



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS  
EXTRACTIVAS

INCORPORACIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO DENTRO DE LA  
ESTRUCTURA DE HIDRÓXIDOS DOBLES LAMINARES Zn/Al

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO  
INDUSTRIAL

PRESENTA:

FRANCISCO DOMÍNGUEZ SALUD

ASESOR (A):

DRA. MARÍA DE JESÚS MARTÍNEZ ORTIZ



CIUDAD DE MÉXICO

ABRIL 2019

T-117-18

Ciudad de México, a 28 de noviembre de 2018.

Al C. Pasante:  
**FRANCISCO DOMÍNGUEZ SALUD**

Boleta:  
**2013320561**

Carrera:  
**IQI**

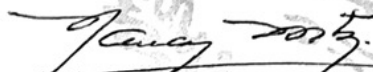
Generación:  
**2012-2017**

Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza que la C. **Dra. María de Jesús Martínez Ortiz** sea asesora en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

**"Incorporación de óxido de grafeno dentro de la estructura de hidróxidos dobles laminares Zn/Al"**

Resumen.  
Introducción.  
I.- Generalidades.  
II.- Desarrollo experimental.  
III.- Análisis de resultados.  
Conclusiones.  
Referencias.

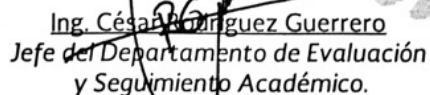
Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.



M. en C. Nancy Petra Martínez Cruz  
Presidenta de la Academia de  
Fisicoquímica



Dra. María de Jesús Martínez Ortiz  
Directora  
Ced. Prof. 10865832



Ing. César Domínguez Guerrero  
Jefe del Departamento de Evaluación  
y Seguimiento Académico.



M. en C. Isaura García Maldonado  
Subdirectora Académica



**SEP**  
SECRETARÍA  
DE EDUCACIÓN  
PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional  
"La Técnica al Servicio de la Patria"

**Folio**

T-DEySA-117-18

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"  
60 años de la Unidad Profesional Adolfo López Mateos  
70 Aniversario del CECyT No. 3 "Estanislao Ramírez Ruiz"  
60 años de XEIPN Canal Once, orgullosamente politécnico  
60 Aniversario del CECyT No. 4 "Lázaro Cárdenas"

**Asunto**

Autorización de Impresión

CDMX, a 22 de marzo de 2019

**Pasante**

FRANCISCO DOMÍNGUEZ SALUD  
PRESENTE

**Boleta**

2013320561

**Programa Académico**

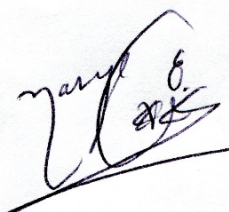
I. Q. I.


Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:


**"Incorporación de óxido de grafeno dentro de la estructura de hidróxidos dobles laminares Zn/Al"**

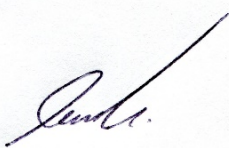
encontramos que el citado trabajo escrito de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para **autorizar el examen profesional y proceder a su impresión** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.


Atentamente  
**JURADO**

  
Dra. Nancy Edith Castillo Hernández  
Presidenta

  
Dra. María de Jesús Martínez Ortiz  
Secretaria

  
Dr. Ariel Guzmán Vargas  
Vocal 1

  
M. en C. Miguel Ángel de la Rosa Guzmán  
Vocal 2

  
Ing. Jorge Luis Flores Moreno  
Vocal 3

c.c.p.- Depto. de Evaluación y Seguimiento Académico.  
c.c.p.- Depto. de Gestión Escolar  
CRG/mlcp



**SEP**  
SECRETARÍA  
DE EDUCACIÓN  
PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional  
"La Técnica al Servicio de la Patria"

**Folio**  
T-DEySA-117-18

**Asunto**  
Cesión de derechos

"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"  
60 años de la Unidad Profesional Adolfo López Mateos  
70 Aniversario del CECyT No. 3 "Eustasio Ramírez Ruiz"  
60 años de XEIPN Canal Once, orgullosamente politécnico  
60 Aniversario del CECyT No. 4 "Lázaro Cárdenas"


CDMX, a 22 de marzo de 2019

## CARTA CESIÓN DE DERECHOS


El/La que suscribe: **Francisco Domínguez Salud** estudiante del Programa de: **Ingeniería Química Industrial** con número de Boleta: **2013320561**, manifiesta que es autor/a intelectual del presente trabajo escrito, por la opción: **Tesis Individual**, bajo la dirección del profesor/a **Dra. María de Jesús Martínez Ortiz** ceden los derechos del trabajo: **"Incorporación de óxido de grafeno dentro de la estructura de hidróxidos dobles laminares Zn/Al"** al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección de correo electrónico **paco.ds salud@gmail.com** Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Atentamente

  
Francisco Domínguez Salud

Nombre y Firma del/la  
estudiante

  
Dra. María de Jesús Martínez Ortiz

Nombre y Firma  
Del/la director(a)

## **Reconocimientos**

Al Instituto Politécnico Nacional por brindarme la oportunidad de formar parte de esta respetable y reconocida institución, aprovechando los recursos y espacios destinados para el estudio de futuros profesionistas.

A la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, por formarme profesionalmente adquiriendo habilidades y conocimientos para la mejora de nuestro país.

Al Laboratorio de Investigación en Materiales Porosos, Catálisis Ambiental y Química Fina de la ESIQIE, por brindarme todos los recursos para realizar mis desarrollos experimentales e investigación de este trabajo.

A la Universidad Autónoma Metropolitana y al Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías del IPN, por el apoyo en distintas caracterizaciones que fueron fundamentales para las conclusiones del presente trabajo.

## **Agradecimientos**

A mis padres Teresa Salud Rasgado y Doney Domínguez Hernández, que han sido pilar para mi formación no solo como ingeniero si no como persona, dándome los consejos necesarios en momentos cruciales de mi vida, solo queda agradecerles todo su apoyo incondicional y sobre todo su amor.

A mi hermano Sebastián Domínguez Salud, por su paciencia en todos estos años, su apoyo incondicional y por los momentos mas importantes donde siempre ha estado presente.

A mi abuelo Joel Dominguez Montero, a pesar de la distancia he tenido el amor y apoyo incondicional que ha inculcado a toda su familia.

A mis primos, por la ayuda en todos estos años acompañándome en distintas ocasiones de manera incondicional.

A mis amigos, todos y cada uno de ellos, por la compañía en los diferentes escalones que nos tocó estar estos años. Solo queda agradecerles su amistad incondicional, así como el cariño que me dieron desde el primer día.

Al M. en C. Miguel Ángel de la Rosa Guzmán por tus enseñanzas y ayuda en todo este trabajo. Fuiste parte fundamental en todo este proceso, solo queda agradecer tu amistad. Así mismo, a mis sinodales de tesis, los doctores Jorge Luis Flores, Ariel Guzmán y Nancy Castillo por sus valiosos comentarios sobre este trabajo de tesis.

Finalmente, a la Dra. María de Jesús Martínez Ortiz por permitirme formar parte de su equipo de trabajo, la confianza, paciencia y compromiso, pero sobre todo por sus enseñanzas en los momentos más importantes. Solo queda decirle gracias.

## INDICE

Resumen	i
Introducción	ii
Objetivos	iv

### Capítulo 1. Generalidades

1.1	Grafeno	1
1.1.1	Estructura	1
1.1.2	Propiedades	3
1.1.2.1	Propiedades eléctricas	4
1.1.2.2	Propiedades térmicas	4
1.1.2.3	Propiedades mecánicas	5
1.1.3	Obtención	5
1.1.3.1	Deposición Química de Vapor (DQV)	6
1.1.3.2	Reducción química de óxido de Grafeno	6
1.1.3.3	Exfoliación mecánica	6
1.1.4	Aplicaciones	7
1.1.4.1	Aplicaciones eléctricas	7
1.1.4.2	Aplicaciones farmacéuticas	7
1.1.4.3	Almacenamiento de hidrógeno	8
1.1.4.4	Nanotubos de carbono	8
1.2	Transformaciones del Grafeno	8
1.2.1	Óxido de Grafeno (GO)	9
1.2.1.1	Obtención de óxido de Grafeno	11
1.2.2	Óxido de Grafeno reducido (rGO)	12
1.2.2.1	Obtención de óxido de Grafeno reducido	13
1.2.3	Aplicaciones de GO y rGO	14
1.2.3.1	Nanocompuestos con polímeros	15
1.2.3.2	Revestimiento anticorrosivo	15
1.2.3.3	Fotocatálisis	15

1.3	Hidróxidos Dobles Laminares (LDH)	16
1.3.1	Estructura	16
1.3.2	Propiedades	18
1.3.3	Obtención	19
1.3.3.1	Método Sol-Gel	19
1.3.3.2	Hidrólisis de Urea	20
1.3.3.3	Coprecipitación pH constante	21
1.3.4	Aplicaciones	21
1.4	Nanocompositos a base de HDL/grafeno	22
1.4.1	Propiedades	22
1.4.2	Obtención de los nanocompositos HDL/grafeno	23
1.4.2.1	Autoensamblaje de grafeno y HDL	24
1.4.2.2	Crecimiento directo de HDL en grafeno	24
1.4.3	Aplicaciones de los nanocompositos grafeno/HDL	24
1.4.3.1	Almacenamiento de energía	24
1.4.3.2	Catálisis	25
1.4.2.3	Protección Ambiental	25
	Bibliografía	26

## Capítulo 2. Desarrollo Experimental

2.1	Introducción	32
2.2	Síntesis de Óxido de Grafeno	32
2.3	Síntesis de HDL Zn/Al	34
2.4	Incorporación del óxido de grafeno a los HDL	36
2.5	Difracción de rayos-X	36
2.6	Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	37
2.7	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier	38
2.8	Análisis Termo Gravimétrico (ATG)	38
2.9	Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	39
2.10	Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)	39
	Bibliografía	40



### **Capítulo 3. Análisis de resultados**

3.1	Introducción	41
3.2	Difracción de rayos-X	41
3.3	Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	45
3.4	Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)	46
3.5	Análisis termogravimétrico (ATG)	48
3.6	Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	51
3.7	Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)	53
	Bibliografía	57
	Conclusiones	59

## Resumen

El presente trabajo tuvo como finalidad el estudio de los materiales basados en óxido de grafeno e hidróxidos dobles laminares (HDL) con el fin de obtener nanocompositos para modificar y mejorar sus propiedades fisicoquímicas y estructurales. Con el objetivo de incorporar el óxido de grafeno (GO) dentro de los materiales HDL, se sintetizó por el método de Hummers modificado, de igual manera, los HDL fueron obtenidos por el método de hidrólisis de urea, siendo el más indicado para obtener materiales altamente cristalinos para los cationes metálicos Zn/Al. Este mismo método fue utilizado para la incorporación del GO en los HDL utilizando diferentes porcentajes en masa.

Los materiales de referencia y los nanocompositos se caracterizaron por difracción de rayos-X (DRX), mostrando que el material HDL Zn/Al corresponde a la estructura de los materiales tipo hidrotalcita. Por otra parte, el GO mostró dos fases cristalinas, el rGO y el GO. Por medio de Resonancia Magnética Nuclear del  $^{13}\text{C}$  ( $^{13}\text{C}$  RMN) se observó la reducción del GO en los nanocompositos. Los análisis de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) permitieron identificar los distintos grupos funcionales existentes de todos los materiales. Para analizar la incorporación, así como su estructura y morfología se utilizaron las técnicas de Microscopia electrónica de barrido (MEB) y Microscopia electrónica de transmisión (MET). Finalmente se analizó su comportamiento térmico mediante Análisis Termogravimétricos (ATG).

## Introducción

El grafeno es un material que tiene una estructura similar a un panal de abejas con una hibridación  $sp^2$  del carbono. En la actualidad es considerado como el material del futuro por sus excelentes propiedades como son estabilidad química, conductividad eléctrica, conductividad térmica, etc. De igual manera, sus derivados como el óxido de grafeno (GO) y el óxido de grafeno reducido (rGO), se han convertido en un tema de interés para distintas aplicaciones e innovaciones dentro del campo de la química.

A diferencia del grafeno puro, el GO cuenta con grupos funcionales (hidroxilos, epóxidos, carboxilos, carbonilos) que interactúan con moléculas o iones con diferentes fuerzas de acuerdo con sus cargas atómicas y polarización. Del mismo modo se tiene el óxido de grafeno reducido (rGO), que se puede obtener al reducir el GO mediante distintos procesos con la finalidad producir hojas de grafeno de alta calidad reordenando los grupos funcionales en los bordes de la estructura. Para el campo de la ingeniería y catálisis, los grupos funcionales en los bordes aumentan la reactividad química del material, ya que el grafeno por si solo es un material inerte.

Por otro lado, los hidróxidos dobles laminares (HDL) o materiales tipo hidrotalcita (HDT) como comúnmente se les conoce, se pueden describir como láminas apiladas y en el espacio interlaminar se alojan los aniones de compensación, así como moléculas de agua de hidratación.

Al incorporar un material de naturaleza química diferente a los HDL se puede obtener un material híbrido o nanocomposito. Estos materiales pueden mejorar o modular sus propiedades fisicoquímicas para distintas aplicaciones. Los nanocompositos o nanocompuestos con base en carbono se han utilizado en el área de la electrónica por su alta conductividad térmica y eléctrica, ya que han podido sustituir algunos metales difíciles de obtener.

En este trabajo se sintetizaron una serie de nanocompositos de GO/HDL Zn/Al, además de los materiales de referencia como el HDL Zn/Al y el GO con el propósito de caracterizarlos y observar sus cambios al ser incorporados unos a otros.

## **Objetivo general**

Proponer una estrategia para la modulación de las propiedades fisicoquímicas de los hidróxidos dobles laminares de Zn/Al mediante la incorporación de óxido de grafeno parcialmente reducido.

## **Objetivos específicos**

- Sintetizar el óxido de grafeno (GO) por el método de Hummers modificado.
- Sintetizar el hidróxido doble laminar de (HDL) Zn/Al por el método de hidrólisis de urea.
- Incorporar óxido de grafeno en diferentes porcentajes durante la síntesis de hidróxidos dobles laminares de Zn/Al.
- Caracterizar los materiales GO, HDL Zn/Al y GO/HDL Zn/Al a través de DRX, RMN <sup>13</sup>C, FTIR, ATG, MEB Y TEM.

# **Capítulo 1**

# **Generalidades**

## 1.1 Grafeno.

El grafeno se sintetizó por primera vez en 2004, es un material bidimensional con un arreglo molecular similar a un panal de abejas muy delgado (una hoja de un solo átomo); teniendo propiedades donde se puede destacar la estabilidad química, conductividad eléctrica, conductividad térmica y resistencia. Se ha convertido en un tema de interés para el campo de la ciencia y la ingeniería, ya que debido a sus características se ha aplicado en diferentes áreas de investigación para generar avances tecnológicos [1,2].

### 1.1.1 Estructura.

La estructura del grafeno es una sola capa de grafito del grosor de un átomo, carbonos dispuestos en una red hexagonal con la tendencia de adoptar una hibridación  $sp^2$ , como se muestra en la Figura 1.1.1. Esta es la razón por lo que el alótropo más estable del carbono es el grafito, por lo tanto, las propiedades novedosas e inusuales del grafeno se pueden lograr alterando la tendencia al orbital  $sp^2$  [3].

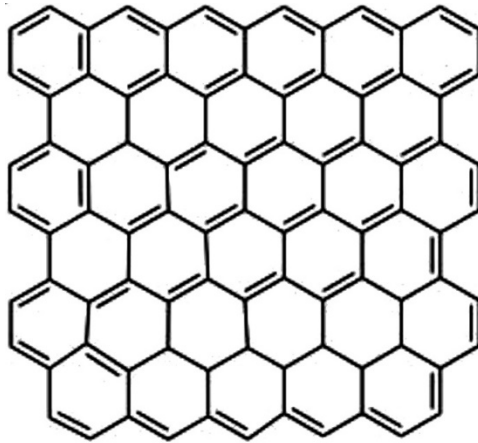


Figura 1.1.1 Estructura del Grafeno [3]

Una de las zonas de mayor importancia en la estructura son los bordes, donde los átomos cuentan con enlaces tipo  $\sigma$  y  $\pi$  siendo altamente reactivos y

termodinámicamente inestables, de manera que tiene facilidad de reestructuración rápida si se crea un agujero en una lámina de grafeno, en el cual los átomos se reorganizan para curar los defectos de la vacante buscando estabilizarse de manera autónoma. Este defecto se puede generar formando anillos no hexagonales llamado defecto de Stones-Wales, donde cuatro anillos de hexágonos se transforman en dos pentágonos y dos heptágonos [3,4].

Este defecto tiene una línea de reconstrucción en forma de zigzag y una geometría destacada en el borde del grafeno (Figura 1.1.2). De la misma manera podemos encontrarla en forma de sillón, donde dos anillos de hexágonos separados se fusionan en heptágonos adyacentes (Figura 1.1.3) [5].

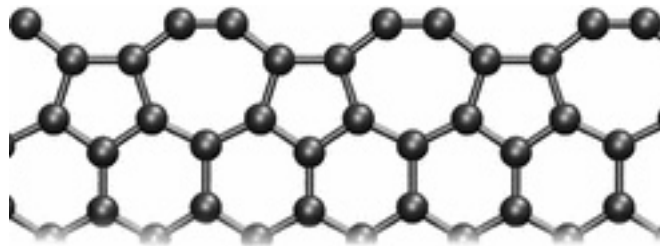


Figura 1.1.2 Defecto de bordes tipo zigzag [5].

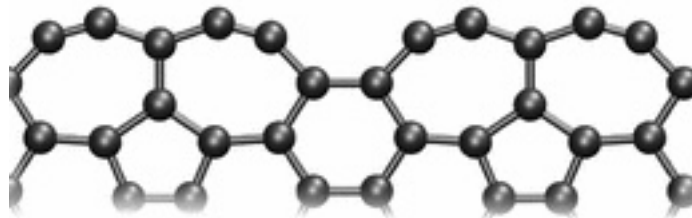


Figura 1.1.3 Defecto de bordes tipo sillón [5].

Otro tipo de defectos que se puede encontrar en el grafeno es el “defecto de la vacante” que se divide por vacante individual y varias vacantes. Para el primero se puede generalizar con el átomo faltante del enrejado de la estructura, esto se ha



podido observar en imágenes de microscopia electrónica de transmisión (MET) mostrando la saturación de los enlaces hacia el átomo que falta, esto debido a razones geométrica del material en varias vacantes que se pueden generar por eliminación de átomos vecinos de modo que al reconstruirse se generan dos anillos pentágonos y un octágono [6].

Los defectos son responsables de las propiedades del grafeno en sistemas químicos que se difunden a través de la red hexagonal. Debido a sus electrones  $\pi$  deslocalizados, el grafeno es químicamente inerte y sólo la fisisorción no covalente es posible, por esta razón el grafeno se puede funcionalizar en un defecto puntual dando como resultado una deformación fuera del plano y una estructura metaestable en un nanocompuesto basado en grafeno mejorando directamente la actividad catalítica [3].

Es necesario mencionar que el grafeno ideal posee actividad catalítica. En todos los casos se han asociado los sitios activos en la catálisis con los defectos del borde en la estructura que pueden activar hidrógeno molecular fácilmente, es decir, son los sitios más favorables debido a la correspondencia de la geometría con la distancia del enlace H-H para que se pueda transformar el grafeno, ya sea dopándolo o funcionalizándolo. De esta manera, los sitios catalíticamente activos aumentan, creando carbocatalizadores en sustitución de metales nobles que se utilizan como catalizadores [7].

### **1.1.2 Propiedades.**

El grafeno cuenta con diversas propiedades que les dan ventajas a distintos materiales hechos a base de carbono; pero sobre todo con los nanotubos de carbono, ya que es el precursor de este material; algunas de estas son las propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas.

### 1.1.2.1 Propiedades eléctricas.

Como se ha mencionado, tanto los bordes como los defectos influyen en las propiedades del grafeno. La conductividad eléctrica es una de ellas, siendo un material que conduce electrones con mucha facilidad, debido a la hibridación  $sp^2$ , con el estado  $\sigma$  y los electrones de los orbitales  $p$  forman enlaces  $\pi$  conjugados [2].

En casi todos los sistemas electroquímicos, el potencial del borde controla la dirección de la transferencia de carga cambiando las rutas de las reacciones electroquímicas. En muchos casos las impurezas son en realidad responsables de toda actividad eléctrica y electroquímica [8].

En diferentes sistemas electroquímicos, los capacitores basados en doble capa de grafeno son los únicos en donde la reactividad química no es un factor clave. Sin embargo, los átomos del borde facilitan la pseudocapacidad superior, que de hecho es una contribución vital para hacer prácticos estos condensadores [9].

Los átomos del borde pueden funcionalizarse fácilmente para participar en reacciones catalíticas generando catalizadores altamente activos. Además de la alta densidad de carga de los bordes, la densidad de giro electrónico también es un punto clave. La estrategia más reciente para controlar la actividad electrocatalítica del grafeno es funcionalizarlo con bordes precisos, ya que allí se está produciendo la transferencia de carga dominante en la estructura [10].

### 1.1.2.2 Propiedades térmicas.

El grafeno tiene un alto valor de conductividad térmica ( $k$ ) debido a la fuerte unión de los átomos de carbono. En una sola capa de grafeno suspendido se determinó, mediante espectroscopia de Raman, una conductividad térmica de hasta 5300  $w/(m \cdot K)$ . Con estos valores, el grafeno supera a los nanotubos de carbono en la conducción de calor, haciéndolo más beneficioso para futuras aplicaciones electrónicas [11].

**1.1.2.3 Propiedades mecánicas.**

Una de las razones por las que el grafeno se destaca tanto como material individual o como reforzante en composites es debido a sus propiedades mecánicas, esto radica en los enlaces  $sp^2$  que forman la red hexagonal y se oponen en una variedad de deformaciones en el plano. Se han hecho mediciones mediante microscopia de fuerza atómica y se consideró el material más fuerte jamás medido, esto corresponde a un módulo de Young de  $E = 1.0 \pm 0.1$  TPa con un espesor de 0.335 nm [12].

Una de las propiedades mecánicas más importantes del grafeno es su resistencia a la fractura, siendo una propiedad muy relevante para aplicaciones en ingeniería. Esto se pudo estudiar mediante una prueba micro-mecánica dentro de un microscopio electrónico de barrido para la determinación de la resistencia del grafeno [13]. En la Tabla 1.1 se muestra de manera ejemplificada algunas propiedades ya mencionadas del grafeno en comparación con los nanotubos de carbono.

Tabla 1.1 Propiedades del Grafeno [14].

propiedades	Nanotubo de carbono	Grafeno
<b>Dimensión estructural</b>	D= 1 nm L=100 nm	grosor=0.34 nm
<b>Módulo de Young</b>	1.25 TPa	1.0 TPa
<b>Conductividad eléctrica</b>	$10^5 \text{ cm}^{-1}$	$10^6 \text{ cm}^{-1}$
<b>Conductividad térmica</b>	$6600 \text{ W(m}\cdot\text{K)}^{-1}$	$5300 \text{ W(m}\cdot\text{K)}^{-1}$
<b>Densidad</b>	$1.33 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$2.2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

**1.1.3 Obtención.**

La obtención del grafeno en la actualidad ha sido el motivo de muchas investigaciones y desde ese momento se han creado distintas formas de tener el grafeno en una sola capa, ya que no es su estado natural. De manera general se mencionarán tres métodos de obtención: Deposición química de vapor (DQV), reducción química del óxido de grafeno y exfoliación mecánica.

### **1.1.3.1 Deposición Química de Vapor (DQV).**

Es uno de los métodos más útiles para preparar monocapas de grafeno de alta calidad estructural. Para obtener el grafeno se carga una lámina de Cu en una cámara de tubo de cuarzo que se evacúa usando una bomba de vacío, se llena con hidrógeno y se calienta a altas temperaturas de crecimiento antes de la introducción de un hidrocarburo en forma gaseosa ( $\text{CH}_4$ ), trabajando a presión atmosférica. La ventaja de usar  $\text{CH}_4$  es su alta estabilidad térmica para evitar la pirólisis a altas temperaturas y de esta manera obtener grafeno de alta calidad [15].

### **1.1.3.2 Reducción química de óxido de Grafeno.**

La reducción química implica la exfoliación del óxido de grafeno (GO) en láminas de una capa que es sintetizado por el método de Hummers, este proceso se ve fuertemente afectado por la elección del disolvente (agente reductor) y el agente tensoactivo, que se combinan para mantener una suspensión estable. La calidad del material no puede considerarse alta, ya que contiene defectos intrínsecos (deformaciones en los bordes) o extrínsecos (grupos que contienen H y O), por lo tanto, es discutible si el material producido puede clasificarse como grafeno [12].

Eliminar los grupos funcionales que contienen el oxígeno del GO exige una gran capacidad de reducción de los agentes sin dejar rastros que puedan afectar el producto final. Se pueden usar agentes como hidrazina monohidratada, hidroquinona, compuestos con azufre, etc. Para el procedimiento experimental se utiliza como materia prima óxido de grafeno, agua desionizada, hidrazina y equipos como un sonificador para dispersar las láminas de GO en el agua y después agregar el agente reductor [16].

### **1.1.3.3 Exfoliación mecánica.**

La exfoliación mecánica es el más simple de todos los métodos de síntesis, siendo el método con el cual fue descubierto el grafeno sintetizado, llevando a los investigadores Geim y Novoselov a obtener el premio Nobel de química en 2010.

En esta técnica, una pieza de grafito se exfolia mecánicamente con una cinta rápidamente y con varias repeticiones para transferirse a un sustrato, esto se puede caracterizar por medio de difracción de Rayos-X, microscopia de fuerza atómica y/o microscopia de efecto túnel de barrido. Este método de síntesis sigue siendo el que produce cristales de la más alta calidad, con la desventaja que sólo es útil para experimentos a nivel laboratorio [17].

### **1.1.4 Aplicaciones.**

Por las distintas propiedades que caracterizan al grafeno como el material del futuro, es posible que este puede aplicarse de muchas formas, destacando las siguientes: eléctrica, farmacéutica, almacenamiento de hidrógeno y nanotubos de carbono.

#### **1.1.4.1 Aplicaciones eléctricas.**

Las propiedades eléctricas del grafeno lo hacen atractivo para aplicaciones en la electrónica, la movilidad portadora de electrones extremadamente alta ha recibido la mayor atención junto con una capacidad de corriente muy alta y su conductividad térmica. De esta manera, el grafeno puede funcionar como capa semiconductor, transistor de efecto de campo, condensador y sensor [2].

El grafeno no sólo es útil en dispositivos electrónicos, sino también en fotónica y optoelectrónica, que combinan las propiedades electrónicas y ópticas. En la mayoría de los dispositivos, el grafeno funciona como un conductor transparente por su alta conductividad eléctrica y la transparencia del material. Estas películas conductoras transparentes pueden usarse como electrodos de ventana y capas de transporte en celdas solares [18].

#### **1.1.4.2 Aplicaciones farmacéuticas.**

El grafeno con su estructura bidimensional única, así como su biocompatibilidad, puede ser bueno como portador de fármacos. Se han fabricado repetidamente compuestos de grafeno que pueden liberar lentamente sustancias en el cuerpo y la carga del fármaco es mucho mayor que los portadores tradicionales. El objetivo es

mejorar el efecto de la administración de drogas y realizar una liberación inteligente de ellas basado en el óxido de grafeno multifuncional con un control sensible del pH en el sistema de liberación de los medicamentos [19].

### **1.1.4.3 Almacenamiento de Hidrógeno.**

Las características únicas de adsorción del hidrógeno hacen que se convierta en un nuevo tipo de material de almacenamiento de este gas, que puede adsorberlo de forma rápida y reversible a temperatura ambiente con una gran estabilidad. Este material integra nitruro de boro dopado con oxígeno y grafeno, en una estructura tridimensional única, esto puede liberar un 11.6 % en peso del hidrógeno con una capacidad de adsorción de 14.77 % [20].

### **1.1.4.4 Nanotubos de carbono.**

Este camino de integrar nanomateriales de carbono en materiales nanoestructurados tridimensionales híbridos cada vez se ha centrado más en la síntesis de nanotubos de carbono alineados verticalmente con pocas capas de grafeno. Los materiales híbridos de grafeno se forman en una lámina de metal por el crecimiento de los nanotubos de carbono a partir de partículas metálicas compatibles. Se ha demostrado que estos materiales son más fuertes, más rígidos y más conductivos, debido a los efectos sinérgicos intrínsecos de estos dos materiales de carbono en sus propiedades estructurales [21].

## **1.2 Transformaciones del Grafeno.**

Siempre se ha querido modificar los materiales para mejorar sus propiedades tanto físicas como químicas y el grafeno no es la excepción recordando que por sí solo es un material inerte. Una de las formas básicas de modificar la estructura hexagonal es el dopaje, donde un cierto porcentaje de átomos de carbono son reemplazados por otros elementos como nitrógeno, boro, fósforo o azufre. El dopaje ayuda a tener una mayor transferencia de carga y, por lo tanto una actividad catalítica alta [22].

Otra manera de modificar el grafeno es con la funcionalización química que en general se deriva por la síntesis del material mediante reducción del óxido de grafeno para eliminar los grupos funcionales que se tienen en la estructura. La modificación de la superficie de las hojas se realiza mediante enlaces covalentes o no covalentes, esto dependiendo de los solventes utilizados antes de la reducción. La funcionalización adecuada evita la aglomeración del material de una sola capa durante la reducción en la fase de solventes y ayuda a mantener sus propiedades [23].

### 1.2.1 Óxido de Grafeno (GO)

El óxido de grafeno (GO) se obtiene mediante la oxidación del grafito, consta con la misma dimensión hexagonal, pero con grupos funcionales en sus bordes que contienen oxígeno, como se muestra en la Figura 1.2.1.

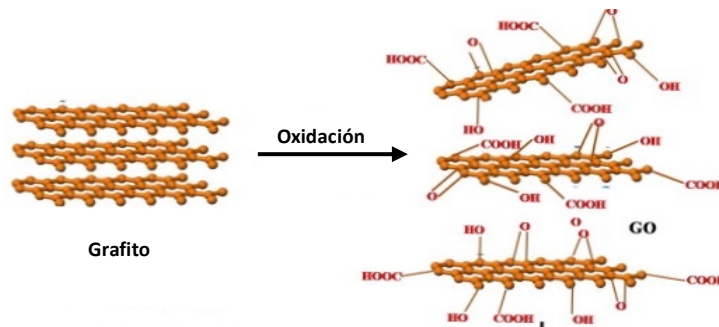


Figura 1.2.1. Obtención del GO [23].

La estructura atómica del GO es bastante desordenada a comparación la del grafeno cristalino, la lámina de una sola capa generalmente contiene grupos funcionales como; grupos hidroxilo y epóxido en el plano basal del grafeno, y grupos carboxilos y carbonilos en los bordes. Estos grupos generalmente tienen carga negativa e interactúan con moléculas o iones con diferentes fuerzas de acuerdo con sus cargas atómicas y polarización alterando significativamente las interacciones de van der Waals, conduciéndolo a un grado de solubilidad alta en agua y solventes orgánicos [24].

En comparación con el grafeno, el GO centra sus propiedades y características en sus grupos oxigenados, que puede reducir sus propiedades eléctricas limitando sus aplicaciones en esa área. De la misma manera, aumenta su reactividad química, que puede ser aprovechado en el área de catálisis [25].

El modelo estructural del GO ha sido objeto de un considerable debate a lo largo de los años, uno de los temas a considerar es la complejidad del material (composición atómica no estequiométrica). Sin embargo, se han considerado distintos modelos estructurales del GO. En la Figura 1.2.2 se muestran distintos modelos propuestos. La estructura de Hofmann consiste en grupos epóxido distribuidos en planos basales de grafito con una fórmula molecular de  $C_2O$ . Ruess propuso un modelo que incorpora grupos hidroxilos, modificando la estructura y generando una hibridación  $sp^3$ , a diferencia del modelo de Hofmann que propone una hibridación  $sp^2$ . Por otro lado, el modelo Scholz-Boehm elimina los grupos epóxidos y éteres sustituyendo especies quinonas regulares en una columna vertebral corrugada [26].

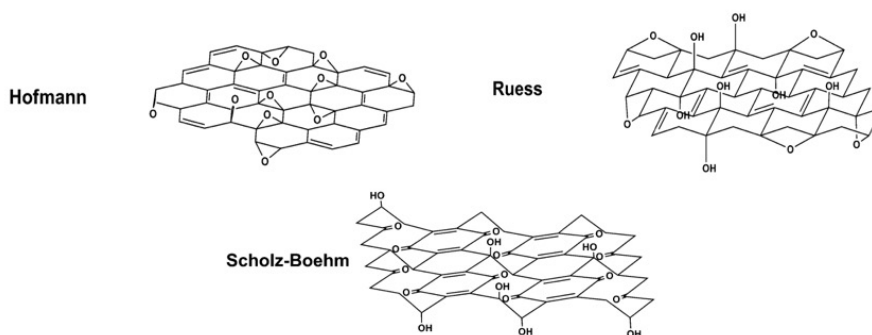


Figura 1.2.2. Modelos estructurales del GO [26].

Como se ha mencionado, el GO con sus grupos funcionales ha sido susceptible a cambios químicos para mejorar sus propiedades dependiendo de la aplicación a la que se someterá. La forma en que se modifica ha sido la eliminación de estos grupos o la adición de otros, esto es posible mediante agentes químicos, funcionalizándolo o reduciéndolo. Este proceso podría diseñarse también para ajustar la densidad y la agrupación de los grupos funcionales así como sus defectos [23]. En la Tabla 1.2 se presenta un esquema de la reactividad de distintos grupos funcionales existentes en el GO con distintos reactivos.



Tabla 1.2. Reactividad de grupos funcionales con diferentes agentes químicos [27].

Grupos funcionales.	NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	NaBH <sub>4</sub>	LiAlH <sub>4</sub>	KOH/NaOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
<b>Epoxi</b> -C-O-C-	C=C/C <sub>2</sub> N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	CH-COH	CH-COH	COH-COH	N/A	COH-CH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
<b>Hidroxilo</b> C-OH	CNHNH <sub>2</sub>	N/A	N/A	N/A	C=C	N/A
<b>Cetona</b> C=O	C=NNH <sub>2</sub>	C-OH	CHOH	COH-COH	N/A	COH-CH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>
<b>Carboxilo</b> -COOH	N/A	N/A	-CHOH	-COONa	N/A	N/A
<b>Carbono</b> Sp <sup>2</sup>	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
<b>Ester</b> -O-C=O-R'	O-C=NNH <sub>2</sub>	N/A	-O-CHOH	-COOH	N/A	-COOH

Debido a los grupos funcionales y defectos debidos al oxígeno, el GO tiene una actividad química alta. Además, la densidad de los grupos oxigenados permite una excelente dispersión del material en superficies acuosas y una reactividad conveniente para la modificación a través de un anclaje covalente catalíticamente activo. Por esta razón se ha utilizado como carbocatalizadores para promover reacciones de oxidación, acoplamiento y ácido/base. Sin embargo, se debe tomar como desventaja la estabilidad y la reutilización del GO como catalizador [22].

### 1.2.1.1 Obtención del Oxido de Grafeno.

El óxido de grafeno fue sintetizado por primera vez en 1855 por Brodie denominándose como oxido de grafito [28]. Después, en 1958 se desarrolló un método por el científico William Hummers, que ha sido modificado siendo el mejor enfoque para obtener el óxido de grafeno como se le conoce en la actualidad [29].

El método de Hummers consta de una reacción de oxidación del grafito natural que utiliza una mezcla de permanganato de potasio (KMnO<sub>4</sub>) y ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [29]. El principal procedimiento de oxidación se entiende como la exfoliación del

grafito por el  $Mn_2O_7$  y el  $MnO_3^+$  formados por los reactivos ya mencionados. La modificación de este método consiste en la adición de agua y peróxido de hidrógeno para estabilizar la oxidación del grafito manteniendo esta condición por una hora [30]. A continuación, se muestra la reacción para la modificación del grafito.

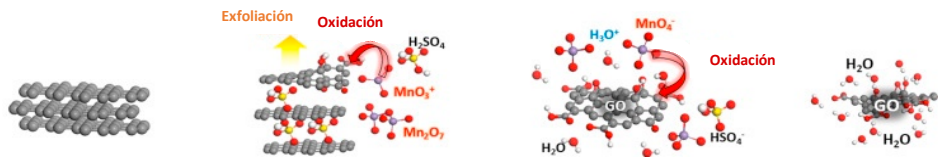
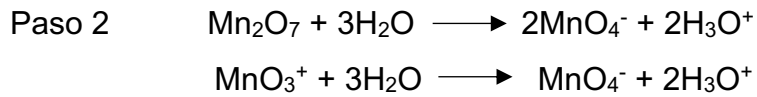
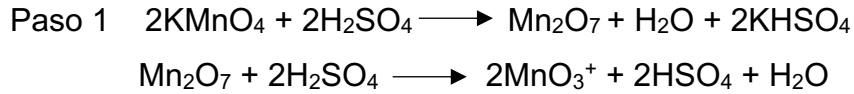


Figura 1.2.3 Etapas de oxidación del grafito [30].

### 1.2.2 Óxido de grafeno reducido (rGO).

El óxido de grafeno reducido (rGO) se puede considerar que es lo más cercano al grafeno puro, con grupos funcionales ordenados que no contienen oxígenos químicamente derivados. Se han propuestos distintos nombres para este material como; grafeno funcionalizado, grafeno modificado químicamente y la más establecida, óxido de grafeno reducido. Estos grupos funcionales y sus defectos alteran dramáticamente la estructura del carbono, por lo que es incorrecto referirse al rGO como grafeno puro, ya que es el producto entre en GO y el grafeno [31].

La reducción del GO activa sus propiedades electrónicas recordando que el GO por sí solo no se caracteriza por ser un conductor de electrones de alta calidad debido a la hibridación  $sp^3$  que tiene en su estructura. Por lo tanto, la reducción no es la eliminación completa de los grupos funcionales que contienen oxígenos, sino el ordenamiento de la red conjugada del grafito. Esto da como resultado no sólo

recuperar las propiedades eléctricas, sino también otras propiedades del grafeno y en algunos casos activar y mejorar la reactividad química [32].

Se debe mencionar que en el rGO existen grupos funcionales residuales como grupos carboxilos en la superficie que pueden ser hidrófilos. Por otro lado, es necesario destacar que la calidad de reducción dependerá de los agentes y las condiciones de temperatura a la que se somete el GO dejando algunos grupos de oxígeno en los bordes. Esto también conduce al rGO parcialmente reducido que combina cualidades de ambas estructuras (Figura 1.2.4) [33].

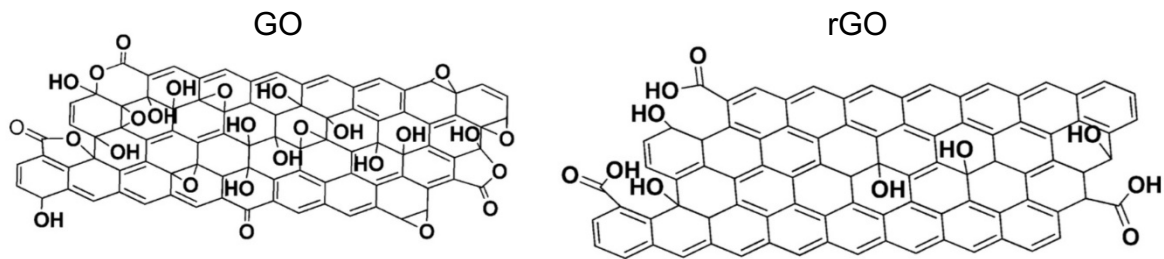


Figura 1.2.4 Estructuras de GO y rGO [22].

### 1.2.2.1 Obtención del óxido de grafeno reducido.

Para la obtención del rGO existen dos vías, reducción térmica y reducción química. Las características físicas y químicas del producto varían dependiendo de las condiciones y métodos de reducción del GO. En general, se sabe que la reducción térmica es mejor, la química se recomienda cuando el grafeno tendrá aplicaciones a altas temperaturas o en aplicaciones químicas específicas como la catálisis. En la reducción térmica, los grupos funcionales se van descomponiendo a partir de 200°C y en el caso de la reducción química podemos incluir agentes reductores como el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, hidrazina (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) y borohidruro de sodio (NaBH<sub>4</sub>) [30].

Para la reducción térmica existe el tratamiento térmico denominado “reducción de recocido térmico”, el mecanismo es principalmente la formación del CO<sub>2</sub> y el CO. El rápido aumento de la temperatura hace que los grupos funcionales que contienen oxígeno unidos al plano se descompongan en gases que crean una gran presión

entre las capas apiladas en un intervalo de temperaturas entre 200 °C y 1000 °C. Las láminas obtenidas por este método pueden llamarse grafeno por el resultado del producto y es el más cercano a la estructura deseada, eliminando casi por completo los grupos funcionales, sin embargo este proceso solo sirve para producir hojas de grafeno arrugadas y de tamaño pequeño [34].

La reducción por reactivos químicos se basa en sus reacciones químicas con el GO, esto puede ser a temperatura ambiente o por calentamiento moderado. Comparado con la reducción térmica, este método es más barato y sencillo de hacer, dependiendo de los agentes a utilizar. Sin embargo, no es más eficiente para obtener el grafeno puro, recordando que es el propósito de la reducción del GO. El uso de hidrazina se utilizó por primera vez en la reducción del óxido de grafito, sin embargo se ha adaptado para reducir el GO con este reactivo, esto se logra agregando el reactivo en una dispersión acuosa de GO, lo que da como resultado nanoláminas basadas en grafeno aglomerado debido al aumento de hidrofobicidad [31].

Se ha demostrado que el borohidruro de sodio es más efectivo como reductor del GO, aunque también se hidroliza lentamente por el agua. Su uso es cinéticamente lento dado que el  $\text{NaBH}_4$  es más efectivo para reducir especies  $\text{C=O}$ , pero tiene una eficiencia de baja a moderada en la reducción de grupos epóxidos y ácidos carboxílicos y los grupos de alcoholes permanecen después de la reducción, para eliminarlo se utiliza un proceso de deshidratación con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [35].

### **1.2.3 Aplicaciones de GO y rGO.**

El grafeno por si solo se limita a aplicaciones en el área de la electrónica, sin embargo, el GO y rGO tienen aplicaciones en distintas áreas gracias a sus grupos funcionales. La mayoría de las aplicaciones del GO es formando nanocompositos con otros materiales, por mencionar algunos ejemplos como; base para nanocompuestos poliméricos, revestimiento anticorrosivo y fotocatalisis, entre otros.

### **1.2.3.1 Nanocompuestos con polímeros.**

En los últimos años, los polímeros conductores son de los materiales más atractivos para el mundo de la electrónica, sin embargo no todos presentan propiedades de transferencia de electrones altas y una forma de eliminar este inconveniente es formar compuestos con materiales como el óxido de grafeno reducido que proporciona una gran área superficial a sus compuestos híbridos llevando a un aumento de capacidad de adsorción y capacidad de transporte de electrones [36].

### **1.2.3.2 Revestimiento anticorrosivo.**

La corrosión del metal es cada vez más grave y genera contaminación al medio ambiente. Las resinas epóxicas se usan ampliamente como adhesivos, recubrimientos y matrices compuestas como revestimientos anticorrosivos, sin embargo, presentan problemas cuando someten a altas temperaturas y una manera de resolverlo es incorporando un material inorgánico a la matriz polimérica. En este caso la incorporación de rGO evita la difusión de oxígeno y moléculas de agua a la superficie de los materiales metálicos debido a su estructura laminar y por lo tanto protege al metal de la oxidación [37].

### **1.2.3.3 Fotocatálisis.**

En la actualidad, la contaminación del agua es un tema que no sólo ha preocupado por la cantidad, si no por las características de los contaminantes. Los métodos convencionales como la adsorción, intercambio iónico, etc., se emplean para la eliminación de colorantes y otros compuestos orgánicos, sin embargo, presentan varios inconvenientes. Recientemente la degradación fotocatalítica, utilizando nanocompuestos con materiales semiconductores y rGO, ha logrado la descontaminación del agua de residuos orgánicos con la ayuda de la cobertura de luz visible y la combinación de agujeros de electrones que generan los defectos del óxido de grafeno [38].

### 1.3 Hidróxidos Dobles Laminares (HDL).

Los hidróxidos dobles laminares se encuentran dentro de la categoría de arcillas aniónicas, compuestos de naturaleza muy extendida pero fácil de sintetizar a nivel laboratorio. Este material ha despertado el interés de muchos investigadores por las distintas aplicaciones dentro del campo de los catalizadores o soportes de catalizadores, en muchos casos sustituyendo algunos cationes en su estructura [39].

#### 1.3.1 Estructura.

La estructura de los HDL corresponde a la hidrotalcita, un hidroxicarbonato de magnesio y aluminio natural que tiene como fórmula  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ . Se basa en láminas tipo brucita  $Mg(OH)_2$  cargadas positivamente, equilibrándose mediante la intercalación de los aniones en las regiones de la capa intermedia hidratada [40]. La estructura se puede describir como una lámina apilada por tres capas formando 4 láminas y tres espacios interlaminares como se muestra en la Figura 1.3.1 El espaciamiento basal es el espesor total de la lámina similar a la brucita y el espacio de capa intermedia donde se encuentran los aniones ( $CO_3^{2-}$  y  $NO_3^-$ ) junto con las moléculas de agua. Las láminas están formadas por la unión de octaedros que en el centro tienen a los cationes  $M^{2+}$  ( $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ , etc.) y  $M^{3+}$  ( $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ , etc.) y seis grupos  $OH^-$  en los vértices [41].

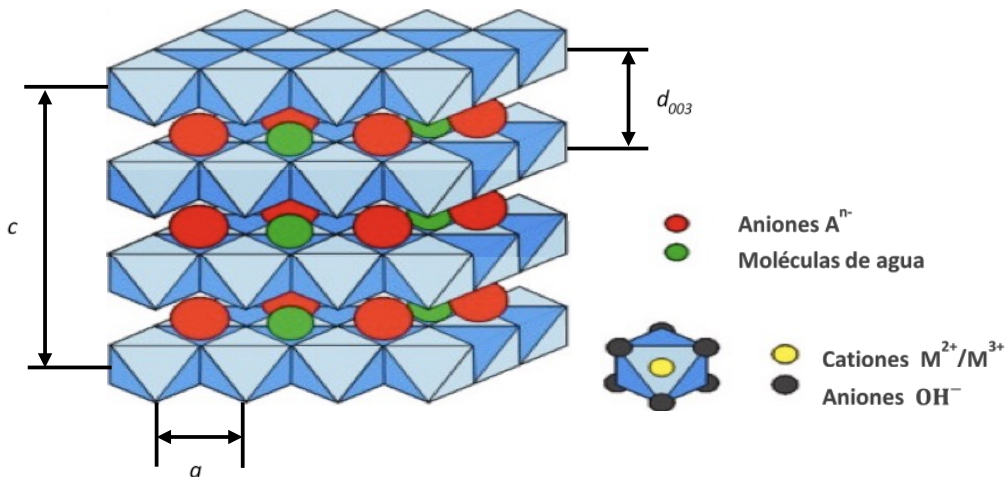
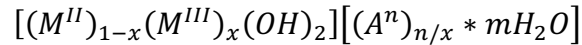


Figura 1.3.1 Estructura de los Hidróxidos Dobles laminares [41].

Todos los materiales sintetizados en el laboratorio se describen mediante la siguiente fórmula:



Donde:

$M^{II}$  = Cationes divalentes.

$M^{III}$  = Cationes trivalentes.

$A^n$  = Anión interlaminar.

$$x = \frac{M^{III}}{M^{II} + M^{III}}$$

m = número de moléculas de agua.

Se sabe que el valor de x permitido para formar HDL's estables va de 0.2 a 0.4. Este valor determina la densidad de carga de la capa positiva y la capacidad de intercambio iónico de los materiales. La estructura en capas interpone algunas limitaciones en la elección de los cationes divalentes y trivalentes, estos deben ser lo suficientemente grande para sustituirse en la estructura y así asumir la condición octaédrica. Por este motivo se pueden sintetizar utilizando cationes metálicos de radios iónicos similares al magnesio (0.65-0.8 Å) y al aluminio (0.5-0.8 Å) con características electrónicas compatibles [42]. Algunos iones metálicos se muestran en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3. Radios iónicos de cationes  $M^{II}$  y  $M^{III}$  (nm) [39].

$M^{II}$	Fe	Co	Ni	Mg	Cu	Zn	Pd
	0.061	0.065	0.069	0.072	0.073	0.074	0.086
$M^{III}$	Al	Co	Fe	Mn	Ga	Ru	Cr
	0.054	0.055	0.055	0.058	0.062	0.068	0.069

El anión ubicado en la capa intermedia puede ser cualquiera, su función es compensar el exceso de carga positiva, siempre y cuando no alteren a los iones metálicos. Hasta ahora se han intercalado muchos tipos de aniones; inorgánicos, orgánicos y complejos. Para los inorgánicos pueden ser  $Cl^-$ ,  $F^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ , para

los orgánicos son; carboxilatos, ácidos carboxílicos, alquisulfatos, alcanosulfatos y en el caso de los complejos tenemos como ejemplo al EDTA y la ftalocianina [39].

### 1.3.2 Propiedades.

Los hidróxidos dobles laminares tienen propiedades que los resaltan de muchos otros materiales, como la resistencia a la temperatura y su efecto memoria. Así mismo, la variedad de aniones y cationes que permite obtener materiales con diferentes composiciones químicas.

El efecto memoria es de las propiedades más atractivas de este tipo de materiales, ya que tienen la facilidad de reconstrucción después de someterlos a tratamientos térmicos. La descomposición depende de la naturaleza de los cationes en la capa intermedia, así como de los aniones de compensación presentes en el espacio interlaminar. Por lo general, la descomposición tiene lugar en 4 pasos. I) La eliminación de agua adsorbida físicamente en la superficie, II) remoción de agua entre las capas, III) eliminación de los grupos hidroxilos, y IV) remoción del anión en la capa intermedia. La descomposición conduce generalmente a la eliminación del 40% del peso inicial [43].

En los dos primeros pasos se eleva a una temperatura de 200°C, entre 250°C y 450°C se lleva a cabo el paso III, y entre 450°C y 500°C, el material calcinado perderá su estructura de capa y formarían óxidos metálicos altamente activos con buena estabilidad térmica y gran área superficial. La definición de efecto memoria retorna a la capacidad de reconstrucción después de la calcinación, esto es posible por la rehidratación de varios aniones, sin embargo, esto no sería posible cuando se rebasan los 700°C, ya que se forman las estructuras tipo espinela. En general, la temperatura de calcinación es el parámetro clave para controlar este proceso, que debe ser lo suficientemente alta para eliminar los aniones de compensación como los carbonatos o nitratos de la estructura, pero siempre evitando elevar demasiado la temperatura para poder lograr la reconstrucción [41].



El intercambio de aniones interlaminares y cationes metálicos durante su síntesis es posible siguiendo la fórmula general del material. Se debe obedecer la condición de los radios iónicos en el caso de los cationes trivalentes y divalentes, así como su relación molar, esto es posible por el efecto memoria, eliminando los carbonatos y nitratos por medio de la calcinación. Durante la reconstrucción, los aniones en la solución acuosa con la que se pone en contacto el óxido mixto se pueden intercalar en la capa intermedia, que es un método para cargar aniones con una afinidad débil [40].

### **1.3.3 Obtención.**

Existen diferentes métodos de síntesis para obtener un HDL, esto depende de los cationes y aniones que se desee introducir a la estructura de este. El más común es por coprecipitación a un pH constante, sin embargo, se tienen otros métodos que son fáciles y tienen como resultados materiales altamente cristalinos. De manera general se mencionan algunos como; Sol-gel, hidrólisis de urea, coprecipitación pH constante.

#### **1.3.3.1 Método Sol-gel.**

Es un método alternativo para sintetizar un HDL, tiene como ventaja obtener un producto de alta pureza y las condiciones de operación son relativamente sencillas, lo que permite una intercalación de moléculas orgánicas y especies biológicas al momento de sintetizar los HDL. Además, permite un control preciso sobre las propiedades estructurales de los productos. Con este método se obtienen materiales con un área específica alta y buena distribución de poros [44].

Un parámetro crucial por considerar en este método es el solvente que se utilizará durante la síntesis, así como su polaridad y su reactividad son importantes para su elección. Del mismo modo, la cantidad de agua a utilizar es de tomar en cuenta para llevar a cabo la hidrólisis para formar las láminas de los HDL. Para el procedimiento experimental se toma como ejemplo la síntesis de un HDL de Mg/Al donde se disuelve trisecobutóxido de aluminio en etanol y se calienta hasta 80°C por una hora,

luego se añade lentamente una solución de ácido nítrico 3M y de la misma manera se mantiene así por una hora para después agregar ácido acético. Después del proceso anterior se agrega gota a gota metóxido de magnesio a temperatura ambiente se mantiene con agitación constante por 18 h. La temperatura de secado es de 70°C [44].

### 1.3.3.2 Hidrólisis de urea.

El método comúnmente usado es el método de coprecipitación a pH constante, sin embargo, presenta poca homogeneidad al momento del goteo en la solución local de la síntesis dando como resultado un producto poco cristalino, un alto grado de agregación y una amplia distribución del tamaño de partículas [45].

Una opción de síntesis para corregir lo anterior es el método de hidrólisis de urea, perteneciendo a los métodos de precipitación de soluciones homogéneas. A diferencia de otros, los iones se producen por la descomposición de un compuesto orgánico liberador de amoniac como la urea como se muestra en la Figura 1.3.2. De esta forma se obtiene una mejor homogeneidad, dando como resultado materiales con alto grado de cristalinidad y buena distribución de tamaño de partícula [46].

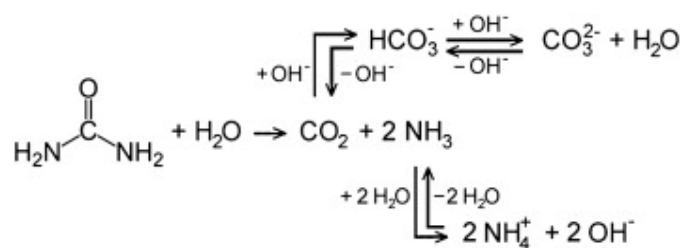


Figura 1.3.2 Descomposición de la urea en una solución acuosa [46].

Para el método experimental de la síntesis de HDL de Zn/Al, se utilizan sales de nitratos ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), urea y nitrato de amonio para controlar el pH al momento de reaccionar. Se utiliza nitrógeno para generar atmósfera inerte [47].

### 1.3.3.3 Coprecipitación pH constante.

El método más simple es el de coprecipitación a pH constante, donde las soluciones acuosas que contienen los cationes trivalentes ( $M^{3+}$ ) y divalentes ( $M^{2+}$ ) normalmente  $Mg^{2+}$  y  $Al^{3+}$ , se precipitan a un pH constante en un rango de 8-10 con la ayuda de una solución de NaOH. Para que la síntesis se pueda llevar a cabo sin complejidad es necesario realizar la síntesis en condiciones de baja sobresaturación, que de manera general se realiza mediante la adición lenta de soluciones mixtas de sales metálicas divalentes y trivalentes en un reactor que contiene una solución acuosa del anión manteniendo el pH constante. Para obtener un producto con alta cristalinidad se requiere un periodo de añejamiento a una cierta temperatura por un tiempo que puede llevar horas o inclusive días [43].

### 1.3.4 Aplicaciones.

A diferencia de muchas arcillas aniónicas basadas en silicatos, la mayoría obtenidas de manera natural en la tierra, los hidróxidos dobles laminares son accesibles. Es por esto que han sido intensamente investigados y como consecuencia se encuentran en una amplia gama de potenciales aplicaciones como catalizadores en la industria farmacéutica y de síntesis orgánica, eliminadores de aniones en tratamientos de aguas residuales, degradación de residuos orgánicos que provocan el efecto invernadero, etc. [39].

Así mismo, han sido partícipes en síntesis de compositos, incorporándose a otros materiales, modificando su estructura molecular. Los nanocompuestos de silicato en capas/polímeros son difíciles de controlar debido a su limitación para proporcionar variabilidad de composiciones químicas, sin embargo, las propiedades únicas de los HDL están bien caracterizadas y se usan convencionalmente como retardantes a la flama, catalizadores, intercambiadores de iones, matrices para biosensores, material de electrodo supercapacitor, entre otros. [48].

### 1.4 Nanocompositos a base de HDL/grafeno

Los materiales compuestos son aquellos que están constituidos por dos o más componentes, cuyas propiedades son superiores a las que tienen cada uno por separado. Con la finalidad de modificar o mejorar las propiedades físicas de cualquier material se busca incorporar un material a otro, de esta manera se pueden obtener distintos resultados al momento de aplicarlo en diferentes campos, que pueden ser en el área de los polímeros, revestimientos a la corrosión, retardantes a la flama, etc. [49]. En este caso, como ejemplo se puede mostrar en la Figura 1.4, al GO incorporado al HDL en diferentes posiciones.

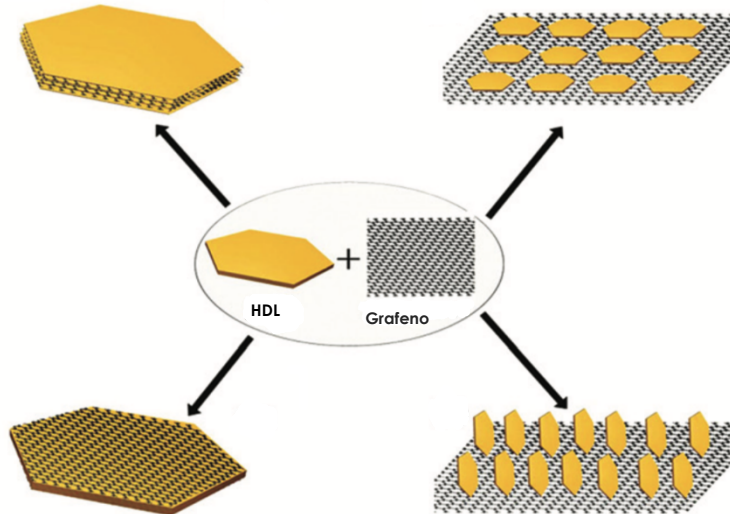


Figura 1.4 Nanocompuesto HDL/grafeno [50].

#### 1.4.1 Propiedades.

La combinación de varios materiales con distintas propiedades físicas y químicas para la formación de composites pueden heredar todas las ventajas de los materiales componentes, o incluso conducir a la formación de materiales multifuncionales con propiedades inesperadas para aplicaciones únicas [50].

Como se ha mencionado anteriormente, el grafeno y los HDL son materiales con propiedades atractivas. Sin embargo, sus aplicaciones son un poco limitadas debido

a su escasez. Como nanomateriales, las hojas de grafeno y las láminas de los HDL encuentran el problema común de la agregación durante su proceso de aplicación, ya que la mayoría de las propiedades del grafeno y los HDL son complementarias [51].

Por lo tanto, la combinación de grafeno y los HDL en nanocompuestos es un método propuesto para integrar sus distintas propiedades: el grafeno puede proporcionar una buena conductividad eléctrica y una alta resistencia mecánica, mientras que los HDL pueden proporcionar una buena reactividad química. De esa manera, se pueden formar fácilmente una red de transferencia de electrones mejorando sus propiedades fisicoquímicas entre ambos materiales, lo cual podría ser un aspecto importante como materiales funcionales avanzados [51].

Sin embargo, por las limitaciones que existen para obtener grafeno puro se utiliza el óxido de grafeno (GO) para llevar a cabo su incorporación en los materiales tipo HDT. Los resultados que se pueden esperar al formar un nanocompuesto con estos materiales (GO y HDL) son mayor resistencia a la temperatura, mayor tendencia a la fractura, mejor actividad catalítica, y mayor reactividad química [12].

En otro aspecto, también presentan propiedades inesperadas, como las estructuras porosas únicas para iones apropiadas para la catálisis y almacenamiento de energía. Con esto, la transferencia de masa y calor en una reacción pueden mejorar notablemente y los sitios activos se pueden exponer fácilmente a tal reacción, lo que puede resultar a una actividad catalítica alta [52].

### **1.4.2 Obtención de nanocompositos HDL/grafeno.**

La síntesis de nanocompuestos de HDL/grafeno es el primer paso para explorar sus propiedades, así como sus aplicaciones. Hasta ahora, se han explorado principalmente dos métodos para fabricar y lograr un nanocompositos base grafeno. Los métodos de obtención comúnmente utilizados se dividen en dos: Auto ensamblaje de grafeno y HDL, así como el crecimiento directo de HDL en grafeno.

### **1.4.2.1 Autoensamblaje de grafeno y HDL.**

Basado en la fuerza electrostática entre la superficie cargada positivamente de las láminas de los HDL y el lado negativo del grafeno, el auto ensamblaje del grafeno y los HDL es posible. La técnica de auto ensamblaje capa por capa se ha convertido en un método versátil y conveniente para la síntesis de películas híbridas multicapa debido a su estructura bien definida a escala nanométrica y su composición química bien controlada. Para el auto ensamblaje, los precursores son el GO y HDL exfoliado [50, 52].

### **1.4.2.2 Crecimiento directo de HDL en grafeno.**

Si se emplea grafeno o HDL como sustratos de crecimiento, la otra fase se puede formar in situ sobre los sustratos. Por ejemplo, la síntesis de HDL siempre se menciona como una síntesis de coprecipitación de cationes metálicos y el seguido crecimiento de cristales en la suspensión. Así, el hecho de que la superficie cargada negativamente del grafeno exhiba una fuerte capacidad de adsorción para los cationes metálicos en la suspensión hace que el grafeno sea adecuado para el crecimiento in situ de varios tipos de HDL debido a su gran área superficial específica [51].

### **1.4.3 Aplicaciones de los nanocompositos HDL/grafeno.**

Los materiales compuestos tienden a tener distintas aplicaciones, las más destacadas son: Almacenamiento de energía, catálisis y protección ambiental.

#### **1.4.3.1 Almacenamiento de energía.**

El uso amplio de fuentes de energía renovable requerirá una capacidad mayor de almacenamiento de energía eléctrica. Entre varias rutas prometedoras para el almacenamiento de energía, los supercapacitores electroquímicos están ganando cada vez más atención para complementar baterías en vehículos eléctricos híbridos, electrónica portátil y administración de energía industrial debido a su gran densidad de potencia, densidad de energía moderada y mayor ciclo de vida [51].

### 1.4.3.1 Catálisis.

Los HDL han sido investigados en los últimos años como catalizadores y soportes de catalizadores en reacciones como la síntesis orgánica, la foto degradación de residuos orgánicos, etc., sin embargo, su actividad catalítica siempre está limitada por sus propiedades mecánicas. Debido a su estructura única, el grafeno ha sido considerado como un material de soporte excepcional para la movilidad de en una alta área superficial. Para mejorar la actividad catalítica de los HDL se ha considerado la incorporación del grafeno exhibiendo como primera ventaja la alta área superficial del grafeno que puede activar los sitios catalíticos del material tipo hidrotalcita [54].

### 1.4.3.1 Protección ambiental.

Durante la última década, una amplia gama de contaminantes químicos, gases del efecto invernadero y otros gases peligrosos han sido liberados al medio ambiente. Debido a esto se han desarrollado distintos materiales para controlar la contaminación con éxito. Entre las distintas tecnologías disponibles, el proceso de adsorción es ampliamente utilizado y considerado como una opción para controlar la contaminación que existe en la actualidad. El área superficial extremadamente alta, los electrones  $\pi$  deslocalizados y sus propiedades químicas hacen del grafeno una excelente opción para formar nuevos nanomateriales compósitos con los HDL [51].

Así el desarrollo de nuevos nanomateriales híbridos GO/HDL permitirá aplicarlos en áreas tan diversos como las ya mencionadas.

**Bibliografía**

- [1] L. Chen, H. Yu, J. Zhong, L. Song, J. Wu, W. Su, "Graphene field emitters: A review of fabrication, characterization and properties," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 220, pp. 44–58, 2017.
- [2] Y. Zhong, Z. Zhen, H. Zhu, "FlatChem Graphene : Fundamental research and potential applications Solution phase methods," *FlatChem*, vol. 4, pp. 20–32, 2017.
- [3] A. Eftekhari, H. Garcia, "The necessity of structural irregularities for the chemical applications of graphene," *Mater. Today Chem.*, vol. 4, pp. 1–16, 2017.
- [4] Y. Fu, T. Ragab, C. Basaran, "The effect of Stone-Wales defects on the mechanical behavior of graphene nano-ribbons," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 124, pp. 142–150, 2016.
- [5] P. Koskinen, S. Malola, H. Häkkinen, "Self-passivating edge reconstructions of graphene," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 11, pp. 1–4, 2008.
- [6] F. Banhart, J. Kotakoski, A. Krasheninnikov, "Structural Defects in Graphene," *ACS Nano*, vol. 5, no. 1, pp. 26–41, 2011.
- [7] I. Fampiou, A. Ramasubramaniam, "Binding of Pt nanoclusters to point defects in graphene: Adsorption, morphology, electronic structure," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 11, pp. 6543–6555, 2012.
- [8] T. J. Davies, M. E. Hyde, R. G. Compton, "Nanotrench arrays reveal insight into graphite electrochemistry," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 44, no. 32, pp. 5121–5126, 2005.
- [9] W. Lee, S. Suzuki, M. Miyayama, "Electrode properties of defect-introduced graphene sheets for electrochemical capacitors using aqueous electrolyte," *Electrochim. Acta*, vol. 142, pp. 240–246, 2014.
- [10] I. Y. Jeon, H. Jung, S. Jung, J. Soe, M. Kim, L. Dai, J. Baek, "Large-scale production of edge-selectively functionalized graphene nanoplatelets via ball milling and their use as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 4, pp. 1386–1393, 2013.



- [11] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, “Superior Thermal Conductivity of,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 3, pp. 902–907, 2008.
- [12] D. G. Papageorgiou, I. A. Kinloch, R. J. Young, “Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 90, pp. 75–127, 2017.
- [13] P. Zhang, L. Ma, F. Fan, Z. Zeng, C. Peng, P. Loya, Z. Liu, Y. Gong, J. Zhang, X. Zhang, P. Ajayan, T. Zhu, J. Lou, “Fracture toughness of graphene,” *Nat. Commun.*, vol. 5, pp. 1–7, 2014.
- [14] S. H. Lee, D. H. Lee, W. J. Lee, S. O. Kim, “Tailored assembly of carbon nanotubes and graphene,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 8, pp. 1338–1354, 2011.
- [15] X. Li, L. Colombo, R. S. Ruoff, “Synthesis of Graphene Films on Copper Foils by Chemical Vapor Deposition,” *Adv. Mater.*, pp. 6247–6252, 2016.
- [16] S. Stankovich, D. Dikin, R. Piner, K. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. Nguyen, R. Ruoff “Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 7, pp. 1558–1565, 2007.
- [17] A. K. Geim, “Nobel Lecture: Random walk to graphene,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 83, no. 3, pp. 851–862, 2011.
- [18] X. Li, H. Zhu, K. Wang, A. Cao, J. Wei, C. Li, Y. Jia, Z. Li, X. Li, D. Wu., “Graphene-on-silicon schottky junction solar cells,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 25, pp. 2743–2748, 2010.
- [19] S. Ren, P. Rong, Q. Yu, “Preparations, properties and applications of graphene in functional devices: A concise review,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 11, pp. 11940–11955, 2018.
- [20] F. Shayeganfar, R. Shahsavari, “Oxygen- and Lithium-Doped Hybrid Boron-Nitride/Carbon Networks for Hydrogen Storage,” *Langmuir*, vol. 32, no. 50, pp. 13313–13321, 2016.
- [21] X. Liang, Q. Cheng, “Synergistic reinforcing effect from graphene and carbon nanotubes,” *Compos. Commun.*, vol. 10, no. August, pp. 122–128, 2018.

- [22] S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, "Carbocatalysis by graphene-based materials" *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 12, pp. 6179–6212, 2014.
- [23] T. Kuila, S. Bose, A. K. Mishra, P. Khanra, N. H. Kim, J. H. Lee, "Chemical functionalization of graphene and its applications," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 57, no. 7, pp. 1061–1105, 2012.
- [24] A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, "Structure of Graphite Oxide Revisited II," *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 23, pp. 4477–4482, 1998.
- [25] M. Adeel, M. Bilal, T. Rasheed, A. Sharma, H. M. N. Iqbal, "Graphene and graphene oxide: Functionalization and nano-bio-catalytic system for enzyme immobilization and biotechnological perspective," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 120, pp. 1430–1440, 2018.
- [26] W. Gao, "The chemistry of graphene oxide," *Graphene Oxide Reduct. Recipes, Spectrosc. Appl.*, pp. 61–95, 2015.
- [27] R. Recipes, *Graphene Oxide*, 2015th ed. Springer International Publishing Switzerland: Springer, 2015.
- [28] B. C. Brodie, "On the Atomic Weight of Graphite," *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. 149, no. 0, pp. 249–259, 1859.
- [29] W. S. Hummers, R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 6, p. 1339, 1958.
- [30] J. Park, Y. S. Cho, S. J. Sung, M. Byeon, S. J. Yang, C. R. Park, "Characteristics tuning of graphene-oxide-based-graphene to various end-uses," *Energy Storage Mater.*, vol. 14, no. December 2017, pp. 8–21, 2018.
- [31] S. Pei and H. M. Cheng, "The reduction of graphene oxide," *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 9, pp. 3210–3228, 2012.
- [32] Y. Kopelevich, P. Esquinazi, "Graph ene physics in graphite," *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 24, pp. 4559–4563, 2007.
- [33] G. Mihail, M. Ionit, S. Ioan, J. S. Burns, H. Iovu, "Graphene and functionalized graphene : Extraordinary prospects for nanobiocomposite materials," vol. 121, pp. 34–57, 2017.

- [34] M. J. McAllister, J. Li, D. Adamson, H. Schniepp, A. Abdala, J. Liu, M. Herrera, D. Milius, R. Car, R. Homme I. Aksay, "Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite," *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 18, pp. 4396–4404, 2007.
- [35] H. J. Shin, K. K. Kim, A. Benayad, S. M. Yoon, H. K. Park, I. S. Jung, M. H. Jin, H. K. Jeong, J. M. Kim, J. Y. Choi, Y. H. Le, "Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 12, pp. 1987–1992, 2009.
- [36] B. C. Ozkan, T. Soganci, H. Turhan, and M. Ak, "Investigation of rGO and chitosan effects on optical and electrical properties of the conductive polymers for advanced applications," *Electrochim. Acta*, vol. 295, pp. 1044–1051, 2019.
- [37] D. Yu, S. Wen, J. Yang, J. Wang, Y. Chen, J. Luo, Y. Wu, "RGO modified ZnAl-LDH as epoxy nanostructure filler: A novel synthetic approach to anticorrosive waterborne coating," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 326, pp. 207–215, 2017.
- [38] M. Sharma, K. Behl, S. Nigam, M. Joshi, "TiO<sub>2</sub>-GO nanocomposite for photocatalysis and environmental applications: A green synthesis approach," *Vacuum*, vol. 156, no. August, pp. 434–439, 2018.
- [39] Z. P. Xu, J. Zhang, M. O. Adebajo, H. Zhang, C. Zhou, "Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives," *Appl. Clay Sci.*, vol. 53, no. 2, pp. 139–150, 2011.
- [40] V. Rives and M. A. Ulibarri, "Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 181, no. 1, pp. 61–120, 1999.
- [41] K. H. Goh, T. T. Lim, Z. Dong, "Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review," *Water Res.*, vol. 42, no. 6–7, pp. 1343–1368, 2008.
- [42] B. Ballarin, A. Mignani, F. Mogavero, S. Gabbanini, M. Morigi, "Hybrid material based on ZnAl hydrotalcite and silver nanoparticles for deodorant formulation," *Appl. Clay Sci.*, vol. 114, pp. 303–308, 2015.

- [43] V. Rives, "Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 75, no. 1–3, pp. 19–25, 2002.
- [44] J. Prince, A. Montoya, G. Ferrat, J. S. Valente, "Proposed general sol - Gel method to prepare multimetallic layered double hydroxides: Synthesis, characterization, and envisaged application," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 24, pp. 5826–5835, 2009.
- [45] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, R. Vivani, "1998-Costantino\_etal-New Synthetic Routes to Hydrotalcite-Like Compounds.pdf," 1998.
- [46] A. Inayat, M. Klumpp, W. Schwieger, "The urea method for the direct synthesis of ZnAl layered double hydroxides with nitrate as the interlayer anion," *Appl. Clay Sci.*, vol. 51, no. 4, pp. 452–459, 2011.
- [47] J. Liu, J. Song, H. Xiao, L. Zhang, Y. Qin, D. Liu, W. Hou, N. Du, "Synthesis and thermal properties of ZnAl layered double hydroxide by urea hydrolysis," *Powder Technol.*, vol. 253, pp. 41–45, 2014.
- [48] J. Hu, M. Gan, L. Ma, J. Zhang, S. Xie, F. Xu, J. Zheng, X. Shen, H. Yin, "Preparation and enhanced properties of polyaniline/grafted intercalated ZnAl-LDH nanocomposites," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 328, no. 3, pp. 325–334, 2015.
- [49] J. Santiago, M. Olivares. Galán Marín, C. Roa Fernández, "Composites : Characteristics Applications in Building," *Inf. Construcción*, vol. 54, no. 484, pp. 45–62, 2003.
- [50] M. Q. Zhao, Q. Zhang, J. Q. Huang, F. Wei, "Hierarchical nanocomposites derived from nanocarbons and layered double hydroxides - Properties, synthesis, and applications," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 4, pp. 675–694, 2012.
- [51] Y. Cao, G. Li, X. Li, "Graphene/layered double hydroxide nanocomposite: Properties, synthesis, and applications," *Chem. Eng. J.*, vol. 292, pp. 207–223, 2016.
- [52] X. Huang, X. Qi, F. Boey, H. Zhang, "Graphene-based composites," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 2, pp. 666–686, 2012.

- [53] Y. Wang, Y. Wang, A. S. Angelatos, A. S. Angelatos, F. Caruso, and F. Caruso, "Template Synthesis of Nanostructured Materials via Layer-by-Layer Assembly †," *Society*, vol. 20, no. 3, pp. 848–858, 2008.
- [54] Z. Huang, P. Wu, B. Gong, Y. Fang, and N. Zhu, "Fabrication and photocatalytic properties of a visible-light responsive nanohybrid based on self-assembly of carboxyl graphene and ZnAl layered double hydroxides," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 15, pp. 5534–5540, 2014.

# **Capítulo 2**

## **Desarrollo**

### **Experimental**

## 2.1 Introducción.

En este capítulo se describe la parte experimental de la síntesis de los materiales empleados para la obtención de los nanocompositos de óxido de grafeno/hidróxidos dobles laminares (GO-HDL). Además, se mencionan y describen las técnicas de caracterización utilizadas para determinar las propiedades fisicoquímicas de los nanomateriales compositos obtenidos.

## 2.2 Síntesis de Óxido de Grafeno.

El óxido de grafeno se sintetizó por el método de Hummers modificado, donde las condiciones de operación (tiempo y temperatura) basado en el método reportado anteriormente [1]. Los reactivos que se utilizaron para la síntesis del GO se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Reactivos para sintetizar el óxido de grafeno.

<b>Reactivo</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Peso molecular (g/gmol)</b>	<b>Pureza</b>
<i>Grafito natural</i>	C	12	99%
<i>Nitrato de sodio</i>	NaNO <sub>3</sub>	84.99	99%
<i>Ácido sulfúrico</i>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	98	98%
<i>Permanganato de potasio</i>	KMnO <sub>4</sub>	158	99%
<i>Peróxido de hidrógeno</i>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34	30%
<i>Agua desionizada</i>	H <sub>2</sub> O	18	99%
<i>Ácido clorhídrico</i>	HCl	36.5	37.3%

El método consiste en oxidar y funcionalizar al grafito natural. Para el procedimiento experimental se tomaron en cuenta los cuidados de higiene y seguridad debido a que se emplearon compuestos ácidos, por lo que la síntesis se desarrolló dentro de una campana de extracción y equipos de seguridad necesarios.

## CAPÍTULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

Con el objetivo de obtener óxido de grafeno con mayor calidad y cristalinidad se dispuso de agua desionizada en todo el proceso de síntesis. Además, se prepararon dos soluciones:

- Solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  con una relación de 0.043 v/v, empleada durante la reacción de oxidación.
- Solución acuosa de HCl con una concentración de 5% masa de ácido para el proceso de lavado.

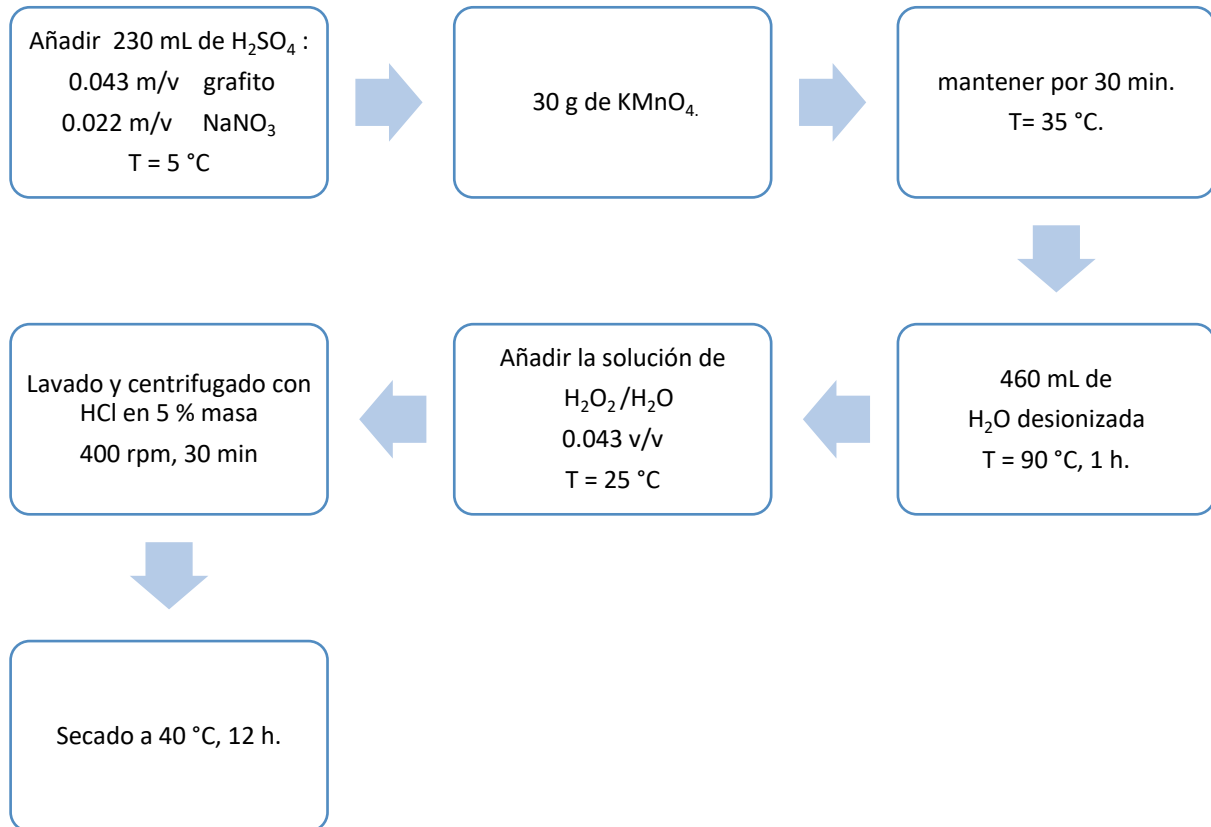
Para iniciar el proceso de síntesis se agregó  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , grafito natural y  $\text{NaNO}_3$ . En esta etapa es importante mantener una temperatura baja ( $T= 5\text{ }^\circ\text{C}$ ), posteriormente se agregó  $\text{KMnO}_4$ . Después de 30 min, la temperatura se incrementó a  $35\text{ }^\circ\text{C}$  y la mezcla se mantuvo otros 30 min. A continuación, se agregó  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada y se elevó la temperatura a  $90\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 h. La suspensión resultante se diluyó con la solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  para disminuir la temperatura ( $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ) de forma lenta, por ser una reacción exotérmica, todo el procedimiento anterior se realizó manteniendo la suspensión con agitación constante.

Al finalizar la reacción de oxidación se realizaron dos procesos de lavado y centrifugado (400 rpm, 30 min) utilizando la solución de HCl al 5% masa con el propósito de eliminar los residuos que se pueden formar durante la reacción y obtener una mejor cristalinidad del óxido de grafeno.

Finalmente, el sólido se sometió a un proceso de secado por 12 h a  $40^\circ\text{C}$ . En el Diagrama 2.1 se muestra el proceso experimental para la obtención del óxido de grafeno.



Diagrama 2.1 Método de Hummers modificado para sintetizar óxido de grafeno



### 2.3 Síntesis de HDL Zn/Al.

El hidróxido doble laminar de Zn/Al se sintetizó por el método de hidrólisis de urea, este método a diferencia de otros (coprecipitación a pH constante) utiliza urea en lugar de NaOH como agente precipitante. La ventaja de utilizar la urea es que la hidrólisis se lleva a cabo lentamente y es soluble en agua [2]. Los reactivos que se utilizaron para la síntesis del HDL Zn/Al se muestran en la Tabla 2.2.

La relación molar para la síntesis fue Zn/Al = 2, para esto se pesaron las cantidades necesarias de nitrato de Zinc hexahidratado (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O) y de nitrato de aluminio nonahidratado (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O). Estos pesos fueron calculados en función

de la relación molar y la fórmula general de los hidróxidos dobles laminares para sintetizar 20 g de material.

Tabla 2.2 Reactivos para la síntesis del HDL por el método de hidrólisis de urea.

<b>Reactivos</b>	<b>Fórmula</b>	<b>Peso molecular (g/gmol)</b>	<b>Pureza</b>
<i>Nitrato de zinc</i>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	297.49	98%
<i>Nitrato de aluminio</i>	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	374.098	98%
<i>Nitrato de amonio</i>	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	80.043	98%
<i>Urea</i>	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	60.06	97%

Para la urea (CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O) y el nitrato de amonio (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>) se usaron dos relaciones, las cuales se mencionan a continuación [3].

Relación molar de la urea y los iones metálicos de Zn<sup>2+</sup> y Al<sup>3+</sup>.

$$\frac{[urea]}{[iones\ metálicos]} = 3.5$$

Relación molar del nitrato de amonio con respecto a la concentración de la urea.

$$\frac{[\sum NO_3^-]}{[urea]} = 2.5$$

Para disolver ambos reactivos se utilizó agua destilada previamente hervida, esto para eliminar los carbonatos que pudieran estar presentes y así no afectar a la reacción. Se introdujeron en un matraz balón de tres vías con atmósfera inerte de nitrógeno (N<sub>2</sub>). La temperatura de reacción fue de 90 °C durante 12 h. Después de 12 h de reacción, se realizaron 3 lavados con agua destilada hervida y centrifugaciones a 3800 rpm, dejándose secar a 80 °C durante 12 h, obteniendo así el material tipo hidrotalcita.

## 2.4 Incorporación del óxido de grafeno a los HDL.

Para incorporar el óxido de grafeno a los materiales HDL Zn/Al se utilizó el mismo método de síntesis de hidrólisis de urea. El GO se incorporó con tres diferentes porcentajes (3%, 5% y 10% en masa) respecto a lo teórico calculado para 20 g de HDL Zn/Al.

El óxido de grafeno sintetizado se colocó en un baño ultrasónico durante una hora a temperatura ambiente con el fin de dispersarse totalmente en agua. Una vez disperso, el GO se agregó a un matraz balón de tres vías junto con las soluciones de nitrato de zinc, nitrato de aluminio, nitrato de amonio y urea, en atmósfera inerte de nitrógeno a 90°C durante 12 h de reacción.

Finalizadas las 12 h de reacción se realizaron tres lavados, se secó a 80 °C durante 12 h, para así obtener los nanocompuestos. En la Tabla 2.3 se menciona la nomenclatura que se empleó para identificar a los materiales obtenidos.

Tabla 2.3 Materiales incorporados en diferentes porcentajes peso.

<b>Materiales</b>	<b>claves</b>
<i>HDL-ZnAl/3% GO</i>	GO-1
<i>HDL-ZnAl/5% GO</i>	GO-2
<i>HDL-ZnAl/10% GO</i>	GO-3

## 2.5 Difracción de Rayos-X.

La técnica de difracción de rayos-X (DRX) nos permite identificar las fases cristalinas y grado de cristalinidad de los materiales. Los rayos-X son radiaciones electromagnéticas de longitud de onda más cortas que se atribuyen a cambios reversibles en la energía de los sistemas atómicos y se originan en las transiciones entre los electrones de más profundo nivel de energía de los átomos. Cuando se

dispersan en un entorno ordenado cristalino tienden a darse interferencias entre los mismos rayos-X dando como resultado la difracción [4].

Esta técnica está ligada con la Ley de Bragg, donde podemos calcular los parámetros red de la estructura del material. La ecuación se representa de la siguiente manera:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta$$

d= distancia interlaminar

$\lambda$ = longitud de onda

$\theta$ = ángulo de incidencia de los rayos -X

Los análisis de difracción de rayos-X se realizaron en un difractómetro Philips X'Pert PRO configurado con la geometría de Bragg-Brentano que trabaja con un tubo de rayos-X con un ánodo de cobre a un potencial de de 45 kV y 40 mA, utilizando la radiación  $k\alpha$  del cobre ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ) con un barrido de  $4^\circ$  hasta  $80^\circ$  ( $2\theta$ ).

Las fases cristalinas fueron identificadas por comparación con los patrones de difracción comprendidos en la base de datos del JCPDS (The Joint Committed on Powder Diffraction Standards) de la ICDD (International Center for Diffraction Data).

### **2.6 Resonancia Magnética nuclear (RMN).**

La resonancia magnética nuclear (RMN) estudia el comportamiento de los núcleos atómicos con spin diferente de cero bajo la influencia de un campo magnético externo. De esta manera nos indica cuantos ambientes químicos distintos del carbono presenta un material y esto dependiendo del número de señales y el desplazamiento químico de la misma [5].

La espectroscopia de RMN explota las propiedades magnéticas de ciertos núcleos, las aplicaciones más importantes son la espectroscopia de RMN del  $^{13}\text{C}$ . Los espectros se obtuvieron a temperatura ambiente usando un equipo Bruker Avance

400, con una frecuencia de 100.6 MHz con un tiempo de contacto de 4 min, pulso de 45° de 1  $\mu$ s y un retraso de ciclo de 20 s.

### 2.7 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.

Mediante esta técnica se pueden identificar los diferentes grupos funcionales que se localizan en nuestros materiales. Las asignaciones de bandas se realizaron mediante intervalos de frecuencia que se obtienen bibliográficamente, ya que cada grupo funcional cuenta con un intervalo característico [4].

En la Tabla 2.4 se muestran los valores en cada región, resaltando las más utilizadas en un intervalo de número de onda de 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 670  $\text{cm}^{-1}$ .

Tabla 2.4 Regiones del infrarrojo.

Región	Longitud de onda ( $\lambda$ ) $\mu\text{m}$	Número de onda $\text{cm}^{-1}$
<b>Cercano</b>	0.78 a 2.5	12800 a 4000
<b>Medio</b>	2.5 a 50	4000 a 200
<b>Lejano</b>	50 a 1000	200 a 10
<b>Más utilizada</b>	2.5 a 15	4000 a 670

Esta técnica de análisis se realizó en un equipo Perkin-Elmer FT-IR spectrometer Frontier. Los análisis se realizaron en un intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , con la resolución ajustada en 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### 2.8 Análisis Térmico Gravimétrico (ATG).

Los análisis térmicos son necesarios para poder observar el comportamiento que tendrán nuestros materiales sintetizados en función de la temperatura y la pérdida de masa, el ATG se caracteriza por llevar a un analito a temperaturas muy altas superando los 700 °C [6].

Los análisis ATG se realizaron en equipo Perkin-Elmer STA 6000 con una temperatura inicial de 30 °C, elevándola hasta 900 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en una corriente de nitrógeno.

### **2.9 Microscopia electrónica de barrido (MEB).**

Esta técnica analiza la morfología del material, de esta manera se puede analizar cómo afecta la incorporación del óxido de grafeno reducido a la estructura de los HDL Zn/Al y que forma toma dentro de ellos. Para analizar los materiales (GO, GO-1, GO-2, GO-3) se utilizó el microscopio JSM 7800F JEOL con una resolución de 1.2 nm a 1 kV de aceleración y de 0.8 nm a 15 kV.

### **2.10 Microscopia electrónica de transmisión (MET).**

La microscopia electrónica de transmisión nos permite la caracterización de una estructura cristalina y la composición elemental de nanopartículas de materiales catalíticos, aleaciones metálicas, materiales mesoporosos, polímeros, entre otros.

Para los materiales HDL Zn/Al, GO y GO-1 se utilizó un microscopio modelo JEM-ARM200CF con capacidad de resolución atómica operando en modo MET con voltajes de aceleración de 80-200 kV. Para los materiales GO-2 y GO-3 se utilizó un microscopio modelo JEM-2100 que puede ser operado a diferentes voltajes (80, 100, 120, 1600 y 200 kV) ambos cuenta con un cañón de electrones de cátodo frío y un corrector de aberración esférica CEOS para el modo MET, lo que permite obtener imágenes con resolución de hasta 78 pm y de esta manera capturar imágenes para analizar la estructura de los materiales.

**Bibliografía:**

- [1] M. G. Álvarez, D. Tichit, F. Medina, J. Llorca, "Role of the synthesis route on the properties of hybrid LDH-graphene as basic catalysts," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 396, pp. 821–831, 2017.
- [2] J. Liu, J. Song, H. Xiao, L. Zhang, Y. Qin, D. Liu, W. Hou, N. Du, "Synthesis and thermal properties of ZnAl layered double hydroxide by urea hydrolysis," *Powder Technol.*, vol. 253, pp. 41–45, 2014.
- [3] A. Inayat, M. Klumpp, W. Schwieger, "The urea method for the direct synthesis of ZnAl layered double hydroxides with nitrate as the interlayer anion," *Appl. Clay Sci.*, vol. 51, no. 4, pp. 452–459, 2011.
- [4] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Niemann, "Principios de Análisis Instrumental", 5° Ed. McGraw-Hill, Madrid, España, 2001.
- [5] F. A. L. De Souza, A. R. Ambrozio, E. S. Souza, D. F. Cipriano, W. L. Scopel, and J. C. C. Freitas, "NMR spectral parameters in graphene, graphite, and related materials: Ab initio calculations and experimental results," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 48, pp. 27707–27716, 2016.
- [6] M. P. Lavin-Lopez, A. Paton-Carrero, L. Sanchez-Silva, J. L. Valverde, and A. Romero, "Influence of the reduction strategy in the synthesis of reduced graphene oxide," *Adv. Powder Technol.*, vol 28, pp. 3195-3203, 2017.

# **Capítulo 3**

## **Análisis de Resultados**



### 3.1 Introducción.

Existen técnicas de caracterización para diferentes materiales, dichas técnicas nos pueden arrojar datos que permiten obtener información sobre las propiedades fisicoquímica de los productos sintetizados, además identificar el tipo de estructura de los materiales, cristalinidad, propiedades térmicas, composición, etc. En este capítulo se presentan y analizan los resultados de caracterización fisicoquímica de los materiales sintetizados como el óxido de grafeno (GO), hidróxidos dobles laminares de ZnAl (HDL) y los nanomateriales compositos de GO/HDL con contenidos teóricos de GO de 3%, 5% y 10% con simbologías GO-1, GO-2 y GO-3, respectivamente.

Para elegir una técnica se debe tomar en cuenta la información que se busca conocer del material. En este capítulo se mencionarán las técnicas que se utilizaron para los productos ya mencionados con anterioridad, arrojando información que nos ayudó a identificar la cristalinidad, grupos funcionales, propiedades térmicas, morfología y estructura molecular.

### 3.2 Difracción de rayos-X.

La técnica de DRX se utilizó en este trabajo para identificar las fases cristalinas presentes en los materiales sintetizados y de acuerdo con la Ley de Bragg, ya explicada en el Capítulo 2, se determinaron sus correspondientes parámetros de red.

Para calcular la distancia en el plano basal del GO ( $d_{002}$ ) se utilizó el ángulo  $2\theta$  de la reflexión del plano (002) como se muestra en la siguiente ecuación:

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta}$$

En el caso de los hidróxidos dobles laminares se calculó la distancia interlaminar utilizando el plano (003).

$$d_{003} = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta}$$

Una vez calculada la distancia interlaminar se pueden obtener los parámetros de red ( $a$ ) y ( $c$ ). Donde ( $a$ ) se define como la distancia entre cationes adyacentes en una misma lámina, obteniéndose a partir del pico correspondiente al plano (110). Por otra parte, el parámetro ( $c$ ) corresponde al espacio interlaminar y depende del apilamiento de las láminas, del tamaño de anión que se encuentran entre estas y del grado de hidratación, este parámetro se define por el plano (003) [1]. Las ecuaciones para determinar los parámetros de red “ $a$ ” y “ $c$ ” de los HDL son las siguientes.

$$a = 2d_{110} = \frac{\lambda}{2\text{sen}\theta}$$

$$c = 3d_{003}$$

$$\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$$

En la Figura 3.1 se muestran los resultados de DRX para el óxido de grafeno (GO), donde se observa un pico en un ángulo  $2\theta=10.58^\circ$  que representa al óxido de grafeno, y los picos adicionales en ángulos  $2\theta$  de  $26.68^\circ$  y  $42.38^\circ$  corresponden al óxido de grafeno reducido (rGO) en los planos (002) y (100), respectivamente y de acuerdo con el patrón de difracción reportado en la carta JCPDS: 89-8487 [2], [3], por sus siglas en inglés “The Joint Committed on Powder Diffraction Standards”. Finalmente, la distancia reticular para el óxido de grafeno reducido ( $d_{002}$ ), calculada mediante la Ley Bragg, resultó de  $3.26 \text{ \AA}$ , el cual presenta una red hexagonal.

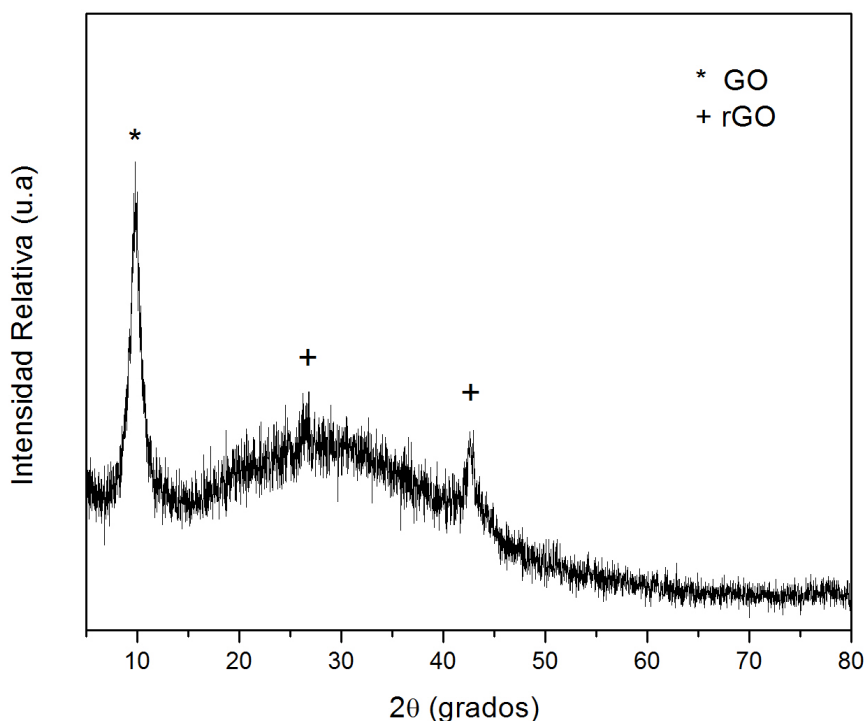


Figura 3.1 Diffractograma de rayos-X del óxido de grafeno.

Así mismo, en la Figura 3.2 se muestra el diffractograma para el material tipo hidrotalcita ZnAl, así como los diffractogramas de las tres muestras de HDL donde se incorporó el GO (GO-1, GO-2 y GO-3), mostrando los picos característicos en los planos (003), (006), (009), (015), (018), (110) y (113), correspondientes al patrón de difracción de la carta JCPDS: 14-0191 del mineral hidrotalcita con una red romboédrica [4].

Se observa que al incrementar la cantidad de GO en el material tipo hidrotalcita, la intensidad de los picos (110) y (113) generan reflexiones más definidas, lo que indica que la cristalinidad del material incrementa a medida que se aumenta la cantidad de GO.

De igual manera, se muestra un corrimiento en las reflexiones correspondientes al plano (003) hacia ángulos más grandes conforme va aumentando el contenido de GO, por lo que, mediante el uso de la Ley de Bragg, se determinaron las distancias

interlaminares  $d_{003}$  resultando en una disminución en este parámetro, afectando de igual manera al parámetro ( $c$ ) que están relacionadas entre sí como se observa en las ecuaciones ya mencionadas. En este sentido, se asumiría que a medida que se incrementa el contenido de GO en los nanocompositos, éstos presentan una interacción más fuerte provocando que el espacio interlaminar disminuya con respecto al material HDL Zn/Al de referencia.

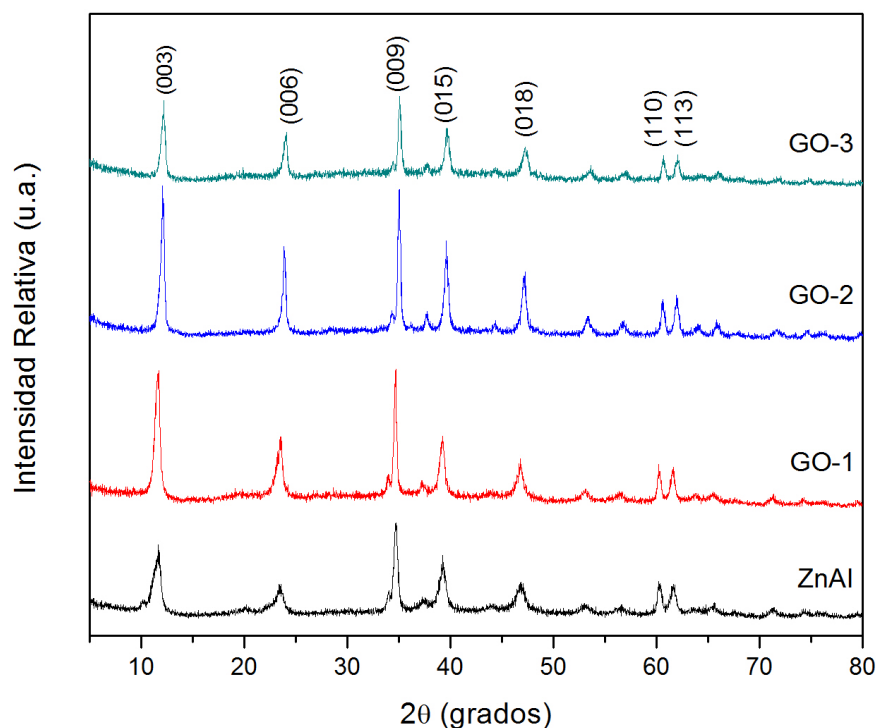


Figura 3.2 Difractograma de rayos-X del ZnAl, GO-1, GO-2 y GO-3.

Con las ecuaciones anteriores se calcularon los parámetros  $d_{003}$ , ( $a$ ) y ( $c$ ) para los materiales sintetizados, mostrándose en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Parámetros cristalográficos de los materiales HDL y los compositos.

Muestras	$2\theta$ (°)	$d_{003}$ (Å)	$a$ (Å)	$c$ (Å)
HDL-Zn/Al	11.65	7.41	3.07	22.23
GO-1	11.67	7.40	3.07	22.20
GO-2	11.73	7.37	3.07	22.11
GO-3	11.81	7.31	3.06	21.93

### 3.3 Resonancia magnética nuclear (RMN) de $^{13}\text{C}$ .

En la Figura 3.3 se muestran los 4 espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  que corresponden al óxido de grafeno junto con los nanocompositos GO-HDL Zn/Al. Tomando como referencia el espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  del GO, que muestra distintos picos característicos al material, el pico a 114 ppm pertenece al enlace -C de la hibridación  $sp^2$  del grafeno reducido, en 135 ppm se localiza los dobles enlaces C=C no aromáticos del GO. En este caso se puede adjudicar al arreglo molecular de la lámina. En el desplazamiento a 74 ppm se localiza el enlace C-OH perteneciente a los grupos funcionales del GO, y finalmente, en 63 ppm se puede identificar el enlace C-O-C que representa a los epóxidos.

Sin embargo, para los siguientes tres espectros que corresponden a las muestras GO-1, GO-2 y GO-3 se observa únicamente la señal del pico característico que corresponde al desplazamiento a 114 ppm, que como se ha mencionado, este pico es característico al enlace -C de la hibridación  $sp^2$  del grafeno reducido, lo que indica que la reducción de GO a rGO fue posible durante la síntesis de los nanocompositos [5].

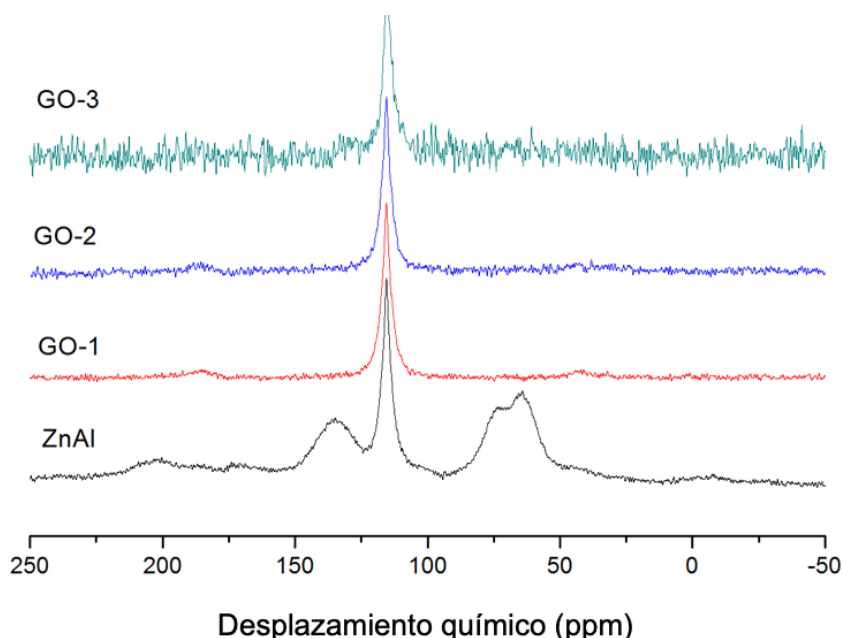


Figura 3.3 Espectros RMN  $^{13}\text{C}$  GO, GO-1, GO-2, GO-3.

Esta transformación química ocurrió debido a que anteriormente se reportó que una forma de reducir el óxido de grafeno es mediante reactivos químicos y una reducción química se puede llevar a cabo utilizando grupos  $\text{NH}_4^+$  [6], en este caso específico presentes en el nitrato de amonio y la urea durante el proceso de síntesis de los nanocompositos. De esta manera fue posible la reducción del GO y así formar el óxido de grafeno reducido (rGO) durante la síntesis de los nanocompositos.

### 3.4 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

El espectro de IR del óxido de grafeno se muestra en la Figura 3.4 y los correspondientes a los materiales ZnAl, GO-1, GO-2 y GO-3 se muestran en la Figura 3.5. La región infrarroja cuenta con una radiación con número de onda que varía entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $500\text{ cm}^{-1}$  dividiéndose según el tipo de radiación en tres regiones, infrarrojo cercano, medio y lejano [7].

De acuerdo con la Figura 3.4 se muestran las bandas características respecto a los grupos funcionales existentes en el óxido de grafeno. En el estiramiento alrededor de  $3187\text{ cm}^{-1}$  se localiza el grupo C-OH perteneciente a los grupos hidroxilos localizados en los bordes del material. En la figura también se observa una pequeña banda ancha alrededor de  $2100\text{ cm}^{-1}$  que podría asignarse a los enlaces  $\text{C}\equiv\text{C}$  en la red [8]. Asimismo, el grupo C=O se localiza el estiramiento a  $1718\text{ cm}^{-1}$  asignado a los grupos carbonilos del GO. La banda a  $1602\text{ cm}^{-1}$  se pueden asignar a la vibración C-C en la red grafitica, es decir los enlaces dentro de una lámina del grafeno, en la banda  $1150\text{ cm}^{-1}$  se encuentra el grupo epóxido C-O-C que forma parte de los bordes del GO y finalmente en la banda  $1040\text{ cm}^{-1}$  encontramos los enlaces C-O lineal [5].

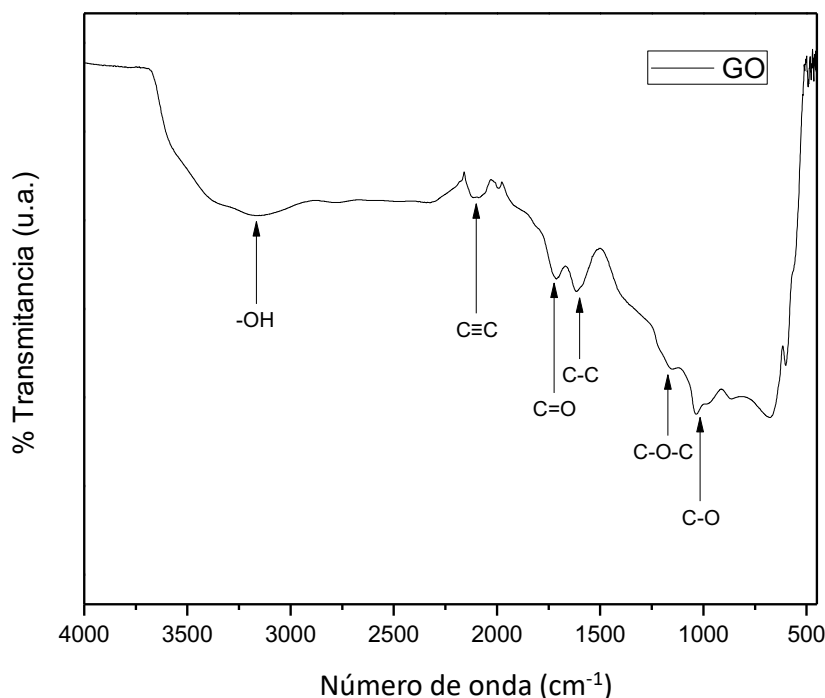


Figura 3.4 FTIR del óxido de grafeno.

En la Figura 3.5 se muestran los grupos funcionales presentes en los materiales tipo hidrotalcita ZnAl y los composites GO-1, GO-2 y GO-3. En los espectros se pueden observar la banda a  $3400\text{ cm}^{-1}$  el estiramiento perteneciente a los grupos -OH, que se encuentran en el espacio interlaminar de los materiales y a  $1650\text{ cm}^{-1}$  esta atribuida a la reflexión de moléculas de agua. Por otra parte, para los aniones  $\text{NO}_3^-$  que se encuentran de igual manera en el espacio interlaminar se pueden observar en la banda a  $1350\text{ cm}^{-1}$ , finalmente en la longitud de onda de  $746\text{ cm}^{-1}$  corresponden al grupo funcional Al-O y  $587\text{ cm}^{-1}$  al grupo Zn-O [9]. De manera general, los grupos funcionales presentes en el GO no se hacen presentes, ya que la cantidad de HDL en proporción al GO hace que enmascare dichos grupos en las bandas del FTIR.

Sin embargo, en el espectro de la muestra GO-1 si se logra observar la banda a  $2100\text{ cm}^{-1}$  que, como se mencionó anteriormente, podría asignarse a los enlaces

$C\equiv C$  en la red graffítica. Así mismo, se alcanza a observar la banda a  $1150\text{ cm}^{-1}$  que se asocia al grupo epóxido C-O-C.

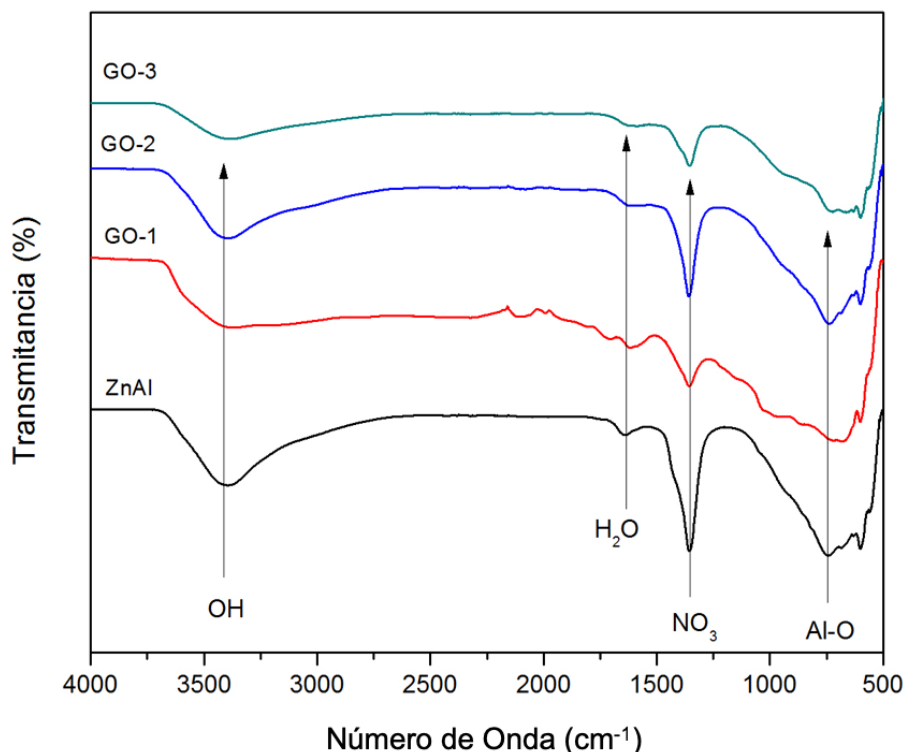


Figura 3.5 FTIR de los materiales ZnAl, GO-1, GO-2 y GO-3.

### 3.5 Análisis Termogravimétrico (ATG)

El análisis termogravimétrico se usa para observar el comportamiento de un material en función de la temperatura, así como el porcentaje de pérdida de masa que presenta conforme se incrementa la temperatura. Estos análisis se llevaron a cabo en atmósfera inerte ( $\text{N}_2$ ) [10].

En la Figura 3.6 se muestra la curva de ATG y DTG del óxido de grafeno. En el termograma se observa una primera etapa de pérdida de masa de 31 % que se atribuye a la desorción de moléculas de agua presentándose entre  $30\text{ °C}$  y  $176\text{ °C}$ , la segunda etapa se encuentra entre  $176\text{ °C}$  y  $379\text{ °C}$ , donde ocurre la descomposición de los grupos funcionales de oxígeno más débiles con una pérdida



de 55 % masa. Entre 379 °C y 783 °C se encuentra la tercera etapa de la mayor pérdida de masa de 87 %, donde se produce la eliminación de los grupos funcionales oxigenados más estables y finalmente, se observa una cuarta etapa entre 783 °C y 900 °C, observándose la pérdida total de masa debido a la formación del CO<sub>2</sub> como producto de combustión total del óxido de grafeno [11].

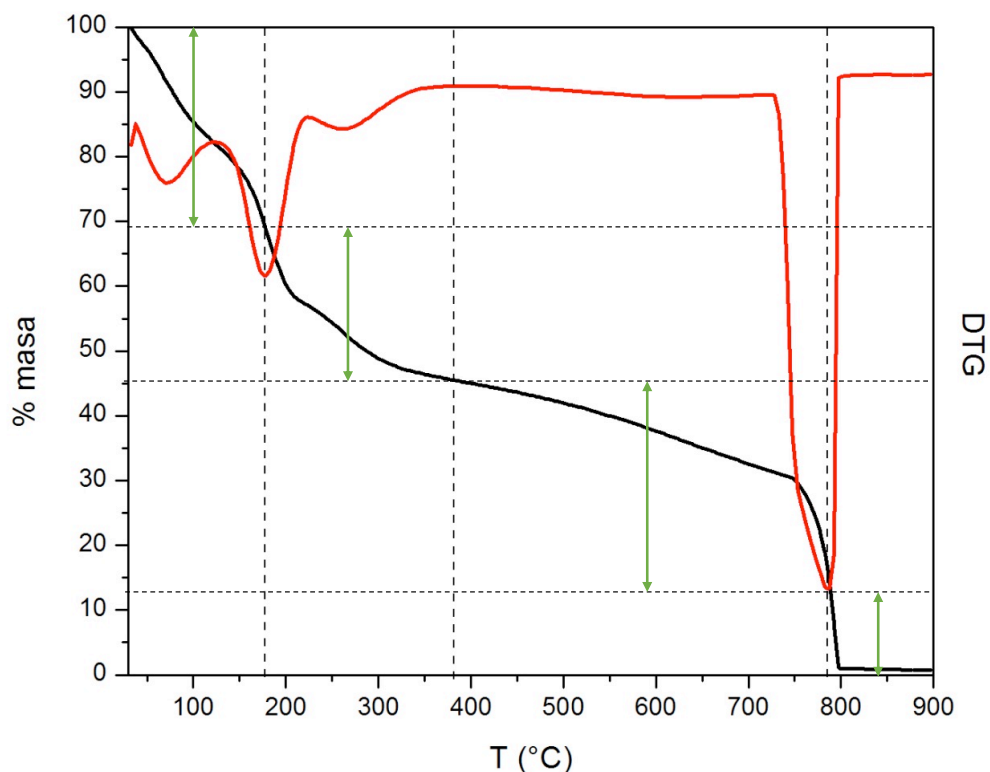


Figura 3.6 ATG óxido de grafeno.

En la Figura 3.7, se muestran las diferentes curvas de ATG para las muestras ZnAl, GO-1, GO-2 y GO-3. En la primera etapa, y de manera similar que, para el GO, ocurre la pérdida de agua fisisorbida, comenzando a observarse una diferencia de temperaturas y pérdida de masa en la degradación de los diferentes materiales (gráficas B, C y D), conforme aumenta el contenido de GO en este primer intervalo. En la segunda etapa, la pérdida de masa se asocia a la deshidroxilación y descomposición de los aniones de los HDL formando los óxidos mixtos del tipo Zn(Al)O. Con respecto a la muestra ZnAl (gráfica A) la pérdida de masa fue

ligeramente mayor a los materiales con GO (gráficas B, C y D) lo que indica que los materiales presentan una mayor estabilidad térmica debido a la presencia de rGO en los HDL. Esta estabilidad térmica se incrementa con el contenido de rGO en los HDL. En una tercera etapa, entre 490°C y hasta 900°C ocurre la formación de espinelas ( $ZnAl_2O_4$ ) provenientes de los óxidos mixtos  $Zn(Al)O$ . Por último, y sólo para los materiales que contienen rGO (gráficas B, C y D) se observa una cuarta etapa, mostrando la degradación total del rGO, como se mostró en la Figura 3.5, donde se observa que a partir de 753°C, el material muestra la pérdida total en masa del rGO debido a la transformación en  $CO_2$  [12].

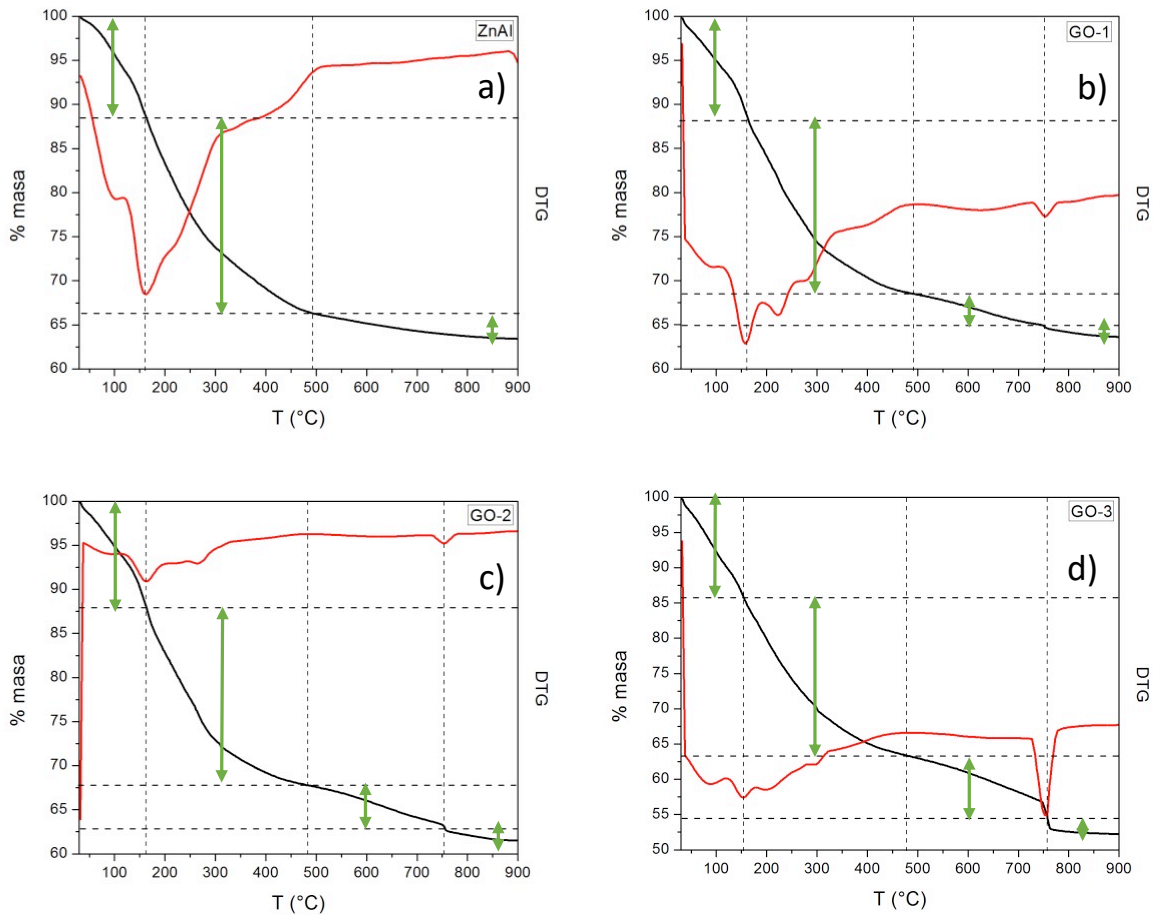


Figura 3.7 ATG para las muestras Zn/Al, GO-1, GO-2, GO-3.

## CAPÍTULO 3 ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la Tabla 3.2 se muestran las distintas temperaturas donde se presentan las etapas de descomposición de los materiales y en la Tabla 3.3 se presentan los porcentajes masa que se degradan en las diferentes temperaturas partir de las curvas de ATG y DTG.

Tabla 3.2. Etapas y temperaturas de descomposición.

muestra	Primera etapa (°C)	Segunda etapa (°C)	Tercera etapa (°C)	Cuarta etapa (°C)
ZnAl	158	490	900	-
GO-1	162	492	753	900
GO-2	164	481	755	900
GO-3	154	481	757	900

Tabla 3.3 Etapas y porcentajes masa de descomposición.

muestra	Primera etapa (% masa)	Segunda etapa (% masa)	Tercera etapa (% masa)	Cuarta etapa (% masa)
ZnAl	11	33	66	-
GO-1	11	32	65	66
GO-2	12	32	37	39
GO-3	13	36	45	48

### 3.6 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Los resultados de MEB nos permitieron conocer la morfología de los nanomateriales obtenidos durante este trabajo y verificar si hubo algún cambio en ella con la incorporación del óxido de grafeno en los hidróxidos dobles laminares de Zn/Al.

En la Figura 3.8 se presentan las micrografías de las muestras GO, GO-1, GO-2 y GO-3. Para el caso del GO se observa que el material se encuentra en forma de

### CAPÍTULO 3 ANÁLISIS DE RESULTADOS

láminas delgadas unidas entre sí [13]. Por otra parte, en el caso de los nanocompositos GO-x se observan agregados en forma de pequeñas hojuelas laminares compactas de menor tamaño con respecto a las láminas largas del GO [14]. Este tipo de morfología es típica de los materiales tipo hidrotalcita, sin embargo para la muestra GO-3 se puede observar además un entrecruzamiento de las hojuelas.

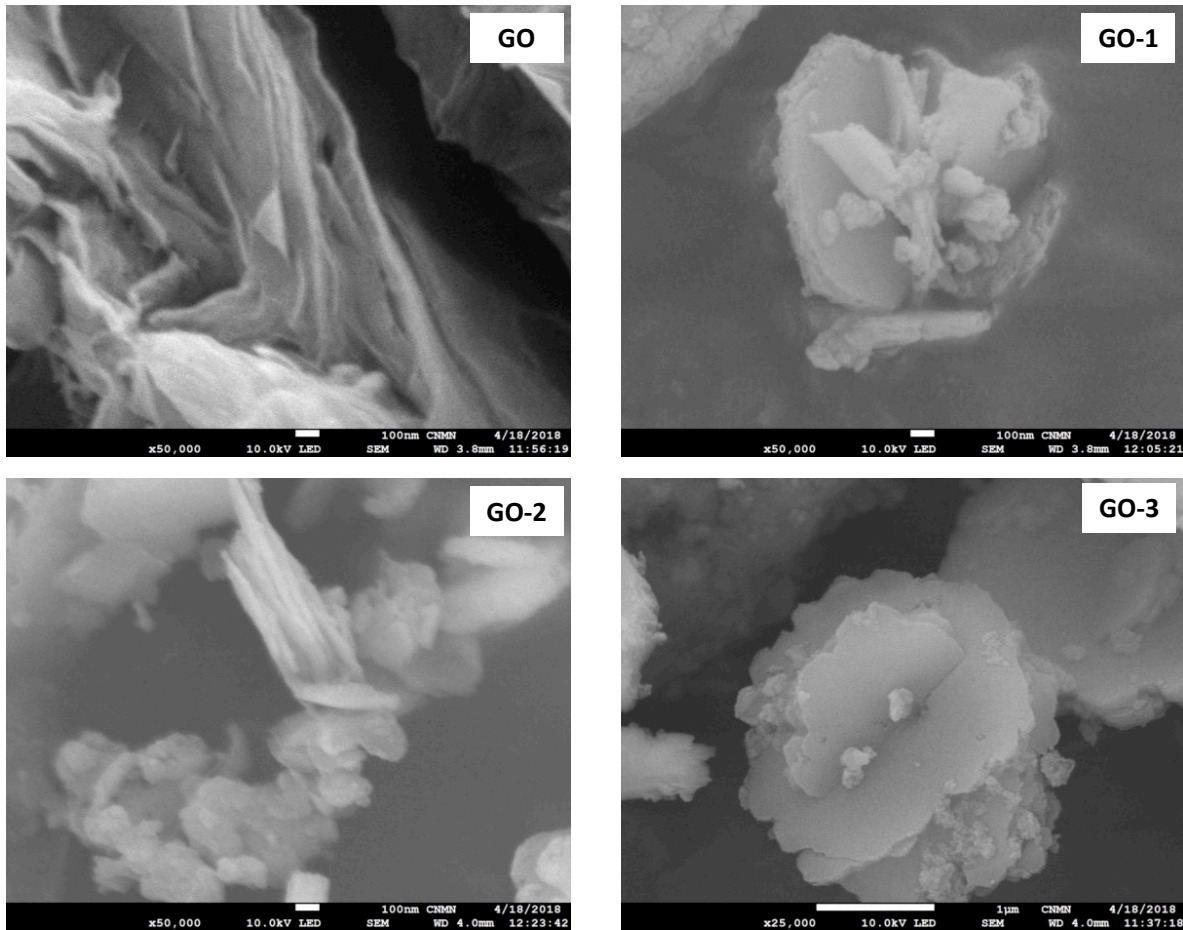


Figura 3.8 Imágenes de MEB para las muestras: GO, GO-1, GO-2 y GO-3.

En este caso de las imágenes obtenidas por MEB no se logra observar alguna diferencia en específico con respecto al contenido de rGO en cada uno de los nanocompositos obtenidos, por lo que fue necesario hacer una caracterización más profunda de la morfología mediante la técnica de MET.

### 3.7 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

Con el fin de complementar los resultados de MEB y poder conocer la morfología de los nanomateriales sintetizados a nivel atómico se realizaron los análisis de las muestras por MET de alta resolución. En la Figura 3.9 se presentan las micrografías de la muestras Zn/Al y en la Figura 3.10 para la muestra GO.

En la Figura 3.9 se observan diferentes zonas donde se aprecian los arreglos laminares típicos de los materiales tipo hidrotalcita. En el acercamiento de la micrografía se pueden ver claramente diferentes planos del material, por un lado, el que correspondería al apilamiento entre láminas y por el otro, una vista perpendicular de la superficie de una lámina tipo brucita [15]. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por DRX donde se observa el alto grado de cristalinidad obtenido para la muestra Zn/Al.

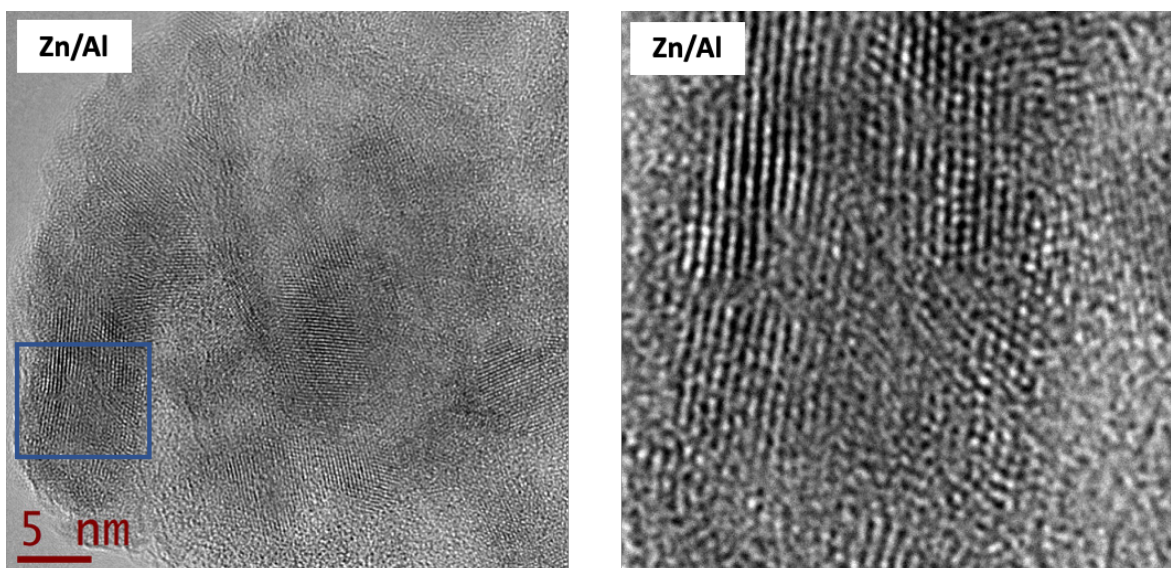


Figura 3.9 Imágenes de MET para la muestra Zn/Al.

Por otra parte, en la Figura 3.10 también se observan zonas bien definidas del arreglo tipo panal de abeja que concuerda con la estructura del grafeno y sus derivados, como en este caso, el óxido de grafeno. Adicionalmente, en el acercamiento de la imagen original se observan claramente los defectos estructurales que presenta el GO sintetizado, ya que el arreglo de las láminas de

óxido de grafeno no es completamente homogéneo, es decir, algunos de los hexágonos son más grandes que otros y también se observan formas de pentágonos. A estas deformaciones se les ha denominado como defectos puntuales y se atribuyen a la adsorción de los diferentes grupos funcionales presentes en el material sintetizado, lo que resulta en estructuras metaestables [16].

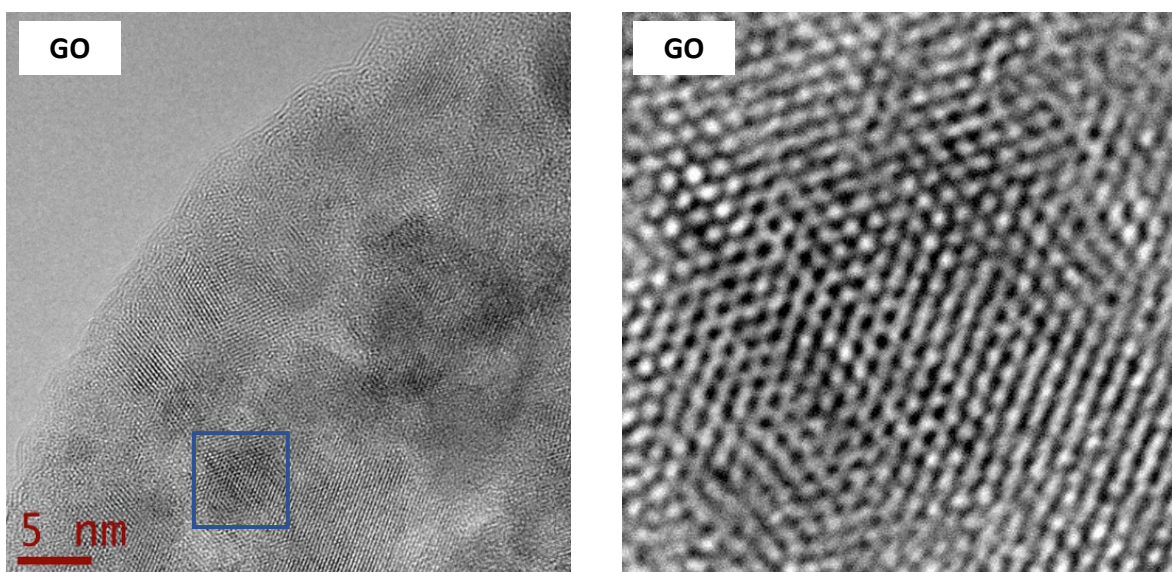


Figura 3.10 Imágenes de MET para la muestra GO.

Finalmente, en la Figura 3.11 se presentan las imágenes de TEM para los nanomateriales compuestos GO-1, GO-2 y GO-3. Para los todos nanocompositos obtenidos, donde el GO se incorporó durante la síntesis de los HDL Zn/Al; y que como se mencionó anteriormente se redujo a rGO durante el proceso de síntesis; se observa un cambio en el arreglo de los materiales. A medida que se incrementó el contenido de GO en las muestras se puede ver con mayor claridad que las láminas de rGO se van acomodando en la superficie de las láminas exteriores de los HDL.

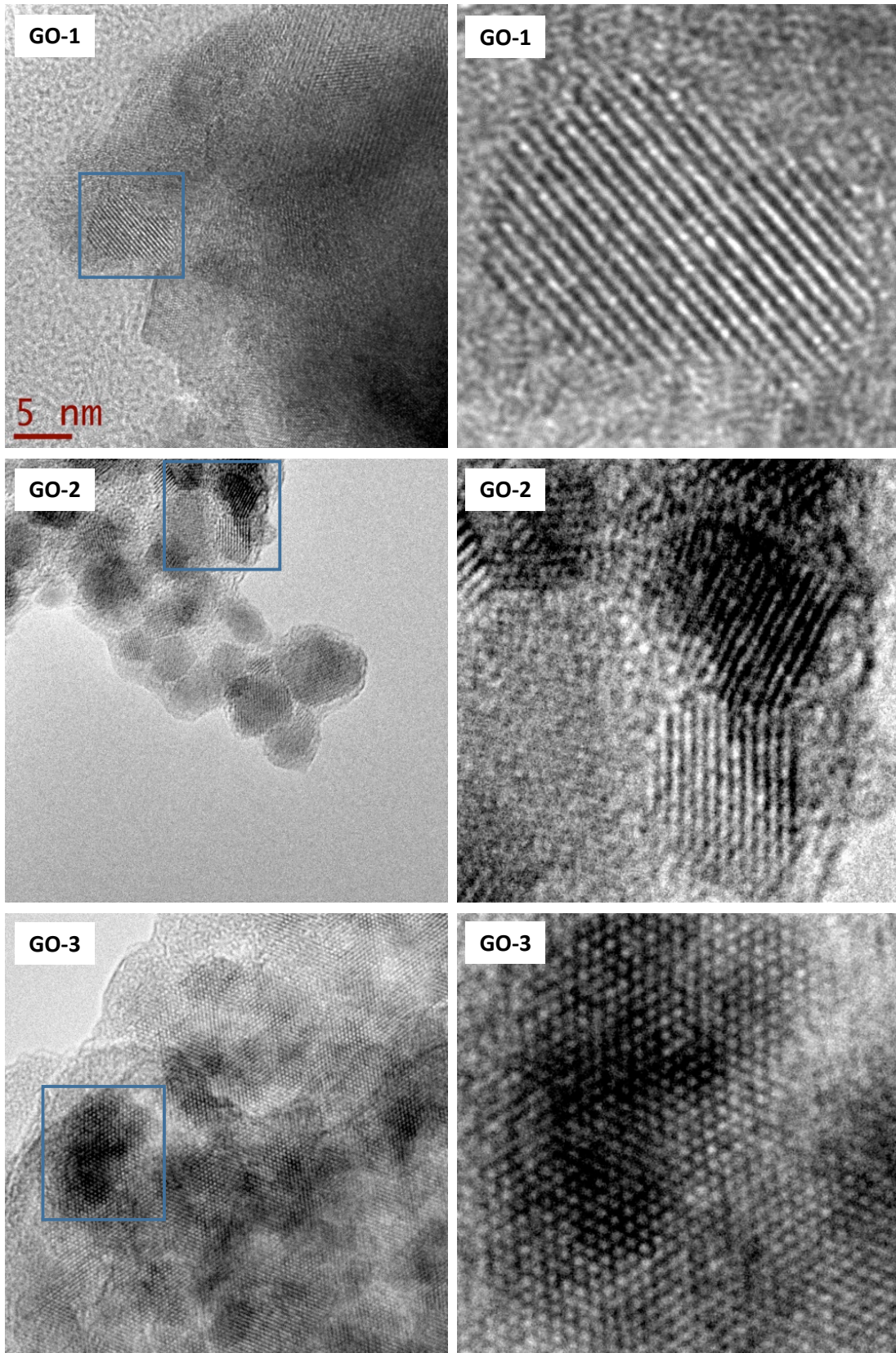


Figura 3.11 Imágenes de MET para la muestra GO-1, GO-2 y GO-3.

De esta manera se podría proponer que los nuevos nanocompositos obtenidos presentan con dos láminas compuestas por ambos materiales, ya que en los acercamientos de las imágenes de todas las muestras se observa el engrosamiento de las láminas con respecto a las muestras de referencia Zn/Al y GO. Para el caso de la muestra GO-3, con un contenido de rGO del 10 % en masa, se pueden observar las láminas del r-GO que cubren toda la superficie de los nanocompositos, lo que refuerza la hipótesis del acomodo del rGO sobre las láminas externas de los HDL.

De manera global y considerando todos los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas de caracterización se pudo observar los cambios que sufrió el GO cuando se incorporó en los hidróxidos dobles laminares de Zn/Al. La transformación química que presentó el GO después de la obtención de los nanocompositos se logró debido a que durante la síntesis se tenía un medio alcalino y la presencia de los iones  $\text{NH}_4^+$  en el medio de precipitación.

Por otra parte y de acuerdo a los resultados de DRX, donde se observó exclusivamente la fase correspondiente a la hidrotalcita para los nanocompositos refuerza la idea de que el rGO formó parte de este tipo de estructura laminar, así como la interacción fuerte entre ambos materiales, lo que provocó una disminución de la distancia interlaminar a medida que el contenido de rGO se incrementó. Por otra parte, los análisis térmicos demostraron que los materiales se vuelven más estables a mayor contenido de rGO.

Finalmente, con los resultados de  $^{13}\text{C}$  RMN se comprobó la reducción que sufrió el GO a rGO después de su incorporación al momento de la síntesis de los nanocompositos y a través de MEB y MET se pudo determinar que, efectivamente los nanocompositos de rGO/HDL Zn/Al forman nuevas estructuras de doble lámina, donde el rGO se situó en las capas externas.



**Bibliografía.**

- [1] V. Rives, "Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 75, no. 1–3, pp. 19–25, 2002.
- [2] M. G. Álvarez, D. Tichit, F. Medina, J. Llorca, "Role of the synthesis route on the properties of hybrid LDH-graphene as basic catalysts," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 396, pp. 821–831, 2017.
- [3] H. Saleem, M. Haneef, H. Y. Abbasi, "Synthesis route of reduced graphene oxide via thermal reduction of chemically exfoliated graphene oxide," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 204, pp. 1–7, 2018.
- [4] M. J. Martínez-Ortiz, M. A. Rosa-Guzmán, J. R. Vargas-García, J. L. Flores-Moreno, N. Castillo, A. Gúzman-Vargas, S. Morandi, R. M. Pérez-Gutiérrez "Selective hydrogenation of cinnamaldehyde using pd catalysts supported on mg/al mixed oxides: Influence of the pd incorporation method," *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 96, no. 1, pp. 297–306, 2017.
- [5] J. Zhao, L. Liu, F. Li, *Graphene oxide: Physics and Applications Spectroscopic characterization- solid-state NMR*, 1<sup>st</sup> Ed. Springer, London, 2015.
- [6] J. Park, Y. S. Cho, S. J. Sung, M. Byeon, S. J. Yang, C. R. Park, "Characteristics tuning of graphene-oxide-based-graphene to various end-uses," *Energy Storage Mater.*, vol. 14, no. December 2017, pp. 8–21, 2018.
- [7] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Niemann, "D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Niemann, Principios de Análisis Instrumental Ed. McGraw-Hill, 2001," 2001.
- [8] "Mcmurry John - Química Organica.pdf," 5ta Edició., 2013, p. 1384.
- [9] J. Liu, J. Song, H. Xiao, L. Zhang, Y. Qin, D. Liu, W. Hou, N. Du, "Synthesis and thermal properties of ZnAl layered double hydroxide by urea hydrolysis," *Powder Technol.*, vol. 253, pp. 41–45, 2014.
- [10] T. Lopez, E. Ramos, P. Bosch, M. Asomoza, R. Gomez, "DTA and TGA characterization," *Mater. Lett.*, vol. 30, no. March, pp. 279–282, 1997.

- [11] M. P. Lavin-Lopez, A. Paton-Carrero, L. Sanchez-Silva, J. L. Valverde, A. Romero, "Influence of the reduction strategy in the synthesis of reduced graphene oxide," *Adv. Powder Technol.*, 2017.
- [12] J. Liu, Q. Zhao, X. Zhang, "Structure and slow release property of chlorpyrifos/graphene oxide-ZnAl-layered double hydroxide composite," *Appl. Clay Sci.*, vol. 145, no. January, pp. 44–52, 2017.
- [13] D. Hou, Q. Liu, X. Wang, Y. Quan, L. Yu, S. Ding, "Facile synthesis of graphene via reduction of graphene oxide by artemisinin in ethanol," *J. Mater.*, vol. 4, no. 3, pp. 256–265, 2018.
- [14] B. Nagendra, K. Mohan, E. Bhoje Gowd, "Polypropylene/Layered Double Hydroxide (LDH) Nanocomposites: Influence of LDH Particle Size on the Crystallization Behavior of Polypropylene," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 23, pp. 12399–12410, 2015.
- [15] X. Guo, P. Yin, H. Yang, "Superb adsorption of organic dyes from aqueous solution on hierarchically porous composites constructed by ZnAl-LDH/Al(OH)<sub>3</sub> nanosheets," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 259, no. September 2017, pp. 123–133, 2018.
- [16] A. Eftekhari, H. Garcia, "The necessity of structural irregularities for the chemical applications of graphene," *Mater. Today Chem.*, vol. 4, pp. 1–16, 2017.

### Conclusiones.

En este trabajo se sintetizó el óxido de grafeno por el método de Hummers modificado, obteniendo dos fases dentro el material, el óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido, siendo esta última el precursor más estable del grafeno con escasos grupos funcionales en los bordes.

El HDL de Zn/Al se sintetizó por el método de hidrólisis de urea, eligiendo este método por el alto grado de cristalinidad que se obtiene para el caso de los cationes Zn y Al. Además, la incorporación del GO en los materiales Zn/Al se realizó durante la misma síntesis utilizando el mismo método de hidrólisis de urea y adicionando GO en diferentes porcentajes masa (3%, 5% y 10%).

Los materiales obtenidos fueron caracterizados por diferentes técnicas como Difracción de rayos-X (DRX), Resonancia Magnética Nuclear de Carbono ( $^{13}\text{C}$  RMN), Espectroscopia de infrarrojo (FTIR), Análisis Termogravimétrico (ATG), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopia Electrónica de Transmisión (MET) con el fin de conocer sus propiedades fisicoquímicas.

La formación de los nanocompuestos o materiales híbridos fue exitosa, resaltando la reducción del óxido de grafeno sobre las láminas de los HDL durante la misma síntesis, esto fue posible por la presencia de reductores que contienen  $\text{NH}_4^+$ . De esta manera los grupos funcionales que presentaba el GO fueron removidos formando mayoritariamente una hibridación  $sp^2$  del carbono de acuerdo con los resultados de RMN.

Finalmente, los resultados de MEB y TEM confirman la formación de nanomateriales de estructuras laminares y los nuevos arreglos de los nanocompositos de doble capa.