proyectos SEP CONACYT-2014 S-2780 y CB-2011/169597.

Personalmente agradezco a mi cómplice Rosario, este esfuerzo de alcanzar el grado no hubiera sido posible sin su ayuda. Su unidad de aceptar todos los altibajos ha sido una fuente constante de inspiración, tanto como padre y estudiante. También quiero agradecer a la familia Hernández-Varela que nos apoyaron de manera generosa y desinteresada.

Para toda mi familia, mis padres y hermanos que aunque lejos, siempre comprendieron lo que buscaba. A la voluntad de mi padre y la decisión de mi madre.

Contenido

Constancia de aprobación de la tesis.....	ii
Créditos institucionales.....	iii
Acta de examen.....	iv
Dedicatorias.....	v
Agradecimientos.....	vi
Contenido.....	vii
Lista de tablas.....	x
Lista de figuras.....	xi
Resumen.....	xvii
Abstract.....	xx
1 Introducción.....	1
1.1 Nanomateriales a base de carbono	1
1.2 Hipótesis	3
1.3 Objetivo general	3
1.3.1 Objetivos particulares	3
1.4 Alcance de la tesis	4
2 Antecedentes generales	5
2.1 Introducción	6
2.2 Grafeno	7
2.2.1 Propiedades del grafeno.....	8
2.3 Métodos de producción de grafeno.....	10
2.3.1 Métodos bottom-up.....	11
2.3.2 Métodos <i>top-down</i>	11
2.4 Métodos de exfoliación química	12
2.4.1 Métodos de oxidación de grafito	13
2.5 Materiales basados en grafeno.....	14
2.5.1 Aplicaciones previstas	14
2.6 Aplicación del óxido de grafeno en sensores de gas	15
2.6.1 Sensores de gas hidrógeno	18

2.7 Sistemas de detección de gases.....	19
2.7.1 Sensores de gas.....	19
2.7.2 Tipos de sensores de gas.....	19
2.7.3 Términos básicos en sensores de gas.....	20
2.8 Sensor propuesto.....	22
3 Metodología experimental	23
3.1 Introducción	24
3.2 Síntesis de óxido de grafeno.....	26
3.2.1 Materiales y reactivos	26
3.2.2 Procedimiento de oxidación.....	26
3.2.3 Funcionalización de óxido de grafeno con paladio	27
3.3 Fabricación de los sensores	27
3.4 Sistema de detección.....	27
3.4.1 Sistema gas/aire empleado en la detección de hidrógeno.....	29
3.5 Caracterización de los materiales	29
4 Resultados y discusión	31
4.1 Discusión de resultados	32
4.1.1 Oxidación de grafito.....	32
4.1.2 Propuesta del mecanismo de oxidación química de grafito	34
4.2 Caracterización de óxido de grafeno.....	36
4.2.1 Difracción de rayos X.....	36
4.2.2 Espectroscopia Raman.....	37
4.2.3 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier	39
4.2.4 Microscopia electrónica de barrido	40
4.3 Caracterización de la nanoestructura PdGO.....	41
4.3.1 Microscopia electrónica de barrido	41
4.3.2 Propiedades vibracionales de PdGO	42
4.3.3 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	43
4.3.4 Respuesta eléctrica de los sensores	45
4.3.5 Pruebas de detección	46
4.3.6 Tiempo de respuesta y recuperación.....	52

4.3.7 Posible mecanismo de detección	53
4.4 Comparación de resultados	54
4.5 Conclusiones.....	56
5 Conclusiones finales.....	57
5.1 Resumen de conclusiones principales	57
6 Perspectivas	58
7 Referencias	59
8 Anexo	64

Lista de tablas

2 ANTECEDENTES GENERALES

Tabla 2.1 Principales propiedades sobresalientes del grafeno prístino. 9

Tabla 2.2 Sumario de las propiedades más importantes requeridas para las diferentes aplicaciones de grafeno. 15

3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Tabla 3.1 Relación volumétrica de los gases utilizados y concentraciones de hidrógeno equivalentes en ppm y % en volumen. 29

4 RESULTADOS Y DISCUSION

Tabla 4.1. Resultados de la reproducibilidad por comparación de los sensores realizados y valores de sensibilidad obtenidos. 51

Tabla 4.2 Comparación los resultados de detección de los sensores prototipos realizados, con otros trabajos similares reportados. 56

Lista de figuras

1 INTRODUCCIÓN

Figura 1.1 Alótropos de carbono: grafito y diamante, fullereno, grafeno y nanotubos de carbón. 1

2 ANTECEDENTES GENERALES

Figura 2.1 Representación de un cristal ideal de grafito y de grafeno. 7

Figura 2.2 Estructura de bandas del grafeno en el espacio recíproco y su correspondiente relación de dispersión electrónica. 8

Figura 2.3 Principales métodos de producción de grafeno. 10

Figura 2.4 Métodos de producción de grafeno. El triángulo representa las características estructurales en el tamaño de las capas, contenido de oxígeno y defectos. 13

Figura 2.5 Número de artículos publicados sobre sensores de gas con grafeno y óxido de grafeno. Datos obtenidos de Scopus, agosto de 2015. 17

Figura 2.6 Definición de transductor y ejemplos de sensores de gas. 20

Figura 2.7 Curva de respuesta típica de un sensor. 21

Figura 2.8. Representación esquemática de la configuración experimental del sensor realizado y los posibles mecanismos de transferencia de carga durante la detección del gas hidrógeno. 22

3 METODOLGÍA EXPERIMENTAL

Figura 3.1. Modelo estructural de óxido de grafeno que consiste de dominios de átomos de carbono con hibridación sp^2 y sp^3 . 25

Figura 3.2. Esquema de la ruta de síntesis del óxido de grafeno indicando los procesos de oxidación y exfoliación durante el procedimiento. 25

Figura 3.3. Representación esquemática de la configuración experimental utilizada para la detección de gas hidrógeno. 28

Figura 3.4 Representación esquemática de la perturbación y respuesta mediante la técnica de impedancia 31

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura 4.1. Imágenes de preparación de GO realizado: (a) etapa de expansión en volumen del grafito precursor (b) producto de la reacción después del primer lavado (c) cambio de color del producto después de varios ciclos de lavados y centrifugación. 33

Figura 4.2. Representación esquemática del proceso de exfoliación química de grafito a óxido de grafeno, mediante procesos de intercalación, oxidación y exfoliación. 35

Figura 4.3 Comparación entre los patrones de difracción de rayos X de grafito precursor y óxido de grafeno en bulto, evidenciando la oxidación realizada.	36
Figura 4.4 Espectro Raman de grafito comercial utilizado, indicando las principales bandas en los materiales de carbono.	37
Figura 4.5. Comparación entre los espectros Raman grafito precursor y óxido de grafeno.	38
Figura 4.6. Comparación entre los espectros FTIR de las muestras de grafito precursor y óxido de grafeno en polvo y seco, que indica los principales grupos funcionales incorporados en la oxidación.	39
Figura 4.7 Micrografías de grafito y óxido de grafeno obtenido por métodos químicos, y análisis químico EDS correspondientes a ambos materiales.	40
Figura 4.8 (a-c) Imágenes de microscopía electrónica de la nanoestructura PdGO obtenida. (d) imagen de electrones retrodispersados (e) espectro EDS de la muestra y (f) patrón de XRD correspondiente.	41
Figura 4.9 (a) Espectro Raman de PdGO en comparación con GO, (b) espectros FTIR de PdGO comparado con GO, indicando la eliminación de grupos funcionales.	42
Figura 4.10 (a, b) Imágenes TEM de baja y alta resolución de la muestra PdGO sintetizada soportado en rejilla. (c) Imagen HRTEM seleccionada para una sola nanopartículas de paladio que muestra los planos (111). (d, e) imágenes HAADF-STEM de PdGO que muestra la distribución de PdNPs, y (f) distribución del tamaño de partícula.	43
Figura 4.11 (a) Imagen de un sensor utilizado para detección de hidrógeno, las películas de PdGO se depositaron sobre un sustrato de vidrio entre dos contactos de cobre. (b) Curva característica I-V realizadas con los sensores que muestra su respuesta lineal.	45
Figura 4.12 (a) Respuestas de sensibilidad en la detección de H ₂ en corriente de aire, para diferentes concentraciones (0.01 a 5% en vol.) (b) Comportamiento de la sensibilidad del sensor a las diferentes concentraciones analizadas, el recuadro corresponde a la respuesta del sensor de acuerdo a la ley de Sievert.	46
Figura 4.13 Curva de energía del potencial de Lennard-Jones para la adsorción de hidrógeno en un metal que indica: (i) fisisorción para ambos procesos activados y no activados; (ii) disociación y quimisorción superficial; (iii) migración superficial y quimisorción en el metal; y (iv) difusión dentro del metal.	47
Figura 4.14 Respuesta de detección de hidrógeno balance en aire a diferentes concentraciones (100 a 50000 ppm) a temperatura ambiente. La secuencia de detección se realizó con seis inyecciones consecutivas de hidrógeno para revisar la reproducibilidad de la señal, con 10 min para la detección y 20 min para la recuperación.	50
Figura 4.15 Respuesta de detección de hidrógeno a mayores tiempos con seis concentraciones diferentes de H ₂ , con los sensores PdGO a temperatura ambiente, para comprobar que se alcanza el nivel de saturación de los	51

sensores.

Figura 4.16 (a) Resultados del tiempo de respuesta y (b) del tiempo de recuperación para los sensores prototipos preparado a las diferentes concentraciones de H_2 analizadas a temperatura ambiente. 52

Figura 4.17 Representación esquemática de la adsorción y desorción de hidrógeno en las nanopartículas de paladio, como principal mecanismo de detección de hidrógeno con sensores PdGO, a temperatura ambiente. Cuando la concentración de hidrógeno aumenta, puede ocurrir el proceso de quimisorción, produciendo cambios estructurales en el paladio después de la desorción de hidrógeno. 54

Resumen

El grafeno es una estructura bidimensional de átomos de carbono con hibridación sp^2 , dispuestos en un arreglo hexagonal. El uso del grafeno en cualquier aplicación está determinado por la calidad y cantidad del material. La calidad, cantidad, tamaño y estructura de las capas de grafeno varían en función de las aplicaciones deseadas. Si bien, los métodos de exfoliación química de grafito permiten obtener derivados de grafeno en suficiente cantidad, como es el caso del óxido de grafeno (GO); los procesos de intercalación/oxidación inherentes al método, comprometen las propiedades de conductividad eléctrica.

En la presente tesis doctoral, se reporta la síntesis de nanopartículas de paladio (PdNPs) funcionalizadas en óxido de grafeno y su evaluación en la detección del gas hidrógeno. En la primera sección se realizó la síntesis de óxido de grafeno por exfoliación química, que involucra procesos concurrentes de intercalación/oxidación ácida en ambientes oxidantes. Los resultados de la caracterización muestran que la estructura de GO, comprende simultáneamente átomos de carbono con hibridación sp^2 y sp^3 , con orden de corto alcance para cada estado. Posteriormente se realizó la incorporación *in situ* de las nanopartículas de paladio en óxido de grafeno, mediante el método hidrotérmico asistido por microondas (MHAM), que favorece una mayor interacción química entre ambos materiales.

Los resultados de la caracterización estructural, morfológica y de conductividad eléctrica; muestran que el método MHAM permite la reducción de los precursores metálicos y su subsecuente anclaje, así como la reducción de GO, para obtener nanoestructuras conductoras de grafeno-paladio (PdGO) con alta calidad. A partir de este material se realizaron sensores prototipos para la detección del gas hidrógeno (H_2), mezclado en aire sintético y a temperatura ambiente. Los resultados de la detección por impedancia mostraron que estos sensores, poseen sensibilidades muy reproducibles, con un tiempo rápido de respuesta y recuperación, en un rango de concentraciones de H_2 que van desde 0.01 % vol. (100 ppm) a 5 % vol., (50000 ppm). Estos resultados muestran que es factible obtener sensores eficientes de H_2 , con señales fiables y reproducibles mediante un método práctico y rentable de preparación, en condiciones atmosféricas reales. Además, que la detección en este tipo de sensores resistivos, el control de la conductividad eléctrica es esencial.

Palabras clave: Detección de hidrógeno, sensores prototipos, óxido de grafeno, nanopartículas de paladio.

Abstract

Graphene is a two-dimensional structure of carbon atoms with sp^2 hybridization, arranged in a hexagonal array. The utility of graphene is determined by its atomic width and the mobility of charge carriers (electron and holes). The quality, number, size and structure of the graphene layers vary depending on the methods of synthesis. Although chemical exfoliation methods allow to obtain graphene derivatives in sufficient quantity, such as graphene oxide (GO), the intercalation and oxidation processes inherent to the method, may strongly affect electrical conductivity of these nanomaterials.

In this thesis, the synthesis of palladium nanoparticles (PdNPs) functionalized with graphene oxide, and its evaluation in the hydrogen detection is reported. In the first section, the synthesis of graphene oxide performed by chemical exfoliation is presented, which involves concurrent acid intercalation-oxidation processes in oxidizing environments. The characterization results show that the structure of GO, simultaneously comprises carbon atoms with sp^2 and sp^3 hybridization with short-range order. Subsequently, we perform in situ incorporation of palladium nanoparticles onto graphene oxide layers, taking advantage of its structural features and report on the hydrothermal synthesis method assisted by microwave (MHAM), which improved an increased chemical interaction between the two components.

The results of the structural characterization of morphological and electrical conductivity, show that hydrothermal-microwave method allows, both the reduction of metal precursors and their anchorage onto highly exfoliated reduced graphene oxide, in order to obtain conductive graphene-palladium (PdGO) nanostructures with high-quality. The synthesized PdGO nanomaterial was used to fabricate prototype sensors for detecting hydrogen gas (H_2) mixed in synthetic air at room temperature. The response impedance of these sensors display reproducible sensitivities, with a fast response time and recovery in a range of H_2 concentration from 0.01% vol. (100 ppm) to 5% vol. (50000 ppm). Thus, it is feasible to achieve efficient H_2 detection sensors, with reliable and reproducible signals through a practical and cost-effective method of preparation, under real atmospheric conditions. However, to detect H_2 with such resistive sensors, a precise tuning of the electrical conductivity of the prototype sensor is required.

Keywords: Hydrogen detection, prototype sensor, graphene oxide, palladium nanoparticles.

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Nanomateriales a base de carbono

La variedad de alótopos de carbono ha puesto a este elemento en el centro de la investigación básica y aplicada. Las formas cristalográficas tridimensionales del carbono —grafito y diamante— son conocidas desde la antigüedad y ampliamente utilizadas en diversas aplicaciones industriales como electrodos o abrasivos. En la década de los 80s se descubrieron nuevas formas de carbono de baja dimensión, comenzando con el fullereno de dimensión cero [1] y los nanotubos de carbono de dimensión uno, en los 90s [2]. A pesar de la investigación en el área, la forma bidimensional de carbono no había sido reportado sino recientemente en el año 2004, cuando Geim y Novoselov aislaron el grafeno por exfoliación mecánica a partir de grafito y estudiaron sus propiedades electrónicas [3]. Este trabajo demostró que el grafeno posee diversas cualidades interesantes, debido a su particular estructura de bandas y peculiaridad electrónica. Tal acontecimiento ha generado numerosas investigaciones en el estudio de sus características fundamentales, así como en la investigación y búsqueda de nuevas aplicaciones, en disciplinas como la física, la ciencia de los materiales y la química.

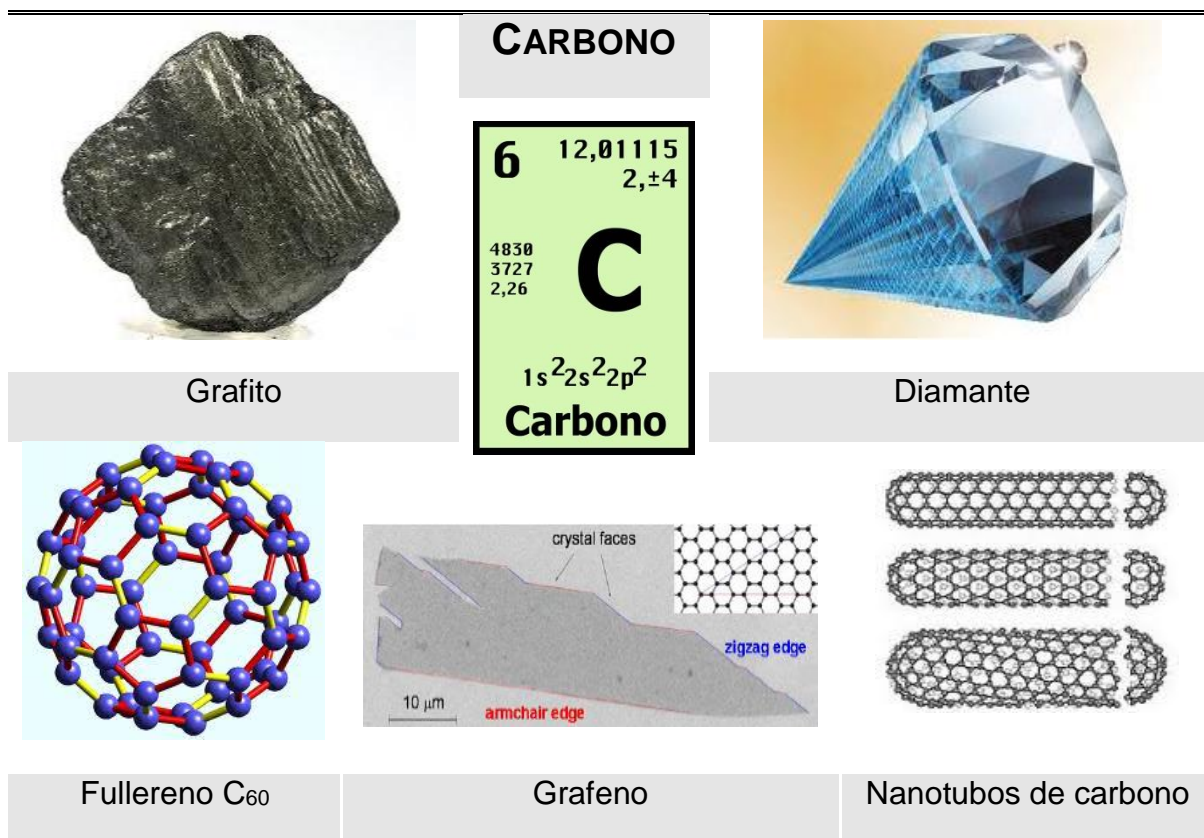


Figura 1.1 Alótopos de carbono: grafito y diamante, fullereno, grafeno y nanotubos de carbono.

Los nanomateriales de carbono han estado en la frontera de la nanotecnología y los recientes acontecimientos en el estudio del grafeno, han generado un renovado interés en el área. El rápido desarrollo en el campo del grafeno ha sugerido el potencial de este material. Sin embargo, a pesar de sus excelentes propiedades, el grafeno puro e ideal posee una inherente y limitada aplicación. Por ejemplo, el grafeno posee una débil absorción de la luz, por lo que no es adecuado para recolectar la luz solar de manera eficiente; por otra parte, la capacitancia del grafeno está limitada por el régimen de la doble capa electrónica y es muy baja [4]. En consecuencia, para ciertas aplicaciones previstas para el grafeno, existen aún muchos retos sobre un mayor control de las funcionalidades requeridas. En este contexto, los materiales híbridos o nanocompuestos basados en grafeno pueden ser una mejor opción, mediante la introducción controlada de bloques funcionales requeridos para determinada aplicación, permitiendo ampliar el alcance de los materiales basados en grafeno en las diferentes aplicaciones propuestas. Estos materiales híbridos pueden exhibir propiedades sinérgicas, como resultado de la interacción entre el grafeno y los nanomateriales soportados en él, haciéndolas adecuadas en aplicaciones útiles y novedosas del mundo real.

Actualmente se tienen diversos métodos de producción de grafeno con limitaciones y ventajas propias. Sin embargo, el principal reto es el control de las propiedades a gran escala así como el desarrollo de técnicas en el procesamiento e integración a los posibles dispositivos. Uno de los enfoques más populares para producir grafeno son los métodos químicos, debido a su fácil implementación y bajo costo de producción. El material resultante de la exfoliación química es el óxido de grafeno, principal derivado químico del grafeno, que presenta una alta densidad de grupos funcionales de oxígeno en la red de carbono. Su composición estructural conformada por átomos de carbono con hibridación sp^2 y sp^3 permite su funcionalización como material híbrido: las regiones de carbono sp^3 tienen la capacidad de inmovilizar moléculas específicas y la transferencia de carga se favorece por los dominios de carbono sp^2 .

Asimismo, el otorgamiento del premio Nobel de Física 2010 a los investigadores Geim y Novoselov, por el estudio de las propiedades eléctricas del grafeno, apenas 6 años después, ha generado muchas expectativas: el grafeno puede ser un material revolucionario, pero antes hay que resolver muchos problemas técnicos y teóricos por lo que científicos, universidades y empresas ya trabajan en ello. Andrea Ferrari, presidente de *Graphene Flagship*, un programa europeo creado para desarrollar e impulsar el uso del grafeno llama a ser realistas: “Es cierto que es un material único y que tiene mayor potencial, pero este todavía tiene que ser logrado y necesitamos trabajar duro. Estamos al principio del camino. No al final”. La única manera de descubrirlo es dedicar recursos para estudiarlo.

En el presente trabajo se realizó la síntesis de óxido de grafeno (GO, por sus siglas en inglés) por el método de exfoliación química a partir de polvo de grafito comercial. Posteriormente se realizaron nanoestructuras a base de GO, mediante la funcionalización *in situ* de nanopartículas de paladio, efectuados por el método hidrotérmico asistida por microondas. Los materiales obtenidos fueron analizados por diferentes técnicas de caracterización, para la determinación de sus propiedades morfológicas y estructurales. Finalmente, estos materiales fueron evaluados en la detección del gas hidrógeno, en atmósfera de aire a temperatura ambiente.

1.2 Hipótesis

La incorporación de nanopartículas de paladio sobre capas de óxido de grafeno, permitirá obtener un material suficientemente conductor con un componente catalítico altamente disperso, apropiado para sensores prototipos en la detección del gas hidrógeno.

1.3 Objetivo general

Obtener sensores prototipos y evaluar sus propiedades de detección a diversas concentraciones de H₂ por la técnica de impedancia, buscando conseguir señales de detección reproducibles con tiempos rápidos de respuesta, a partir de nanoestructuras a base de óxido de grafeno y nanopartículas de paladio.

1.3.1 Objetivos particulares

Para la consecución del objetivo general, se plantean los siguientes objetivos particulares:

- i. Obtener óxido de grafeno por síntesis química y buscar dilucidar un posible mecanismo de formación del proceso de oxidación.
- ii. Emplear como capa activa el material resultante de la funcionalización de nanopartículas de paladio sobre óxido de grafeno, promoviendo la conductividad eléctrica del óxido de grafeno y la dispersión de paladio.
- iii. Evaluar las propiedades de detección del gas hidrógeno, mediante la respuesta en impedancia de los sensores prototipos realizados, en atmósfera de aire a temperatura ambiente.
- iv. Correlacionar las propiedades superficiales de óxido de grafeno que pueden ser útiles en aplicaciones como sensores de gas y catálisis heterogénea.

1.4 Alcance de la tesis

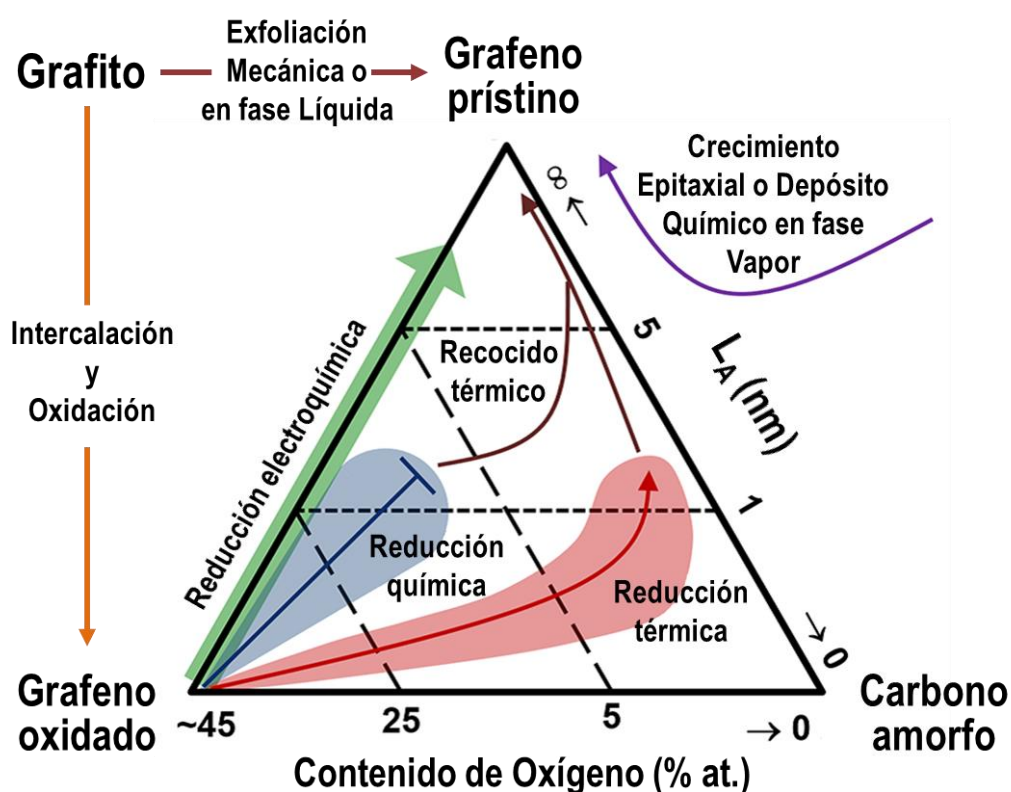
La tecnología de detección de gases potencialmente combustibles como lo es el hidrógeno, representa serios problemas de seguridad en los diferentes entornos industriales y/o de investigación, que involucran su uso; así como en las diversas etapas de su producción y almacenamiento. Al respecto se deben tomar medidas de prevención para evitar situaciones de riesgo. En este sentido, el uso de los sensores de gas es primordial. Adicionalmente, durante los últimos años se ha planteado el uso del hidrógeno como opción energética, lo que ha generado mayor atención en estas aplicaciones.

Por otra parte, los materiales a base de grafeno han tomado auge durante los últimos años, lo que ha atraído un gran interés para una amplia gama de aplicaciones en diversas áreas de investigación. Estos materiales han generado un particular interés en la detección de diversas especies químicas, debido a sus propiedades de conductividad eléctrica y área superficial. Además, de acuerdo con trabajos previos se ha reportado que la sensibilidad y selectividad de los sensores de gas basados en grafeno, pueden mejorar mediante la hibridación con otros materiales, que permitan catalizar reacciones específicas.

En el presente trabajo de tesis hemos realizado sensores prototipos basados en materiales de grafeno, como es el caso del óxido de grafeno, en la cual se incorpora nanopartículas de paladio para mejorar su respuesta en la detección de hidrógeno a diferentes concentraciones, a partir de los cambios de impedancia eléctrica de los sensores prototipo, a temperatura ambiente. Estos sensores pueden ser de utilidad en la detección de hidrógeno a bajas concentraciones y en entornos no agresivos.

2 ANTECEDENTES GENERALES

En la siguiente sección se revisan las propiedades y los actuales métodos disponibles de síntesis de grafeno, enfocándose en los métodos químicos que producen grafeno químicamente modificado (GO/rGO). Se incluye además una breve descripción de las aplicaciones del óxido de grafeno en la detección de hidrógeno y de los términos básicos referente a los sensores.



Métodos de producción de grafeno. El triángulo interior representa las características estructurales respecto al tamaño de las capas, contenido de oxígeno y defectos para los diferentes métodos de producción. Adaptado de la referencia [5].

2.1 Introducción

Por décadas, la comunidad científica consideró que los cristales bidimensionales no podían existir debido a la inestabilidad termodinámica intrínseca, es decir, que las fluctuaciones térmicas en materiales cristalinos de baja dimensión pueden ser lo suficientemente fuerte para romper la cohesión del cristal. Esta misma suposición aplicaba para grafeno monocapa, haciéndolo tan sólo un material educativo en la física durante muchos años. En el año 2004, Geim y Novoselov demostraron la existencia de grafeno aislado por exfoliación mecánica a partir de grafito y estudiaron sus propiedades fundamentales. Este acontecimiento generó un avance significativo en la ciencia, provocando un interés mundial en el estudio de las propiedades del grafeno, así como la investigación y búsqueda de nuevas aplicaciones. El grafeno abrió un nuevo paradigma entre la química molecular, la física y la ciencia de materiales.

El grafeno es un alótropo de carbono de baja dimensión (nanomaterial). En los años 80s y 90s dos tipos de nanomateriales de carbono fueron descubiertos: el fullerenos que posee dimensión cero (0D) [1] y los nanotubos de carbono que son unidimensionales (1D) [2]. El aislamiento del grafeno bidimensional (2D) en 2004, llenaba esta secuencia de carbonos de baja dimensión. En la actualidad se considera al grafeno, como el bloque de construcción de los diferentes alótropos de carbono: se puede apilar para constituir la estructura 3D del grafito, enrollar para formar los nanotubos de carbono 1D y envolver para crear los fullerenos 0D. Durante las últimas décadas, estos nanomateriales han impulsado una enorme cantidad de investigación.

Actualmente se sabe que el carbono y otros materiales enlazados covalentemente en el plano, como el nitruro de boro (BN) y el disulfuro de molibdeno (MoS_2), pueden formar capas bidimensionales debido al fuerte enlace de los átomos en el plano [6]. En contraste, comparten electrones de manera deslocalizada en la dirección perpendicular al plano. El confinamiento cuántico en la dirección del espesor resulta en propiedades electrónicas particulares y pone en relieve los efectos de superficie, que pueden ser útiles en aplicaciones de detección, catálisis, y de almacenamiento de energía [6]. El éxito de los materiales bidimensionales en este tipo de aplicaciones dependerá de manera crucial del desarrollo y la optimización de los métodos de producción. Actualmente, la producción de grafeno —y de otros materiales bidimensionales— en suficiente cantidad y calidad, mediante métodos procesables y de bajo costo, constituye un desafío. Separar las capas de grafeno preservando su estructura y propiedades, además de prevenir su re-apilamiento no es asunto sencillo. La Naturaleza impone límites.

2.2 Grafeno

Para describir al grafeno es necesario recordar la estructura del grafito dado que el grafeno proviene de este material. El grafito es el mineral de carbono más conocido, posee una estructura cristalina hexagonal con parámetros de red $c = 6.708 \text{ \AA}$ y $a = 2.461 \text{ \AA}$ [7]. La estructura tridimensional del grafito se construye a partir de una serie de átomos de carbono dispuestos en capas con una secuencia de apilamiento escalonada ABAB.

El grafeno, de acuerdo con la definición de la IUPAC, corresponde a una sola capa de átomos de carbono; es decir, el grafeno corresponde a un cristal bidimensional de carbono puro con espesor de un átomo [8]. Cuando varias capas de grafeno se apilan, la interacción van der Waals ocurre entre ellas y da lugar a la estructura tridimensional del grafito. Si se apilaran tres millones de capas de grafeno, se obtiene un cristal de grafito con un espesor de $1 \mu\text{m}$. En el grafeno, los átomos de carbono se disponen de forma hexagonal, similar a un panal de abejas. En esta disposición, tres de los cuatro electrones de valencia de cada átomo de carbono forman enlaces covalentes en el plano con los átomos vecinos. Estos enlaces denominados σ , se describen con orbitales híbridos sp^2 y el cuarto electrón (por átomo) establece un enlace π con orbital de tipo $2p_z$. El orbital π se encuentra geoméricamente normal al plano de los enlaces σ y se extiende en el espacio formando un nube de electrones π deslocalizados [9].

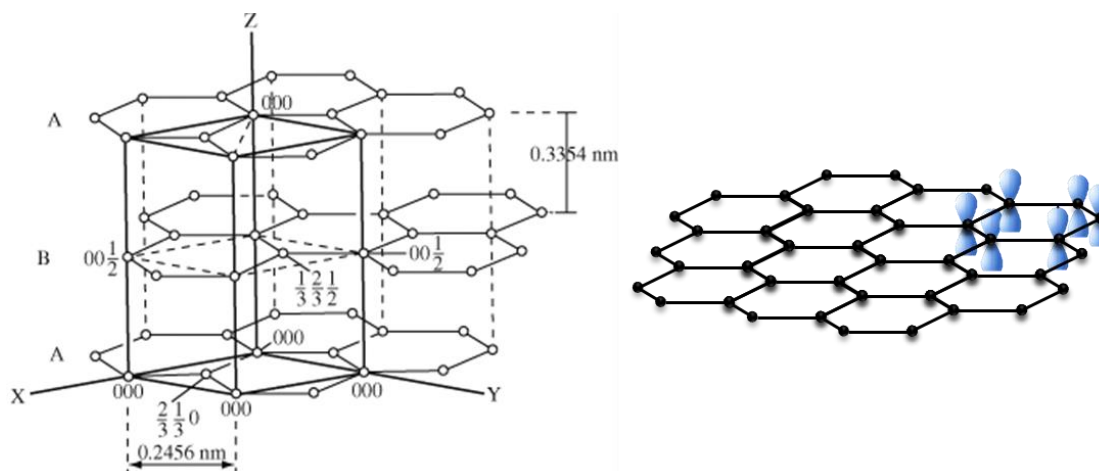


Figura 2.1 Representación de un cristal ideal de grafito y de grafeno puro.

Esta característica estructural resulta en una gran anisotropía entre dos capas sucesivas de grafeno ($C/2$). Las fuerzas de enlace entre los planos, conectados vía interacciones enlazantes llamadas fuerzas van der Waals, son débiles en comparación al enlace covalente en el plano. En consecuencia, la intercalación puede ser fácil por inserción de átomos o moléculas entre las capas [10]. El hecho

de que este material se constituya a partir de capas, plantea la posibilidad de reducir su espesor vía separación mecánica de las capas constituyentes. Donde la energía de enlace entre capas adyacentes de grafeno (~ 43 meV) es aproximadamente 160 veces menor que el enlace covalente en el plano del grafeno (~ 7 eV) [11]. Esta anisotropía mecánica en el grafito permite la separación hasta capas individuales de grafeno. Por tanto, el grafeno se puede producir por métodos de exfoliación física o química y no es casualidad que la exfoliación física, sea el método aplicado por Novoselov para el aislamiento del grafeno. Este sencillo procedimiento, conocido como *scotch tape*, consiste en la exfoliación repetida de las capas de grafito con ayuda de cintas adhesivas, permitiendo obtener capas individuales de grafeno de hasta de $10\ \mu\text{m}$ de tamaño y de alta calidad [3].

2.2.1 Propiedades del grafeno

Desde el punto de vista electrónico, el grafeno es un semiconductor bidimensional de gap cero y su espectro de energía se muestra en la Figura 2.2. Los puntos K y K' de las esquinas de la zona de Brillouin conforman la superficie de Fermi del grafeno monocapa. Cercano a estos puntos la dispersión electrónica es lineal, por tanto, los portadores de carga —electrones y huecos— se comportan como partículas relativistas sin masa llamadas fermiones de Dirac, descritos por la ecuación de Dirac en lugar de la ecuación de Schrödinger [12-14]. La estructura de bandas resultante es una relación lineal entre la energía (E) y el momento (k), es decir, la movilidad de electrones y huecos son similarmente altas en una capa de grafeno ideal, debido a la simetría de la estructura de banda [14].

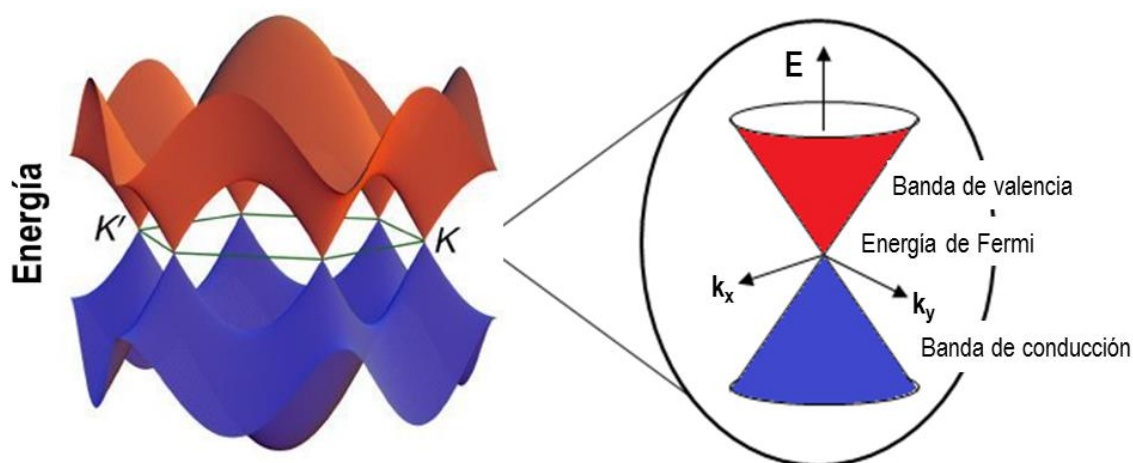


Figura 2.2 Estructura de bandas del grafeno en el espacio recíproco y su correspondiente relación de dispersión electrónica.

Esta extraordinaria estructura electrónica proporciona al grafeno propiedades físicas únicas, debido a la singular relación de dispersión lineal, de alta simetría y grado de libertad. La presencia de la extensa nube de electrones π deslocalizada y la rápida dinámica de los portadores de carga derivada de su estructura de bandas, son responsables del transporte balístico observado en el grafeno [14, 15]. A continuación se resumen las propiedades más sobresalientes reportadas del grafeno.

La calidad de los materiales electrónicos se caracteriza por la movilidad de los portadores de carga (μ). A temperatura ambiente, el grafeno tiene la movilidad de portadores de carga más alto de cualquier otro material conocido [16, 17]. Estos portadores de carga son capaces de viajar distancias sub-micrométricas sin dispersión —transporte balístico— con un camino libre medio de $l \sim 1.2 \mu\text{m}$, en grafeno suspendido a temperatura ambiente [15, 17]. Su conductividad térmica (K) rivaliza con la del diamante [18, 19]. Mecánicamente resistente, las mediciones han demostrado un módulo de Young de 1 TPa (en el plano), además de ser flexible [20]. Una conductividad eléctrica de $\sim 10^8 \text{ S/cm}$, 100 veces mayor que la de cobre [17] y la peculiaridad de presentar el efecto Hall cuántico anómalo a temperatura ambiente [21]. También posee una baja absorción óptica, $\sim 2.3\%$ de la luz es capturada por una capa de grafeno [22], es la membrana más delgada e impermeable a los gases [23] y al ser un material de un solo átomo de espesor, tiene un área específica muy alta, calculada en $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ [24]. El conjunto de estas propiedades manifiestan lo atractivo que resulta el grafeno en diversas aplicaciones.

Tabla 2.1 Principales propiedades sobresalientes del grafeno prístino.

Propiedad	Valor experimental reportado	“Contendiente”	Ref.
Movilidad electrónica	$2 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a temperatura ambiente	1000 (Si), 8500 (GaAs)	[16]
Conductividad térmica	$> 3000 \text{ Wm/K}$	400 (Cu), 2000 diamante	[18]
Conductividad eléctrica	106 veces más alto que el cobre		
Módulo elástico	$\sim 1 \text{ TPa}$	500 (WC)	[20]
Resistencia a la fractura (módulo elástico)	$\sim 130 \text{ GPa}$	3.6 Kevlar	[20]
Transparencia óptica	$\sim 97.7 \%$	--	[22]
Área específica	$2360 \text{ m}^2/\text{g}$	--	[24]

2.3 Métodos de producción de grafeno

Los métodos para obtener grafeno se dividen en dos grandes clasificaciones denominados *bottom-up* (construcción de abajo hacia arriba) y *top-down* (de arriba hacia abajo) [25]. Las técnicas *bottom-up* permiten sintetizar grafeno a partir de precursores de carbono en fase gas a altas temperaturas y que incluyen el crecimiento epitaxial [26, 27], el depósito químico en fase vapor (CVD por sus siglas en inglés) [28, 29] y la polimerización de moléculas [30]. Por el contrario, el enfoque *top-down* básicamente consiste en la de-laminación de cristales de grafito mediante tratamientos de oxidación, intercalación y exfoliación en solución, para reducir su espesor hasta capas individuales de grafeno. Estos métodos se benefician de la anisotropía mecánica en el grafito, que permiten la intercalación de átomos, iones y moléculas entre las capas.

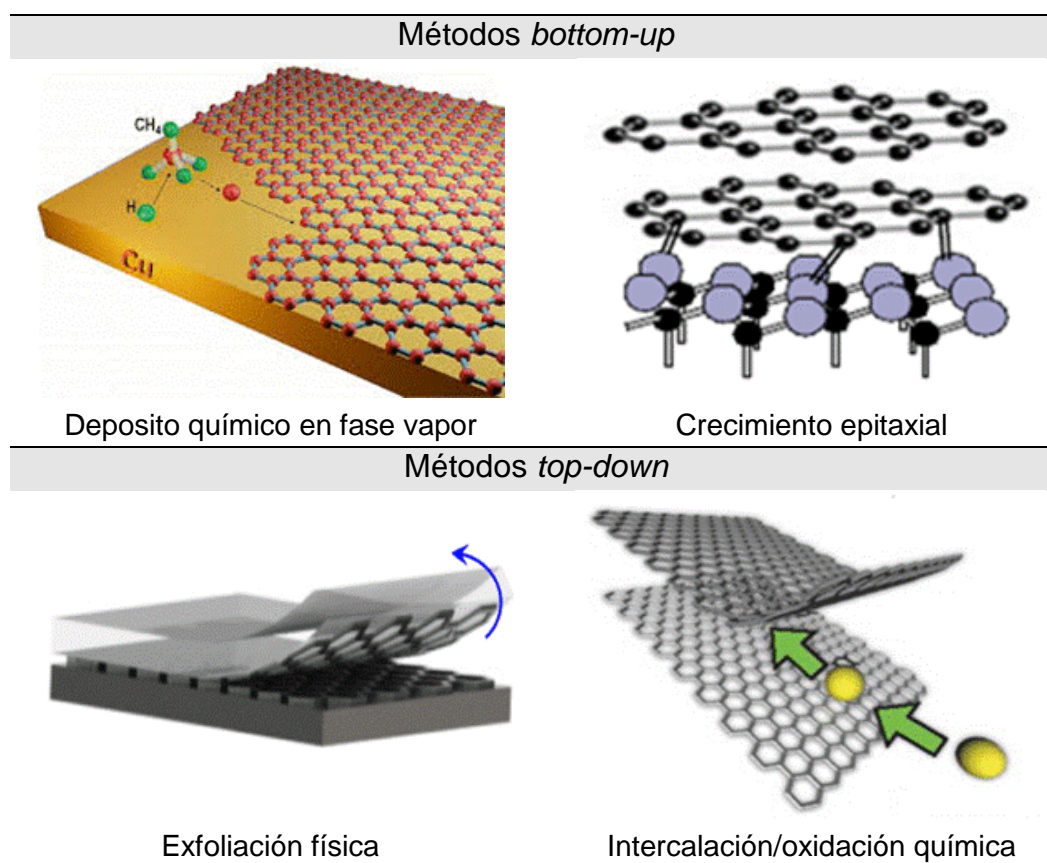


Figura 2.3 Principales métodos de producción de grafeno.

Los métodos *bottom-up* al igual que el clivaje mecánico permiten obtener capas de grafeno de alta calidad y limitada cantidad, mientras que los procesos de intercalación-exfoliación producen capas de grafeno de menor calidad y mayor cantidad (GO y rGO). Los métodos *bottom-up* requieren generalmente de equipos costosos y especializados, además de complejos procedimientos de fabricación.

Por el contrario, los métodos de intercalación son más accesibles en términos de costo. Sin embargo, es importante mencionar que algunas propiedades del grafeno son fuertemente comprometidas durante los procesos de intercalación/oxidación, como es la estructura electrónica, con la consecuente modificación de las propiedades físico-químicas del material, reduciendo significativamente la conductividad eléctrica reportada para el grafeno monocapa.

2.3.1 Métodos bottom-up

El método de crecimiento epitaxial consiste del recocido en ultra alto vacío de carburo de silicio (SiC). Dado que la velocidad de sublimación de silicio es mayor que la de carbono, un exceso de carbono permanece en la superficie reordenándose en forma de hojas de grafeno de alta calidad [27]. Por el contrario, el depósito químico en fase vapor (CVD), hace uso de la estructura atómica de un sustrato metálico como semilla para el crecimiento de grafeno [29]. La nucleación y crecimiento de grafeno ocurre por exposición del sustrato metálico de transición, a un gas hidrocarburo en condiciones de ultra alto vacío. Finalmente, la polimerización de moléculas consiste en reacciones de acoplamiento carbono-carbono [30].

2.3.2 Métodos top-down

Dentro de esta clasificación se tienen los métodos de exfoliación en fase líquida y vía procesos de oxidación química o electroquímica. La exfoliación en fase líquida consiste en aplicar ciclos de ultrasonidos al grafito, en presencia de un disolvente (por ejemplo, N-metil-pirrolidona) que tenga una energía superficial cercana a la del grafito (idealmente debe coincidir), con la finalidad de que la energía interfacial entre el disolvente y el grafeno minimicen las fuerzas de van der Waals entre las capas [31, 32]. La suspensión resultante es una mezcla de grafeno monocapa, pocas y múltiples capas. Los métodos químicos básicamente consisten en tres pasos: en la intercalación/oxidación inicial de grafito seguido de una exfoliación mecánica, por ultrasonido o térmica y su eventual reducción a grafeno reducido [33, 34]. La intercalación/oxidación de grafito se realiza en presencia de oxidantes fuertes en ambiente ácido [35], durante este proceso se incorporan grupos funcionales oxigenados que tienen el efecto de modificar el espacio interplanar, disminuyendo la energía de interacción entre las capas de grafeno, favoreciendo su exfoliación en medios acuosos; finalmente, la reducción de GO implica la remoción de grupos oxigenados [36, 37]. En tanto que los métodos electroquímicos implican la oxidación anódica del grafito, en presencia de sales inorgánicas en un medio acuoso. La producción de radicales hidroxilo (OH^\cdot) y oxígeno producidos por oxidación del agua, facilitan la intercalación de aniones entre las capas de grafeno y su posterior exfoliación a grafeno [38].

Los anteriores métodos mencionados para producir grafeno tienen ventajas y desventajas. El procedimiento a utilizar dependerá de la aplicación. Los métodos de exfoliación química son medios adecuados para aplicaciones en donde la cantidad es más importante que la calidad, pues aunque la conductividad de GO y rGO es menor que el obtenido por exfoliación física, tiene la ventaja de ser más versátiles para aplicaciones en compósitos o películas delgadas, y es más fácil su procesamiento. Esto debido a que el grafeno prístino es hidrofóbico y fácilmente forma aglomerados irreversibles o restaura su condición grafitica en soluciones acuosas en ausencia de algún dispersante.

2.4 Métodos de exfoliación química

Como anteriormente mencionamos, los métodos químicos de producción de grafeno consisten en la exfoliación de cristales de grafito en solución, haciendo uso de oxidantes fuertes en medio ácido y requiere tres pasos: oxidación de grafito, exfoliación de óxido de grafito a óxido de grafeno y la reducción de óxido de grafeno [39]. La actual atención en los métodos químicos se debe a que representa un método alternativo y económico de obtener grafeno; además de la interesante química de intercalación que presenta, proporcionando mayores oportunidades de obtener materiales híbridos.

El creciente interés por el óxido de grafito se debe a que es uno de los métodos más baratos y sencillos de procesamiento en fase acuosa de grafeno. Dado que su exfoliación en agua permite obtener muestras individuales conocidas como óxido de grafeno (GO). Por tanto, el óxido de grafeno corresponde a una monocapa de óxido de grafito y éste, es la forma en bulto de GO cuando el material seca, siendo además un estado intermedio entre el grafito y óxido de grafeno, mientras que GO es la forma dispersable del grafeno prístino. A pesar de la relevancia del grafeno, GO tiene propio interés científico, como una forma básica de carbono y de importancia tecnológica, ya sea como plataforma de nuevos materiales o materiales compuestos basados en GO, y demostrado en varias aplicaciones [4]. Esto se debe a la combinación de las propiedades únicas reportadas del grafeno prístino y la abundante química superficial que añade el óxido de grafeno, actualmente uno de los materiales más estudiados.

La siguiente Figura 2.4 sintetiza los métodos principales para obtener grafeno, grafeno prístino puede ser aislado por la exfoliación física de grafito o vía crecimiento sobre sustratos metálicos (CVD). Cabe señalar que los métodos químicos no producen propiamente grafeno prístino, sino su derivado químico que denominamos óxido de grafeno, dado el contenido de grupos funcionales y defectos en la red de carbono, que son muy dependientes de los parámetros del grafito precursor y de las condiciones de oxidación empleada. El interior del

triángulo representa una especie de diagrama de fases, de aumento de contenido de oxígeno y defectos en la red carbono, para las diferentes técnicas de reducción.

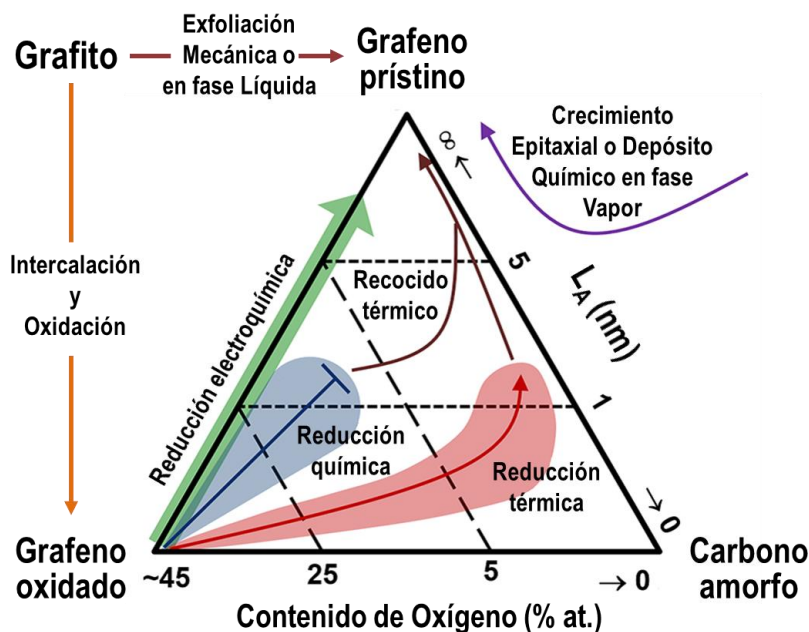


Figura 1.4 Métodos de producción de grafeno, el triángulo interior representa las características estructurales en el tamaño de las capas, contenido de oxígeno y defectos para las diferentes técnicas. Adaptado de la referencia [5].

2.4.1 Métodos de oxidación de grafito

Aunque Geim y Novoselov tienen el crédito de esta nueva área de investigación, algunos de los trabajos pioneros ya se conocían desde antes, con respecto a la exfoliación de grafito por métodos químicos. En 1859, Benjamin C. Brodie realizó la oxidación de grafito utilizando el método de intercalación desarrollado por el científico alemán C. Schafhaeutl [40, 41]. Una mejora a este proceso fue realizada más tarde por Staudenmaier, en donde mezclaba grafito, HNO_3 y KClO_3 disueltos en ácido sulfúrico concentrado, como disolvente para incrementar la acidez de la mezcla [42]. Sin embargo, el uso de KClO_3 y su adición a la mezcla de ácidos plantea un riesgo constante de explosión, además de requerir días o semanas para la oxidación. Este método fue modificado por Hummers y Offeman en 1958, reemplazando el KClO_3 con KMnO_4 y NaNO_3 [43]. La reacción resultante era rápida, sólo requería 2 horas y se realizaba a baja temperatura ($45\text{ }^\circ\text{C}$) produciendo GO con una relación atómica de carbono a oxígeno (C/O) de 2.1 a 2.9. Recientemente, el método de Hummers fue mejorado por Marcano et al., mediante un aumento en la proporción de KMnO_4 y sustituyendo NaNO_3 por

H₃PO₄ [44]. De acuerdo con los autores, este protocolo evita la generación de gases tóxicos como el NO₂, N₂O₄ o ClO₂ en la reacción por la ausencia de NaNO₃. Además, consideran que el ácido fosfórico ayuda a preservar los planos basales del grafito, logrando un mayor rendimiento del material resultante respecto al método Hummers, que actualmente es uno de los métodos más empleados.

2.5 Materiales basados en grafeno

La ocurrencia de Geim y Novoselov de aislar el grafeno por exfoliación mecánica refutaba el teorema de Mermin-Wagner, que planteaba la imposibilidad teórica de obtener tal material. Los resultados de las mediciones eléctricas del grafeno describieron propiedades nuevas en el material que concibieron múltiples aplicaciones tecnológicas. El otorgamiento del premio Nobel de Física, a los investigadores en el 2010 generó aún mayores expectativas. Basta un ejemplo: un material con una superficie específica grande, combinado con la alta conductividad eléctrica [17, 45], resistencia mecánica [20], la relativa facilidad de funcionalización [33] y con potencial de producción escalable [46], lo hacen atractivo. Este material es el grafeno, una fuente de diversas aplicaciones que plantea retos y oportunidades de investigación. Desde la comprensión de sus propiedades fundamentales y de las técnicas de producción, hasta su integración en dispositivos a base de grafeno e implementación en sistemas o componentes electrónicos, con claras ventajas de tamaño, flexibilidad, peso y potencia.

2.5.1 Aplicaciones previstas

Una amplia gama de aplicaciones ha sido prevista para el grafeno y comprende varias disciplinas: como plataforma en aplicaciones energéticas tales como electrodos transparentes y conductores, en celdas solares o en las baterías de iones de litio y supercondensadores [4, 10]. Cada aplicación utiliza y demanda un conjunto diferente de propiedades. Por ejemplo, aplicaciones como electrodos o sensores requieren películas delgadas, mientras que para dispositivos de almacenamiento de energía —baterías, capacitores— o materiales compósitos, se requiere mayor cantidad de material. En compósitos es requisito buena dispersión para prevenir la aglomeración, mientras que grafeno de alta calidad y sin defectos tiene limitada dispersión en solventes orgánicos y es propenso a la aglomeración [47]. Por tanto, la funcionalización de grafeno tiene ventajas y desventajas, dado que es necesario balancear la densidad de los grupos funcionales, que favorecen la dispersión y reactividad pero afectan la conductividad eléctrica. Remover los grupos funcionales mejora la conductividad pero reduce el número de sitios activos. De modo que el uso del grafeno en estas aplicaciones, es un ejercicio de compromisos y la cantidad y calidad requerida, dependerá de la aplicación [47].

Un resumen de las propiedades importantes de grafeno para las diferentes aplicaciones se muestra en la Tabla 2.2, donde los símbolo marcados como ✓ indica parámetro importante, X falta de importancia y □, que la propiedad puede ser importante, respectivamente.

Tabla 2.2 Sumario de las propiedades más importantes requeridas para las diferentes aplicaciones de grafeno.

APLICACIÓN	Conductividad eléctrica	Resistencia	Elasticidad	Área superficial	Transparencia	Conductividad térmica	Inerte	Impermeabilidad a gases
Transistores	✓	X	X	X	X	X	✓	X
Dispositivos de almacenaje de energía	✓	X	X	✓	X	X	✓	X
Electrodos	✓	□	□	□	□	X	✓	X
Tintas conductivas	✓	X	✓	X	□	X	✓	X
Compósitos poliméricos	✓	✓	✓	✓	□	✓	✓	□
Sensores	✓	X	□	X	X	X	✓	□

De la anterior Tabla se puede apreciar que el grafeno puede ser un gran material para una variedad de aplicaciones, que incluyen dispositivos electrónicos, supercapacitores, baterías, materiales compuestos, pantallas flexibles y transparentes y como sensores [46, 48]. Sin embargo, uno de los requisitos para explotar las potenciales aplicaciones previstas del grafeno es su disponibilidad y condición de ser procesable. Debido a sus propiedades de conducción y área superficial, los materiales de grafeno han despertado gran interés en la detección de especies químicas. Además, se ha informado que las propiedades superficiales del grafeno son sensibles a adsorbato moleculares, lo cual ha motivado su estudio y aplicación como plataforma de detección. Otro material interesante en este tipo de aplicaciones es el óxido de grafeno, principal derivado del grafeno prístino obtenido por la oxidación-exfoliación química de grafito y por consiguiente, uno de los principales objetivos de este trabajo, es la síntesis de materiales basados en óxido de grafeno y su evaluación en la detección de gas hidrógeno.

2.6 Aplicación del óxido de grafeno en sensores de gas

Los sensores de gas juegan un papel importante en numerosos campos de aplicación como el monitoreo ambiental, la producción y seguridad industrial, el diagnóstico médico, militar y aeroespacial [49]. La detección de gases son aplicaciones atractivas considerando las propiedades electrónicas del grafeno y su elevada área superficial. Una mayor área superficial conduce a una mayor adsorción de las especies de gas, y por lo tanto, una mayor capacidad de

detección. Adicionalmente, el uso de materiales nanoestructurados ofrece otros beneficios como bajo consumo de energía, peso ligero y su integración en miniatura. De ahí que los materiales de grafeno sean candidatos prometedores como elementos de detección, para el desarrollo de sensores de gas de alta eficiencia. Asimismo, recientes trabajos han demostrado el potencial del grafeno como sensor de gas, e incluso la posibilidad de detección de una sola molécula [50, 51].

Por otra parte, los métodos actuales para obtener materiales basados en grafeno permiten la síntesis de nuevos materiales híbridos, como los sistemas carbono-nanopartículas metálicas, proporcionando así mayores posibilidades de obtener materiales nano-estructurados en este tipo de aplicaciones. Johnson ha informado de la detección de H₂ a temperatura ambiente, con un rápido tiempo de respuesta y de recuperación a partir de películas porosas de nanocintas de grafeno decoradas con Pd [52]. Mubeen ha reportado la aplicación de películas porosas de nanotubos de carbono decoradas con Pd, en la detección de H₂ [53]. En este mismo contexto, Cui ha informado de la obtención de grafeno reducido decoradas con nanopartículas de plata, y su aplicación en la detección de amoníaco [54], mientras que Prezioso describe la detección de NO₂ a partir de únicamente óxido de grafeno, indicando que las propiedades de detección están mediadas por los grupos funcionales [55].

Los trabajos mencionados anteriormente muestran que la funcionalización e incorporación de nanopartículas, así como la presencia de grupos funcionales en las capas de grafeno, juegan un papel significativo en la detección de gases. Los grupos funcionales pueden actuar como sitios activos para la interacción con las moléculas gaseosas, pero también pueden afectar en la respuesta del sensor mediante una recuperación lenta e irreversible, haciéndolos incapaces de producir señales de detección reproducibles y confiables [56]. Los materiales híbridos carbono-nanopartículas metálicas son benéficos en varios sentidos: (i) las capas de grafeno tienden al re-apilado por eliminación de grupos funcionales y vale la pena señalar que el espaciamiento entre capas, es vital para obtener materiales funcionales. Una separación adecuada no solo previene el re-apilado y mantiene el área superficial, sino también proporciona el espacio necesario para la difusión de moléculas o iones a detectar. (ii) las nanopartículas metálicas sufren de agregación debido a su alta energía superficial, lo que conduce a disminuir el número de sitios accesibles y por lo tanto, la declinación de las actividades catalíticas [57]. Por tanto, los materiales bidimensionales de carbono son atractivos como soportes de las nanopartículas, que permiten mejorar su dispersión mediante un decremento de la energía superficial de las NPs, mientras que la incorporación de nanopartículas en las capas de grafeno preserva el

espaciado e impide el re-apilado [58]. (ii) Finamente, una de las características de los materiales a escala nano es su alta relación área/volumen, que favorece la adsorción del gas sobre el sensor, permitiendo aumentar la sensibilidad del dispositivo, donde la interacción entre el gas de interés y la capa activa del sensor, se favorece [59].

El interés en el grafeno en aplicaciones de detección es evidente por el número de publicaciones de acuerdo con la búsqueda en la base de Scopus, con palabras clave como grafeno, óxido de grafeno y sensor de gas, como se muestra en la Figura 2.5. Sin embargo, en el caso del óxido de grafeno, el control de la conductividad eléctrica es fundamental, para obtener la adecuada sensibilidad, estabilidad, reproducibilidad y selectividad. En este sentido, el parámetro más crítico es el grado de funcionalización por los grupos funcionales oxigenados, que pueden favorecer la adsorción de las moléculas del gas pero a su vez, reducen el transporte eléctrico. Una cantidad óptima de los grupos funcionales dependerá del gas de interés y del mecanismo de detección implicado en la respuesta.

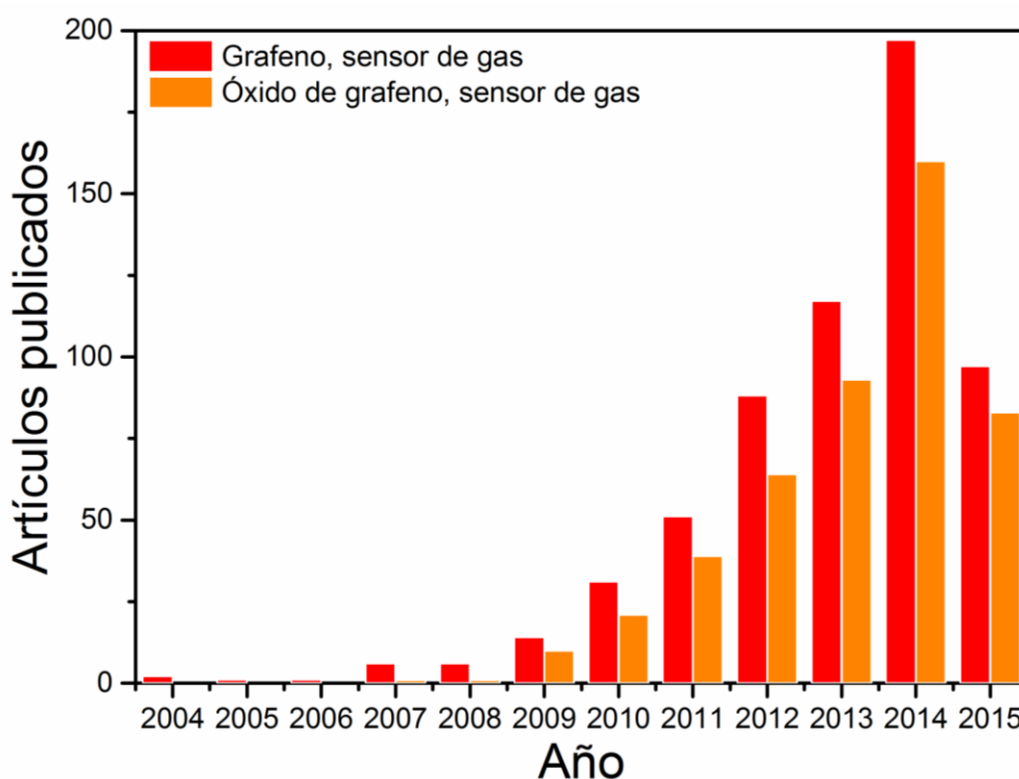


Figura 2.5 Número de artículos publicados sobre sensores de gas con grafeno y óxido de grafeno. Fuente Scopus ISI web, agosto de 2015.

2.6.1 Sensores de gas hidrógeno

El hidrógeno es un gas peligroso pero importante que se utiliza en diversas aplicaciones como la reducción química, o como gas portador en los procesos industriales y en la cromatografía de gases [60]. Durante los últimos años, la creciente demanda de energía, impulsado tanto por el crecimiento socioeconómico de las naciones, como por el aumento de la población mundial; así como el reconocimiento de los problemas ambientales derivados del uso de los combustibles fósiles, ha obligado a la sociedad plantear un nuevo paradigma del binomio energía-medio ambiente, así como el establecimiento de nuevas acciones que buscan reducir la emisión global de dióxido de carbono. Como resultado de ello, la atención hacia las fuentes de energía alternativa, y en particular, el potencial energético del hidrógeno ha emergido como opción sustentable de energía [61].

En este sentido, el hidrógeno es considerado un combustible ideal por su alto contenido de energía, naturaleza no contaminante y disponibilidad. Tiene gran potencial como opción energética en muchas aplicaciones industriales y tecnológicas. Su combustión con el aire produce solamente agua y es un elemento común en la tierra: se encuentra presente en el agua, la biomasa y los hidrocarburos [61, 62]. El uso de H₂ puede contribuir a satisfacer la creciente demanda energética; sin embargo, para su implementación se requieren sistemas de monitoreo y detección de fugas, puesto que el hidrógeno es invisible, inodoro y altamente inflamable. A concentraciones superiores al 4% de volumen en aire es inflamable, y explosivo en un amplio rango de concentraciones (15-59%) a presión atmosférica normal [63].

Los sensores convencionales de H₂ basados en óxidos metálicos como SnO₂ [64], In₂O₃ [65], ZnO [66], NiO [67], y TiO₂ [68], han mostrado sensibilidades apropiadas; sin embargo, desde el punto de vista de consumo de energía no es favorable dado su funcionamiento a altas temperaturas (~400 °C). Actualmente, los sistemas paladio-hidrógeno (Pd-H₂) son temas clave en varias aplicaciones como el almacenamiento de hidrógeno, los procesos de hidrogenación y en la detección. En este contexto, el paladio es un material atractivo para la detección de H₂ debido a su alta solubilidad a temperatura ambiente; sin embargo, los sensores de H₂ basados en películas de Pd son vulnerables a cambios estructurales debido a la formación de hidruro de paladio (PdH_x) [69]. Dos fases PdH_x pueden ocurrir: la fase α (solución sólida de H y Pd, Pd_α) y la fase β (hidruro de paladio, Pd_β). El aumento en la concentración de hidrógeno que se incorpora en paladio produce la transición de fase de Pd_α a Pd_β, causando su expansión irreversible y daño estructural en Pd [70]. Este fenómeno puede modificar el coeficiente de difusión de H₂ que afecta los tiempos de respuesta y recuperación

en la detección, en particular a altas y bajas concentraciones [71]. Uno de los actuales enfoques para superar estas dificultades es dirigir la investigación hacia las diversas nanoestructuras de Pd como son los nanoalambres [72, 73], nanotubos [74] y materiales compósitos [75], con el fin de obtener un mejor rendimiento en términos de sensibilidad, tiempo de respuesta y estabilidad.

2.7 Sistemas de detección de gases

La detección de gases ha sido siempre un tema complejo. A la fecha, no existe sensor de gas que sea 100% selectivo a un solo gas. Obtener tal selectividad requiere el uso de instrumentos que emplean técnicas analíticas de identificación de gases, como por ejemplo, instrumentos infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR), que utilizan las características espectrales en el infrarrojo de los gases, o cromatografía de gas, que emplean columnas analíticas y espectrómetros de masas, que identifican las moléculas mediante las características deflexiones variables por un campo magnético [76, 77]. Estos instrumentos proporcionan lecturas precisas y selectivas del gas de interés. Sin embargo, estos instrumentos analíticos requieren operadores calificados y en general, son muy caras y diseñadas para aplicaciones específicas en el laboratorio o en línea de producción dentro de las instalaciones de una planta. Además, sufren de limitaciones como alto mantenimiento, tiempo de respuesta lento y de gran tamaño, lo que resulta poco práctico en el monitoreo de la calidad del aire y en el área de seguridad. Comúnmente se utilizan como un último recurso para aplicaciones en las que un sensor adecuado no está disponible.

2.7.1 Sensores de gas

Un sensor de gas es un transductor que detecta las moléculas del gas de interés y que produce una señal eléctrica, con una magnitud proporcional a la concentración del gas. A diferencia de otros sistemas de monitoreo de gas, éstos son relativamente sencillos, aunque la detección de los gases es mucho más complicada [77]. Dado que literalmente existen cientos de diferentes gases y una amplia gama de aplicaciones en las que estos gases están presentes, cada aplicación debe implementar un conjunto único de requisitos. Por ejemplo, algunas aplicaciones pueden requerir la detección de un gas en específico, eliminando las lecturas de otros gases de fondo. Por el contrario, otras aplicaciones pueden requerir un valor cuantitativo de la concentración de cada gas presente en la zona.

2.7.2 Tipos de sensores de gas.

Actualmente existen diferentes tecnologías disponibles para la detección de gases, cada uno con ventajas y desventajas. La Figura 2.6 muestra los cinco tipos

más representativos y utilizados en el monitoreo de gas, principalmente en aplicaciones de calidad del aire y seguridad [78].

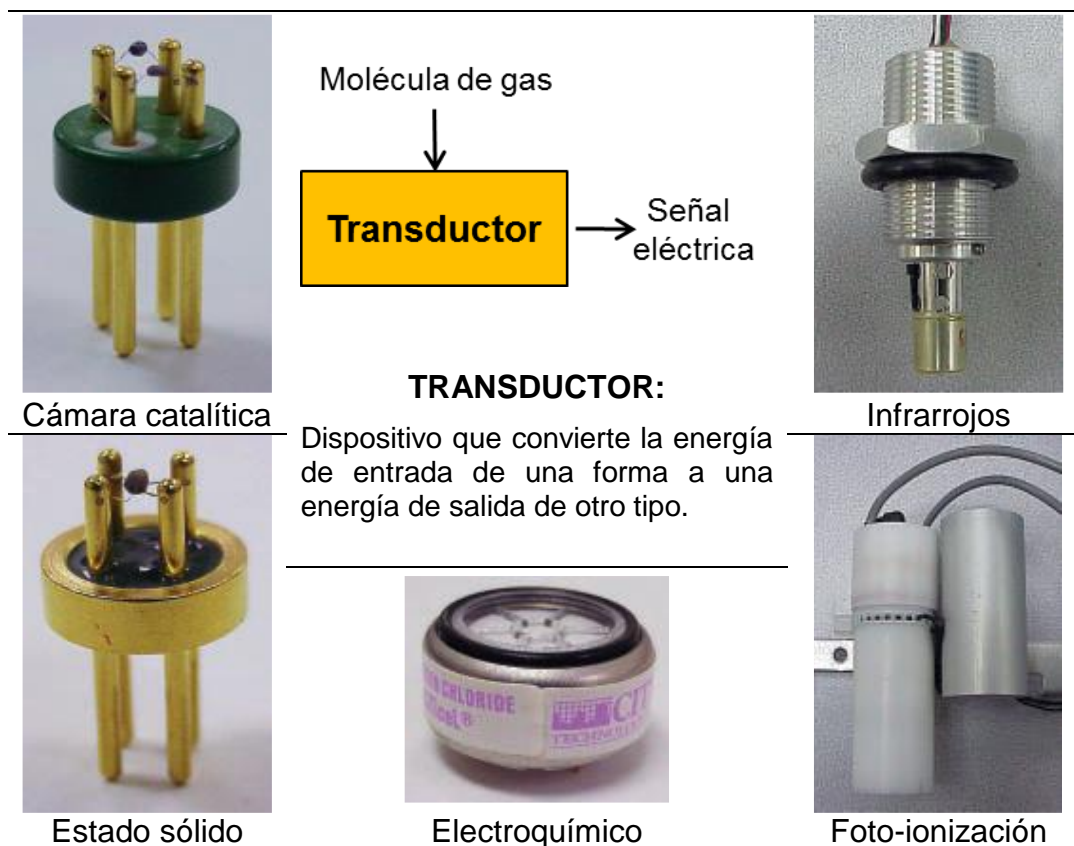


Figura 2.6 Definición de transductor y ejemplos de diferentes sensores de gas.

Todos estos sensores se utilizan comúnmente para la detección de gases tóxicos y combustibles en el área de trabajo, o para el control de procesos. Una característica común de estos sensores, a pesar de que se afirma a menudo o implícitamente, es que no están especializados para detectar cualquier gas específico. Cada sensor es sensible a un grupo o una familia de los gases. En otras palabras, el sensor no es específico y está sujeta a interferencia por otros gases. Por ejemplo, un detector de humo en casa, no puede distinguir entre el humo causado por un incendio y el originado por la quema de los alimentos en la estufa o en el horno.

2.7.3 Términos básicos en sensores de gas

El vocabulario internacional de términos básicos y generales de metrología define los siguientes términos comúnmente empleados en la medición y detección de gases [79]:

Linealidad: Cuantitativamente, la linealidad se refiere a la señal de salida en relación con la concentración del gas. Por ejemplo, si 1 Voltio (V) es igual a 10 ppm, una escala completa de 5 V por tanto representa 50 ppm, entonces la salida es lineal. En la mayoría de los sensores, la salida inicial del sensor es lineal o cerca de ella, pero conforme la concentración de gas aumenta, la señal de salida se reduce gradualmente. La Figura 2.7 muestra la curva típica de la respuesta de los sensores.

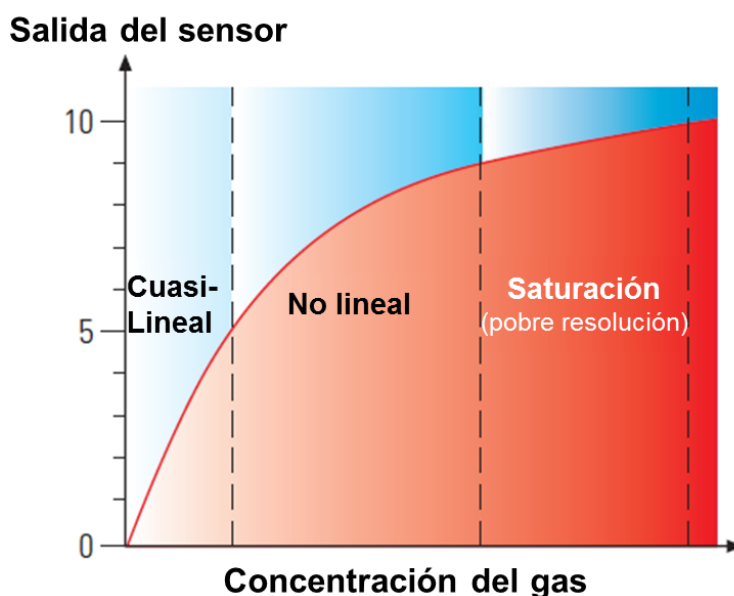


Figura 1.7. Curva de respuesta típica de un sensor. Adaptado de la referencia [80].

La especificidad o selectividad:

Esta es la capacidad de un instrumento para detectar un gas objetivo sin ser afectado por la presencia de otros gases interferentes. La mayoría de los sensores son sensibles a una familia de gases y no hay sensor específico a un solo gas. Diferentes técnicas se emplean con el fin de lograr algún grado de selectividad para adaptarse a aplicaciones prácticas. Por ejemplo, un filtro de carbón se utiliza para filtrar la mayoría de los hidrocarburos, mientras que puede dejar pasar CO, H₂ y CH₄. En los sensores de estado sólido, la temperatura de la superficie del sensor se puede configurar de manera diferente, con el fin de que sea más sensible a un gas y menos sensible a otros gases [81].

Tiempo de respuesta:

Esta se define típicamente como el tiempo necesario, para que un sensor pueda para leer cierto porcentaje de la lectura a escala completa, después de ser expuesto a una concentración a gran escala de un gas dado. Por ejemplo, $T_{80} = 30$ segundos, significa que el sensor tarda 30 segundos para alcanzar 80% de la lectura de escala completa.

Reproducibilidad: Grado de concordancia entre las mediciones consecutivas de del sensor hacia un mismo gas bajo condiciones similares de medición.

Escala lineal: Escala en el que cada separación se relaciona con el intervalo de la escala correspondiente por un coeficiente de proporcionalidad que es constante a lo largo de la escala. Conforme la concentración de gas aumenta, la señal de salida se hace más pequeño en relación con el aumento de la concentración de gas, resultando en una pobre resolución. La mayoría de los sensores proporcionan una mejor precisión en concentraciones más bajas que en concentraciones muy altas. Por lo tanto, los instrumentos en el mercado hoy en día suelen tener señales de salida que se linealizan digitalmente.

2.8 Sensor propuesto

Finalmente, el sensor propuesto en este trabajo de tesis consiste de una capa activa conformada por muestras óxido de grafeno con nanopartículas de paladio, en donde la interacción entre las moléculas de hidrógeno y la capa activa produzcan procesos de transferencia de carga vistos como un cambio de impedancia, misma que es identificada como señal de detección del gas. La representación esquemática del sensor se muestra en la siguiente Figura 2.8, así como los posibles procesos de transferencia de carga en la detección.

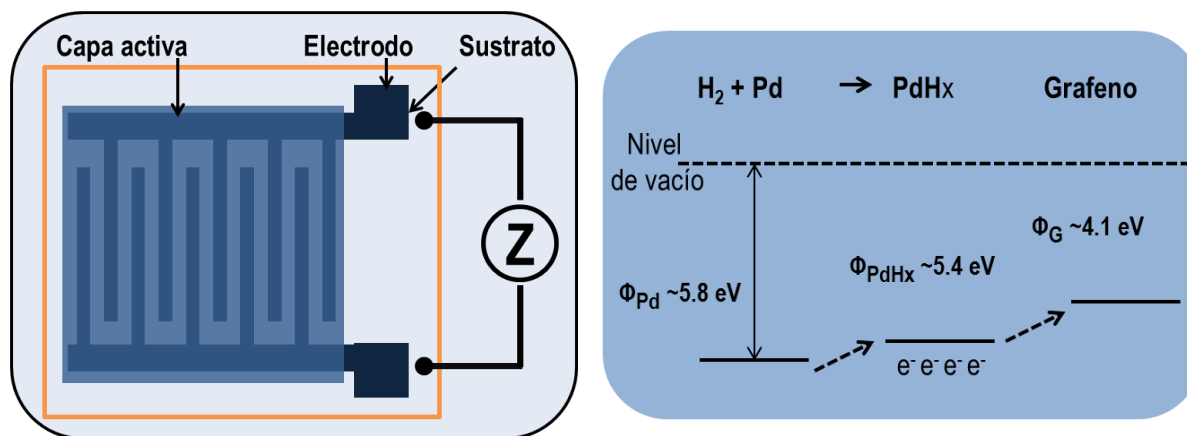
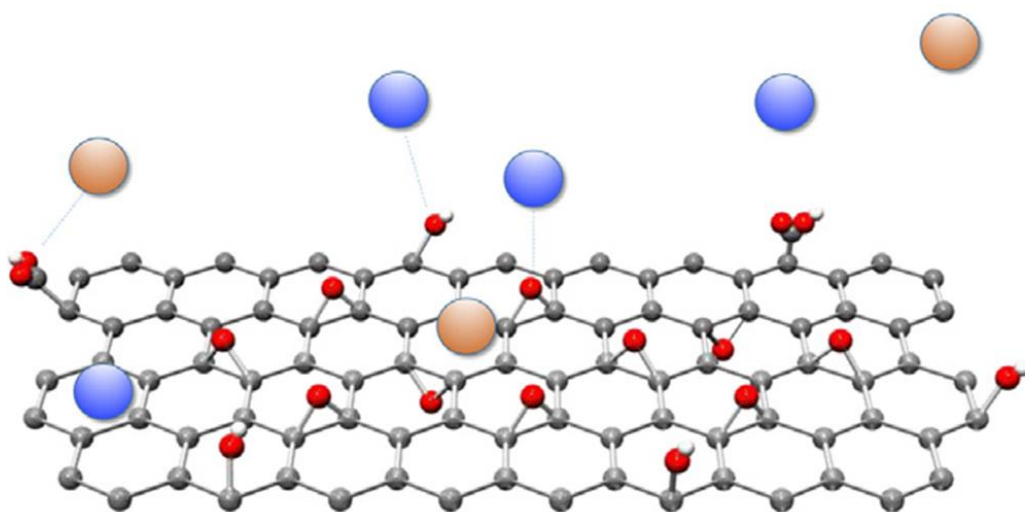


Figura 2.8 Representación esquemática de la configuración experimental del sensor realizado y los posibles mecanismos de transferencia de carga, durante la detección del gas hidrógeno.

3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En esta sección se describe la síntesis de óxido de grafeno y la preparación de los sensores prototipos para la detección de hidrógeno, basados en nanopartículas de paladio ancladas sobre las capas de grafeno, mediante un método de síntesis por microondas. También se indica el procedimiento de fabricación de los sensores prototipos, realizado a partir de las suspensiones de éstos materiales, utilizados como capa activa sobre electrodos de cobre en sustratos de vidrio.



Sensores de gas basados en óxido de grafeno

3.1 Introducción

Estructuralmente, el grafeno es una capa de átomos de carbono con enlaces covalentes sp^2 puro, densamente empaquetados en forma hexagonal y de un solo átomo de espesor. El grafeno de mejor calidad, en términos de integridad estructural, se obtiene por exfoliación mecánica de grafito pirolítico altamente orientado; por tanto, la eficacia de cualquier otro método de síntesis de grafeno se determina por comparación con las propiedades del grafeno prístino, es decir, grafeno exfoliada mecánicamente. Aunque el grafeno prístino tiene una baja concentración de defectos estructurales que lo hace interesante para estudios fundamentales, el número de capas y tamaño son en gran parte incontrolables. Actualmente varias estrategias buscan obtener grafeno de forma reproducible y escalable, dentro de éstos podemos mencionar a los métodos de exfoliación covalente y no covalente de grafito en solución. Un ejemplo exfoliación covalente corresponde a los métodos de exfoliación química; en tanto que uno no covalente, concierne a la exfoliación en fase líquida con disolventes como pueden ser N-metil-pirrolidona.

La producción de grafeno por exfoliación química se ha convertido en un método popular por su relativa fácil implementación y costo [33]. Un común denominador en estos procesos es el uso de algún agente oxidante en medio ácido, que favorece la intercalación de los iones entre las capas de grafito facilitando su exfoliación hasta capas constituyentes [82]. Las características químicas resultantes de GO están determinadas, en gran medida, por el grado de heterogeneidad superficial, relacionada con la presencia de hetero-átomos incorporados en la oxidación. Uno de los principales corresponde al oxígeno enlazado covalente al carbono, visto como un aumento en la concentración de grupos funcionales. Estos grupos funcionales oxigenados son resultado de la quimisorción de oxígeno durante la oxidación acuosa del grafito. De modo que la oxidación del grafito introduce grupos funcionales en GO e incluso iones remanentes en la matriz de carbono, alterando seriamente las propiedades fisicoquímicas y características superficiales del grafito precursor. Un alto nivel de oxidación produce daños irreversibles en la red de grafeno y el material resultante en consecuencia, es aislante [83-85].

Al oxidar el grafito para obtener GO se interrumpe la hibridación sp^2 de las capas de grafito y en consecuencia, GO contiene dos dominios diferentes distribuidos al azar: (i) regiones de grafeno puro con átomos de carbono con hibridación sp^2 , y (ii) zonas de oxidación aislantes, derivado del cambio en composición con los enlaces al oxígeno y que forman hibridación sp^3 con los átomos de carbono, como se representa en la Figura 3.1, en claro contraste al grafeno ideal, compuesto de átomos de carbono con hibridación 100% sp^2 .



Figura 3.1 Modelo estructural de óxido de grafeno que consiste de dominios de carbono con hibridación sp^2 y sp^3 .

El método de Hummers es actualmente el principal método para la preparación de GO, y el grafito es comúnmente elegido como material de partida debido a su disponibilidad y bajo coste. Este procedimiento se muestra en la siguiente Figura 3.2 y consta de tres fases con reacciones de baja, media y alta temperatura; durante el cual el grafito se oxida progresivamente, y un gran número de grupos funcionales que contienen oxígeno, se intercalan en ambas caras de una capa de grafito. La intercalación de los grupos funcionales supera la fuerza de van der Waals y amplía la distancia entre capas. Esta estructura de capas expandidas es entonces fácilmente exfoliada mediante fuerzas externas, como pueden ser los ciclos de ultrasonidos. Es decir, el grafito expandido se puede exfoliar en varias capas e incluso monocapas de óxido de grafeno.

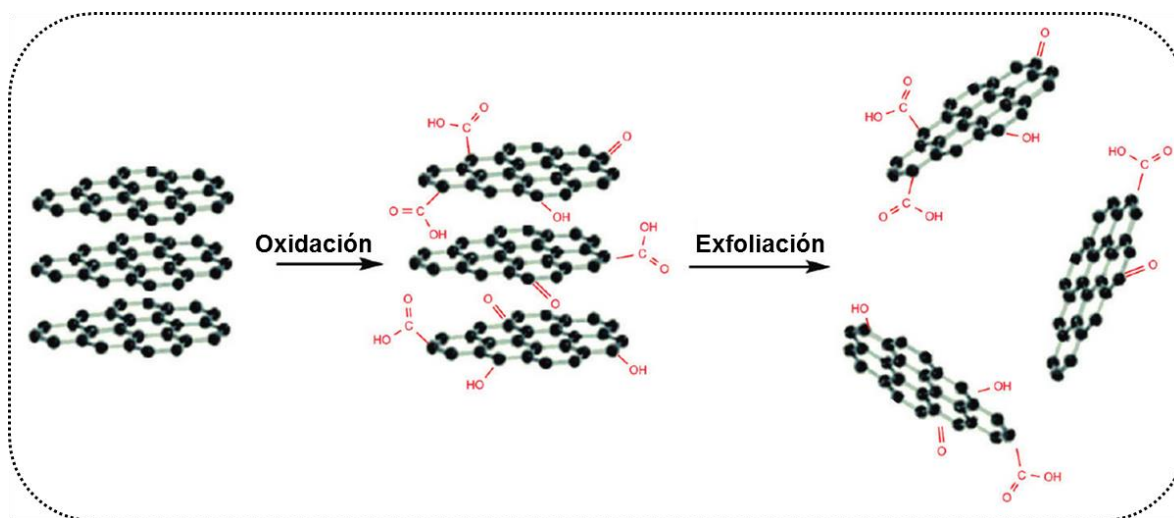


Figura 3.2 Esquema de la ruta de síntesis del óxido de grafeno indicando los procesos de oxidación y exfoliación durante el procedimiento. Adaptado de referencia [86].

3.2 Síntesis de óxido de grafeno

3.2.1 Materiales y reactivos

El óxido de grafeno (GO) fue preparado a partir de la oxidación de polvo de grafito comercial por el método modificado de Hummers [43]. Los reactivos utilizados en la reacción fueron polvo de grafito ($<150\ \mu\text{m}$, $\geq 99.99\%$ base metal), ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 , 98%), permanganato de potasio (KMnO_4 , 99%), HCl (37% base agua) y H_2O_2 (30% base agua), todos proporcionados por Sigma Aldrich y usados como se recibieron.

3.2.2 Procedimiento de oxidación

En un vaso de precipitado, que contiene el polvo de grafito, se agregaron ácido sulfúrico concentrado bajo agitación mecánica y en un baño frío. Luego se añadieron muy lentamente al sistema KMnO_4 a una temperatura inferior a $10\ ^\circ\text{C}$. La mezcla se torna verdosa debido a la formación del agente oxidante (presumiblemente Mn_2O_7). Conforme la reacción avanza, la mezcla comienza a espesarse y consumido el agente oxidante —perceptible por la desaparición del color verdoso—, se retiró el baño frío y la mezcla se calentó a $35\ ^\circ\text{C}$. Posteriormente la reacción se diluyó con agua fría y H_2O_2 , que se agregaron para solubilizar los subproductos de KMnO_4 a iones solubles de manganeso Mn(II), lo que modifica el color de la solución a amarillo pálido. La suspensión resultante fue luego filtrada con ayuda de vacío, utilizando una membrana de nylon ($0.45\ \mu\text{m}$). Este filtrado se realizó estando la solución todavía caliente, para evitar la precipitación de las sales ligeramente solubles, de los ácidos metálicos formados en la reacción. Finalmente se realizaron una serie de lavados hasta un pH neutro, durante el cual se adicionó HCl al 5%. Al finalizar este procedimiento, el sólido recuperado GO fue secado a $60\ ^\circ\text{C}$ por 12 horas. La exfoliación y dispersión homogénea del óxido de grafeno se realizó a una concentración de $1\ \text{mg/mL}$, aplicando ultrasonido por 30 minutos.

Durante los procedimientos de oxidación de grafito realizados, se evaluaron diferentes condiciones de síntesis como son el tiempo de oxidación y la cantidad de agente oxidante empleado, con la finalidad de determinar una adecuada expansión de las capas de grafito, que permita su exfoliación y que no afecte significativamente en las propiedades de conducción del material. En este sentido, el rendimiento de GO se beneficia con mayores tiempos de agitación y una menor cantidad de agente oxidante. Además, una preparación adecuada requiere que se preste especial atención en algunos pasos clave, como por ejemplo, la adición de agua, para evitar la hidrólisis a alta temperatura.

3.2.3 Funcionalización de óxido de grafeno con paladio

La síntesis de las nanoestructuras grafeno-nanopartículas de paladio se realizaron por el método de microondas reportado por Il-Kwon Oh [87, 88]. Para ello, 0.5 g de óxido de grafito sintetizado se dispersaron en etanol y posteriormente, 0.3 g de acetilacetato de paladio (II) (Pdacac, Sigma Aldrich, 99%) y 0.30 mL de 1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato (EMIM-BF₄, Sigma Aldrich) se añadieron y mezclaron por ultrasonido (Branson, 42 KHz, 230 W) por 30 min. La mezcla homogénea resultante se expuso a tres ciclos consecutivos de irradiación de microondas (ETHOS, Milestone, ~700 W), para un total de aproximadamente 10 minutos. La carga metálica fue calculada en 20% en peso respecto al material de carbono. Durante este proceso, la temperatura de reacción debe controlarse para evitar cualquier reacción entre el material sintetizado y los contenedores de teflón del equipo de microondas. La nanoestructura resultante fue utilizada como capa activa en la detección del gas hidrógeno e identificada como PdGO, dado que el grafeno fue sintetizado por métodos químicos.

3.3 Fabricación de los sensores

Los sensores prototipos evaluados se realizaron en la configuración de dos electrodos sobre sustratos de vidrio (10 x 10 mm). Inicialmente los sustratos se limpiaron mediante lavados sucesivos en acetona, etanol y agua desionizada por ultrasonido durante 15 minutos a temperatura ambiente. Luego se colocaron dos cintas adhesivas de cobre (Copper Conductive Tape 3M) sobre los sustratos separadas a menos de 2 cm. El depósito de la capa activa se realizó goteando 60 µL de la suspensión del material sintetizado para cerrar el circuito. Los dispositivos preparados se secaron a 80 °C durante una noche. Estos materiales se dispersaron en agua desionizada para producir una suspensión estable a una concentración 25 mg/mL, al cual se añade PVA (MW 1500 a 2%) para mejorar la dispersión. La evaporación del agua produce la formación de la película activa que cubre el espacio entre las cintas de cobre.

3.4 Sistema de detección

La configuración del sistema de detección utilizado se muestra en la Figura 3.3, que consta de aire comprimido extra seco (UN 1002) y gas hidrógeno grado cromatográfico (UN 1049, 99.998% MIN.) ambos de INFRA, con sus respectivos reguladores, controladores de flujo; la cámara de prueba y el sistema de análisis. El flujo de los gases fue controlado por válvulas reguladoras de caudal y controladores de flujo másico (Aalborg). El caudal suministrado fue verificado con un flujómetro de gas universal (Agilent Technologies ADM1000). Al final de la línea se coloca una válvula de retención para mantener la presión cercana a la

atmosférica y el gas de escape se envía a un contenedor de agua. Todas las pruebas se realizaron con las siguientes condiciones: temperatura: 24 ± 2 °C, presión: 1.0 ± 0.05 bar, caudal de gases de: 100 ± 2 sccm y humedad atmosférica relativa de: $50\% \pm 10\%$.

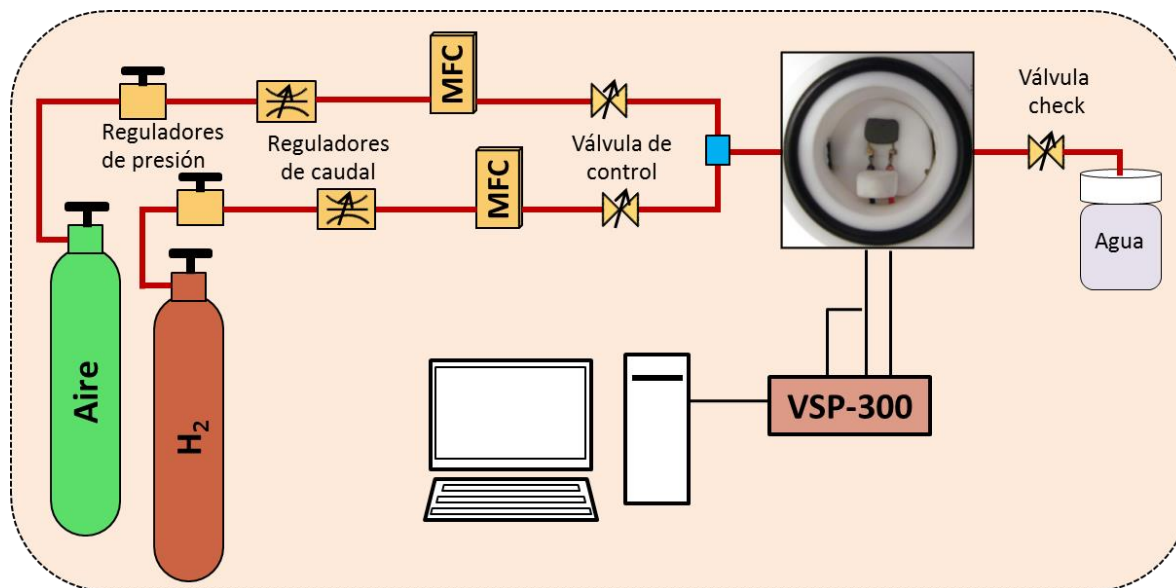


Figura 3.3 Representación esquemática de la configuración experimental. utilizada para la detección de gas hidrógeno.

Las pruebas de detección de H₂ se realizaron a partir de la respuesta en impedancia de los sensores prototipos, que se colocaron dentro de la cámara hermética de teflón con un volumen de aproximadamente 100 mL. Un voltaje de polarización de 1 V se aplica a los sensores y la variación de la impedancia se registra con el potencióstato Bio-Logic VSP-300 en modo PEISW (control de la perturbación en voltaje). Los sensores se sometieron a ciclos de exposición a 0.0%, 0.01%, 0.1%, 0.5%, 1.0%, 3% y 5% de volumen de hidrógeno en aire. La mezcla de gases es entregado a la cámara de prueba a un flujo constante de 100 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto) y la concentración de hidrógeno se determina a partir de la relación en volumen de H₂ en aire sintético. Inicialmente, los sensores se estabilizaron bajo el voltaje de polarización y una vez alcanzada una respuesta estable, los experimentos de detección se realizaron en la siguiente secuencia: (1) se hace fluir únicamente aire a través de la cámara para obtener una línea base estable (2), se libera el gas hidrógeno en la corriente de aire para detectar la señal de interés y (3) la cámara de prueba se purga con aire para la recuperación del sensor. La duración de los ciclos fueron 10 min para la detección y 20 min para la recuperación. La secuencia de prueba se realiza seis veces y la respuesta del sensor se calcula a partir de estos datos.

3.4.1 Sistema gas/aire empleado en la detección de hidrógeno

Las concentraciones de hidrógeno fueron determinados por el método volumétrico mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{V_g}{V_a + V_g} = \frac{V_g}{V_T}$$

donde V_g = volumen del hidrógeno, V_a = volumen del aire y V_T = volumen total.

Tabla 3.1 Relación volumétrica de los gases utilizados y las concentraciones de hidrógeno equivalentes en ppm y % en volumen.

100 sccm = 100mL/min		Concentración de hidrógeno	
V_a = Volumen de aire	V_g = Volumen de hidrógeno	Volumen (%)	ppm
95 mL/min	5 mL/min	5%	50000
97 mL/min	3 mL/min	3%	30000
99 mL/min	1 mL/min	1%	10000
99.5 mL/min	0.5 mL/min	0.5%	5000
99.9 mL/min	0.1 mL/min	0.1%	1000
99.99 mL/min	0.01 mL/min	0.01 %	100

3.5 Caracterización de los materiales

La difracción de rayos X en polvo (DRX) se utilizó para evaluar la fase y estructura cristalina de los materiales sintetizados. Las mediciones de difracción de rayos X se realizaron en un difractómetro Brucker D8 Advance, con radiación de cobre (Cu $K\alpha$: $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Los patrones de difracción se registraron en el rango de 5 a 90 en 2 theta con resolución de 0.02.

La morfología de los materiales fue analizada por microscopia de barrido en el microscopio Helios NanoLab 600i, con emisión de campo para imágenes de alta resolución. Las imágenes de electrones retrodispersados (*Backscattering*) fueron obtenidas mediante el microscopio Quanta 200 con filamento de tungsteno. La composición elemental de los materiales se determinó por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) con un espectrómetro de EDAX acoplado en el Quanta 200. Para imágenes de alta resolución se emplearon microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de alta resolución TEM (HRTEM) de los materiales, mismos que fueron capturados utilizando un microscopio de electrones de emisión de campo de ultra-alta resolución (FEI TECNAI a 300KV).

Los espectros Raman fueron realizados en el rango de 500 a 3500 cm^{-1} con un micro-espectrómetro Raman Renishaw Invia, utilizando un láser verde de 20 mW (5.14 nm, 2.41 eV, Spectra Physics) y objetivo LEICA (50X, 0.75 NA). Los espectros fueron realizados con el 3-5% de potencia. Para cada muestra, cinco espectros Raman fueron colectados en diferentes puntos y los datos fueron promediados.

Los espectros infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) se registraron en la región 4000-600 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y 64 tiempos de escaneo con un espectrómetro FTIR Shimadzu (equipado con cristal de diamante). Los espectros FTIR-ATR de las muestras se realizaron para identificar los grupos funcionales presentes en GO.

Las pruebas de detección se realizaron a partir de la respuesta en impedancia de los sensores, que se registraron con el potenciostato VSP-300 de Bio-logic. La espectroscopia de impedancia electroquímica consiste en aplicar un voltaje de prueba a diferentes frecuencias y observar la respuesta en corriente en función de la frecuencia y del tiempo, como se observa en la Figura 3.4. Estas mediciones se realizaron a una frecuencia de 1 KHz con perturbación de 50 mV para cada sensor evaluado.

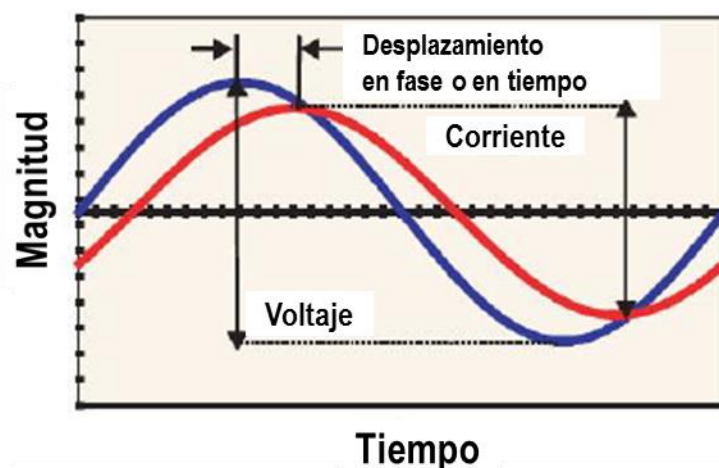
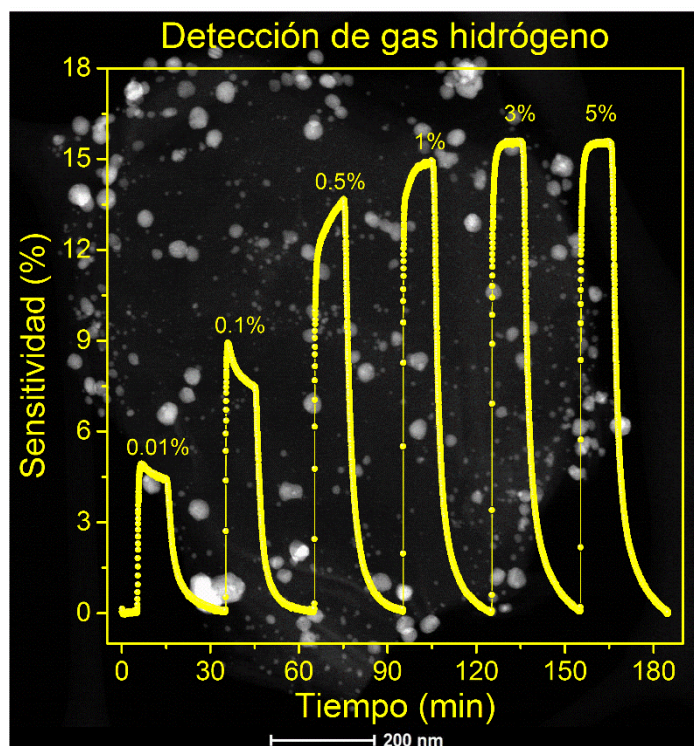


Figura 3.4 Representación esquemática de la perturbación en voltaje y respuesta en corriente, mediante la técnica de impedancia electroquímica.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización del óxido de grafeno, la funcionalización de GO con nanopartículas de paladio y los resultados de la detección del gas hidrógeno. Los resultados de detección de hidrógeno se realizaron a partir de la respuesta por impedancia de los sensores prototipo, en corriente de aire en el rango de concentraciones de 0.01 a 5% en volumen de hidrógeno.



Respuesta en sensibilidad de los sensores prototipos a diferentes concentraciones de hidrógeno e imagen de una estructura individual de PdGO, evaluadas como capa activa en la detección.

4.1 Discusión de resultados

4.1.1 Oxidación de grafito

Cuando el grafito se expone a una exhaustiva oxidación en condiciones severas (con NaClO_3 y HNO_3 por ejemplo), se produce su total disolución molecular con productos finales de ácido melítico y CO_2 [89]. Si ahora la reacción de oxidación se realiza bajo condiciones controladas, se obtiene como producto de esta reacción un compuesto conocido como óxido de grafito. Este material se forma en un rango de estequiometrias con oxígeno enlazado a carbono, que conserva la estructura laminar del grafito pero no así su carácter poli-aromático que se pierde a causa de la quimisorción de oxígeno, en forma de grupos funcionales [90-92]. La cantidad relativa de los grupos oxigenados en la red de carbono, dependerán de las condiciones y grado de oxidación. La dispersión del óxido de grafito en agua, produce la ionización de éstos grupos funcionales facilitando la exfoliación, lo que permite obtener capas individuales de óxido de grafeno [93].

El método Hummers y sus variantes son los métodos más empleados para la preparación de óxido de grafeno. El actual interés en el óxido de grafeno se debe a que representa uno de los métodos más baratos y sencillos de procesamiento en fase acuosa de grafeno. Sin embargo, estos métodos tienen inconvenientes con respecto al rendimiento, la homogeneidad e incluso la seguridad durante la síntesis. En este trabajo, realizamos un enfoque de oxidación suave y expansión prolongada, las características de este enfoque incluyen:

- (i) Una mezcla prologada de grafito y H_2SO_4 para favorecer el proceso de intercalación, con exclusión de nitrato de sodio.
- (ii) Adición dosificada de KMnO_4 . Inicialmente se añade 1 equivalente en peso. En este punto la mezcla se torna verde debido a la formación del agente oxidante (MnO_3^+ , Mn_2O_7). Porciones adicionales de KMnO_4 se añadieron cuando el color verde disminuía indicando que el agente oxidante se había consumido; un total de 4 equivalentes en peso de KMnO_4 se añadieron.
- (iii) Hidrólisis a baja temperatura que se realizó mediante adición lenta de agua fría. Durante este punto es necesario evitar los procesos exotérmicos inducidos por la adición de agua. Si se produce cierto humo púrpura, implica una gran pérdida de oxidantes, en consecuencia, la eficiencia de conversión se reduce significativamente, además de ser peligroso.
- (iv) La relación de ácido sulfúrico a grafito se reduce a aproximadamente 20:1 (vol./peso), que difiere de la relación original 23:1 reportada por Hummers.

Como se observa en la Figura 4.1, la oxidación de grafito experimenta cambios de color durante este proceso, de modo que este proceso ocurre en etapas denominadas intercalación, oxidación y exfoliación [35, 94]. Por tanto, la oxidación de grafito involucra procesos concurrentes de intercalación, oxidación y exfoliación.

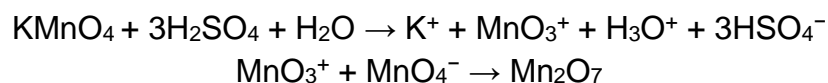


Figura 3.1 Imágenes de preparación de GO realizado: (a) etapa de expansión en volumen del grafito precursor (b) producto de la reacción después del primer lavado (c) cambio de color del producto después de varios ciclos de lavados y centrifugación.

Es notable mencionar que en los métodos químicos de intercalación/oxidación de grafito, el uso de ácido sulfúrico obedece a lo siguiente:

- (i) El ácido sulfúrico puede intercalarse en el grafito y facilitar el transporte de los agentes oxidantes entre las capas de grafeno [41, 95].
- (ii) La reacción de intercalación-oxidación se favorece en condiciones anhídridas de HSO_4 en presencia de un oxidante [95].
- (iii) La adición conjunta de KMnO_4 y H_2SO_4 conduce a la oxidación de grafito y la formación de iones sulfato que actúan como especie de intercalación entre las capas de grafeno, facilitando la difusión del agente oxidante con la consecuente modificación del arreglo periódico (apilamiento) del grafito precursor [35].

Durante este proceso, la especie oxidante corresponde al pentóxido de manganeso de acuerdo a la siguiente reacción [84]:



Respecto a los cambios de color durante la oxidación de grafito, la adición H_2SO_4 al grafito precursor produce un ligero cambio de color azul; la mezcla $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ origina el característico color verdoso que se transforma a marrón debido al consumo del agente oxidante (MnO_3^+ , Mn_2O_7). La hidrólisis ocurre al añadir agua

al sistema de reacción [96], visto como un aumento de temperatura. La adición de H_2O_2 permite que el permanganato residual y Mn_2O_7 se reduzcan a especies solubles de sulfato de manganeso, produciendo un cambio de color de marrón a tonos amarillentos [43].

Un parámetro importante durante la síntesis de GO es el grafito precursor. Dado que puede provenir de minerales purificados y/o sintetizadas por grafitización a altas temperaturas, contiene defectos en su estructura cristalina, mismas que pueden servir como sitios de inicio para la oxidación [82]. Esto hace difícil dilucidar un mecanismo de reacción de oxidación del grafito, debido a la diferencia estructural del grafito precursor. Además, las diferentes variantes, condiciones y modificaciones del método de síntesis complican la reacción. Sin embargo, los mecanismos de intercalación, oxidación y exfoliación permiten tener una idea del proceso de exfoliación química de grafito, es decir, del mecanismo de formación de óxido de grafeno, que se sabe, ocurre en etapas [35, 94].

4.1.2 Propuesta del mecanismo de oxidación química de grafito

Etapa de intercalación:

La primera etapa de la reacción corresponde a la exposición de grafito al ácido sulfúrico; por tanto, los aniones sulfato son los únicos que pueden ser intercalados en el grafito. Hasta este punto es posible la formación de un compuesto intercalado de grafito (GICs), pero generalmente se requiere energía adicional o calor para la intercalación [96]. Conforme esta intercalación progresa, el material puede convertirse en una GICs de menor etapa [7], pero esta etapa dependerá de la naturaleza del oxidante y de la habilidad de intercalación, íntimamente relacionado con el potencial redox de la solución y del grafito precursor [35].

Etapa de oxidación:

Tras la adición de KMnO_4 comienza la difusión de los iones del agente oxidante entre las capas de grafito. Este paso es un proceso controlado por difusión, en donde el oxidante puede reemplazar la especie intercalada [94, 97]. En este punto se tiene óxido de grafito sin ninguna estructura cristalina designada. Su estructura química y composición dependerá fuertemente de las condiciones de reacción y de los agentes oxidantes utilizados; por tanto, es la etapa determinante en todo el proceso. La diferencia en morfología del grafito precursor produce distintas velocidades de difusión, que a su vez origina diversos grados de oxidación. S. Lee y colaboradores han demostrado que este proceso es exotérmico, y que la cantidad de calor liberado por la disolución del oxidante en ácido sulfúrico, es mayor que la producida por la propia reacción de oxidación del grafito, y que incrementa con la cantidad de oxidante empleado [98].

Etapa de exfoliación:

La conversión de óxido de grafito al convencional óxido de grafeno sucede con la exposición al agua. Esta etapa implica la ionización e hidrólisis de los grupos funcionales produciendo la pérdida de apilamiento [96, 97]. Los estados catiónicos inducidos en el posible GICs se transforman en grupos funcionales por ataque de H_2O durante el enfriamiento. Esto convierte una gran fracción de átomos de carbono sp^2 en sp^3 unidos a oxígeno y en donde la presencia de agua es crucial durante el proceso de exfoliación [96].

Un posible esquema del mecanismo de formación de óxido de grafeno, considerando esto tres procesos, se ilustra en la siguiente Figura 4.2.

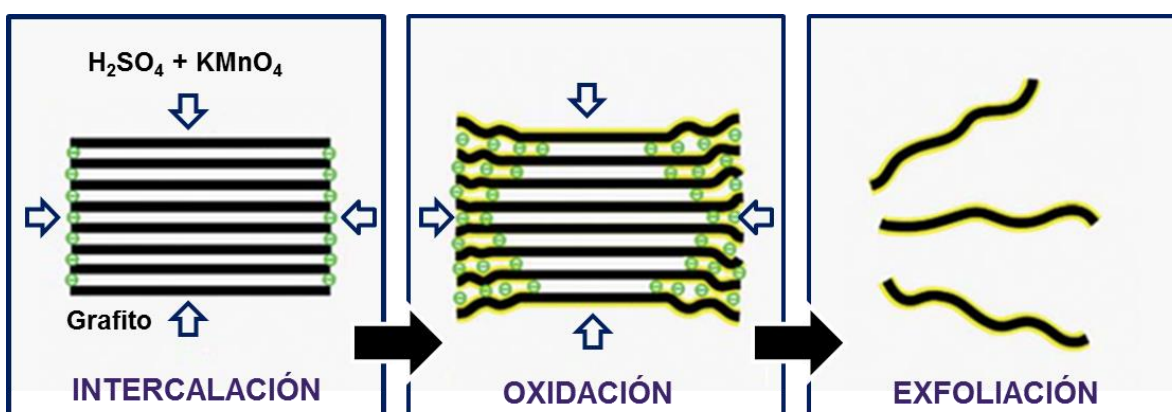


Figura 4.2 Representación esquemática del proceso de exfoliación química de grafito a óxido de grafeno mediante procesos de intercalación, oxidación y exfoliación.

Hasta este punto es necesario hacer la siguiente distinción:

- (i) La oxidación de grafito produce óxido de grafito, que carece de estructura cristalina designada. Su composición química dependerá de las condiciones de oxidación y se considera la forma en bulto de óxido de grafeno (GO).
- (ii) GO resulta de la exfoliación en fase acuosa de óxido de grafito y es el principal derivado del grafeno prístino por introducción de enlaces covalentes carbono-oxígeno.
- (iii) La reducción química o térmica de GO produce el óxido de grafeno reducido (rGO) [99].

Para una completa oxidación de grafito, el material resultante es aislante debido a la completa interrupción de la red de carbono sp^2 por los grupos funcionales incorporados y posibles defectos (generalmente vacancias), que impiden la transferencia de electrones π en la estructura resultante.

4.2 Caracterización de óxido de grafeno

4.2.1 Difracción de rayos X

Los métodos de exfoliación química permiten producir derivados de grafeno como es el óxido de grafeno, un material intermedio entre el grafito y óxido de grafeno, que preserva su estructura laminar pero no así su carácter aromático, debido a los enlaces covalentes con el oxígeno que modifican el espaciado interplanar [34]. Los resultados de difracción de rayos X en la Figura 4.3 reflejan este proceso, y en donde el apilamiento de las capas de grafeno en la dirección del eje c, comúnmente se analiza en función del proceso de intercalación/exfoliación. En el grafito, la posición del pico de reflexión (002) corresponde a la distancia promedio entre las capas de carbono (d_{002}) y tiene un valor de 3.34 Å, de acuerdo con la ley de Bragg, dada por la siguiente ecuación [100]:

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \operatorname{sen} \theta_{002}}$$

En contraste, la oxidación del grafito conduce a la formación de dos picos anchos a 11.3 y 42.5 en 2 theta. La distancia promedio en este caso se estima en $d_{002} = 7.8$ Å, mayor que la del grafito original, confirmando el aumento en la distancia interplanar en la dirección del eje c, producido por la incorporación de los grupos funcionales que favorecen su exfoliación.

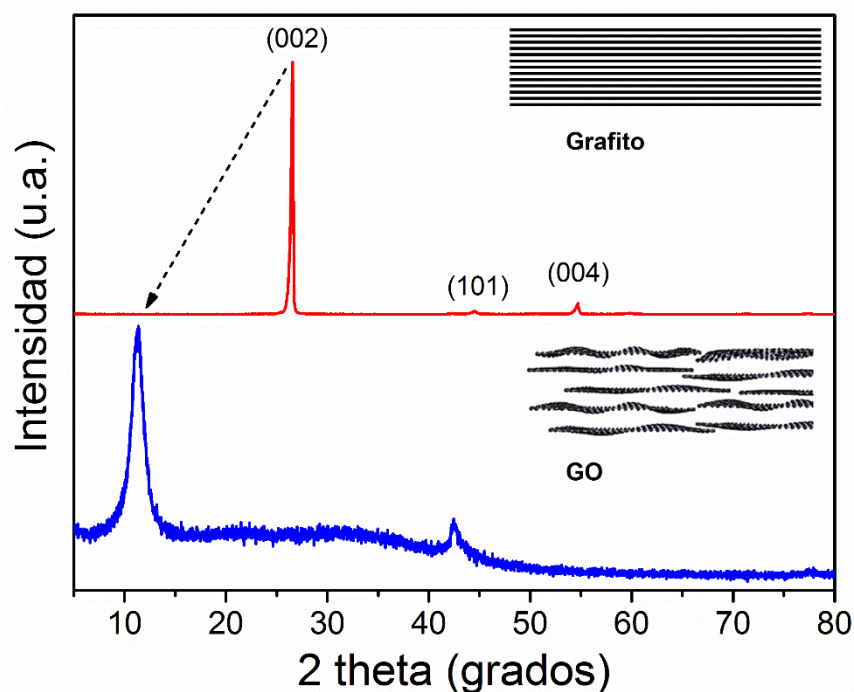


Figura 4.3 Comparación entre los patrones de difracción de rayos X de grafito precursor y óxido de grafeno en bulto, evidenciando la oxidación realizada.

Estos resultados sugieren una transición de orden de largo alcance tridimensional del grafito original, a capas bidimensionales y espacialmente desordenadas de óxido de grafito, similar a una estructura turbostática resultado de la exfoliación química [101]. La baja intensidad de los picos de difracción de GO se atribuye a la pérdida de cristalinidad, resultado de la modificación en la estructura cristalina, inducida por las distorsiones estructurales, por la coexistencia de las hibridaciones sp^2 y sp^3 . Durante las primeras etapas de la oxidación del grafito se ha sugerido la formación de un GIC, pero el patrón DRX de GO no corresponde a ningún compuesto GICs [82, 94]; una posible explicación se puede dar a partir de la naturaleza exotérmica de la reacción de oxidación, donde el calor liberado de la disolución de $KMnO_4$ en H_2SO_4 es más mayor que la reacción de oxidación de grafito a GO, y no permite la formación de un GIC estable [98].

4.2.2 Espectroscopia Raman

El espectro Raman del grafito precursor presenta tres bandas bien definidas denominadas bandas D, G y 2D alrededor de las posiciones de 1350, 1581 y 2718 cm^{-1} , respectivamente (Figura 4.4). La banda G resulta de las vibraciones sp^2 de los átomos de carbono en el plano, la banda D está asociada a la presencia de defectos estructurales y la banda 2D es un armónico de la banda D. El espectro Raman del grafito indica una estructura muy ordenada y de alta cristalinidad debido a la intensa y simétrica banda G, una débil banda D y la banda 2D, revela un orden de apilamiento.

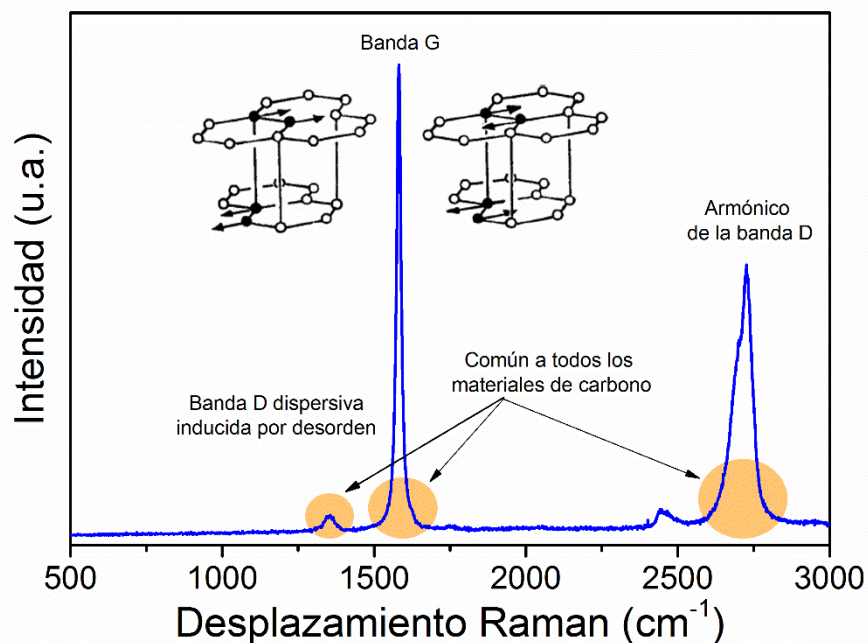


Figura 4.4 Espectro Raman de grafito comercial utilizado indicando las principales bandas en los materiales de carbono.

Cuando se compara los espectros Raman de grafito y óxido de grafeno en la Figura 4.5, los resultados muestran evidencia de la modificación en la estructura del grafito. GO exhibe una banda D ancha y de intensidad comparable a la banda G. El incremento de la banda D puede deberse a lo siguiente:

- (i) un incremento en la cantidad de átomos de carbono desorganizados en GO, correspondientes a los dominios sp^3 .
- (ii) un decremento en el tamaño los cristales de grafito (dominios sp^2) [102].

Esto sugiere la coexistencia de hibridación sp^2 y sp^3 , es decir, que GO contiene formas cristalinas y amorfas de carbono. Sin embargo, se observa que la intensidad de la banda D es menor que la banda G, lo que indica una mayor proporción de la fase cristalina en GO.

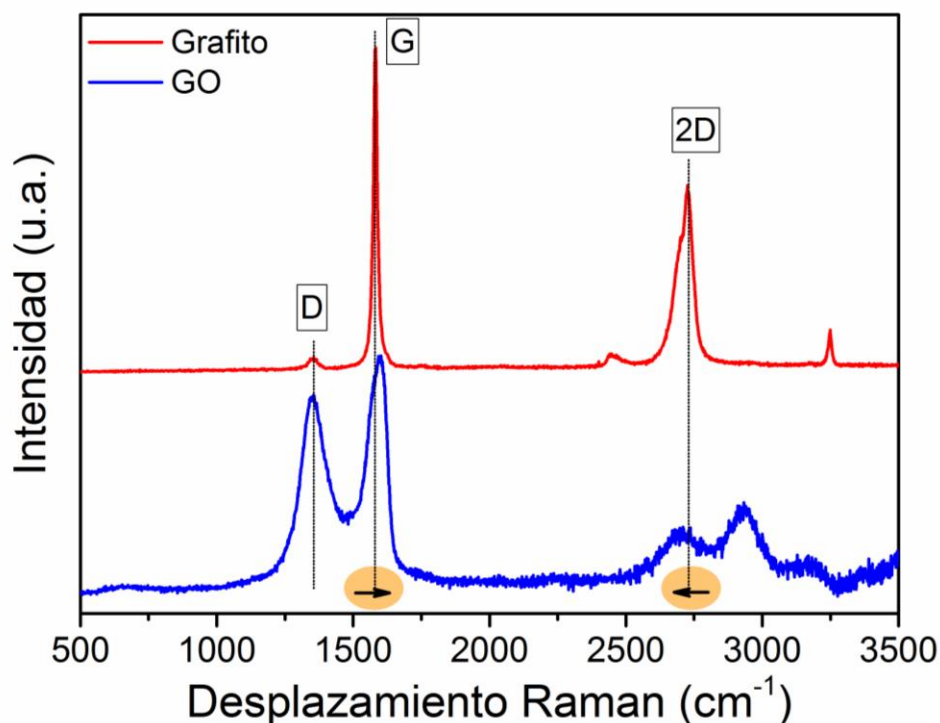


Figura 4.5 Comparación entre los espectros Raman grafito precursor y óxido de grafeno.

El ensanchamiento de las bandas sugiere la introducción de defectos estructurales, de acuerdo con los resultados de DRX. Sin embargo, la banda G no se ensancha demasiado, sugiriendo pocos defectos en el plano. El ensanchamiento de la banda D es debido a un aumento en la dispersión de las frecuencias de estiramiento de los enlaces, inducido por la incorporación de los grupos funcionales [102]. Asimismo se observa un desplazamiento de la banda 2D hacia bajas frecuencias, indicativo de la reducción en el número de capas [103].

4.2.3 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

La presencia de los grupos funcionales en el grafito oxidado fue verificada por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), como se muestra en la Figura 4.6. El espectro de GO muestra una banda amplia en la región de 3700 a 2400 cm^{-1} debido a la vibración de estiramiento O-H; además de la presencia de abundantes grupos oxigenados en la región de huella dactilar. Las dos bandas de absorción más reproducibles en GO se muestran a 1723 cm^{-1} y 1619 cm^{-1} . La banda de 1723 cm^{-1} se asigna al modo de estiramiento carbonilo (C=O) del grupo carboxilo no disociado (COOH), y la banda alrededor de 1618 cm^{-1} corresponde al modo de flexión de las moléculas de H_2O que hidratan al grupo carboxilo. La banda a 1251 cm^{-1} es debido al estiramiento de grupos fenol/hidroxilo (C-OH) y la banda a 1060 cm^{-1} atribuido al estiramiento de los grupos epoxi (C-O-C) [104, 105]. Estos resultados indican que GO consiste de una estructura de carbono con abundantes grupos funcionales, consistente con su alta capacidad de dispersión en solución y que respaldan los resultados de Raman y difracción de rayos X.

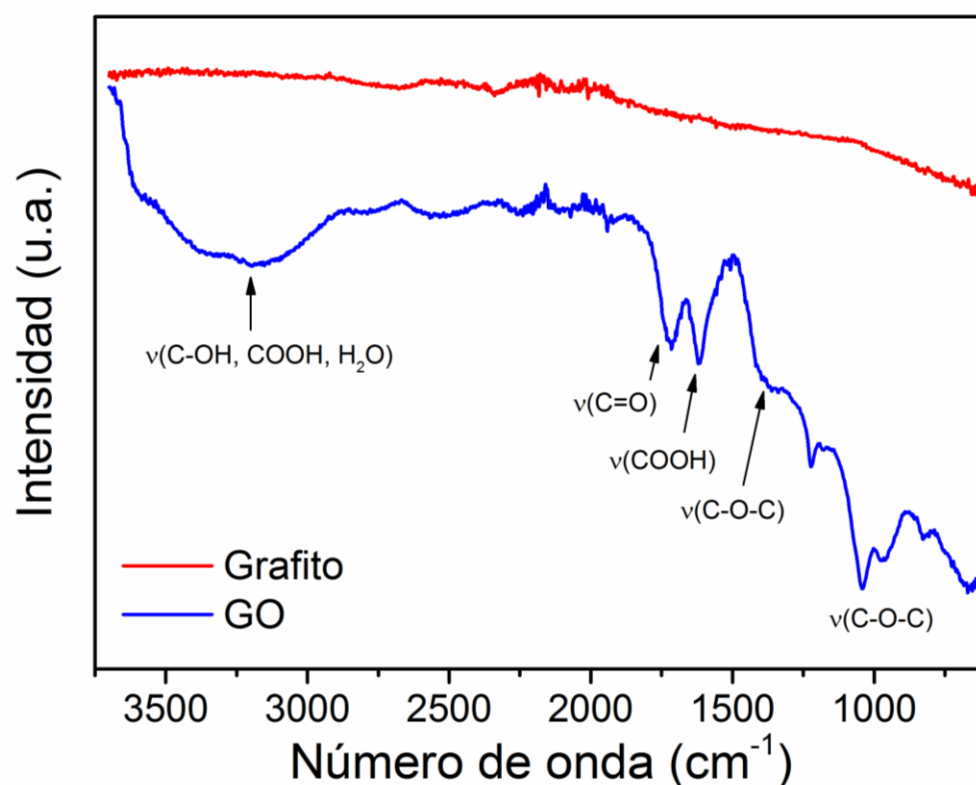


Figura 4.6 Comparación entre los espectros FTIR de las muestras grafito precursor y óxido de grafeno en polvo y seco, que indican los principales grupos funcionales incorporados en la oxidación.

4.2.4 Microscopia electrónica de barrido

Los resultados de microscopia electrónica de barrido muestran las diferencias estructurales entre grafito y óxido de grafeno. Morfológicamente el grafito exhibe una estructura plana de capas apiladas como se observa en las Figura 4.7a-b, que permiten apreciar la integridad estructural así como el espesor del grafito precursor. Por el contrario, las imágenes correspondientes a GO presentan una estructura de capas delgadas, resultado de la exfoliación química. Estas capas de carbono presenta también bordes parcialmente plegados, morfología característica debido a que su exfoliación es normalmente en forma turboestática. Además, se puede observar la típica estructura rugosa debido a posibles aglomeraciones de las capas exfoliadas, atribuidas a interacciones π - π cuando las muestras de óxido de grafeno secan. Idealmente, uno esperaría monocapas, pero como se observa en las imágenes, corresponde a grafeno de pocas capas con tamaño en micras. Estos resultados demuestran que los métodos de intercalación/exfoliación permiten reducir el número de capas constituyentes del grafito, para obtener capas individuales de grafeno. Los correspondientes análisis químico EDS de grafito y GO (Fig. 4.7c y f respectivamente) indican un aumento la relación carbono-oxígeno así como de residuos de sulfatos y una relación atómica C:O de 74:22, lo que sugiere un material con bajo nivel de oxidación [106].

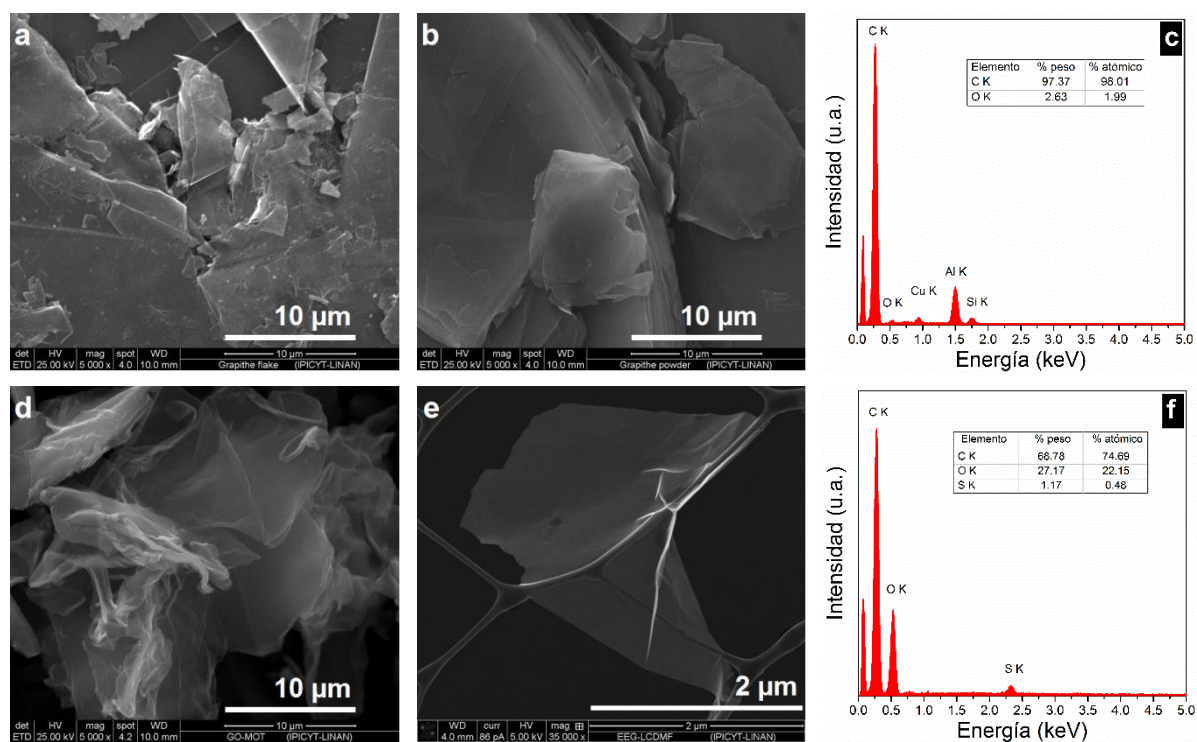


Figura 4.7 Micrografías de grafito y óxido de grafeno obtenido por métodos químicos y análisis químico EDS, correspondientes a ambos materiales.

4.3 Caracterización de la nanoestructura PdGO

En la siguiente sección se discutirán los resultados de la caracterización de la nanoestructura grafeno-nanopartículas de paladio (PdGO), sintetizado con el objeto de evaluar sus propiedades en aplicaciones como sensor de hidrógeno. Para ello se utilizó el óxido de grafeno previamente caracterizado, buscando promover la conductividad eléctrica del material, mediante un proceso de oxidación suave. Asimismo, una adecuada dispersión del componente catalítico paladio sobre las capas de GO, permitirá obtener el material híbrido adecuado para ser utilizado como capa activa, en la detección de hidrógeno. Adicionalmente, la incorporación de las nanopartículas metálicas puede inhibir la tendencia al re-apilado de las capas de GO, en tanto que las capas de GO permiten favorecer la dispersión de las nanopartículas de paladio y evitar su aglomeración, mediante un decremento en la energía superficial de las nanopartículas.

4.3.1 Microscopia electrónica de barrido

La Figura 4.8 muestra los resultados de la caracterización por microscopia y difracción de rayos X de la nanoestructura PdGO.

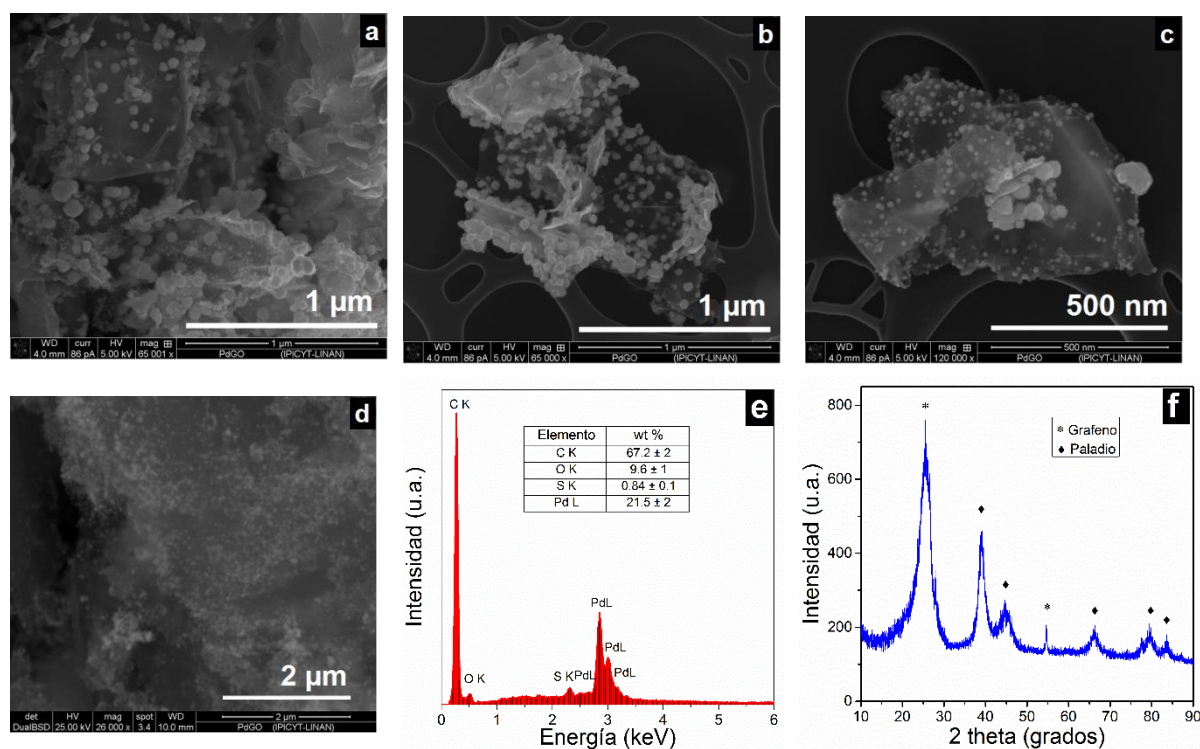


Figura 4.8 (a-c) Imágenes de microscopia electrónica de la nanoestructura PdGO obtenida. (d) imagen de electrones retrodispersados (e) espectro EDS de la muestra y (f) patrón de RDX correspondiente.

Las imágenes de electrones secundarios (Figura 4.8a-c) proporcionan información sobre la morfología del material, que confirma la incorporación de las nanopartículas de paladio (PdNPs) en las capas de grafeno. Estas imágenes revelan que PdGO, consiste de muestras de grafeno de pocas capas con tamaño en micras y decoradas por nanopartículas de paladio. La imagen de electrones retrodispersados (Fig. 4.8d) confirma la distribución uniforme de las partículas de paladio en el material de carbono, mientras que el análisis elemental (EDS) de la muestra, ratifica su composición química. Se puede apreciar en el recuadro de la Figura 4.8e que el porcentaje de Pd (20% en peso) es coherente con la síntesis realizada. Además, la señal de oxígeno ha disminuido, indicando la remoción de los grupos funcionales, consistente con la reducción del óxido de grafeno. El correspondiente patrón de difracción de la estructura PdGO, muestra un conjunto de siete señales de reflexión: cinco picos a ángulos de 40.1° , 46.6° , 68.1° , 82.0° y 86.4° en 2-theta correspondiente a las nanopartículas de paladio, cristalizadas en una estructura cúbica centrada en las caras (fcc), de acuerdo con la carta cristalográfica JCPDS 46-1043; en tanto que los dos picos a aproximadamente 26° y 55° en 2-theta se puede atribuir a la señal de grafeno. El tamaño promedio de PdNPs fue calculado a partir de la anchura del pico de la reflexión (111) mediante la ecuación de Scherrer, resultando un valor promedio de 56 nm.

4.3.2 Propiedades vibracionales de PdGO

Respecto a las propiedades vibracionales, la Figura 4.9 muestra que la incorporación de paladio en PdGO produce un aumento adicional en la intensidad de los picos D y G, pero la anchura de ambos picos se mantiene sin cambios. En tanto que los resultados de FTIR, sugieren la remoción de los grupos funcionales, consistente con la reducción de GO en concordancia con los resultados EDS.

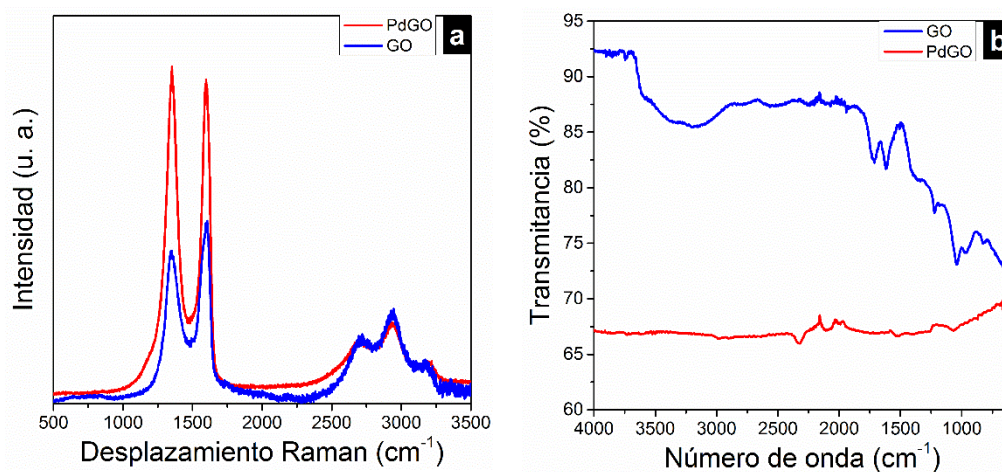


Figura 4.9 (a) Espectro Raman de PdGO en comparación con GO, (b) espectros FTIR de PdGO comparado con GO, indicando la eliminación de grupos funcionales.

4.3.3 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

La Figura 4.10 muestra las imágenes TEM de PdGO sintetizado. En la Figura 4.10a se observa una hoja plana y transparente de grafeno con escasa formación de pliegues y altamente decorada con nanopartículas dispersas de paladio. Como se mencionó anteriormente, la metodología empleada permite la exfoliación de las capas de grafeno, que se atribuye a la expansión inducida por microondas y de los productos gaseosos de la descomposición de EMIM-BF₄ y Pdacac, para obtener capas de grafeno muy delgadas. Un acercamiento a esta imagen muestra que estas PdNPs están homogéneamente ancladas sobre grafeno con tamaños entre 9 y 44 nm (Fig. 4.10b). La Figura 4.10c muestra la imagen TEM de alta resolución (HRTEM) de una partícula individual con tamaño de 22 nm, que permite observar un espaciado interplanar bien ordenado con una parámetro de red de 0.23 nm, correspondiente a los planos (111) de la estructura fcc de Pd. En esta imagen también se puede observar que las capas de grafeno son capaces de envolver las PdNPs.

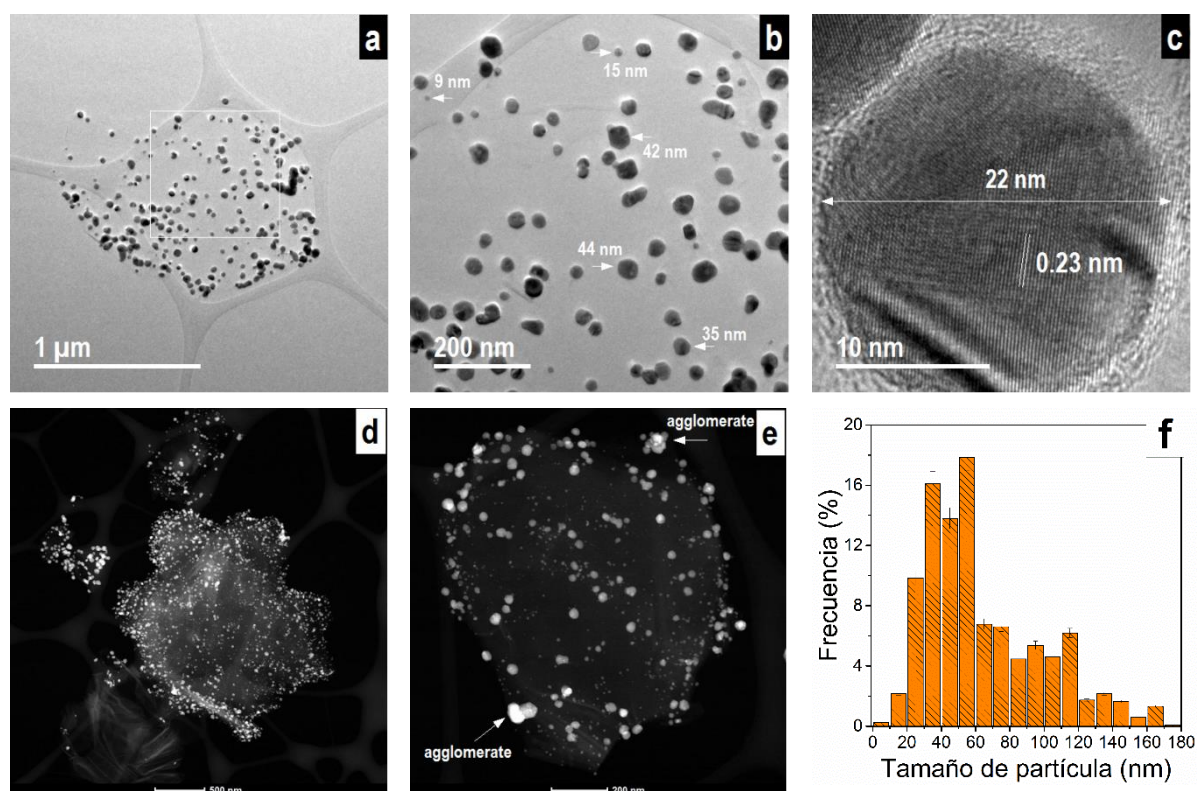


Figura 4.10 (a, b) Imágenes TEM de baja y alta resolución de la muestra PdGO sintetizada soportado en rejilla. (c) Imagen HRTEM seleccionada para una sola nanopartículas de paladio que muestra los planos (111). (d, e) imágenes HAADF-STEM de PdGO que muestran la distribución de PdNPs, y (f) distribución del tamaño de partícula correspondiente.

A fin de analizar la distribución de tamaño de las PdNPs se realizaron análisis de contraste (HAADF-STEM). La técnica de contraste Z permite una mejor observación de las PdNPs respecto al grafeno. Como se muestra en la Figura 4.10d-e, las nanopartículas de paladio aparecen más brillantes que las capas de grafeno, con tamaños promedio entre 40 y 50 nm de acuerdo con el histograma correspondiente en la Figura 4.10f. La diferencia de tamaño de partícula entre DRX y HAADF-STEM puede explicarse en la diferente información proporcionada por estos métodos. El análisis DRX ofrece una medida ponderada en el volumen, que se refiere como tamaño de cristalito del material. Por el contrario, la medición TEM proporciona información real de la distribución de tamaño de partícula. En este caso, ambos resultados DRX y HAADF-STEM son similares. Las imágenes HAADF-STEM también revelan la presencia de aglomerados de nanopartículas. Esta anomalía se puede atribuir a los defectos y grupos funcionales en GO durante la síntesis, que facilita la nucleación y posible aglomeración de las PdNPs. En todos los casos, se observa que las nanopartículas están dispersas en las capas de grafeno, y que éstas tienen tamaño en el rango de los micrómetros.

Estos resultados demuestran que el método de síntesis por microondas permite la formación *in situ* de las nanopartículas de paladio, sobre las capas de grafeno. Este método de síntesis es un proceso sinérgico, en donde la carga superficial negativa —inducido por los grupos funcionales— en GO, favorece la interacción con los cationes metálicos, y que actúan como sitios de nucleación y de crecimiento de paladio [107]. Durante la irradiación de microondas, los cationes Pd^{2+} pueden ser reducidos por el líquido iónico debido a sus propiedades reductoras y las capas de grafeno son exfoliadas, ya sea por la radiación de microondas o actividad catalítica de EMIM-BF₄. Además, los subproductos de EMIM-BF₄ y Pdacac pueden producir gases carbonosos que sirven como una fuente de carbono para la efectiva reducción de GO [87].

Al respecto hay que señalar que los métodos convencionales de reducción de GO, utilizando agentes reductores como borohidruro de sodio (NaBH₄) o hidracina (N₂H₄) o mediante tratamientos térmicos en vacío, producen defectos estructurales debido a la evolución de carbono y oxígeno, con la consecuente generación CO y CO₂ durante la reducción, creando vacancias en el plano basal de grafeno [90] [108, 109]. En comparación con el método de microondas empleado, la reducción en presencia de fuentes de carbono, mejoran el proceso de reducción. Además, una de las ventajas del crecimiento *in situ* de nanopartículas en GO, es que proporciona una mayor interacción química entre el paladio y las capas de grafeno, así como una estabilización de las capas de grafeno, previniendo la tendencia al re-apilado de las capas de grafeno.

4.3.4 Respuesta eléctrica de los sensores

La configuración más usada en sensores de gas corresponde al de resistor químico (*chemiresistor*), en donde las especies son detectadas midiendo los cambios en la conductancia o resistencia. Las ventajas de esta configuración son una fabricación sencilla y medición directa de la señal de detección [50, 77]. La Figura 4.11a muestra una imagen de los sensores realizados. Típicamente estos sensores se construyen a partir de capas de grafeno de diferentes tamaños, formas y espesores, que se superponen al azar. Dado que los tamaños de las capas no es uniforme y sus contactos son al azar, ocurre diferencias en las propiedades eléctricas. Además, la característica estructural de grafeno puede producir el re-apilamiento o incluso aglomeración de las capas exfoliadas, al secar el material, por las interacciones π - π atractivas. Recientemente se ha informado que el voltaje aplicado a los sensores puede producir defectos en las capa activa, aumentando su resistencia debido al calentamiento por efecto Joule, que conduce a un proceso similar a la oxidación [110], lo que hace difícil la reproducibilidad. Con el fin de evitar señales no deseadas, se analizó el efecto del voltaje de polarización en los sensores. Los resultados mostraron que los sensores presentan una respuesta lineal y se eligió un voltaje de polarización de 1 V, como óptimo. La Figura 4.11b muestra estos resultados, en donde se observa que estos dispositivos exhiben un comportamiento lineal, indicando un buen contacto superficial entre la película depositada y las dos cintas de cobre, que actúan como electrodos. Además, en la configuración PEISW del potencióstato, la amplitud de la señal controlada debe ser lo suficientemente alta para inducir una respuesta observable, pero adecuadamente pequeña para mantener el comportamiento lineal. La perturbación utilizada fue de 50 mV a 1 kHz para todas las mediciones.

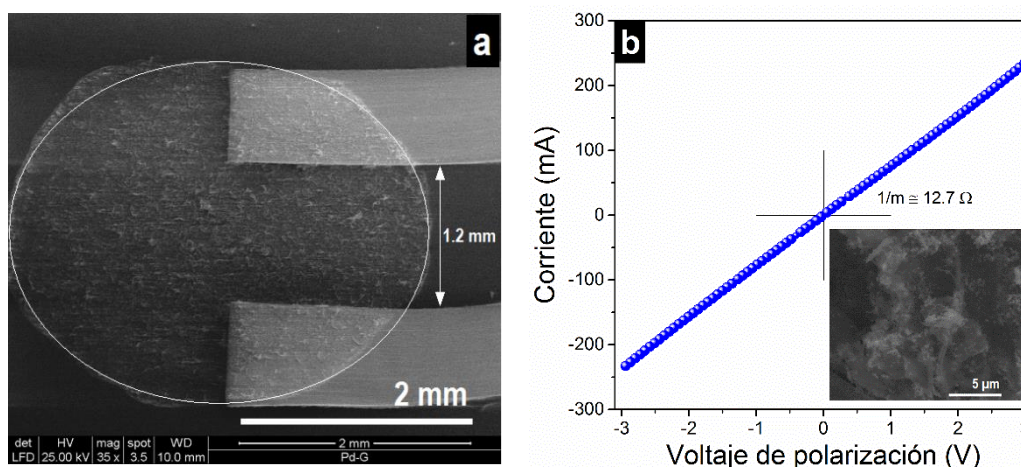


Figura 3.11 (a) Imagen de uno sensores utilizado en detección de hidrógeno, las películas de PdGO se depositaron sobre un sustrato de vidrio entre dos contactos de cobre. (b) Curva característica I-V realizadas con los sensores que muestra su respuesta lineal.

4.3.5 Pruebas de detección

La detección del gas hidrógeno se realizaron a partir de la medición de la respuesta de impedancia (Z) de los sensores prototipo, y la parte real (R) se reporta. La alternada exposición de H_2 en la atmósfera del sensor induce una variación en la respuesta de impedancia, que corresponde a la sensibilidad del sensor (S). S se define como el cambio relativo de la resistencia (R_g) en presencia de hidrógeno respecto a la resistencia inicial (R_a) en aire, bajo el voltaje de polarización y calculado mediante la siguiente ecuación:

$$S(\%) = \frac{(R_g - R_a)}{R_a} * 100$$

La sensibilidad de los sensores a seis diferentes concentraciones de H_2 se muestran en la Figura 4.12a y se condensa en la Figura 4.12b. De acuerdo con estos resultados, la relación entre la respuesta del sensor y la concentración de H_2 no es completamente lineal. Se puede observar que a bajas concentraciones de hidrógeno (hasta 1% en vol.) se puede tener una correlación lineal, pero esta tendencia cambia al aumentar la concentración de hidrógeno hasta alcanzar un nivel de saturación, mostrando la respuesta típica de un sensor. Un enfoque común para explicar este comportamiento es la ley de Sievert, que establece que la solubilidad de un gas diatómico en un metal, es proporcional a la raíz cuadrada de la presión parcial del gas en equilibrio termodinámico [111].

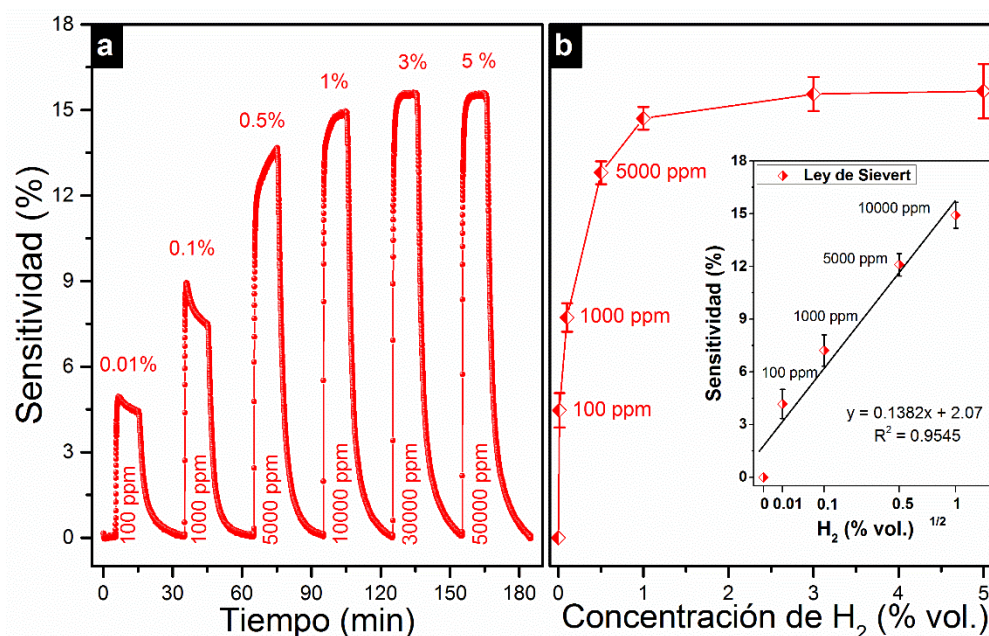


Figura 4.12 (a) Respuestas de sensibilidad en la detección de H_2 en corriente de aire, para diferentes concentraciones (0.01 a 5% en vol.) (b) Comportamiento de la sensibilidad del sensor a las diferentes concentraciones analizadas, el recuadro corresponde a la respuesta del sensor de acuerdo a la ley de Sievert.

Generalmente la ley de Sievert es válida a muy bajas concentraciones de hidrógeno en Pd, en su mayoría aplicables hasta 1 % vol. (10000 ppm) en los sistemas Pd-H₂. El recuadro de la Figura 4.12b muestra la respuesta del sensor como una función de la raíz cuadrada de la concentración de H₂, en donde se observa una buena concordancia, entre los datos experimentales y la ley de Sievert. Además, esta misma ley explica el comportamiento característico de la adsorción de hidrógeno sobre la superficie de paladio, en el intervalo de concentración analizado durante la detección. En el caso de la detección de hidrógeno con óxido de grafeno, como capa activa, la respuesta no fue significativa; por lo tanto, el componente catalítico que desempeña el papel vital en la detección del hidrógeno, corresponde al paladio.

Por otra parte, en los sistemas de Pd-H₂ a temperatura ambiente, la adsorción de hidrógeno para formar un hidruro metálico consta de varios pasos, que se pueden describir utilizando el potencial de Lennard-Jones [80]. A medida que el hidrógeno se aproxima a la superficie del paladio, se encuentra con mínimos sucesivos en la curva de potencial correspondientes a la adsorción molecular, adsorción atómica y la absorción en bulto (*bulk*), como muestra la Figura 3.13.

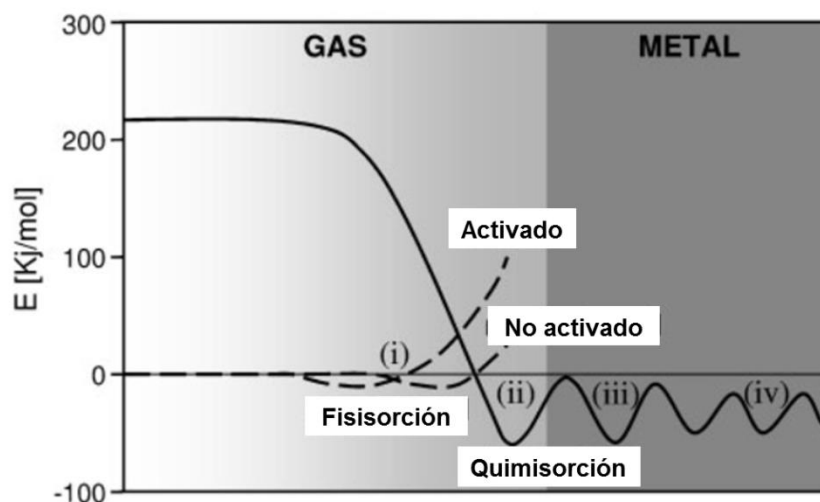
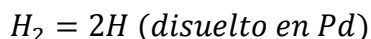


Figura 3.13. Curva de energía del potencial de Lennard-Jones para la adsorción de hidrógeno en un metal que indica: (i) fisorción para ambos procesos activados y no activados; (ii) disociación y quimisorción superficial; (iii) migración superficial y quimisorción en el metal; y (iv) difusión dentro del metal. Adaptado de [80].

Inicialmente, el hidrógeno molecular se adsorbe físicamente sobre la superficie del paladio. La fisorción es un proceso mediante el cual la molécula de H₂ se adhiere al paladio sin formación de un enlace químico, generalmente por fuerzas de van der Waals o atracción electrostática. La fisorción es un proceso reversible dependiente de la presión y la temperatura, y el equilibrio de adsorción molecular

de hidrógeno sobre Pd se alcanza a partir de la interacción superficial, por lo que los cambios de resistencia en el sensor se deben a la adsorción y desorción de H₂ sobre las PdNPs. Considerando una reacción controlada por difusión a baja temperatura y presión, un posible mecanismo de reacción durante la detección de hidrógeno se puede escribir como [80, 112]:



Para un caso de la adsorción monocapa, la isoterma de Langmuir describe un término usualmente utilizado, denominada fracción de cobertura (definida como el número de moléculas adsorbidas dividido por el número de sitios de adsorción) que corresponde a la fracción de sitios disponibles para la adsorción de hidrógeno; con este argumento las velocidades de adsorción (r_a) y de desorción (r_d) de las moléculas de hidrógeno se pueden expresar como [113]:

$$r_a = k_a C(1 - \theta)^2, \quad r_d = k_d \theta^2$$

donde k_a y k_d son las constantes de adsorción y desorción, respectivamente. C es la concentración de hidrógeno y θ la fracción de cobertura.

En ausencia de hidrógeno, la fracción superficial ocupada por las moléculas de hidrógeno es insignificante, es decir, $1 - \theta \approx 1$, por lo que la respuesta de detección inicial muestra una relación lineal con la concentración de hidrógeno. Al aumentar la concentración de hidrógeno, la respuesta de detección comienza a decaer como $(1 - \theta)^2$, dado que la fracción de sitios disponibles de adsorción comienzan a ocuparse rápidamente hasta alcanzar su valor máximo ($\theta = 1$). En este punto, la sensibilidad del sensor alcanza su nivel de saturación, lo que indica un número limitado de PdNPs en la nanoestructura PdGO.

Respecto a las velocidades de adsorción y desorción, ambos son dependientes tanto de la concentración de hidrógeno como de la fracción de sitios disponibles: r_a es una función de la concentración y presión del gas hidrógeno, mientras que r_d depende únicamente de la concentración del hidrógeno [112]. Cuando la sensibilidad del sensor alcanza su nivel de saturación, la fracción cubierta es máxima y los sitios disponibles alcanzan su valor máximo de ocupación, por lo que la velocidad de desorción y recuperación inicial son altas, debido al máximo valor relativo de θ^2 , que disminuye gradualmente conforme la desorción de hidrógeno progresa. Lo anterior produce la típica respuesta de recuperación conocido como aleta de tiburón [114]. Los sensores prototipos evaluados en este trabajo muestran una pronta señal de detección y recuperación, que se atribuye a una rápida cinética de adsorción y desorción de moléculas de hidrógeno, en la limitada densidad de sitios activos (PdNPs) en el sensor. Además, estos sensores presenta una forma cuadrada en las respuestas de detección, en lugar de la aleta

de tiburón, con resultados similares a los reportados por Pak et al [114], que sugiere una rápida cinética de adsorción-desorción de H₂, debido la presencia de grafeno con un adecuado nivel de conducción, dado que ellos utilizaron grafeno sintetizado por el método de depósito químico en fase vapor.

Si la presión y la temperatura son lo suficientemente altos, o la concentración de hidrógeno en el sistema aumenta, el hidrógeno adsorbido puede experimentar disociación en la superficie del paladio y dar lugar al proceso de quimisorción. Esto implica una transferencia de carga entre el metal y el hidrógeno y generalmente, requiere de cierta energía de activación o actividad catalítica para superar la barrera de energía de disociación [80]. Después de la quimisorción superficial, los átomos de hidrógeno pueden migrar y difundir rápidamente a través del metal. Hasta este punto se tiene una solución sólida de hidrógeno en el paladio, que se conoce como fase α . A medida que la concentración de hidrógeno en la fase α incrementa, una fase más estable puede ocurrir, lo que produce la fase β o hidruro de paladio. Esta transición de fase se caracteriza generalmente por un cambio de estructura cristalina, asociado con la expansión del volumen del paladio por la incorporación del hidrógeno atómico, originando daños estructurales en Pd [70].

La Figura 4.14 muestra la detección de hidrógeno a diferentes concentraciones, para seis inyecciones consecutivas de H₂. En estas gráficas se observa que cuando el H₂ se libera en la corriente de aire, ocurre un repentino cambio en la respuesta del sensor hasta alcanzar un valor de saturación, que depende de la concentración de hidrógeno. Cuando el flujo de H₂ se retira y solamente aire sintético se hace fluir, el valor de la resistencia recupera su valor inicial y la señal regresa a la línea base inicial. Para todas las concentraciones analizadas la respuesta se mantiene estable y reproducible a las diferentes concentraciones e inyecciones de H₂, por un período de tiempo de 3 h y en general, la respuesta de detección exhibe un aumento en la resistencia (ΔR), al incrementar la concentración de H₂. La respuesta de los sensores en el nivel de saturación muestra que en ocasiones, las señales de detección continúan aumentando o disminuyendo muy lentamente. Esto se atribuye al tiempo necesario para el establecimiento de un flujo estable en la cámara de detección, dado que al abrir la válvula de control para inyectar el H₂ en la corriente de aire, ocurre una ligera transición hacia el establecimiento de un flujo estable. Este fenómeno es visible a bajas concentraciones y puede ser causa de errores si no se alcanza el nivel de saturación. Además, estos resultados también indican que la presión utilizada en la detección tiene influencia en la respuesta del sensor. A fin de mantener condiciones similares, todas las mediciones se realizaron a una presión de 1 bar.

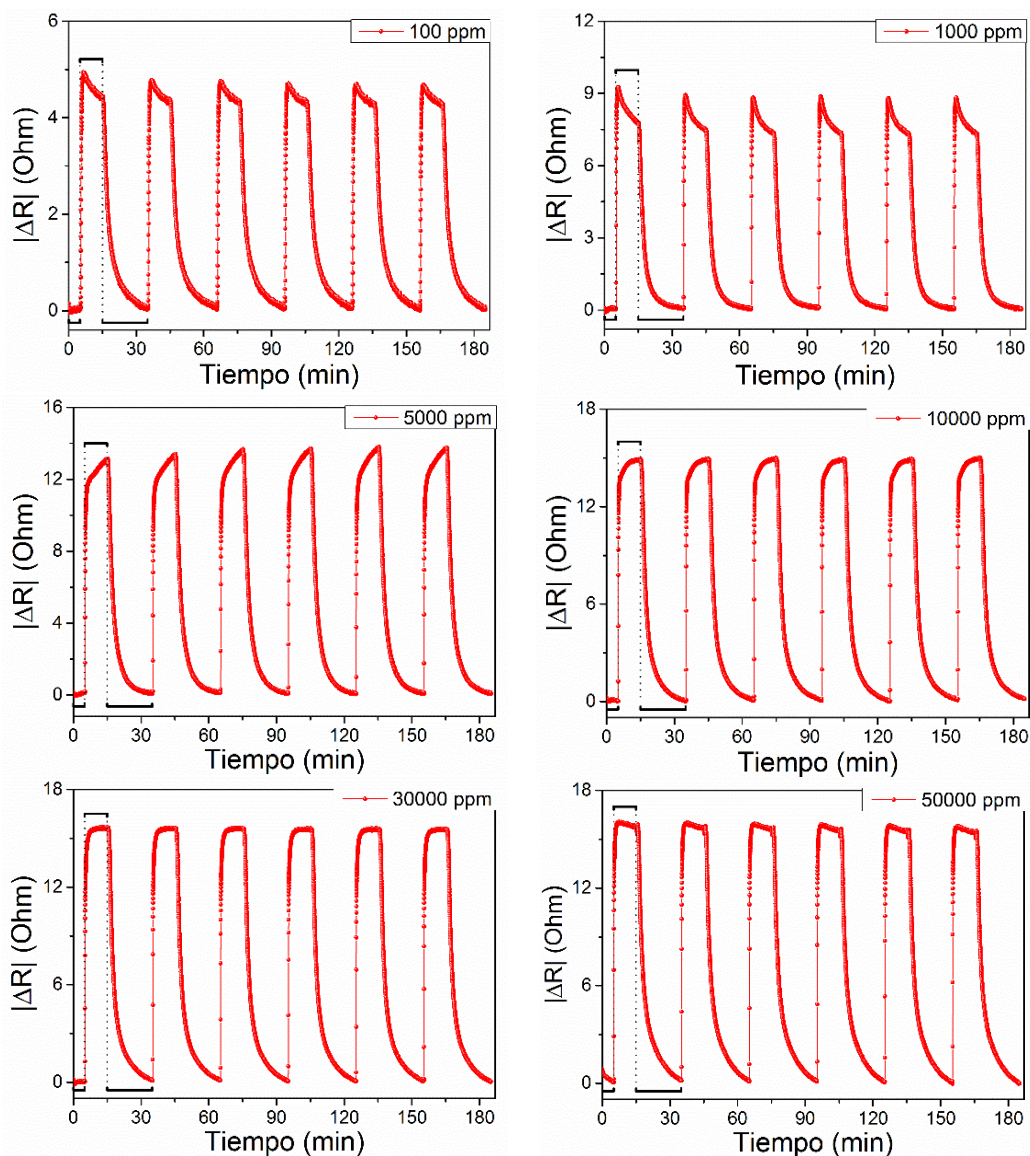


Figura 3.14 Respuesta de detección de hidrógeno balance en aire a diferentes concentraciones (100 a 50000 ppm) a temperatura ambiente. La secuencia de detección se realizó con seis inyecciones consecutivas de hidrógeno para revisar la reproducibilidad de la señal, con 10 min para la detección y 20 min para la recuperación.

Por otra parte, no se observa cambio significativo de la línea base en el rango de concentración estudiado. Por ejemplo, García-Aguilar reporta un trabajo similar, pero la respuesta del sensor disminuye progresivamente a cada ciclo, afectando la reproducibilidad [56]. Para verificar este parámetro, evaluamos la reproducibilidad por comparación con los diferentes sensores realizados, a las mismas concentraciones de H_2 . La Tabla 4.1 muestra estos resultados, lo que demuestra que las respuestas de detección y sensibilidad son reproducibles.

La diferencia en la sensibilidad de la Tabla 4.1 se puede atribuir a la distinta densidad de sitios de adsorción (PdNPs), principalmente a 3 y 5 %, en donde la respuesta de los sensores comienza a saturar y produce diferencias en la detección y sensibilidad.

Tabla 4.1 Resultados de la reproducibilidad por comparación entre los sensores realizados y valores de sensibilidad obtenidos.

Concentración de H ₂		Sensibilidad (%)	
Volumen (%)	ppm	Sensor 1	Sensor 2
0.01 %	100	4.4 ± 0.2	4.1 ± 0.7
0.1%	1000	7.7 ± 0.4	8.0 ± 2.0
0.5%	5000	12.8 ± 0.7	13.4 ± 2.0
1%	10000	14.7 ± 0.8	14.6 ± 0.5
3%	30000	15.5 ± 0.9	14.7 ± 0.4
5%	50000	15.9 ± 0.6	14.7 ± 0.5

Para comprobar que las respuestas de sensibilidad alcanzan el nivel de saturación, se repitieron las pruebas de detección a tiempos más largos. Los resultados se muestran en la Figura 3.15, en donde se observa similares niveles de sensibilidad, lo que indica que el tiempo de 10 min para la detección y 20 min para la recuperación utilizada, son adecuados para obtener señales confiables de detección con los sensores realizados.

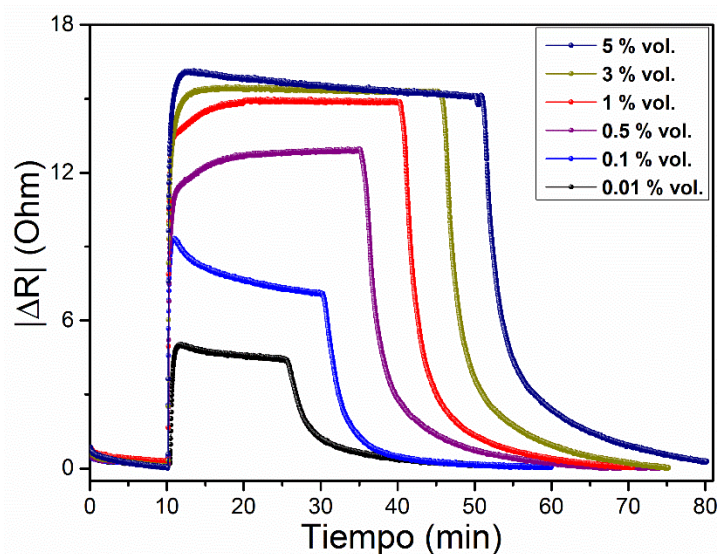


Figura 3.15 Respuesta de detección de hidrógeno a mayores tiempos con seis concentraciones diferentes de H₂, con los sensores PdGO a temperatura ambiente, para comprobar que se alcanza el nivel de saturación de los sensores.

4.3.6 Tiempo de respuesta y recuperación

En muchas aplicaciones donde el uso de sensores de hidrógeno se requiere, la respuesta del dispositivo debe ser inmediata. Dos parámetros evaluados en este sentido son los tiempos de respuesta y recuperación. El tiempo de respuesta es determinada por la longitud de difusión del hidrógeno molecular en la corriente de aire, desde la apertura de la válvula de control hasta alcanzar el sensor. En los experimentos este tiempo fue menor a 1 min (~40 seg), para todas los sensores analizadas. Sin considerar la trayectoria de difusión de hidrógeno y analizando únicamente los datos experimentales, se obtiene la Figura 4.16; que muestra los tiempos de respuesta (90% de su valor de saturación) y de recuperación (90% de cambio total) a las diferentes concentraciones de H₂.

En la Figura 4.16 se observa que el tiempo de respuesta de los sensores es inferior a 1 min (30-35 s) para todas las concentraciones evaluadas. Inicialmente, se observa una disminución en el tiempo de respuesta de 35 a 30 s pero al aumentar la concentración, el tiempo de respuesta disminuye y regresa al valor inicial (35 s). Este tiempo de respuesta varía en los diferentes sensores, pero no cambia significativamente siendo siempre menor a 1 min. En cuanto al tiempo de recuperación, se puede observar que este parámetro tiene un valor menor a 8 min. A bajas concentraciones se requiere de 6 minutos para alcanzar el 90% de su recuperación, pero aumenta a medida que la concentración de H₂ incrementa, alcanzando 8 min para la mayor concentración (50000 ppm). Estos resultados demuestran una excelente respuesta de recuperación, que se atribuye a una adecuada dispersión de las PdPNs sobre las capas conductoras de grafeno, lo que facilita la rápida adsorción y desorción del gas detectado, con valores similares o incluso inferiores a otros trabajos similares [114-116].

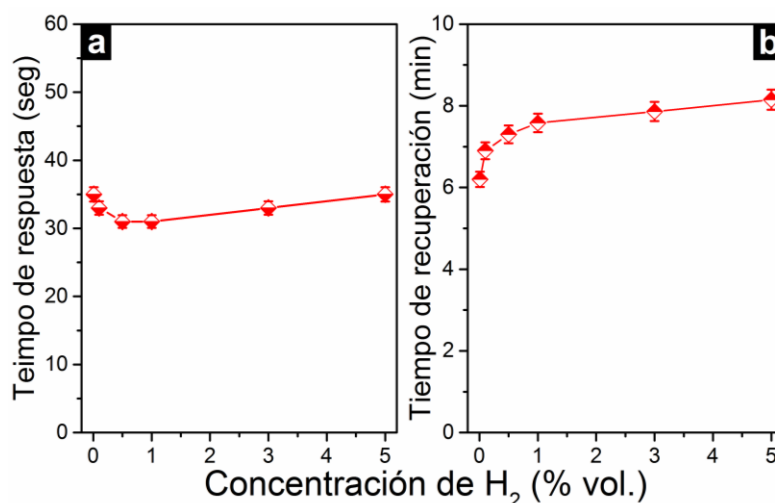


Figura 4.16 (a) Resultados del tiempo de respuesta y (b) del tiempo de recuperación para los sensores prototipos preparados a las diferentes concentraciones de H₂ analizadas.

4.3.7 Posible mecanismo de detección

Los sensores prototipo realizados son de tipo resistivo y consisten de una plataforma conductora (grafeno) y una componente catalítica (Pd). Durante la detección de hidrógeno, el grafeno actúa principalmente como soporte conductor entre los electrodos. Dado que la molécula de hidrógeno es no polar, su interacción con los materiales de grafeno está basada en fuerzas dipolares débiles conocidas como fuerzas de London [117], mientras que la interacción del hidrógeno con metales de transición, como es el Pd, se tiene la capacidad de adsorber y disociar las moléculas de hidrógeno [77, 117]. La adsorción de hidrógeno sobre paladio puede ser clasificada en dos categorías: fisisorción o quimisorción [69]. El proceso de fisisorción está asociado a fuerzas débiles atractivas entre el paladio y la molécula de hidrógeno, mientras que la quimisorción implica la combinación química de H_2 con el metal, para formar un compuesto denominado hidruro. Inicialmente el hidrógeno se absorbe físicamente sobre el Pd y comienza a ocupar los sitios disponibles θ (fracción de cobertura), que se refiere al número de moléculas de H_2 entre el número de sitios de adsorción. Conforme la concentración y presión incrementa, el H_2 adsorbido puede sufrir quimisorción disociativa en la superficie de Pd, en el cual ocurre un intercambio de carga entre el hidrógeno y Pd. Las moléculas de hidrógeno son por tanto, disociadas hacia sus estados atómicos (H^+) y más tarde difunden hacia el paladio para formar el hidruro de paladio. Los procesos superficiales de fisisorción y quimisorción continúan hasta que el paladio es saturado con hidrógeno, que equivale a alcanzar un estado estable entre ambos elementos [69].

Por lo tanto, la adsorción de las moléculas de hidrógeno en PdNPs induce la transferencia de carga, desde las moléculas de gas a las capas de grafeno, resultando en un cambio de resistencia (o impedancia) del sensor. El aumento de la resistencia inducida por el hidrógeno se asocia a la adsorción de H_2 . De modo que cuando las moléculas de H_2 se adsorben sobre las PdNPs ancladas en las capas de grafeno, la función de trabajo de Pd disminuye por la formación de dipolos (adsorción de H_2) en la superficie de paladio, modificando la energía que un electrón requiere para abandonar el paladio [118]. Consecuentemente los electrones se transfieren al grafeno, agotando los portadores de carga (huecos) en el grafeno y esto, produce el aumento de la impedancia (o resistencia) registrada. Por lo tanto, el principal mecanismo se atribuye a la adsorción reversible de H_2 en PdNPs. Un posible esquema de adsorción y desorción de hidrógeno en PdNPs como principal mecanismo de detección se muestra en la Figura 3.17. En donde es caso de existir quimisorción, el paladio experimentara cambios en su estructura cristalina, este fenómeno puede ocurrir al aumentar la concentración de hidrógeno en el sistema.

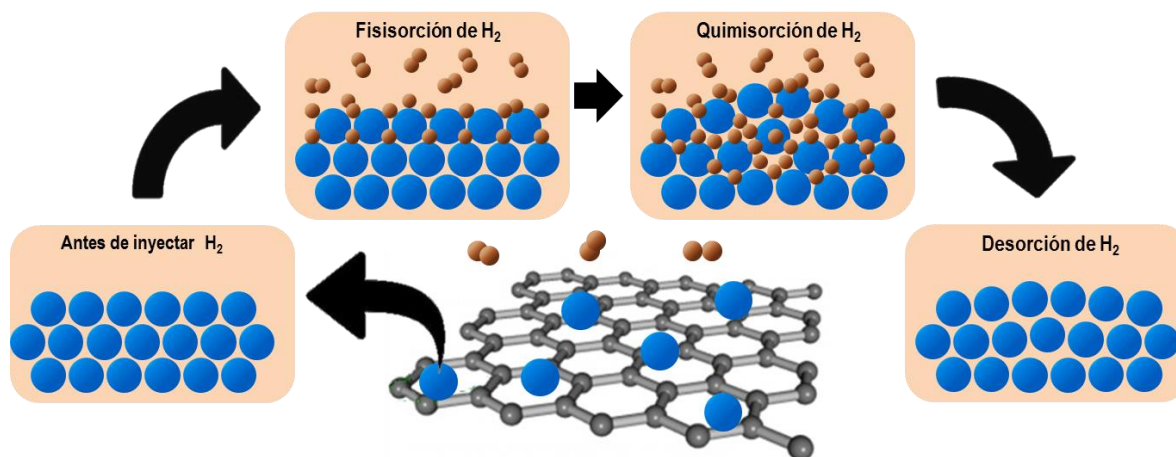


Figura 3.17 Representación esquemática de la adsorción y desorción de hidrógeno en las nanopartículas de paladio, como principal mecanismo de detección de hidrógeno con los sensores PdGO, a temperatura ambiente. Cuando la concentración de hidrógeno aumenta, puede ocurrir el proceso de quimisorción, produciendo cambios estructurales en el paladio después de la desorción de hidrógeno.

Aunque se ha informado de que los grupos funcionales presentes en el grafeno pueden contribuir a la respuesta del sensor [55], consideramos que este efecto está asociado con la polaridad del gas a detectar. Por otra parte, las moléculas de los gases, con diferentes estructuras y composiciones, interactúan con las nanopartículas de paladio o las capas de grafeno de distintas maneras. Es necesario añadir que, aunque los grupos funcionales desempeñan un papel importante en la detección de los gases, facilitando la interacción con las moléculas del gas a detectar; el control de la conductividad eléctrica también es fundamental. Especialmente, cuando los sensores son de tipo resistivo, puesto que los grupos funcionales, en el caso del óxido de grafeno, pueden afectar de manera negativa la conductividad eléctrica del sensor. Idealmente, es deseable tener el componente catalítico (Pd) bien disperso en un soporte conductor, a fin de reducir la resistencia óhmica y facilitar la transferencia de carga, para mejorar la respuesta de detección.

4.4 Comparación de resultados

Comparar nuestros resultados de detección con otros trabajos sobre el tema resulta interesante, pero esta comparación sólo puede ser relativa dado que las condiciones experimentales son diferentes. García-Aguilar [56] muestra los resultados de detección de hidrógeno para seis ciclos (sólo 3.3 % en vol.) con Pd-SWCNTs, pero los datos originales de detección muestran una disminución en la respuesta entre cada ciclo, hasta que no se detecta ninguna señal. Esta disminución de resistencia no es deseable en cuanto a la reproducibilidad del

sensor. Además, el rango de resistencia de sus sensores está en el orden de los Mohms, lo que hace imprecisas las mediciones. Duy-Thach ha investigado el efecto de la histéresis en sensores Pd-rGO mediante la incorporación de Ni (1, 7 y 21 % en peso) para la detección de hidrógeno; con mejores resultados en 7% en peso de Ni [115]. En un siguiente artículo reportan el efecto del tamaño de nanocubos de Pd en grafeno para la detección de H₂ [119]. Sus resultados experimentales muestran la característica señal de respuesta y recuperación conocidas como aleta de tiburón, lo que indica una lenta cinética de adsorción y desorción de H₂. Consideramos que esto se debe a grupos funcionales remanentes y/o defectos en rGO, a partir de la resistencia de los sensores (1-4 Kohms). Pak et al ha comunicado la detección de H₂ mezclado en N₂ con sensores preparados a partir de nanocintas de grafeno y películas de Pd, donde el grafeno se sintetiza por CVD [114]. Los valores de sensibilidad reportados por Pak son similares a los nuestros resultados, lo que sugiere que la resistencia en este tipo de sensores es crítico, pues los defectos y grupos funcionales remanentes en el grafeno reducido rGO, pueden comprometer el transporte eléctrico del sensor. Es decir, para la detección de hidrógeno con materiales basados en grafeno y Pd, en donde Pd actúa como principal componente para la detección, es deseable tenerlo bien disperso en el soporte eléctricamente conductor, a fin de obtener una rápida cinética de adsorción y desorción del gas, para reducir la resistencia óhmica, lo que facilita la transferencia de carga. La comparación de estos resultados se muestra en la siguiente Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Comparación los resultados de detección de los sensores prototipos realizados con otros trabajos similares reportados.

Ref.	Capa activa	Detección a temperatura ambiente			
		S (%) / H ₂ (%)	Tiempo de respuesta	Resistencia	Reproducibilidad
[56]	Pd/SWCNTs	10 %/ 1%	28 s/4 min	5.5 MΩ	Decae a 3 ciclos
[115]	PdNi/GO	11 %/ 1%	No menciona	1-4 KΩ	Línea base no estable
[119]	Pd/GO	16%/ 1%	No menciona	20-50 Ω	Variable
[114]	Pd película/ grafeno CVD	22 %/ 1%	25 s/ 7 min	10-50 Ω	Si
Este Trabajo	PdGO	15 %/ 1%	30 s/7 min	10- 40 Ω	Si

4.5 Conclusiones

En resumen, mediante el método hidrotérmico asistido por microonda se ha realizado la funcionalización *in situ* de nanopartículas de paladio sobre capas de grafeno altamente exfoliadas. Las nanopartículas de paladio ancladas sobre las capas de grafeno poseen un tamaño promedio de 50 nm, mientras que el tamaño de las capas de grafeno está en el orden de micras.

A partir de esta nanoestructura PdGO, se realizaron sensores prototipos para la detección de gas hidrógeno. Los resultados de detección por impedancia muestran una respuesta reproducible en un amplio rango de concentraciones de H₂, desde 0.01 vol. % (100 ppm) a 5 vol. % (50000 ppm) en atmósfera de aire a temperatura ambiente.

Estos resultados se atribuyen a una favorable dispersión del componente catalítico (Pd) en un soporte eléctricamente conductor (grafeno), que reducen la resistencia óhmica y facilitan la transferencia de carga cuando se expone a hidrógeno, resultando en una rápida cinética de adsorción-desorción del gas sobre paladio.

Nuestros resultados muestran que es factible obtener sensores eficientes para la detección de H₂ con respuestas confiables y reproducibles, mediante un método simple y económico de preparación, en condiciones atmosféricas reales. Además, que en este tipo de sensores resistivos, el control de la conductividad eléctrica es fundamental, pudiendo extender sus aplicaciones en la detección de otros gases.

5 CONCLUSIONES FINALES

En esta tesis hemos investigado el uso de óxido de grafeno y nanopartículas de paladio como material híbrido en la detección del gas hidrógeno. Las conclusiones principales son las siguientes:

5.1 Resumen de conclusiones principales

El grafeno se puede producir por exfoliación física o química de grafito. La exfoliación química produce grafeno químicamente modificado (GO), un material de carbono funcionalizado con grupos funcionales oxigenados, que proporciona una forma básica e importante de carbono, ya sea como plataforma de nuevos materiales y/o materiales compuestos debido a sus características estructurales.

La presencia de grupos superficiales oxigenados —dominios sp^3 — promueven el anclaje de las nanopartículas de paladio en GO y muestran su versatilidad como soporte conductor en aplicaciones de detección. Sin embargo, la funcionalización de GO plantea la necesidad de balancear la reactividad hacia las moléculas a detectar, que puede mejorar con el número de sitios activos y/o defectos en GO, pero que pueden influir de manera perjudicial en la conductividad eléctrica.

6 PERSPECTIVAS

La investigación de materiales basados en grafeno implica el estudio de interacciones fundamentales en las interfaces y de los fenómenos superficiales. Las direcciones futuras serán:

Estudiar la evolución estructural y química de GO durante el proceso de intercalación/oxidación. Esta información proporcionaría los criterios necesarios para el diseño funcional de materiales basados en grafeno.

Modificar la configuración del sistema de detección, de manera que nos permita evaluar la detección de otros gases, así como la respuesta del sensor en presencia de gases interferentes.

Analizar el mecanismo de detección de hidrógeno propuesto con el material PdGO (adsorción multicapas).

Adaptar al sistema de controladores de temperatura, para estudiar las respuestas de los sensores a diferentes temperaturas.

7 REFERENCIAS

- [1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, C60: Buckminsterfullerene, *Nature*, 318 (1985) 162-163.
- [2] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354 (1991) 56-58.
- [3] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 306 (2004) 666-669.
- [4] H. Chang, H. Wu, Graphene-based nanocomposites: preparation, functionalization, and energy and environmental applications, *Energy Environ. Sci.*, 6 (2013) 3483-3507.
- [5] J.D. Roy-Mayhew, I.A. Aksay, Graphene Materials and Their Use in Dye-Sensitized Solar Cells, *Chem. Rev.*, 114 (2014) 6323-6348.
- [6] S.Z. Butler, S.M. Hollen, L. Cao, Y. Cui, J.A. Gupta, H.R. Gutiérrez, T.F. Heinz, S.S. Hong, J. Huang, A.F. Ismach, E. Johnston-Halperin, M. Kuno, V.V. Plashnitsa, R.D. Robinson, R.S. Ruoff, S. Salahuddin, J. Shan, L. Shi, M.G. Spencer, M. Terrones, W. Windl, J.E. Goldberger, Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene, *ACS Nano*, 7 (2013) 2898-2926.
- [7] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Intercalation compounds of graphite, *Advances in Physics*, 51 (2002) 1-186.
- [8] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, in: A.D. McNaught, A. Wilkinson (Eds.), Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.
- [9] T.S. Sreeprasad, V. Berry, How do the electrical properties of graphene change with its functionalization?, *Small*, 9 (2013) 341-350.
- [10] C. Xu, B. Xu, Y. Gu, Z. Xiong, J. Sun, X.S. Zhao, Graphene-based electrodes for electrochemical energy storage, *Energy Environ. Sci.*, 6 (2013) 1388-1414.
- [11] K.H. Park, B.H. Kim, S.H. Song, J. Kwon, B.S. Kong, K. Kang, S. Jeon, Exfoliation of non-oxidized graphene flakes for scalable conductive film, *Nano letters*, 12 (2012) 2871-2876.
- [12] M. Sprinkle, D. Siegel, Y. Hu, J. Hicks, A. Tejada, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertran, S. Vizzini, H. Enriquez, S. Chiang, P. Soukiassian, C. Berger, W.A. de Heer, A. Lanzara, E.H. Conrad, First Direct Observation of a Nearly Ideal Graphene Band Structure, *Physical Review Letters*, 103 (2009).
- [13] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature*, 438 (2005) 197-200.
- [14] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, The electronic properties of graphene, *Reviews of Modern Physics*, 81 (2009) 109-162.
- [15] A.S. Mayorov, R.V. Gorbachev, S.V. Morozov, L. Britnell, R. Jalil, L.A. Ponomarenko, P. Blake, K.S. Novoselov, K. Watanabe, T. Taniguchi, A.K. Geim, Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature, *Nano letters*, 11 (2011) 2396-2399.
- [16] S.V. Morozov, K.S. Novoselov, M.I. Katsnelson, F. Schedin, D.C. Elias, J.A. Jaszczak, A.K. Geim, Giant Intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer, *Physical Review Letters*, 100 (2008).
- [17] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer, Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Communications*, 146 (2008) 351-355.
- [18] A.A. Balandin, Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials, *Nature Materials*, 10 (2011) 569-581.
- [19] J.H. Seol, I. Jo, A.L. Moore, L. Lindsay, Z.H. Aitken, M.T. Pettes, X. Li, Z. Yao, R. Huang, D. Broido, N. Mingo, R.S. Ruoff, L. Shi, Two-Dimensional Phonon Transport in Supported Graphene, *Science*, 328 (2010) 213-216
- [20] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science*, 321 (2008) 385-388
- [21] Y. Zhang, Y.W. Tan, H.L. Stormer, P. Kim, Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene, *Nature*, 438 (2005) 201-204.
- [22] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M.R. Peres, A.K. Geim, Fine structure constant defines visual transparency of graphene, *Science*, 320 (2008) 1308

- [23] J.S. Bunch, S.S. Verbridge, J.S. Alden, A.M.v.d. Zande, J.M. Parpia, H.G. Craighead, P.L. McEuen, Impermeable atomic membranes from graphene sheets, *Nano letters*, 8 (2008) 2458-2462.
- [24] A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R.R. Bacsa, A. Rousset, Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes, *Carbon*, 39 (2001) 507–514.
- [25] J.M. Tour, Top-Down versus Bottom-Up Fabrication of Graphene-Based Electronics, *Chem. Mater.*, 26 (2014) 163–171.
- [26] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff, Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils, *Science*, 324 (2009) 1312-1314.
- [27] W.A.d. Heer, C. Bergera, J. Hankinson, M. Ruan, M. Sprinkle, X. Li, Y. Hu, B. Zhang, E. Conrad, Large area and structured epitaxial graphene produced by confinement controlled sublimation of silicon carbide, *PNAS*, 108 (2011) 16900–16905.
- [28] Z. Yan, Z. Peng, J.M. Tour, Chemical Vapor Deposition of Graphene Single Crystals, *Acc. Chem. Res.*, 47 (2014) 1327–1337.
- [29] Y. Zhang, L. Zhang, C. Zhou, Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications, *Acc. Chem. Res.*, 46 (2013) 2329–2339.
- [30] X. Yang, X. Dou, A. Rouhanipour, L. Zhi, H.J. Räder, K. Müllen, Two-dimensional graphene nanoribbons, *J. Am. Chem. Soc.*, 130 (2008) 4216–4217.
- [31] K.R.P.e. al, Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids, *Nature Materials*, 13 (2014) 624–630.
- [32] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F.M. Blighe, Z. Sun, S. De, I.T. McGovern, B. Holland, M. Byrne, Y.K. Gun'Ko, J.J. Boland, P. Niraj, G. Duesberg, S. Krishnamurthy, R. Goodhue, J. Hutchison, V. Scardaci, A.C. Ferrari, J.N. Coleman, High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite, *Nat Nanotechnol*, 3 (2008) 563-568.
- [33] S. Park, R.S. Ruoff, Chemical methods for the production of graphenes, *Nat Nanotechnol*, 4 (2009) 217-224.
- [34] D. Li, M.B. Müller, S. Gilje, R.B. Kaner, G.G. Wallace, Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets, *Nature Nanotechnology*, 3 (2008) 101-105.
- [35] N.E. Sorokina, O.N. Shornikova, V.V. Avdeev, Stability limits of graphite intercalation compounds in the systems graphite-HNO₃(H₂SO₄)-H₂O-KMnO₄, *Inorganic Materials*, 43 (2007) 822-826.
- [36] S. Pei, H.-M. Cheng, The reduction of graphene oxide, *Carbon*, 50 (2012) 3210 –3228.
- [37] A. Bagri, C. Mattevi, M. Acik, Y.J. Chabal, M. Chhowalla, V.B. Shenoy, Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide, *Nature Chemistry*, 2 (2010) 581–587.
- [38] K. Parvez, Z.-S. Wu, R. Li, X. Liu, R. Graf, X. Feng, K. Müllen, Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 136 (2014) 6083–6091.
- [39] V.C. Tung, M.J. Allen, Y. Yang, R.B. Kaner, High-throughput solution processing of large-scale graphene, *Nat Nanotechnol*, 4 (2009) 25-29.
- [40] B.C. Brodie, On the Atomic Weight of Graphite, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 149 (1859) 249-259.
- [41] H.-P. Boehm, E. Stumpp, Citation errors concerning the first report on exfoliated graphite, *Carbon*, 45 (2007) 1381–1383.
- [42] L. Staudenmaier, Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 31 (1898) 1481-1487.
- [43] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (1958) 1339–1339.
- [44] D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, Improved Synthesis of Graphene Oxide, *ACS Nano*, 4 (2010) 4806–4814.
- [45] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat Mater*, 6 (2007) 183-191.
- [46] F. Bonaccorso, A. Lombardo, T. Hasan, Z. Sun, L. Colombo, A.C. Ferrari, Production and processing of graphene and 2d crystals, *Materials Today*, 15 (2012) 564-589.
- [47] R.S. Edwards, K.S. Coleman, Graphene synthesis: relationship to applications, *Nanoscale*, 5 (2013) 38-51.
- [48] F. Bonaccorso, L. Colombo, G. Yu, M. Stoller, V. Tozzini, A.C. Ferrari, R.S. Ruoff, V. Pellegrini, Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage, *Science*, 347 (2015) 1246501-1246509.

- [49] X. Liu, S. Cheng, H. Liu, S. Hu, D. Zhang, H. Ning, A survey on gas sensing technology, *Sensors*, 12 (2012) 9635-9665.
- [50] J.T. Robinson, F.K. Perkins, E.S. Snow, Z. Wei, P.E. Sheehan, Reduced graphene oxide molecular sensors, *Nano letters*, 8 (2008) 3137-3140.
- [51] F. Schedin, A.K. Geim, S.V. Morozov, E.W. Hill, P. Blake, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene, *Nat Mater*, 6 (2007) 652-655.
- [52] J.L. Johnson, A. Behnam, S.J. Pearton, A. Ural, Hydrogen sensing using Pd-functionalized multi-layer graphene nanoribbon networks, *Advanced materials*, 22 (2010) 4877-4880.
- [53] S. Mubeen, T. Zhang, B. Yoo, M.A. Deshusses, N.V. Myung, Palladium nanoparticles decorated single-walled carbon nanotube hydrogen sensor, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 6321-6327.
- [54] S. Cui, S. Mao, Z. Wen, J. Chang, Y. Zhang, J. Chen, Controllable synthesis of silver nanoparticle-decorated reduced graphene oxide hybrids for ammonia detection, *Analyst*, 138 (2013) 2877-2882.
- [55] S. Prezioso, F. Perrozzi, L. Giancaterini, C. Cantalini, E. Treossi, V. Palermo, M. Nardone, S. Santucci, L. Ottaviano, Graphene oxide as a practical solution to high sensitivity gas sensing, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 10683-10690.
- [56] J. García-Aguilar, I. Miguel-García, Á. Berenguer-Murcia, D. Cazorla-Amorós, Single wall carbon nanotubes loaded with Pd and NiPd nanoparticles for H₂ sensing at room temperature, *Carbon*, 66 (2014) 599-611.
- [57] C.N.R. Rao, G.U. Kulkarni, P.J. Thomas, P.P. Edwards, Size-dependent chemistry: properties of nanocrystals, *Chem. Eur. J.*, 8 (2002) 28-35.
- [58] Y. Si, E.T. Samulski, Exfoliated graphene separated by platinum nanoparticles, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 6792-6797.
- [59] S. Gadipelli, Z.X. Guo, Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation, *Progress in Materials Science*, 69 (2015) 1-60.
- [60] R. Ramachandran, R.K. Menon, An overview of industrial uses of hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, 23 (1998) 593-598.
- [61] C.-J. Winter, Hydrogen energy – Abundant, efficient, clean: A debate over the energy-system-of-change, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) S1-S52.
- [62] M. Balla, M. Wietschel, The future of hydrogen – opportunities and challenges, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 615-627.
- [63] S.K. Arya, S. Krishnan, H. Silva, S. Jeana, S. Bhansali, Advances in materials for room temperature hydrogen sensors, *Analyst*, 137 (2012) 2743-2756.
- [64] B. Wang, L.F. Zhu, Y.H. Yang, N.S. Xu, G.W. Yang, Fabrication of a SnO₂ nanowire gas sensor and sensor performance for hydrogen, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 6643-6647.
- [65] A. Qurashia, E.M. El-Maghraby, T. Yamazakia, T. Kikuta, Catalyst supported growth of In₂O₃ nanostructures and their hydrogen gas sensing properties, *Sensors and Actuators B*, 147 (2010) 48-54.
- [66] S. Öztürk, N. Kılınc, İ. Torun, A. Kösemen, Y. Şahin, Z.Z. Öztürk, Hydrogen sensing properties of ZnO nanorods: Effects of annealing, temperature and electrode structure, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 5194-5201.
- [67] P.-C. Chou, H.-I. Chen, I.-P. Liu, C.-C. Chen, J.-K. Liou, K.-S. Hsu, W.-C. Liu, Hydrogen sensing performance of a nickel oxide (NiO) thin film-based device, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 729-734.
- [68] C. Lu, Z. Chen, High-temperature resistive hydrogen sensor based on thin nanoporous rutile TiO₂ film on anodic aluminum oxide, *Sensors and Actuators B*, 140 (2009) 109-115.
- [69] T.B. Flanagan, The palladium-hydrogen system, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 21 (1991) 269-304.
- [70] E. Lee, J.M. Lee, J.H. Koo, W. Lee, T. Lee, Hysteresis behavior of electrical resistance in Pd thin films during the process of absorption and desorption of hydrogen gas, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 6984-6991.
- [71] F. Yang, D.K. Taggart, R.M. Penner, Joule heating a palladium nanowire sensor for accelerated response and recovery to hydrogen gas, *Small*, 6 (2010) 1422-1429.
- [72] K.J. Jeon, J.M. Lee, E. Lee, W. Lee, Individual Pd nanowire hydrogen sensors fabricated by electron-beam lithography, *Nanotechnology*, 20 (2009) 135502.

- [73] F. Favier, E.C. Walter, M.P. Zach, T. Benter, R.M. Penner, Hydrogen sensors and switches from electrodeposited palladium mesowire arrays, *Science*, 293 (2001) 2227-2231.
- [74] S. Yu, U. Welp, L.Z. Hua, A. Rydh, W.K. Kwok, H.H. Wang, Fabrication of palladium nanotubes and their application in hydrogen sensing, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 3445-3450.
- [75] U. Lange, T. Hirsch, V.M. Mirsky, O.S. Wolfbeis, Hydrogen sensor based on a graphene-palladium nanocomposite, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 3707-3712.
- [76] S.S. Varghese, S. Lonkar, K.K. Singh, S. Swaminathan, A. Abdala, Recent advances in graphene based gas sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 218 (2015) 160-183.
- [77] W. Yuan, G. Shi, Graphene-based gas sensors, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 10078-10091.
- [78] F.-L. Meng, Z. Guo, X.-J. Huang, Graphene-based hybrids for chemiresistive gas sensors, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 68 (2015) 37-47.
- [79] JCGM, International vocabulary of metrology - basic and general concepts and associated terms (VIM), JCGM, 2008.
- [80] V. Bérubé, G. Radtke, M. Dresselhaus, G. Chen, Size effects on the hydrogen storage properties of nanostructured metal hydrides: A review, *Int. J. Energy Res.*, 31 (2007) 637-663.
- [81] Q. Zhou, A. Sussman, J. Chang, J. Dong, A. Zettl, W. Mickelson, Fast response integrated MEMS microheaters for ultra low power gas detection, *Sensors and Actuators A*, 223 (2015).
- [82] Z.-L. Chen, F.-Y. Kam, R.G.S. Goh, J. Song, G.-K. Lim, L.-L. Chua, Influence of graphite source on chemical oxidative reactivity, *Chemistry of Materials*, 25 (2013) 2944-2949.
- [83] D.R. Dreyer, A.D. Todd, C.W. Bielawski, Harnessing the chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.*, 43 (2014) 5288-5301.
- [84] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chemical Society reviews*, 39 (2010) 228-240.
- [85] F. Kim, J. Luo, R. Cruz-Silva, L.J. Cote, K. Sohn, J. Huang, Self-propagating domino-like reactions in oxidized graphite, *Advanced Functional Materials*, 20 (2010) 2867-2873.
- [86] J. Shen, Y. Hu, M. Shi, N. Li, H. Ma, M. Ye, One Step Synthesis of Graphene Oxide-Magnetic Nanoparticle Composite, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 1498-1503.
- [87] V. Sridhar, H.-J. Kim, J.-H. Jung, C. Lee, S. Park, I.-K. Oh, Defect-engineered three-dimensional graphene-nanotube-palladium nanostructures with ultrahigh capacitance, *ACS Nano*, 6 (2012) 10562-10570.
- [88] S.-H. Lee, V. Sridhar, J.-H. Jung, K. Karthikeyan, Y.-S. Lee, R. Mukherjee, N. Koratkar, I.-K. Oh, Graphene-nanotube-iron hierarchical nanostructure as lithium ion battery anode, *ACS Nano*, 7 (2013) 4242-4251.
- [89] A.R. Ubbelohde, Anisotropy of Electronic and Physical Properties of Graphite and its Crystal Compounds, *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1 (1962) 462-463.
- [90] C. Mattevi, G. Eda, S. Agnoli, S. Miller, K.A. Mkhoyan, O. Celik, D. Mastrogianni, G. Granozzi, E. Garfunkel, M. Chhowalla, Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films, *Advanced Functional Materials*, 19 (2009) 2577-2583.
- [91] T. Nakajima, Y. Matsuo, Formation process and structure of graphite oxide, *Carbon*, 32 (1994) 469-475.
- [92] A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, Structure of graphite oxide revisited, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 4477-4482.
- [93] B. Konkena, S. Vasudevan, Understanding aqueous dispersibility of graphene oxide and reduced graphene oxide through pKa measurements, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3 (2012) 867-872.
- [94] A. Dimiev, J.M. Tour, Mechanism of Graphene Oxide Formation, *ACS Nano*, 8 (2014) 3060-3068.
- [95] L.B. Ebert, Intercalation Compounds of Graphite, *Annual Review of Materials Science*, 6 (1976) 181-211.
- [96] D.W. Boukhvalov, Oxidation of a graphite surface: The role of water, *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014) 27594-27598.
- [97] S. Zhang, L. Zhu, H. Song, X. Chen, B. Wu, J. Zhou, F. Wang, How graphene is exfoliated from graphitic materials: synergistic effect of oxidation and intercalation processes in open, semi-closed, and closed carbon systems, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 22150-22154.

- [98] S. Lee, S.H. Eom, J.S. Chung, S.H. Hur, Large-scale production of high-quality reduced graphene oxide, *Chemical Engineering Journal*, 233 (2013) 297-304.
- [99] M. Pumera, Electrochemistry of graphene, graphene oxide and other graphenoids: Review, *Electrochemistry Communications*, 36 (2013) 14–18.
- [100] C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Oxford University Press, 2001.
- [101] Z.Q. Li, C.J. Lu, Z.P. Xia, Y. Zhou, Z. Luo, X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon, *Carbon*, 45 (2007) 1686-1695.
- [102] F. Tuinstra, Raman spectrum of graphite, *The Journal of Chemical Physics*, 53 (1970) 1126.
- [103] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Phys. Rev. Lett.*, 97 (2006) 187401-187404.
- [104] Y. Si, E.T. Samulski, Synthesis of water soluble graphene, *Nano letters*, 8 (2008) 1679-1682.
- [105] S. Stankovich, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets, *Carbon*, 44 (2006) 3342-3347.
- [106] G. Eda, J. Ball, C. Mattevi, M. Acik, L. Artiglia, G. Granozzi, Y. Chabal, T.D. Anthopoulos, M. Chhowalla, Partially oxidized graphene as a precursor to graphene, *J. Mater. Chem.*, 21 (2011) 11217–11223.
- [107] X. Chen, G. Wu, J. Chen, X. Chen, Z. Xie, X. Wang, Synthesis of "clean" and well-dispersive Pd nanoparticles with excellent electrocatalytic property on graphene oxide, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 3693-3695.
- [108] C.K. Chua, A. Ambrosi, M. Pumera, Graphene oxide reduction by standard industrial reducing agent: thiourea dioxide, *J. Mater. Chem.*, 22 (2012) 11054–11061.
- [109] C.K. Chua, M. Pumera, Reduction of graphene oxide with substituted borohydrides, *J. Mater. Chem. A*, 1 (2013) 1892–1898.
- [110] S. Cui, H. Pu, E.C. Mattson, Z. Wen, J. Chang, Y. Hou, C.J. Hirschmugl, J. Chen, Ultrasensitive chemical sensing through facile tuning defects and functional groups in reduced graphene oxide, *Anal. Chem.*, 86 (2014) 7516–7522.
- [111] A. Caravella, F. Scura, G. Barbieri, E. Drioli, Sieverts law empirical exponent for Pd-based membranes: Critical analysis in pure H₂ permeation, *J. Phys. Chem. B*, 114 (2010) 6033–6047.
- [112] W. Auer, H.J. Grabke, The kinetics of hydrogen absorption in palladium (α - and β -phase) and palladium-silver-alloys, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 78 (1974) 58–67.
- [113] R.I. Masel, *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*, in, Wiley, New York, 1996.
- [114] Y. Pak, S.-M. Kim, H. Jeong, C.G. Kang, J.S. Park, H. Song, R. Lee, N. Myoung, B.H. Lee, S. Seo, J.T. Kim, G.-Y. Jung, Palladium-decorated hydrogen-gas sensors using periodically aligned graphene nanoribbons, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6 (2014) 13293–13298.
- [115] D.-T. Phan, G.-S. Chung, Reliability of hydrogen sensing based on bimetallic Ni-Pd/graphene composites, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 20294-20304.
- [116] D.-T. Phan, G.-S. Chung, A novel nanoporous Pd-graphene hybrid synthesized by a facile and rapid process for hydrogen detection, *Sensors and Actuators B*, 210 (2015) 661–668.
- [117] M. Pumera, Graphene-based nanomaterials for energy storage, *Energy Environ. Sci.*, 4 (2011) 668–674.
- [118] P.Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, in, Springer, New York, 2005.
- [119] D.-T. Phan, G.-S. Chung, Effects of Pd nanocube size of Pd nanocube-graphene hybrid on hydrogen sensing properties, *Sensors and Actuators B*, 204 (2014) 437–444.



Cite this: DOI: 10.1039/c5nj01673h

Hydrogen-gas sensors based on graphene functionalized palladium nanoparticles: impedance response as a valuable sensor†

 Reinaldo David Martínez-Orozco,*^a René Antaño-López^b and Vicente Rodríguez-González^a

Palladium–graphene (PdGO) nanostructures with high-quality-graphene layers and well monodispersed palladium nanoparticles (PdNPs) were synthesized by the hydrothermal microwave exfoliation method. The structural and morphological characteristics of PdGO were investigated, and the results indicate that the hydrothermal-microwave method allows both the reduction of metal precursors and their anchorage on highly exfoliated graphene layers. The synthesized PdGO nanostructures were then deposited as active layers for sensing hydrogen gas (H₂). PdGO-based sensors with gas concentrations from 0.01 to 5 vol% in air exhibited a very reproducible performance with fast response times (~30 s) and recovery behavior at room temperature. Measurement of impedance response serves as a highly sensitive feasible sensor technique. Our results show that it is feasible to obtain an efficient H₂-sensor with reliable and reproducible sensing properties by means of a simple and cost-effective preparation method under real atmospheric conditions.

 Received (in Nottingham, UK)
28th June 2015,
Accepted 3rd August 2015

DOI: 10.1039/c5nj01673h

www.rsc.org/njc

1. Introduction

Hydrogen (H₂) is considered as an ideal fuel due to its high-energy content and clean nature. It has great potential as an energy option in many industrial and technological applications. Its combustion in air produces only water and it is a common element on the earth: it is present in water, biomass and hydrocarbons.^{1,2} The promising use of H₂ can help meet the always growing energy demand; however, in order to implement it, H₂ monitoring and leak detection systems are required because it is invisible, odorless and highly flammable. At concentrations above 4 vol% in air, H₂ is flammable, and explosive in a wide range of concentrations (15–59%) at normal atmospheric pressure.³

The common hydrogen-gas sensors based on metal-oxides, such as SnO₂,⁴ In₂O₃,⁵ ZnO,⁶ NiO,⁷ and TiO₂,⁸ have shown appropriate sensitivities; however, from the power consumption point of view, they may not be favorable due to their operation at

high temperatures. Currently, palladium–hydrogen (Pd–H₂) systems are a key issue in several applications such as hydrogen storage, the hydrogenation process and detection.¹ Palladium (Pd) is an attractive material for the detection of H₂ due to its high hydrogen solubility at room temperature, but hydrogen sensors based on palladium materials may be vulnerable to structural changes due to the formation of palladium hydride (PdH_x).⁹ Two PdH_x phases can occur: Pd_α-phase (solid solution of Pd and H) and Pd_β-phase (Pd hydride). By increasing the hydrogen concentration, which is incorporated into palladium, phase transition from Pd_α to Pd_β occurs, causing irreversible expansion and mechanical damage.¹⁰ This phenomenon can modify the H₂ diffusion coefficient, affecting the response and recovery, particularly at either low or high concentrations.¹¹ One of the current approaches for overcoming these drawbacks is to conduct research on several palladium nanostructures, such as nanowires,^{12,13} nanotubes¹⁴ and composite materials,¹⁵ in order to obtain a better performance in terms of sensitivity, response time and stability.

On the other hand, current methods used to obtain graphene-based materials allow the synthesis of new hybrid materials such as metallic-nanoparticle–carbon-materials systems, thus providing greater chances to obtain nanostructured materials for sensor applications. Johnson *et al.* have reported the detection of hydrogen at room temperature with fast response and recovery times, from graphene-nanoribbon porous films decorated with Pd.¹⁶ Mubeen *et al.* showed the application of porous films of carbon nanotubes decorated with Pd in the detection of hydrogen.¹⁷ In the same

^a División de Materiales Avanzados, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, Camino a la Presa San José 2055 Col. Lomas 4a. sección C.P. 78216, San Luis Potosí, S.L.P., Mexico. E-mail: reinaldo.martinez@ipicyt.edu.mx; Tel: +52 4448342000, ext. 7250

^b Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C., Pedro Escobedo, Querétaro, Mexico

† Electronic supplementary information (ESI) available: EDX analysis, Raman and FTIR spectra, additional SEM images of PdGO, concentration determination, raw data and reproducibility tests in hydrogen detection. See DOI: 10.1039/c5nj01673h



Understanding the adsorptive and photoactivity properties of Ag-graphene oxide nanocomposites



R.D. Martínez-Orozco^a, H.C. Rosu^a, Soo-Wohn Lee^b, V. Rodríguez-González^{a,*}

^a División de Materiales Avanzados, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4a. sección, C.P. 78216 San Luis Potosí, S.L.P., Mexico

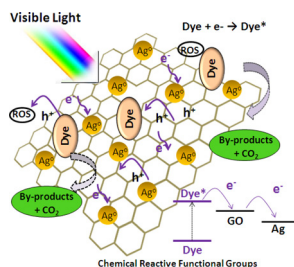
^b Department of Environmental Engineering, Sun Moon University, Asan, Republic of Korea

HIGHLIGHTS

- The AgNPs-GO nanocomposites are easily produced by photo-impregnation of GO.
- Defect domains of sp^3 type of GO act as nucleation sites for anchoring AgNPs.
- The cleavage of IC over the GO surface dominates the rate of degradation.
- The AgNPs-GO nanocomposites present extensive Rhb and IC adsorptive capacity.
- GO synthesis produces edge defects domains and functional groups for dye cleavage.

GRAPHICAL ABSTRACT

Nanocomposites of graphene oxide (GO) and silver nanoparticles (AgNPs) were synthesized using a practical photochemical silver functionalization. Their photocatalytic decomposition rates are governed by their large adsorption capacity, and the strong interaction with dye model contaminants such as Rhodamine B and Indigo Carmine.



ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 February 2013

Received in revised form 13 July 2013

Accepted 26 July 2013

Available online 5 August 2013

Keywords:

Graphene-based nanocomposites

RhB binding-site saturation

Silver nanoparticles

Graphene adsorption capacity

Graphene oxide sp^3 defects

Strong adsorption

ABSTRACT

Nanocomposites of graphene oxide (GO) and silver nanoparticles (AgNPs) were synthesized using a practical photochemical silver functionalization. Their photocatalytic activities were evaluated with two dyes, Rhodamine B and Indigo Carmine, under visible-light irradiation. The prepared nanocomposites were characterized by HRTEM, FESEM, XRD, Raman, FTIR and UV–vis absorption spectroscopy. These nanocomposites present new defect domains of sp^3 type in combination with several graphitic functional groups that act as nucleation sites for anchoring AgNPs, while the sp^2 – sp^3 edge defects domains of GO generate the photoactivity. Furthermore, their photocatalytic performances are governed by their large adsorption capacity, and strong interaction with dye chromophores. A comprehensive photocatalytic way underlying the importance of adsorption is suggested to explain the low visible-light responsive photoactivity of the AgNPs-GO nanocomposites and the possible binding-site saturation. Then, the usage of H_2SO_4 allows the production of ionic species and helps to confirm the strong adsorption of both dyes. The ability to synthesize AgNPs-GO nanocomposites with extensive adsorptive capacity is certainly of interest for the efficient removal of hazardous materials.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Graphene has been in recent years the source of a huge level of interest throughout the scientific community because of its outstanding electronic, mechanical and not in the last place for its photocatalytic properties [1–3].

* Corresponding author. Tel.: +52 4448342000x7295; fax: +52 4448342010.

E-mail addresses: vicente.rdz@ipicyt.edu.mx, vicenrg@hotmail.com (V. Rodríguez-González).