



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

**POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS**

**“Compósitos a base de grafeno oxidado: propiedades  
adsortivas y catalíticas”**

Tesis que presenta:

**Jackeline Iturbe Ek**

Para obtener el grado de:

**Doctora en Ciencias Aplicadas**

En la opción de:

**Ciencia de Materiales**

**Director de Tesis:**

**Dr. Vicente Rodríguez González**

San Luis Potosí, S.L.P. Febrero 2015

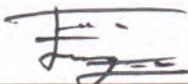


## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "**Compósitos a base de grafeno oxidado: propiedades adsortivas y catalíticas**" presentada para obtener el Grado de Doctora en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencia de Materiales fue elaborada por **Jackeline Iturbe Ek** y aprobada el **cuatro de febrero 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.



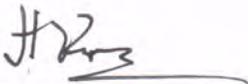
**Dr. Vicente Rodríguez González**  
Director de la tesis



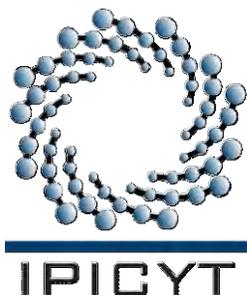
**Dr. Francisco Javier Tzompantzi Morales**  
Miembro del Comité Tutorial



**Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo**  
Miembro del Comité Tutorial



**Dr. Haret-Codratian Rosu Barbus**  
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 para la Tecnología Moderna del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Vicente Rodríguez González

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología 169790, una beca mixta para estancias en el extranjero y beca del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.

Adicionalmente, este trabajo se realizó con el apoyo del proyecto CONACyT CB-2011/169597 y del Comité de Becas de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



# 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 003 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Doctorado en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencia de Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 4 días del mes de febrero del año 2015, se reunió a las 12:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

<b>Dr. Haret-Codratian Rosu Barbus</b>	<b>Presidente</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo</b>	<b>Secretaria</b>	<b>UASLP</b>
<b>Dr. Francisco Javier Tzompantzi Morales</b>	<b>Sinodal externo</b>	<b>UAM-I</b>
<b>Dr. Vicente Rodríguez González</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>

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

**DOCTORA EN CIENCIAS APLICADAS  
EN LA OPCIÓN DE CIENCIA DE MATERIALES**

sustentó la C.

**Jackeline Iturbe Ek**

sobre la Tesis intitulada:

*Compósitos a base de grafeno oxidado: propiedades adsorptivas y catalíticas*

que se desarrolló bajo la dirección de

**Dr. Vicente Rodríguez González**

El Jurado, después de deliberar, determinó

**APROBARLA**

Dándose por terminado el acto a las 14:05 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

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

**Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez**  
Jefa del Departamento del Posgrado

**Dr. Marcial Bonilla Marín**  
Secretario Académico



# **AGRADECIMIENTOS**

## **AL IPICYT**

Por ser la Institución donde recibí la formación académica y los recursos necesarios para la realización y conclusión de este trabajo de Tesis.

## **A CONACYT**

Por la beca nacional y beca mixta de estancia en el extranjero, otorgadas para la realización de los estudios de posgrado.

## **AL ASESOR**

**Dr. Vicente Rodríguez González**, por su tiempo y entrega, para la realización y conclusión de este trabajo.

## **AL COMITÉ TUTORIAL**

**Dr. Francisco Javier Tzompantzi Morales**

**Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo**

**Dr. Haret Codratian Rosu Barbus**

Por su paciencia, sus conocimientos compartidos, correcciones y discusiones para el mejoramiento de este trabajo.

## **A UNIVERSITY OF CINCINNATI**

Por las facilidades otorgadas para realizar la estancia de investigación.

## **AL PROFESOR DIONYSIOS (Dion) D. DIONYSIOU, Ph.D.**

A su familia y a su grupo de trabajo, por la experiencia y conocimientos compartidos durante la estancia académica en *University of Cincinnati*.

## **A LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA – IZTAPALAPA (UAM-I)**

Por el uso de sus instalaciones y equipos en el Área de Catálisis, en especial al Dr. Francisco Javier Tzompantzi Morales por su interés y atención académica. Al Dr. Ricardo Gómez y al Dr. Agileo Hernández Gordillo por las caracterizaciones efectuadas.

## **A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO (UNAM)**

Por el uso de sus instalaciones y equipos en el Instituto de Geología, en especial a la Dra. Blanca Prado por el trabajo realizado.

## **A LOS TÉCNICOS ACADÉMICOS**

Dra. Gladis Judith Labrada Delgado

M. en C. Beatriz Adriana Rivera Escoto

Dr. Nicolás Cayetano Castro

M. en C. Ana Iris Peña Maldonado

M. en C. Dulce Partida Gutiérrez

Por las caracterizaciones efectuadas y las facilidades otorgadas para el uso de los equipos.

## **AL GRUPO CATÁLISIS BETA**

A mis compañeros: Marcelo Lozano, Anel Perales, Mariana Hinojosa, Salena Clavijo, Claudia Espinoza, Silvia Mares, Blanca Núñez, por la buena convivencia y conocimiento compartido; en especial a Jonhatan Andrade por el trabajo en conjunto y a David Martínez por su invaluable apoyo y aporte académico.

## ***De manera personal:***

### **A MIS PADRES Y HERMANOS**

Por siempre contar con ellos, en especial a mi madre Teresa de Jesús Ek Mariscal por su incondicional apoyo.

### **A LA FAMILIA SUSTAITA NARVÁEZ**

Por su apoyo y cariño, en especial a Alan Osiris Sustaita Narváez por ser parte de mi vida.

***A mis amigos: Marcelo, Lupita, Anel y Hugo.***

# **DEDICATORIA**

*A mi hija:*

*Clara Montes de Oca Iturbe*

# CONTENIDO

<b>Lista de Tablas</b> .....	<b>ix</b>
<b>Lista de Figuras</b> .....	<b>x</b>
<b>Resumen</b> .....	<b>xiv</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>xvi</b>
<b>1. Introducción</b> .....	<b>1</b>
Referencias.....	6
<b>2. Objetivos</b> .....	<b>8</b>
2.1 Objetivos específicos.....	8
<b>3. Antecedentes generales</b> .....	<b>9</b>
3.1 Grafeno.....	9
3.1.1 Propiedades.....	9
3.1.2 Propiedades electrónicas.....	10
3.1.3 Ecuación de Dirac y Conos de Dirac.....	12
3.1.4 Propiedades de transporte.....	13
3.1.4.1 Velocidad de Fermi y masa ciclotrónica.....	13
3.2 Morfología de un Medio Poroso.....	16
3.2.1 Definición de un medio poroso.....	16
3.2.2 Parámetros macroscópicos.....	16
3.2.2.1 Porosidad.....	16
3.2.2.2 Área Superficial Específica.....	17
3.2.2.3 Tortuosidad.....	18
3.2.3 Parámetros microscópicos.....	18
3.2.3.1 Poros.....	19
3.2.3.2 Topología de la Estructura Porosa.....	20
3.2.4 Clasificación de los poros según su tamaño.....	21
3.2.5 Distribución de tamaños de poros.....	22
Referencias.....	24

<b>4. Metodología experimental</b> .....	26
4.1 Síntesis de óxido de grafeno reducido (RGO).....	26
4.1.1 Materiales para la síntesis de RGO.....	26
4.1.2 Método de síntesis para RGO.....	26
4.2 Síntesis de compósitos RGO-SNS.....	28
4.2.1 Materiales para la síntesis de RGO-SNS.....	28
4.2.2 Método de síntesis para RGO-SNS.....	29
4.3 Síntesis de compósitos RGO-CeO <sub>2</sub> .....	29
4.3.1 Materiales para la síntesis de RGO-CeO <sub>2</sub> .....	29
4.3.2 Método de síntesis para RGO-CeO <sub>2</sub> .....	29
4.4 Técnicas de caracterización.....	30
4.4.1 Difracción de rayos-X (XRD).....	30
4.4.2 Espectroscopia Raman.....	30
4.4.3 Espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).....	30
4.4.4 Microscopía electrónica de barrido y de transmisión.....	30
4.4.5 Espectroscopia UV-Vis.....	31
4.4.6 Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	31
4.4.7 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS).....	32
4.5 Evaluación de la adsorción de los compósitos RGO-SNS.....	32
4.5.1 Evaluación de la actividad de reducción en RGO-SNS.....	32
4.6 Evaluación de la actividad catalítica de los compósitos RGO-CeO <sub>2</sub> .....	33
Referencias.....	35
<b>5. Discusión de resultados</b> .....	37
5.1 Caracterización del óxido de grafeno reducido (RGO).....	37
5.1.1 Difracción de rayos-X (DRX).....	37
5.1.2 Espectroscopia Raman.....	42
5.1.3 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	45
5.1.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	47
5.1.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS).....	51
5.2 Caracterización del compuesto RGO-SNS.....	53
5.2.1 Microscopia electrónica de transmisión.....	53

5.2.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.....	55
5.2.3 Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	56
5.2.4 Difracción de rayos-X.....	59
5.3 Propiedades adsorptivas de RGO-SNS.....	60
5.3.1 Modelo de Langmuir y Freundlich.....	66
5.4 Caracterización del compuesto RGO-CeO <sub>2</sub> .....	71
5.4.1 Difracción de rayos X.....	71
5.4.2 Microscopia electrónica de barrido y de transmisión.....	72
5.4.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS).....	75
5.4.4 Espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa.....	78
5.5 Propiedades catalíticas de RGO-CeO <sub>2</sub> .....	79
Referencias.....	82
<b>6. Conclusiones.....</b>	<b>88</b>
<b>7. Perspectivas.....</b>	<b>90</b>
<b>8. Anexos.....</b>	<b>91</b>
ANEXO A: Técnicas de caracterización.....	91
A.1 Difracción de rayos-X (DRX).....	91
A.2 Espectroscopia Raman.....	93
A.3 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa.....	95
A.4 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	96
A.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	98
A.6 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	99
A.7 Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	101
ANEXO B: Publicación.....	107

## Lista de Tablas

<b>Tabla 3.1</b>	Clasificación de los poros de acuerdo a su dimensión transversal $w$ .....	22
<b>Tabla 5.1</b>	Valores de la distancia interplanar $d_{(002)}$ y el parámetro de red $c$ .....	40
<b>Tabla 5.2</b>	Posición de las bandas D y G, y su relación de intensidad $I_D/I_G$ .....	44
<b>Tabla 5.3</b>	Asignación de los grupos funcionales.....	47
<b>Tabla 5.4</b>	Propiedades de adsorción.....	59
<b>Tabla 5.5</b>	Capacidad de adsorción de RGO-SNS.....	62
<b>Tabla 5.6</b>	Constantes de la forma linear de la isoterma de Langmuir y Freundlich.....	69
<b>Tabla 5.7</b>	Resultados de la actividad catalítica de Ampicilina sal sódica y Penicilina V potásica.....	81

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.1</b>	Modelo esquemático de una hoja de óxido de grafeno.....	2
<b>Figura 1.2</b>	Modelo esquemático de una hoja de óxido de grafeno reducido obtenido vía reducción de óxido de grafito.....	2
<b>Figura 3.1</b>	a) Estructura de grafeno, b) celda hexagonal de grafeno. $e_1$ y $e_2$ son vectores de traslación; el rombo 1234 es la celda unitaria.....	9
<b>Figura 3.2</b>	Estructura de bandas del grafeno.....	11
<b>Figura 3.3</b>	2 Representación esquemática de: a) las direcciones de espín de los portadores de carga en un metal o semiconductor y, b) en grafeno.....	13
<b>Figura 3.4</b>	Masa ciclotrónica de los portadores de carga (electrones o huecos) en grafeno como función de su concentración ( $n$ )..	15
<b>Figura 3.5</b>	Esquema que muestra cómo se utiliza la expansión de un gas, para calcular $\varphi_A$ .....	17
<b>Figura 3.6</b>	A partir de la figura, definimos la tortuosidad como: $T = l/l_0$ ..	18
<b>Figura 3.7</b>	Ejemplos de materiales porosos naturales vistos con un microscopio electrónico (X10).....	19
<b>Figura 3.8</b>	Representación esquemática del espacio poroso mediante sitios y enlaces.....	20
<b>Figura 4.1</b>	Esquema de la ruta de síntesis de óxido de grafeno reducido.....	27
<b>Figura 4.2</b>	Imágenes del sistema de reacción con el simulador solar...	34
<b>Figura 5.1</b>	Gráfico extraído de PowderCell del patrón de difracción del grafito precursor y del <i>Grafito 2H</i> (ICSD #52230).....	38
<b>Figura 5.2</b>	Patrón de difracción del grafito y óxido de grafito.....	40
<b>Figura 5.3</b>	Patrón de difracción del grafito (Gr), óxido de grafito (GO) y óxido de grafeno reducido (RGO).....	41
<b>Figura 5.4</b>	Patrón de difracción de óxido de grafito (GO) y óxido de grafeno reducido (RGO).....	42

<b>Figura 5.5</b>	Evolución Raman de las bandas D y G del grafito precursor (Gr), óxido de grafito (GO) y óxido de grafeno reducido (RGO).....	43
<b>Figura 5.6</b>	Evolución Raman de las bandas D y G del grafito precursor (Gr), óxido de grafito (GO) y óxido de grafeno reducido (RGO).....	44
<b>Figura 5.7</b>	Espectros FTIR de grafito (Gr), óxido de grafito (GO) y óxido de grafeno reducido (RGO).....	46
<b>Figura 5.8</b>	Imágenes SEM de grafito prístino (Gr).....	48
<b>Figura 5.9</b>	Imágenes SEM de óxido de grafito (GO).....	49
<b>Figura 5.10</b>	Imágenes SEM de óxido de grafeno reducido (RGO).....	50
<b>Figura 5.11</b>	Modelo estructural de una hoja de RGO sintetizada por método químico.....	50
<b>Figura 5.12</b>	Espectro XPS para RGO.....	51
<b>Figura 5.13</b>	Deconvolución del espectro XPS para RGO: a) C1s, b) O1s.....	52
<b>Figura 5.14</b>	Imágenes TEM de RGO-SNS.....	54
<b>Figura 5.15</b>	a) Imagen TEM de SNS, b) Histograma del tamaño de partícula promedio de SNS.....	54
<b>Figura 5.16</b>	Espectros FTIR de los grupos funcionales presentes en RGO-SNS.....	55
<b>Figura 5.17</b>	Isotermas por fisisorción de N <sub>2</sub> en RGO-SNS.....	57
<b>Figura 5.18</b>	Distribución del tamaño de poro en RGO-SNS.....	58
<b>Figura 5.19</b>	Patrones de difracción que muestran la evolución estructural de RGO-SNS.....	60
<b>Figura 5.20</b>	Efecto de la adsorción de RhB en función del tiempo: a) 5 ppm, b) 10 ppm de RhB.....	61
<b>Figura 5.21</b>	Concentración de RhB usando hidracina como agente reductor a 254 nm y 365 nm: a) Fotocatálisis, b) Fotólisis.....	63

<b>Figura 5.22</b>	Espectros UV-Vis antes y después de la adsorción de RhB...	64
<b>Figura 5.23</b>	Espectros UV-Vis e histograma de adsorción de RhB en 3 ciclos: a) 5 ppm, b) 10 ppm de RhB.....	65
<b>Figura 5.24</b>	Evaluación de la capacidad de adsorción de RGO-SNS en AzM.....	67
<b>Figura 5.25</b>	Isoterma de adsorción de RGO-SNS en AzM ( $r=1$ g/l, $v=100$ rpm, $T=25^{\circ}\text{C}$ ): a) Langmuir, b) Freundlich.....	68
<b>Figura 5.26</b>	Forma linear de la isoterma, a) Langmuir b) Freundlich.....	69
<b>Figura 5.27</b>	Cinética de adsorción de AzM.....	70
<b>Figura 5.28</b>	Patrones de difracción que muestran la evolución estructural de RGO-CeO <sub>2</sub> .....	71
<b>Figura 5.29</b>	Imágenes SEM del compuesto RGO-CeO <sub>2</sub> .....	73
<b>Figura 5.30</b>	Imágenes TEM del compuesto RGO-CeO <sub>2</sub> .....	73
<b>Figura 5.31</b>	Imágenes HRTEM de RGO-CeO <sub>2</sub> con su respectivo diagrama de electrones.....	74
<b>Figura 5.32</b>	Perfil de la distancia interplanar (111) de RGO-CeO <sub>2</sub> .....	75
<b>Figura 5.33</b>	Espectro XPS para RGO y el compuesto RGO-CeO <sub>2</sub> .....	76
<b>Figura 5.34</b>	Espectro XPS de alta resolución para CeO <sub>2</sub> .....	76
<b>Figura 5.35</b>	Deconvolución del espectro XPS para RGO-CeO <sub>2</sub> : a) C 1s y b) O 1s; RGO c) C 1s y d) O 1s.....	77
<b>Figura 5.36</b>	Espectros UV-Vis de reflectancia difusa: a) RGO, b) CeO <sub>2</sub> y c) RGO-CeO <sub>2</sub> .....	78
<b>Figura 5.37</b>	Evolución de la concentración de ASS: a) RGO-CeO <sub>2</sub> , b) RGO y CeO <sub>2</sub> de referencia (1.0 gr).....	80
<b>Figura 5.38</b>	Evolución de la concentración de Penicilina V potásica.....	81
<b>Figura 8.1</b>	Interacciones destructivas (a) y de refuerzo (b) entre rayos X y la estructura cristalina de un material. El refuerzo ocurre en ángulos que satisfacen la ley de Bragg.....	92

<b>Figura 8.2</b>	Diagrama de un difractómetro, mostrando el haz incidente y el haz difractado, portamuestra y el detector de rayos X.....	92
<b>Figura 8.3</b>	Interacción fotón-molécula durante la dispersión Raman.....	94
<b>Figura 8.4</b>	Espectro electromagnético.....	95
<b>Figura 8.5</b>	El espectrofotómetro.....	97
<b>Figura 8.6</b>	Espectrofotómetro con transformada de Fourier.....	97
<b>Figura 8.7</b>	Representación del proceso de fotoionización de un átomo y de la posterior desactivación del sistema por fluorescencia de rayos X o emisión de electrones Auger.....	99
<b>Figura 8.8</b>	Los cuatro tipos de isothermas de adsorción más comunes encontradas por adsorción de nitrógeno.....	102
<b>Figura 8.9</b>	Los cuatro tipos de histéresis en las isothermas de adsorción por adsorción de nitrógeno.....	103

## RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se sintetizaron compósitos a base de óxido de grafeno empleando procesos hidrotérmicos asistidos por microondas (HTAM).

Inicialmente, se sintetizó óxido de grafeno reducido (RGO) a partir de la oxidación de grafito prístino por el método de *Hummers Mejorado*, teniendo la ventaja de disminuir la cantidad de ácidos utilizados en la oxidación. La expansión-exfoliación y reducción de las capas de óxido de grafito se realiza vía HTAM. La exfoliación resultante fue turbostática produciendo capas delgadas hasta 3 micras y corrugadas, debido a la presencia de dominios  $sp^2$ - $sp^3$  en las capas. La reducción modifica la química superficial de las capas, con grupos funcionales remanentes tales como hidroxilos, carbonilos y epóxidos. El RGO resultante presenta alta higroscopicidad, disminución en el número de capas, sin embargo, esto produce pliegues en los bordes de las capas, debido a su condición turbostática pero con mejor calidad que el RGO comercial.

Para estabilizar las capas de RGO, se sintetizaron compósitos a base de este material, el primer compósito fue con nano-esferas de  $SiO_2$  (RGO-SNS). La técnica hidrotérmica utilizada favorece una alta dispersión de las nano-esferas de  $SiO_2$  sobre las capas de RGO. La condición estructural turbostática de RGO facilita una mejor dispersión y enlace de las nano-esferas sobre y entre las capas de RGO. El área superficial del compósito así como la presencia de los grupos funcionales confieren al material compósito, una alta capacidad de adsorción en la remoción de Rodamina B (RhB). Los experimentos de reversibilidad y reutilización del compósito muestran una fuerte interacción con el contaminante. Para evaluar sus propiedades reductivas se utilizó hidracina como fuente de electrones, alcanzando la reducción de RhB en 2 horas.

Además, las propiedades adsorptivas de RGO-SNS se evaluaron con azul de metileno (AzM) como contaminante modelo. Las isothermas resultantes se ajustan al modelo de Langmuir, es decir, la interacción es mediada por grupos funcionales en la superficie del compósito.

Un segundo compuesto fue obtenido mediante el crecimiento vía HTAM de nanoestructuras de CeO<sub>2</sub> sobre las capas de RGO (RGO-CeO<sub>2</sub>). Los análisis de estructura y morfología muestran la formación de nano-cubos y nano-barras de CeO<sub>2</sub>, los cuales presentaron una estructura cúbica *fcc* tipo Fluorita. Mediante la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS) se comprobó la presencia de elementos Ce (Ce 3d, Ce 4p, Ce 4d), O (O 1s) y C (C 1s) sugiriendo la formación de nanoestructuras de CeO<sub>2</sub> sobre las capas de RGO como un compuesto. Los estudios de actividad catalítica del compuesto RGO-CeO<sub>2</sub> se realizaron utilizando un simulador solar como fuente de activación, como contaminantes se emplearon ampicilina sal sódica (ASS) y penicilina V potásica (PVK) en medio acuoso. Los resultados obtenidos utilizando 1 gr de catalizador, muestran una eliminación completa para ASS a los 60 min y a los 30 min para PVK.

Las propiedades catalíticas de los compósitos a base de RGO, se ven limitadas por la alta capacidad de adsorción y una fuerte interacción con los contaminantes modelo. Sin duda, la habilidad de sintetizar nanocompuestos con una alta capacidad de adsorción resulta de interés para la eliminación eficaz de contaminantes recalcitrantes en fase acuosa.

**PALABRAS CLAVE:** Óxido de grafeno, nanocomposito, método hidrotérmico, nanoesferas de sílice, óxido de cerio

## ABSTRACT

In this doctoral thesis, the microwave-assisted hydrothermal processes (MAHP) to prepare some composites based on graphene oxide has been used.

Initially, the reduced graphene oxide (RGO) was synthesized from the oxidation of pristine graphite through the *Hummers Improved* method. This has the advantage of decreasing the amount of acids oxidation, expansion-exfoliation, and chemical reduction of layers the graphite oxide sheets during the MAHP. We noticed that (i) exfoliation was turbostatic producing thin and corrugated layers until a length of 3 microns, because of the presence of  $sp^2$ - $sp^3$  domains in the layers, (ii) the reduction modifies the surface chemistry of the layers, leaving functional groups, such as hydroxyl, epoxides and carbonyls on the surface and at the edges of RGO sheets, (iii) the obtained RGO sheets have high hygroscopicity and a reduced number of layers. On the other hand, the reduction processes generates folds in the edges of the layers due to the turbostatic condition, but still the produced sheets are of higher quality than the commercial RGO sheets.

In order to stabilize the RGO layers, a composite with SiO<sub>2</sub> nanospheres has been prepared (RGO-SNS). The hydrothermal technique produces in this case a high dispersion of the SiO<sub>2</sub> nanospheres on the RGO layers. Because the turbostatic arrangement facilitates better dispersion and bonding of SiO<sub>2</sub> nanospheres on RGO surface, the SiO<sub>2</sub> nanospheres are encountered at edges and between sheets. The high surface area of SiO<sub>2</sub> and the functional groups of RGO make of this material a composite with high adsorption capacity, because it is able to remove 99% of Rhodamine B (RhB). Reversibility and recycle experiments prove a strong interaction with the contaminant. When hydrazine is used in our experiments as an electron donor, we have obtained the elimination of RhB 5 ppm in about 2 hours.

We have also used two mathematical models to determine the adsorption properties of the RGO-SNS composite. Methylene blue (AzM) as contaminant model has been used. It has been found that the reaction could be adjusted to a Langmuir isotherm

model, i.e., the interaction is mediated by the functional groups on the surface of RGO-SNS.

A second composite has been obtained by growing via MAHP of CeO<sub>2</sub> nanostructures over the RGO layers that we call RGO-CeO<sub>2</sub>. By structure and morphology analyses, we have determined the formation of nanocubes and nanorods of CeO<sub>2</sub>. The obtained CeO<sub>2</sub> nanostructures have a FCC cubic structure of fluorite type. By X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), the presence of the following elements has been found: Ce (Ce 3d, 4p Ce, Ce 4d), O (O 1s), and C (C 1s), which suggest the formation of CeO<sub>2</sub> nanostructures-RGO as a composite. The photocatalytic activity of this composite has been studied using a solar simulator as a source of irradiation. Ampicillin sodium salt (SSA) and penicillin V potassium (PVK) have been used as pollutants in aqueous media. By using 1 g of catalyst total elimination, has been reached after 60 min and 30 min for ASS and PVK, respectively.

The catalytic properties of RGO based composites, are in general constrained by high adsorption capacity and strong interaction with contaminants. Without doubt, the ability to synthesize nanocomposites with high adsorption capacity that is interesting for efficient removal of recalcitrant pollutants in aqueous phase.

**Keywords:** Graphene oxide, nanocomposite, hydrotherm method, cerium oxide, SiO<sub>2</sub> nanospheres.

---

# 1. INTRODUCCIÓN

Grafeno es el nombre dado a una hoja 2D de un átomo de espesor de carbono con hibridación  $sp^2$ , la cual se encuentra dispuesta en una red hexagonal y es el bloque de construcción básico para otros importantes alótropos. Se puede apilar para formar un grafito 3D, enrollar para formar nanotubos 1D y envolver para formar fullerenos 0D. El largo alcance  $\pi$ -conjugación produce propiedades térmicas, mecánicas y eléctricas únicas [1,2].

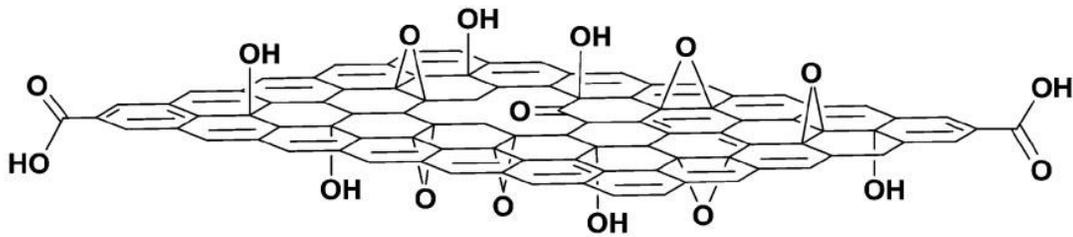
El óxido de grafeno es un nuevo material a base de carbono recientemente considerado como una alternativa del grafeno [3], el cual se obtiene a partir de la oxidación de polvo de grafito prístino [4], seguida por la exfoliación de las capas del grafito oxidado, a menudo producida por métodos de sonicación. Como último paso, el óxido de grafito (GO) se somete a técnicas de reducción química [5], al finalizar el proceso se ha obtenido óxido de grafeno reducido (RGO).

Al oxidar el grafito para obtener GO se rompe la hibridación  $sp^2$  de las hojas de grafito apiladas, generando defectos que se manifiestan en ondulaciones de las capas. También, aumenta la distancia interplanar  $d$  entre las capas de grafito, en este caso corresponde a la separación entre los planos (002). La distancia interplanar  $d_{002}$  del grafito prístino es de 3.35 Å y al oxidarse la distancia aumenta a 6.8 Å según datos reportados por Compton et al [6], por lo tanto se modifica el parámetro de red  $c$  de la estructura hexagonal. La distancia interplanar  $d_{002}$  varía significativamente dependiendo de la cantidad de grupos hidroxilo entre las hojas de grafeno apiladas y reduce la interacción Van der Waals, facilitando así la exfoliación de GO en láminas de óxido de grafeno individuales o de pocas hojas tras la exposición a ultrasonido de baja potencia en solución.

Existen diversas técnicas, físicas y químicas, para producir grafeno y óxido de grafeno [6,7]. Las alternativas para la exfoliación mecánica incluye principalmente tres aproximaciones generales: esfuerzos químicos para exfoliar y estabilizar las hojas individuales en solución, métodos de crecimiento de grafeno en capas

---

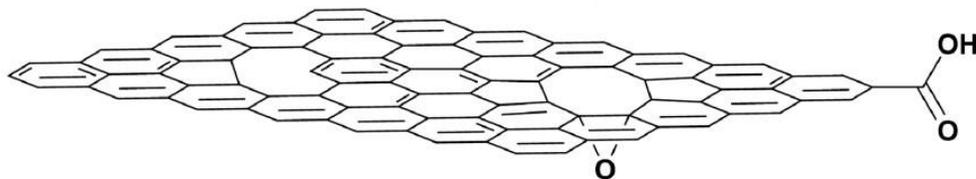
directamente de precursores orgánicos y ensayos para crecer catalizadores *in situ* sobre un sustrato [1].



**Figura 1.1** Modelo esquemático de una hoja de óxido de grafeno [6]

La obtención de RGO mediante la oxidación y exfoliación de las capas de grafito probablemente nos llevará a obtener un material con baja movilidad de carga [3], debido a que el grafito está formado por capas de grafeno adyacentes con orbitales  $p_z$  superpuestos, los cuales tienen una vasta interacción que inhibe la completa exfoliación del grafito en hojas de grafeno individuales bajo una acción mecánica típica [6]. Estas estrategias de exfoliación química resultan en un RGO con dominios de grafeno, defectos y grupos residuales que contienen oxígeno en la superficie de las hojas. [8].

La estructura de RGO a menudo se asume de manera simple, es un material de unas pocas hojas de grafeno exfoliadas y unidas a oxígenos en la forma de carboxilo, hidroxilo o grupos epoxi [3-5].



**Figura 1.2** Modelo esquemático de una hoja de óxido de grafeno reducido obtenido vía reducción de óxido de grafito [6]

El objetivo es obtener capas de grafeno y mantenerlas en forma reducida anclando y/o creciendo *in situ* óxidos ( $\text{SiO}_2$  y  $\text{CeO}_2$ ) para diseñar sistemas compósitos, los

---

cuales puedan desempeñarse como compósitos nanoestructurados a base de grafeno, para así vencer las interacciones Van der Waals entre las capas de óxido de grafeno reducido que tienden a agregarse en solución.

Recientemente existe un particular interés por obtener óxido de grafeno reducido por el método químico, pues a través de estos procesos de agregación y exfoliación de las capas de GO se pretende entender las propiedades y fortalezas teóricas y experimentales del óxido de grafeno [9], tales como como un efecto Hall cuántico anómalo, un comportamiento como semiconductor con brecha prohibida cero y ausencia de localización electrónica, entre otras, las cuales se vislumbran serán de gran utilidad en computación, electrónica y ecología.

A pH ligeramente básico (pH~8), cargado negativamente, los grupos funcionales hidrofílicos que contienen oxígeno sobre la superficie del RGO, pueden estabilizar la dispersión de las hojas en medio acuoso. [6,10]. La solubilidad del RGO en agua y otros disolventes ofrece nuevas oportunidades de desarrollar materiales nanoestructurados con propiedades catalíticas y adsorptivas.

Los métodos de estabilización electrostática y funcionalización química han sido probados para utilizarse como supresores de la agregación de las hojas de grafeno exfoliadas. El requerimiento para obtener grafeno como una hoja individual y mantenerla reducida, introduce cierta complejidad en diseñar sistemas compósitos (tales como, semiconductores o nanopartículas metálicas y compósitos de grafeno). Desde que el grafeno es fácilmente procesable en solventes polares, ofrece la conveniencia de emitir películas delgadas para varios avances tecnológicos. Por ejemplo, la dispersión de partículas catalíticas sobre nanoestructuras de carbono puede proveer nuevas formas para incrementar el área superficial y mejorar el desempeño del catalizador en dispositivos de conversión de energía [11].

El desarrollo de compósitos basados en óxido de grafeno ha sido impulsado por ciertas desventajas tales como inestabilidad de las capas, defectos estructurales en las capas, baja fotoactividad, agregación, entre otras [8,9]. La capacidad de adsorción y la eliminación fotocatalítica de colorantes usando grafeno u óxido de grafeno han sido publicados recientemente [13-15], así como también depositar

---

microesferas de sílice, microesferas de poliestireno o dióxido de titanio sobre óxido de grafeno, ha sido un método eficiente para mejorar la dispersión de RGO [16]. Sin embargo, estudios que contemplen compósitos nanoestructurados a base de óxido de grafeno han sido escasamente reportados.

Los compósitos de partículas de sílica cubiertas con óxido de grafeno, alcanzan niveles altos de adsorción (95%, pesticidas organofosforados) y pueden ser aplicables más ampliamente que otros adsorbentes comunes como el carbón activado y la sílice en la adsorción de pesticidas en agua. El estudio de los mecanismos de adsorción reportado *por Liu X. et al*, considera que estos compósitos son dependientes de la habilidad de donar electrones y de la fuerte interacción  $\pi$ -*enlace* de la red de anillos bencénicos. El estudio demostró que los materiales compósitos a base de grafeno pueden ser usados para remover residuos de pesticidas en ambientes acuosos. [12].

Los compósitos nanoestructurados basados en materiales de carbono son otra buena opción para la adsorción de colorantes peligrosos; y combinado con materiales mesoporosos podría ampliar su aplicación como agente adsorbedor de iones, sensores de almacenamiento de energía y materiales fluorescentes. [17,18]

El óxido de grafeno es un aislante, pero la oxidación controlada proporciona una capacidad de ajuste de las propiedades electrónicas y mecánicas, incluyendo la posibilidad de acceder como un semiconductor con brecha prohibida cero a través de la eliminación completa de enlaces C-O [3]. El  $E_g$  del óxido de grafeno puede ajustarse variando el nivel de oxidación. Completamente oxidado puede actuar como un aislante eléctrico y parcialmente oxidado puede actuar como un semiconductor [19].

Un material semiconductor empleado como fotocatalizador es determinante en el rendimiento de los sistemas fotocatalíticos. Los materiales más empleados son óxidos y sulfuros metálicos del tipo semiconductor [20], por ejemplo óxido de titanio (IV) y sulfuro de zinc (II). El óxido de cerio (IV) es un semiconductor comúnmente utilizado como catalizador debido a su habilidad para promover reacciones de óxido-reducción, a causa de las vacancias de oxígeno que normalmente manifiesta su

---

estructura cristalina (transformación de iones  $Ce^{4+}$  a iones  $Ce^{3+}$ ) y que le confieren un alto poder reductor [21-24]. Cabe señalar que el  $CeO_2$  posee una banda prohibida ( $E_g$ ) en el rango de 2,7-3,4 eV, lo cual posibilita la producción de pares  $e^-/h^+$  al ser iluminado con radiación de longitud de onda en el espectro UV-Vis [25].

En el presente trabajo se realizó la síntesis de óxido de grafeno reducido asistido por microondas y su caracterización. El método por microondas ha sido utilizado en una amplia gama de compuestos para preparar grafito exfoliado, además de ser una fuente de calor rápida y conveniente [26]. El RGO exhibe muchas propiedades físicas similares a las del grafeno, como alta área superficial y alta movilidad de portadores de carga. Por lo tanto, está siendo considerado en aplicaciones catalíticas, electrónicas y de sensores. Las hojas de RGO podrían ser también un sustrato ideal para el crecimiento y anclaje de nanocristales. Estos materiales podrían tener un área de contacto electrolítica alta, estabilidad estructural y una mayor tasa de transporte de electrones. [16]

El RGO obtenido se utilizó para la síntesis de compósitos nano-estructurados a base de grafeno. Por lo tanto, se presentan los siguientes dos estudios:

1) Estudio sobre la caracterización del anclaje de nanoesferas de  $SiO_2$  mesoporoso sobre RGO, su aplicación en la capacidad de adsorción de rodamina B (RhB) y azul de metileno (AzM), su posterior recuperación y la actividad reductora de RhB usando hidracina como donador de electrones.

2) También se presenta la caracterización del crecimiento *in situ* por microondas, de nanocristales de  $CeO_2$  sobre RGO y su aplicación en la actividad catalítica de ampicilina sal sódica y penicilina V potásica, usando un simulador solar como fuente de energía.

---

## Referencias

- [1] Allen M.J., Tung V.C., Kaner R.B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chem. Rev.* **110** (2010) 132–145.
- [2] Chen T., Baoqing Zeng, Liu J.L., Dong J.H., Liu X.Q., Wu Z., Yang X.Z., Li Z.M. High throughput exfoliation of graphene oxide from expanded graphite with assistance of strong oxidant in modified Hummers method. *J. Phys.: Conf. Ser.* **188** (2009) 012-051.
- [3] Mkhoyan K.A., Contryman A.W., Silcox J., Stewart D.A., Eda G., Mattevo C., Miller S., Chhowalla M. Atomic and electronic structure of graphene-oxide. *NanoLett.* **9** (2009) 1058-1063.
- [4]. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 1339-1339.
- [5] Choi W., Lahiri I., Seelaboyina R., Kang Y.S. Synthesis of graphene and its applications: a review. *Crit. Rev. Solid State* **35** (2010) 52-71.
- [6] Compton O.C., Nguyen S.T. Graphene oxide, highly reduced grephene oxide and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials. *Small* **6** (2010) 711-723.
- [7] Rao C.N.R., Sood A.K., Subrahmanyam K.S., Govindaraj A. Graphene: the new two-dimensional nanomaterial. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** (2009) 7752-7777.
- [8] Erickson K., Erni R., Lee Z., Alem N., Gannet W., Zettl A. Determination of the local chemical structure of grapheme oxide and reduced graphene oxide. *Adv. Mater.* **22** (2010) 4467-4472.
- [9] Dreyer D.R., Park S., BielawskiCh.W., Ruoff R.S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* **39** (2010) 228-240.
- [10] Subrahmanyam K.S., Vivekchand S.R.C., Govindaraj A., Rao C.N.R. A study of graphenes prepared by different methods: characterization, properties and solubilization. *J. Mater. Chem.* **18** (2008) 1517-1523.
- [11] Williams G., Seer B., Kamat P.V. TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of grapheme oxide. *ACS Nano* **2** (2008) 1487-1491.
- [12] Liu X., Zhang H., Ma Y., Wu X., Meng L., Guo Y., Yu G., Liu Y. Graphene-coated silica as a highly efficient sorbent for residual organophosphorus pesticides in water. *J. Mater. Chem. A* **1** (2013) 1875-1884.
- [13] Geng Z., Lin Y., Yu X., Shen Q., Zhaoyi L.M., Pan N., Wang X. Highly efficient dye adsorption and removal: a functional hybrid of reduced graphene oxide–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as an easily regenerative adsorbent. *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 3527-3535.

- 
- [14] Martinez-Orozco R.D., Rosu H.C., Lee S.W., Rodríguez-González V. Understanding the adsorptive and photoactivity properties of Ag-graphene oxide nanocomposites. *J. Hazard. Mater.* **263** (2013) 52-60.
- [15] Liu F., Chung S., Oh G., Seo T.S. Three-dimensional graphene oxide nanostructure for fast and efficient water-soluble dye removal. *Appl. Mater. Interfaces* **4** (2012) 922-927.
- [16] Zhang T., Li X., Kang S.Z., Qin L., Lib G., Mu J. Facile assembly of silica gel/reduced graphene oxide/Ag nanoparticle composite with a core–Shell structure and its excellent catalytic properties. *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 2952-2959.
- [17] Song L.W, Lim S.N, Kanga K.K, Park S.B. Graphene-based mesoporous nanocomposites of spherical shape with a 2-D layered structure. *J. Mater. Chem. A* **1** (2013) 6719-6722.
- [18] Wang T., Peng Z., Wang Y., Tang J., Zheng G. MnO nanoparticle@mesoporous carbon composites grown on conducting substrates featuring high-performance lithium-ion battery, supercapacitor and sensor. *Sci. Rep.* **3** (2013) 2693.
- [19] Krishnamoorthy K., Mohan R., Kim S.-J. Graphene oxide as a photocatalytic material. *Appl. Phys. Lett.* **98** (2011) 244101-244103.
- [20] Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A. Heterogeneous photocatalysis: from water photolysis to applications in environmental cleanup. *Int. J. Hydrogen. Energ.* **3** (2007) 2664-2672.
- [21] Lin K-S., Chowdhury S. Synthesis, characterization and application of 1-D cerium oxide nanomaterials: a review. *Int. J. Mol. Sci.* **11** (2010) 3226-3251.
- [22] Chen X., Cao S., Weng X., Wang H., Wu Z. Effects of morphology and structure of titanate supports on the performance of ceria in selective catalytic reduction of NO. *Catal. Commun.* **26** (2012) 178-182.
- [23] Nguyen T-D. Dinh C-T., Mrabet D., Tran-Thi M-N., Do T-O. Controlled synthesis of ceria nanoparticles for the design of nanohybrids. *J. Colloid. Interf. Sci.* **394** (2013) 100-107.
- [24] Bumajdad A., Eastoe J. Mathew A. Cerium oxide nanoparticles prepared in self-assembled systems. *Adv. Colloid. Interfac.* **147** (2009) 56-66.
- [25] Qian J., Chen Z., Liu Ch., Lu X., Wang F., Wang M. Improved visible-light-driven photocatalytic activity of CeO<sub>2</sub> microspheres obtained by using lotus flower pollen as biotemplate. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **25** (2014) 27-33.
- [26] Zhu Y, Murali S., Stoller M.D., Velamakanni A., Piner R.D., Ruoff R.S. Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors. *Carbon* **48** (2010) 2118–2122.
-

---

## 2. OBJETIVO GENERAL

Síntesis de materiales compósitos nano-estructurados a base de óxido de grafeno reducido con propiedades catalíticas y/o adsorptivas para la eliminación de contaminantes orgánicos recalcitrantes: colorantes y/o antibióticos en fase acuosa

### 2.1 Objetivos específicos

- Obtener óxido de grafeno reducido (RGO) vía método químico y estudiar el grado de oxidación, exfoliación y reducción de sus capas.
- Síntesis y caracterización del compósito de RGO-nanoesferas de SiO<sub>2</sub> (RGO-SNS).
- Estudio de las propiedades de adsorción del compósito RGO-SNS en la eliminación de Rodamina B, y evaluación de la capacidad de reducción utilizando hidracina como agente reductor.
- Síntesis y caracterización del compósito RGO-CeO<sub>2</sub>.
- Estudio de la actividad catalítica de RGO-CeO<sub>2</sub> en la eliminación de ampicilina y penicilina usando radiación solar.

Las técnicas de caracterización de materiales empleadas son:

- Difracción de rayos X
- Espectroscopia Raman
- Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier
- Microscopía electrónica de barrido y de transmisión
- Fisisorción de N<sub>2</sub>
- Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa
- Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X

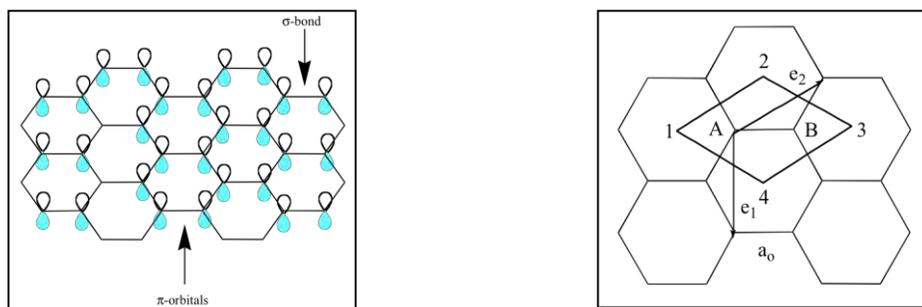
El seguimiento de la capacidad de adsorción de las moléculas de rodamina B y azul de metileno será monitoreado por espectroscopia UV-Vis de líquidos. La evaluación de la actividad catalítica en ampicilina y penicilina, será por cromatografía de líquidos HPLC.

---

## 3. ANTECEDENTES GENERALES

### 3.1 Grafeno

El grafeno es una monocapa de grafito con espesor de un átomo, organizados en una estructura hexagonal mediante enlaces covalentes identificados como  $sp^2$ , Figura 3.1 (a). Cuando varias de estas hojas de grafeno se apilan, la interacción van der Waals ocurre entre ellas formándose la estructura tridimensional del grafito en una secuencia de apilamiento escalonada ABAB. La celda unitaria del grafeno monocapa contiene dos átomos de carbono, A y B, cada uno formando una red triangular bidimensional que se desplazan sobre vectores de traslación, como se muestra en la Figura 3.1 (b).



**Figura 3.1** a) Estructura de grafeno, b) celda hexagonal de grafeno.  $e_1$  y  $e_2$  son vectores de traslación; el rombo 1234 es la celda unitaria. [1]

El valor del parámetro de red corresponde a  $a=2.46 \text{ \AA}$ , similar al del grafito de donde se deriva y la distancia entre dos átomos vecinos carbono-carbono,  $a_0$ , es de  $1.42 \text{ \AA}$  [1].

#### 3.1.1 Propiedades

Desde su descubrimiento en 2004 se han publicado miles de artículos científicos con arbitraje internacional, y cada año incrementa exponencialmente el número de citas dedicadas a entender las propiedades de este material. Su éxito se debe a ciertas propiedades entre las que destacan: alta calidad cristalina ( $\sim 1$  defecto/ $\text{mm}^2$ ), portadores de carga (electrones y huecos) tipo fermiones de Dirac sin masa, alta movilidad de portadores de carga ( $15,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  a  $300 \text{ K}$  y  $200,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  a  $4 \text{ K}$ )

---

y transporte balístico en la escala de 1 mm a temperatura ambiente. Pueden mencionarse otras, pero sin duda son estas propiedades electrónicas y de transporte las que han ocupado de manera importante el quehacer científico de los últimos años.

### 3.1.2 Propiedades electrónicas

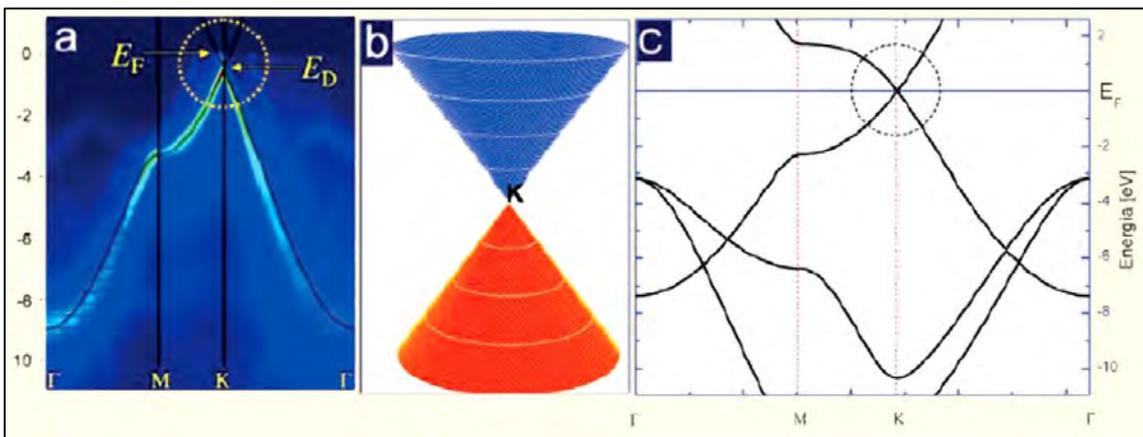
Los átomos poseen electrones que se encuentran cerca de sus núcleos, así como electrones lejos de ellos (de valencia). Los electrones de valencia logran separarse de los núcleos cuando reciben energía adicional externa. Por ejemplo, cuando se aplica un campo eléctrico a un material, estos electrones de valencia se separan de sus núcleos por átomos que no tienen sus capas electrónicas completas, existen huecos (ausencia de electrones en la banda de valencia) que también pueden separarse de los núcleos si se les adiciona energía. Ésta es la forma en que se producen corrientes de electrones o huecos en un semiconductor. Estos portadores de carga (electrones o huecos) de conducción colisionan entre sí, disminuyendo la velocidad a la que se mueven; sin embargo, en el grafeno, los electrones o huecos se comportan como partículas que se mueven a una velocidad constante, viajando distancias del orden de micras ( $1 \times 10^{-6}$  m) sin sufrir dispersión. Este hecho determina que la movilidad de los electrones sea de alrededor de  $200,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  en comparación a los  $140,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  en el silicio y  $77,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  en la aleación In-Sb. Ésta es la característica más atractiva del grafeno. ¿Qué les permite moverse a los portadores de esa manera en el grafeno?, la respuesta se encuentra en su estructura electrónica, pues determina las energías características que pueden tener los portadores de carga en un material. En un material convencional, la relación de dispersión de energía de un electrón o hueco es del tipo parabólica/cuadrática, esto es:

$$E(\vec{k}) \approx \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

Donde  $m$  es la masa efectiva del portador y  $\hbar \mathbf{k}$  su momentum. Asimismo, la velocidad de un portador está descrita por:

$$v = \frac{dE}{d\hbar k} = \frac{\hbar k}{m}$$

de esta manera, la velocidad de un portador depende normalmente de la energía que adquiere como resultado de las interacciones colectivas. Sin embargo, en el grafeno, la relación de dispersión de la energía alrededor del nivel de Fermi ( $E_F$ ) es aproximadamente lineal, esto es:  $E(\vec{k}) \approx v_F k$ , donde  $v_F$  es la velocidad de Fermi y, por lo tanto,  $v_F$  es una constante:  $v_F = \frac{dE}{dk} \approx 1 \times 10^6$ . Esta relación lineal, entre la energía y el momentum de los portadores, fue predicha teóricamente por Wallace hace muchos años [2] y se confirmó muy recientemente en forma experimental [4]. Bostwick y colaboradores emplearon la técnica de espectroscopía arpes (Angle Resolved Photo Electron Spectroscopy) para medir la función espectral de los portadores de carga en el grafeno (Figura 3.2 a)). También se han estudiado las propiedades electrónicas de este material, mediante metodologías numéricas basadas en el contexto de la Teoría del Funcional de la Densidad. En este sentido, la Figura 3.2 c), corresponde a la estructura de bandas obtenida por cálculos de primeros principios [5] y la Figura 3.2 b) es una vista tridimensional de  $E(\vec{k})$  dentro de la región circular del espectro teórico. Ambos espectros (teórico y experimental) coinciden, y la dispersión  $E(\vec{k}) = v_F k$  define una superficie tridimensional llamada “conos de Dirac” por la geometría cónica que presentan y por la similitud al espectro de energías de fermiones de Dirac sin masa [6,7]



**Figura 3.2.** Estructura de bandas del grafeno: a) espectro de energías experimental como función del momentum en las direcciones principales de la zona de Brillouin (tomado de [3]) b) acercamiento de la estructura de bandas calculada donde se observa la banda de valencia y de conducción (Conos de Dirac) y c) estructura de bandas calculada.

---

### 3.1.3 Ecuación de Dirac y Conos de Dirac

La ecuación de Dirac describe el comportamiento de partículas de espín  $\frac{1}{2}$  (fermiones), ej.: el electrón, cuando se mueve a velocidades cercanas a la luz ( $c$ ), pero en el grafeno los portadores de carga se mueven a velocidades mucho más bajas ( $c/300$ ), ¿cuál es entonces la conexión de estos portadores con la electrodinámica cuántica?

La ecuación de Dirac está sustentada en la mecánica cuántica y la teoría de la relatividad y una de las aportaciones más importantes de esta ecuación ha sido predecir la existencia de “antipartículas” como los positrones. En particular, se ha comprobado experimentalmente que las energías de estas antipartículas (electrones y positrones) están íntimamente ligadas. Así, cuando un electrón de masa  $m$  tiene una energía en reposo  $E_0 = mc^2$ , existe una antipartícula (positrón) que tiene una energía  $-E_0$ . A esta propiedad se le conoce en la electrodinámica cuántica como “simetría conjugada”. Además, cuando la energía del electrón  $E \gg E_0$ , la energía es linealmente dependiente del momentum,  $E \sim k$ . Cuando estas partículas no tienen masa, este tipo de dispersión se conserva y los espectros de energía de ambas partículas convergen en un punto, como ocurre con los “conos de Dirac” en el grafeno.

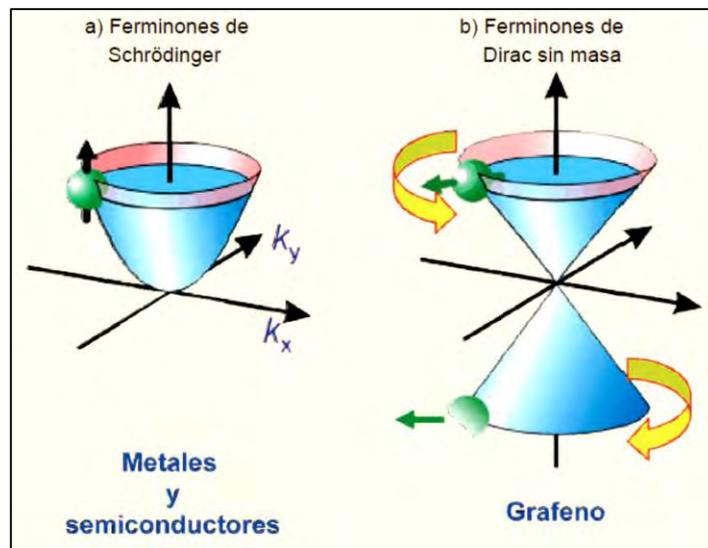
Otra similitud entre los portadores del grafeno y “los fermiones de Dirac sin masa” de la electrodinámica cuántica es la conexión entre el movimiento de estas partículas y la dirección de su espín. En ambos casos, el espín de la partícula (electrón) tiene la dirección del movimiento de propagación, y la “antipartícula” (hueco) la dirección opuesta del movimiento de propagación, tal y como se observa en la Figura 3.3. Esta situación es única en materiales, pues usualmente una partícula de espín  $\frac{1}{2}$  y masa  $m$ , como los electrones, pueden tener sólo espín hacia arriba y hacia abajo. Ésta es la conexión maravillosa con la electrodinámica cuántica: los portadores en el grafeno se comportan como partículas cargadas sin masa y sus espines tienen “simetría conjugada”. Este comportamiento de los electrones en un material no se había observado previamente y, más importante aún, podría ser aprovechado para innovaciones tecnológicas.

---

### 3.1.4 Propiedades de transporte

#### 3.1.4.1 Velocidad de Fermi y masa ciclotrónica

La velocidad de Fermi es una de las cantidades que se deben controlar antes de diseñar dispositivos de alta movilidad. Esta cantidad está asociada a la energía de Fermi y es un concepto muy utilizado en física del estado sólido para caracterizar metales, semiconductores y aislantes. En particular, si extraemos toda la energía posible a una membrana de grafeno enfriándola cerca del cero absoluto (0 K), los portadores de carga aún se estarían moviendo sobre su superficie. Los electrones y huecos que se muevan más rápido lo harán a una velocidad máxima. Esta velocidad es la velocidad de Fermi y corresponde a la energía cinética de los portadores del último estado ocupado. La velocidad de Fermi se puede conocer experimentalmente de forma indirecta de un espectro arpes (Figura 3.2 a)) o teóricamente de la estructura de bandas calculada (Figura 3.2 c)). Como se mostró en ambos casos en grafeno, la relación entre  $E$  y  $k$  es lineal, y  $v_F = dE/dk \approx 1 \times 10^6$ .



**Figura 3.3** Representación esquemática de: a) las direcciones de espín de los portadores de carga en un metal o semiconductor y, b) en grafeno.

Otra cantidad importante y que está relacionada con el movimiento de propagación de los portadores descritos en la sección anterior (Figura 3.3 b)) es la masa ciclotrónica. En los trabajos experimentales de Novoselov y colaboradores [8] se

---

observó que la masa ciclotrónica ( $m^*$ ) depende de la densidad de electrones o huecos ( $n$ ) como su raíz cuadrada  $m^* \approx \sqrt{n}$ . Por otro lado, considerando un modelo dentro de una aproximación semi-clásica (Ashcroft y Mermin, s/f), la masa ciclotrónica se puede expresar como,

$$m^* = \frac{1}{2\pi} \frac{dA(E)}{dE}$$

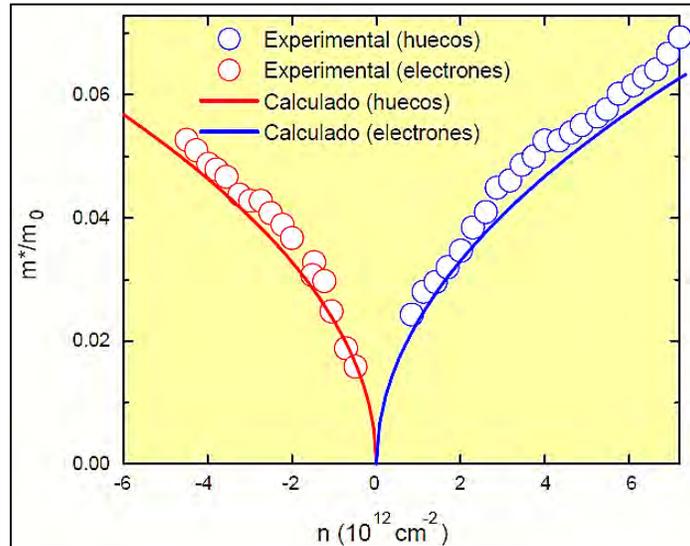
donde  $A(E)$  representa el área transversal de los conos de Dirac (Figura 3.3 a)) encerrada por la órbita en que se mueven los portadores de carga y está dada como,

$$A(E) = \pi k^2 = \pi \frac{E^2}{v_F^2}$$

Sustituyendo esta expresión para  $A$  en la ecuación anterior para  $m^*$ , tenemos que la masa ciclotrónica se puede expresar como,

$$m^* = \frac{\sqrt{\pi}}{v_F} \sqrt{n}$$

Así, a partir de la velocidad de Fermi encontramos la dependencia de la razón  $m^*/m_0$  como función de la densidad de portadores (Figura 3.4), donde  $m_0$  es la masa del electrón libre. En la Figura 3.4, los círculos corresponden a las mediciones hechas por Novoselov [8] y las líneas sólidas a los valores obtenidos por cálculos de primeros principios [5]. Éste es un buen ejemplo de que teoría y experimento pueden acompañarse para contestar una misma pregunta. Actualmente, buscamos diferentes procedimientos para modular la velocidad de Fermi y la masa efectiva de estos portadores, para sintonizar el transporte de estas partículas en dispositivos de alta velocidad. Las deformaciones mecánicas, la adsorción molecular, campo eléctrico aplicado, así como introducir impurezas o vacancias, son algunos de los mecanismos de modulación de portadores que se están explorando. También se estudian los efectos de tamaño finito en nanocintas y nanohojuelas de grafeno.



**Figura 3.4** Masa ciclotrónica de los portadores de carga (electrones o huecos) en grafeno como función de su concentración ( $n$ ). Los círculos azules corresponden a los datos experimentales que se midieron para los electrones y los círculos rojos para los huecos [8]. Las líneas sólidas corresponden a las masas ciclotrónicas calculadas [5].

En resumen, el grafeno es un material que puede operar a escala nanométrica y a temperatura ambiente, con propiedades de transporte que ningún semiconductor ofrece. Por ello, todo apunta a que se podrán crear nuevos dispositivos electrónicos con base en este material. El principal reto para quienes lo estudiamos en forma experimental o teórica es ampliar el rango de modulación de estas propiedades.

---

## 3.2 Morfología de un Medio Poroso

### 3.2.1 Definición de un medio poroso

Podríamos definir a un medio poroso como aquel material compuesto por dos fases: una *matriz sólida* y en su interior un *sistema de huecos (poros)* que pueden o no estar interconectados entre sí. Estos últimos pueden tener geometrías, tamaños y topologías variadas, dependiendo del origen de su formación. La *geometría* de un sistema poroso describe las formas y tamaños de sus poros como así también la rugosidad de la superficie. Mientras que la *topología* nos dice el modo en que dichos poros están conectados entre sí. Uno de los conceptos más útiles para caracterizar la topología de un medio es el número de coordinación  $z$ , al que definiremos más adelante.

A continuación definamos ciertas cantidades útiles para describir la morfología de los materiales porosos, a las que dividiremos en macroscópicas y microscópicas. Las propiedades macroscópicas más importantes son la porosidad, el área superficial específica y la permeabilidad, entre otras. [15].

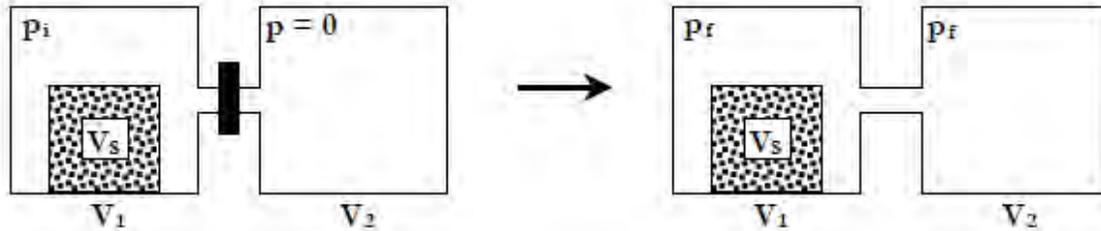
### 3.2.2 Parámetros macroscópicos

#### 3.2.2.1 Porosidad

Quizás la propiedad más simple de un sistema poroso sea su porosidad  $\phi$ , la cual se define como la fracción de su volumen ocupada por los poros. Es importante distinguir entre esta porosidad y la *porosidad accesible*  $\phi_A$ , la cual es la fracción de  $\phi$ , a la que puede llegarse desde la superficie externa del sistema. Dependiendo del tipo de medio poroso, la porosidad puede variar desde prácticamente cero para metales y ciertas rocas volcánicas, hasta cerca de uno para aerogeles.

La porosidad de un sistema puede ser medida por diversos métodos. El más simple es el método directo, en el cual el volumen total del sistema es medido y posteriormente la muestra es compactada para remover todo el espacio poroso. Luego la diferencia de estos volúmenes nos da la porosidad total del sistema. Para

medir la porosidad accesible el método más ampliamente utilizado es el llamado expansión de gas. [15].



**Figura 3.5** Esquema que muestra cómo se utiliza la expansión de un gas, para calcular  $\varphi_A$ .

En este método, la muestra porosa de volumen  $V_s$ , es encerrada en una cámara de volumen  $V_1$ , con un gas a una dada presión  $P_i$ , como se observa en la Figura 3.5. Cuando se abre la válvula el gas se expande a la cámara vecina de volumen  $V_2$  y la presión disminuye a  $P_f$ . Usando la ecuación de estado del gas ideal se llega a:

$$\varphi_A = 1 - \frac{V_1}{V_s} - \frac{V_2}{V_s} \frac{P_f}{P_f - P_i}$$

Existen otros métodos experimentales para determinar la porosidad de un material que se pueden consultar en las referencias [16,17].

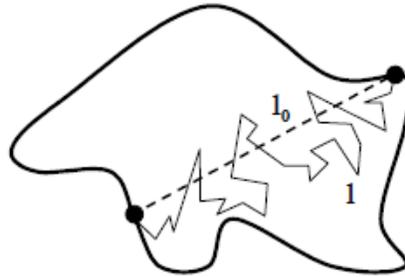
### 3.2.2.2 Área Superficial Específica

El área superficial específica de un sólido,  $S_m$  es definida como el área intersticial de la superficie de los poros por unidad de masa y es uno de los principales parámetros para evaluar la capacidad adsortiva de los sólidos. Varía desde unos pocos  $\text{cm}^2/\text{gr}$  para rocas, llega a valores de entre 600 y 1000  $\text{m}^2/\text{gr}$  para aerogeles y alcanza valores de hasta 2000-3000  $\text{m}^2/\text{gr}$  para carbones activados. Es difícil de imaginar, pero si pudiéramos dividir 7 gramos de aerogel de modo que su superficie interna quedara esparcida, esta ocuparía una superficie equivalente a una cancha de fútbol reglamentaria. Existen diversos métodos experimentales para determinar  $S_m$  los cuales pueden ser consultados en la Ref. [17].

---

### 3.2.2.3 Tortuosidad

La tercera característica importante de un medio poroso es la tortuosidad  $\tau$ , la que es usualmente definida como la razón entre la longitud real que debe recorrer una partícula de fluido para unir dos puntos en el seno del medio poroso y la distancia en línea recta entre dichos puntos.



**Figura 3.6** A partir de la figura, definimos la tortuosidad como:  $\tau = l/l_0$ . Como es de esperar,  $\tau$  depende de  $\phi$ . Si  $\phi$  es muy baja,  $\tau$  es muy grande. Generalmente  $\tau$  no puede ser medido experimentalmente y en la mayoría de los modelos clásicos de flujo y transporte en medios porosos lo tratan como un parámetro ajustable.

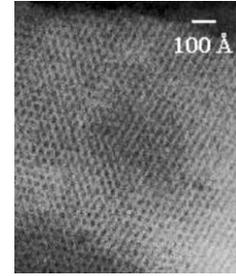
### 3.2.3 Parámetros microscópicos

La estructura microscópica de un medio poroso es un tema extremadamente difícil de tratar debido a las enormes irregularidades que se encuentran en la geometría de los poros y en la forma en que se conectan entre sí. Los trabajos recientes en este campo están ayudando a explicar y correlacionar varios fenómenos en medios porosos, aunque lo mismos a veces resultan imperfectos y semi-cuantitativos.

Hablar del “diámetro” de un poro o de su “tamaño” es una simplificación que está muy lejos de la realidad, en donde los poros naturales de formas geométricas simples y regulares son la excepción. En años recientes, y en contraste a esto último, se han logrado sintetizar nuevos materiales porosos de geometrías muy simples, en forma de cilindros, de esferas, etc.

---

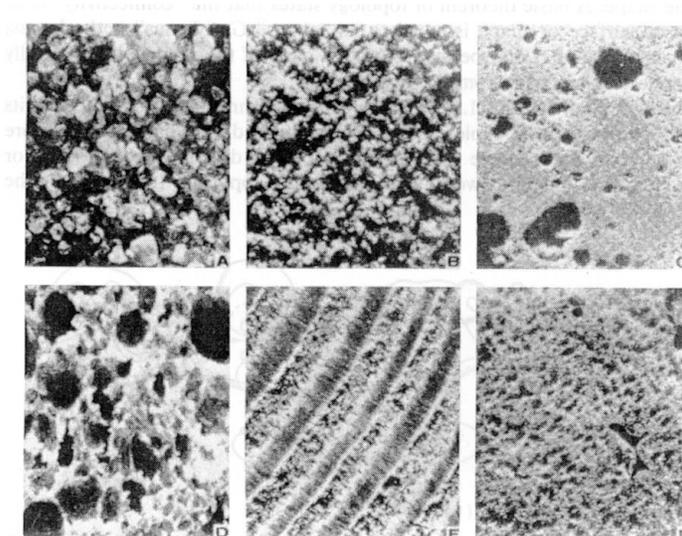
El ejemplo más representativo es el MCM-414, un material sintetizado en la década de los 90 que consiste de tubos de simetría hexagonal con tamaño de poros de entre 20 y 100 Å. A la derecha se observa una microfotografía de transmisión electrónica del MCM-41. [18].



### 3.2.3.1 Poros

La prueba directa de la existencia de pequeños espacios vacíos en el interior de la materia es obtenida a partir de las fotografías tomadas a secciones del sólido con microscopios ópticos, electrónicos o de fuerza atómica, dependiendo del tamaño del poro.

La Figura 3.7 muestra fotografías de diversos materiales en los que se puede apreciar su estructura porosa.



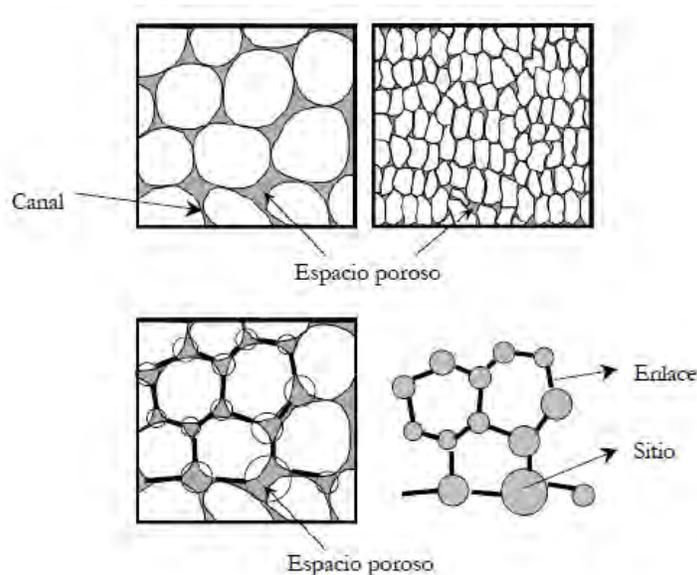
**Figura 3.7.** Ejemplos de materiales porosos naturales vistos con un microscopio electrónico (X10), (A) arena fina, (B) piedra arenisca, (C) piedra caliza, (D) pan de centeno, (E) madera, (F) sección de pulmón humano. [16].

Si se efectúa un examen cuidadoso de un medio poroso, es común encontrarse con dos tipos de entidades dentro de lo que usualmente denominamos poros. Ellas son las *cavidades*, donde reside la mayor parte de la porosidad del medio, y los *canales* o *gargantas*, que conectan a las cavidades entre sí. Para representar este intrincado

---

espacio se asigna una dada geometría a las cavidades y otra a los canales. El esquema más simple es suponer esferas para las cavidades y enlaces cilíndricos para los canales. En los modelos que se verán más adelante, las cavidades están representadas por los sitios o nodos de la red y las gargantas por los enlaces. En la Figura 3.8 se muestra un ejemplo de tal representación.

Todo el volumen de una cavidad porosa puede asignarse al nodo correspondiente o, alternativamente, puede repartirse entre sus enlaces. El primer modo de reparto es comúnmente usado en el modelado de fenómenos de catálisis y sorción, mientras que la segunda opción es la más usada en los procesos de transporte de fluidos en medios porosos. Por supuesto, también existen modelos en los que tanto los sitios como los enlaces pueden tener un volumen asociado



**Figura 3.8** Representación esquemática del espacio poroso mediante sitios y enlaces. En la fila superior se observa una porción de un material poroso (derecha) y una ampliación de dicha estructura (izquierda). En la fila siguiente se muestra como se asocia el espacio poroso y los canales a los sitios y enlaces respectivamente.

### 3.2.3.2 Topología de la Estructura Porosa

Como dijimos anteriormente, los poros se conectan entre sí formando redes, las que pueden llegar a ser de una complejidad asombrosa. Los parámetros que caracterizan la topología de estas redes son su dimensionalidad y su conectividad. Podemos definir ahora la *conectividad*  $z$  como el número de canales que

---

desembocan en una dada cavidad del medio. Para un espacio poroso regular como, por ejemplo, un arreglo cúbico de esferas, es fácil determinar  $z$ . Pero en una estructura irregular se debe definir un número de coordinación promedio,  $\langle z \rangle$  que debe obtenerse sobre una muestra lo suficientemente grande. En el caso de medios microscópicamente desordenados pero macroscópicamente homogéneos,  $\langle z \rangle$  será independiente del tamaño de la muestra. Además, las propiedades topológicas de los medios porosos son invariantes bajo cualquier deformación del espacio poroso. A modo de ejemplo, la conectividad de las rocas sedimentarias puede variar desde 4 ó 5 hasta 15. Existen diversos métodos experimentales para medir la conectividad en un material poroso. Hoy en día, lo más popular es utilizar métodos indirectos, los que nos dan información estadística de la estructura del sistema. Mason [19] y Seaton [20] desarrollaron métodos para estimar  $\langle z \rangle$  basados en experimentos de adsorción-desorción y modelos percolativos. Posteriormente Mason et al. [21], extendieron el modelo para ser utilizado con datos de experimentos de intrusión de mercurio.

### **3.2.4 Clasificación de los poros según su tamaño: microporos, mesoporos y macroporos**

Como hemos visto anteriormente los sistemas porosos pueden ser de naturaleza muy diferente, lo que da lugar a que sus poros constituyentes presenten una variedad de formas y tamaños. De las diferentes dimensiones que caracterizan a un dado poro, es de especial interés su dimensión transversal  $w$ , es decir, el diámetro de un poro cilíndrico o la distancia entre las placas en el caso de poros formados por planos paralelos. La importancia de conocer el tamaño de los poros radica en que las características de los procesos de transporte y adsorción en el interior del poro están fuertemente influenciadas por su tamaño. Una conveniente clasificación de los poros de acuerdo a su dimensión transversal  $w$ , fue propuesta originalmente por Dubinin [22] y posteriormente adoptada oficialmente por la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) [23].

---

**Tabla 3.1** Clasificación de los poros de acuerdo a su dimensión transversal  $w$ .

Dimensión transversal $w$	
Microporo	Menor a $\approx 20 \text{ \AA}$
Mesoporo	Entre $\approx 20 \text{ \AA}$ y $\approx 500 \text{ \AA}$
Macroporo	Mayores que $\approx 500 \text{ \AA}$

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 0.1 \text{ nm}$$

Esta clasificación se basa en las propiedades que presentan los diferentes poros de acuerdo a su dimensión  $w$  en los procesos de adsorción y que se manifiestan en las isotermas de adsorción. Los límites de distinción entre los distintos tipos de poros son sólo aproximados ya que las propiedades que presentan en el proceso de adsorción son dependientes de su geometría y de las características de la molécula que se adsorbe.

Si bien la mayoría de los materiales poseen las tres clases de poros en su red interna, es común referirse a materiales micro, meso o macroporosos. Con esta nomenclatura se da cuenta de que la porosidad de dicho material esta principalmente concentrada en una determinada zona del rango de poros. También es común en la literatura denominar sólido no poroso a aquel que no posee ni microporos ni mesoporos.

### 3.2.5 Distribución de tamaños de poros, PSD (Pore Size Distribution)

Dado que tanto las características que posee el fenómeno de adsorción como el de transporte de fluidos en el interior de un medio poroso están gobernadas por las dimensiones que tienen los poros que forman su estructura, es importante conocer la denominada “función de distribución de tamaños de poros”  $f(w)$ , la que nos brinda información sobre la abundancia de poros de un dado tamaño que existe en el material.

Actualmente, los métodos más utilizados para medir el tamaño de los poros son:

1. Experimentos de adsorción-desorción.
2. Porosimetría de Mercurio.
3. SAS (small-angle scattering).

---

#### 4. NMR (nuclear magnetic resonance).

Cada uno de estos métodos posee su propio rango de aplicabilidad dado los límites que imponen los supuestos e hipótesis que adoptan. Más adelante examinaremos en detalle dichas limitaciones. Los dos primeros han sido extensivamente probados y son técnicas experimentales de uso común en la mayoría de los laboratorios de caracterización, mientras que los dos últimos son técnicas más nuevas (y más costosas), que están demostrando ser muy útiles para caracterizar este tipo de materiales. Otra técnica que se ha empezado a utilizar es el STM-AFM [24] (scanning tunneling and atomic force microscopies), que nos permite visualizar la sección del material poroso con una excelente definición, que llega a alcanzar en ciertos casos resolución atómica. Esta herramienta de caracterización adicional complementa la información obtenida a partir de las técnicas bien establecidas.

---

## Referencias

- [1] Kharissova O.V., Kharisov B.I. Graphenes, One of the hottest areas in the nanotechnology: attention of chemists is needed. *J. The Open Inorg. Chem.* **2** (2008) 39-49.
- [2] Wallace, P. R. The band theory of graphite. *Phys. Rev.* **71** (1947) 622-634.
- [3] Bostwick, A., T. Ohta, T. Seyller, K. Horn y E. Rotenberg. Quasiparticle dynamics in graphene. *Nature Physics.* **3** (2007) 36-40.
- [4] Bostwick, A., T. Ohta, T. Seyller, K. Horn y E. Rotenberg. Experimental determination of the spectral function of graphene. <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0609660>
- [5] Cifuentes-Quintal, M.E. E. Martínez-Guerra, R. de Coss. (s/f) Ab initio study of the electronic properties of strained graphene. Enviado a *Phys. Rev. B*.
- [6] Semenoff G. Condensed-matter simulation of a three-dimensional anomaly. *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984) 2449.
- [7] Haldane, F. Model for a quantum Hall effect without Landau levels: Condensed matter realization of the "Parity anomaly". *Phys. Rev. Lett.* **61** (1988) 2015.
- [8] 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.
- [9] Carlsson, J.M. Graphene: Buckle or break. *Nature Materials* **6** (2007) 801-802.
- [10] Fasolino, A. J.H. Los y M.I. Katsnelson. Intrinsic ripples in graphene. *Nature Materials* **6** (2007) 858-861.
- [11] Geim, A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene. *Nature Materials* **6** (2007) 183-191.
- [12] Heer, W. A. de, C. Berger, X. Wu, P. N. First, E.H. Conrad, X. Li, T. Li, M. Sprinkle, J. Hass, M.L., Sadowski, Potemski M., Martínez G. Epitaxial graphene. *Solid State Communications* **143** (2007) 92-100.
- [13] Kroto, H.W., J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. C60: Buckminsterfullerene. *Nature* **318** (1985) 162-163.
- [14] Novoselov, K.S, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov y A.K. Geim. Two-dimensional atomic crystals. *P. Natl. Acad. Sci. USA* **102** (2005) 10451-10453.
- [15] Dullien F. A. L. *Porous Media - Fluid Transport and Pore Structure*. Academic Press. 2 Ed. (1992).

- 
- [16] Collins R. E. *Flow of Fluids through Porous Material*. Van Nostrand.-Reinhold. (1961).
- [17] Scheidegger A. E. *The Physics of Flow through Porous Media*. Univ. of Toronto Press. (1974).
- [18] Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **359** (1992) 710-712.
- [19] Mason G. Determination of the pore-size distributions and pore-space interconnectivity of Vycor porous glass from adsorption-desorption hysteresis capillary condensation isotherms. *Proc. R. Soc. Lond.* **A 415** (1988) 453-480.
- [20] Seaton, N. A. Determination of the connectivity of porous solids from nitrogen sorption measurements. *Chem. Eng. Sci.* **46** (1991) 1895.
- [21] Murray, K. L., Seaton N. A., Day M. A. Use of mercury intrusion data, combined with nitrogen adsorption measurements, as a probe of pore network connectivity. *Langmuir* **15** (1999) 8155-8160.
- [22] Dubinin M. M. Zhur. *Phys. Chem.* **34** (1960) 959; *Chem. Rev.* **60** (1960) 235.
- [23] IUPAC Manual of Symbols and Terminology, Appendix 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry. *Pure Appl. Chem.* **31** (1972) 578.
- [24] Paredes J.I., Martínez-Alonso A. and Tascón J.M.D. Application of scanning tunneling and atomic force microscopies to the characterization of microporous and mesoporous materials. *Micropor. Mesopor. Mat.* **65** (2003) 93.

---

## 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los materiales y se explican los métodos de síntesis para obtener óxido de grafeno reducido (RGO) y los compósitos a base del mismo. Los compósitos sintetizados son: compósito de óxido de grafeno-nanoesferas de SiO<sub>2</sub> (RGO-SNS) y compósito de óxido de grafeno-óxido de cerio (RGO-CeO<sub>2</sub>). También se describe el procedimiento para evaluar la actividad adsorptiva de RGO-SNS, así como la actividad catalítica de RGO-CeO<sub>2</sub>.

### 4.1 Síntesis de óxido de grafeno reducido (RGO)

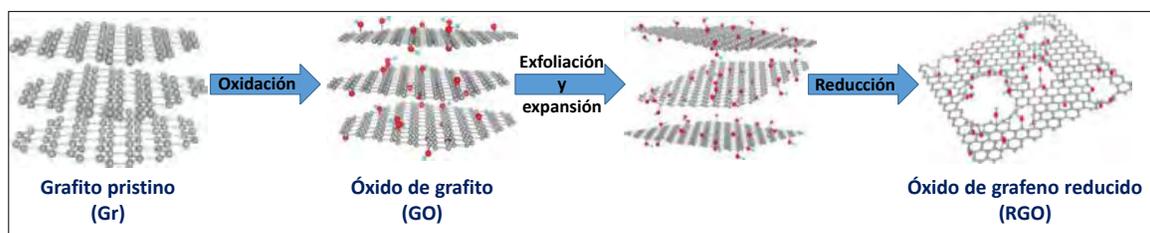
#### 4.1.1. Materiales para la síntesis de RGO

Los reactivos usados en la oxidación fueron: polvo de grafito (<150 μm, ≥99.99% base metal) de Sigma Aldrich, ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) al 98% y ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) al 98% ambos de Fermont, permanganato de potasio (KMnO<sub>4</sub>) al 99% de Sigma Aldrich. Después de la oxidación se llevaron a cabo lavados para remover impurezas, además de agua desionizada se utilizó ácido clorhídrico (HCl) al 37% de Sigma Aldrich y peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) al 30% de Fermont. En la reducción se utilizó borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>) de Sigma Aldrich.

#### 4.1.2 Método de síntesis para RGO

La síntesis de RGO por método químico consta principalmente de tres pasos:

- a) Oxidación de grafito prístino, lo cual implica el aumento en la distancia interplanar  $d_{(002)}$  de la estructura cristalina hexagonal del grafito por la incorporación de grupos funcionales. Al grafito oxidado lo denotaremos GO (del inglés, *graphite oxide*) y al grafito prístino Gr.
- b) Expansión y exfoliación en solución de las capas GO mediante microondas y baño ultrasónico.
- c) Reducción de GO con borohidruro de sodio, este paso consiste en la remoción parcial de los grupos funcionales que contienen oxígeno. Al terminar el proceso de reducción se obtiene óxido de grafeno reducido, al cual indicaremos como RGO (del inglés, *reduced graphene oxide*).



**Figura 4.1** Esquema de la ruta de síntesis de óxido de grafeno reducido.

La oxidación del grafito se llevó a cabo por el método de *Hummers mejorado* [2]. Se adicionaron 4 gr de polvo de grafito a una solución de  $H_2SO_4$  y  $H_3PO_4$  en una relación 9:1, con agitación constante de 200-300 rpm y a temperatura ambiente. Posteriormente se dosificó lentamente 18 gr de  $KMnO_4$ . Después de unos minutos se fijó la temperatura en  $50\text{ }^\circ\text{C}$  y se dejó transcurrir la reacción durante 12 hr. Una vez transcurrido este tiempo la dispersión fue enfriada a temperatura ambiente y agregada a 400 mL de agua desionizada con 3 mL de  $H_2O_2$  (al 30%) previamente congelados. Una vez homogenizada la suspensión se procedió a centrifugar a 12000 rpm para recuperar el sólido. Después se llevaron a cabo una serie de lavados, primero con agua desionizada y después se tamizó en una malla Tyler Std. 150 ( $106\text{ }\mu\text{m}$ ). Para el segundo lavado se adicionó 40 mL de HCl y se filtró en vacío usando una membrana hidrofílica de polipropileno de 47 mm ( $45\text{ }\mu\text{m}$ ). Se realizaron lavados subsecuentes con etanol hasta obtener un pH neutro. El sólido recuperado se secó a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 hr. Al finalizar este procedimiento se obtuvo GO.

Cabe mencionar que durante el estudio se llevaron a cabo 2 métodos más de oxidación, método de *Hummers* [3] y método de *Hummers modificado* [4], éste último incluye un proceso de pre-oxidación. La finalidad de comparar los 3 métodos fue determinar el grado de expansión de las capas de grafito, la reproducibilidad y practicidad, así como también consensuar las mejoras prácticas de cada método, unificar y proponer un método de acuerdo a los resultados obtenidos siendo elegido el método de *Hummers mejorado*, el cual ya fue descrito. También, el método elegido fue optimizado reduciendo 50 %vol los ácidos utilizados. Todos los cambios y/o mejoras al método de síntesis, fueron respaldados por los resultados de las técnicas de caracterización empleadas.

---

La exfoliación y reducción se realizaron utilizando un método hidrotérmico [5-6]. Se adicionó 1 gr de GO a 500 mL de agua desionizada, esta dispersión se sonicó en un baño ultrasónico Branson 2050 (42KHz, 100 W) durante 1 hr, después se sometió a un pre-tratamiento por microondas (MW) a 125 °C por 1 hr y 600 Watts de potencia, finalmente se sonicó 1 hr más. Se agregó 1 gr de NaBH<sub>4</sub> como agente reductor y se mantuvo con agitación constante por 30 min. La dispersión se introdujo a un equipo de MW a 125 °C por 3 horas. La potencia del equipo de MW fue fijada en una rampa a tres tiempos: 1) 10 min a 400 Watts, 2) 20 min a 500 Watts y 3) 150 min a 600 Watts. Los 500 mL de la dispersión fueron distribuidos en los 12 reactores del MW a volúmenes iguales. Para finalizar el proceso, se recuperó el sólido mediante centrifugación (12000 rpm) y filtración. El sólido se secó a 70 °C por 8 horas. Al finalizar este procedimiento se obtuvo RGO.

Para definir el método de exfoliación y reducción, además de consultar diferentes métodos de síntesis hidrotérmico en la literatura [5-8], se llevaron a cabo diversos experimentos modificando variables como el tiempo de sonicación, la potencia y el tiempo de reacción en el MW, así como también el orden en el cual se llevarían a cabo estos procesos. Estas variaciones experimentales se llevaron a cabo con la finalidad de evaluar el grado de exfoliación y reducción, para elegir las condiciones de síntesis más adecuadas. También se optimizó el método disminuyendo 50 % peso el NaBH<sub>4</sub>. Todos los cambios y/o mejoras al método de síntesis, fueron respaldados por los resultados de las técnicas de caracterización empleadas.

## **4.2 Síntesis de compósitos RGO-SNS**

### **4.2.1. Materiales para la síntesis de RGO-SNS**

Nanoesferas de SiO<sub>2</sub> (SNS) obtenidas por el método de Stöber modificado, usando bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, Aldrich 99%) para el control de la morfología y mesoporosidad [9,10]. Hojas de óxido de grafeno (RGO), obtenido como se describe en el punto 4.1.2. Ácido clorhídrico (HCl) al 37% de J.T. Baker y solución de hidracina hidratada (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) 24-26% de Fluka.

---

### **4.2.2 Método de síntesis para RGO-SNS**

En 100 mL de HCl 3M se adicionó 1 gr de nanoesferas de SiO<sub>2</sub>, la dispersión permaneció 12-14 horas con agitación constante a temperatura ambiente. El SiO<sub>2</sub> acidificado (SiO<sub>2</sub>-ac) se recuperó por filtración a vacío usando una membrana hidrofílica de polipropileno de 47 mm (45 µm) y se secó a 80 °C por 4 horas. En 400 mL de agua desionizada se adicionó el SiO<sub>2</sub>-ac y 0.5 g de RGO (1:1), se sonicó durante 2 hr. La dispersión se colocó en un reactor de vidrio con recirculación a temperatura ambiente para recuperar los condensados, el cual se sumergió en un baño de arena sílice para que la temperatura se mantuviera uniforme. Se agregó 1 mL de solución de hidracina como agente reductor. La reacción se lleva a cabo a 80 °C, por 12 horas con agitación constante (200-300 rpm). Una vez transcurrido el tiempo, el sólido se recuperó por filtración y se secó a 150 °C por 3 hr. [11].

### **4.3 Síntesis de compósitos RGO-CeO<sub>2</sub>**

#### **4.3.1. Materiales para la síntesis de RGO-CeO<sub>2</sub>**

Para la síntesis de las nanoestructuras de CeO<sub>2</sub> se emplearon como precursores: nitrato de cerio hexahidratado (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) de Fluka al 99% e hidróxido de sodio (NaOH) de MacronChemicals al 97%. Hojas de óxido de grafeno (RGO), obtenido como se describe en el punto 4.1.2. Ácido clorhídrico (HCl) al 37% de J.T. Baker y solución de hidracina hidratada (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O) 24-26% de Fluka.

#### **4.3.2 Método de síntesis para RGO-CeO<sub>2</sub>**

En 5 ml de agua desionizada se adicionó 0.868 mL de (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) se preparó una solución 5M de NaOH en 35 mL de agua desionizada. Ambas soluciones se mezclaron a temperatura ambiente con agitación constante (200-300 rpm). La mezcla se traspasó a un recipiente de teflón de 150 mL de capacidad y se agrega 0.5 gr de RGO previamente dispersado en 10 mL de etanol. El recipiente de teflón con la mezcla se introdujo a un equipo de microondas (Eyela MWO-1000 Wave Magic) a una potencia de 200 Watts. Durante el proceso hidrotérmico la solución se mantuvo con agitación magnética de 800 rpm a una temperatura de reacción constante de 110 °C por 4 hr.

---

Posteriormente, el producto se dejó enfriar a temperatura ambiente y se procedió a filtrar a vacío utilizando una membrana hidrofílica de polipropileno de 47 mm (45  $\mu\text{m}$ ). El sólido se lavó con etanol y agua desionizada (50/50) con el fin de eliminar el exceso de iones sodio. Se adiciona 10 mL de HCl y 5 mL de  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  como agente reductor. Finalmente el sólido se recupera por filtración y se seca a 80 °C por 12 hr. [12].

## **4.4 Técnicas de caracterización**

### **4.4.1 Difracción de rayos-X (XRD)**

La estructura cristalina de los materiales se identificó por XRD (por sus siglas en inglés, *X-ray diffraction*), empleando la base de datos PDF4+ del 2013 del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD). Se empleó un difractómetro Bruker Advance D8, usando radiación  $\text{CuK}\alpha$  de  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , operado a 35 kV y 25 mA. Los difractogramas se tomaron en el rango  $2\theta$  de 5° a 90°, empleando un tiempo de 1.0 seg en cada paso y un tamaño de paso de 0.02°.

### **4.4.2 Espectroscopia Raman**

La medición se realizó haciendo incidir tres veces el haz en zonas diferentes en cada muestra, tomando el valor promedio para los gráficos. Se utilizó un micro-espectrómetro Raman Renishaw InVia, con un láser de excitación de 514 nm.

### **4.4.3 Espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)**

Los espectros FTIR (del inglés, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) se obtuvieron en un equipo Thermo Nicolet NEXUS 470 equipado con un módulo ATR, en un intervalo de energía de 4000-550  $\text{cm}^{-1}$ . Se corrió la línea base cada 2 min para eliminar la influencia del  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  del ambiente.

### **4.4.4 Microscopía electrónica de barrido y de transmisión**

El análisis elemental semicuantitativo y morfológico de los materiales se realizó mediante SEM (del inglés, *Scanning Electron Microscopy*) en un microscopio electrónico de barrido FEI Helios NanoLab 600i con un haz doble y un detector de electrones secundarios operado a 5 kV. Para los análisis de TEM (del inglés,

---

*Transmission Electron Microscopy*) se utilizó un microscopio electrónico de transmisión FEI TECNAI F30 equipado con un cañón de emisión de tungsteno operado a 300 keV.

#### **4.4.5 Espectroscopia UV-Vis**

Los espectros de polvos se obtuvieron con un espectrofotómetro Cary 500 UV-Vis-NIR de Agilent Technologies, equipado con esfera de integración. El intervalo de medición se realizó entre 200 y 800 nm de longitud de onda a temperatura ambiente. Para obtener los valores de banda de energía prohibida  $E_g$  de los materiales se realizaron espectroscopias de reflectancia difusa (DRS, por sus siglas en inglés) empleando la ecuación de Kubelka-Munk y el método de Tauc.

Las muestras líquidas recolectadas tanto en las evaluaciones de adsorción como de actividad, fueron analizadas por espectrofotometría UV-Vis de líquidos. Donde se puede seguir la descomposición de la molécula en estudio midiendo la absorbancia por la longitud de onda. Para evitar la interferencia de sólidos suspendidos en el análisis, cada extracción de las muestras pasa por un filtro de nylon de 0.45  $\mu\text{m}$  de poro.

#### **4.4.6 Fisisorción de $\text{N}_2$**

Esta técnica se empleó para conocer la distribución del tamaño de poro, el tipo de porosidad y el área superficial específica de los materiales. Se empleó un equipo Quantachrome Autosorb-3B. Previo a la adsorción, las muestras fueron desgasificadas en vacío a una temperatura de 60 °C por 10 h. El método utilizado para determinar el área superficial específica fue el BET y para el diámetro de poro se utilizó el método BJH.

#### **4.4.7 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)**

Técnica espectroscópica semi-cuantitativa y de baja resolución espacial que habitualmente se utiliza para estimar la estequiometría (con un error del 10% aproximadamente), estado químico la estructura electrónica de los elementos que existen en un material. Los análisis se llevaron a cabo en un K-Alpha-Thermo Scientific. Radiación Monocromática  $K\alpha$  del Al a 1486.68 eV. Voltaje de 12 KV y

---

corriente de 6 mA. Bombardeo con iones Ar<sup>+</sup> (Energías 1, 2 o 3 KeV.), fuente situada con una inclinación de 30° respecto a la horizontal de la muestra. Spot size: 30 a 400 μm en disposición elipsoidal. Resolución de energía espectral: 0.9% del valor fijado en Pass Energy.

#### **4.5 Evaluación de la adsorción de los compósitos RGO-SNS**

Las pruebas de adsorción se realizaron en vasos de precipitado con agitación magnética a 120 rpm, el volumen utilizado fue de 200 mL de rodamina B (RhB) a dos concentraciones, 5 ppm y 10 ppm. Se varió la masa de RGO-SNS a 50, 100 y 200 mg. Para monitorear la capacidad de adsorción del compuesto se tomó una primer muestra de 3 mL a tiempo cero, durante los primeros 10 min de la reacción se tomó muestra cada 2 min, los subsecuentes 20 min se tomó muestra cada 4 min y el resto cada 10 min hasta llegar a 90 min. Se tomó la última muestra al alcanzar el equilibrio de la adsorción 12 horas después de iniciada la reacción. El sólido de cada prueba se recolectó para medir el espectro UV-Vis para polvos después de la adsorción de RhB, así como también se recolectaron las muestras líquidas, para ser analizadas por espectrofotometría UV-Vis de líquidos siguiendo la banda de evolución principal de absorción a 554 nm. Las mediciones se llevaron a cabo en un equipo Cary 500 UV-Vis-NIR de Agilent Technologies.

El seguimiento de la adsorción para el azul de metileno (AzM) se monitoreó durante 180 minutos, tomando muestra a diferentes intervalos de tiempo, considerando no disminuir más del 30% del volumen total de la solución. La adsorción se llevó a cabo en una parrilla multiposición, realizando 5 pruebas de manera simultánea con concentraciones de 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm y 25 ppm, las cuales estuvieron en agitación suave constante durante el experimento. Las muestras se pasaron por un filtro 0.45 μm y fueron analizadas por UV-Vis siguiendo la banda de evolución principal de absorción a 664 nm.

##### **4.5.1 Evaluación de la actividad de reducción en RGO-SNS**

Las pruebas de eliminación de RhB se realizaron en un reactor cilíndrico de vidrio, en cuyo interior se ubicó un tubo de cuarzo con una lámpara de tal manera que

---

durante todo el proceso la lámpara quedara completamente sumergida en la solución contaminante. Se utilizaron dos radiaciones con longitud de onda de 254 nm y 365 nm, con una intensidad de 4400  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  y 2500  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  a 2.5 cm de distancia, respectivamente. Las fuentes de luz (lámparas UV marca Pen-Ray UVP, 2.16 Watts, 18 mA), fueron monitoreadas con un radiómetro digital UVX de la marca UVP, para garantizar que la intensidad fuera constante durante los experimentos. Las condiciones experimentales fueron iguales para ambas pruebas, donde sólo se modificó la longitud de onda de la lámpara.

Previo a la irradiación, las suspensiones fueron burbujeadas y agitadas magnéticamente en la oscuridad por 60 minutos, para alcanzar el equilibrio adsorción-desorción y evitar que compitan con los procesos fotocatalíticos; pasado los 60 minutos, las suspensiones fueron irradiadas. Durante toda la reacción, se mantuvo el burbujeo a un flujo constante de aire de 2 mL/seg.

Para la recolección de las muestras líquidas para su seguimiento por UV-Vis, se tomó una primer muestra de 3 mL a tiempo cero, se agregaron 2 mL de hidracina, cumplidos 2 min se tomó la segunda muestra, durante los primeros 12 min de la reacción se tomó muestra cada 4 min, los subsecuentes 30 min se tomó muestra cada 10 min y el resto cada 20 min hasta llegar a 120 min

En las pruebas de actividad catalítica, se utilizó hidracina hidratada ( $5 \times 10^{-2}$  mol, 2 mL) como donador de electrones [13].

#### **4.6 Evaluación de la actividad catalítica de los compósitos RGO-CeO<sub>2</sub>**

Se evaluó la actividad catalítica del compósito RGO-CeO<sub>2</sub> en la descomposición de ampicilina sal sódica (ASS) y penicilina V potásica (PVK). La ampicilina (CAS No. 69-52-3) es de ACROS y la penicilina (CAS No. 132-98-9) es de ICC INDOFINE Chemical Company, Inc.

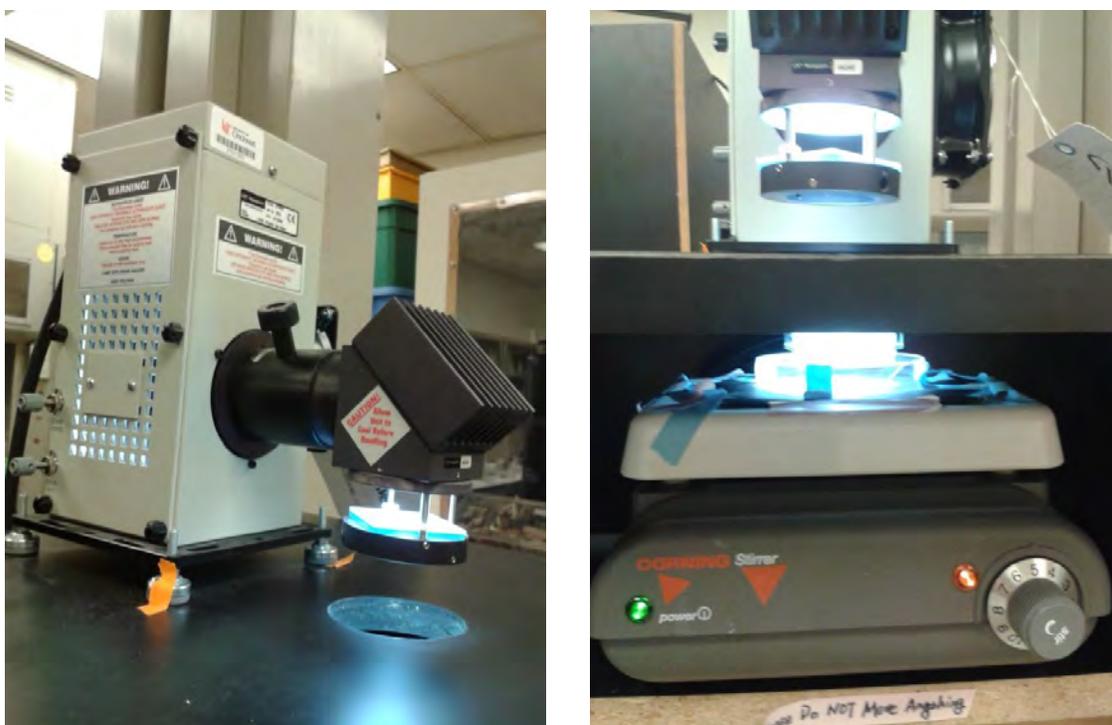
Los experimentos se llevaron a cabo en una caja Petri de borosilicato de 4.7 cm de diámetro, que contenía 10 mL de la dispersión a evaluar (la capa acuosa irradiada fue de 0.58 cm). La caja Petri se selló con papel Parafilm y se utilizó un ventilador

---

para enfriar y evitar la evaporación. Las soluciones madre fueron preparadas con agua grado MilliQ, se tomaron alícuotas para preparar concentraciones de 30  $\mu\text{mol}$  y 50  $\mu\text{mol}$ , de ASS y PVK respectivamente. Los ensayos se llevaron a cabo variando la masa del catalizador a 0.3, 0.5, 0.8, y 1.0  $\text{gL}^{-1}$ . Las muestras se almacenaron en refrigeración y analizadas dentro de las siguientes 24 hr. Todos los experimentos se llevaron a cabo a un pH de 7.5 y se realizaron por duplicado. [14,15]

Las dispersiones fueron irradiadas por un simulador solar Newport (Oriol Instrument) modelo 67005 con una potencia de lámpara de 50-500 W. La intensidad de la luz se determinó utilizando un medidor de energía radiante (Nova-Oriel, P/N 1Z01502) para un total de luz solar de 40  $\text{mW}/\text{cm}^2$ .

Las muestras de ASS y PVK fueron analizadas por cromatografía de líquidos en un HPLC Agilent Serie 1100 con automuestreador, equipado con una columna fase inversa Waters C18 (3.9 x 150 mm). El flujo fue de 0.5  $\text{mL}/\text{min}$ . La fase móvil estaba compuesta de agua acidificada con 1% en volumen de HCl (A) y metanol (B). La composición del efluente fue del 80% (A) y 20% (B).



**Figura 4.2** Imágenes del sistema de reacción con el simulador solar.

---

## Referencias

- [1] Kharissova O.V., Kharisov B.I. Graphenes, one of the hottest areas in the nanotechnology: attention of chemists is needed. *J. The Open Inorg. Chem.* **2** (2008) 39-49.
- [2] Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitiskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W., Tour J.M. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano* **4** (2010) 4806-4814.
- [3] Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 1339-1339.
- [4] Chen T., Baoqing Zeng, Liu J.L., Dong J.H., Liu X.Q., Wu Z., Yang X.Z., Li Z.M. High throughput exfoliation of graphene oxide from expanded graphite with assistance of strong oxidant in modified Hummers method. *J. Phys.: Conf. Ser.* **188** (2009) 012-051.
- [5] Shen J., Hu Y., Shi M., Lu X., Qin Ch., Li Ch., Ye M. Fast and facile preparation of graphene oxide and reduced graphene oxide nanoplatelets. *Chem. Mater.* **21** (2009) 3514-3520.
- [6] Chen W., Yian L., Bangal P.R. Preparation of graphene by rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves. *Carbon* **48** (2010) 1146-1152.
- [7] Zhu Y, Murali S., Stoller M.D., Velamakanni A., Piner R.D., Ruoff R.S. Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors. *Carbon* **48** (2010) 2118–2122.
- [8] Vadivel Murugan A., Muraliganth T., Manthiram A. Rapid, facile microwave solvothermal synthesis of graphene nanosheets and their polyaniline. *Chem. Mater.* **21** (2009) 5004-5006.
- [9] Fang X., Chen C., Liu Z., Liu P., Zheng N. A cationic surfactant assisted selective etching strategy to hollow mesoporous silica spheres. *Nanoscale* **3** (2011) 1632-1639.
- [10] Song G., Li C., Hu J., Zou R., Xu K., Han L., Wang Q., Yang J., Chen Z., Qin Z., Ruan K., Hu R. A simple transformation from silica core–shell–shell to yolk–shell nanostructures: a useful platform for effective cell imaging and drug delivery. *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 17011-17018.
- [11] Liu X., Zhang H., Ma Y., Wu X., Meng L., Guo Y., Yu G., Liu Y. Graphene-coated silica as a highly efficient sorbent for residual organophosphorus pesticides in water. *J. Mater. Chem. A* **1** (2013) 1875-1884.
- [12] Torrente-Maurciano L., Gilbank A., Puertolas B., Solsona B. Chadwik D. Shape-dependency activity of nanostructured CeO<sub>2</sub> in the total oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Appl. Catal. B-Environ.* **132-133** (2013) 116-122.

- 
- [13] Zhang T., Li X., Kang S.Z., Qin L., Li G., Mu J. Facile assembly of silica gel/reduced graphene oxide/Ag nanoparticle composite with a core-shell structure and its excellent catalytic properties. *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 2952-2959.
- [14] Barndök H., Peláez M., Han C., Platten III W. E., Campo P., Hermosilla D., Blanco A., Dionysiou D. D. Photocatalytic degradation of contaminants of concern with composite NF-TiO<sub>2</sub> films under visible and solar light. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **20** (2013) 3582–3591.
- [15] Zhaoa Ch., Peláez M., Duanb X., Denga H., O'Shead K., Fatta-Kassinose D., Dionysiou D.D. Role of pH on photolytic and photocatalytic degradation of antibiotic oxytetracycline in aqueous solution under visible/solar light: Kinetics and mechanism studies. *Appl. Catal. B-Environ.* **134–135** (2013) 83– 92.

---

## 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización del óxido de grafeno reducido, obtenido a partir de la oxidación de grafito pristino por el método de Hummers *Mejorado*, seguido de la expansión-exfoliación y reducción de las capas de grafito vía hidrotérmica asistida por microondas. De igual manera, se muestran los resultados de las caracterizaciones de los compositos sintetizados a base de óxido de grafeno, así como sus propiedades adsorptivas y catalíticas. Los compositos estudiados son: óxido de grafeno-nanoesferas de SiO<sub>2</sub> (RGO-SNS) y óxido de grafeno-nanoestructuras de CeO<sub>2</sub> (RGO-CeO<sub>2</sub>).

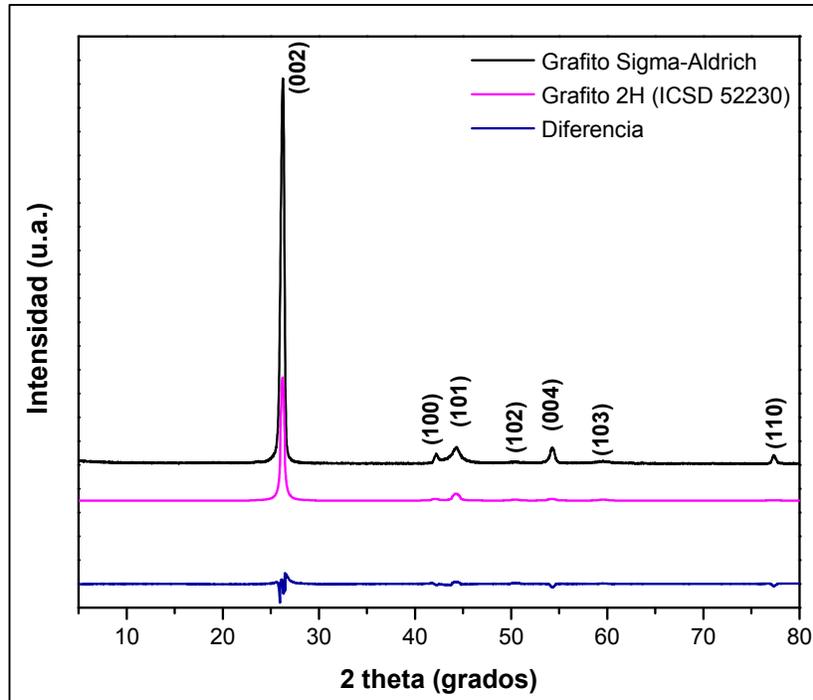
### 5.1 Caracterización del óxido de grafeno reducido (RGO)

#### 5.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica analítica no destructiva y de las más importantes en la caracterización de materiales cristalinos. Los patrones de difracción que a continuación se presentan se llevaron a cabo en un difractómetro de polvos Brucker D8 con radiación  $Cu K_{\alpha}$  ( $\lambda=0.154$  nm).

Para indexar el patrón de difracción del grafito precursor se utilizó el software PowderCell 2.4. (Ver Figura 5.1). De acuerdo a la base de datos *Inorganic Crystal Structure Data* (ICSD), el difractograma del grafito precursor corresponde a la hoja de datos #52230 (*Graphite 2H*). Por lo tanto, se concluye que el grafito precursor tiene una estructura hexagonal, pertenece al grupo espacial 194 (P 6<sub>3</sub>/mmc) y sus parámetros de red teóricos **a** y **c** corresponden a 2.46 Å y 6.704 Å, respectivamente.

Los picos identificados corresponden a los planos (002), (100), (101), (004) y (110); ubicados a un ángulo 2 $\theta$  de 26.0, 42.1, 44.2, 54.1 y 77.3° respectivamente. Siendo el plano principal el (002).



**Figura 5.1** Gráfico extraído de PowderCell del patrón de difracción del grafito precursor y del *Grafito 2H* (ICSD #52230).

La distancia interplanar  $d_{(002)}$  del grafito precursor, fue calculada con base a la ley de Bragg [1] expresada por:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (1)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X (1.54 Å),  $\theta$  es el ángulo de dispersión,  $n$  es un entero que representa el orden de difracción ( $n=1$  para nuestro caso),  $d$  es la distancia interplanar y  $(hkl)$  son los índices de Miller. De la ecuación de Bragg, se obtiene que la distancia interplanar  $d_{(002)}$  del grafito es de 3.39 Å.

El parámetro de red  $c$ , fue calculado mediante la fórmula de distancia interplanar de una estructura hexagonal [1]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

---

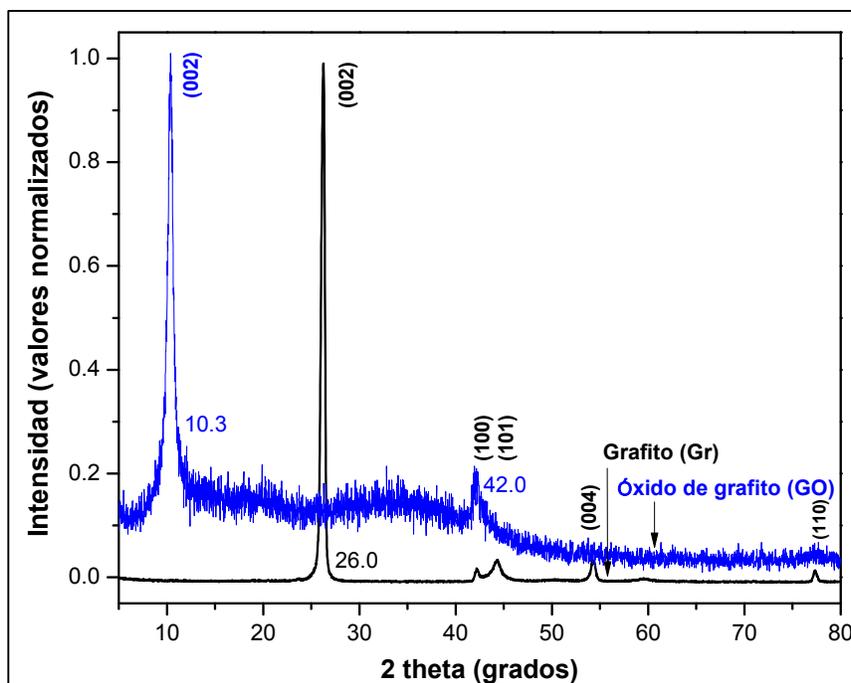
Donde  $d$  es la distancia interplanar,  $(hkl)$  son los índices de Miller,  $a$  y  $c$  son los parámetros de red. De la ecuación (2), se obtiene que el parámetro de red  $c$  del grafito precursor es de 6.79 Å.

La distancia interplanar  $d_{(002)}$  corresponde a la distancia que existe entre las capas que se encuentran en el plano (002). El grafito tiene una estructura laminar ABAB, por lo tanto el parámetro de red  $c$ , corresponde dos veces la distancia interplanar.

En este estudio, el grafito ha sido sometido a procesos de oxidación, expansión-exfoliación y reducción, mediante DRX se explica la modificación de su estructura. En la Figura 5.2 los datos de Intensidad se expresan en valores normalizados con la finalidad de observar a una mejor escala el corrimiento del pico en estudio.

En el patrón de difracción del óxido de grafito (GO), Figura 5.2, se observa dos picos a ángulos  $2\theta$  de  $\sim 10.3^\circ$  y  $42.0^\circ$ . La diferencia entre los dos patrones de difracción, grafito (Gr) y óxido de grafito (GO), manifiesta que la estructura se ha modificado después de la oxidación. La literatura señala que el pico máximo, correspondiente al plano (002) del grafito es el que se desplaza en  $2\theta$  a  $\sim 10.3^\circ$  en el patrón de difracción de GO, como consecuencia de la incorporación de los grupos funcionales entre los planos del grafito [2-5]. Considerando la incorporación de grupos funcionales entre las capas de grafito, la distancia interplanar entre los planos (002) se incrementa y la estructura se modifica [2-3]. Este hecho podría explicar el por qué no se observan en el difractograma de GO los demás planos presentes en el grafito, pues al modificar su estructura también se modifica la simetría cristalina del grafito, lo que podría introducir distorsiones intrínsecas en las capas del GO y del óxido de grafeno; fenómenos existentes en las estructuras cristalinas bidimensionales [6,7].

El GO no tiene una estructura definida, por lo tanto la indexación de los picos en su patrón de difracción no es del todo posible. Sin embargo, de acuerdo a la literatura, asumiendo que el pico a un ángulo  $2\theta$  de  $\sim 10.3^\circ$  del difractograma correspondiente a GO presumiblemente corresponde al plano (002), la distancia interplanar  $d_{(002)}$  del óxido de grafito es de 8.6 Å. Lo cual indica que la distancia interplanar del plano (002) se ha incrementado durante el proceso de oxidación.



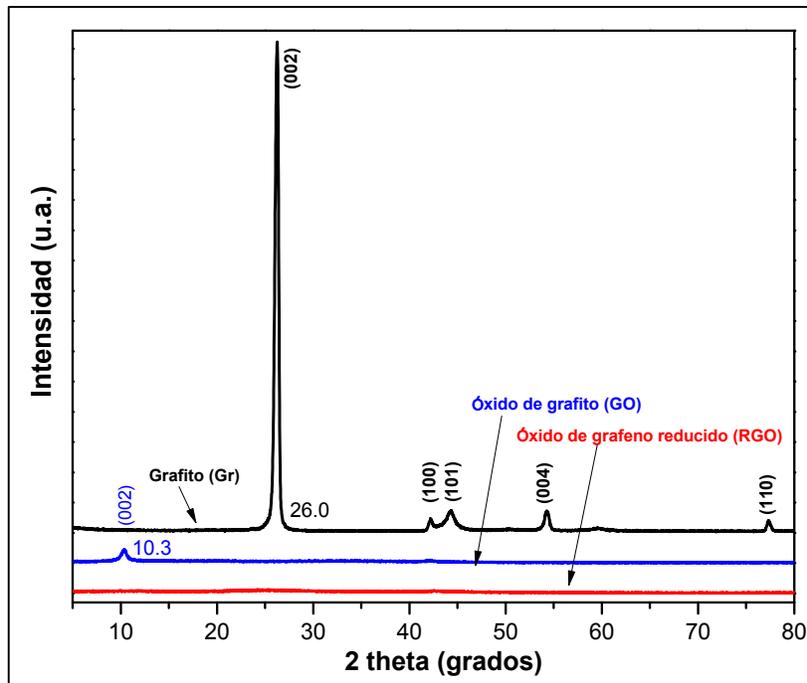
**Figura 5.2** Patrón de difracción del grafito y óxido de grafito.

**Tabla 5.1.** Valores de la distancia interplanar  $d_{(002)}$  y el parámetro de red  $c$ .

	$2\theta$	$d_{002}$ (Å)	$c$ (Å)
Gr	26.0	3.4	6.8
GO	10.3	8.6	17.2

Después de la oxidación de Gr, se llevó a cabo la expansión-exfoliación y subsecuente reducción de GO, para obtener óxido de grafeno reducido (RGO). En la Figura 5.3, en el patrón de difracción de RGO se observa que el supuesto plano (002) a  $2\theta \sim 10.3^\circ$  desaparece. Lo cual es esperado, pues al no tener respuesta de difracción revela la desaparición de una estructura multicapa y la formación de capas simples de grafeno debido a la exfoliación, de acuerdo a lo reportado por Wufeng Chen et al [8,9]. El RGO tiene una estructura turbostática, exfoliada al azar y corrugada, cuando se tiene menos de tres capas de átomos la difracción de rayos-X no es posible.

En la Figura 5.3, el eje X del gráfico no se expresa en valores normalizados con la finalidad de observar la pérdida de la estructura cristalina de Gr al disminuir considerablemente el pico correspondiente al plano (002).

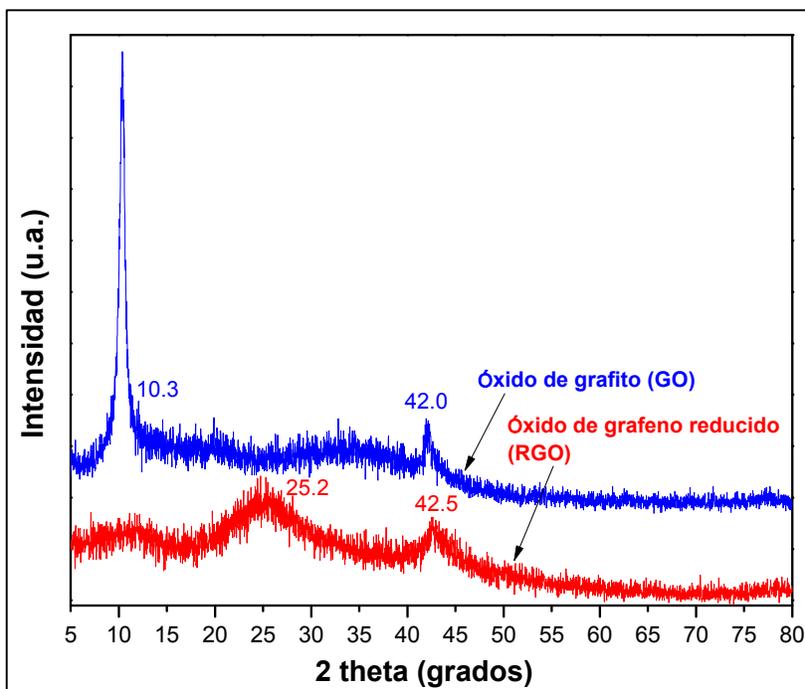


**Figura 5.3** Patrón de difracción del grafito (Gr), óxido de grafito (GO) y óxido de grafeno reducido (RGO).

En la Figura 5.4, se muestra un acercamiento del patrón de difracción de GO y RGO. En la gráfica se observa un pico ancho alrededor de  $2\theta \approx 24-26^\circ$  en el patrón de difracción de RGO. Esto es debido a un re-apilamiento de las capas, algunos autores lo atribuyen al restablecimiento parcial de dominios  $sp^2$  en la estructura carbono-carbono debido a la remoción de grupos funcionales durante la reducción del óxido de grafito [5]. También, el re-apilamiento puede atribuirse a algunas capas remanentes difíciles de separar y exfoliar. Por otro lado el re-apilamiento se puede atribuir al proceso de secado al finalizar la síntesis de RGO, por lo tanto, sus capas interaccionan nuevamente debido a los grupos funcionales presentes en las capas y a las interacciones Van der Waals. Cabe mencionar que el RGO se encuentra disperso cuando está en solución.

El patrón de difracción de GO presenta dos picos a un ángulo  $2\theta \sim 10.3^\circ$  y  $\sim 24.0^\circ$ , en tanto RGO presenta dos picos a un ángulo  $2\theta \sim 24-26^\circ$  y  $\sim 42.5^\circ$ . Aparentemente RGO se desplaza a ángulos  $2\theta$  mayores después de la reducción. La presencia del pico  $24-26^\circ$  en RGO, indica un re-apilamiento de capas con hibridación  $sp^2$ , así como la presencia de algunos grupos funcionales, los cuáles se identificarán por

FTIR. Por lo tanto la reducción no fue completa, es decir, existen dominios con presencia de grupos funcionales anclados en RGO. El ancho del pico 24-26° en RGO indica la pérdida de estructura y simetría, así como defectos (rompimiento, perforaciones) en la red hexagonal de la capas, debido a la exfoliación turbostática durante el proceso de síntesis, por lo tanto podemos inferir la presencia de hibridaciones  $sp^2$  y  $sp^3$  [5].

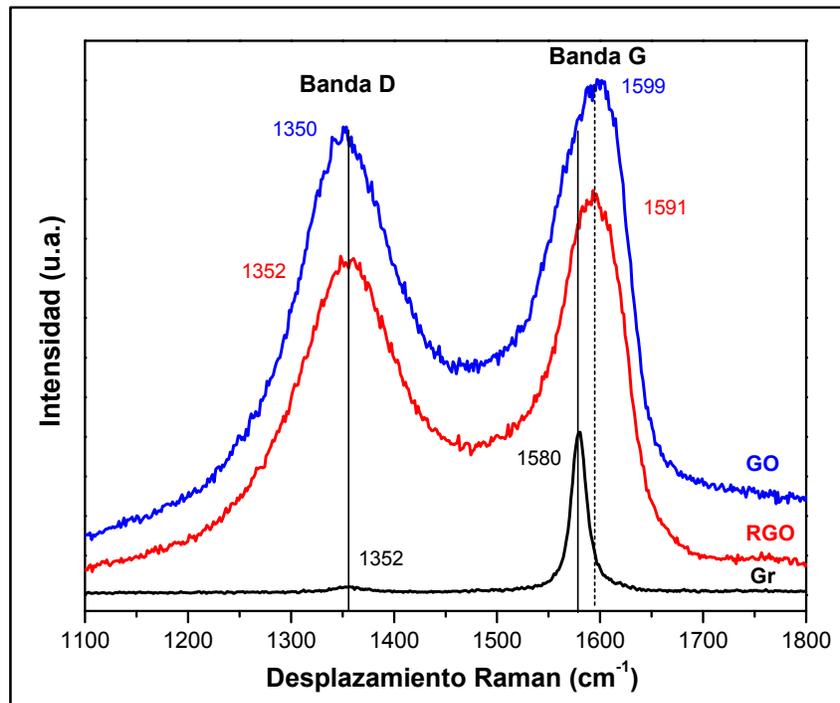


**Figura 5.4** Patrón de difracción de óxido de grafito (GO) y óxido de grafeno reducido (RGO).

### 5.1.2 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica no destructiva que nos permitió distinguir el grado de defectos y el desorden de la estructura cristalina del carbono. Los compuestos de carbono poseen dos bandas Raman características, conocidas como banda D ( $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ ), relacionada a la simetría fonónica  $A_{1g}$  y atribuida a defectos locales y desorden de estas estructuras, específicamente en los modos de vibración de los anillos aromáticos con los enlaces en los bordes de las capas; y la banda G ( $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ ), atribuida a los modos fonónicos  $E_{2g}$  de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  tanto en los anillos aromáticos como en las cadenas. Además,

la intensidad de la relación de la banda D y la banda G ( $I_D/I_G$ ), usualmente es empleada para determinar el grado de desorden de las estructuras para materiales de carbono [4,5,8-13]. El análisis de los materiales se llevó a cabo en un micro espectrómetro Raman Renishaw, con un láser de excitación de 514 nm.



**Figura 5.5** Evolución Raman de las bandas D y G del grafito precursor (Gr), óxido de grafito (GO) y óxido de grafeno reducido (RGO).

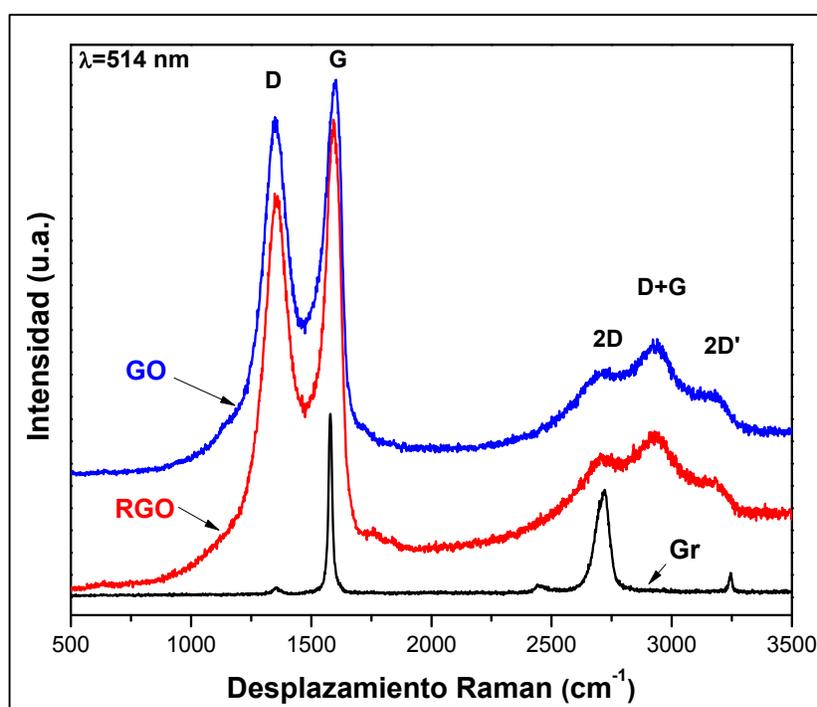
En la Figura 5.5, se observa la evolución de las bandas D y G para Gr, GO y RGO. El grafito precursor muestra las dos bandas características; una banda débil D a  $1352 \text{ cm}^{-1}$  asociada al desorden y la banda G correspondiente a la red cristalina del grafito, indicativo de una estructura multicapa apilada [10]. El espectro Raman de GO proporciona evidencia de modificación en la estructura al someter el grafito a un proceso de oxidación, ambas bandas D y G experimentan cambios reportados en la literatura [4,5,8-13]. Esto es, la banda D se ensancha y crece en intensidad con respecto a G, al mismo tiempo que ésta se incrementa en intensidad y anchura, a la vez que se desplaza ligeramente a altas frecuencias ( $1599 \text{ cm}^{-1}$ ). El incremento en la intensidad de la banda D indica la introducción de defectos en la estructura del

óxido de grafito, debido a la presencia de grupos funcionales entre los planos basales del grafito y que complementan los resultados obtenidos por DRX.

Entre los espectros Raman de GO y RGO no muestran cambios significativos en cuanto a la intensidad de ambas bandas, sólo un ligero desplazamiento de la banda G hacia menores frecuencias ( $1599\text{ cm}^{-1}$ ), el cual es más cercano al valor del grafito precursor, lo que indica la reducción de GO durante el proceso hidrotérmico asistido por microondas [8]. En la Tabla 5.2, se indican los valores de las posiciones de las bandas D y G, así como la relación de intensidad  $I_D/I_G$  para los materiales estudiados.

**Tabla 5.2.** Posición de las bandas D y G, y su relación de intensidad  $I_D/I_G$ .

Material	Banda D ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda G ( $\text{cm}^{-1}$ )	$I_D/I_G$
Grafito	1352	1580	0.05
Óxido de grafito	1350	1599	0.84
Óxido de grafeno	1352	1591	0.91



**Figura 5.6** Espectro Raman del grafito precursor (Gr), óxido de grafito (GO) y óxido de grafeno reducido (RGO).

---

La relación de la intensidad  $I_D/I_G$  de GO es más de 17 veces mayor que el grafito precursor, lo cual es consistente con otros estudios [10]. Considerando que  $I_D/I_G$  es inversamente proporcional al tamaño de los dominios  $sp^2$  en el plano [11], el incremento en la relación  $I_D/I_G$  de 0.84 a 0.91 indica la disminución del tamaño promedio de los dominios  $sp^2$  en el óxido de grafeno reducido.

Los espectros Raman indican que al oxidar el grafito, se introducen defectos en la estructura, mismos que permanecen en menor grado al pasar de óxido de grafito a óxido de grafeno. Al oxidar, la red de grafito se desordena y la banda G se desplaza  $\sim 19\text{ cm}^{-1}$  hacia mayores frecuencias; al reducir, el desplazamiento ocurre en sentido contrario tal y como lo señala la literatura [11].

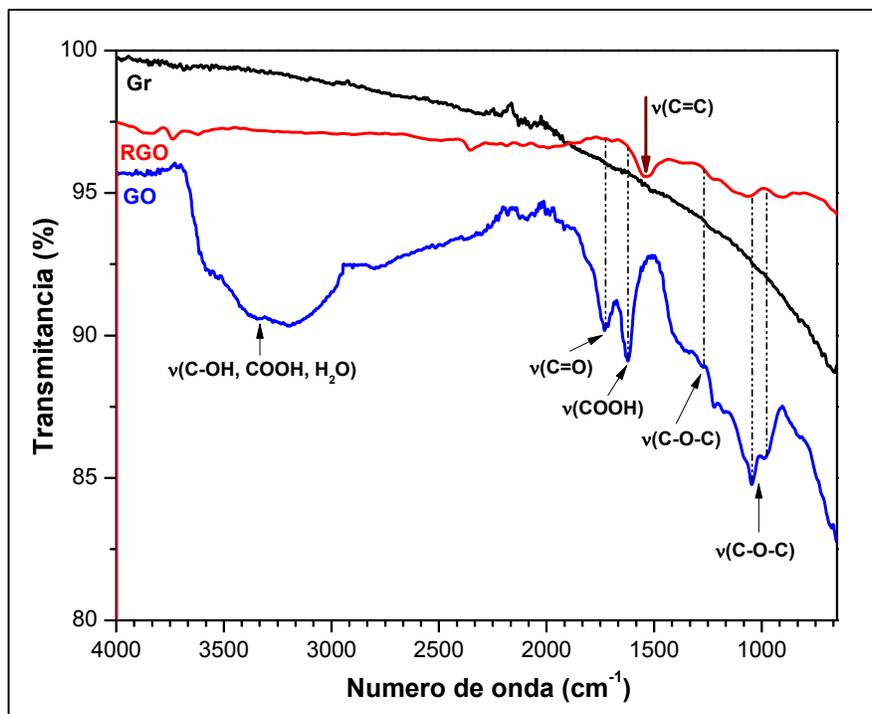
La característica más remarcable entre el grafito y el grafeno se observa en la banda 2D (Figura 5.6). La banda 2D en el grafeno de una sola capa también es sensitiva al número de capas y muestra una mayor estructura (a menudo un doblete) al aumentar el número de capas [12]. Esto es, el grafito exhibe modos múltiples en tanto que el grafeno sólo tiene un modo primario [13,14]. Esta condición se da en estructuras altamente cristalinas.

### **5.1.3 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)**

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) se utilizó para identificar los grupos funcionales presentes en las muestras de grafito y grafito oxidado, al ser sometidas al proceso de oxidación y reducción, respectivamente. De acuerdo a los resultados por DRX y Raman, el aumento en la distancia interplanar y la introducción de defectos en la estructura, durante los procesos de oxidación y reducción, se debe a la presencia de grupos funcionales entre los planos basales del grafito. La medición se realizó con un espectrómetro Thermo Nicolet NEXUS 470 equipado con un módulo ATR.

Existen diferencias significativas entre el grafito y el óxido de grafito. En la región de  $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$  se observan una amplia banda de absorción en el óxido de grafito, atribuidos a los modos de vibración de grupos hidroxilos, debido al agua absorbida

e intercalada entre los planos basales [16]. Cuando el proceso de reducción se lleva a cabo estos grupos funcionales ya no están presentes, como se puede ver en el espectro de RGO.



**Figura 5.7.** Espectros FTIR de grafito (Gr), óxido de grafito (GO) y óxido de grafeno reducido (RGO).

Otros grupos presentes en el GO con los carbonilos (C=O) a  $\sim 1750\text{ cm}^{-1}$ , los carboxilos (COOH) a  $\sim 1652\text{ cm}^{-1}$  y epóxidos a  $\sim 1287\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1049\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 914\text{ cm}^{-1}$ . Algunos de estos grupos, como los epóxidos, están presentes con menor intensidad cuando el GO es reducido por borohidruro de sodio durante el tratamiento hidrotérmico. Los grupos presentes en el GO determinan su naturaleza hidrofílica.

La absorción por FTIR de los grupos funcionales fue asignada de acuerdo al modo de vibración característico, como se indica en la Tabla 5.3.

Después de la reducción de GO, la mayoría de los grupos funcionales disminuyen en intensidad indicando su remoción aunque no totalmente. Además, aparece una banda alrededor de  $\sim 1537\text{ cm}^{-1}$  asociado al modo vibracional de tensión (*stretching*) asimétrico de la hibridación  $sp^2$  (C=C) de las hojas de grafeno [16,19].

**Tabla 5.3.** Asignación de los grupos funcionales [16,17].

Intervalo de frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional	Vibración	Tipo de vibración
3000-3700	hidroxilos	C–OH y/o H–O–H	Tensión
1750-1850	carbonilos	C=O	Tensión [10,18]
1500-1750	carbonilos	O–C=O	Tensión [12]
1650-1750	carboxilos	COOH y/o H–O–H	
1500-1600	hibridación <i>sp</i> <sup>2</sup>	C=C	Tensión asimétrica
1280-1320	epóxidos	C–O–C	Tensión [10]
800-900	epóxidos		

Durante la oxidación los grupos hidroxilos se incorporan entre las capas del grafito, produciendo un aumento en la distancia interplanar  $d_{(002)}$  como se discutió por DRX [2-5]. Lo cual ocasiona una modificación en la estructura y en la simetría del grafito, provocando que la banda D Raman aumente en intensidad y anchura, la cual está asociada a la introducción de defectos. Esto también se debe a la exfoliación turbostática de las capas de RGO durante el proceso de síntesis, generando defectos en las capas que se manifiestan en rompimientos y huecos en la red hexagonal, provocando hibridaciones *sp*<sup>3</sup> donde se pueden anclar grupos funcionales. Además de hidroxilos, se identificaron grupos carboxílicos y epóxidos. Los epóxidos regularmente se encuentran en la superficie de las capas y los carboxílicos en los bordes [8-9].

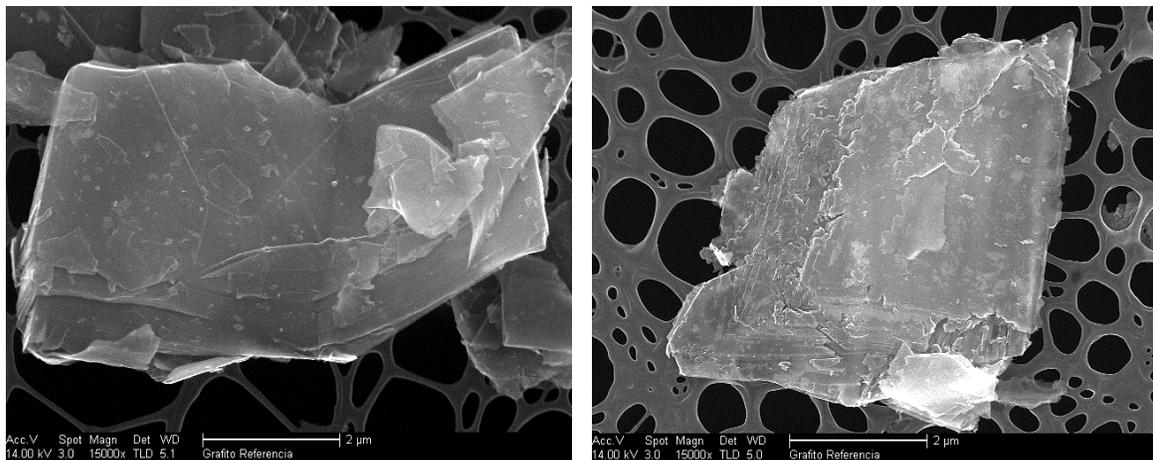
#### **5.1.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM)**

La evolución de la morfología del grafito a GO y RGO fue analizada mediante microscopia electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*). Los análisis se llevaron a cabo en un microscopio electrónico de barrido FEI Helios

---

NanoLab 600i con un haz doble y un detector de electrones secundarios operado a 5 kV.

La Figura 5.8 muestra imágenes SEM en modo electrones secundarios de Gr. El grafito muestra una superficie plana de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  de longitud y una estructura multicapa apilada, los bordes de las hojas se denotan marcados y rígidos. Se puede apreciar el grosor de las hojas por la cantidad de hojas de grafeno superpuestas.



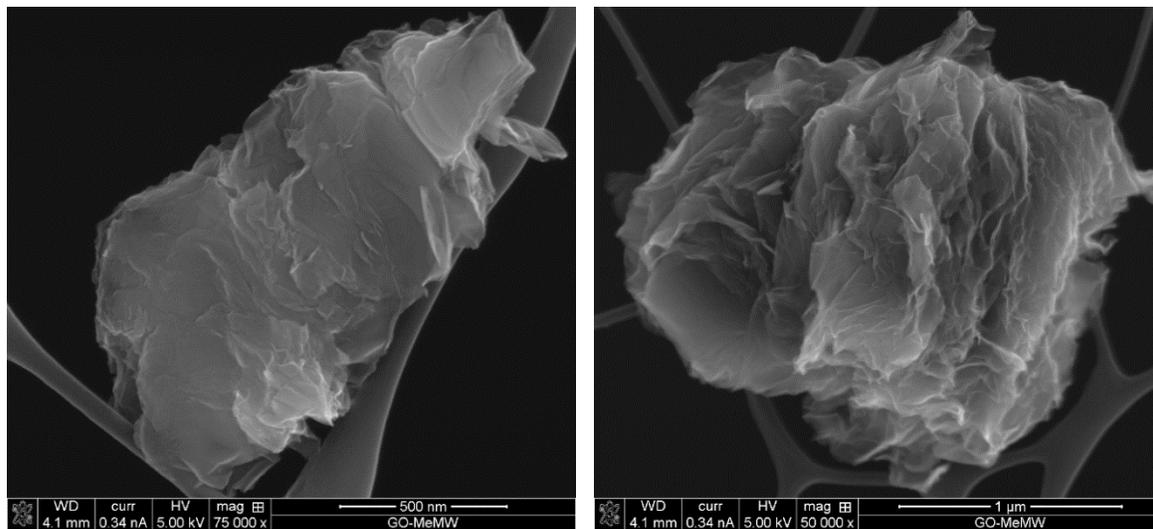
**Figura 5.8** Imágenes SEM de grafito prístino (Gr).

De acuerdo a DRX, el grafito posee una estructura hexagonal con un arreglo laminar ABAB, donde la distancia interplanar  $d_{(002)}$  es de 3.4 Å. Por FTIR se comprobó su carácter hidrofóbico y por Raman se corroboró su estructura cristalina libre de defectos en la red hexagonal.

Las imágenes de GO, Figura 5.9, manifiestan la modificación de la estructura multicapa apilada del Gr. Es posible observar la separación de las capas así como ondulamientos en las hojas, principalmente en los bordes. La longitud de las capas ha disminuido a 3  $\mu\text{m}$  aproximadamente. La modificación de la estructura y simetría son evidentes, así como la introducción de defectos como se discutió en Raman. La introducción de radicales hidroxilo entre las capas de GO aumentó la distancia interplanar  $d_{(002)}$  a 6.8 Å en promedio, pues como se observa la separación de capas

---

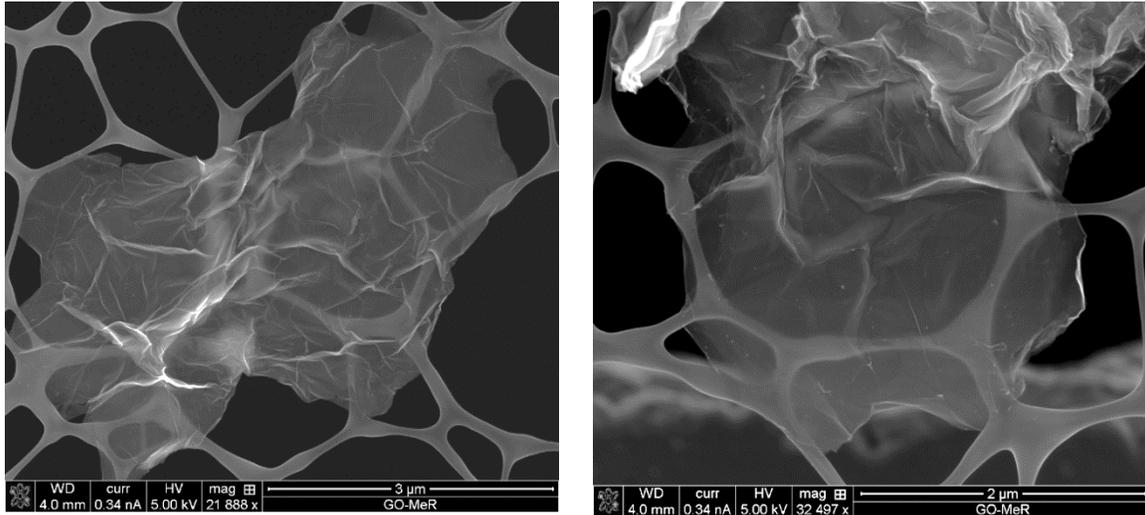
no es uniforme. De acuerdo a FTIR, además de los grupos hidroxilos se encuentran grupos epóxidos y carboxílicos en esta fase del proceso de síntesis.



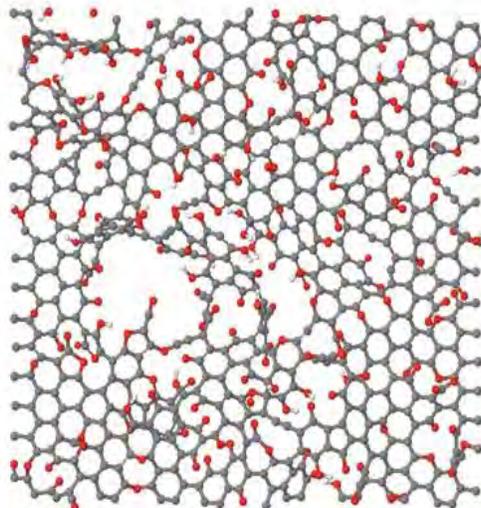
**Figura 5.9** Imágenes SEM de óxido de grafito (GO).

Las imágenes correspondientes al óxido de grafeno reducido (RGO), Figura 5.10, denotan hojas de pocas capas, transparentes al haz de electrones. La superficie de la hoja es ondulada con pliegues en algunas zonas, de tamaño micrométrico alrededor de ~3-5 μm. De acuerdo a Shen et al [4], la corrugación y ondulado son parte de la naturaleza intrínseca de las hojas de grafeno.

La caracterización por DRX manifiesta que la reducción de las hojas de RGO no fue completa, debido a la respuesta de un pico a  $2\theta$  24-26°. Este resultado lo complementa FTIR, pues se reporta la presencia de grupos epóxidos y carboxílicos en menor grado que GO. La introducción de defectos en las hojas de RGO reportado por Raman, es debido a la exfoliación turbostática de las hojas (ver Figura 5.11), lo que produce defectos (ruptura y huecos) con hibridaciones  $sp^3$  donde los grupos funcionales pueden formar enlaces. En los pliegues de las hojas de RGO es donde presumiblemente se presentan la mayor parte de defectos [24].



**Figura 5.10** Imágenes SEM de óxido de grafeno reducido (RGO).



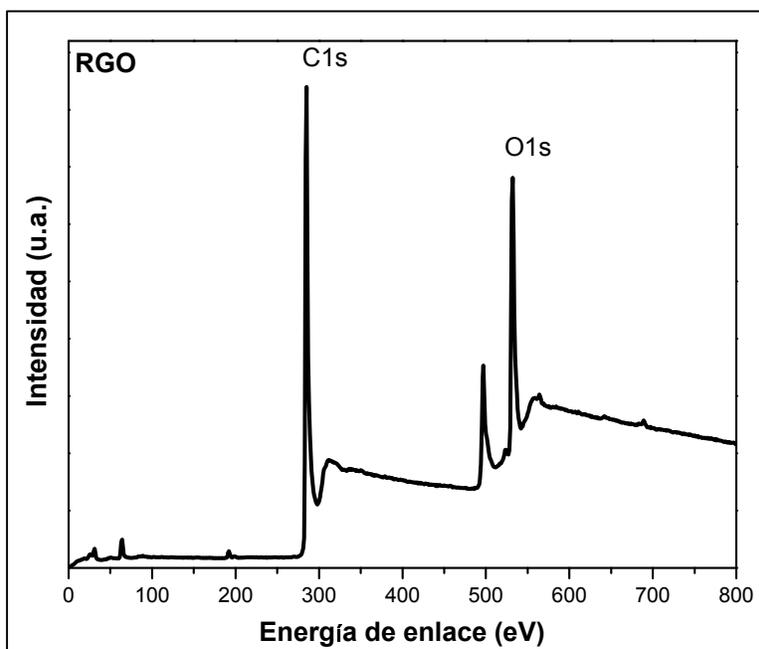
**Figura 5.11** Modelo estructural de RGO sintetizado por método químico. [3].

Los resultados de microscopia, al igual que los de espectros Raman y DRX anteriormente descritos, son similares a lo reportado en la literatura y lo han denominado como óxido de grafeno reducido u hojas de grafeno funcionalizado. [25-27].

---

### 5.1.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

Con la finalidad de determinar la composición química en la superficie de RGO, se llevó a cabo el estudio por espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*) en la región de 0-1100 eV, Figura 5.12. Los picos observados en el espectro XPS de RGO confirman la presencia de C1s y O1s. La relación de peso atómico (wt%) observada de C:O fue de ~1.8, indicando la remoción de grupos funcionales que contienen oxígeno y la reducción de RGO. Este dato fue calculado mediante el espectro XPS usando la relación del área pico C1s con el área del pico correspondiente a O1s.

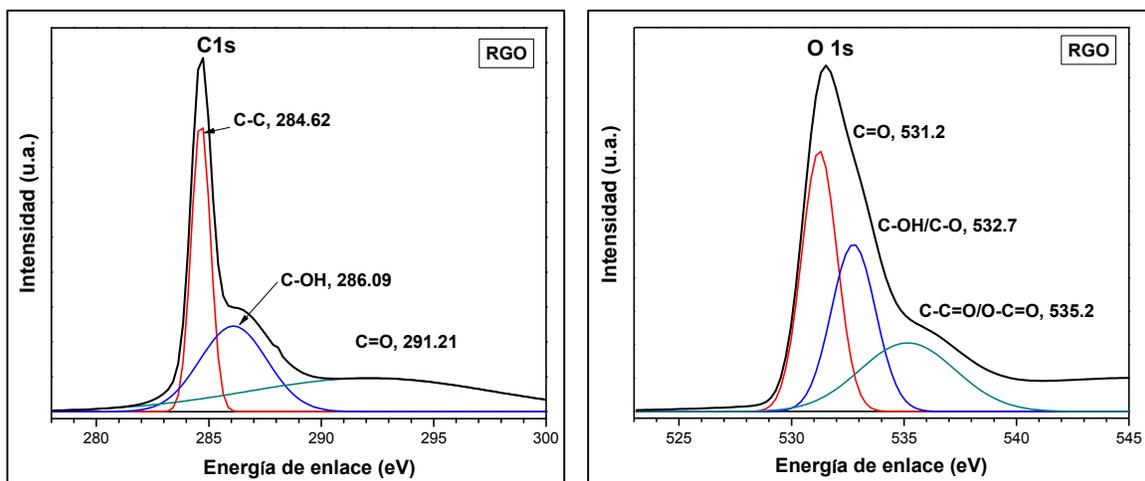


**Figura 5.12** Espectro XPS para RGO.

La Figura 5.13 muestra la deconvolución del espectro XPS para RGO de los picos C1s a) y O1s b). Para C1s se observa la energía de enlace a ~284.62 eV la cual es atribuida a los enlaces C-C. La energía de enlace a ~286.09 eV seguida de un prolongado hombro a ~291.21 eV, los cuales típicamente son asignados a C-OH y C=O derivados de grupos funcionales epóxido, hidroxil y carboxil. Los enlaces C-O

incluyen epóxidos (-O-) e hidroxilos (-OH); y los enlaces C=O incluyen carbonilos (-C=O), carboxilos (-COOH) y carboxilatos (-COOR). [25-27].

La presencia de enlaces carbono-oxígeno es también evidente en el espectro O1s. El espectro O1s muestra picos a energía de enlace a ~535.2, 532.7, 531.2 eV, los cuales pueden ser asignados a enlaces C-C=O/O-C=O, C-OH/C-O, C=O y otros complejos de carbono, respectivamente. [28-30].



**Figura 5.13** Deconvolución del espectro XPS para RGO: a) C 1s, b) O 1s.

Las caracterizaciones mostradas (DRX, Raman, FTIR y SEM) indican la oxidación del grafito, la exfoliación y reducción de las capas de óxido de grafito. Por lo tanto concluimos, se obtuvo óxido de grafeno reducido por el método hidrotérmico asistido por microondas.

En los siguientes estudios (5.2 y 5.3), se presenta la caracterización de compósitos sintetizados a base de RGO, en donde se muestran los resultados de las caracterizaciones de RGO para las técnicas UV-Vis y Fisisorción de N<sub>2</sub>.

---

## 5.2 Caracterización del compuesto RGO-SNS

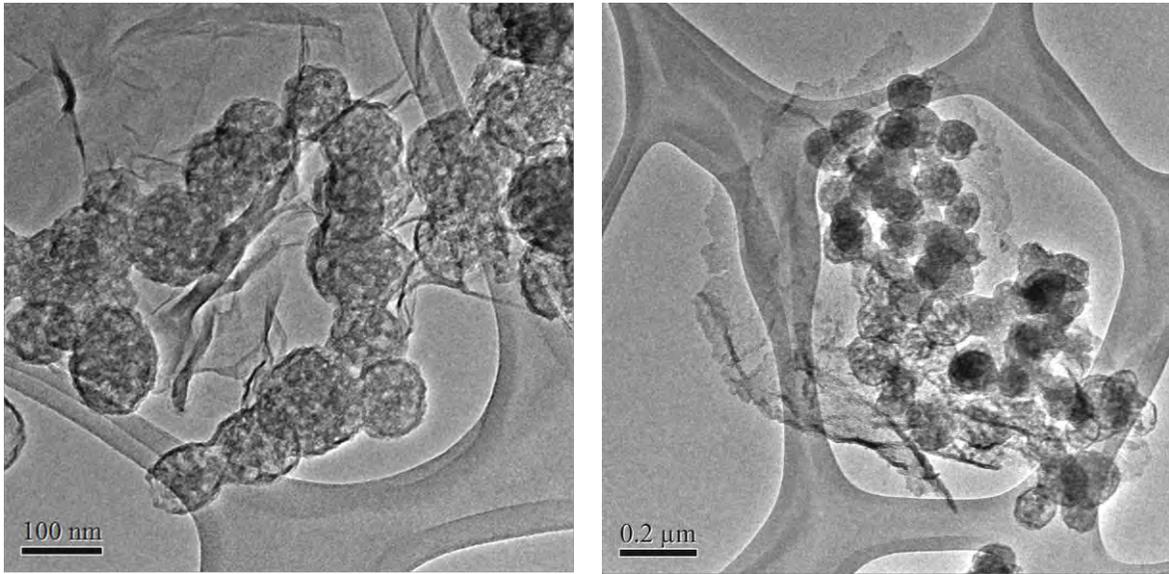
En este sub-capítulo se discutirán los resultados de la caracterización de un material compuesto de hojas de óxido de grafeno reducido (RGO) con esferas de SiO<sub>2</sub> (SNS) ancladas a su superficie. La síntesis del compuesto fue vía método hidrotermico. Se utilizaron esferas de SiO<sub>2</sub> (SNS) mesoporosas de tamaño nanométrico obtenidas por el método de *Stöber Modificado*. Las esferas fueron acidificadas durante la síntesis para favorecer la atracción electrostática con RGO.

La caracterización de RGO en el punto 5.1, pone de manifiesto que la reducción de las hojas en el método de síntesis no fue completa, debido posiblemente a los grupos funcionales presentes en la superficie de las capas, principalmente hidroxilos. Lo cual produce alta higroscopicidad del material, por lo tanto presenta inestabilidad de las capas, así como re-apilación parcial. Además la introducción de defectos en las hojas de RGO, es debido a la exfoliación turbostática de las hojas, lo que produce ruptura y huecos (defectos) con hibridaciones  $sp^3$  donde los grupos funcionales pueden formar enlaces.

Para eliminar la inestabilidad de las capas de RGO, se sintetizó un compuesto de RGO con esferas de SiO<sub>2</sub>. La preparación de un compuesto RGO-SNS además de estabilizar las capas de RGO, podría controlar las propiedades adsorptivas y reparar los huecos generados, así como mejorar la actividad catalítica.

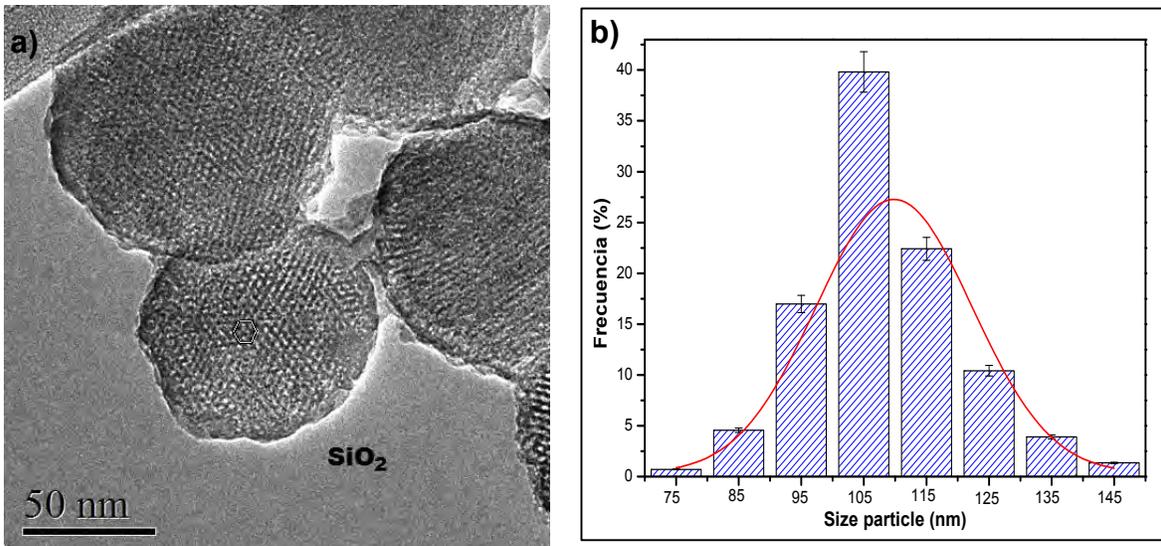
### 5.2.1 Microscopia electrónica de transmisión

En la Figura 5.14 a) y b) se muestran las imágenes por TEM del compuesto sintetizado. Se observa la dispersión de SNS sobre las capas de RGO, no se observan sitios preferenciales de anclaje ni aglomeraciones notables de SNS. Las hojas de RGO muestran ondulaciones entre las cuales SNS también se encuentra anclada, lo cual obstruye algunos poros de SNS pues algunas nanoesferas son parcialmente cubiertas, lo cual podría disminuir su área superficial.



**Figura 5.14** Imágenes TEM de RGO-SNS.

Las dimensiones de los compuestos RGO-SNS son de 2 a 3  $\mu\text{m}$  de longitud, aproximadamente. El SNS permite la estabilización de las capas de RGO, formando compuestos GO-SNS.



**Figura 5.15.** a) Imagen TEM de SNS, b) Histograma del tamaño de partícula promedio de SNS.

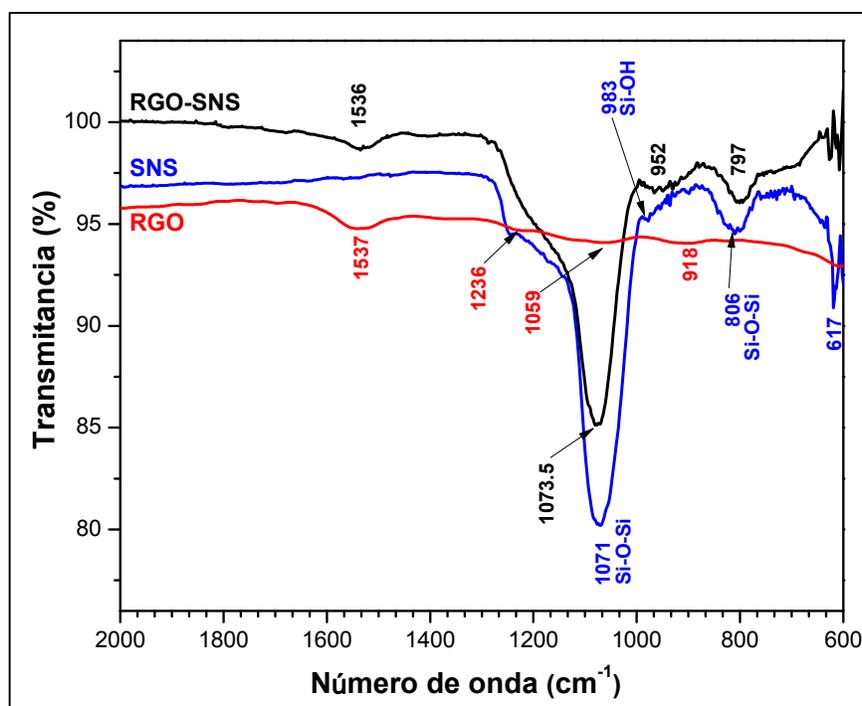
La imagen HRTEM de la Figura 5.15 a), muestra claramente la mesoporosidad con arreglo ordenado hexagonal de las esferas de  $\text{SiO}_2$ . De acuerdo histograma de la Figura 5.15 b), el tamaño de las esferas oscila mayormente de 100 a 110 nm. El

histograma fue realizado tomando las medidas de las imágenes de TEM de 150 partículas en un software específico (comptage de particule V2).

### 5.2.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier se utilizó para identificar los grupos funcionales presentes con el fin de determinar los posibles enlaces en el composito RGO-SNS.

El espectro correspondiente a RGO, Figura 5.16, muestra los grupos funcionales resultantes de la oxidación de grafito [16,17]. Es posible observar los grupos epoxi a  $\sim 918\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1059\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sim 1236\text{ cm}^{-1}$ . De igual manera se observa la banda asociada al modo vibracional de tensión (*stretching*) asimétrico de la hibridación  $sp^2$  (C=C) de las hojas de grafeno [16,19].



**Figura 5.16.** Espectros FTIR de los grupos funcionales presentes en RGO-SNS

En cuanto al espectro de las esferas SNS, el grupo silanol se encuentra a  $\sim 983\text{ cm}^{-1}$  [32,33]. La intensidad de esta banda disminuye y se desplaza ligeramente hacia el azul cuando SNS es anclado a RGO. La intensidad de la banda a  $\sim 1071\text{ cm}^{-1}$  que identifica al modo de vibración de tensión (*stretching*) de los grupos siloxano (Si-O-

---

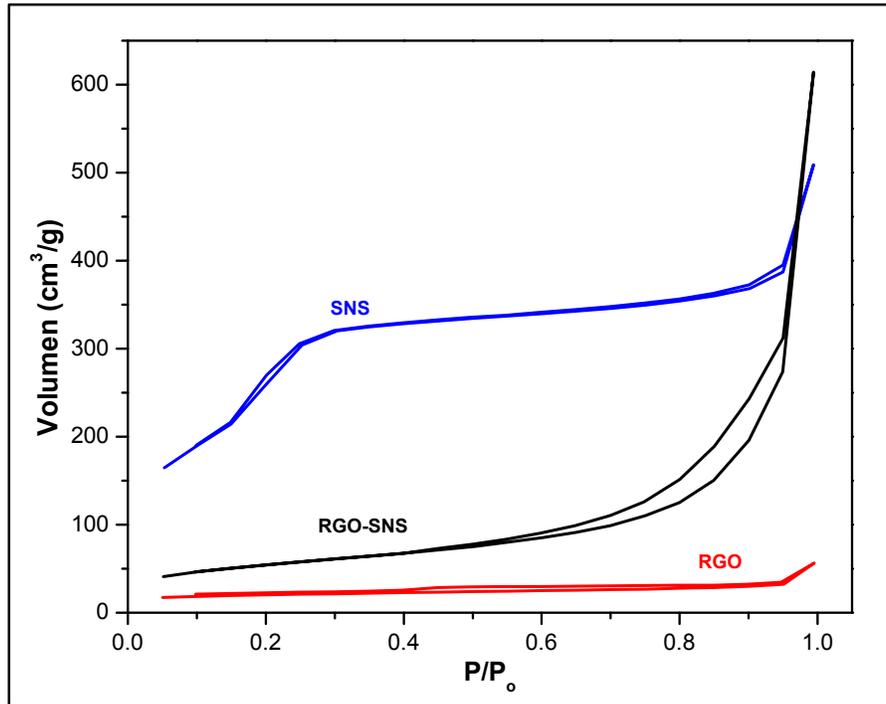
Si) [34], disminuyó y se desplazó ligeramente hacia el rojo ( $\sim 1073.5 \text{ cm}^{-1}$ ) cuando SNS se incorporó sobre las capas de RGO. La banda a  $\sim 952 \text{ cm}^{-1}$  en RGO-SNS probablemente corresponde a las vibraciones del enlace Si-O-C, resultante de la combinación entre los enlaces C-O-C ( $918 \text{ cm}^{-1}$ ) de RGO y los enlaces Si-O-Si de SNS. Los grupos silanol permiten el anclaje de las esferas en los defectos  $sp^2$ - $sp^3$  de RGO [35], lo cual permitió el ensamble del SNS sobre las capas de RGO para dar lugar al compuesto RGO-SNS.

### 5.2.3 Fisisorción de $\text{N}_2$

La mesoporosidad de los materiales fue evaluada por fisisorción de  $\text{N}_2$ , las isotermas de adsorción-desorción se muestran en la Figura 5.17. La isoterma correspondiente a SNS muestra una isoterma típica de un material mesoporoso, Tipo IV, con una histéresis a presión relativa de 0.15 a 0.3  $P/P_0$ , lo cual indica la presencia de microporosidad en las esferas; por otro lado, una segunda histéresis de 0.81 a 0.98  $P/P_0$  corresponde principalmente a los huecos o espacios entre las esferas. El área específica de la superficie ( $A_{\text{BET}}$ ) fue de  $993.5 \text{ m}^2/\text{g}$ .

En el caso de RGO, la isoterma es de Tipo I y tiene un comportamiento típico de materiales laminados, presenta una histéresis prolongada de 0.4 a 0.8  $P/P_0$ , lo que indica la presencia de microporosidad, mesoporosidad y un poco de macroporosidad [36]. Esta característica confirma el arreglo turbostático del RGO y su morfología ondulada en la superficie de las hojas. El  $A_{\text{BET}}$  resultó en  $65.8 \text{ m}^2/\text{g}$ , esto es debido principalmente al espacio entre las capas corrugadas y pliegues de RGO.

El compuesto RGO-SNS también muestra una histéresis Tipo IV. La isoterma tiene un ciclo de histéresis que es típico de las esferas de  $\text{SiO}_2$  mesoporoso, dichas esferas son totalmente ocupadas a presión relativa alta y se encuentran sobre las capas de RGO y entre los pliegues. Esta última aseveración se encuentra fundamentada en el análisis de las imágenes de los compósitos por TEM. En donde se aprecia la interacción de SNS con las capas de RGO, así como la distribución de SNS sobre las hojas de RGO y entre los pliegues.

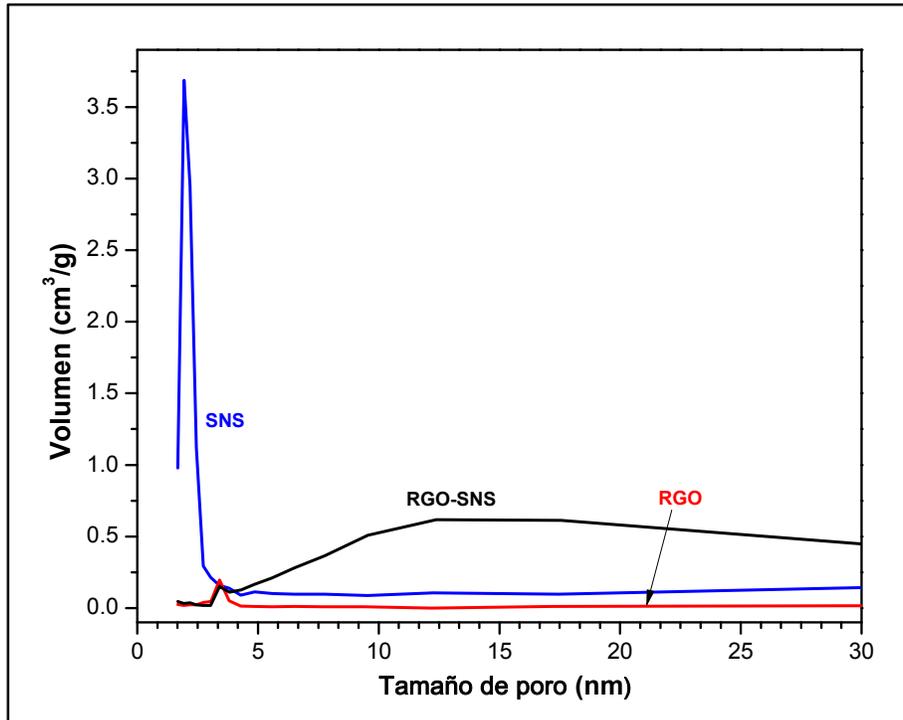


**Figura 5.17.** Isothermas por fisisorción de N<sub>2</sub> en RGO-SNS.

Haciendo referencia al ensamble de las esferas sobre las capas de RGO y entre los pliegues, se asume que el compuesto contiene redes de poros conectados entre las esferas y los huecos de las capas, por lo tanto la histéresis de 0.6 a 0.93 P/P<sub>0</sub> es de Tipo H2, lo que representa la distribución homogénea del total de SNS sobre las capas de RGO, en conjunción con el arreglo hexagonal de SNS.

Una atribución mesoporosa análoga de propiedades texturales fue reportada para estructuras de nanocompositos GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, en donde la carga de GO adecua la estructura del poro de los nanocompositos [37].

El A<sub>BET</sub> del compuesto RGO-SNS fue de 192.7 m<sup>2</sup>/g, la cual es comparable con lo reportado por otros compuestos de RGO [38]. La distribución del tamaño de poro de 2 a 30 nm (Figura 5.18) corresponde a los espacios vacíos entre las esferas que se encuentran ensambladas a RGO. La distribución de tamaño de poro corrobora la presencia de pliegues y corrugación en las capas de RGO, provocando la oclusión de los poros que son cubiertos por las capas de RGO en el compuesto RGO-SNS.



**Figura 5.18.** Distribución del tamaño de poro en RGO-SNS

La distribución de tamaño de poro de SNS presenta un máximo de 2.4 nm y  $A_{BET}$  de 993.5 m<sup>2</sup>/g [33]. La superficie de SNS consiste en grupos Si-OH y algunos puentes Si-O-Si, que sirven de enlace con grupos de las capas de RGO, de acuerdo a lo estudiado por FTIR (punto 5.2.2). El RGO con su superficie cargada positivamente principalmente [36,39] favorece la funcionalización de SNS con carga negativa [35], de acuerdo a los puntos isoeléctricos reportados para adsorbentes de SiO<sub>2</sub>. [42].

El modelo BET-BJH fue utilizado por que toma en cuenta la formación de múltiples capas y ofrece información acerca de la ondulación de capas turbostáticas de RGO en conjugación con el ensamblaje de SNS sobre RGO.

En la Tabla 5.4 se resumen las propiedades de adsorción de los materiales.

---

**Tabla 5.4.** Propiedades de adsorción

<b>Material</b>	<b>Área superficial específica <math>A_{BET}</math> (<math>m^2/g</math>)</b>	<b>Volumen total de poro (<math>cm^3/g</math>)</b>	<b>Promedio de tamaño de poro (nm)</b>
RGO	65.8	0.09	5.3
SNS	993.5	0.89	2.4
RGO-SNS	192.7	0.95	19.7

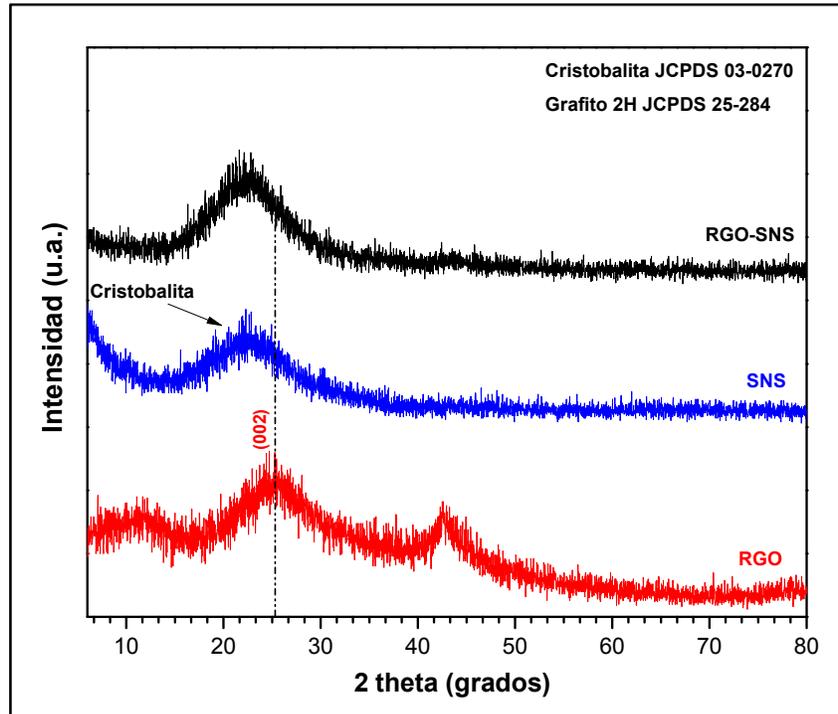
#### **5.2.4 Difracción de rayos X**

Los patrones de difracción del composito RGO-SNS y los materiales de referencia se muestran en la Figura 5.19. Los picos de difracción de RGO a ángulos  $2\theta$  ~11.5°, 25.2° y 42.4° sugieren la expansión y exfoliación del grafito en capas de RGO en forma turbostática. La estimación de la distancia interplanar entre las capas fue de 8.6 Å, como ya se discutió en el punto 5.1.1.

Para SNS la señal de difracción obtenida, un pico ancho a  $2\theta$  ~15-30°, es característico de esferas de SiO<sub>2</sub>; este patrón de difracción coincide con la estructura de la cristobalita (JCPDS 29-0085), lo cual indica que se tiene SiO<sub>2</sub> amorfo. Las SNS fueron sintetizadas por el método de Stöber modificado [40-41] y fueron calcinadas a 500 °C para favorecer el área superficial.

El patrón de difracción de RGO-SNS sugiere que este material es de naturaleza amorfa. El ancho pico centrado a  $2\theta$  ~25.3° implica la presencia de RGO y es consistente con los datos reportados por otros autores [42,43].

Las esferas de SiO<sub>2</sub> fueron incorporadas para estabilizar las capas de RGO y su corrugación. El SNS permite la estabilización y de las capas RGO, formando compuestos GO-SNS, siendo los grupos silanol los responsables del ensamble. Las propiedades de adsorción son prometedoras, por lo cual se estudiará las propiedades adsorptivas usando rodamina b (RhB) y azul de metileno (AzM) como contaminantes modelo; además de hidracina como agente reductor.



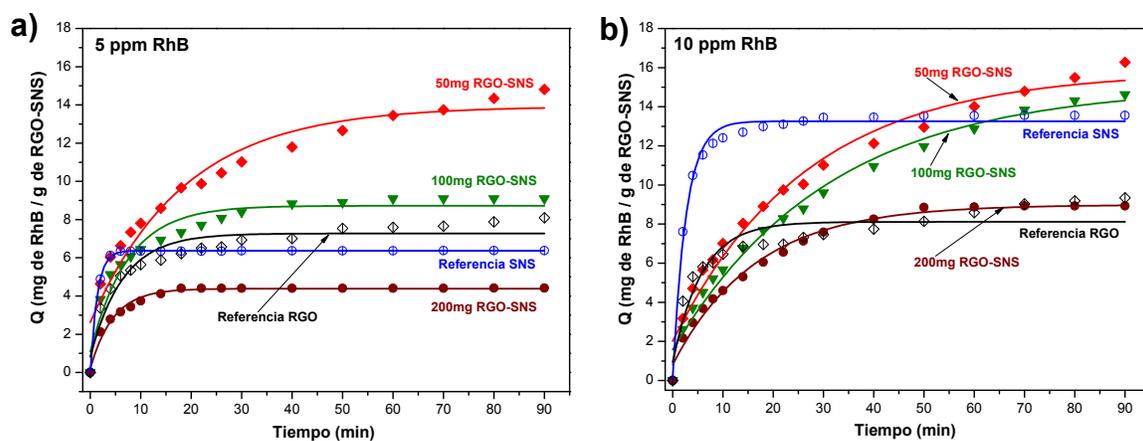
**Figura 5.19.** Patrones de difracción que muestran la evolución estructural de RGO-SNS

### 5.3 Propiedades de adsorptivas de RGO-SNS

Para evaluar el efecto de las esferas de SiO<sub>2</sub> en la capacidad de adsorción de los compuestos RGO-SNS, se utilizó el colorante recalcitrante rodamina B (RhB) como adsorbato. La Figura 5.20 a) y b) muestra los experimentos de adsorción en función del tiempo para 5 ppm y 10 ppm de RhB.

La RhB es adsorbida rápidamente tanto por SNS y RGO a los 30 min, para ambas concentraciones. Este comportamiento ocurre en los grupos funcionales que contienen oxígeno y en los dominios π-π de RGO [35], debido a la mesoporosidad, a los grupos silanol y siloxano, así como también, a la elevada área superficial de SNS [41,42]. La RhB queda adsorbida en los poros de SNS [34], en tanto para las hojas de RGO es posible que la interacción se deba a los grupos funcionales

presentes. La masa de referencia para SNS y RGO fue de 200 mg. El compuesto RGO-SNS de 200 mg alcanza el equilibrio de adsorción a los 30 min y 60 min, para 5 ppm y 10 ppm respectivamente. Mientras, para RGO el equilibrio es alcanzado después de los 90 min.



**Figura 5.20** Efecto de la adsorción de RhB en función del tiempo: a) 5 ppm, b) 10 ppm de RhB.

Otro aspecto importante es la capacidad de adsorción variando la cantidad de masa de RGO-SNS en 50, 100 y 200 mg, ver Tabla 5.5. A medida que aumenta la cantidad de RGO-SNS el equilibrio de adsorción se alcanza más rápidamente. A medida que disminuye, la adsorción total puede tomar más de 90 min dependiendo de la concentración del adsorbato. A más de 5 ppm de RhB, los sitios de adsorción comienzan a saturarse; como es el caso de 50 y 100 mg de RGO-SNS (Figura 5.20-*b*). Los resultados de capacidad de adsorción son importantes, aunque no comparables con adsorbatos tales como arcillas pilareadas, cenizas volátiles o carbón activado. Las isothermas fueron ajustadas al modelo de Langmuir, pues se ha reportado que la adsorción de RhB en óxidos mixtos se adapta más adecuadamente a este modelo que otros modelos de isothermas [34,44]. La capacidad máxima de adsorción del compuesto RGO-SNS de RhB en agua fue de  $40 \text{ mg g}^{-1}$  con un tiempo de contacto de 30 min.

**Tabla 5.5.** Capacidad de adsorción de RGO-SNS.

Material	Q <sub>e</sub> * (mg/g)	Adsorción a 90 min (%)
<b>10 ppm RhB</b>		
RGO-SNS 50mg	12.9	42.3
RGO-SNS 100mg	11.1	75.9
RGO-SNS 200mg	7.2	99.9
<b>5 ppm RhB</b>		
RGO-SNS 50mg	12.6	69.4
RGO-SNS 100mg	9.2	95.8
RGO-SNS 200mg	4.2	98.7

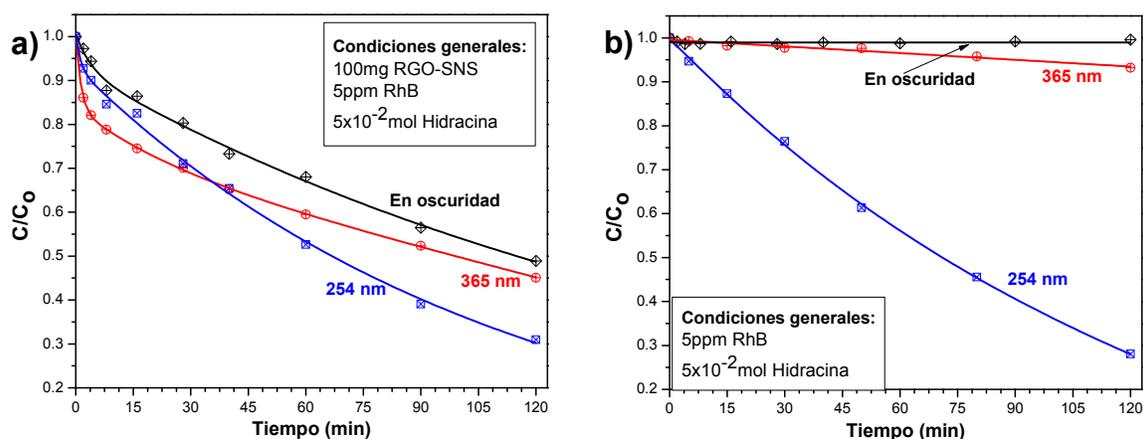
\*Q<sub>e</sub>= Capacidad de adsorción en equilibrio (Isoterma de Langmuir)

Con el fin de evaluar la estabilidad de los compuestos RGO-SNS en la adsorción de RhB, se llevó a cabo una prueba de reversibilidad. El experimento consistió en recuperar el sólido RGO-SNS después de la adsorción de 50 ppm de RhB; el sólido seco se introdujo en 100 mL de agua con agitación vigorosa por 30 min, como un sistema de lavado. Se tomaron un total de 6 muestras de la solución cada 5 min, cada muestra se filtró a través de una membrana hidrófoba y finalmente se midió por UV-Vis para comprobar si la RhB se encontraba adsorbida al compuesto RGO-SNS. La RhB se adsorbe fuertemente al adsorbente durante el lavado, las mediciones por UV-Vis no detectaron la presencia de RhB. De manera visual, el sólido tanto de RGO como el compuesto RGO-SNS mantuvieron su color negro después de la adsorción de RhB, sólo el SNS adquirió la tonalidad rosa de RhB, lo cual nos indica que puede adquirir propiedades de fluorescencia.

De acuerdo al modelo de Langmuir. Las moléculas de RhB se adsorben como una monocapa en los diferentes sitios equivalentes sobre la superficie, lo cual significa que estos sitios equivalentes se encuentran tanto en la superficie de SNS como en RGO. Se ha reportado que la RhB se adsorbe en forma de dímero ( ${}^+N(C_2H_5)_2$ ) sobre la superficie negativa de SiO<sub>2</sub> y también que la molécula de RhB es atrapada en el volumen del poro de SiO<sub>2</sub> [34,44].

Por otro lado, se estudió la influencia de la irradiación UV en RGO-SNS considerando la capacidad de donar electrones usando hidracina como agente

reductor. Los experimentos se llevaron a cabo usando dos longitudes de onda: 254 nm y 365 nm, Figura 5.21. La descomposición fotocatalítica de RhB no fue posible debido a la adsorción fuerte e irreversible de RhB, las moléculas se unen a los dominios de defectos  $sp^2$ - $sp^3$  y a los grupos funcionales de oxígeno; además, el  $SiO_2$  no es un material semiconductor. En la fotodegradación de RhB la adsorción es el proceso que gobierna, este resultado también está reportado en compuestos de óxido de grafeno funcionalizado con nanopartículas de plata (AgNPs-GO) [39]. La degradación de RhB en presencia de hidracina como reactivo de sacrificio es insignificante. La RhB es resistente al ataque de hidracina reductora. Durante la irradiación UV, el uso de hidracina como donador de electrones permite la degradación del 50% de RhB. Cuando se adiciona irradiación a 365 nm, la degradación incrementa a 55%; y con 254 nm alcanzó el 70%, este último resultado se debe principalmente a la fotólisis de la RhB a esa longitud de onda.

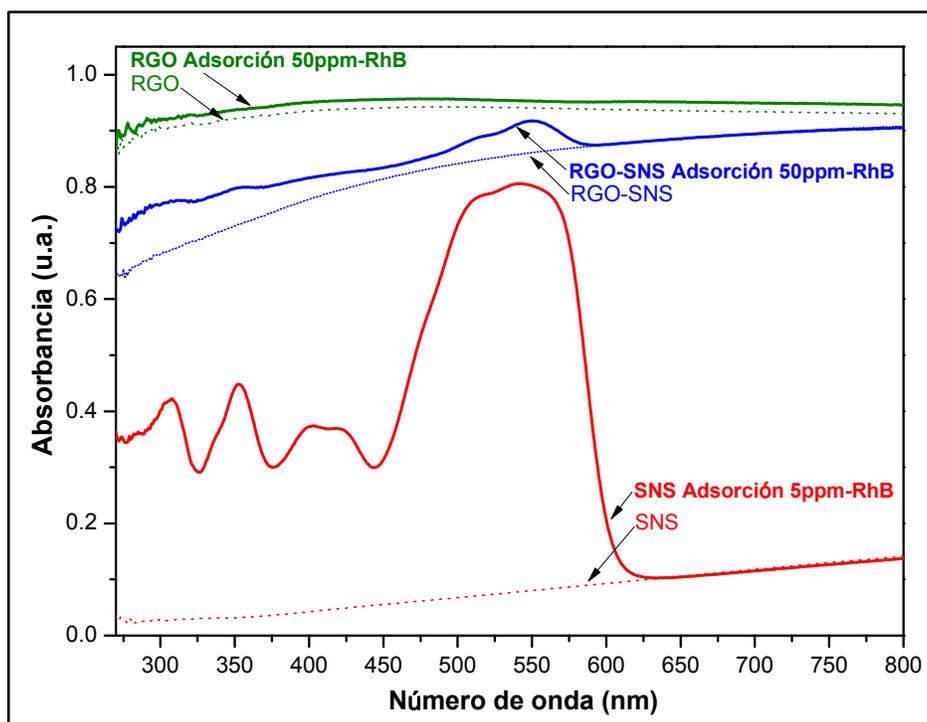


**Figura 5.21.** Concentración de RhB usando hidracina como agente reductor a 254 nm y 365 nm: a) Fotocatálisis, b) Fotólisis

La transferencia de electrones de la hidracina a RhB fue mediada por el compuesto RGO-SNS. Cuando la hidracina es adherida a la suspensión, inicia la reacción de transferencia de electrones. Esto es, durante el experimento se deja una hora en adsorción para saturar el RGO-SNS, una vez llegado al equilibrio la adsorción de RhB, se adiciona hidracina e inmediatamente inicia la reacción y la toma de muestras para su seguimiento. La hidracina ( $N_2H_4$ ) en medio acuoso produce

$[N_2H_5]^+$  y iones  $OH^-$ , que pueden reducir y oxidar la RhB. Sin embargo, la adsorción de RhB sobre la superficie de RGO compite con la degradación.

Los espectros UV-Vis de RGO-SNS antes y después de la adsorción de RhB se muestran en la Figura 5.22. Para SNS una banda de adsorción de 450 a 600 nm muestra la adsorción de RhB, puede haber sensibilización a la fluorescencia por la inserción de un cromóforo [34]. En el caso de los compuestos RGO-SNS la señal de adsorción es débil y se manifiesta de 500 a 600 nm (50 ppm). Basado en información previa, el RGO en medio acuoso puede mostrar fluorescencia en el rango visible debido a los grupos funcionales de carbono oxidado [45]. En este caso, la RhB sustituye los grupos de carbono oxidado en los bordes de RGO y actúa como *quenching* de transferencia de electrones de fluorescencia (desactivación fluorescente) [46]. La RhB inyecta electrones para reducir las capas de RGO suprime la fotoactividad y disminuye la emisión de fluorescencia [39,47].



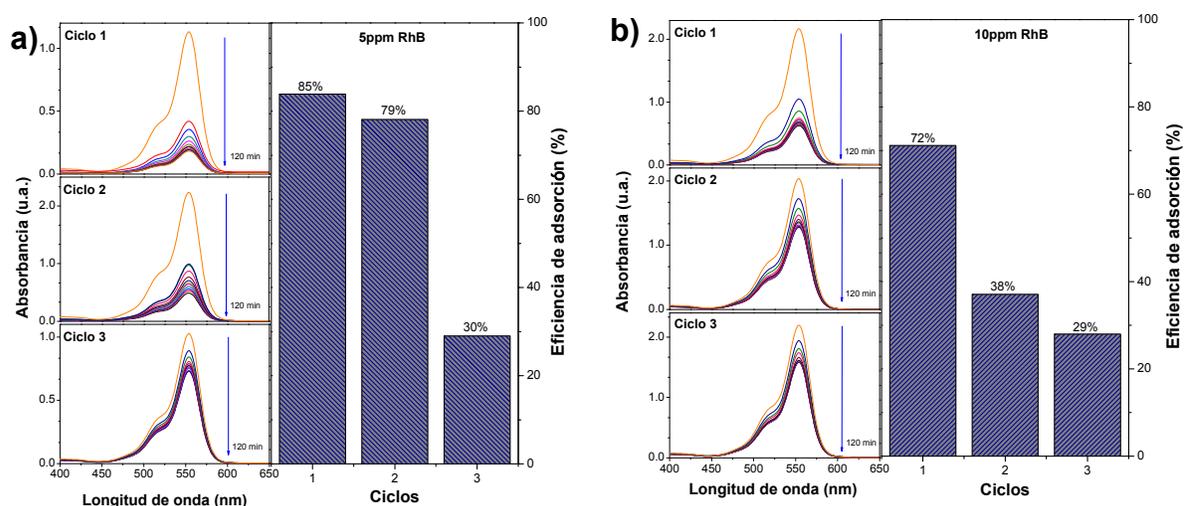
**Figura 5.22.** Espectros UV-Vis antes y después de la adsorción de RhB.

Como última prueba, se recuperó el sólido de RGO-SNS y reutilizó en un total de 3 ciclos de adsorción. En cada ciclo el sólido recuperado y seco, se reutilizó sin

enjuagarse. El proceso de secado se llevó a cabo a una temperatura de 60°C por una hora, teniendo cuidado que las moléculas de RhB quedaran adsorbidas en el sólido.

En la Figura 5.23 se muestran los resultados de adsorción de RhB a 5 y 10 ppm con un tiempo de contacto de 120 min. En la adsorción de 5 ppm de RhB se puede llevar a cabo un segundo ciclo con buenos resultados. Los porcentajes de adsorción fueron 85, 79 y 20% que corresponden al 1er, 2do y 3er ciclo respectivamente.

En el caso de 10 ppm de RhB, un segundo ciclo de adsorción ya no es recomendable, los sitios de adsorción se saturan en el primer ciclo. Los porcentajes de adsorción fueron 72, 38 y 29% correspondientes al primero, segundo y tercer ciclo respectivamente.



**Figura 5.23.** Espectros UV-Vis e histograma de adsorción de RhB en 3 ciclos: a) 5 ppm, b) 10 ppm de RhB.

Los resultados de la síntesis de un compuesto RGO-SNS por método hidrotérmico, indican que las esferas de SiO<sub>2</sub> se dispersaron de manera homogénea sobre el RGO el cual funcionó como un sustrato. Al mismo tiempo, la formación de compuestos RGO-SNS permitió la estabilización de las capas de RGO, pues las capas al estar expuestas al medio ambiente en presencia de oxígeno tienden a volver a su estructura gráfica original. Estos nuevos compuestos ofrecen ventajas tales como la eliminación de colorantes en medio acuoso. Los experimentos de

---

reversibilidad demostraron una fuerte capacidad de adsorción del 99% de eliminación de RhB, los cuales fueron ajustados al modelo de Langmuir. Además, es posible usar el compuesto en un segundo ciclo de adsorción de manera satisfactoria. La evaluación de la actividad de reducción usando hidracina como un donador de electrones o reactivo de sacrificio, permitió el 50% de degradación de 5ppm de RhB en 2 horas.

Esta técnica de anclaje de nanoesferas de SiO<sub>2</sub> sobre sustrato de RGO es más práctica que otras técnicas tales como revestimiento por spray (*spray coating*), pulverización catódica (*sputtering*), método Sol-gel (*Sol-gel*), un auto-ensamblaje inducido por evaporación (*evaporation induced self-assembly*) y método de rocío pirolítico ultrasónico (*ultrasonic spray pyrolysis method*) [36]. Además, el ensamblaje no requiere el uso de agentes tales como 3-aminopropiltriethoxisilano u otros agentes silano [48]. Los compuestos RGO-SNS podrían tener aplicaciones biotecnológicas como trazadores de colorantes, pruebas de identificación de colorantes, marcadores biológicos; el SNS podría utilizarse como un producto textil de alta visibilidad [48] debido a las propiedades de fluorescencia que presenta, y/o como sensores o marcadores en películas delgadas [49,50].

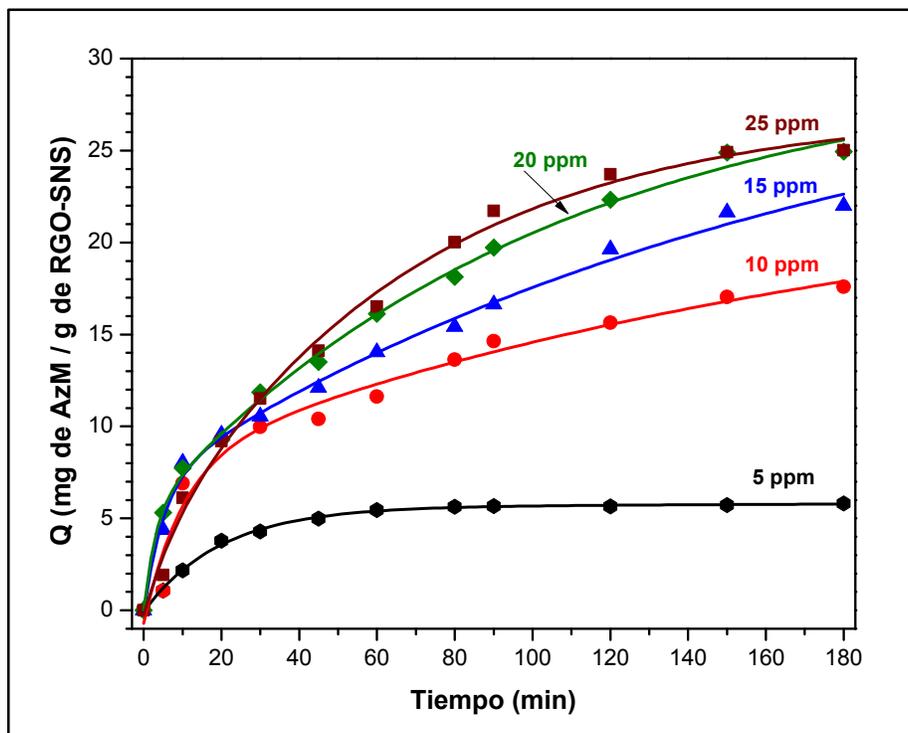
### **5.3.1 Modelo de Langmuir y Freundlich**

Para confirmar el modelo de isoterma de adsorción de los compuestos RGO-SNS, se llevó a cabo un estudio de la capacidad de adsorción, en este caso usando como contaminante modelo el azul de metileno (AzM). Los resultados experimentales fueron expresados en términos matemáticos de acuerdo al modelo de Langmuir y de Freundlich [51,52].

En la Figura 5.24 se muestra la capacidad de adsorción del compuesto RGO-SNS para AzM. Las condiciones experimentales como velocidad de agitación, temperatura y volumen, fueron iguales para cada experimento, y se llevaron a cabo por duplicado. El incremento de la concentración de 5 ppm a 25 ppm de AzM, tiene un incremento sustancial en la cantidad de moléculas de AzM retenidas para la

misma masa de RGO-SNS, cuando los sitios libres en la superficie del catalizador son ocupados, la concentración adsorbida llega a ser constante. La concentración de 5 ppm de AzM alcanzó el equilibrio de adsorción más rápidamente por ser la más baja, a los 80 min. Sin embargo a 25 ppm de AzM, el equilibrio de adsorción fue alcanzado después de 180 min. Todos los experimentos tuvieron un tiempo de contacto de 4 horas hasta alcanzar el equilibrio de adsorción total.

Los diferentes valores de la concentración de AzM adsorbido por la masa del RGO-SNS al equilibrio  $Q_e$  se utilizaron para establecer la isoterma de adsorción.



**Figura 5.24.** Evaluación de la capacidad de adsorción de RGO-SNS en AzM.

A continuación, las ecuaciones matemáticas del modelo de Langmuir y Freundlich:

**El modelo de Langmuir,**

$$Q_e = \frac{a \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \dots\dots\dots (3)$$

Está dado por la ecuación linealizada,

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{k \cdot Q_{max}} + \frac{C_e}{Q_{max}} \dots\dots\dots (4)$$

Donde  $K$  es la constante de adsorción de Langmuir y  $Q_{max}$  es la capacidad máxima de adsorción. Haciendo un ajuste lineal  $y = b + mx$  de la ecuación (4), obtenemos que  $m = \frac{1}{Q_{max}}$  y  $K = \frac{1}{Q_{max} \cdot b}$ .

**El modelo de Freundlich,**

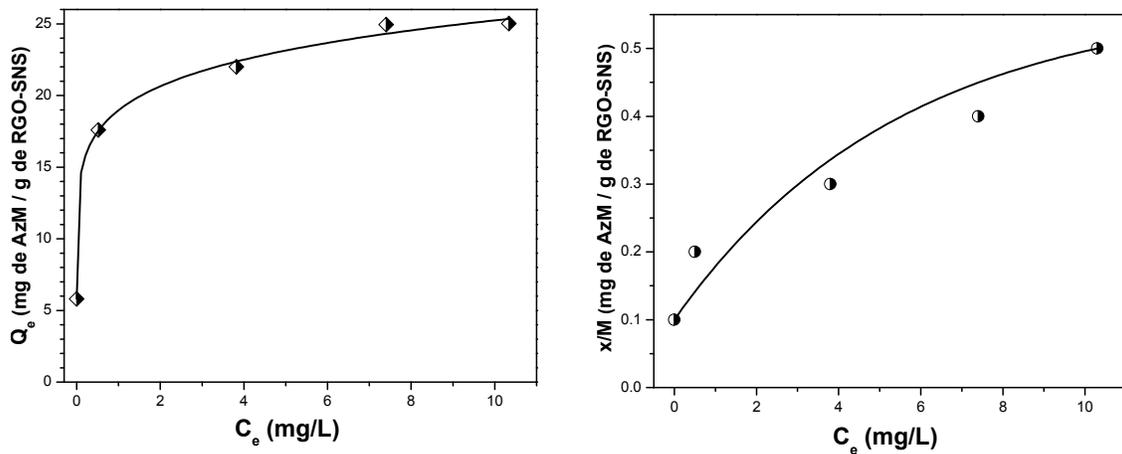
$$Q_e = a \cdot C_e^b \dots\dots\dots (5)$$

Está dado por la ecuación linealizada,

$$\log(Q_e) = \log a + \left(\frac{1}{n}\right) \log(C_e) \dots\dots\dots (6)$$

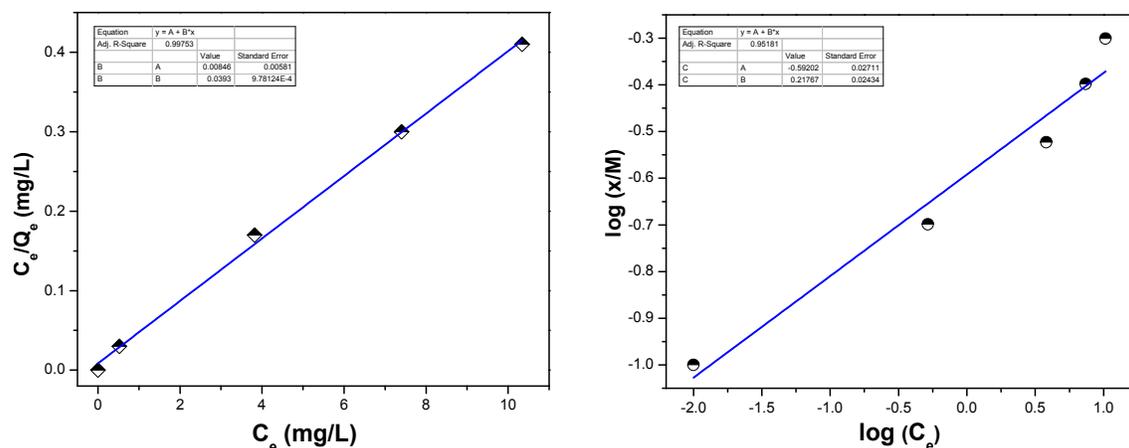
Donde  $a$  es la constante empírica que indica la capacidad de adsorción y la afinidad del adsorbato por el adsorbente, y  $\left(\frac{1}{n}\right)$  es la velocidad de saturación del adsorbato.

Haciendo un ajuste lineal  $y = b + mx$  de la ecuación (6), obtenemos que  $m = \frac{1}{n}$ .



**Figura 5.25.** Isotherma de adsorción de RGO-SNS en AzM ( $r=1$  g/l,  $v=100$  rpm,  $T=25^{\circ}\text{C}$ ): a) Langmuir, b) Freundlich.

A temperatura constante, la variación de la cantidad de AzM adsorbida al equilibrio vs. la concentración al equilibrio en líquido a diferentes concentraciones, está representada en la capacidad de adsorción de AzM por parte de RGO-SNS en las isothermas de adsorción en la Figura 5.25. La isoterma es mejor representada por el modelo de Langmuir (Figura 5.25 a) y Tabla 5.6).



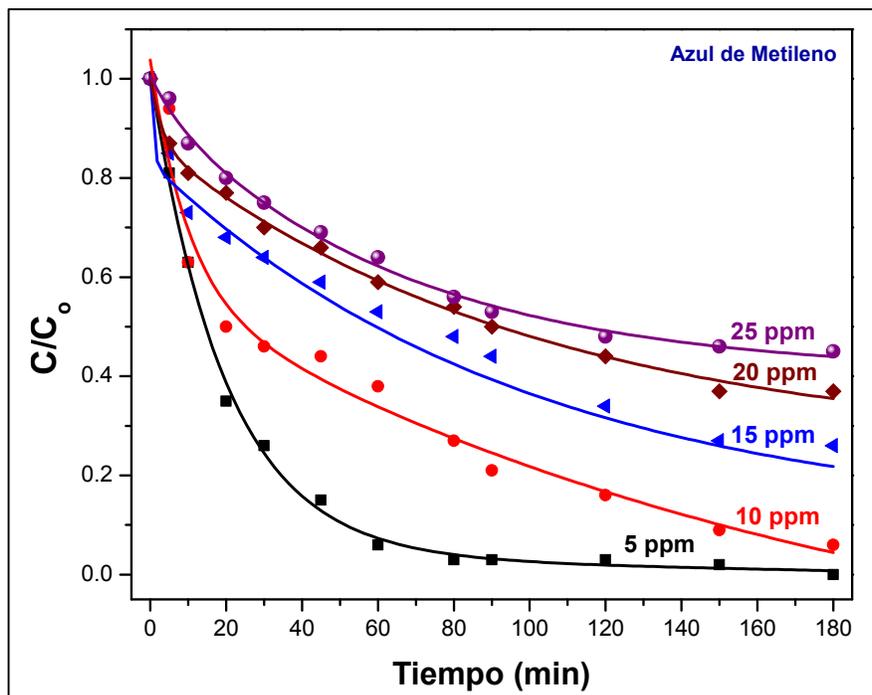
**Figura 5.26.** Forma lineal de la isoterma, a) Langmuir b) Freundlich.

La forma lineal de la ecuación proporciona una mejor linealidad por el modelo de Langmuir (Figura 5.26). La representación lineal permite calcular el valor de la constante de adsorción  $K$  y la capacidad máxima de adsorción,  $Q_{max}$ .

**Tabla 5.6.** Constantes de la forma lineal de la isoterma de Langmuir y Freundlich.

Constantes	Modelo Langmuir	Modelo Freundlich
a	0.0084	-0.592
b	0.0393	0.217
R <sup>2</sup>	0.99	0.95
K (mg <sup>-1</sup> )	4.58	0.26
Q <sub>max</sub> (mg <sup>-1</sup> )	25.4	--

De acuerdo a los resultados obtenidos, se comprobó que la reacción es una quimisorción en monocapa (monomolecular) que puede ser descrita por el modelo de Langmuir, asumiendo que cada sitio de adsorción puede adherir sólo una molécula de adsorbato.



**Figura 5.27.** Cinética de adsorción de AzM.

En la Figura 5.27 se presenta la cinética de adsorción de AzM. Los experimentos se realizaron con 50 mg de RGO-SNS en 100 mL de volumen a diferentes concentraciones (5, 10, 15, 20, 25 ppm). El compuesto RGO-SNS adsorbe la totalidad de 5ppm de RhB a los 80 min. Para 10 ppm y 15 ppm la adsorción de AzM es de 95% y 80 % a 180 min. Y para 20 ppm y 25 ppm la adsorción alcanza valores de 65% y 56%. Lo cual indica que al aumentar la concentración de AzM, RGO-SNS se satura, obedeciendo la condición del modelo de Langmuir de adsorber una monocapa de la molécula de AzM para este caso.

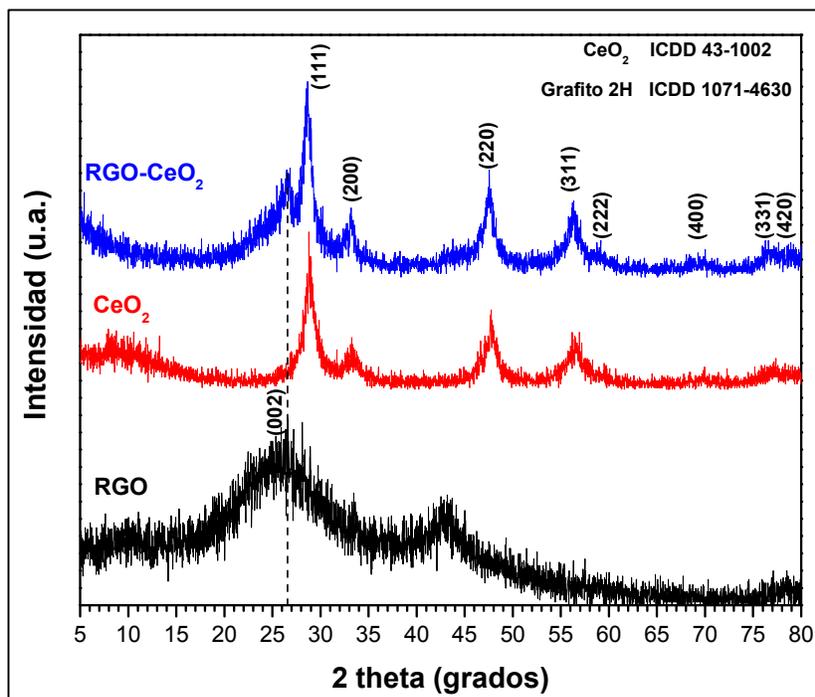
---

## 5.4 Caracterización del compuesto RGO-CeO<sub>2</sub>

En este sub-capítulo se discutirán los resultados de la caracterización de un material compuesto formado por nanoestructuras de óxido de cerio (CeO<sub>2</sub>) las cuales crecieron *in situ* sobre hojas de óxido de grafeno reducido (RGO) mediante un método hidrotérmico.

### 5.4.1 Difracción de rayos-X

El compuesto RGO-CeO<sub>2</sub> fue sintetizado por un método hidrotérmico descrito en el punto 4.3, se utilizó un precursor de nitrato de cerio hexahidratado (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) para crecer nanoestructuras de óxido de cerio sobre las hoja de RGO. Mediante DRX se determinó la estructura del óxido de cerio. El difractograma en la Figura 5.28, muestra los patrones de difracción del compuesto y de los materiales de referencia.



**Figura 5.28.** Patrones de difracción que muestran la evolución estructural de RGO-CeO<sub>2</sub>.

---

Los picos de difracción de RGO a ángulos  $2\theta \sim 11.5^\circ$ ,  $25.2^\circ$  y  $42.4^\circ$  sugieren la expansión y exfoliación del grafito en capas de RGO en forma turbostática. La estimación de la distancia interplanar entre las capas fue de  $8.6 \text{ \AA}$ , como ya se discutió en el punto 5.1.1.

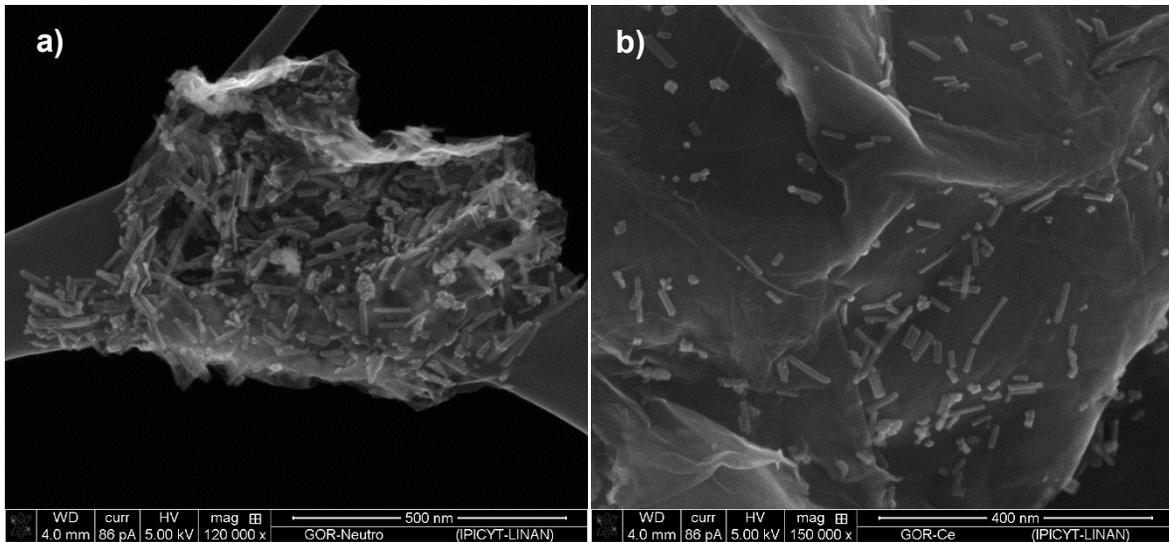
La señal de difracción para  $\text{CeO}_2$  reporta picos a ángulo  $2\theta \sim 28.6^\circ$ ,  $33.1^\circ$ ,  $47.4^\circ$ ,  $56.2^\circ$ ,  $58.9^\circ$ ,  $69.7^\circ$ ,  $76.7^\circ$  y  $78.8^\circ$ . Los picos fueron indexados de acuerdo a la fase cúbica centrada en las caras (FCC, *face center cubic*) de  $\text{CeO}_2$  con estructura tipo fluorita (ICDD 00-043-1002). Los planos presentes en la fase cúbica son: (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) y (420).

Los picos que presenta el compuesto RGO- $\text{CeO}_2$ , corresponden a la misma fase cúbica FCC de  $\text{CeO}_2$ . Además, presenta un pico a  $2\theta \sim 26.4^\circ$ , el cual coincide con la señal de difracción que identifica al RGO.

Los picos de difracción observados son consistentes con la obtención de  $\text{CeO}_2$  con estructura cúbica tipo fluorita FCC, sugiriendo la formación de una fase  $\text{CeO}_2$ . La similitud de los patrones de difracción entre  $\text{CeO}_2$  y RGO- $\text{CeO}_2$  indican el crecimiento de la fase de  $\text{CeO}_2$  sobre las hojas de RGO.

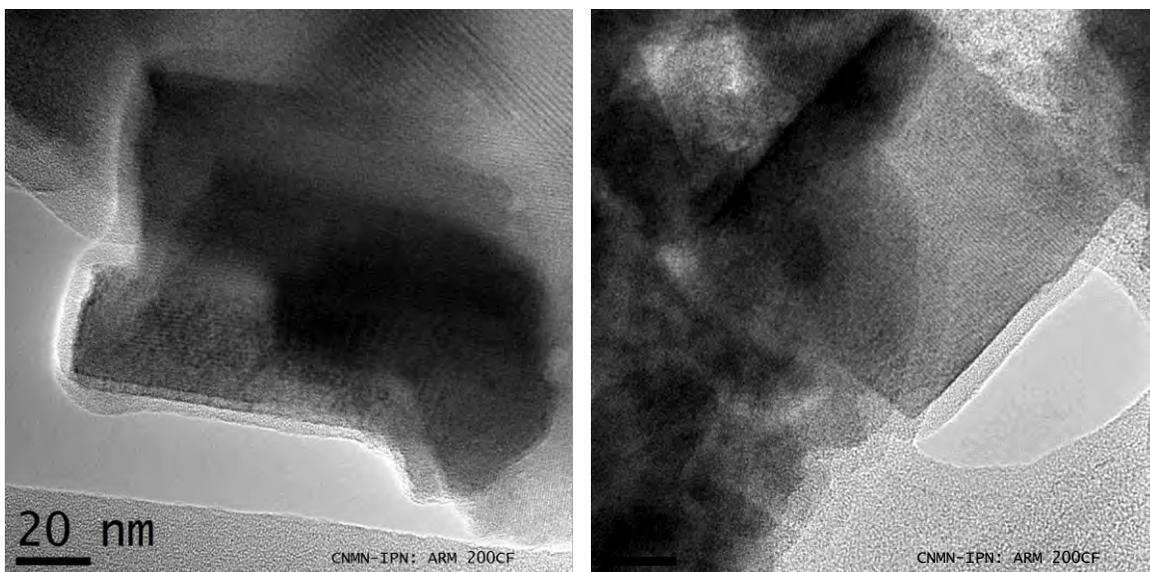
#### **5.4.2 Microscopia electrónica de barrido y de transmisión**

La morfología de la superficie de los compósitos RGO- $\text{CeO}_2$  obtenidos, fueron analizados usando SEM y HRTEM como se muestra en las Figuras 5.29 y 5.30, respectivamente. Las micrografías de SEM en modo electrones secundarios, revelan la formación de nanoestructuras de  $\text{CeO}_2$  en forma de nanocubos y nanobarras. Se aprecia la morfología ondulada de las hojas de RGO así como la formación de las nanoestructuras de  $\text{CeO}_2$  sobre sus hojas. El tamaño de las nanobarras es muy variado, oscila entre  $\sim 20$ - $200 \text{ nm}$ , y los nanocubos entre  $\sim 20$ - $50 \text{ nm}$ . Se observa una distribución regular de las nanoestructuras de  $\text{CeO}_2$  sobre las hojas de RGO, y éstas se encuentran tanto en la superficie como entre las ondulaciones (corrugaciones) de las hojas de RGO. El tamaño de las hojas de RGO se estima desde  $500 \text{ nm}$  hasta  $3 \mu\text{m}$ .



**Figura 5.29** Imágenes SEM del compuesto RGO-CeO<sub>2</sub>.

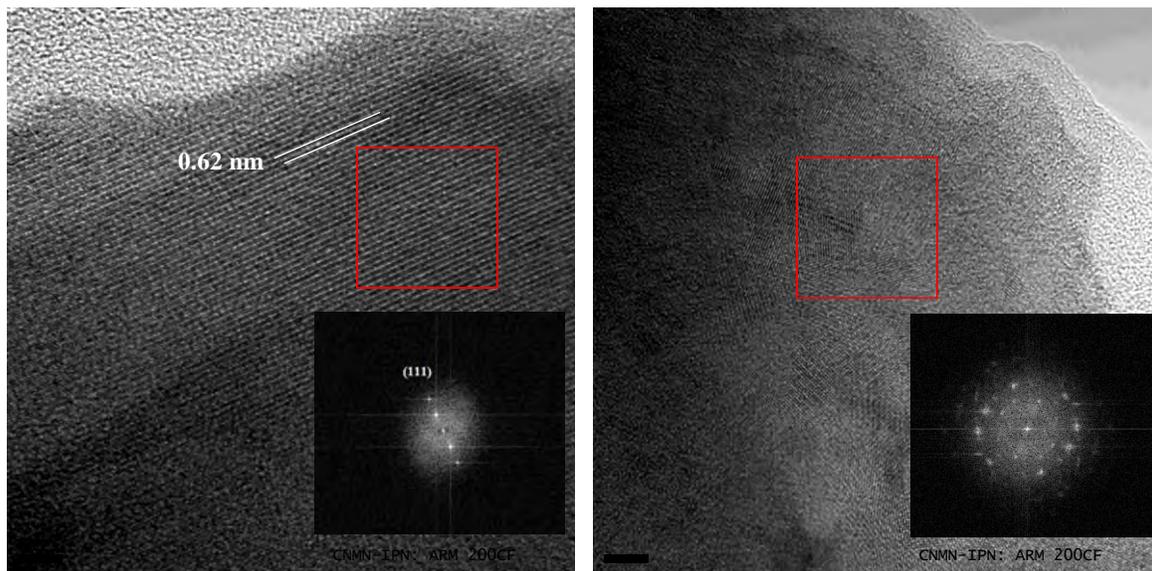
Las imágenes de HRTEM confirman la formación de nanocubos y nanobarras sobre la superficie de RGO. En las imágenes se puede observar que predomina una orientación de planos de las nanoestructuras de CeO<sub>2</sub>. En los bordes de las nanoestructuras son visibles las hojas de RGO, lo cual sugiere hojas de menos de 10 capas de grafeno soportando las nanoestructuras de CeO<sub>2</sub> [56,60].



**Figura 5.30** Imágenes TEM del compuesto RGO-CeO<sub>2</sub>.

---

En la Figura 5.31 se muestran imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, *High Resolution Transmission Electron Microscopy*) junto con los diagramas de electrones, los cuales fueron calculados por medio de la transformada rápida de Fourier (FFT, *Fast Fourier Transform*) para RGO-CeO<sub>2</sub>. El cálculo de FFT se realizó con el software Digital Micrograph™. Con base al análisis efectuado y a la literatura [49], se identificó el plano (111) en las nano-estructuras de CeO<sub>2</sub> (Figura 5.31 a)), lo cual es consistente con los picos identificados por DRX. De acuerdo a las imágenes de HRTEM, el plano (111) predominó en las nanoestructuras de CeO<sub>2</sub>, de acuerdo a DRX es el plano más intenso. En la Figura 5.32 se muestra el perfil del espaciamiento interplanar del plano (111), el cual revela una distancia de 0.62 nm. En la Figura 5.31 b) es posible apreciar un arreglo policristalino de CeO<sub>2</sub>, la imagen muestra una orientación de granos en diferentes direcciones, los cuales seguramente corresponden al resto de los planos, por medio de FFT no fue posible identificarlos.

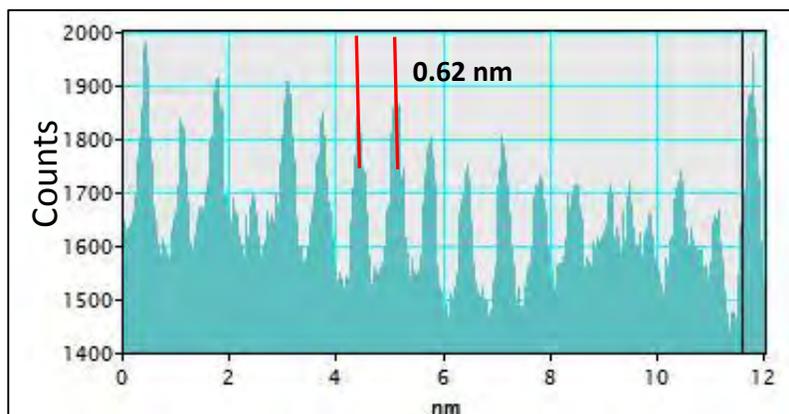


**Figura 5.31** Imágenes HRTEM de RGO-CeO<sub>2</sub> con su respectivo diagrama de electrones.

De las tres familias de planos de índice bajo ( $\{100\}$ ,  $\{110\}$  y  $\{111\}$ ) que presenta la estructura fluorita del CeO<sub>2</sub>, la familia  $\{111\}$  es considerada la menos activa fotocatalíticamente [64].

---

La sección transversal de la Figura 5.32, corresponde a la imagen a) de la Figura 5.31.



**Figura 5.32** Perfil de la distancia interplanar (111) de RGO-CeO<sub>2</sub>

### 5.4.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

Con la finalidad de determinar la composición química y el grado de reducción en RGO y el compuesto RGO-CeO<sub>2</sub>, se llevó a cabo el estudio por espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*) en la región de 0-1100 eV. En la Figura 5.33 los picos observados en el espectro XPS de RGO confirman la presencia de C1s y O1s. La relación de % atómico calculado fue de 72.99% para C y de 19.77% para O, indicando la remoción de grupos funcionales que contienen oxígeno y la reducción de GO. [65].

La existencia de los elementos Ce (Ce 3d, Ce 4p, Ce 4d), O (O 1s) y C (C 1s) en el espectro RGO-CeO<sub>2</sub>, confirma con DRX el crecimiento de las nanoestructuras de CeO<sub>2</sub> sobre las hojas de RGO. [65]. Para RGO-CeO<sub>2</sub>, la relación de % atómico calculado fue de 8.3% para C, 60.29% para O y 20.19% para Ce. Las mediciones de XPS sugieren la formación de nanoestructuras de CeO<sub>2</sub> sobre la superficie de RGO, como un compuesto

Para la cuantificación se han calculado las líneas base mediante el método de Shirley. Empleando siempre los espectros completos (más de 45 min de adquisición) para la cuantificación. Esto se llevó a cabo durante el análisis por XPS de las muestras.

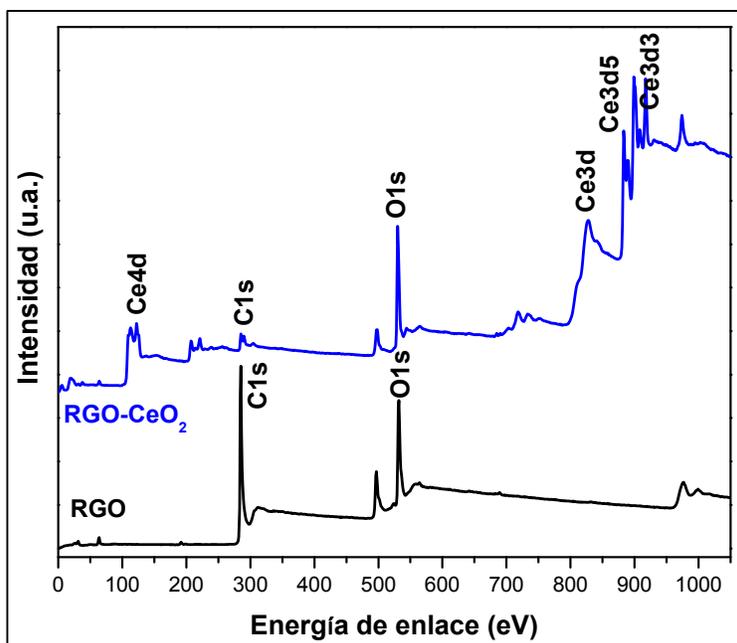


Figura 5.33 Espectro XPS para RGO y el compuesto RGO-CeO<sub>2</sub>.

La deconvolución del espectro XPS del núcleo Ce 3d se muestra en la Figura 5.34. Los picos a ~882.78, 889.08, 898.78 y 901.28 eV corresponden a Ce 3d<sub>5/2</sub>, mientras que los últimos dos picos a ~907.78 y 917.08 eV corresponden a Ce 3d<sub>3/2</sub>. [60].

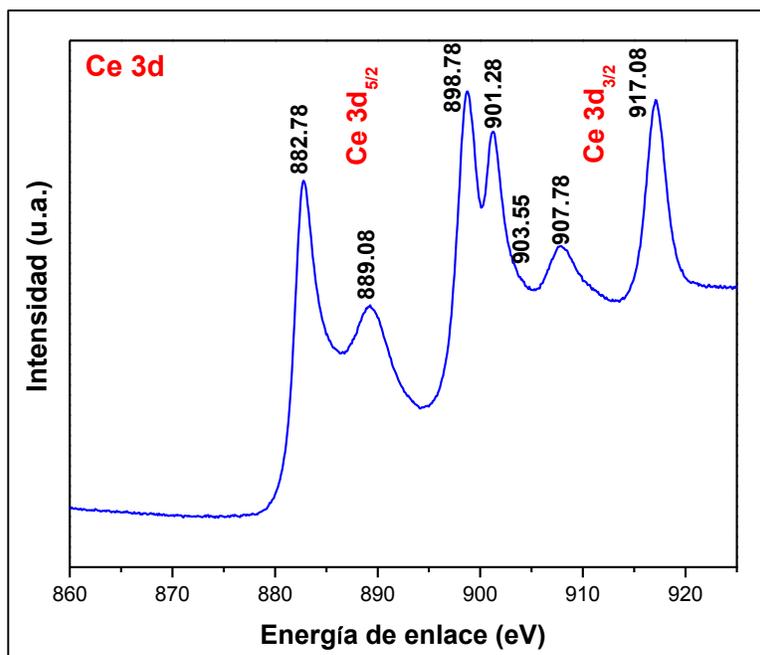
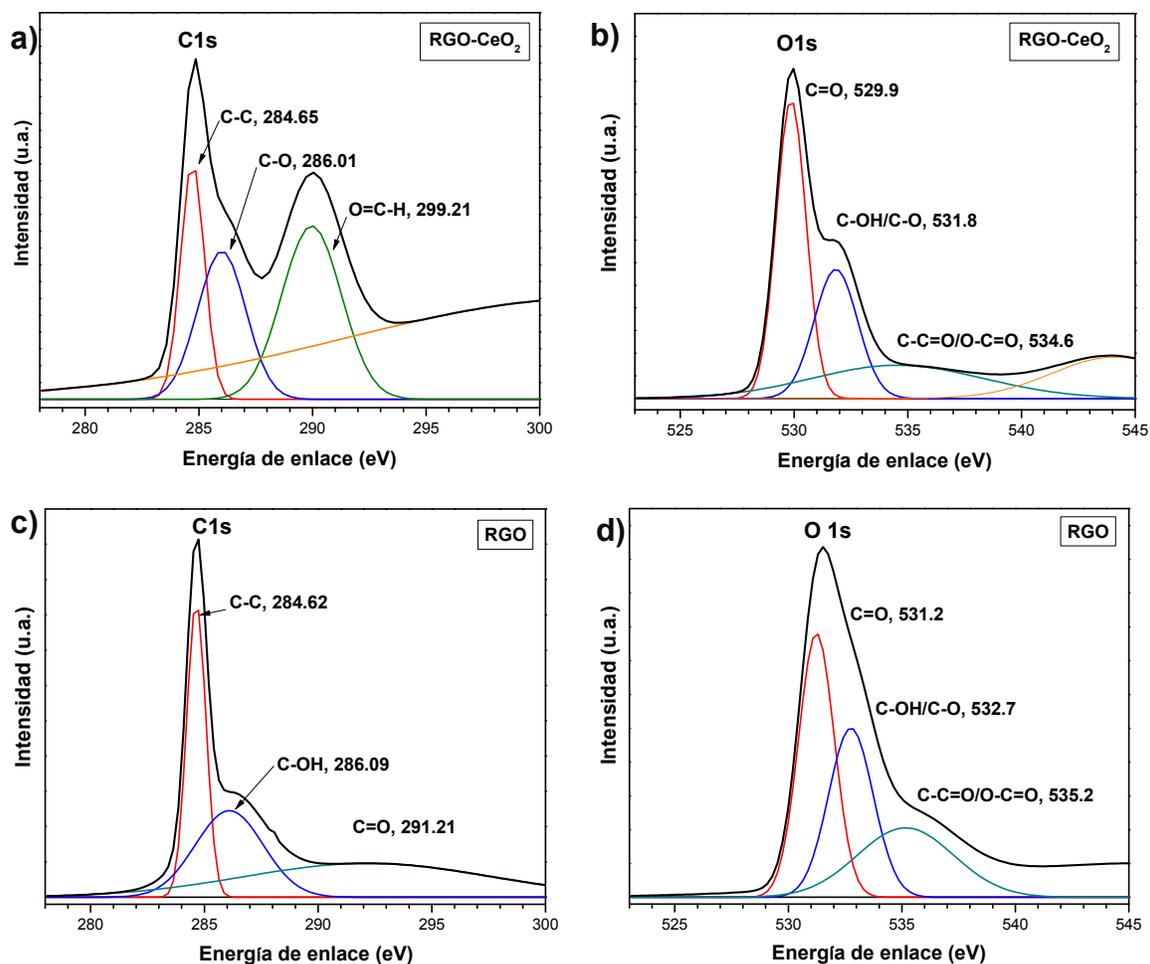


Figura 5.34 Espectro XPS de alta resolución para CeO<sub>2</sub>.

Como es sabido el  $\text{CeO}_2$  posee una fase cúbica con estructura fluorita (grupo espacial  $Fm-3m$ ). En un cristal cúbico, el catión  $\text{Ce}^{4+}$  está rodeado por ocho aniones  $\text{O}^{2-}$ , los cuales están coordinados a cuatro cationes  $\text{Ce}^{4+}$ . La existencia de un hombro en el pico  $\sim 903.55$  eV en el espectro Ce 3d, corresponde al estado  $\text{Ce}^{3+}$ , lo que sugiere la presencia de vacancias de oxígeno en  $\text{CeO}_2$ . [60].



**Figura 5.35** Deconvolución del espectro XPS para RGO-CeO<sub>2</sub>: a) C 1s y b) O 1s; RGO c) C 1s y d) O 1s.

La Figura 5.35 muestra la deconvolución del espectro XPS para RGO y RGO-CeO<sub>2</sub>, tanto para C1s como para O1s. Las energías de enlace para RGO C1s (Figura 5.35 c)), se encuentran a  $\sim 284.62$  eV correspondiente al enlace C-C y una alta energía de enlace a  $\sim 286.09$  eV seguida de un hombro extenso a  $\sim 291.21$  eV, los cuales típicamente son asignados a C-OH y C=O derivados de grupos funcionales epóxido,

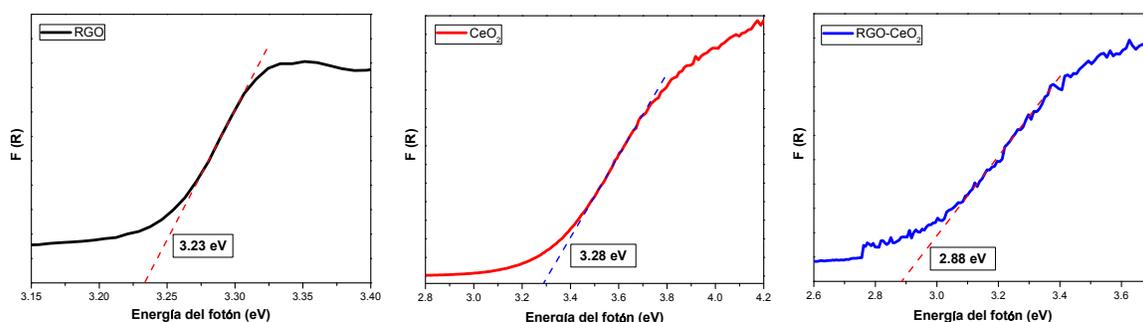
hidroxil y carboxil. La presencia de enlaces carbono-oxígeno es evidente en el espectro correspondiente a O1s (Figura 5.35 d)), el espectro muestra picos 535.2, 532.7 y 531.2 eV, los cuales podrían ser asignados a C-C=O/O-C=O, C-OH/C-O, C=O y otros complejos de carbono. [25-27,60].

Los valores de las energías de enlace en el espectro RGO-CeO<sub>2</sub> en la Figura 5.35 a) asigna los siguientes grupos presentes en la superficie del compuesto, O=C-H, C-O y C-C. Los enlaces carbono-oxígeno para el compuesto son: C-C=O/O-C=O, C-OH/C-O, C=O. Estos resultados indican la presencia mayormente de oxígeno ligado a compuestos de carbono en la superficie del compuesto. Aunado a esto el alto porcentaje atómico de oxígeno calculado.

#### 5.4.4 Espectroscopia UV-Vis por reflectancia difusa

En la Figura 5.36, se indican los valores de  $E_g$  para RGO (3.23 eV), CeO<sub>2</sub> (3.28 eV) y para RGO-CeO<sub>2</sub> (2.88 eV). Los resultados indican que RGO y CeO<sub>2</sub> se encuentra en el límite de excitación del rango visible, mientras que RGO-CeO<sub>2</sub> requiere radiación visible para su excitación.

La banda prohibida del CeO<sub>2</sub> corresponde a la separación de los niveles energéticos O2p y Ce5d. Sin embargo la presencia de Ce<sup>3+</sup>, debido a las vacancias de oxígeno que presenta la red cristalina de CeO<sub>2</sub>, modifica la organización electrónica del material y permiten la transición 4f1 a 5d0. La modificación de la organización electrónica de CeO<sub>2</sub> permite la creación de los pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> con la absorción de fotones de menor energía [66].



**Figura 5.36** Espectros UV-Vis de reflectancia difusa: a) RGO, b) CeO<sub>2</sub> y c) RGO-CeO<sub>2</sub>.

---

Para calcular la energía prohibida  $E_g$ , los datos experimentales de DRS fueron convertidos a valores de coeficiente de absorción  $F(R)$  de acuerdo con las ecuaciones de Kubelka-Munk [61-62]:

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (7)$$

$F(R_\infty)$  es la función de reemisión de Kubelka-Munk, donde ( $R_\infty=R_{\text{muestra}}/R_{\text{estándar}}$ ).

La teoría de la absorción óptica interbandas, muestra que en el borde de absorción, el coeficiente de absorción de un semiconductor se puede expresar como [47-48]:

$$[F(R_\infty)hv]^n = A(hv - E_g) \quad (8)$$

Donde  $h$  es la constante de Planck ( $6.62608 \times 10^{-34}$  J.s),  $\nu$  es la frecuencia de la luz ( $s^{-1}$ ),  $A$  es una constante,  $E_g$  es la banda de energía prohibida de la transición permitida (eV) y  $n$  es un número característico del proceso de transición. Para  $CeO_2$ ,  $n$  es igual a 2. Por lo tanto, la función transformada de Kubelka-Munk puede ser construida graficando  $[F(R_\infty)]^{1/2}$  contra  $hv$  para obtener los valores  $E_g$  del sistema RGO- $CeO_2$

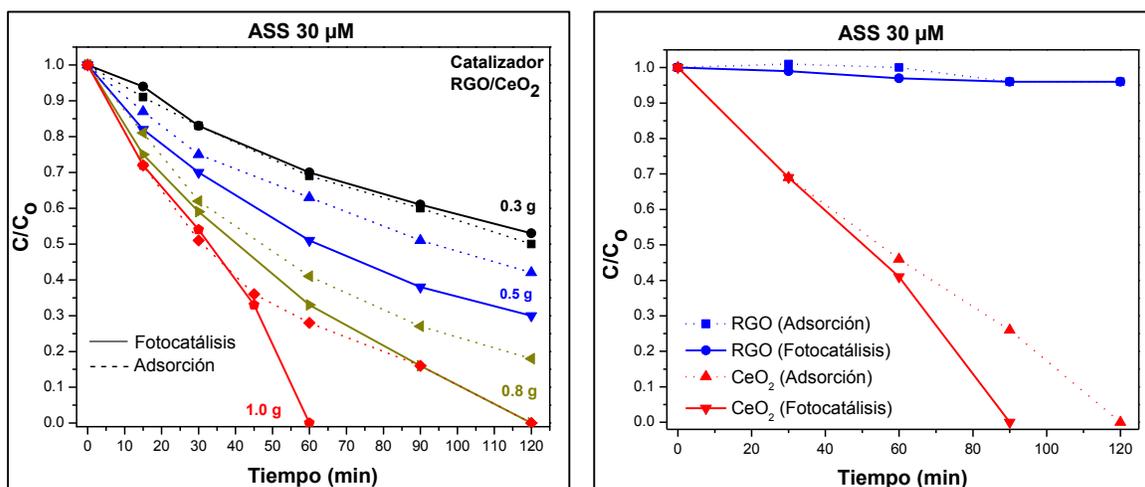
### 5.5 Propiedades catalíticas de RGO- $CeO_2$

Se emplearon dos antibióticos para estudiar la actividad catalítica de este compuesto: ampicilina sal sódica (ASS) y penicilina K potásica (PVK). Se utilizó un simulador solar como fuente de energía radiante

La actividad del compuesto RGO- $CeO_2$  se evaluó en la fotodegradación de  $30 \mu M$  de ampicilina (ASS) y  $50 \mu M$  penicilina (PVK). Se utilizó un simulador solar con una potencia de la lámpara de 50-500 W. El seguimiento a la evolución de la concentración fue por cromatografía de líquidos HPLC.

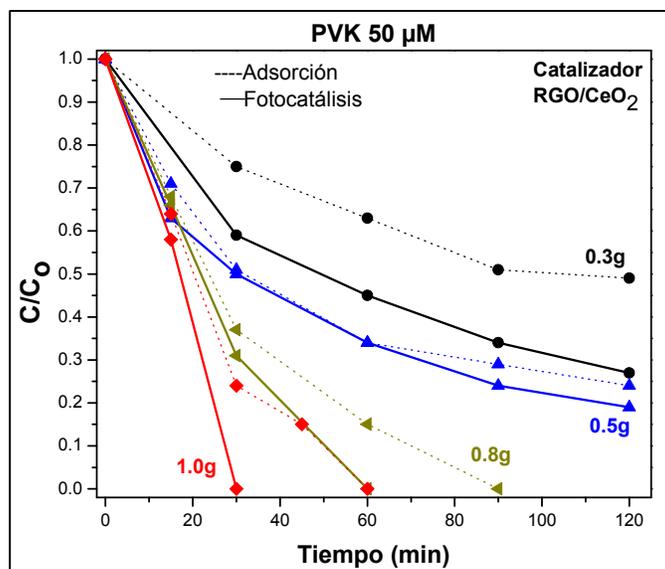
En la Figura 5.37 a), se encuentra la evolución de la concentración de ASS variando la masa del catalizador de 0.3-1.0 gr. También se puede observar tanto el proceso

de adsorción (línea punteada) como la fotocatalisis (línea sólida) del material. Ambos procesos se llevaron a cabo al mismo tiempo, la adsorción se realizó en ausencia de luz. La finalidad de evaluar ambos procesos al mismo tiempo fue para determinar la contribución del catalizador por si solo y la influencia de la radiación solar. Conforme aumentó la masa del catalizador la degradación fue más rápida, alcanzando el 100% de degradación a los 60 min con 1.0 gr de catalizador. La radiación de luz solar no activó el catalizador, pues los resultados de degradación de los dos procesos son similares, aproximadamente de 10-20 % es la contribución de la fotoactividad. La Figura 5.37 b), muestra la evolución de la concentración de ASS para los materiales de referencia, RGO y  $\text{CeO}_2$ , el peso utilizado fue de 1.0 gr. Se observa claramente que el  $\text{CeO}_2$  es el material que actúa como catalizador.



**Figura 5.37** Evolución de la concentración de ASS: a) RGO-CeO<sub>2</sub>, b) RGO y CeO<sub>2</sub> de referencia (1.0 gr).

La evolución de la concentración para PVK se observa en la Figura 5.38. Las condiciones de experimentación fueron iguales a las de ASS. Al igual que ASS, conforme se aumentó la masa del catalizador la degradación fue más rápida. En este caso con 0.8 gr se degradó al 100% la penicilina PVK. La contribución de la fotoactividad es más notoria en la degradación de penicilina PVK, aproximadamente un 30%.



**Figura 5.38** Evolución de la concentración de Penicilina V potásica.

Es probable que el  $CeO_2$  sea el material que contribuya directamente en el proceso de degradación. Una de las principales características del óxido de grafeno es ser transportador de cargas, lo cual le podría dar el carácter de material fotocatalítico, pero debido a su estructura turbostática es posible que haya limitado la función del compuesto RGO- $CeO_2$ . Además la adsorción de luz de un cuerpo negro no permite promover los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. La actividad fotocatalítica se ve comprometida por la adsorción de los contaminantes

**Tabla 5.7** Resultados de la actividad catalítica de ASS y PVK.

RGO- $CeO_2$ (gr)	Adsorción (%)	Fotocatálisis (%)	Tiempo (min)
<b>ASS</b>			
0.3	50	47	120
0.5	58	70	120
0.8	82	100	120
1.0	100	100	60
<b>PVK</b>			
0.3	51	73	120
0.5	56	81	120
0.8	100	100	60
1.0	100	100	30

---

## Referencias

- [1] Hammond C. The basics of crystallography and diffraction. *Oxford University Press* 3<sup>a</sup> Ed. (2009).
- [2] McAllister M.J., Li J.L., Adamson Douglas H., Schniepp Hannes C., Abdala Ahmed A., Liu J., Herrera-Alonso M., Milius D.L., Car R., Prud'Homme R.K., Aksay Ilhan A. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chem. Mater.* **19** (2007) 4396-4404.
- [3] Bagri A., Mattevi C., Acik M., Chabal Y.J., Chhowalla, M., Shenoy V.B., Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. *Nature Chem.* **2** (2010) 581-587.
- [4] Shen J., Hu Y., Shi M., Lu X., Qin C., Li Ch., Ye M. Fast and facile preparation of graphene oxide and reduced graphene oxide nanoplatelets. *Chem. Mater.* **21** (2009) 3514-3520.
- [5] Guo H.L., Wang X.F., Qian Q.Y., Wang F.B., Xia X.H. A green approach to the synthesis of graphene nanosheets. *ACS Nano*, **3** (2009) 2653-2659.
- [6] Fujimoto H. Theoretical X-ray scattering intensity of carbons with turbostratic stacking and AB stacking structures. *Carbon* **41** (2003) 1585-1592.
- [7] Gosselin P., Bérard A., Mohrbach H., Ghosh S. Berry curvature in graphene: a new approach. *Eur. Phys. J. C* **59** (2009) 883-889.
- [8] Chen W., Yan L., Bangal P.R. Preparation of graphene by rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves. *Carbon* **48** (2010) 1146-1152.
- [9] Chen W., Yan L. Preparation of graphene by a low-temperature thermal reduction at atmosphere pressure. *Nanoscale* **2** (2010) 559-563.
- [10] Wang H., Hu Y.H. Effect of oxygen content on structures of graphite oxides. *Ind. Eng. Chem. Res* **50** (2011) 6132-6137.
- [11] Matsumoto Y., Koinuma M., Kim S.Y., Watanabe Y., Taniguchi T., Hatakeyama K, Tateishi H., Ida S. Simple photoreduction of graphene oxide nanosheet under mild conditions, *ACS Appl. Mater. Inter.* **2** (2010) 3461-3466.
- [12] Subrahmanyam K.S., Vivekchand S.R.C., Govindaraj A., Rao C.N.R. A study of graphenes prepared by different methods: characterization, properties and solubilization. *J. Mater. Chem.* **18** (2008) 1517-1523.

- 
- [13] Lotya M., King P.J., Khan U., De S., Coleman J.N. High-concentration, surfactant-stabilized graphene dispersions. *ACS Nano* **4** (2010) 3155–3162.
- [14] Ferrari A.C., Robertson J. Raman of spectroscopy amorphous, nanostructured, diamond-like carbon and nanodiamond. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **362** (2004) 2477-2512.
- [15] Ferrari, A.C., Meyer, J.C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K. S., Roth S., Geim A. K. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys. Rev. Lett.* **97** (2006) 187401-187404.
- [16] Acik M., Mattev C., Gong Ch. Lee G., Cho K., Chowalla M., Chabal. Y.J., The role of intercalated water in multilayered graphene oxide. *ACS Nano* **4** (2010) 5861-5868.
- [17] Krishnamoorthy K., Mohan R., Jim S.J. Graphene oxide as a photocatalytic material. *Appl. Phys. Lett.* **98** (2011) 244101-244103.
- [18] Shen J., Hu Y., Shi M., Li N., Ma H., Ye M. One step synthesis of graphene oxide-magnetic nanoparticle composite. *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 1498-1503.
- [19] Paredes J. I., Villar-Rodil S., Martínez-Alonso A., Tascón J.M.D. Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir* **24** (2008) 10560-10564.
- [20] Zhu Y., Murali S., Stoller M.D., Velamakanni A., Piner R.D., Ruoff R.S. Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors. *Carbon* **48** (2010) 2118–2122.
- [21] Englert J. M., Dotzer Ch., Yang G., Schimid M., Papp Ch., Gottfried J. M., Steinrück H.P, Spiecker E., Hauke F., Hirsch A. Covalent bulk functionalization of graphene. *Nature Chem.* **3** (2011) 279-286.
- [22] Vadivel Murugan A., Muraliganth T., Manthiram A. Rapid, facile microwave solvothermal synthesis of graphene nanosheets and their polyaniline nanocomposites for energy storage. *Chem. Mater.* **21** (2009) 5004-5006.
- [23] Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitiskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Lu W., Tour J.M. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano* **4** (2010) 4806-4814.
- [24] Park S., Ruoff R.S. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat. Nanotechnol.* **4** (2009) 217-224.
-

- 
- [25] Park S., An J., Piner R.D., Jung I., Jang D., Velamakanni A., Nguyen S.T., Ruoff R.S. Aquos suspension and characterization of chemically modified graphenes sheets. *Chem. Mater.* **20** (2008) 6592-6594.
- [26] Wang X., Fulvio P.F., Baker G.A., Veith G.M., Unocic R.R., Mahurin S.M., Chi M., Dai S. Direct exfoliation of nature graphite into micrometer size few layers graphene sheets using ionic liquids. *Chem. Commun.* **46** (2010) 4487-4489.
- [27] Luo D., Zhang G., Liu J., Sun X. Evaluation Criteria for Reduced Graphene Oxide. *J. Phys. Chem. C* **115** (2011) 11327–11335.
- [28] Zhang W., Nefedov A., Naboka M., Caob L., Wo C. Molecular orientation of terephthalic acid assembly on epitaxial graphene: NEXAFS and XPS study. *Phys. Chem.* **14** (2012) 10125–10131.
- [29] Botas C., Álvarez P., Blanco C., Gutiérrez M.D., Ares P., Zamani R., Arbiol J., Moranted J.R., Menéndez R. Tailored graphene materials by chemical reduction of graphene oxides of different atomic structure. *RSC Adv.* **2** (2012) 9643–9650.
- [30] Hawaldar R., Merino P., Correia M. R., Bdikin I., Grácio J., Méndez J., Martín-Gago J. A., Kumar Singh M. Large-area high-throughput synthesis of monolayer graphene sheet by Hot Filament Thermal Chemical Vapor Deposition. *Sci. Rep.* **2** (2012) 682.
- [31] Chua C.K., Pumera M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chem. Soc. Rev.* **43** (2014) 291-312.
- [32] Rath D., Parida K.M. Copper and nickel modified MCM-41 an efficient catalyst for hydrodehalogenation of chlorobenzene at room temperature. *Ind. Eng. Chem. Res.* **50** (2011) 2839-2849.
- [33] Wojtoniszak M., Zielinska B., Chen X., Kalenczuk R.J., Borowiak-Palen E. Synthesis and photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> nanospheres–graphene nanocomposite under visible and UV light irradiation. *J. Mater. Sci.* **47** (2012) 3185-3190.
- [34] Rasalingam S., Peng R., Koodali R.T. An investigation into the effect of porosities on the adsorption of rhodamine B using titania–silica mixed oxide xerogels. *J. Environ. Manag.* **128** (2013) 530-539.
- [35] Liu X., Zhang H., Ma Y., Wu X., Meng L., Guo Y., Yu G., Liu Y. Graphene-coated silica as a highly efficient sorbent for residual organophosphorus pesticides in water. *J. Mater. Chem. A* **1** (2013) 1875-1884.
- [36] Lee S.Y., Park S.J. Comprehensive review on synthesis and adsorption behaviors of graphene-based materials. *Carbon Lett.* **13** (2012) 73-87.
-

- 
- [37] Zubir N.A., Yacou C., Motuzas J., Zhang X., Diniz da Costa J.C. Structural and functional investigation of graphene oxide-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites for the heterogeneous Fenton-like reaction. *Sci. Rep.* **4** (2014) 4594.
- [38] Zhang J., Xiong Z., Zhao X.S. Graphene-metal-oxide composites for the degradation of dyes under visible light irradiation. *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 3634-3640.
- [39] Martinez-Orozco R.D., Rosu H.C., Lee S.W., Rodríguez-González V. Understanding the adsorptive and photoactivity properties of Ag-graphene oxide nanocomposites. *J. Hazard. Mater.* **263** (2013) 52-60.
- [40] Li Z., Barnes J.C., Bosoy A., Stoddart J.F., Zink J.I. Mesoporous silica nanoparticles in biomedical applications. *Chem. Soc. Rev.* **41** (2012) 2590-605.
- [41] Song G., Li C., Hu J., Zou R., Xu K., Han L., Wang Q., Yang J., Chen Z., Qin Z., Ruan K., Hu R. A simple transformation from silica core-shell-shell to yolk-shell nanostructures: a useful platform for effective cell imaging and drug delivery. *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 17011-17018.
- [42] Fang X., Chen C., Liu Z., Liu P., Zheng N. A cationic surfactant assisted selective etching strategy to hollow mesoporous silica spheres. *Nanoscale* **3** (2011) 1632-1639.
- [43] Zhang K., Zhang L.L., Zhao X. S., Wu J. Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes. *Chem. Mater.* **22** (2010) 1392-1401.
- [44] Sharma P., Hussain N., Borah D.J., Das M.R. Kinetics and adsorption behavior of the methyl blue at the graphene oxide/reduced graphene oxide nanosheet-water. *J. Chem. Eng. Data* **58** (2013) 3477-3488.
- [45] Shang J., Ma L., Li J., Ai W., Yu T., Gurzadyan G.G. The origin of fluorescence from graphene oxide. *Sci. Rep.* **2** (2012) 792.
- [46] Demchenko A.P., Dekaliuk M.O. Novel fluorescent carbonic nanomaterials for sensing and imaging. *Methods Appl. Fluoresc.* **1** (2013) 042001.
- [47] Wang Y., Chu W. Adsorption and removal of a xanthene dye from aqueous solution using two solid wastes as adsorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.* **50** (2011) 8734-8741.
- [48] Jevšnik S., Geršak J. Modelling a fused panel for a numerical simulation of drape. *Fibres Text. East. Eur.* **12** (2004) 45-72.
-

- 
- [49] Hussain S.A., Banik S., Chakraborty S., Bhattacharjee D. Adsorption kinetics of a fluorescent dye in a long chain fatty acid matrix. *Spectrochim. Acta A* **79** (2011) 1642-1647.
- [50] Li H., Zhang J., Zhou X., Lu G., Yin Z., Li G., Wu T., Boey F., Venkatraman S.S., Zhang H. Aminosilane micropatterns on hydroxyl-terminated substrates: fabrication and applications. *Langmuir* **26** (2009) 5603-5609.
- [51] Bekkouche S., Bouhelassa M., Hadj Salah N., Meghlaoui F.Z. Study of adsorption of phenol on titanium oxide (TiO<sub>2</sub>). *Desalination* **166** (2004) 355-362.
- [52] Okeola F.O., Odebunmi E.O. Freundlich and Langmuir isotherms parameters for adsorption of methylene blue by activated carbon derived from agrowastes. *Adv. Nat. Appl. Sci.* **4** (2010) 281-288.
- [53] Liu Y, Liu Y-J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. *Sep. Purif. Technol.* **61** (2008) 229-242.
- [54] Ho Y.S., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process. Biochem.* **34** (1999) 451-465.
- [55] Sennour R., Mimane G., Benghalem A., Taleb S. Removal of the persistent pollutant chlorobenzene by adsorption onto activated montmorillonite. *Appl. Clay Sci.* **43** (2009) 503-506.
- [56] QU Jiuhui. Research progress of novel adsorption processes in water purification: a review. *J. Environ. Sci.* **20** (2008) 1-13.
- [57] Dogan M., Alkan M., Türkyılmaz A., Özdemir Y. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. *J. Hazard. Mater. B* **109** (2004) 141-148
- [58] Dogan M., Abak H., Alkan M. Adsorption of methylene blue onto hazelnut Shell: kinetics, mechanism and activation parameters. *J. Hazard. Mater.* **164** (2009) 172-181.
- [59] Kannan N., Sundaram M.M. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study. *Dyes Pigments* **51** (2001) 25-40.
- [60] Srivastava M., Das A.K., Khanra P., Uddin Md.E., Kim N.H., Lee J.H. Characterizations of in situ grown ceria nanoparticles on reduced graphene oxide as a catalyst for the electrooxidation of hydrazine. *J. Mater. Chem. A* **1** (2013) 9792-9801.
-

- 
- [61] Kortum, G. F. A., *Reflectance Spectroscopy: Principles, methods, applications*. Springer-Verlag, New York (1969).
- [62] Burgeth, G., Kisch, H. Photocatalytic and photoelectrochemical properties of titania chloroplatinate (IV). *Chem. Rev.* **230** (2002) 41–47.
- [63] Q., H-H., L-L., L.D., Y-W., Yan C-H. Controlled synthesis and assembly of ceria-based nanomaterials. *J. Colloid. Interf. Sci.* **335** (2009) 151-167.
- [64] Zhou, K., Wang X., Sun X., Peng Q., Li Y. Y. Enhanced catalytic activity of ceria nanorods from well-defined reactive crystal planes. *J. Catal.* **229** (2005) 206-212.
- [65] M. F. A. Kuhaili, S. M. A. Durrani and I. A. Bakhtiari. Carbon monoxide gas-sensing properties of CeO<sub>2</sub>-ZnO thin films. *Appl. Surf. Sci.* **255** (2008) 3033–3039.
- [66] Vadivel Murugan A., Muraliganth T., Manthiram A. Rapid, Facile Microwave-Solvothermal Synthesis of Graphene Nanosheets and Their Polyaniline Nanocomposites for Energy Storage. *Chem. Mater.* **21** (2009) 5004–5006.
- [67] Clinton J. Colloidal Cerium Oxide Nanoparticles: Synthesis and Characterization Techniques. Virginia Polytechnic Institute and State University. Tesis. Blacksburg (2008).
- [68] Beche E. Patrice Charvin P., Perarnau D., Abanades S., Flamant G. Ce 3d XPS investigation of cerium oxides and mixed cerium oxide (Ce<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>z</sub>). *Surf. Interface Anal.* **40** (2008) 264–267.
- [69] Holgado J.P., Alvarez R., Munuera G. Study of CeO<sub>2</sub> XPS spectra by factor analysis: reduction of CeO<sub>2</sub>. *Appl. Surf. Sci.* **161** (2000) 301–315.

---

## 6. CONCLUSIONES

El método de síntesis reportado en la presente investigación produce RGO de características comparables a lo reportado en la literatura, el método utilizado está basado en el método *Mejorado de Hummers*, teniendo la variante de disminución de los ácidos empleados durante la oxidación y una expansión –exfoliación in situ optimizada vía hidrotérmal asistida por microondas.

La exfoliación y reducción de GO por un método hidrotérmico fue adecuada para obtener el RGO, aunado a su bajo costo y relativa facilidad del método, pues no se requieren equipos especializados. La exfoliación es turbostática, permite hojas de RGO desde 200 nm hasta 3 micras con defectos estructurales  $sp^2$  y  $sp^3$  (rompimientos, huecos, dobleces) en la red hexagonal de las capas, además de corrugación de capas. Los defectos ocasionan discontinuidad de la estructura 2D, por lo tanto, la propiedad de transferencia de carga de electrones es afectada. Los principales grupos funcionales fueron hidroxilos, carbonilos y epóxidos.

La reducción es ligeramente parcial, debido a los dominios  $sp^2$  y  $sp^3$  y posiblemente a los grupos funcionales presentes en la superficie de las capas, principalmente hidroxilos. Lo cual produce alta higroscopicidad del material, por lo tanto presenta inestabilidad de las capas, así como apilación parcial en la frontera de las capas.

La preparación de compósitos RGO-SNS además de estabilizar las capas de RGO, controla las propiedades adsorptivas y reparación de huecos generados así como mejorar la fotoactividad.

**Compósitos RGO-SiO<sub>2</sub>.** La técnica hidrotérmica utilizada produce una alta dispersión de las nanoesferas de SiO<sub>2</sub> sobre las capas de RGO. Los grupos silanol posiblemente permitieron el enlace de las nanoesferas de SiO<sub>2</sub>, así como también las interacciones electrostáticas (positiva y negativa) en la superficie de ambos materiales. Debido al arreglo turbostático de las capas de RGO, las nanoesferas de SiO<sub>2</sub> no sólo se dispersan sobre la superficie, también inicialmente entre las capas y pliegues (corrugación) de RGO. La elevada área superficial de las esferas de SiO<sub>2</sub> y la presencia de grupos funcionales de RGO hicieron de este material un compuesto

---

con alta capacidad de adsorción removiendo el 99% de RhB. Además se demostró que la adsorción de RhB es irreversible y que es posible utilizar el compuesto en un segundo ciclo de adsorción para concentraciones de 5 ppm de RhB. El uso de hidracina como donador de electrones permitió la reducción de 5 ppm de RhB en 2 horas.

El estudio de la capacidad de adsorción de los compósitos RGO-SNS usando AzM como contaminante modelo, determinó que la isoterma se ajusta al modelo de Langmuir. Por lo tanto, concluimos que la reacción es una quimisorción en monocapa, es decir, cada sitio de adsorción puede adherir sólo una molécula de adsorbato.

**Compositos RGO-CeO<sub>2</sub>.** Crecimiento de nano-estructuras de CeO<sub>2</sub> sobre las capas de RGO se obtuvieron vía método hidrotérmico. Las nano-estructuras, en forma de barras y cubos, ambas presentaron una estructura cúbica *fcc* tipo Fluorita. El tamaño de las nano-barras tiene un rango de tamaño entre ~20-300 nm y los nano-cubos ~20-50 nm, y éstas crecieron tanto en la superficie como en los pliegues y dobleces de las hojas de RGO. El plano (111) es el predominante en los análisis de TEM y DRX, para ambas morfologías.

Mediante XPS se comprobó la presencia de elementos Ce (Ce 3d, Ce 4p, Ce 4d), O (O 1s) y C (C 1s) en el compuesto, lo cual sugiere la formación de nano-estructuras de CeO<sub>2</sub> sobre las capas de RGO como un compuesto, vía O-Ce. Se determinó que el cerio se encuentra como Ce<sup>4+</sup> y Ce<sup>3+</sup>. La presencia de iones Ce<sup>3+</sup> sugiere la presencia de vacancias de oxígeno en CeO<sub>2</sub>.

La eliminación total utilizando 1 gr de catalizador (RGO-CeO<sub>2</sub>), se alcanzó a los 60 min para ASS y a los 30 min para PVK. En cuanto a PVK, La actividad fotocatalítica fue favorecida por CeO<sub>2</sub>. La característica del óxido de grafeno de ser un transportador de cargas de electrones, puede conferir una actividad fotocatalítica al compuesto, pero debido a la estructura turbostática de RGO es posible que haya limitado la función. La actividad fotocatalítica se ve restringida por la adsorción de los contaminantes.

---

## 7. PERSPECTIVAS

Emplear un método de oxidación suave que evite amorfizar el material y la agregación de las capas, pues debido a su alta área superficial tiende a formar aglomerados y a restaurar su estructura gráfica mediante interacciones Van der Waals.

Degradar las moléculas de adsorbato en la superficie del compuesto mediante técnicas fotocatalíticas y evaluar mediante espectroscopia UV-Vis y FTIR.

Sintetizar nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  con crecimiento preferencial al plano (200), el cual es el más activo catalíticamente.

---

## 8. ANEXOS

### ANEXO A Técnicas de caracterización

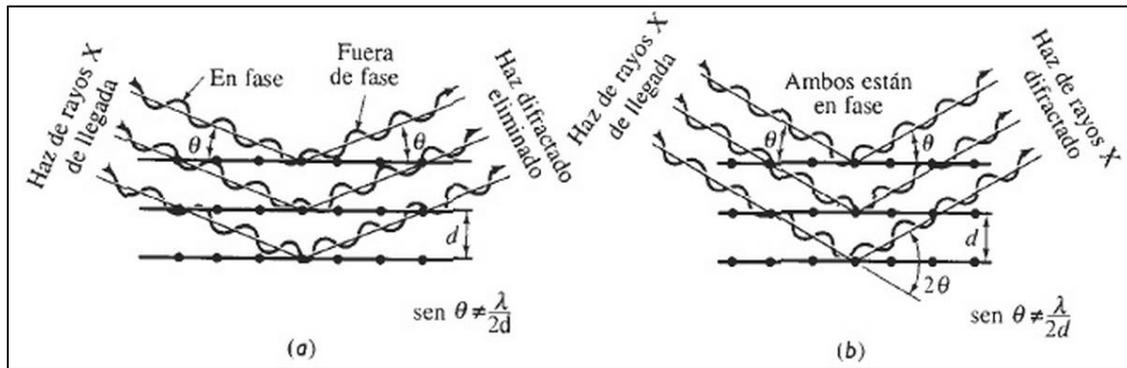
#### A.1 Difracción de rayos-X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización de materiales cristalinos. El método ha sido tradicionalmente usado para el análisis cualitativo de fases y para la determinación de la estructura cristalina [1].

Mediante esta técnica se puede obtener información sobre la estructura cristalina de un material utilizando rayos X, siempre y cuando se tengan las siguientes consideraciones: i) que el haz de rayos X sea monocromático, es decir, de una misma longitud de onda ( $\lambda$ ) y ii) que la longitud de onda empleada sea de un orden similar al espaciamiento atómico del material a investigar. Por tanto, cuando el haz de rayos X incide sobre la superficie de la muestra, sufren dispersión en todas direcciones. Durante este fenómeno se pueden tener dos casos: una dispersión destructiva y otra constructiva. La mayor parte de la radiación dispersada es destructiva, en donde la dispersión por un átomo es anulada por la dispersada por otros átomos. Sin embargo, en ciertas orientaciones cristalográficas y en ángulos específicos, los rayos X dispersados se ven reforzados. Este fenómeno se conoce como difracción constructiva y, los rayos X difractados o que han sufrido dispersión constructiva, deben satisfacer las condiciones de la ley de Bragg, de acuerdo con la siguiente ecuación [2].

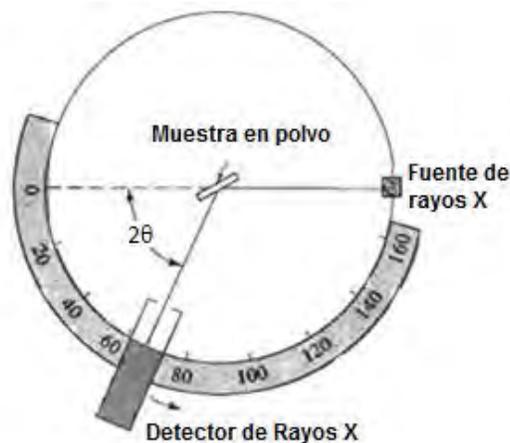
$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}}$$

Donde el ángulo  $\theta$  es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección original del haz incidente,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X y  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar entre los planos que causan el reforzamiento constructivo del haz (Figura 8.1)



**Figura 8.1** Interacciones destructivas (a) y de refuerzo (b) entre rayos X y la estructura cristalina de un material. El refuerzo ocurre en ángulos que satisfacen la ley de Bragg.

Cuando el material se prepara en forma de polvo fino, siempre habrá algunas partículas de polvo cuyos planos (*hkl*) queden orientados en el ángulo  $\theta$  adecuado para satisfacer la ley de Bragg. Por tanto, se producirá un haz difractado, a un ángulo de  $2\theta$  en relación con el haz incidente. En un difractómetro (Figura 8.2), un detector móvil de rayos X registra los ángulos  $2\theta$  en los cuales se difracta el haz, dando un patrón característico de difracción. Si se conoce la longitud de onda de los rayos X, se pueden determinar las distancias interplanares y, finalmente, la identidad de los planos que causan dicha difracción [3].



**Figura 8.2** Diagrama de un difractómetro, mostrando el haz incidente y el haz difractado, portamuestra y el detector de rayos X.

---

Esta técnica nos proporciona intensidades por medio de difractogramas, siendo posible construir un esquema detallado de los entornos de los átomos. Los métodos de difracción de rayos X constituyen un instrumento muy útil del que se dispone para el estudio de la estructura interna de las moléculas cristalinas [4].

Podemos distinguir cuatro categorías de factores que contribuyen a las intensidades de los picos de un difractograma, ellas son [4]:

- 1) Factores estructurales. Como son el factor de dispersión atómica, el factor de estructura, polarización, multiplicidad y temperatura.
- 2) Factores instrumentales. Son la intensidad del haz de rayos X proveniente de la fuente, la eficiencia del difractómetro, el ancho de la rendija para los rayos dispersados y la divergencia axial permitida.
- 3) Factores de la muestra. Entre los que tenemos: la absorción, el tamaño de los cristalitas, el grado de cristalización y la orientación de los cristalitas.
- 4) Factores de medida. Son el método para la medida del área de los picos, el método de obtención del fondo, consideración de los picos producidos por la radiación  $K\alpha_2$  y el grado suavizado empleado.

## **A.2 Espectroscopia Raman**

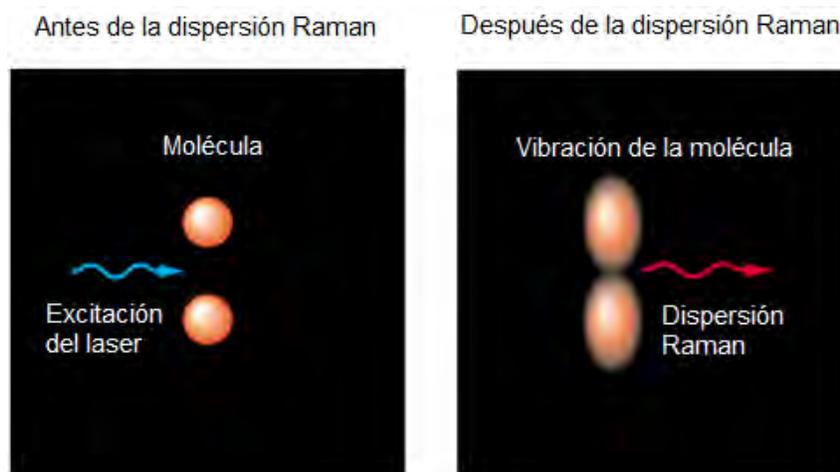
La espectroscopia Raman, es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación [5].

Implica una colisión inelástica de un fotón con una molécula. La colisión inelástica es muy pequeña respecto a la elástica y es de aproximadamente 1% de la luz incidente. En la colisión inelástica existe transferencia de energía del fotón a la molécula, resultando una excitación vibracional de la molécula, por tanto, el fotón dispersado ha tenido que reducir su energía en una cantidad correspondiente a la energía requerida para la excitación vibracional de la molécula y, por ende, aparecerá a una frecuencia menor que la del haz incidente. En general, aparecerá un determinado número de líneas que dan lugar a las diversas excitaciones

---

vibracionales dentro de la molécula. Estas líneas se denominan líneas de Stokes. La separación en frecuencia entre el haz incidente y las líneas de Stokes, establece la frecuencia Raman  $\Delta\nu$ , y es la frecuencia fundamental de vibración implicada. Un segundo conjunto de líneas más débiles aparecen a frecuencias más altas que el rayo incidente y se denominan líneas anti-Stokes. Estas líneas representan la transferencia de energía de la molécula al estado vibracional fundamental. Dado de que las líneas anti-Stokes son normalmente débiles y la información obtenida duplica la de las líneas Stokes, normalmente se desprecian las anti-Stokes [6].

La dispersión se produce cuando la onda electromagnética (luz) se encuentra con la molécula. La gran mayoría de los fotones (>99.999%) se dispersan elásticamente, conocida como dispersión de Rayleigh y que conservan la misma longitud de onda de la luz incidente. Sin embargo, una pequeña porción (0.001%) será dispersada inelásticamente de modo que existe un cambio de energía; este cambio en frecuencia es característico de las especies presentes en la muestra. La Figura 8.3 detalla este proceso.



**Figura 8.3** Interacción fotón-molécula durante la dispersión Raman [7].

Es una técnica que resulta muy útil en la identificación y caracterización de compuesto que contienen carbono y, se caracteriza por ser rápida, no destructiva, contar con alta resolución y suministrar suficiente cantidad de información tanto estructural como electrónica [7].

---

### A.3 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa

La espectrofotometría de absorción en las regiones ultravioleta y visible del espectro electromagnético es, posiblemente la más utilizada en la práctica del análisis cuantitativo de todas las técnicas espectroscópicas [8].

El espectro ultravioleta (UV) y el visible comprende una pequeña parte del espectro electromagnético, que incluye otras formas de radiación como es el infrarrojo (IR), cósmico, rayos X, etc. (Figura 8.4)

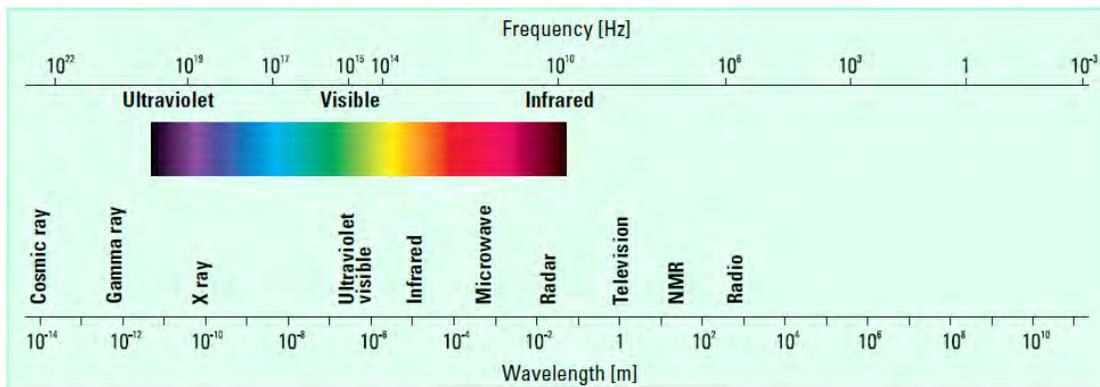


Figura 8.4 Espectro electromagnético [10].

La energía asociada con la radiación electromagnética es definida por la ecuación:

$$E=h\nu$$

Donde **E** es energía (en joules), **h** es la constante de Planck ( $6.62 \times 10^{-34}$  Js), y **v** es la frecuencia (en segundos).

La interacción de la radiación con la materia genera un número de procesos, que incluyen reflexión, dispersión, absorbanca, fluorescencia/fotofluorescencia (absorción y reemisión), y reacciones fotoquímicas (absorbancia y enlaces de ruptura).

Debido a que la luz es una forma de energía, su absorción por la materia incrementa el contenido de energía de las moléculas (o átomos). El potencial de energía total de una molécula, generalmente es representada como la suma de la energía electrónica, vibracional, y rotacional, de acuerdo a la ecuación:

---

$$E_{\text{total}} = E_{\text{electronica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}}$$

La cantidad de energía que posee una molécula en su forma es no continua, pero tiene con una serie de niveles discretos o estados. La diferencia de energía entre los diferentes estados está dado en el siguiente orden:

$$E_{\text{electronica}} > E_{\text{vibracional}} > E_{\text{rotacional}}$$

En algunas moléculas y átomos, los fotones de UV y luz visible tienen suficiente energía para producir transiciones entre los diferentes niveles electrónicos. La longitud de onda de la luz absorbida, es la energía requerida para promover un electrón de un nivel de energía inferior a un nivel superior de energía.

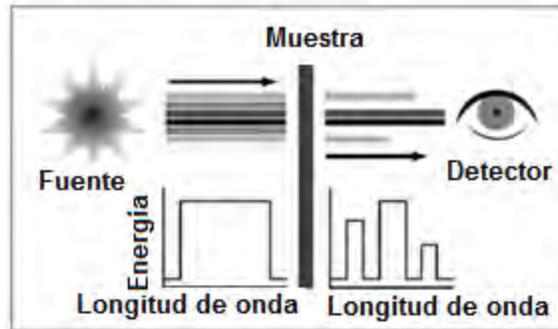
La espectroscopia de absorción UV-Vis es frecuentemente usada en la caracterización de películas delgadas de semiconductores [9]. Debido a la baja dispersión en películas sólidas, es fácil la extracción de valores de  $E_g$  de su espectro de absorción. Sin embargo en muestras coloidales, el efecto de dispersión mejora debido a que una mayor área superficial es expuesta a un haz de luz. En modo de incidencia normal, la luz dispersada es contada como luz absorbida y la técnica (absorción óptica) no distingue entre los dos fenómenos. Por otro lado, es común obtener muestras de polvo en lugar de películas delgadas o coloides y frecuentemente en espectroscopia de absorción UV-Vis realizar la dispersión de la muestra en medios líquidos como agua, etanol o metanol. Si el tamaño de partícula de la muestra no es pequeño, puede precipitar y el espectro de absorción resulta difícil de interpretar. Con el fin de evitar estas complicaciones es deseable usar DRS, que permite obtener  $E_g$  de materiales de soporte [10].

#### **A.4 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)**

FTIR representa la Transformada de Fourier del espectro infrarrojo y es el método preferido en espectroscopia infrarroja. En esta técnica, la radiación IR atraviesa la muestra y parte de la radiación infrarroja es absorbida por la muestra y otra fracción atraviesa a muestra (transmisión). El espectro resultante representa la absorción molecular y transmisión, creando una huella dactilar de la muestra, como se observa

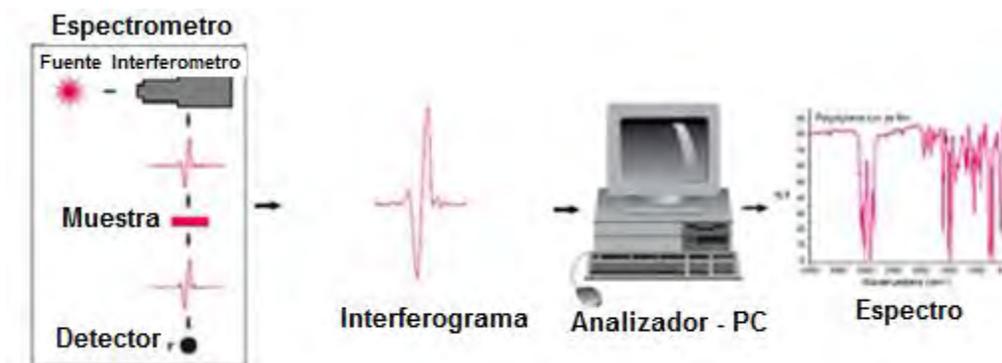
---

en la Figura 8.5. Esto hace a la espectroscopia infrarroja útil para varios tipos de análisis [12].



**Figura 8.5** El espectrofotómetro [12].

Los espectrofotómetros por transformada de Fourier están basados en el principio del interferómetro de Michelson. La radiación de la fuente, pasa a través de un divisor de haz (*beamsplitter*), que dirige la mitad de la radiación a un espejo fijo y la otra mitad de la radiación a un espejo fijo. Los dos rayos se recombinan en el *beamsplitter* de manera constructiva o destructiva dependiendo de la posición del espejo. El resultado es un interferograma (intensidad en función del tiempo) la cual se convierte vía un algoritmo matemático (transformada de Fourier) en un diagrama de intensidad en función de la frecuencia (espectro), como se observa en la Figura 8.6.



**Figura 8.6** Espectrofotómetro con transformada de Fourier [13]

Para una radiación monocromática tal como una fuente láser, el resultado es una onda senoidal, que es la transformada de Fourier de una función Delta, a la

---

frecuencia del láser. Cuando la fuente emite todo el rango de frecuencias, las ondas senoidales interactúan constructivamente solamente cuando el espejo móvil y el fijo están a la misma distancia del *beamsplitter* y sirve para calibrar internamente la frecuencia del aparato [13].

El uso de un espectrofotómetro con transformada de Fourier posee las siguientes ventajas sobre el aparato dispersivo.

- 1) Un simple recorrido del espejo móvil (<1s) contiene toda la información por lo que es fácil obtener elevadas relaciones señal/ruido. Esto permite usar accesorios como la reflectancia difusa de una forma convencional.
- 2) La energía que llega al detector está limitada sólo por una fuente y la absorción de la muestra y no por la apertura de la rendija.
- 3) El láser suministra una calibración de una precisión de aproximadamente  $0.001 \text{ cm}^{-1}$ .
- 4) Para una resolución determinada ( $0.5 \text{ cm}^{-1}$ ) el tiempo de medida es el que necesita el espejo móvil en recorrer la distancia proporcional. Debido a que el espejo se mueve muy rápido un espectro completo se puede obtener en fracciones de segundo [13].

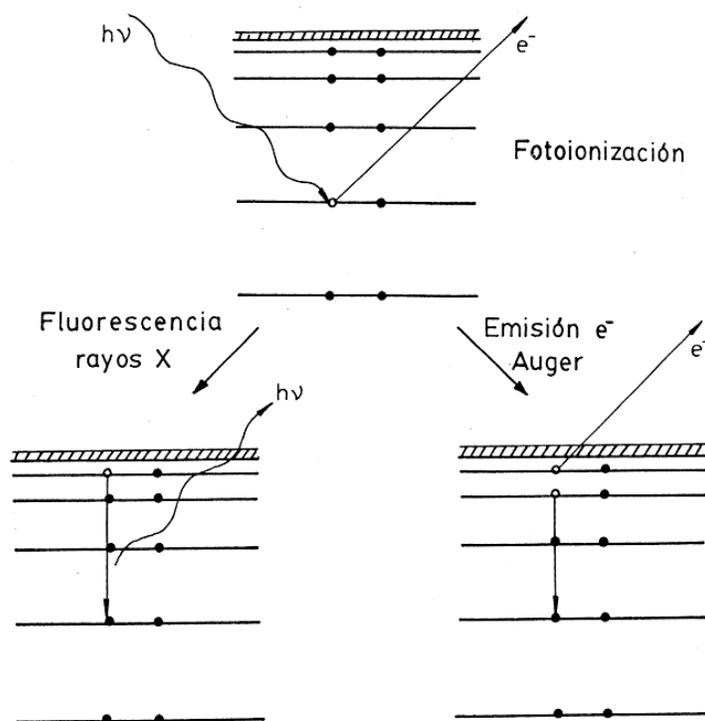
## **A.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM)**

El microscopio electrónico de barrido es una reciente innovación llamada a ser herramienta de investigación extremadamente útil para el estudio y la caracterización de materiales. La superficie de la probeta a examinar se barre con un haz de electrones y el haz reflejado de electrones se recoge y se muestra con la misma velocidad de barrido en un tubo de rayos catódicos. La imagen que aparece en la pantalla y que puede fotografiarse, representa las características de la probeta. La superficie debe ser eléctricamente conductora, independientemente que este o no pulida y atacada. Son posibles aumentos de 10 a 50000 diámetros, con gran profundidad de campo. Además suelen estar equipados con accesorios que consiguen el análisis químico elemental cualitativo y semicuantitativo de áreas superficiales muy localizadas [14].

---

## A.6 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La utilización de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) para análisis químico introducida por Siegbahn [15], a la que denominó espectroscopia de electrones para análisis químico (ESCA) para diferenciarla de los otros dos tipos de espectroscopias de electrones, Figura 8.7. La XPS o ESCA proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre la composición elemental de la materia, en particular de superficies de sólidos. También proporciona, a menudo, información estructural y el grado de oxidación de los elementos que están siendo examinados.



**Figura 8.7.** Representación del proceso de fotoionización de un átomo y de la posterior desactivación del sistema por fluorescencia de rayos X o emisión de electrones Auger.

En la Figura 8.7, muestra como un fotón de energía  $h\nu$  puede interactuar con los electrones de alguno de los niveles cuánticos de una especie química, comunicándole su energía y extrayéndolo al vacío. El sistema resulta así ionizado y con un exceso de energía, pudiéndose desactivar mediante la emisión de otro fotón, lo que da lugar a la fluorescencia de rayos X, o mediante un mecanismo de emisión de electrones Auger. Es de notar que estos dos procesos hacen intervenir a dos o

---

más niveles electrónicos, siendo ésta la causa fundamental de que no aporten información directa sobre el estado químico del elemento en cuestión. Esta carencia es especialmente notable en el caso de la fluorescencia de rayos X que, como es sabido, sólo se usa para analizar el tipo de elementos presentes en una muestra pero no sus características químicas [16].

### **A.8.1 Desplazamientos químicos y estados de oxidación**

Cuando se examina uno de los picos de un espectro general en condiciones de elevada resolución de energía, se encuentra que la posición del máximo depende en un pequeño grado del entorno químico del átomo responsable del pico. Esto es, las variaciones en el número de electrones de valencia y sus tipos de enlace tienen influencia sobre las energías de enlace de los electrones más internos. En cada caso, las energías de enlace aumentan a medida que el estado de oxidación se hace más positivo. Este desplazamiento químico se puede explicar suponiendo que la atracción del núcleo para un electrón interno disminuye por la presencia de electrones externos. Cuando uno de estos electrones es expulsado, la carga efectiva que afecta a los electrones internos aumenta, de modo que la energía de enlace aumenta [16].

Una de las aplicaciones más importantes del XPS es la identificación de los estados de oxidación de los elementos contenidos en diversos tipos de compuestos. Los espectros XPS proporcionan no sólo información cualitativa sobre los tipos de átomos presentes en un compuesto, sino también sobre el número relativo de cada tipo.

Es importante señalar de nuevo, que los fotoelectrones producidos en XPS son incapaces de pasar a través de más de 10 a 50 Å de un sólido. Por tanto, las aplicaciones más importantes de la espectroscopia de electrones, al igual que de la espectroscopia de microsonda de rayos X, son la obtención de información sobre las superficies. Ejemplos de algunas de estas utilidades, incluyen la identificación de los sitios activos y de las anomalías de las superficies catalíticas, la determinación de contaminantes en las superficies de los semiconductores, el

---

análisis de la composición de la piel humana y el estudio de las capas superficiales de óxido en metales y aleaciones.

## **A.7 Fisisorción de N<sub>2</sub>**

La adsorción-desorción de nitrógeno es la técnica más ampliamente usada para determinar el área superficial específica de un catalizador y su porosidad. El punto de partida para ésta técnica es la determinación de la isoterma de adsorción. Cuando la cantidad de adsorbato en una superficie es medida sobre un amplio intervalo de presiones relativas a temperatura constante, el resultado es una isoterma de adsorción. Esta se obtiene punto por punto, admitiendo sucesivamente cantidades de volumen conocidas de nitrógeno al adsorbente y midiendo la presión de equilibrio.

### **A.7.1 Determinación del área superficial específica.**

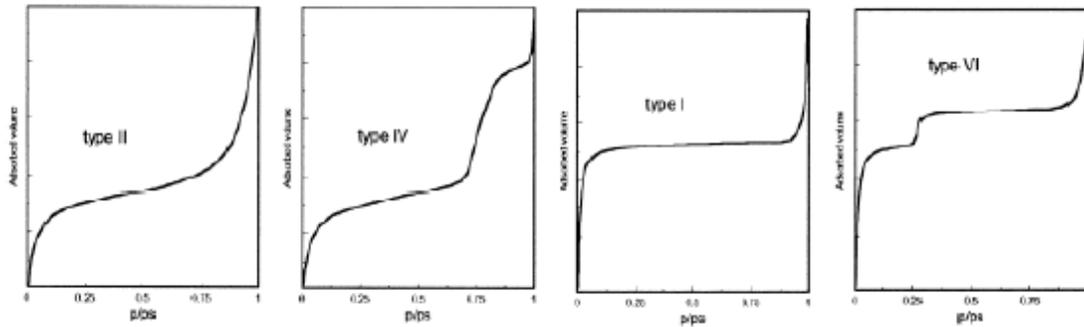
Cuando un gas entra en contacto con una superficie sólida, las moléculas se adsorberán a la superficie en cantidades que son función de su presión parcial en el volumen del sólido. La adsorción de nitrógeno es sin duda, la técnica más usada para determinar tanto el área superficial específica como la estructura porosa de un catalizador.

El procedimiento más ampliamente usado para calcular el área específica de los materiales sólidos es el método Brunauer-Emmet-Teller (BET), que involucra la ecuación BET:

$$\frac{1}{W \left[ \left( \frac{P}{P_0} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C - 1}{W_m C} \left( \frac{P}{P_0} \right)$$

El término **C** es la constante de BET, que está relacionada con la energía de la adsorción en la primera capa adsorbida y consecuentemente su valor es un indicador de la magnitud de las interacciones adsorbente/adsorbato.

La isoterma depende de la estructura porosa del material, de acuerdo con la IUPAC [17] existen seis tipos de isotermas, sin embargo solo cuatro de ellas se encuentran comúnmente en la caracterización de catalizadores. Estas son de tipo I, II, IV, VI.



**Figura 8.8** Los cuatro tipos de isothermas de adsorción más comunes encontradas por adsorción de nitrógeno.

Los poros están clasificados de acuerdo su tamaño:

1. Microporos (<2nm)
2. Mesoporos (>2 nm y <50nm)
3. Macroporos (>50nm)

*Isotherma tipo II:* Sólidos macroporosos. A presiones relativas bajas el proceso predominante es la formación de una monocapa de moléculas adsorbidas, mientras que a presiones relativas altas tiene lugar la adsorción multicapas: el espesor del adsorbato se incrementa progresivamente hasta que se alcanza la presión de condensación. La presión de la formación de la monocapa es más baja si la interacción entre el adsorbato y el adsorbente es fuerte, pero el proceso de formación de monocapa y multicapa siempre está traslapado.

*Isotherma tipo IV:* Sólidos mesoporosos. A presiones relativas bajas el proceso no es muy diferente del que se lleva a cabo en los sólidos macroporosos. A valores de presión relativamente altos, la adsorción en los mesoporos lleva a la formación de multicapas hasta que, a una presión dependiente de las reglas tipo Kelvin (mesoporo grande-presión alta) tiene lugar la condensación con un notable incremento del volumen adsorbido. La mayoría de los catalizadores y los óxidos usados como soporte pertenecen a esta clase.

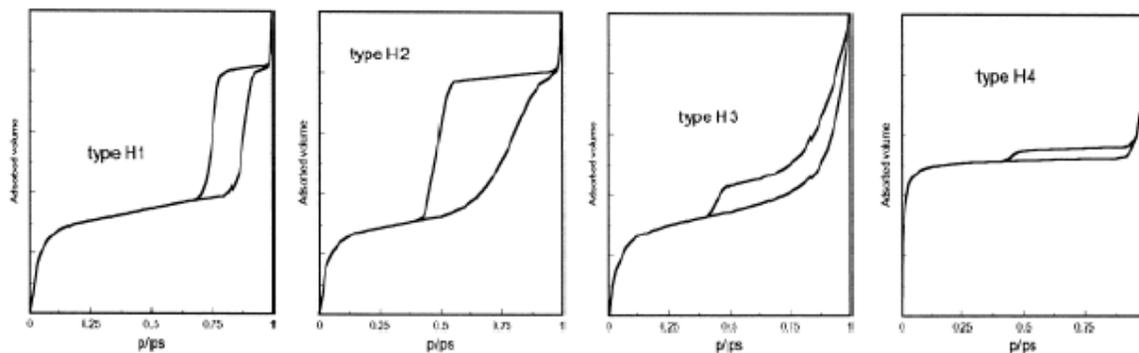
*Isotherma tipo I.* Sólidos microporosos. La adsorción tiene lugar también a bajas presiones relativas debido a la fuerte interacción entre las paredes del poro y el

---

adsorbato. La realización del llenado requiere a menudo una presión más alta. En este caso, el llenado de los poros tiene lugar sin condensación capilar en la región de presión relativa baja ( $<0.3$ ). De esta manera, se hace indistinguible el proceso de la formación de la monocapa. Una vez que los poros se han llenado la adsorción continúa en la superficie siguiendo el comportamiento descrito para los sólidos macro y mesoporosos.

*Isoterma tipo VI:* sólidos ultramicroporosos uniformes. La presión a la cual se lleva a cabo la adsorción depende de la interacción superficie-adsorbato, de tal manera que si el sólido es energéticamente uniforme el proceso completo sucede a una presión bien definida. Si la superficie contiene grupos de sitios energéticamente uniformes, se espera obtener una isoterma escalonada, cada escalón corresponde a la adsorción de un grupo de sitios.

La desorción del adsorbato, después de alcanzada la saturación, es lo opuesto a la adsorción, pero la evaporación en los mesoporos generalmente tiene lugar una presión más baja que en la condensación capilar dando una histéresis. Esto se debe a la forma del poro. Existen cuatro tipos de histéresis que se han reconocido de acuerdo con la clasificación de la IUPAC :



**Figura 8.9.** Los cuatro tipos de histéresis en las isotermas de adsorción por adsorción de nitrógeno.

*Histéresis tipo H1 y H2:* Este tipo de histéresis es característico de sólidos que consisten de sólidos formados por partículas cruzadas por canales cilíndricos o por

---

agregados o aglomerados de partículas esféricas. Poros con tamaño y forma uniforme (Tipo H1) o tamaño y forma no uniforme (Tipo H2).

*Tipo H3 y H4:* Sólidos con poros abiertos o partículas parecidas a platos con tamaño y forma uniforme (tipo H4) o no uniforme (tipo H3).

Dos técnicas comunes para la descripción de la porosidad son la determinación del volumen total de poro y la distribución del tamaño de poro.

El volumen total de poro, se deriva de la cantidad de vapor adsorbido a valores de presión relativa cercanos a la unidad, asumiendo que los poros son llenados con el adsorbato líquido. Cuando se tiene la presencia de macroporos, la isoterma crece rápidamente cerca del valor de uno para la presión relativa [19].

Para el análisis, se utiliza la isoterma de desorción ya que ésta exhibe una presión relativa más baja trayendo como consecuencia un estado de menor energía libre, así; la isoterma de desorción está más cerca de una verdadera estabilidad termodinámica. Para el cálculo, se asume una geometría cilíndrica de los poros, usando la ecuación de Kelvin, para el nitrógeno se tiene la siguiente ecuación:

$$r_K = \frac{4.15}{\log\left(\frac{P_0}{P}\right)}$$

Distribución del tamaño de poro. Uno de los métodos empleados para la determinación de la distribución del tamaño de poro es el método propuesto por Barrett, Joyner y Halenda (BJH) [20], éste asume que la presión relativa inicial es cercana a la unidad y que todos los poros son llenados con el líquido y que todos los poros que son vaciados durante la disminución de la presión relativa, tienen un radio promedio  $r_p$  calculado con la ecuación de Kelvin en los valores más alto y más bajo de presión relativa en el paso de desorción.

---

## Referencias

- [1] Petrick Casagrande S., Castillo Blanco R. Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. *Laboratorio de Datación, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería*. (2004) 1pp.
- [2] Sands D.E. Introducción a la cristalografía. Primera edición. Editorial Reverte. New York. 91pp.
- [3] Askeland D.R. Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Primera Edición. THOMSOM Editores. Universidad de Missouri-Rolla. 65-66 pp.
- [4] Cortes Hernández H.F., Martínez Yepes P. Fundamentos de cristalografía. Primera Edición. Ediciones ELIZCOM. Armeria, Quindío Colombia. 79pp.
- [5] INCAR, Instituto Nacional del Carbón. Espectroscopia Raman. [Fecha de consulta 2 diciembre 2012]. Disponible en <http://www.incar.csic.es/tecnicas-disponibles>
- [6] Pasto D.J., Johnson C.R. Determinación de estructuras orgánicas. Segunda Edición. Editorial Reverte. Barcelona. (2003) 169pp.
- [7] Ferrari A. C., Robertson. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys. Rev. B* **61** (2000) 14095-14107.
- [8] Hernández Hernández L., González Pérez C. Introducción al análisis instrumental. Primera Edición. Editorial Ariel. Barcelona. (2002) 45pp.
- [9] Pal U., Samanta D., Ghorai S., Chaudhuri A.K. Optical constants of vacuum-evaporated polycrystalline cadmium selenide thin films. *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 63-68.
- [10] Barton D.G., Shtein M., Wilson R.D., Soled S.L., Iglesia. Structure and Electronic Properties of Solid Acids Based on Tungsten Oxide Nanostructures. *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 630-640.
- [11] Sherman Hsu, Ph.D. Infrared Spectroscopy, Chapter 15, Separation Sciences Research and Product Development Mallinckrodt, Inc. Mallinckrodt Baker Division. Editorial Winley. New York. (2000) 247-283.
- [12] Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry, Thermo Nicolet Corporation (2001).
- [13] Albella J.M., Cintas A. M., Miranda T., Serratos J.M. Introducción a la ciencia de los materiales técnicas de preparación y caracterización. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Editorial Textos Universitarios. España. (2005) 687-689pp.
- [14] William D. Callister, Jr. Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales. Tercera Edición. Editorial Reverte. España. (2007) 89pp.
- [15] Spohr R., Bergmark T., Magnusson N., Werme L.O., Nordling C., Siegbahn K. Electron Spectroscopic Investigation of Auger Processes in Bromine Substituted Methanes and Some Hydrocarbons. *Physica Scripta.* **2** (1970) 31-37.

- 
- [16] Rodríguez y González Elipe A., Munuera Contreras G. Fundamentos y aplicaciones de la espectroscopia de fotoelectrones: (XPS/ESCA). Universidad de Sevilla, Secretariado de Publicaciones (1986) 64 pp.
- [17] IUPAC, Pure Appl. Chem. **57** (1985) 603.
- [18] Clark A. The theory of adsorption and catalysis. Ed. Academic press, Inc. (1970).
- [19] Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, surface area and porosity. 2nd edition, Ed. Academic pres, Inc. (1995).
- [20] Barret E.P., Joyner L.G., Halenda P.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Amer. Chem. Soc.* **73** (1951) 373-380.



# A functional assembly of SiO<sub>2</sub> nanospheres/graphene oxide composites



J. Iturbe-Ek<sup>a</sup>, J. Andrade-Martínez<sup>a,b</sup>, R. Gómez<sup>c</sup>, V. Rodríguez-González<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> División de Materiales Avanzados, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, San Luis Potosí, SLP, Mexico

<sup>b</sup> Doctorado Institucional en Ingeniería y Ciencia de Materiales, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, SLP, Mexico

<sup>c</sup> Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química, ECOCATAL, México, D.F., Mexico

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 15 July 2014

Accepted 29 November 2014

Available online 4 December 2014

### Keywords:

GO nanocomposites

SiO<sub>2</sub> nanospheres

Adsorptive capacity

Fluorescent properties

RhB reduction

## ABSTRACT

A novel assembly of SiO<sub>2</sub> nanospheres functionalized on graphene oxide (GO) sheets was prepared by a one-step microwave-hydrothermal method. The nanocomposites were well characterized and investigated to study their Rhodamine B (RhB) adsorption capacity and their RhB reduction activity using hydrazine as a sacrificial electron donor. The SiO<sub>2</sub>-GO-RhB composites showed fluorescent properties.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The development of graphene-oxide-based nanocomposites was prompted by some detrimental disadvantages displayed by GO such as stability, adsorption capacity, structural layer defects, water dispersibility, low photoactivity and aggregation among others [1–4]. Adsorption capacity and photocatalytic removal of dyes by using graphene or GO have been the topics of some recent publications [5–7]. GO nanocomposites were scarcely used with this purpose; selective adsorption, agglomeration and stability have been taken into account for comparative adsorptive studies versus carbon materials such as carbon nanotubes (CNTs) and GO [8]. Nanocomposite-based carbon materials are another good option for the adsorption of hazardous dyes and the combination with mesoporous materials could extend their applications as ion adsorption agents, energy storage sensors and fluorescent materials [9–15].

GO-based SiO<sub>2</sub> nanocomposites are the subject of the present research. We presented a detailed study of the characterization of an assembly of mesoporous SiO<sub>2</sub> nanospheres on GO; its use in Rhodamine B (RhB) adsorption–reduction processes and its subsequent recovery are discussed herein.

## 2. Experimental

GO was obtained by an improved Hummers method [16], which consists in one-hydrothermal exfoliation step and reduction

in a microwave oven (see electronic Supplementary information, SI). The obtained GO was used for the SiO<sub>2</sub> nanospheres/GO functionalization [17]. Previously, mesoporous SiO<sub>2</sub> was obtained by a modified Stöber method, using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB, Aldrich 99%) to control the morphology and mesoporosity [18–19]. The resulting assembly was labeled as GO-SNS, where GO denotes graphene oxide and SNS denotes SiO<sub>2</sub> nanospheres. Details of the synthesis are included in Supplementary information.

## 3. Results and discussion

XRD patterns of bare materials and composites are shown in Fig. 1a. The broad diffraction peaks at  $2\theta = 12.2^\circ$ ,  $25.2^\circ$  and  $43.4^\circ$  in the GO pattern suggest the expansion and exfoliation of graphite in a few GO layers and could be indexed to the GO [JCPDS 25-284]. Normally, the exfoliation of layers develops in a turbostatic way, and the estimation of the interplanar spacing between layers was  $d_{(002)} = 8.5 \text{ \AA}$ . For the SNS, the broad XRD peak at  $2\theta = 15^\circ$ – $30^\circ$  matches well with that of the SiO<sub>2</sub> spheres [Cristobalite, JCPDS 29-0085] synthesized by the modified Stöber method [20].

The GO FTIR spectra show the functional groups over the GO layers resulting from the oxidation of graphite, Fig. 1b. Notably, the GO bands at 1553 (C=C), 1364 (OH<sup>-</sup> species) and 918.5 cm<sup>-1</sup> (O–C–O stretching), in addition to the band of the SNS spheres at 983 cm<sup>-1</sup> for silanol groups [21–22] diminish their intensity and were slowly blue-shifted when the SNS were grafted onto GO. The most intense band at 1071 cm<sup>-1</sup>, ascribed to the  $\nu_{\text{as}}$  stretching of Si–O–Si [23], was decreased when the SNS were incorporated onto

\* Corresponding author. Tel.: +52 44483 42000x7295.

E-mail address: [vicente.rdz@ipicyt.edu.mx](mailto:vicente.rdz@ipicyt.edu.mx) (V. Rodríguez-González).

## Electronic Supplementary Material (ESM)

### A functional assembly of SiO<sub>2</sub> nanospheres/Graphene Oxide composites

J. Iturbe-Ek,<sup>1</sup> J. Andrade-Martínez<sup>1,2</sup>, R. Gómez<sup>3</sup> and V. Rodríguez-González<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>*División de Materiales Avanzados, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, Camino a la Presa San José 2055 Lomas 4ta. sección, 78216, San Luis Potosí, S.L.P., México.*

<sup>2</sup>*Doctorado Institucional en Ingeniería y Ciencia de Materiales, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, SLP, México*

<sup>3</sup>*Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México, D.F.*

\*Tel/fax.:+52-444-834 2000 ext. 7295, E-mail: vicente.rdz@ipicyt.edu.mx

### Synthesis of Graphene Oxide

In brief, the improved Hummers method for the preparation of graphene oxide entails the use of graphite powders <150 micron (Sigma Aldrich) [1]. KMnO<sub>4</sub> (18 g) was slowly added to a mixture of 3 g of graphite and a 360:40 mL solution of concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> with 9:1 molar ratio, producing a slight exothermic reaction that increases the temperature to 35-40 °C. The solution was then heated at 50°C and stirred for 12 h, then cooled to room temperature and poured onto ice (400 mL) with 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3 mL). For workup, the mixture was then centrifuged (10000 rpm for 15 min), and the supernatant was decanted away. The remaining solid material was washed in succession with 200 mL of deionized water, 200 mL of 30% HCl, and 200 mL of ethanol and then sifted through a

sieve (No. 150, 0.105 mm), for each wash. The resulting suspension was then filtered in vacuum using a hydrophilic polypropylene membrane (0.45  $\mu$ ) and washed with ethanol until the pH reached the neutral level of  $\sim 7$ . The solid obtained on the filter was vacuum-dried overnight at room temperature.

The improved stage consisted of a thermal reduction and exfoliation carried out using a microwave oven [2-3]. First, the solid was dispersed in water (2 mg mL<sup>-1</sup>), heated at 125°C for 1 h and then sonicated for 1 h. NaBH<sub>4</sub> (ratio with solid 1:1) was added to the dispersion and stirred for a few minutes. The mixture was heated at 125°C for 3 h and then sonicated for 1 h more. The suspension was filtered in vacuum and dried at 60°C. Finally, we obtained a black powder of graphene oxide.

### **Preparation of SiO<sub>2</sub>-graphene oxide nanocomposites**

Mesoporous SiO<sub>2</sub> was obtained by the modified Stöber method using cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as agent director of structure and tetraethoxysilane (TEOS) as precursor, followed by a thermal treatment at 550°C. [4] .

Silica ( $\sim 100$  nm) was mixed in 100 mL HCL 3M and the slurry was left overnight with stir. Then, the solution was filtered and dried at 100°C in an oven for 3 hours. Acid-treated silica (3 g) and graphene oxide (150 mL, 10 mg mL<sup>-1</sup>) were added to a glass reactor condensing system. The solution was previously sonicated. Then, 85% hydrated hydrazine (180 mL) was added to the solution and the mixture was heated to 80°C for 12 h and then filtered. The solid obtained was dried at 150°C for 3 h. [5]

### **Photoassisted experiments**

The photocatalytic activities were evaluated by photodegradation of Rhodamine B. The UV light source used in the photocatalytic tests was a 254 or 365 nm low pressure mercury pen-ray UV lamp (UVP-11SC) placed within a quartz tube. The photocatalytic tests have been performed in a concentric home-made slurry reactor in which cold water was circulating to control the room temperature. Samples were held in the dark for 60 min to reach adsorption equilibrium before starting the photodegradation process with constant magnetic stirring. Photocatalytic tests were performed with 0.15 g of samples dispersed in 150 mL of 10 ppm of Rhodamine B (Aldrich, 99%) and the kinetic photodegradation parameters were measured for 3h, and dry air was bubbled during the photocatalytic experiments ( $1 \text{ mL s}^{-1}$ ). At given time intervals, samples were extracted and filtered through a  $0.45 \mu\text{m}$  nylon filter and then monitored with an UV-vis spectrophotometer (5000 UV-vis-NIR by Agilent Technologies). The adsorption was a strong process and no change in the color of the GO-SNS-RhB materials was observed

Table S1. Parameters of the Langmuir isotherm for RhB adsorption on GO-SNS

	$q_e$ (mg/g)	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)	$R^2$	Adsorption at 90 min (%)
<b>10 ppm RhB</b>					
SiO <sub>2</sub> -GO 50mg	12.9	0.0870	7.97	0.95	42.3
SiO <sub>2</sub> -GO 100mg	11.1	0.0158	43.87	0.98	75.9
SiO <sub>2</sub> -GO 200mg	7.2	0.0506	13.70	0.98	99.9
GO	8.26	0.1180	2.20	0.98	99.9
SiO <sub>2</sub>	3.6	0.3156	5.87	0.93	99.9
<b>5 ppm RhB</b>					
SiO <sub>2</sub> -GO 50mg	12.6	0.0242	28.64	0.98	69.4
SiO <sub>2</sub> -GO 100mg	9.2	0.0280	24.76	0.99	95.8
SiO <sub>2</sub> -GO 200mg	4.2	0.1345	5.15	0.97	98.7

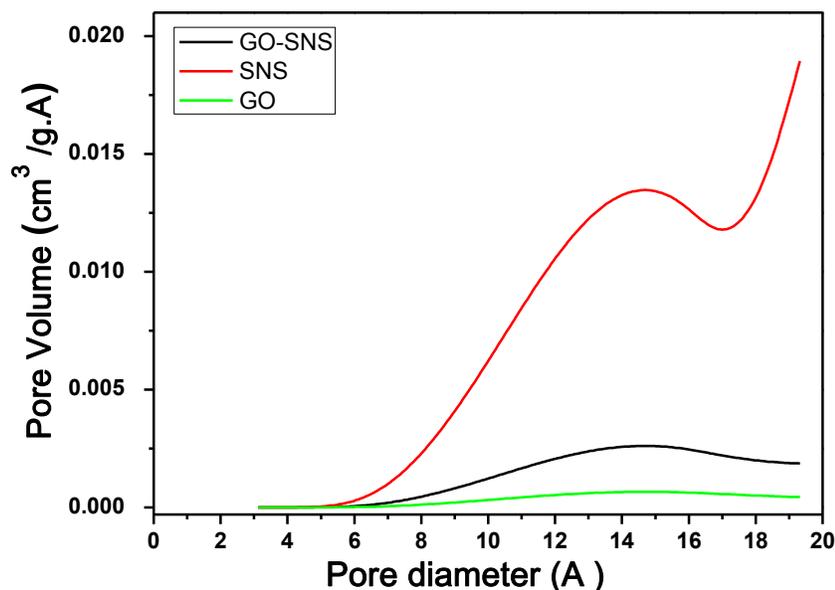


Figure S1. Pore size distribution: micropores (Horwath Kawazoe)

- 1 Marcano DC, Kosynkin DW, Berlin JM, Sinitskii A, Sun Z, Slesarev A, Alemany LB, Lu W, Tour JM. Improved Synthesis of Graphene Oxide. ACS Nano 2010;4:4806-14.
- 2 Shen J, Hu Y, Shi M, Lu X, Qin Ch, Li Ch,. Fast and facile preparation of graphene oxide and reduced graphene oxide nanoplatelets. Chem Mater 2009;21:3514-20.
- 3 Chen W, Yian L, Bangal PR. Preparation of graphene by rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves. Carbon 2010;48:1146-52.
- 4 Fang X, Chen C, Liu Z, Liu P, Zheng N. A cationic surfactant assisted selective etching strategy to hollow mesoporous silica spheres. Nanoscale 2011;3:1632-9.
- 5 Liu X, Zhang H, Ma Y, Wu X, Meng L, Guo Y, Yu G , Liu Y. Graphene-coated silica as a highly efficient sorbent for residual organophosphorus pesticides in water. J Mater Chem A 2013;1:1875-84.