



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA

Reducción *in situ* de películas delgadas de óxido de grafeno

Tesis

para obtener el título profesional de:

Ingeniero en Física Aplicada

Presenta:

Rubén Hernández Mendoza

Director:

Dra. Mirna Denisse
Barreiro Argüelles

Co-Director:

Dr. Juan Antonio
Nicasio Collazo

H.Cd. de Huajuapan de León, Oaxaca, septiembre 2025

Trabajo de investigación realizado gracias a los proyectos:

UTM IFM/PROY.017/2023
UNAM-DGAPA-PAPIIT IA203624

Dedicatoria

Quiero dedicar este logro no como propio si no compartido con todas las personas que a lo largo de mi licenciatura formaron parte de mis días, a todos ellos les digo gracias, pero de manera particular quiero agradecer a:

Mi querida madre, por su ilimitado amor y sacrificio que ha realizado a lo largo de toda mi vida, por su apoyo incondicional en cada una de mis travesías.

A mi padre, por darme la oportunidad de recibir educación, de darme consejos cuando los necesitaba, además de ser mi ejemplo a seguir. Por su amor y apoyo hacia mi persona.

A mis hermanos que alegran cada uno de mis días.

Agradecimientos

A mi asesora, la Dra. Mirna Denisse Barreiro Argüelles por guiarme a lo largo de esta investigación en la Universidad Tecnológica de la Mixteca.

A mi co-asesor, el Dr. Juan Antonio Nicasio Collazo por sus revisiones a tiempo y consejos a lo largo de este trabajo de investigación.

A la Dra. Yesica Espinosa Ceron, al Dr. Ulises Ramírez Meza y al Dr. Julián Javier Carmona Rodríguez por su valioso apoyo brindado en la realización de este trabajo. Su orientación, compromiso y disposición para compartir sus conocimientos han sido fundamentales para el desarrollo de esta tesis.

Asimismo, reconozco y valoro profundamente su retroalimentación en la escritura, la cual contribuyó a mejorar la redacción y presentación. Sus aportaciones académicas y sugerencias enriquecieron el contenido y la calidad de esta investigación.

Quiero agradecer también a:

Al laboratorio de principios bioactivos del Instituto de Agroindustrias de la UTM por permitir el uso del espectrómetro IR platinum ATR Alpha Brunker.

Al laboratorio de posgrado de la UTM por el apoyo con la caracterización de películas delgadas de r-GO, por medio de la Microscopía Electrónica de Barrido.

Al Centro de Investigaciones en Óptica (CIO) por permitirme realizar una estadía de una semana en sus instalaciones, con el fin de utilizar sus equipos así como microscopios, los cuales fueron clave en la caracterización de este trabajo de investigación.

A la Facultad de estudios superiores de la UNAM con sede en Cuautitlán por proporcionar el óxido de grafeno así como otros materiales útiles para realizar este trabajo de investigación.

A el Dr. Ivan que estuvo durante la mayor parte de mi formación académica, además de su apo-

yo en la caracterización de películas delgadas de r-GO por medio del SEM.

A el núcleo de profesores de física que estuvieron presente a lo largo de mi carrera y tuve la dicha de conocer en clases.

A José julio Ortiz Hernández por su apoyo en la caracterización de mis películas de r-GO por Uv-Vis y por ser de los mejores amigos que existen.

A Aldair Osorio Feria por apoyarme en el laboratorio en el uso de equipos, en clases y otros ámbitos, además de colaborar con este trabajo de investigación.

A mis amigos: Richi, Alvarito, Arturo, Gaba, Bismarck, Miky, Ruby, Osvaldo, que compartieron clases y grandes momentos a lo largo de mi carrera universitaria.

A Johhana Martínez, por su compañía incondicional y por hacer de cada día un recuerdo memorable.

A Olivia Berenice (olbe) por su amistada incondicional a través de los años.

Nada de este trabajo podría haberse concretado sin el apoyo brindado, gracias.

Resumen

El grafeno y sus derivados han sido ampliamente estudiados en la actualidad debido a sus destacadas propiedades eléctricas y mecánicas, las cuales han permitido su aplicación en diversas áreas dependiendo de los desafíos tecnológicos a abordar. En particular, las películas delgadas de óxido de grafeno reducido mediante procesos de reducción *in situ* han despertado un creciente interés por su potencial en el desarrollo de dispositivos funcionales.

El presente trabajo de tesis se desarrolló una metodología para el depósito de óxido de grafeno (GO) mediante la técnica de recubrimiento por goteo. Una vez obtenidas las películas delgadas de óxido de grafeno, estas fueron sometidas inmediatamente a tratamientos de reducción *in situ*.

Finalmente, se estudiaron las propiedades ópticas y morfológicas de las películas mediante técnicas espectrométricas y microscópicas.

Los resultados obtenidos demuestran que la metodología desarrollada en este trabajo de investigación es viable para la fabricación de películas delgadas de óxido de grafeno reducido mediante procesos *in situ*.

Abstract

Graphene and its derivatives have been extensively studied in recent years due to their outstanding electrical and mechanical properties, which have enabled their application in various fields depending on the technological challenges to be addressed. In particular, thin films of reduced graphene oxide obtained through *in situ* reduction processes have attracted growing interest due to their potential in the development of functional devices.

In this thesis, a methodology was developed for the deposition of graphene oxide (GO) using the drop casting technique. Once the GO thin films were obtained, they were immediately subjected to *in situ* reduction treatments, the details of which are described in later chapters.

Finally, the optical and morphological properties of the films were studied using spectrometric and microscopic techniques.

The results obtained demonstrate that the methodology developed in this research work is viable for the fabrication of reduced graphene oxide thin films through *in situ* processes.

Índice general

| | |
|--|-----------|
| Dedicatoria | I |
| Agradecimientos | III |
| Resumen | VI |
| Abstract | VII |
| Lista de abreviaturas | XIV |
| 1. Introducción | 1 |
| 2. Marco Teórico | 4 |
| 2.1. El carbono | 4 |
| 2.1.1. Alótropos de carbono | 7 |
| 2.2. Grafeno | 9 |
| 2.2.1. Breve historia del grafeno | 9 |
| 2.2.2. Propiedades del grafeno | 10 |
| 2.3. Óxido de grafeno | 12 |
| 2.3.1. Propiedades del óxido de grafeno | 13 |
| 2.3.2. Aplicaciones del óxido de grafeno | 13 |
| 2.4. Óxido de grafeno reducido | 13 |
| 2.4.1. Métodos de reducción de óxido de grafeno | 14 |
| 2.4.2. Propiedades del óxido de grafeno reducido | 16 |
| 2.4.3. Estructura del óxido de grafeno reducido | 16 |
| 2.4.4. Aplicaciones del óxido de grafeno reducido | 16 |
| 2.5. Películas delgadas de óxido de grafeno reducido | 17 |
| 3. Planteamiento del problema | 20 |
| 3.1. Justificación | 22 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2. Hipótesis | 22 |
| 3.3. Objetivos | 22 |
| 3.3.1. Objetivo General | 22 |
| 3.3.2. Objetivos específicos | 22 |
| 3.4. Metas | 23 |
| 4. Metodología experimental | 24 |
| 4.1. Preparación de sustratos | 24 |
| 4.2. Dispersión de óxido de grafeno | 25 |
| 4.3. Reducción <i>in situ</i> de películas de GO por conducción térmica | 26 |
| 4.4. Reducción <i>in situ</i> de películas de GO por calentamiento asistido por horno de microondas | 26 |
| 4.5. Reducción <i>in situ</i> de películas de GO por metodología conjunta | 27 |
| 5. Análisis de resultados | 28 |
| 5.1. Óxido de grafeno | 28 |
| 5.1.1. Optimización de dispersión de óxido de grafeno | 29 |
| 5.2. Metodología de reducción de películas de GO <i>in situ</i> por conducción térmica | 30 |
| 5.3. Metodología de reducción <i>in situ</i> de películas de GO por calentamiento asistido por microondas | 39 |
| 5.4. Metodología conjunta para reducción <i>in situ</i> de películas de GO | 46 |
| 5.5. Comparación entre películas de r-GO reducido <i>in situ</i> por metodología conjunta y películas de r-GO reducido químicamente | 52 |
| 6. Conclusiones | 58 |
| Perspectivas | 60 |
| Referencias | 61 |
| Apéndice A | 68 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| 2.1. Representación esquemática de la geometría estructural tetraédrica para la molécula del metano. | 5 |
| 2.2. Representación esquemática de la geometría trigonal planar de la molécula del eteno. | 6 |
| 2.3. Representación esquemática de la geometría estructural lineal de la molécula de acetileno. | 7 |
| 2.4. El diamante y el grafito son dos alótropos del carbono, formas puras del mismo elemento que difieren en su estructura cristalina. Adaptado de [24]. | 8 |
| 2.5. Representación esquemática de una lámina de grafeno. | 10 |
| 2.6. Representación esquemática de la hibridación sp^2 del grafeno, se muestran los enlaces sigma y los electrones libres $2p$, por encima y por debajo del plano. Adaptada de [2]. | 11 |
| 2.7. Representación esquemática de una lámina de óxido de grafeno. Adaptado de [5]. | 12 |
| 2.8. Representación esquemática de una lámina de óxido de grafeno reducido. | 16 |
| 2.9. Representación esquemática del proceso de depósito por goteo. | 18 |
| 4.1. Sustrato de vidrio limpio con dimensiones de $2.5\text{ cm} \times 2.5\text{ cm}$ | 24 |
| 4.2. Dispersión de óxido de grafeno en DMF en una concentración de 1.0 mg/mL | 25 |
| 5.1. Dispersiones de óxido de grafeno en DMF a concentraciones de 0.5 mg/mL , 1.0 mg/mL y 1.5 mg/mL de izquierda a derecha, después de 24 h. | 29 |
| 5.2. Sustratos de vidrio colocados en el centro de la placa calefactora, la dispersión empleada para realizar el deposito es con una concentración de 1.0 mg/mL . Sobre cada sustrato se depositaron $400\text{ }\mu\text{L}$, con la parrilla apagada. | 30 |
| 5.3. Polvo de óxido de grafeno reducido, material recuperado luego de raspar 6 películas de r-GO. | 31 |

| | |
|---|----|
| 5.4. Espectro de infrarrojo de óxido de grafeno, donde se ilustran los grupos funcionales presentes en la muestra, hidroxilo ($-OH$) y ácidos carboxílicos ($-COOH$) (zona roja), carbonilo/carbóxilo ($C = O$) (zona azul), $C = C$ aromático (zona morada), ácidos carboxílicos ($-COOH$) (zona verde) y epóxidos ($-C - O - C -$) (zona amarilla). | 32 |
| 5.5. Espectros de infrarrojo del óxido de grafeno (negro) y del óxido de grafeno reducido con tiempo de tratamiento térmico de 60 min, a $150^{\circ}C$ (azul), $130^{\circ}C$ (rojo) y $100^{\circ}C$ (rosa). | 34 |
| 5.6. Imagen obtenida por el microscopio óptico a 3000 aumentos. A) Película de r-GO-CT sin centrifugar la dispersión (C)). B) Película de r-GO-CT con la dispersión centrifugada a 4000 rpm por 30 segundos (D)). r-GO reducido <i>in situ</i> a una temperatura $100^{\circ}C$ durante 60 minutos. | 36 |
| 5.7. Espectros de absorbancia óptica de una película de GO en contraste con una película de r-GO-CT ($100^{\circ}C$ por 60 minutos). | 38 |
| 5.8. Fotografía del interior del horno de microondas. Se observa la caja Petri centrada en el plato giratorio, con tres sustratos dispuestos sobre su superficie. | 39 |
| 5.9. Espectros de infrarrojo de óxido de grafeno (negro) y de películas de óxido de grafeno reducido por calentamiento asistido por horno de microondas a 2 minutos (azul), 6 minutos (rojo) y 12 minutos (verde). | 41 |
| 5.10.Imagen obtenida por el microscopio óptico, a 3000 aumentos de una película de óxido de grafeno reducido por horno de microondas, a 12 minutos a la máxima potencia. | 42 |
| 5.11.Espectros de absorbancia óptica de una película de GO en contraste con una película de r-GO reducida por calentamiento asistido por horno de microondas. | 43 |
| 5.12.Vista topográfica obtenida por AFM de una película de r-GO-MW. | 44 |
| 5.13.Micrografía SEM de una película r-GO-MW, en donde se aprecian hojuelas de r-GO sobre el sustrato. | 45 |
| 5.14.Espectros de infrarrojo de óxido de grafeno (negro) y óxido de grafeno reducido por parrilla eléctrica a $100^{\circ}C$ por 60 minutos, metodología r-GO-CT-C (verde), por $100^{\circ}C$ por 60 minuto mas 12 minutos en microondas a máxima potencia, metodología r-GO-RHM, (rojo). | 47 |
| 5.15.Micrografía a 2000 aumentos de la película r-GO-RHM A) Borde del sustrato, B) Marca de la película. | 49 |

| | |
|--|----|
| 5.16. Espectros de absorbancia óptica de una película de GO en contraste con una película de r-GO-RHM | 49 |
| 5.17. Topográfica obtenida por AFM de una película de r-GO-RHM, A) Morfología B) Sección de espesor | 50 |
| 5.18. Micrografías SEM de una película de r-GO-RHM, en donde se aprecian hojuelas de r-GO sobre el sustrato, A) por electrones secundarios, B) por BSE | 51 |
| 5.19. Espectros de infrarrojo de óxido de grafeno reducido <i>in situ</i> por metodología conjunta (verde) y óxido de grafeno reducido químicamente (rojo) | 53 |
| 5.20. Micrografía de las películas A) r-GO-RHM B) r-GO-Q | 54 |
| 5.21. Espectro de absorbancia óptica de una película de r-GO-RHM en contraste con una película r-GO-Q. | 55 |
| 5.22. Topografía obtenida por AFM de una película A)r-GO-RHM B)r-GO-Q [64] | 56 |
| A.1. Espectros de infrarrojo de óxido de grafeno reducido a 60 min (azul), 45 min (rojo) y 30 min (rosa) de reducción a 150°C, GO (negro). | 68 |
| A.2. Espectros de infrarrojo de óxido de grafeno reducido a 60 min (azul), 45 min (rojo) y 30 min (rosa) de reducción a 130°C, GO (negro). | 69 |
| A.3. Espectros de infrarrojo de óxido de grafeno reducido a 60 min (azul), 45 min (rojo) y 30 min (rosa) de reducción a 100°C, GO (negro) | 70 |

Lista de abreviaturas

GO Óxido de Grafeno

r-GO Óxido de Grafeno Reducido

DMF *N,N*-dimetilformamida

PE Parrilla Eléctrica

r-GO-MW Calentamiento asistido por horno de microondas

r-GO-RHM Metodología conjunta

r-GO-CT Conducción Térmica

r-GO-CT-C Conducción Térmica Centrifugada

MW Horno de Microondas

FTIR Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier

AFM Microscopía de Fuerza Atómica

SEM Microscopía Electrónica de Barrido

UV-Vis Ultravioleta-Visible

Capítulo 1

Introducción

El carbono es uno de los elementos más abundantes en la Tierra y pertenece al grupo 14 de la tabla periódica. Posee cuatro electrones de valencia en su última capa electrónica (tetravalencia), lo que le permite formar enlaces sencillos, dobles o triples con diversos elementos. Además, tiene la capacidad de enlazarse con otros átomos de carbono, dando lugar a la formación de largas cadenas carbonadas con diferentes configuraciones, como estructuras lineales, ramificadas o angulares [1].

El carbono y sus derivados son estudiados en mayor detalle en la química orgánica, donde se analizan los compuestos de carbono y sus reacciones. Una de las propiedades más destacadas del carbono es la allotropía, que se manifiesta en algunos elementos químicos los cuales adoptan diferentes estructuras moleculares, confiriéndoles propiedades diferentes a pesar de estar formados por el mismo elemento.

A lo largo de la historia, los alótropos más conocidos del carbono han sido el grafito y el diamante, los cuales presentan características notablemente diferentes. El diamante es cristalino, posee una alta dureza y generalmente tiene un costo elevado, mientras que el grafito es blando, opaco y de mayor accesibilidad. Aunque ambos materiales están formados únicamente por átomos de carbono, sus estructuras distintas les confieren propiedades divergentes.

El grafito está compuesto por láminas de átomos de carbono apiladas unas sobre otras, las cuales se mantienen unidas mediante fuerzas de Van der Waals, que son débiles en comparación con los enlaces covalentes [2]. Durante mucho tiempo, la idea de aislar una sola lámina de átomos de carbono se consideró poco probable, pues se creía que dicho material sería inestable. Sin embargo, en 2004 se logró aislar por primera vez un material bidimensional: una lámina individual de átomos de carbono con el espesor de un solo átomo, a la cual se denominó grafeno [3]. El grafeno

está compuesto por una red de átomos de carbono en un arreglo hexagonal, similar a un panal de abejas.

Posterior al año 2004, se dio inicio al estudio del grafeno en diferentes áreas mostrando que este material posee propiedades excepcionales, mismas que no se habían presentado en ningún otro material bidimensional, tal es el caso de la conductividad . Lo que permitió abrir las puertas para un sinfín de posibles aplicaciones en donde sus propiedades son de interés. Surgiendo así la necesidad de obtener grafeno en mayores cantidades de una manera eficiente y a bajo costo. De modo que hoy en día se exploran nuevas técnicas para obtener grafeno que mejoren el volumen de producción, la técnica de exfoliación mecánica hasta estos días es deficiente y pese a ser la técnica con la que se obtuvo originalmente el grafeno , no es escalable, en consecuencia se exploran nuevas técnicas para resolver este problema [3].

De manera paralela al estudio del grafeno surgieron los derivados grafénicos, los cuales muestran propiedades como conductividad eléctrica y resistencia mecánica, que se asemejan a las del grafeno [4]. Estas propiedades tienen dependencia en los métodos de producción utilizados, por ejemplo, según sea el método para producir óxido de grafito, el óxido de grafeno resultante presenta la incorporación de distintos grupos oxigenados a lo largo de su estructura hexagonal distribuidos de manera aleatoria. Al eliminar estos grupos oxigenados total o parcialmente, se obtiene óxido de grafeno reducido recuperando propiedades similares a las del grafeno[5, 6].

El estudio del óxido de grafeno reducido ha sido objeto de numerosas investigaciones debido a sus propiedades. Hoy en día existen diversas metodologías para su obtención, entre las cuales destacan los métodos de reducción química, que emplean ácidos, bases, sales e incluso extractos naturales que provocan la remoción específica de algunos grupos oxigenados y a su vez promoviendo la reestructuración de la red hexagonal del grafeno [7, 8, 9].

Por otro lado, los métodos de reducción térmica consisten en el tratamiento del óxido de grafeno a altas temperaturas, lo que provoca la ruptura de algunos enlaces de grupos oxigenados, así como de enlaces carbono-carbono, favoreciendo la reestructuración parcial de la red grafítica [10].

El óxido de grafeno reducido tiene importancia en distintas áreas dependiendo de las necesidades que se susciten, la eliminación parcial o total de grupos oxigenados en la estructura del óxido de grafeno, encausan a estudiar sus propiedades y sus distintas aplicaciones como los dispositivos optoelectrónicos [11], sensores [12], filtros de agua [13], capacitores [14], entre otros.

Las investigaciones actuales [15, 16, 17] se centran en películas delgadas debido a la practicidad

en la caracterización de sus propiedades, así como las distintas aplicaciones de las mismas. Por lo tanto, en este trabajo de investigación se busca desarrollar una metodología para el deposito de óxido de grafeno en forma de película y de reducción *in situ*, con el fin de obtener una película de óxido de grafeno reducido. Posteriormente se estudiaran sus propiedades ópticas y morfológicas por medio de técnicas espectrométricas y microscópicas.

De este modo se espera que las películas de óxido de grafeno reducido por reducción *in situ* obtenidas posean propiedades como conductividad y homogeneidad que permitan su uso en futuras aplicaciones, por ejemplo, en el campo de la electrónica flexible [18], en celdas solares [19], se espera sea de interés en sectores de investigación, que buscan constantemente nuevos materiales basados en derivados grafénicos.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. El carbono

El carbono es uno de los elementos químicos mas representativos de la tabla periódica dado que es la base de la vida en el planeta Tierra, esto se debe a la facilidad con la que el carbono puede realizar enlaces con sigo mismo u con otros elementos para formar diferentes compuestos [20]. El carbono se ubica en el segundo periodo de la tabla periódica en el grupo 14, pertenece a los no metales, se representa por medio de la letra C.

Además, el átomo de carbono tiene un número atómico de 6, lo que indica que en su núcleo posee 6 protones y por ende, tiene 6 electrones en su capa electrónica. Los electrones se encuentran distribuidos en los orbitales atómicos $1s^2 2s^2 2p^2$ de acuerdo con el principio de Aufbau [21], el cual establece que los electrones no pueden ocupar niveles energéticos superiores hasta completar los niveles energéticos inferiores.

Los electrones mas alejados del núcleo tienen la característica de poder compartir electrones encausando la formación de enlaces, de manera particular el carbono tiene 4 electrones de valencia ($2s^2 2p^2$), esto permite al carbono formar 4 enlaces covalentes [2]. Además, el carbono presenta la combinación de orbitales atómicos, un electrón del orbital $2s$ puede pasar al orbital $2p$ creando orbitales nuevos, dando origen al concepto de hibridación u orbitales híbridos, así el carbono puede compartir sus electrones en un conjunto de orbitales híbridos para formar enlaces con otros carbonos y formar diferentes tipos de cadenas.

Este fenómeno se presenta, cuando se mezclan los orbitales atómicos en un átomo para generar un conjunto de orbitales híbridos, lo cual se conoce como hibridación, el carbono puede presentar 3 tipos de hibridación de acuerdo al número de orbitales involucrados, pueden ser del tipo sp^3 , sp^2 y sp [20].

Hibridación sp^3

En este tipo de hibridación, se generan 4 orbitales dispuestos en una geometría tetraédrica debido a la hibridación de un orbital *s* con tres orbitales *p* que forman cuatro orbitales híbridos equivalentes orientados hacia los vértices de un tetraedro regular. Los orbitales híbridos sp^3 forman enlaces más fuertes que los orbitales *s* o *p* puros. Dada la naturaleza asimétrica de los orbitales, estos se orientan tan alejados como les sea posible formando un arreglo tetraédrico, definiendo una propiedad llamada ángulo de enlace con un valor de 109.5° , que le permite unirse a otros elementos para formar distintos compuestos.

La Figura 2.1 se muestra la representación esquemática de la molécula del metano (CH_4) en donde un átomo de carbono comparte sus 4 electrones de valencia con un electrón de cada uno de los 4 hidrógenos para formar metano. Los enlaces formados son covalentes sigma (σ), debido a que comparten el par de electrones entre ellos por igual[20, 21].

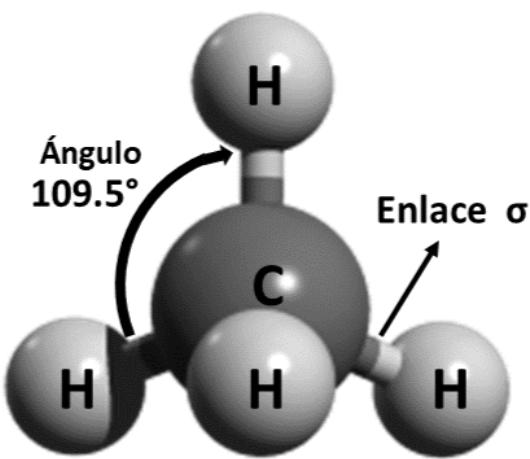


Figura 2.1: Representación esquemática de la geometría estructural tetraédrica para la molécula del metano.

Hibridación sp^2

En este caso, la hibridación sp^2 genera 3 orbitales híbridos debido a que el orbital atómico $2s$ se combina con dos orbitales $2p$, dejando un orbital $2p$ sin combinar. Esto causa que el ángulo de separación entre los orbitales con hibridación sp^2 sea de 120° , dicho de otra forma, esta combinación de orbitales forma una geometría trigonal planar mientras que el orbital p puro queda perpendicular al plano de los 3 orbitales con hibridación sp^2 . De manera similar, se tiene un enlace sigma (σ) por traslape frontal $sp^2 - sp^2$. Por otro lado, los orbitales p puros se aproximan formando un enlace pi (π) $2p - 2p$. En la Figura 2.2, se muestra la representación esquemática de la molécula del eteno (C_2H_4), cada átomo de carbono está unido a dos átomos de hidrógeno y además se une a otro carbono por medio de un doble enlace, gracias a la hibridación sp^2 [20].

.

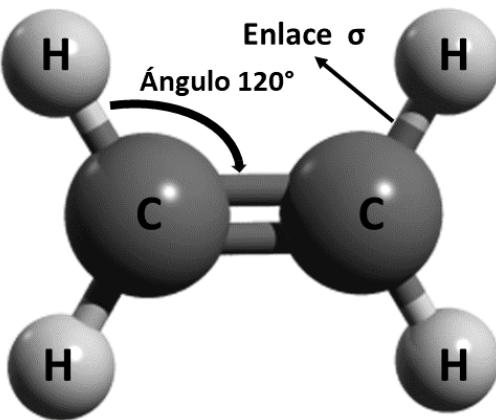


Figura 2.2: Representación esquemática de la geometría trigonal planar de la molécula del eteno.

Hibridación sp

El carbono puede formar enlaces triples mediante la hibridación sp , la cual, en lugar de combinarsse con dos o tres orbitales p , el orbital $2s$ se combina solo con un orbital p , obteniendo así dos orbitales híbridos sp , y dos orbitales p permanecen sin cambios. Los dos orbitales sp están orientados a 180° sobre el eje x , mientras que los dos orbitales p puros restantes se orientan perpendiculares a los ejes y y z , en la Figura 2.3 se muestra una representación esquemática de la molécula de alquilo, la cual está formado por dos átomos de carbono y dos átomos de hidrógeno, los átomos de carbono se encuentran unidos entre si mismo por un enlace triple [20].

La disposición de los átomos de carbono en el espacio, da origen a las formas alotrópicas con características y propiedades muy variadas, siendo la hibridación la base para clasificar los alótropos.

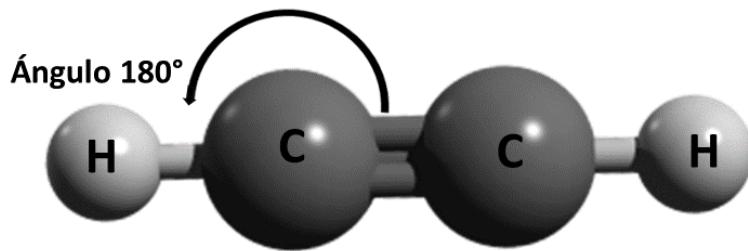


Figura 2.3: Representación esquemática de la geometría estructural lineal de la molécula de acetileno.

2.1.1. Alótropos de carbono

En los alótropos se tiene el mismo bloque de construcción, es decir un mismo tipo de átomo el cual es capaz de combinar sus átomos en distintas posiciones, lo que da como resultado diferentes disposiciones en su estructura atómica. De manera particular los alótropos de carbono surgen debido a las distintas posiciones de los átomos de carbono en el espacio, esto a consecuencia de la manera en que se enlazan los átomos de carbono, dando lugar a distintos alótropos con características completamente diferentes [2].

Las estructuras alótropicas del carbono pueden ser clasificadas de acuerdo al tipo de hibridación que presentan [22], de acuerdo a esto podemos catalogar a los alótropos en 3 categorías:

- Estructuras con hibridación sp^3 , como lo es el diamante.
- Estructuras con hibridación sp^2 , como el grafito y el grafeno.
- Estructuras con hibridación sp , como el carbino.

Los alótropos del carbono han sido objeto de un estudio intensivo durante el último siglo debido a la diversidad y relevancia de sus propiedades. Entre sus características más destacadas se encuentran la elevada estabilidad química, las notables propiedades electroquímicas, la excelente

conductividad eléctrica y térmica, así como una sobresaliente flexibilidad mecánica. En conjunto, estas cualidades convierten a los alótropos del carbono en materiales estratégicos y candidatos idóneos para aplicaciones en la electrónica molecular orgánica, con un amplio potencial en el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos, sistemas de nanoelectrónica, sensores avanzados y cables moleculares [23].

El diamante y el grafito son dos de los alótropos más conocidos a lo largo de la historia humana, en la Figura 2.4 se logra apreciar como los átomos de carbono se acomodan en una estructura tridimensional para el diamante mientras para el grafito los átomos de carbono se encuentran en un arreglo triangular planar. El diamante es un alótropo con hibridación sp^3 , es decir cada átomo de carbono comparte sus 4 electrones de valencia con 4 átomos de carbono, para formar 4 enlaces covalentes simples en un arreglo tetraédrico, formando un entramado tridimensional que proporciona una estabilidad excepcional reflejada en sus propiedades físicas como la dureza [2]. El grafito es otro alótropo del carbono pero este presenta hibridación sp^2 , con la diferencia de que ahora cada átomo de carbono se une a otros 3 átomos de carbono por enlaces covalentes en un arreglo laminar similar a una capa de un panal de abejas.

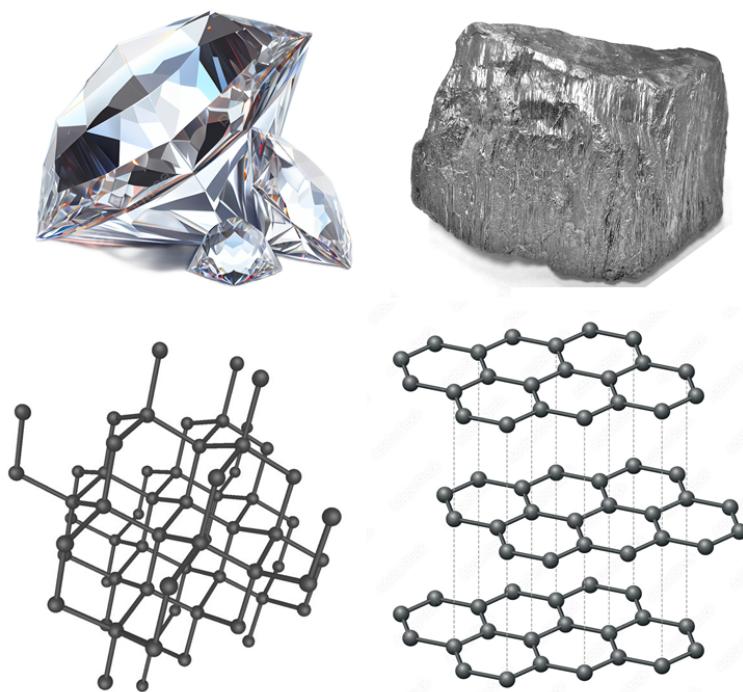


Figura 2.4: El diamante y el grafito son dos alótropos del carbono, formas puras del mismo elemento que difieren en su estructura cristalina. Adaptado de [24].

Estas láminas se apilan una encima de otra hasta formar una malla de distribución hexagonal, donde la fuerza que mantiene unidas a las láminas son fuerzas de Van der Waals, este arreglo anisotrópico constituye al grafito.

Por otro lado, si a partir de un conjunto de láminas de átomos de carbono se acomodan en una estructura ordenada similar a un balón de fútbol, se tiene un alótropo de carbono comúnmente denominado fullereno, el cual se habría predicho su existencia desde los años 60, décadas después se reportaba el descubrimiento de los mismos [22]. Las investigaciones posteriores al descubrimiento de los fullerenos llevaron a investigar las láminas que lo constituyen, se sabía que las láminas que forman el grafito se pueden desplazar una sobre otra relativamente fácil. Además, presentan buena conductividad eléctrica en el plano basal debido a la gran movilidad de portadores de carga [2]. Se pensaba que de lograr tener una lámina de átomos de carbono individual cambiaría la forma de ver el mundo.

2.2. Grafeno

2.2.1. Breve historia del grafeno

Desde los últimos años del siglo XX, se había planteado que era imposible aislar una lámina de átomos de carbono, los estudios de la fecha mostraban que eran termodinámicamente inestables, es decir se desintegraría de existir tal material bidimensional. No se tenía una metodología definida para proceder a obtener láminas de grafeno, se pensaba que no habría tecnología capaz de lograr semejante hazaña, no fue hasta el año 2004 cuando dos investigadores de la Universidad de Manchester, Andre Geim y Kostya Novoselov publican un artículo en el que reportan por primera vez una lámina de átomos de carbono con el espesor de un átomo [3]. A partir de grafito pirolítico altamente ordenado (*HOPG*, de su acrónimo en inglés *High Orderer Pyrolytic Graphite*) logran desprender una capa con ayuda de cinta adhesiva, primero colocan la cinta adhesiva sobre el HOPG posteriormente arrancan la cinta lo que provoca la ruptura de las fuerzas de Van der Waals que mantienen unidas a las capas de grafeno en el HOPG, logrando aislar el grafeno al repetir esta metodología una y otra vez, obteniendo un grafeno estable con extraordinaria movilidad eléctrica, elevada conductividad térmica, así como alta resistencia mecánica, combinada con una notable flexibilidad, estableciendo las bases de una nueva área de investigación sobre materiales bidimensionales [3].

2.2.2. Propiedades del grafeno

El grafeno es una hoja nanométrica de átomos de carbono distribuidos en una estructura hexagonal bidimensional con un espesor de un átomo de carbono aproximadamente 1.42 Å, tiene la apariencia similar a la capa de un panal de abejas libre de defectos o impurezas, al tener una sola lámina se considera monocapa, por otra parte, si se tiene dos láminas es llamado bicapa, y finalmente si se cuenta entre 3 y hasta un máximo de 15 capas, es considerado una hojuela.

Cabe resaltar que las propiedades del grafeno se estudian en un rango entre 3 a 7 láminas (aproximadamente 3-10 Å), además un número mayor de láminas superpuestas ya no es considerado grafeno [25, 26, 27].

En la Figura 2.5 se muestra la representación esquemática de una sola lámina de grafeno, en cada vértice del hexágono se localiza un átomo de carbono. Las láminas son el componente básico para otros materiales grafénicos; si se pliega una lámina, se forman fullerenos; por otro lado, si se enrolla una lámina, se obtienen nanotubos, y si se apilan cientos de láminas, forman grafito [27].

En el grafeno se observan tres orbitales híbridos sp^2 (enlaces σ) en el plano formados a partir de la combinación de los orbitales $2s$, $2p_x$, $2p_y$, el orbital $2p_z$ fuera del plano, forma un sistema deslocalizado de electrones por encima y por debajo del plano de red del grafeno (enlaces π), este electrón por encima del plano esta débilmente ligado, lo que indica que puede tener una gran movilidad [28].

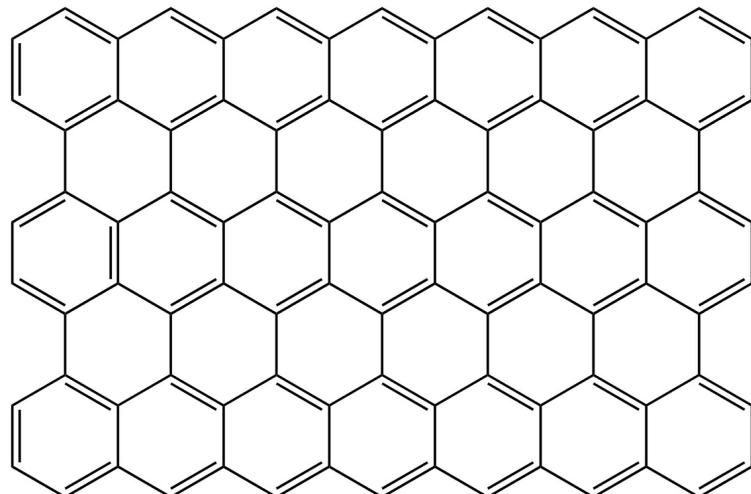


Figura 2.5: Representación esquemática de una lámina de grafeno.

Los enlaces σ forman el esqueleto rígido del grafeno, esto determina la estructura cristalina hexagonal, en la Figura 2.6 se logra apreciar el plano formado por los enlaces σ y al electrón libre por abajo y encima del plano. De aquí que una característica notoria es la gran dureza que puede llegar a presentar debido a estos anillos de carbono, por otro lado, el electrón ligado débilmente es consecuencia de la deslocalización electrónica debido a la conjugación π , lo cual hace posible una mayor movilidad de los portadores de carga, repercutiendo en las propiedades electrónicas del material [29].

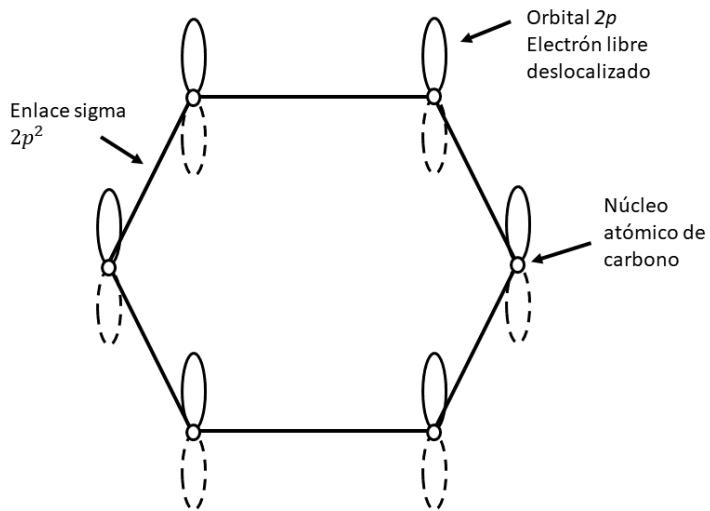


Figura 2.6: Representación esquemática de la hibridación sp^2 del grafeno, se muestran los enlaces sigma y los electrones libres $2p$, por encima y por debajo del plano. Adaptada de [2].

Por otro lado, en física del estado sólido se define la banda prohibida (en inglés bandgap) como la diferencia energética entre la banda de conducción y la banda de valencia, definiendo las propiedades eléctricas de un material sólido.

Existen principalmente 3 clases de estructuras de bandas, la estructura de los materiales metálicos, de los aislantes y los semiconductores, en el caso de los materiales metálicos la banda de conducción y la banda de valencia se solapan, por otra parte en los aislantes se tiene una separación entre la banda de valencia y la banda de conducción, y finalmente la estructura de bandas de los semiconductores es similar a la de los aislantes con la diferencia de que la separación es mas estrecha entre las bandas.

En el caso del grafeno, presenta una estructura de bandas poco convencional, donde la banda de valencia y la banda de conducción se unen en un solo punto, dotando al grafeno con un ancho de banda prohibido nulo [30]. Dada la forma inusual de la estructura de bandas, se define al grafeno como un material híbrido entre metal y semiconductor convirtiéndolo en una alternativa a los semiconductores usuales, lo que le permite tener aplicaciones en el desarrollo de sensores de gas, transistores de alta velocidad entre otros [27], [31].

Otra característica notable del grafeno es su alta transparencia en la región del espectro visible, adquiere esta propiedad al ser solo una lámina, al presentar un mayor número de láminas apiladas como el caso del grafito, se pierde esta característica y se torna oscuro. Las propiedades ópticas del grafeno permiten su aplicación en alguna de las capas que conforman los dispositivos optoelectrónicos como las celdas solares, diodos emisores de luz, entre otros [11, 18, 32].

2.3. Óxido de grafeno

El óxido de grafeno (GO) surge como una vía de obtención de materiales con propiedades cercanas al grafeno, y se obtiene al oxidar grafito a partir de diferentes metodologías, siendo dos técnicas las más utilizadas: la exfoliación electroquímica y la oxidación química, en donde se hacen uso de distintos ácidos o bases para su oxidación [4], cumpliendo la función de romper los enlaces que mantienen unidas las láminas en el grafito. Al dispersarse estas láminas, se crean enlaces con diferentes grupos oxigenados (ver Figura 2.7).

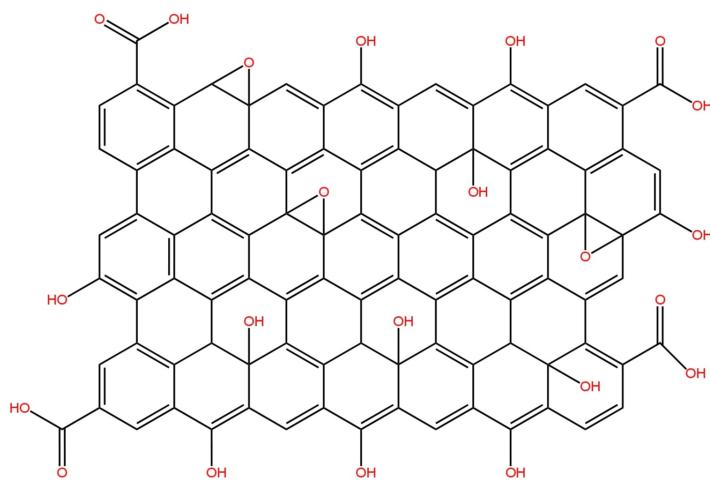


Figura 2.7: Representación esquemática de una lámina de óxido de grafeno. Adaptado de [5].

Grupos funcionales oxigenados como epóxido, carbonilo, carboxilo e hidroxilo se enlazan a los átomos de carbono de la red hexagonal de manera aleatoria formando nuevos enlaces con estos grupos [33]. La Figura 2.7 se muestra una lámina de óxido de grafeno, basado en el modelo actual más aceptado, el modelo de Lerf-Klinowski [5].

2.3.1. Propiedades del óxido de grafeno

Las propiedades del óxido de grafeno son resultado de la incorporación de grupos oxigenados en su estructura. Al tener grupos oxigenados en las láminas de grafeno, adquiere la propiedad de ser hidrofilico, es decir, presentan afinidad por el agua, permitiendo una mayor separación entre las láminas de GO en dispersiones [34]. Esto brinda al óxido de grafeno la facilidad de ser exfoliado en agua y en diversos disolventes orgánicos. Otra característica relevante del óxido de grafeno es que, durante el proceso de oxidación, sus propiedades electrónicas se ven modificadas debido a cambios en la geometría atómica. En particular, algunos átomos de carbono con hibridación sp^2 se transforman en sp^3 , lo que convierte al óxido de grafeno en un material aislante [7].

2.3.2. Aplicaciones del óxido de grafeno

El óxido de grafeno se ha utilizado en distintos dispositivos como materia prima principal o como material heterogéneo para producir distintos compósitos, tal es el caso de las celdas solares [32, 35], donde el GO se ha desempeñado como capa de electrones o huecos. También se ha utilizado como sensor electroquímico para la detención de proteínas [36]. En áreas como la medicina, se ha empleado como sensor de glucosa [12]. Se han estudiado películas delgadas de óxido de grafeno, las cuales tienen aplicación en la electrónica flexible [18], y debido a su alta transparencia, se ha utilizado en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos [11].

2.4. Óxido de grafeno reducido

El óxido de grafeno puede ser sometido a procesos de reducción con el propósito de obtener un material análogo al grafeno, el cual logra recuperar en gran medida sus propiedades eléctricas. El material resultante se denomina óxido de grafeno reducido (r-GO). La reducción implica una eliminación total o parcial de los grupos oxigenados ocasionando cambios en la estructura hexagonal, dando lugar a un reacomodo en las ramificaciones de los átomos de carbono [37].

2.4.1. Métodos de reducción de óxido de grafeno

Actualmente, existen diversas metodologías para la reducción del óxido de grafeno, las cuales se clasifican principalmente en reducción química, térmica, biológica y fotoquímica [6]. Cada una de estas técnicas requiere condiciones específicas de reacción como temperatura, tiempo o agentes reductores, lo que conduce a la obtención de un r-GO con propiedades diferenciadas.

La efectividad de estos procesos se evidencia en la recuperación parcial de la conductividad eléctrica del material [38]. Esta propiedad depende directamente del grado de eliminación de los grupos funcionales oxigenados y de la cantidad de defectos presentes en la red hexagonal. En consecuencia, aun cuando la reducción favorece la restauración de la estructura tipo grafeno, la persistencia de grupos oxigenados y defectos estructurales varía según el método empleado, influyendo de manera decisiva en las características finales del r-GO [39].

Reducción química

La reducción química del óxido de grafeno consiste en emplear un agente reductor que puede ser un ácido, una base, una sal, un metal o incluso extractos de plantas para eliminar de manera parcial o total los grupos funcionales oxigenados presentes en su estructura [7].

Entre las principales ventajas de una reducción química destaca la posibilidad de obtener una buena dispersión en disolventes orgánicos, lo que resulta útil en aplicaciones que requieren dispersiones estables. Asimismo, este método permite cierto control sobre el grado de reducción: la elección de un agente reductor fuerte, como el $LiAlH_4$, o uno más débil, como el $NaBH_4$, posibilita regular la eliminación de los grupos oxigenados y minimizar la degradación de las láminas. De igual forma, algunos agentes presentan selectividad hacia grupos funcionales específicos, como los epoxi o hidroxilo [40], mientras que otros son capaces de reaccionar con la totalidad de los grupos oxigenados, lo que hace imprescindible comprender la reactividad química y los mecanismos involucrados en el proceso.

No obstante, este enfoque presenta desventajas importantes. El uso de agentes químicos suele generar residuos que permanecen como contaminantes en las láminas de r-GO, afectando su pureza y limitando ciertas aplicaciones. Además, las reacciones suelen requerir condiciones de alta temperatura y tiempos prolongados, lo que incrementa la complejidad y el costo del procedimiento.

Reducción térmica

Otra forma de reducir óxido de grafeno es por medio de la reducción térmica, que depende de la fuente de calor empleada, los parámetros y las condiciones de operación. Dentro de la reducción térmica encontramos la reducción por radiación electromagnética, donde la energía depende de la longitud de onda asociada. Se ha logrado reducir óxido de grafeno en distintas regiones del espectro electromagnético, como:

- Microondas
- Ultravioleta
- Rayos Gamma

En la reducción asistida por láser, se trabaja con longitudes de onda entre los 250-350 nm, que pertenece a la región del ultravioleta. Por otro lado, se han utilizado rayos gamma donde la radiación electromagnética es de alta energía, obtenida a partir de isotopos radiactivos [41]. Otras son asistidas por microondas, en donde se ajusta la potencia para modular la radiación de microondas en un periodo de tiempo determinado, donde el intercambio energético es veloz, provocando elevadas temperaturas en poco tiempo [39]. El aumento abrupto de la temperatura en el óxido de grafeno estimula la vibración de los grupos funcionales oxigenados, desencadenando la ruptura de enlaces a lo largo de la estructura del óxido de grafeno. Otros tipos de reducción térmica hacen uso de disolventes y agua en ambientes supercríticos mediante las técnicas hidrotermal y solvotermal, donde el uso de altas presiones permite trabajar con temperaturas menores [39]. Sin embargo, el tiempo de reducción es mayor, siendo una problemática en la industria.

La reducción térmica constituye un método eficaz para obtener óxido de grafeno reducido de buena calidad, debido al calentamiento uniforme sobre las láminas de GO. Además se favorece una disminución en el uso de disolventes orgánicos, lo que se traduce en un material final con menor contaminación y, por ende, mayor pureza. Además, este procedimiento depende principalmente de la temperatura, la cual, cuando se controla apropiadamente, permite una reducción adecuada [42]. Sin embargo, trabajar con temperaturas excesivamente elevadas conlleva desventajas significativas, ya que no solo se incrementa la densidad de defectos superficiales, sino que también pueden generarse huecos en la estructura, provocando la deformación de las láminas comprometiendo su estabilidad.

2.4.2. Propiedades del óxido de grafeno reducido

Las propiedades del óxido de grafeno reducido están determinadas principalmente por la eliminación de los grupos oxigenados, sin embargo, algunos grupos permanecen remanentes en su estructura, permitiendo que las láminas de r-GO no se agrupen en conglomerados, esta propiedad permite hacer uso de disolventes orgánicos, debido a que presenta una mayor dispersión de las láminas [39]. La conductividad eléctrica también sufre cambios, en general al tener defectos estructurales y vacantes se pierde una continuidad homogénea dentro del material reduciendo los valores de la conductividad eléctrica en comparación con los del grafeno.

2.4.3. Estructura del óxido de grafeno reducido

No existe una estructura definida en su totalidad porque la estructura final del óxido de grafeno reducido se relaciona directamente con el material de partida, y las condiciones de oxidación y de reducción. En la Figura 2.8 se muestra un modelo análogo al mostrado en la Figura 2.7, con la diferencia de contar con defectos estructurales a lo largo de la red hexagonal, en este caso se muestra una lámina con una reducción total, es decir se eliminaron todos los grupos oxigenados.

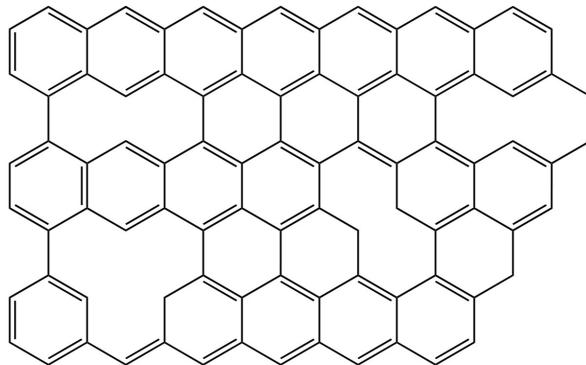


Figura 2.8: Representación esquemática de una lámina de óxido de grafeno reducido.

2.4.4. Aplicaciones del óxido de grafeno reducido

El r-GO presenta una amplia gama de aplicaciones que incluyen recubrimientos anticorrosivos [43], aprovechando su naturaleza hidrófoba, así como su incorporación en materiales termoeléctricos [44]. Además, se han explorado nuevas líneas de investigación donde el r-GO, en combinación con derivados poliméricos, se emplea en el desarrollo de supercapacitores [45].

2.5. Películas delgadas de óxido de grafeno reducido

Desde su descubrimiento en 2004, el grafeno y sus derivados han despertado un notable interés en la comunidad científica debido a sus excepcionales propiedades. No obstante, aún se investigan estrategias que permitan su producción a gran escala, así como su implementación eficiente en películas delgadas [46].

Una de las ventajas más relevantes del GO es su capacidad para dispersarse en disoluciones acuosas o alcohólicas, lo cual permite el uso de técnicas de depósito húmedas, permitiendo un mayor volumen en la fabricación de películas delgadas. Entre las técnicas más empleadas a partir de dispersiones de GO se encuentran el *spray coating*, *spin coating*, *dip coating* e impresión por inyección de tinta. Estas técnicas permiten controlar variables clave como el espesor, la morfología y la uniformidad de las películas a partir de la evaporación del disolvente, lo cual es crucial para aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas [47, 48]. Sin embargo, las películas de GO presentan propiedades completamente opuestas a las del grafeno, por lo tanto, no es útil en la optoelectrónica y demás áreas afines. Una de las vías más prometedoras es la reducción del GO, al eliminar los grupos oxigenados en las láminas de GO recupera la movilidad electrónica, confiriéndoles propiedades análogas a las del grafeno.

Hoy en día, existen pocas investigaciones en las que se logre reducir el GO y formar una película de forma simultánea empleando alguna de las técnicas convencionales [47, 48, 49], por ejemplo, la pulverización cinética aprovecha los flujos supersónicos para atomizar la dispersión de GO, promoviendo un depósito uniforme y con ello lograr el depósito de GO que se reduce por un tratamiento posterior al depósito. Otras técnicas emplean la adición de ácidos fuertes (ácido yodhídrico, HI) en las dispersiones de GO, para reducirlas químicamente, provocando una contaminación por subproductos de las reacciones químicas las cuales necesitan tratamientos específicos para su eliminación. No existe una metodología adecuada y/o completa que logre obtener películas de r-GO a partir de GO de manera simultánea con el depósito (*in situ*) y que además no genere residuos químicos.

Una técnica que destaca por su simplicidad en la fabricación de películas delgadas de r-GO es la técnica de depósito por goteo (*drop casting*), que permite obtener recubrimientos de manera relativamente rápida en función de la temperatura suministrada para la evaporación del disolvente [50].

La técnica de *drop casting* es un método altamente eficiente que utiliza disolventes líquidos

para transferir partículas a un sustrato. Consiste en dispersar el material de interés en un disolvente adecuado generalmente con una baja presión de vapor, y posteriormente depositarlo sobre la superficie del sustrato. A medida que el disolvente se evapora, las partículas quedan adheridas, formando una película delgada, en la Figura 2.9 se muestra una representación esquemática de este proceso [51, 52].

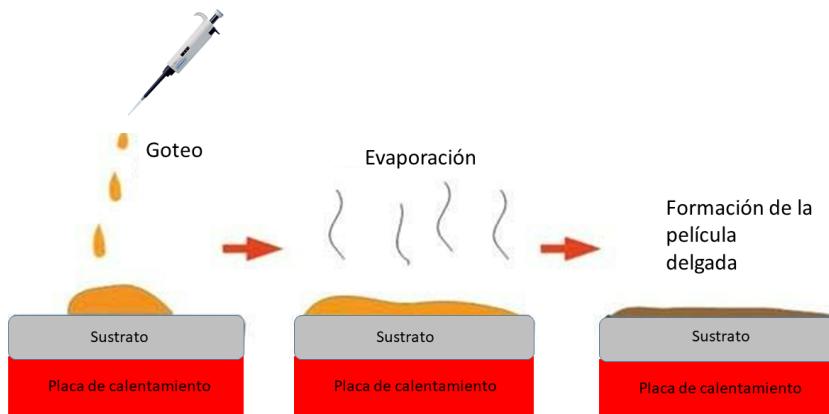


Figura 2.9: Representación esquemática del proceso de depósito por goteo.

A diferencia de métodos más complejos como depósito en fase vapor o la impresión por inyección de tinta, el *drop-casting* no requiere atmósferas controladas ni equipos sofisticados, lo que lo hace ideal para aplicaciones de laboratorio y desarrollo de materiales funcionales como polímeros conductores, nanocomuestos y películas delgadas en dispositivos optoelectrónicos.

La formación y calidad de las películas obtenidas por *drop-casting* dependen de una serie de variables físicas críticas, entre las que destacan [53, 54] :

- **Tamaño y velocidad de la gota:** Determinan la energía cinética con la que la gota impacta el sustrato, lo cual afecta su capacidad de esparcimiento y cobertura.
- **Propiedades físicas del líquido:** La viscosidad y la tensión superficial influyen directamente en la dinámica de esparcimiento, difusión y secado de la gota sobre la superficie.
- **Parámetros adimensionales:** Los números de Reynolds (Re), Weber (We) y Ohnesorge (Oh) permiten predecir el comportamiento del impacto. Por ejemplo, un bajo valor de $Oh \cdot Re^{1.25}$ suprime la salpicadura y favorece un depósito estable, caso contrario puede existir retracción o rebote.

- **Rugosidad y textura del sustrato:** Modulan el esparcimiento y la adherencia de la película, además, afecta el ángulo de contacto y la extensión de la gota, afectando tanto la uniformidad como la morfología superficial.
- **Condiciones de secado:** La rapidez de evaporación del disolvente influye en defectos como el efecto del “anillo de café” (en inglés *coffee ring effect*), provocando gradientes de concentración que comprometen la uniformidad de la película.
- **Interacción entre múltiples gotas:** La coalescencia de varias gotas impactadas simultáneamente puede generar películas con mayor área y mejor homogeneidad, especialmente si se optimiza la separación entre gotas y las condiciones de impacto.

El *drop-casting* ofrece una vía accesible para la fabricación de películas delgadas, pero su eficiencia y reproducibilidad dependen críticamente del control de múltiples variables físicas que actúan durante el impacto, esparcimiento y secado de las gotas.

Capítulo 3

Planteamiento del problema

El grafeno es un material con propiedades únicas y de interés debido a sus potenciales aplicaciones en un sinfín de áreas. Hoy en día, la comunidad científica ha enfocado sus investigaciones en áreas como almacenamiento de energía [14], purificación de agua [13], electrónica flexible [18], entre otras. Existen una variedad de métodos para la obtención de grafeno, entre los que destacan la exfoliación mecánica que brinda grafeno con un alto nivel de pureza y calidad. Otra técnica ampliamente utilizada es el método de depósito por vapores químicos (CVD, de su acrónimo en inglés *Chemical Vapor Deposition*) que brinda materiales de alta calidad y pureza [36], aunque con un costo más elevado. De manera similar se emplea la técnica de pulverización catódica (*sputtering* en inglés), logrando obtener grafeno con un alto nivel de homogeneidad, sin impurezas superficiales [55]. No obstante la limitación de esta técnica radica en la necesidad de contar con un equipo especializado capaz de generar un ultra alto vacío.

El estudio del grafeno se realiza a partir de las técnicas antes mencionadas, donde cada una de ellas ofrece la posibilidad de obtener propiedades particulares y únicas. Sin embargo, estas técnicas también comparten una desventaja en común: la dificultad tecnológica para aumentar el volumen de producción sin incurrir en mayores costos o comprometer la calidad del grafeno.

Para superar esta desventaja, se hace uso de los derivados grafénicos, como lo es el GO, que a diferencia del grafeno, posee mayor solubilidad en agua y disolventes orgánicos, permitiendo así el uso de disoluciones o suspensiones en distintas áreas como lo son las películas delgadas, en donde se cuenta con diferentes metodologías para el depósito de las mismas, siendo de mayor interés las

técnicas por vía húmeda como *spray pyrolysis*, *spin coating*, *did coating*, *doctor blade*, las cuales emplean dispersiones

Los grupos oxigenados del óxido de grafeno son susceptibles de ser eliminados parcial o completamente mediante métodos de reducción química, térmica, fotoquímica, entre otras [7], obteniendo óxido de grafeno reducido.

En los métodos de reducción química, se suelen usar ácidos fuertes como agentes reductores, los cuales incitan reacciones de sustitución y de reducción por la pérdida de grupos funcionales que contienen oxígeno ocasionando la regeneración de los enlaces carbono-carbono. Dando lugar a láminas de r-GO estabilizadas con mayor facilidad de dispersión en disolventes además logran restaurar propiedades, semejantes al grafeno. Por otra parte, la reducción térmica ha sido estudiada ampliamente debido a los diferentes mecanismos para generar un estímulo considerable capaz de romper los enlaces con los grupos oxigenados, se ha logrado mediante fuentes de luz láser , plasma o térmicas [6], las cuales inducen un calentamiento en el GO, ocasionando la remoción de grupos funcionales oxigenados, logrando obtener de manera similar propiedades equivalentes al grafeno.

Hoy en día algunas metodologías por reducción química, requieren amplios periodos de tiempo, además de emplear agentes reductores químicos, que una vez utilizados producen residuos tóxicos o difíciles de tratar, provocando contaminación en el medio ambiente. A su vez, estos agentes reductores debido a su naturaleza, tienen un costo relativamente elevado.

Por otra parte, algunas de las metodologías actuales emplean procedimientos en los cuales es necesario mantener temperaturas constantes durante periodos de tiempo prolongados. Además, algunos de los tratamientos térmicos no se encuentran bien definidos, lo que puede resultar en defectos estructurales extremos que causan una pérdida de las propiedades del óxido de grafeno reducido.

La reducción de óxido de grafeno en película es un área de investigación de interés que requiere de soluciones innovadoras que permitan superar los inconvenientes actuales. Esta tesis aborda el desarrollo de una metodología de depósito de fácil reproducibilidad y bajo costo de películas de óxido de grafeno y su reducción simultanea.

3.1. Justificación

Las investigaciones recientes se centran en el estudio de películas delgadas de r-GO, debido al potencial de sus aplicaciones [43, 44, 45]. Actualmente, se buscan metodologías de depósito y reducción de óxido de grafeno que sean eficientes y que no requieran amplios periodos de tiempo y fáciles de implementar; además, reproducibles en laboratorios de instituciones educativas o centros de investigación, evitando el incremento de los costos.

Por lo tanto, explorar metodologías alternas para la reducción de películas de óxido de grafeno *in situ* es de importancia para ampliar el conocimiento en técnicas de depósito de películas delgadas y el estudio de sus propiedades optoelectrónicas.

3.2. Hipótesis

Las películas de óxido de grafeno reducido *in situ* tendrán propiedades morfológicas y ópticas mejores a las películas fabricadas con óxido de grafeno reducido.

3.3. Objetivos

3.3.1. Objetivo General

Estudiar películas delgadas de óxido de grafeno reducido *in situ* mediante métodos de reducción térmica y comparar con películas delgadas de óxido de grafeno reducido químicamente.

3.3.2. Objetivos específicos

- Optimizar el proceso de depósito de películas delgadas de óxido de grafeno mediante la técnica de *drop casting*.
- Obtener películas delgadas de óxido de grafeno reducido *in situ* mediante métodos térmicos: calentamiento por conducción térmica y asistido por horno de microondas convencional; y comparar con métodos de reducción química.

- Identificar los grupos funcionales que se encuentran en el óxido de grafeno y en el óxido de grafeno reducido por medio de espectroscopia infrarroja.
- Determinar las propiedades ópticas de las películas de óxido de grafeno reducido *in situ* a través de espectroscopia ultravioleta-visible.
- Determinar las propiedades morfológicas de las películas de óxido de grafeno reducido *in situ* a través de microscopía de fuerza atómica (AFM).
- Evaluar la homogeneidad de la superficie de las películas de óxido de grafeno reducido *in situ* a través de microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM).

3.4. Metas

- Conocimiento y uso de las técnicas de reducción de grupos funcionales de óxido de grafeno.
- Generación de metodología de reducción *in situ* de películas delgadas de óxido de grafeno.
- Estudio de las propiedades ópticas y morfológicas de las películas delgadas de óxido de grafeno reducido y su relación con las técnicas de reducción empleadas.
- Conocimiento y uso de técnicas espectrométricas (infrarrojo y ultravioleta-visible) para la caracterización de materiales grafénicos.

Capítulo 4

Metodología experimental

4.1. Preparación de sustratos

A partir de porta objetos de vidrio de la marca Corning, cortar a lo largo del eje mayor en 3 secciones del mismo tamaño, dando como resultado un cuadrado de $2.5\text{ cm} \times 2.5\text{ cm}$ (Figura 4.1).



Figura 4.1: Sustrato de vidrio limpio con dimensiones de $2.5\text{ cm} \times 2.5\text{ cm}$.

Limpieza de sustratos

- Lavar los sustratos de vidrio con una mezcla de agua destilada y jabón y sonicar en un baño ultrasónico durante 15 minutos.
- Enjuagar los sustratos con agua.
- Sonicar con agua destilada, durante 15 minutos.

- Decantar el agua (líquido) y repetir el paso anterior con acetona, alcohol etílico y/o alcohol isopropílico, respectivamente.
- Secar los sustratos empleando flujo de aire o nitrógeno.

4.2. Dispersión de óxido de grafeno

Para la preparación de la dispersión de óxido de grafeno se empleo el disolvente *N,N*-dimetilformamida (DMF) de la marca Meyer. A continuación, se mencionan los pasos a seguir para obtener una dispersión de óxido de grafeno de concentración 1.0 *mg/mL* (ver Figura 4.2):

- Pesar el óxido de grafeno y verter en un vial.
- Medir y transferir la DMF a un vial.
- Sonicar durante 3 horas.
- Centrifugar a 4000 *rpm*, durante 30 segundos.
- Recuperar el sobrenadante y almacenar en un vial. La dispersión de óxido de grafeno presenta un color café característico [28].



Figura 4.2: Dispersión de óxido de grafeno en DMF en una concentración de 1.0 *mg/mL*.

4.3. Reducción *in situ* de películas de GO por conducción térmica

La reducción térmica de las películas delgadas de óxido de grafeno, se efectuó empleando una parrilla eléctrica (PE) equipada con una placa calefactora digital Thermo Scientific HP131530-33Q Cimarec. La dispersión de GO fue depositada mediante la técnica de *drop casting* (ver sección 2.5).

- Colocar los sustratos sobre el eje medio de la placa calefactora (apagada y nivelada).
- Depositar 200 μL de la dispersión de GO sobre el sustrato, procurando cubrir toda la superficie. Es posible aumentar el volumen hasta un máximo de 400 μL sin riesgo de derrames.
- Encender la parrilla eléctrica a 100°C (temperatura de reducción) durante 60 minutos (tiempo de reducción), una vez finalizado el tiempo apagar la parrilla y a los 15 minutos retirar los sustratos.

4.4. Reducción *in situ* de películas de GO por calentamiento asistido por horno de microondas

La reducción térmica de las películas delgadas de óxido de grafeno por calentamiento asistido por microondas (MW), fue realizada empleando un horno de microondas convencional de la marca Midea, modelo MMDV11S2DG, con una potencia de trabajo de 1000 W. El deposito de la dispersión de GO se realizo mediante la técnica de *drop casting*.

- Colocar los sustratos en una caja Petri y situar la caja Petri en la parte central del plato giratorio del horno de microondas previamente nivelado.
- Depositar 200 μL de la dispersión de GO sobre el sustrato, asegurando una cobertura uniforme de toda la superficie. No se recomienda utilizar volúmenes mayores, ya que podrían ocasionar derrames durante el funcionamiento del horno de microondas.
- Programar el horno de microondas por 12 minutos a una potencia del 100 % y poner en funcionamiento. Una vez finalizado el tiempo retirar la caja Petri del horno de microondas.

4.5. Reducción *in situ* de películas de GO por metodología conjunta

Se implementó una metodología de reducción conjunta que integró ambos métodos de reducción. En una primera etapa, las películas de GO fueron sometidas a un tratamiento de reducción por conducción térmica y, posteriormente, a un segundo tratamiento mediante calentamiento asistido por horno de microondas. Esta combinación de procesos se denomina metodología conjunta.

- Colocar los sustratos sobre el eje medio de la placa calefactora (apagada y nivelada).
- Depositar 200 μL de la dispersión de GO, procurar cubrir toda la superficie del sustrato.
- Encender la parrilla eléctrica a 100°C (temperatura de reducción) durante 60 minutos (tiempo de reducción), una vez finalizado el tiempo apagar la parrilla y a los 15 minutos retirar los sustratos.
- Colocar los sustratos en una caja Petri y situar la caja Petri en la parte central del plato giratorio del horno de microondas previamente nivelado.
- Programar el horno de microondas por 12 minutos a una potencia del 100 % y poner en funcionamiento. Una vez finalizado el tiempo retirar la caja Petri del horno de microondas.

Capítulo 5

Análisis de resultados

En el presente capítulo se presentan y discuten los resultados experimentales obtenidos a lo largo de este trabajo de investigación. Los resultados se organizan en tres secciones.

- La primera sección muestra los resultados correspondientes a la optimización de la dispersión del óxido de grafeno, así como la determinación de los grupos funcionales presentes mediante espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).
- La segunda sección presentan los resultados obtenidos a partir de distintas metodologías de reducción *in situ* del óxido de grafeno: por conducción térmica, por calentamiento asistido por horno de microondas, y por metodología conjunta. La remoción de los grupos oxigenados fue monitoreada mediante FTIR. Además, se caracterizaron las películas delgadas de r-GO obtenidas por cada metodología, evaluando sus propiedades ópticas y morfológicas.
- En la tercera sección se comparan las películas de óxido de grafeno reducido químicamente con las películas de óxido de grafeno reducido *in situ* mediante la metodología conjunta. Se evaluaron las propiedades ópticas y morfológicas de las películas delgadas de óxido de grafeno reducido de las metodologías antes mencionadas.

5.1. Óxido de grafeno

La presencia de grupos oxigenados en las láminas de óxido de grafeno es consecuencia directa del método de síntesis empleado. Una propiedad relevante derivada de estos grupos funcionales es su afinidad por disolventes orgánicos y el agua, es hidrofílico.

5.1.1. Optimización de dispersión de óxido de grafeno

Las dispersiones de óxido de grafeno se realizaron utilizando óxido de grafeno obtenido a través de la metodología reportada por Kumar *et al.* [56] y empleando *N,N*-dimetilformamida (DMF) como disolvente, la DMF tiene la facilidad de dispersar las láminas de óxido de grafeno.

Se prepararon dispersiones de GO a concentraciones de : 0.5 mg/mL, 1.0 mg/mL y 1.5 mg/mL, con la finalidad de lograr una óptima dispersión de las láminas de óxido de grafeno en la DMF se realizaron pruebas de tiempo de sonicación, para lo cual las dispersiones fueron introducidas en baño ultrasónico por periodos de 30 minutos, finalizado el tiempo se inspeccionaron visualmente para determinar cualitativamente la homogeneidad de la dispersión. Los resultados obtenidos del tiempo de sonicación mostraron que el tiempo óptimo fue de 3 horas. Posteriormente, las dispersiones se dejaron 24 horas en reposo a temperatura ambiente con el propósito de evaluar la estabilidad de las dispersiones.

En Figura 5.1 se aprecian las dispersiones de óxido de grafeno en las tres distintas concentraciones evaluadas a las 24 horas de tratamiento ultrasónico. Se observa que una menor concentración es carente de material suspendido, por otro lado, un incremento en la concentración causa la saturación del sistema, conduciendo a la formación de un sistema heterogéneo (precipitado). De acuerdo con los resultados obtenidos la dispersión de GO que presentó la mejor homogeneidad y estabilidad fue la concentración de 1.0 mg/mL.

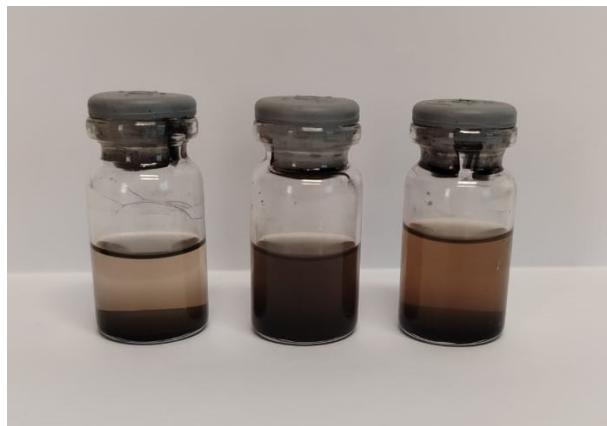


Figura 5.1: Dispersiones de óxido de grafeno en DMF a concentraciones de 0.5 mg/mL , 1.0 mg/mL y 1.5 mg/mL de izquierda a derecha, después de 24 h.

5.2. Metodología de reducción de películas de GO *in situ* por conducción térmica

Para llevar a cabo la reducción de películas delgadas de óxido de grafeno (GO) mediante conducción térmica, se seleccionaron tres valores de temperatura por debajo del punto de ebullición de la DMF (153°C): 100°C, 130°C y 150°C.

Asimismo, con el propósito de evaluar la influencia del tiempo en el grado de reducción, en cada una de estas temperaturas se aplicaron tratamientos térmicos de 30, 45 y 60 minutos.

Debido a la naturaleza de la metodología propuesta, la cual emplea una dispersión precursora, se determinó que la opción más adecuada para el depósito de GO es la técnica de *drop casting*, por su facilidad de implementación.

Los sustratos de vidrio se dispusieron alineados a lo largo del eje central de la placa calefactora. A continuación, se depositaron 400 µL de la dispersión de GO sobre cada sustrato (véase la Figura 5.2). Una vez realizado el depósito, la parrilla se encendió y se ajustó a la temperatura y al tiempo de tratamiento previamente establecidos.



Figura 5.2: Sustratos de vidrio colocados en el centro de la placa calefactora, la dispersión empleada para realizar el depósito es con una concentración de 1.0 mg/mL. Sobre cada sustrato se depositaron 400 µL, con la parrilla apagada.

Una vez finalizado el tratamiento térmico, las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente durante 15 minutos. Posteriormente, debido a que el espectrofotómetro IR presenta la limitante de caracterizar únicamente muestras en forma de polvo y no en películas, las películas de r-GO obtenidas fueron raspadas cuidadosamente con una navaja para recolectar el material. En la Figura 5.3 se observa una muestra representativa del material recuperado tras el raspado de las películas.



Figura 5.3: Polvo de óxido de grafeno reducido, material recuperado luego de raspar 6 películas de r-GO.

Los espectros de FTIR (del inglés, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) se obtuvieron en un espectrómetro IR platinum ATR Alpha Brunker, en un intervalo de 4000 a 450 cm^{-1} . El accesorio ATR funciona mediante reflexión interna total en un cristal de alto índice de refracción. Durante este proceso, las moléculas de la muestra absorben la radiación infrarroja en longitudes de onda específicas, generando así el espectro característico.

Gracias a este principio, es posible analizar directamente muestras en forma de polvo sin necesidad de preparar pastillas de bromuro de potasio, KBr [57]. Basta con colocar el polvo sobre el cristal ATR y ejercer una ligera presión para asegurar un contacto adecuado y obtener mediciones. Por tanto, la caracterización de las muestras se realizó en forma de polvo.

Para fines comparativos se colectó el espectro de IR del óxido de grafeno (ver Figura 5.4) en el cual se observa un pico fuerte y amplio a 3409 cm^{-1} el cual se encuentra asociado a la frecuencia de estiramiento del enlace O-H presentes en los grupos funcionales hidroxilo (-OH) y ácidos carboxílicos (-COOH), cercano a 1690 cm^{-1} aparece un pico pequeño el cual se asocia a la presencia de grupos cetona (C=O), de igual manera aparece un pico de poca intensidad en 1637 cm^{-1} correspondiente a la frecuencia de vibración de estiramiento para el doble enlace C=C aromático.

En la región de los 1350 cm^{-1} aparecen dos picos de poca intensidad a 1413 cm^{-1} y a 1327 cm^{-1} los cuales se encuentran asociados a las frecuencias de flexión para el enlace O-H y estiramiento C-O, respectivamente del grupo funcional carbóxilo.

Finalmente, a 1043 cm^{-1} y a 876 cm^{-1} se observan dos picos de mediana intensidad los cuales están asociados a las frecuencias de estiramiento y flexión, respectivamente para el grupo funcional epóxido ($-C-O-C-$) [58, 59].

Es importante señalar que en el espectro FTIR del GO se pueden observar picos adicionales que no son característicos del material. La aparición de estos picos puede atribuirse tanto a impurezas residuales del proceso de síntesis como a contaminaciones ambientales. Por ejemplo, la señal alrededor de 2322 cm^{-1} se asocia a la vibración asimétrica del CO_2 , presente en el ambiente donde se realizó la caracterización. Esto se debe a que el accesorio ATR es sensible a gases presentes en el medio. Para evitar este efecto, sería recomendable realizar las mediciones en atmósferas inertes al infrarrojo.

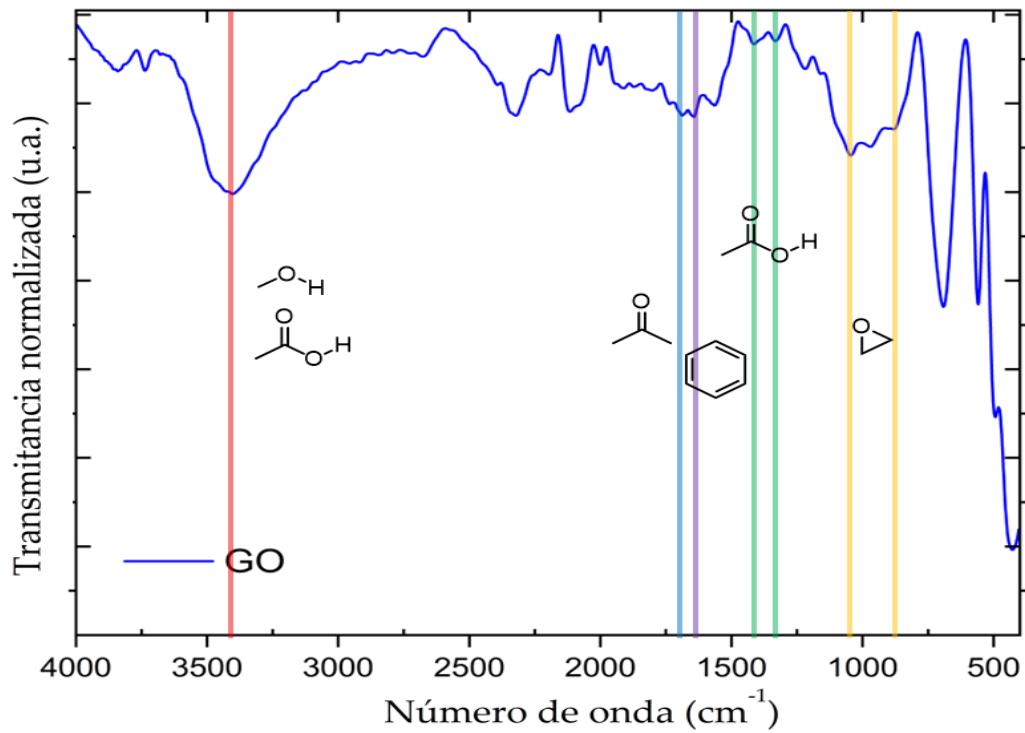


Figura 5.4: Espectro de infrarrojo de óxido de grafeno, donde se ilustran los grupos funcionales presentes en la muestra, hidroxilo ($-OH$) y ácidos carboxílicos ($-COOH$) (zona roja), carbonilo/carbóxilo ($C=O$) (zona azul), $C=C$ aromático (zona morada), ácidos carboxílicos ($-COOH$) (zona verde) y epóxidos ($-C-O-C-$) (zona amarilla).

Además, en el espectro infrarrojo aparecen otras vibraciones características tal como la que aparece en la región de 1650 a 1550 cm⁻¹ la cual está asociada a las vibraciones de estiramiento de los dobles enlaces carbono-carbono ($C = C$), correspondientes a los anillos aromáticos presentes en el óxido de grafeno.

A partir del análisis de los espectros de infrarrojo obtenidos para cada una de las temperaturas estudiadas (100°C, 130°C y 150°C), se determinó que no se logra una eliminación completa de los grupos oxigenados presentes en el óxido de grafeno cuando el tiempo de tratamiento es inferior a 60 minutos. Los espectros IR correspondientes a 30 y 45 minutos (Ver Apéndice A) muestran señales intensas asociadas a grupos funcionales como $-OH$, $-COOH$ y $-C-O-C-$, lo cual indica una reducción incompleta.

En contraste, a un tiempo de 60 minutos, los espectros de IR presentan una disminución significativa en las bandas características de dichos grupos oxigenados, lo que evidencia una reducción más efectiva del material. Esto se observa de manera consistente en las tres temperaturas evaluadas, aunque con distintos grados de remoción. Estos resultados ponen en evidencia que es necesario un tiempo mínimo de 60 minutos para alcanzar una reducción conveniente del óxido de grafeno.

Con base en los resultados obtenidos, se realizó un análisis comparativo de los espectros IR correspondientes a las muestras de r-GO reducidas durante 60 minutos a temperaturas de 150°C, 130°C y 100°C.

La Figura 5.5 presenta los espectros IR 150°C – 60 min, 130°C – 60 min y 100°C – 60 min. En todos ellos se observa una disminución en la intensidad de la banda asociada a la vibración del enlace $-O-H$, correspondiente a los grupos oxigenados $-OH$ y $-COOH$ (zona roja). Como se observa, el espectro IR 100°C – 60 min exhibe una vibración con menor intensidad en la zona verde, lo cual sugiere un mayor grado de remoción de estos grupos funcionales. Además, la zona morada presenta una vibración más intensa a comparación de los espectros IR 150°C – 60 min y 130°C – 60 min.

Por otro lado, los espectros IR de 150°C – 60 min y 130°C – 60 min muestran deformación en dichas zonas, posiblemente atribuible a reacciones secundarias inducidas por una mayor temperatura y condiciones de atmósfera abierta. Estas reacciones podrían favorecer la reoxidación de las láminas de r-GO, incrementando la reincorporación de oxígeno. Sin embargo, es necesario realizar estudios complementarios.

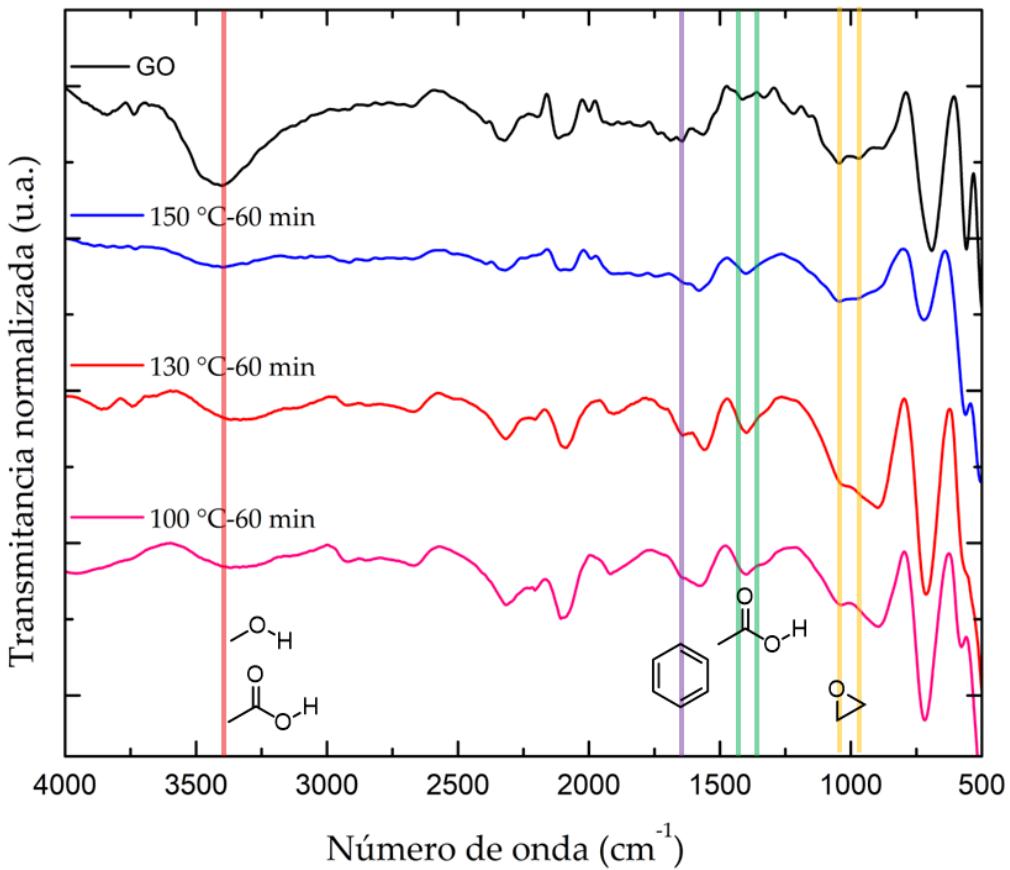


Figura 5.5: Espectros de infrarrojo del óxido de grafeno (negro) y del óxido de grafeno reducido con tiempo de tratamiento térmico de 60 min, a 150°C (azul), 130°C (rojo) y 100°C (rosa).

El espectro correspondiente a 100°C – 60 min presenta un pico de menor intensidad en la región de 1090 a 800 cm^{-1} (zona amarilla), asociada a los grupos epóxido ($-C-O-C-$) en comparación con los espectros IR 150°C – 60 min y 130°C – 60 min, y respecto al espectro original de GO. Esta diferencia en la intensidad sugiere una disminución del grupo epóxido. A partir del análisis anterior, se determinó que el espectro IR correspondiente a 100°C – 60 min evidencia una mayor remoción en la reducción de los grupos oxigenados en comparación con los espectros IR 130°C – 60 min y 150°C – 60 min en el mismo intervalo de tiempo.

En la Tabla 5.1 se presentan los tres principales grupos oxigenados identificados en el óxido de grafeno (GO), junto con las condiciones de tiempo y temperatura empleadas para su reducción por conducción térmica. Cada combinación de estos parámetros presenta diferente efectividad en la remoción de los grupos funcionales. Los resultados muestran que, para tiempos inferiores a 60 minutos, no se logra una eliminación efectiva de los grupos $-OH$ y $-COOH$; por el contrario, se observa un incremento en la vibración asociada al grupo epóxido ($-C-O-C-$).

Este comportamiento se atribuye a la posible reabsorción de oxígeno por parte de las láminas de grafeno reducido (r-GO), favorecida por el empleo de condiciones ambientales en lugar de una atmósfera inerte durante el tratamiento térmico.

Por lo tanto, se estableció como las condiciones convenientes para la reducción *in situ* de películas de óxido de grafeno mediante conducción térmica en una parrilla eléctrica corresponden a una temperatura de 100°C durante 60 minutos. Esta condición no solo proporciona una reducción efectiva, sino que además representa una ventaja energética al operar a temperaturas más bajas.

Tabla 5.1: Condiciones de tratamiento térmico y su efecto en la eliminación de grupos oxigenados

| Temperatura [°C] | Tiempo [min] | -OH / -COOH | -C-O-C- | Observación |
|-------------------------|---------------------|--------------------|----------------|---|
| 100 | 30 | E-N | E-N | Mayor vibración en el enlace -O-H y -C-O-C- |
| | 45 | E-N | E-N | Nula eliminación de los grupos oxigenados |
| | 60 | R-C | R-C | Remoción de los grupos oxigenados presentes |
| 130 | 30 | E-N | E-N | Nula eliminación de los grupos oxigenados |
| | 45 | E-N | E-N | Mayor vibración en el enlace -O-H y -C-O-C- |
| | 60 | R-C | E-P | Eliminación parcial de la vibración -C-O-C- |
| 150 | 30 | E-N | E-N | Mayor vibración en el enlace -O-H y -C-O-C- |
| | 45 | E-N | E-N | Nula eliminación de vibración del enlace -O-H |
| | 60 | R-C | E-N | Eliminación de la vibración del enlace -O-H |

Nomenclatura: E-N = Eliminación Nula; E-P = Eliminación Parcial; R-C = Remoción Completa

Como siguiente paso, se depositó un nuevo lote de películas de r-GO, denominado **r-GO-CT** (reducción *in-situ* por conducción térmica, ver 4.3). Para su preparación se empleó la metodología previamente encontrada, se depositó 200 μ L de la dispersión de GO y se aplicó un tratamiento térmico a 100°C durante 60 minutos. Las películas obtenidas fueron posteriormente evaluadas en cuanto a sus propiedades ópticas.

Propiedades ópticas

A continuación, se muestran los resultados obtenidos por medio de un microscopio óptico de la marca Keyence VHX.

Las primeras películas de r-GO-CT observadas por microscopía óptica mostraban que material depositado se agrupaba en forma de cúmulos, provocando una distribución no homogénea del material a lo largo del sustrato, en la Figura 5.6 A) se aprecian conglomerados de distintos tamaños; además es posible observar el sustrato que en este caso es vidrio. Esta falta de homogeneidad puede ser atribuida a los diferentes tamaños de las hojuelas de óxido de grafeno presentes en la dispersión 5.6 C).

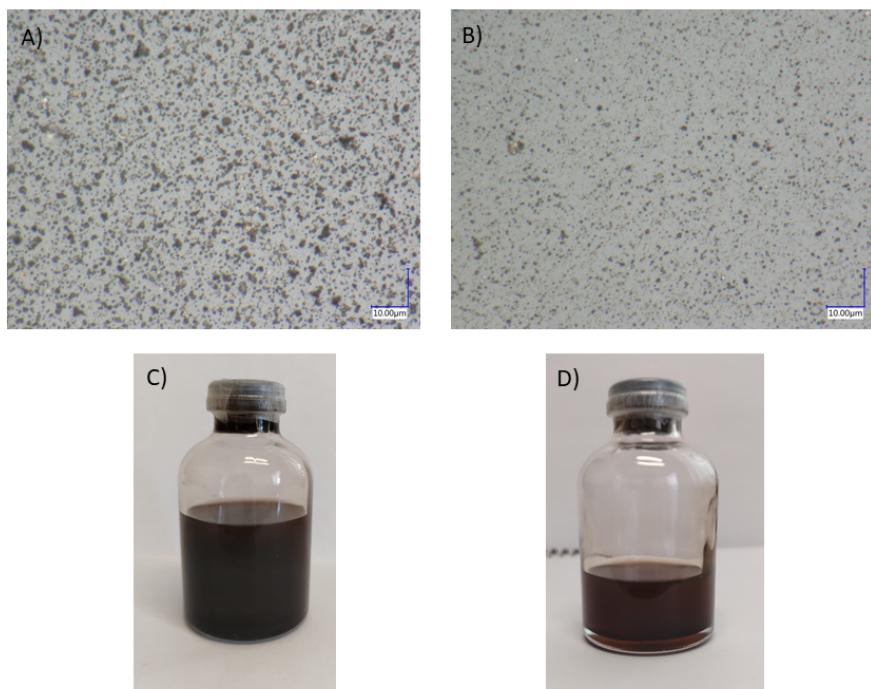


Figura 5.6: Imagen obtenida por el microscopio óptico a 3000 aumentos. A) Película de r-GO-CT sin centrifugar la dispersión (C)). B) Película de r-GO-CT con la dispersión centrifugada a 4000 *rpm* por 30 segundos (D)). r-GO reducido *in situ* a una temperatura 100°C durante 60 minutos.

Con la intención de asegurar la homogeneidad de la dispersión de óxido de grafeno se realizó un centrifugado a 4000 *rpm* por 30 segundos, el sobrenadante se recuperó y se vertió en un vial. La dispersión final se aprecia en la Figura 5.6 D), en la cual es evidente un notable cambio de coloración en comparación al vial de la Figura 5.6 C), el color café es una característica propia del óxido de grafeno en una dispersión [28].

La Figura 5.6 B) presenta la imagen de microscopio obtenida de la película de **r-GO-CT** fabricada con la dispersión centrifugada, donde se aprecia una distribución más uniforme a lo largo del sustrato en comparación con la película fabricada con la dispersión sin centrifugar. Cabe mencionar que aunque mejora la homogeneidad de la película aún es posible observar conglomerados cercanos a $1 \mu\text{m}$.

Como parte de la caracterización de las películas delgadas r-GO-CT se realizaron mediciones mediante espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis), las cuales fueron obtenidas con un espectrofotómetro *marca PerkinElmer, modelo Lambda 900*, en el intervalo de longitud de onda comprendido entre 300 y 800 nm.

Con la finalidad de comparar la película de r-GO-CT con una película de óxido de grafeno (GO), se depositó una película de GO depositada sobre un sustrato de vidrio mediante la técnica de *drop casting*, utilizando una dispersión de GO en DMF con una concentración de 1.0 mg/mL. Posteriormente, la muestra fue sometida a un proceso de secado a 50°C durante 30 minutos. Es conveniente mencionar, que esta película de GO bajo estas condiciones de secado fue caracterizada mediante FTIR y no mostró cambios significativos respecto al espectro FTIR del material de partida (GO), lo que pone evidencia que bajo estas condiciones de secado el GO no sufre reducción.

En la Figura 5.7 se muestra el espectro de absorbancia de una película de r-GO-CT y el espectro de absorbancia de una película de GO. La película de GO presenta una mayor densidad óptica, con valores de absorbancia cercanos al 0.4, mientras que el espectro de la película de r-GO-CT, presenta una absorbancia cercana a 0.1. La disminución en la absorbancia puede asociarse a una mejor distribución de las hojuelas de r-GO, lograda gracias al proceso de homogeneización por centrifugación previo al depósito del material.

Por otro lado, una propiedad relevante de las películas delgadas es la adherencia del material sobre el sustrato por ser una característica crucial para las posibles aplicaciones.

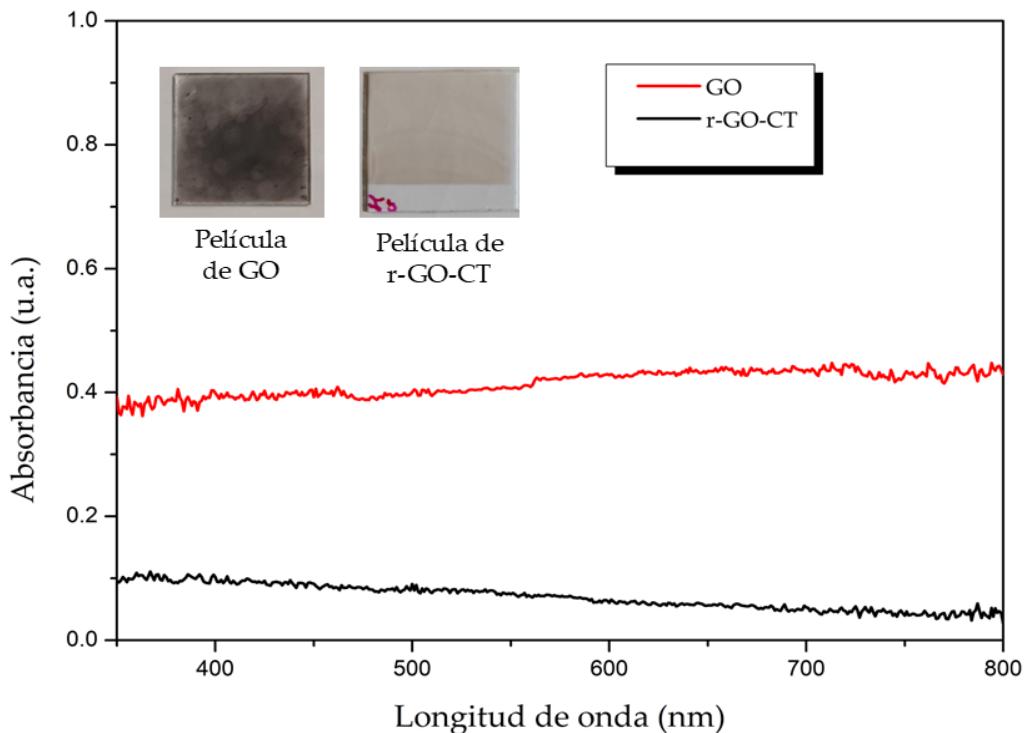


Figura 5.7: Espectros de absorbancia óptica de una película de GO en contraste con una película de r-GO-CT (100°C por 60 minutos).

Otra característica apreciable a simple vista es la tonalidad de las películas, insertada en la Figura 5.7 se muestran fotografías de las películas en cuestión, donde se aprecian los cambios en tonalidad y homogeneidad en la superficie de las mismas.

En el caso de las películas de GO reducidas *in situ* por conducción térmica, al realizar una prueba de contacto con cinta adhesiva el material se desprendía fácilmente mostrando baja adherencia. Debido a lo cual caracterizaciones mediante técnicas de contacto para conocer la topografía de las películas, como microscopía de fuerza atómica (AFM de su acrónimo en inglés *Atomic Force Microscopy*) y técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM de su acrónimo en inglés *Scanning Electronic Microscopy*) no fueron posibles de realizar.

5.3. Metodología de reducción *in situ* de películas de GO por caleamiento asistido por microondas

Otra forma de reducir el óxido de grafeno es por medio de una fuente de microondas [39], en donde ahora la reducción se lleva a cabo por la interacción de las ondas electromagnéticas y las láminas de óxido de grafeno. Los pasos seguidos en esta metodología son análogos a los de la metodología de reducción por conducción térmica. En ambos casos, el proceso consiste en dos etapas: primero se realiza el depósito del óxido de grafeno (GO) sobre los sustratos y posteriormente se lleva a cabo su reducción. Sin embargo, en este caso, el depósito se efectúa directamente dentro del horno de microondas.

El óxido de grafeno fue depositado sobre sustratos de vidrio mediante la técnica de *drop casting*, con la diferencia de depositar solamente 200 µL por sustrato. Esta cantidad fue seleccionada para evitar derrames durante el funcionamiento del horno de microondas, ya que dicho equipo cuenta con un plato giratorio.

Para cada prueba, se colocaron tres sustratos dentro de una caja Petri, posicionada en el centro del horno de microondas. En cada ciclo de tratamiento, se obtuvieron así tres películas de óxido de grafeno reducido (r-GO). La Figura 5.8 muestra la configuración empleada, la cual se mantuvo constante en todas las pruebas realizadas.

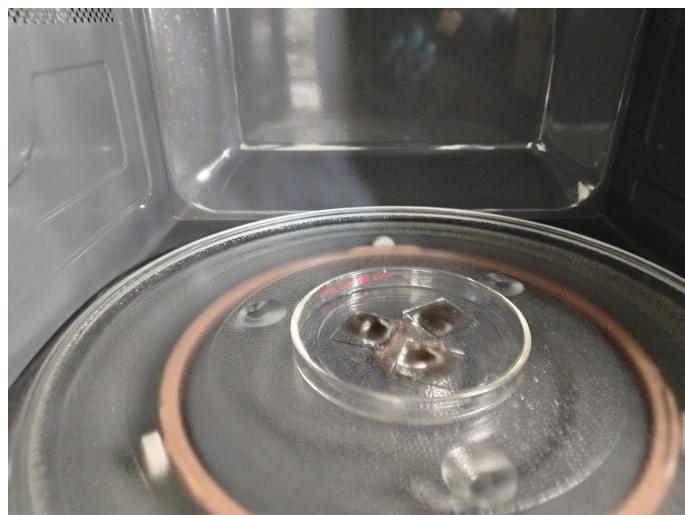


Figura 5.8: Fotografía del interior del horno de microondas. Se observa la caja Petri centrada en el plato giratorio, con tres sustratos dispuestos sobre su superficie.

Dado que cada película de r-GO tiene una menor cantidad de material fue necesario repetir el proceso 4 veces para obtener un total de 12 películas de r-GO, con la finalidad de recuperar una cantidad adecuada de material (polvo de r-GO) para monitorear la remoción de los distintos grupos oxigenados por medio de la espectroscopía infrarroja. Con el objetivo de acortar los tiempos de reducción térmica estudiados por la metodología de conducción térmica se decidió operar el horno de microondas a su máxima potencia (1000 W); y se evaluaron los tiempos de operación del microondas de 2, 6 y 12 minutos para determinar el valor del tiempo óptimo requerido para obtener la reducción de los grupos oxigenados. Una vez finalizado el tiempo de operación del microondas, las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente durante 15 minutos. Posteriormente, las películas r-GO obtenidas fueron raspadas cuidadosamente con una navaja, con el objetivo de recolectar el material. Las muestras de polvo de óxido de grafeno reducido para cada tiempo de operación fueron analizadas mediante espectroscopía infrarroja para monitorear el grado de remoción de los diferentes grupos oxigenados a través del calentamiento asistido por microondas.

A continuación se exponen los datos obtenidos, los espectros mostrados en la Figura 5.9 muestran el espectro de IR del óxido de grafeno, además muestran los espectros IR obtenidos al someter las películas de óxido de grafeno a la radiación electromagnética producida por el horno de microondas convencional a la máxima potencia (1000 W).

El espectro IR *MW – 2 min* correspondiente a 2 minutos de reducción, aún muestra la vibración de los enlaces $-O-H$ en los grupos oxigenados hidroxilos y ácidos carboxílicos, en la región cercana a los 3400 cm^{-1} (zona roja), al igual que en la región próxima a los 1000 cm^{-1} correspondiente a los grupos oxigenados epóxidos (zona amarilla), a las vibraciones características del enlace $-C-O-C-$. La nula eliminación de los distintos grupos oxigenados indica que no se ha logrado una reducción significativa.

Por su parte, el espectro de IR *MW – 6 min* muestra una vibración menor en los enlaces de los grupos oxigenados $-OH$ y $-COOH$, esto se atribuye a una menor absorción, y por tanto una menor cantidad de grupos presentes (zona roja). Sin embargo, en la región de 1090 a 800 cm^{-1} perteneciente a las vibraciones de $-C-O-C-$ del grupo oxigenado epóxido (zona amarilla), no se observa una disminución significativa comparada con el material de partida.

Por otra parte, se observa un pico en 1640 cm^{-1} el cual está asociado a las vibraciones de estiramiento de los dobles enlaces carbono-carbono ($-C=C-$) propias del dominio aromático, lo que indica que se ha empezado a recobrar la estructura aromática de los enlaces ($-C=C-$).

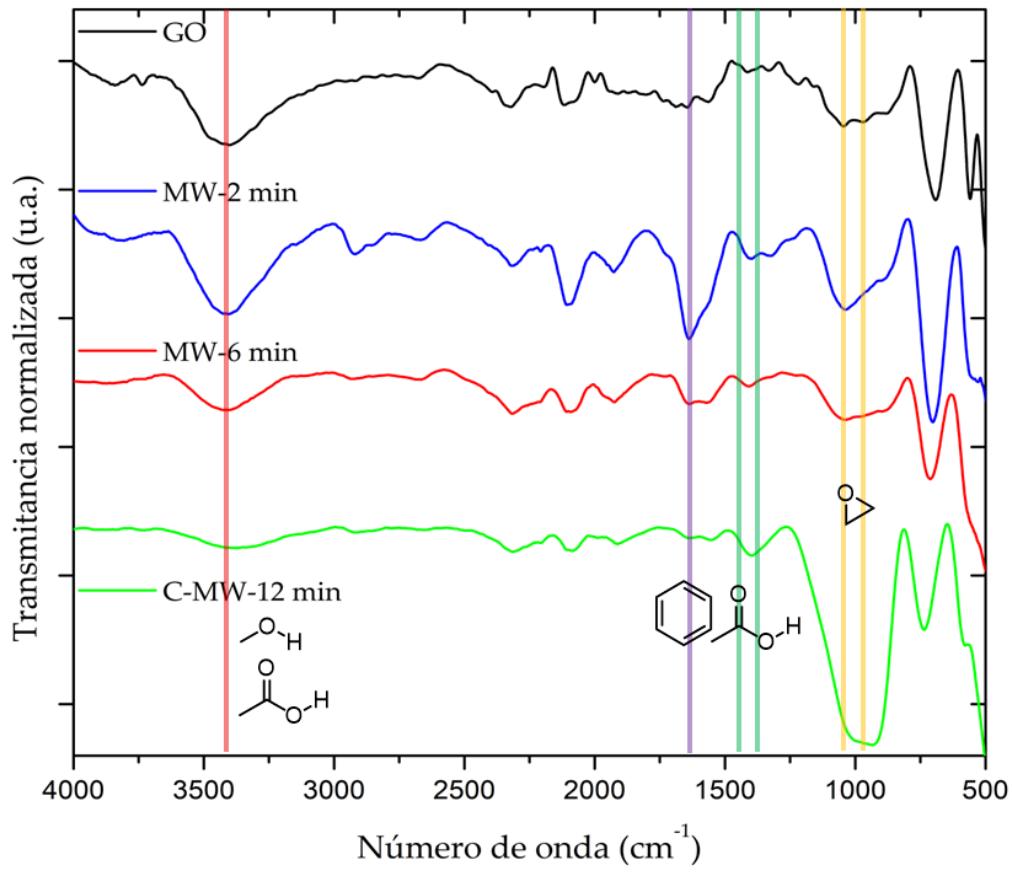


Figura 5.9: Espectros de infrarrojo de óxido de grafeno (negro) y de películas de óxido de grafeno reducido por calentamiento asistido por horno de microondas a 2 minutos (azul), 6 minutos (rojo) y 12 minutos (verde).

En el espectro de IR *C – MW – 12 min* se exhibe una clara diferencia de absorción en la región cercana a los 3400 cm^{-1} pertenecientes a la vibración $-O - H$ de los grupos oxigenados $-OH$, $-COOH$ (zona roja), se tiene una eliminación total en comparación a los espectros de IR *MW – 2 min* y *MW – 6 min*, sin embargo, aparece un pico de absorción ancho y de mayor intensidad en la región de 1090 a 800 cm^{-1} perteneciente a las vibraciones de $-C - O - C-$ del grupo oxigenado epóxido (zona amarilla), este efecto ha sido reportado y asociado al aumento de la temperatura por encima de los 150°C [50, 60, 61]. El aumento de las vibraciones del grupo $-C - O - C-$ en las láminas de r-GO se atribuye a la alta temperatura que alcanza el sustrato al estar sometido a la radiación electromagnética por el horno de microondas, que posiblemente causa una mayor absorción de oxígeno en las láminas de r-GO, debido a las condiciones ambientales (oxidantes) empleadas, esto puede evitarse haciendo uso de atmósferas inertes N_2 , Ar o He . Mientras que por un lado existe un aumento en los grupos $-C - O - C-$ por el otro se remueven los grupos oxigenados $-OH$ y $-COOH$, acorde con lo reportado en la literatura [50, 61].

Lo que pone en evidencia un aumento del tiempo del sustrato en el horno de microondas, provoca un incremento de temperatura lo que conduce una mayor absorción de oxígeno que produce la aparición del grupo oxigenado epóxido, por tanto, trabajar con tiempos de reducción mayores en el horno de microondas no es de conveniencia para este estudio.

Por lo tanto, se determina que para lograr una eliminación de los grupos oxigenados $-OH$ y $-COOH$ a través del calentamiento asistido por horno de microondas el tiempo seleccionado fue de 12 minutos a la máxima potencia (1000 W). De ahora en adelante las películas obtenidas mediante esta metodología se denominarán como **r-GO-MW**.

Las características ópticas de las películas **r-GO-MW** se evaluaron mediante microscopía óptica y espectroscopía UV-Vis, mientras que su superficie fue analizada mediante AFM y SEM.

Propiedades ópticas

Los resultados obtenidos mediante microscopía óptica en las películas *r-GO-MW* muestran que el material se organiza en un conjunto de pequeñas islas de r-GO que, a primera vista, no parecen estar interconectadas entre sí (ver Figura 5.10). Un comportamiento similar se observa en las películas r-GO-CT, donde incluso es posible distinguir el sustrato.

No obstante, cabe plantear la hipótesis de que podría existir material conectando dichas islas, aunque su tamaño y distribución estarían fuera del límite de resolución de la microscopía óptica, lo que explicaría por qué no se logra visualizar directamente.

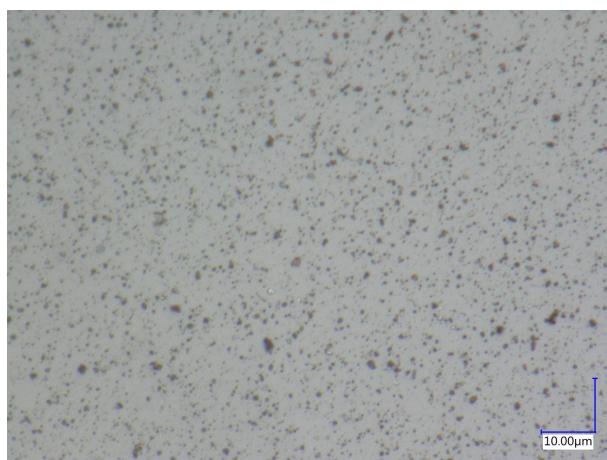


Figura 5.10: Imagen obtenida por el microscopio óptico, a 3000 aumentos de una película de óxido de grafeno reducido por horno de microondas, a 12 minutos a la máxima potencia.

Espectroscopía UV-vis

De manera análoga a los resultados mostrados en el apartado de UV-vis de la metodología de reducción por conducción térmica, se realizó la comparativa de una película de óxido de grafeno contra películas de óxido de grafeno reducido por calentamiento asistido por microondas. Los detalles del crecimiento de la película de GO, también son abordados en el apartado en el mismo apartado pero de conducción térmica.

En la Figura 5.11 se presentan los espectros de absorbancia correspondientes a una película de óxido de grafeno reducido por microondas (r-GO-MW) y a una película de óxido de grafeno. El espectro identificado como GO corresponde a una película sin reducir, la cual exhibe una absorbancia de 0.4, valor previamente analizado. Por otro lado, la muestra tratada mediante calentamiento en horno de microondas muestra una absorbancia significativamente menor, en el intervalo de 0.08–0.1. La principal diferencia con respecto a las películas obtenidas por conducción térmica radica en la homogeneidad superficial. Tal como se observa en la Figura 5.11, en la parte superior de la película reducida por microondas aparecen líneas a lo largo de la superficie. Este patrón se atribuye a la rápida evaporación del disolvente una vez que se enciende el horno de microondas.

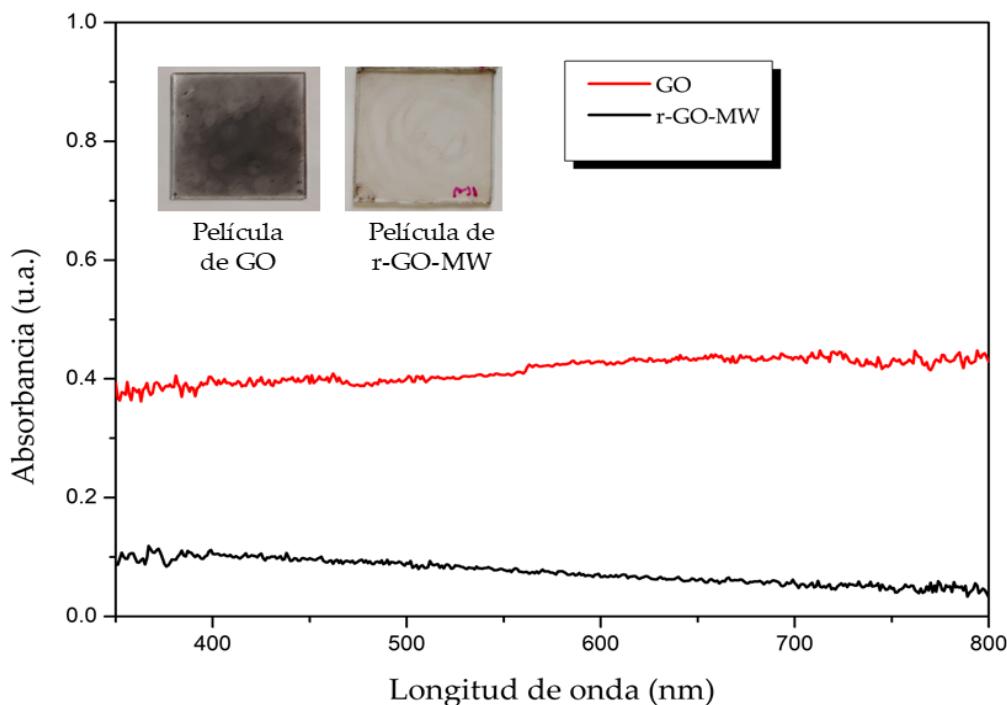


Figura 5.11: Espectros de absorbancia óptica de una película de GO en contraste con una película de r-GO reducida por calentamiento asistido por horno de microondas.

Con el fin de corroborar la hipótesis de que existe material distribuido en todo el sustrato y que podría interconectar los aglomerados observados mediante microscopía óptica (Figura 5.10), las películas r-GO-MW fueron caracterizadas mediante microscopía de fuerza atómica y microscopía electrónica de barrido . Es importante mencionar que fue posible realizar estas ultimas caracterizaciones debido a la buena adherencia del material en las películas de r-GO-MW. Este comportamiento se atribuye a un aumento de temperatura en el sustrato durante el proceso de reducción asistido por microondas. La buena adherencia se corrobora al aplicar cinta adhesiva sobre la superficie y retirarla posteriormente, sin que se observe desprendimiento de material, lo cual indica una adecuada interacción entre el r-GO y el sustrato.

Microscopía de fuerza atómica

A continuación, se muestran los resultados de la caracterización de las películas de r-GO-MW por medio de la microscopía de fuerza atómica (AFM), esta técnica permite realizar un análisis topográfico de superficies a escalas nanométricas, además permite obtener el parámetro de rugosidad (Sq). Siendo este último el de mayor interés para la caracterización superficial de películas delgadas, este parámetro indica que tan lisa o rugosa es la superficie de la película. Las películas r-GO-MW se caracterizaron utilizando un AFM *EasyScan 2 de la marca Nanosurf*, en un área de 10 $\mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$, el parámetro de rugosidad se obtuvo mediante el software del equipo utilizado.

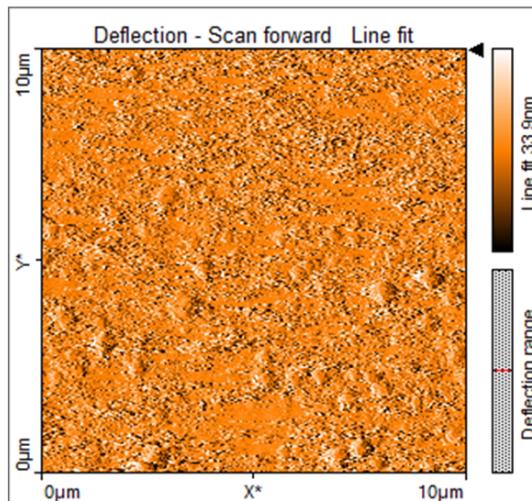


Figura 5.12: Vista topográfica obtenida por AFM de una película de r-GO-MW.

En la Figura 5.12 se muestra la micrografía obtenida por el AFM de una película r-GO-MW, el valor de la rugosidad encontrado para un área de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ de la película es de 6.86 nm . Además, es posible observar que existen zonas donde las láminas tienden a agruparse y formar grandes cúmulos mientras en otras zonas se cuenta con una menor agrupación.

Microscopía electrónica de barrido

La caracterización por AFM brinda información de la morfología en la superficie, sin embargo, es posible complementar el estudio de la morfología superficial mediante la técnica de microscopía de barrido con electrones (SEM), esta técnica es ampliamente utilizada dada la capacidad de obtener imágenes con apariencia tridimensional de la superficie de una amplia variedad de materiales [62].

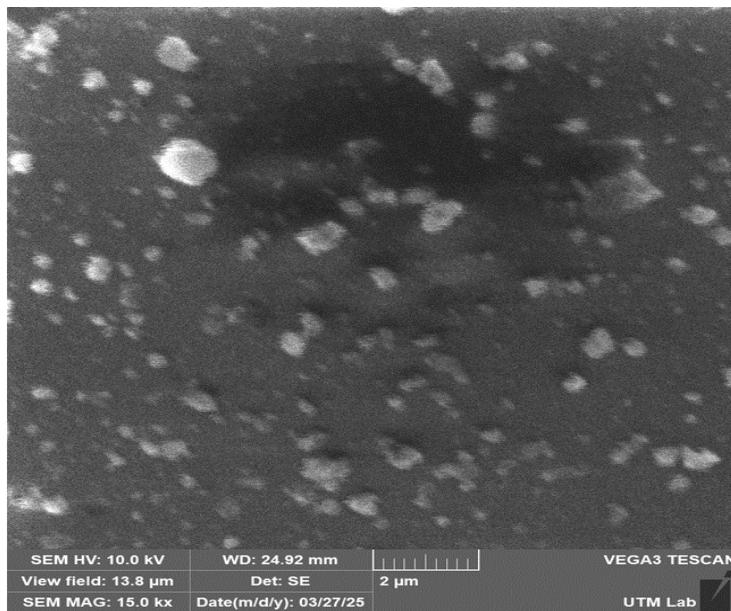


Figura 5.13: Micrografía SEM de una película r-GO-MW, en donde se aprecian hojuelas de r-GO sobre el sustrato.

Las mediciones se realizaron con un microscopio de barrido con electrones TESCAN Vega 3, para poder caracterizar las películas fue necesario colocar sobre ellas cinta conductora de grafito.

En la Figura 5.13 se muestra la micrografía obtenida por SEM, se aprecia que el material esta distribuido a lo largo del sustrato presentando conglomerados o islas de r-GO, no fue posible focalizar un conglomerado de algunas pocas láminas de espesor debido a que el material se cargaba electrostáticamente y el brillo producido impedía poder enfocar de una mejor manera.

No obstante, fue posible observar zonas en las que se forman conglomerados y estos se distribuyen a lo largo del sustrato, es importante destacar que gracias a la caracterización por SEM fue posible confirmar la existencia de material que interconecta los conglomerados, lo que ponen evidencia la distribución de las hojas de óxido de grafeno reducido para formar una película delgada.

5.4. Metodología conjunta para reducción *in situ* de películas de GO

Las metodologías de reducción por conducción térmica mediante parrilla eléctrica y por calentamiento asistido por microondas permiten, en distinta medida, la remoción de los grupos oxigenados presentes en las láminas de óxido de grafeno. Si bien ambas técnicas logran una reducción parcial, ninguna de ellas resulta completamente satisfactoria de manera individual. Por ello, se desarrolló la combinación de ambas metodologías con el objetivo de complementar sus efectos y mejorar la reducción del óxido de grafeno en películas delgadas.

Para el desarrollo de esta metodología primero se depositó la dispersión de GO centrifugada por 30 segundos a 4000 *rpm* sobre los sustratos y las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico mediante conducción térmica con una parrilla eléctrica a una temperatura de 100°C durante 60 minutos (Reducción *in situ* por conducción térmica. Ver sección 4.3). Posteriormente, se dejaron enfriar a temperatura ambiente durante 15 minutos y, el segundo tratamiento térmico, se realizó por calentamiento asistido por microondas durante 12 minutos a una potencia del 100% (Reducción *in situ* por calentamiento asistido por microondas. Ver sección 4.4). Esta estrategia permitió obtener películas de óxido de grafeno reducido (r-GO) A partir de ahora, denominaremos a las películas obtenidas mediante esta metodología conjunta como **r-GO-RHM**.

El grado de reducción del óxido de grafeno obtenido mediante los tratamientos descritos previamente fue evaluado mediante espectroscopía infrarroja, técnica que permitió identificar la posible remoción de los distintos grupos oxigenados presentes.

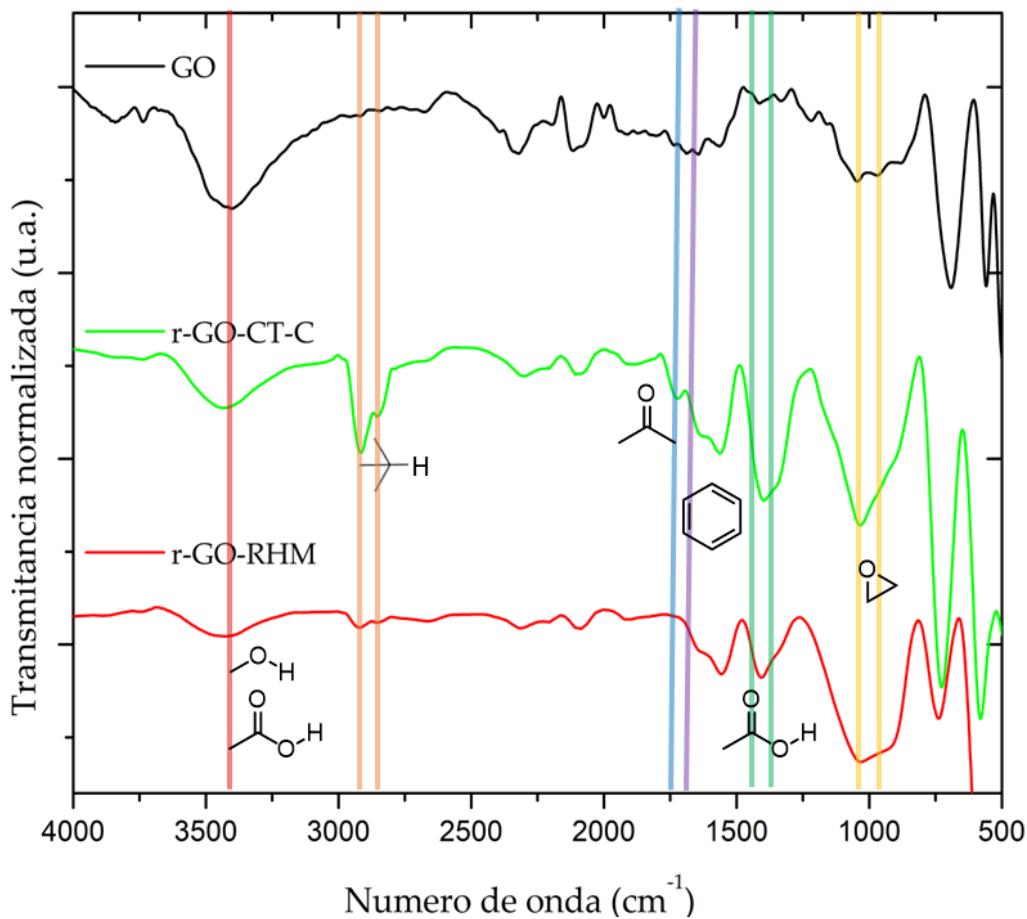


Figura 5.14: Espectros de infrarrojo de óxido de grafeno (negro) y óxido de grafeno reducido por parrilla eléctrica a 100°C por 60 minutos, metodología r-GO-CT-C (verde), por 100°C por 60 minuto mas 12 minutos en microondas a máxima potencia, metodología r-GO-RHM, (rojo).

En el espectro de IR del material recuperado de las películas r-GO-CT-C y r-GO-RHM, son mostrados en la Figura 5.14, en el primer paso de la metodología conjunta (r-GO-CT) el espectro de IR muestra una disminución en la intensidad de la vibración asociada al enlace $\text{O} - \text{H}$ (zona roja). Ademas, se observan dos picos definidos e intensos en 2920 cm^{-1} y 2849 cm^{-1} los cuales se encuentran asociados a las frecuencias de vibración de estiramiento asimétrico y simétrico, respectivamente del enlace $\text{C} - \text{H}$ para alcanos (zona naranja).

Esto es evidencia del cambio de hibridación de los átomos de carbono del grafeno. La presencia de estas vibraciones puede ser asociado al proceso de centrifugado (r-GO-CT-C) realizado en la dispersión bajo esta metodología, lo que sugiere que los tamaños de las láminas de r-GO en condiciones sin centrifugar atenuaba dicha vibración. Al obtener láminas con tamaños más homogéneos, esta vibración se manifiesta con mayor claridad.

En 1735 cm^{-1} (zona azul) se observa la frecuencia de estiramiento del enlace $C = O$ para cetonas y carbonilos. Asimismo, persisten las señales en 1405 cm^{-1} (zonas verde) asociada a la frecuencia de flexión para el enlace $O - H$ en carboxilos y en 1034 cm^{-1} correspondiente a la frecuencia de estiramiento del enlace $-C - O - C-$ (zona amarilla) característicos del grupo epóxido.

Posteriormente, al aplicar el segundo tratamiento térmico por horno de microondas, el espectro de IR r-GO-RHM muestra una disminución en la intensidad de los picos correspondientes a todas las vibraciones de los grupos funcionales ($-OH$), ($C = O$), ($C - O$) y ($-C - O - C-$) en comparación con la muestra r-GO-CT-C. Además se observa una disminución especialmente marcada en el par continuo de picos estrechos a 2920 cm^{-1} y 2849 cm^{-1} (zona naranja), es notable la disminución lo cual puede asociarse a un cambio de hibridación y una regeneración de la estructura hexagonal del grafeno, lo que indica una menor presencia de grupos oxigenados en las láminas de r-GO, esto pone en evidencia que se ha logrado la remoción de grupos oxigenados en el óxido de grafeno y por tanto se ha logrado una reducción adecuada.

No obstante, se mantiene una señal ancha en 1027 cm^{-1} , semejante a la observada cuando las películas se reducían térmicamente mediante calentamiento asistido por microondas durante 12 minutos, lo cual se asocia a las condiciones ambientales oxidantes empleadas [50, 61]. A pesar de la remanencia del grupo epóxido, el resultado más relevante es la adecuada eliminación de los ácidos carboxílicos y grupos hidroxilo, ya que su remoción en las láminas de r-GO resulta particularmente compleja [63]. Mediante la metodología de reducción conjunta (ver sección 4.5) se obtuvieron películas delgadas, denominadas r-GO-RHM, con el propósito de evaluar sus propiedades ópticas y morfológicas.

Propiedades ópticas

En la Figura 5.15 A) se muestra la micrografía de una película r-GO-RHM, esta presenta conglomerados de material de diferente tamaño menores a $10\text{ }\mu\text{m}$ de manera análoga a los resultados obtenidos en el apartado de microscopía óptica para películas reducidas por conducción térmica r-GO-CT y por microondas r-GO-MW. Además se puede observar el borde de la película donde es notable el límite donde existe material y en donde no hay, esto muestra la presencia de material sobre el sustrato. En la Figura 5.15 B) se muestra otra sección de la película de r-GO-RHM, en ella se aprecia una marca (rayón), realizada con la intención de remover parte la película y corroborar el deposito del material sobre el sustrato.

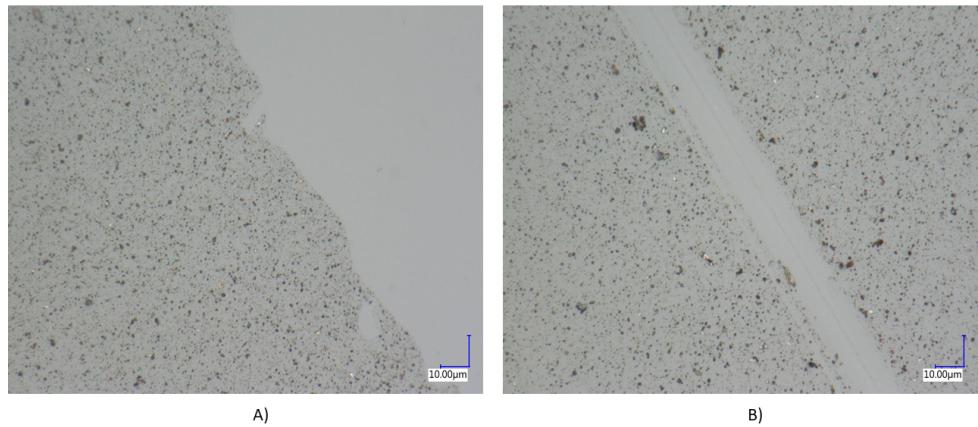


Figura 5.15: Micrografía a 2000 aumentos de la película r-GO-RHM A) Borde del sustrato, B) Marca de la película.

Las películas de r-GO-RHM también fueron caracterizadas por espectroscopía UV-Vis. La Figura 5.16 presenta los espectros de absorbancia correspondientes a una película de r-GO-RHM y una película de GO. El espectro identificado como GO corresponde a una película sin reducir, la cual exhibe una absorbancia de 0.4. Por otro lado, la muestra tratada mediante la metodología conjunta muestra una absorbancia en el intervalo de 0.08–0.1.

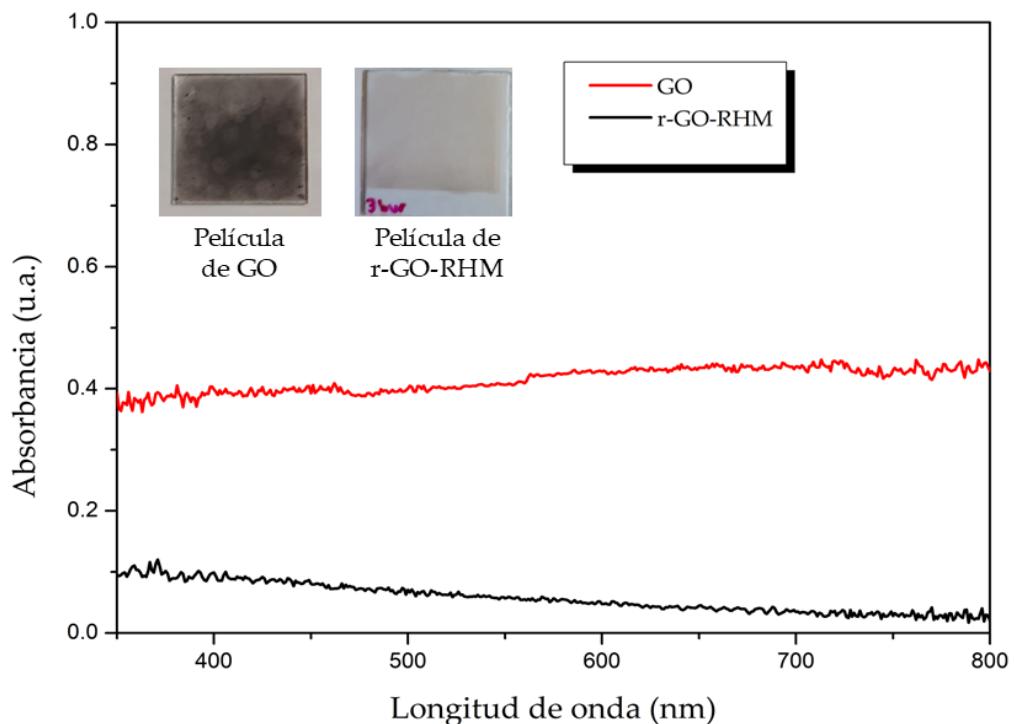


Figura 5.16: Espectros de absorbancia óptica de una película de GO en contraste con una película de r-GO-RHM.

Podemos observar que presenta el mismo comportamiento en absorbancia independiente-mente de la metodología de reducción térmica empleada. Pese a que fueron depositadas bajo las mismas condiciones hay cambios sutiles en los espectros de absorbancia, la existencia de ligeras variaciones en la absorbancia entre las mismas películas se atribuye a la diferencia de espesores creado por la metodología de depósito empleada, *drop casting* [52].

Propiedades morfológicas.

En la Figura 5.17 se muestran las micrografías obtenidas por AFM, el valor de la rugosidad en-contrado para un área de $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ de la película es de 5.17 nm, por otro lado la Figura 5.17 B) muestra con mas detalle la marca, tiene una longitud aproximada de $19.14 \mu\text{m}$ y fue utilizada para determinar el valor del espesor de la película, el cual se encuentra entre valores de 250 a 280 nm, en otras regiones presenta un espesor de 70-100 nm, esto es debido a que son zonas donde se tiene una menor conglomeración de láminas de r-GO.

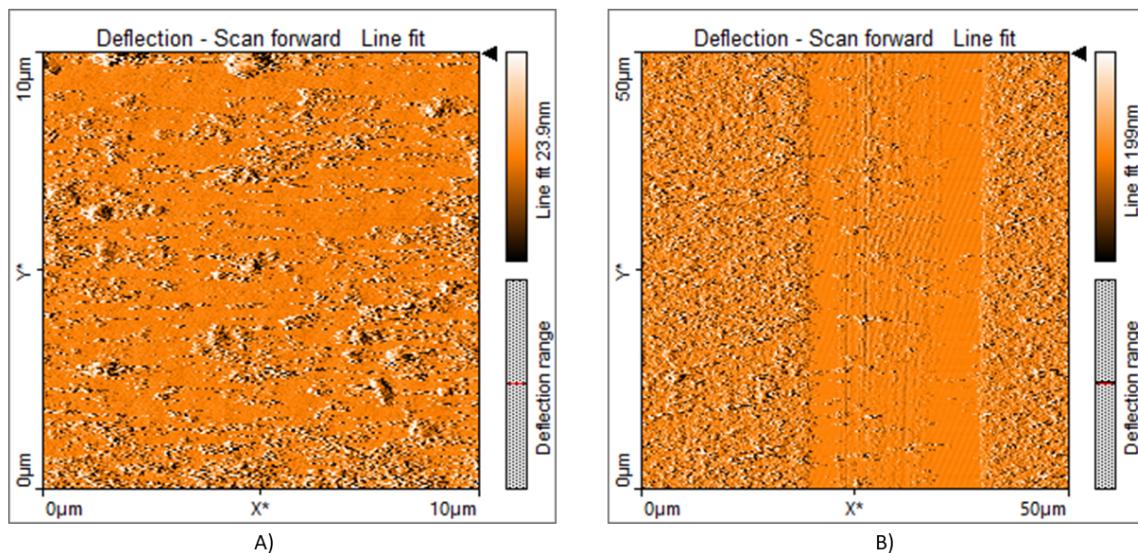


Figura 5.17: Topográfica obtenida por AFM de una película de r-GO-RHM, A) Morfología B) Sección de espesor.

Esta misma película analizada por AFM fue caracterizada por SEM. En la Figura 5.18 A) se muestra una micrografía obtenida por electrones secundarios, en la cual se aprecia con claridad la línea que divide en dos a la película, es notable la zona que pertenece al sustrato mientras que el resto de la película se aprecia el material sobre el sustrato.

La Figura 5.18 B) se observa una micrografía SEM en la cual se utilizó un detector de electrones retrodispersados o *BSE*, (de su acrónimo en inglés *Backscattered Electron*), los cuales se utilizan para determinar la composición.

En este caso, el objetivo es confirmar la presencia de carbono. Como se aprecia, las zonas ubicadas arriba y abajo de la franja presentan una intensidad similar, lo que indica que efectivamente existe material depositado sobre el sustrato. Por su parte, la franja central exhibe una intensidad distinta, señalando que los electrones retrodispersados provienen directamente del sustrato.

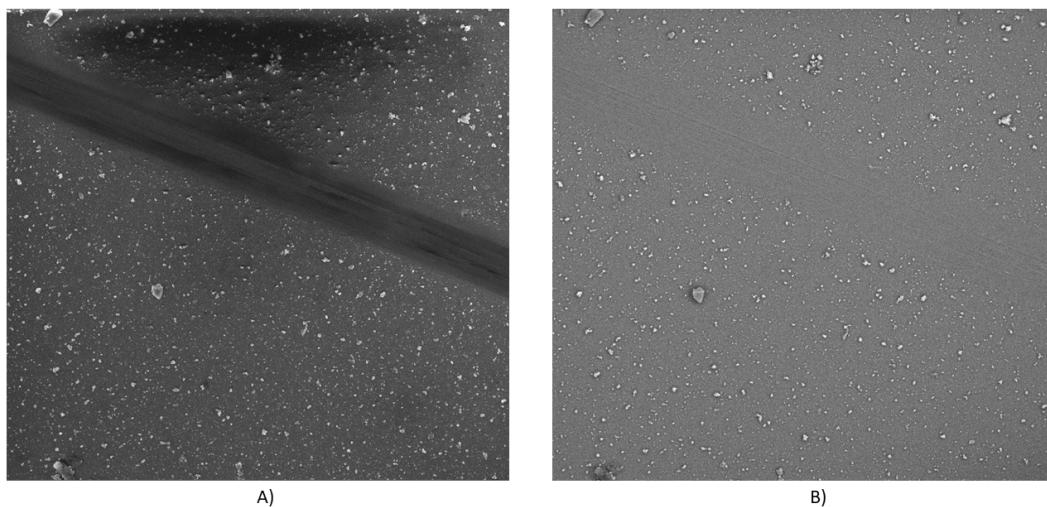


Figura 5.18: Micrografías SEM de una película de r-GO-RHM, en donde se aprecian hojuelas de r-GO sobre el sustrato, A) por electrones secundarios, B) por *BSE*

La diferencia de intensidad que presentan los electrones retrodispersados provenientes del carbono se debe a que al ser zonas con pocas láminas de r-GO electrones provenientes del vidrio interfieren la señal esto exhibe que el material depositado es una película muy delgada, resultado que concuerda con lo encontrado por AFM.

5.5. Comparación entre películas de r-GO reducido *in situ* por metodología conjunta y películas de r-GO reducido químicamente

Anteriormente, en el capítulo 2 en la sección 2.4.1 , se hace mención sobre los distintos métodos de reducción de óxido de grafeno, en este trabajo se exploraron métodos de reducción térmicos, sin embargo, no es la única una forma de eliminar grupos oxigenados y lograr reducir el óxido de grafeno.

Además de las metodologías de reducción térmica, los métodos de reducción química se emplean ampliamente para la obtención de óxido de grafeno reducido (r-GO). En este trabajo, se incluyó una comparación con r-GO reducido químicamente (r-GO-Q), obtenido a partir del mismo GO utilizado en las reducciones térmicas, mediante la reducción con hidrazina como agente reductor.

Con el objetivo de evaluar y comparar el grado de remoción de los grupos funcionales oxigenados entre la metodología desarrollada en este trabajo (r-GO-RHM) y el r-GO-Q, este último fue proporcionado por Aldair Osorio Feria [64]. Se analizaron las muestras en polvo de los distintos r-GO mediante espectroscopía de infrarrojo (IR). En la Figura 5.19 se muestran los espectros IR correspondientes al polvo de r-GO-Q (espectro en rojo) y al polvo obtenido mediante la metodología conjunta r-GO-RHM (espectro en verde).

Ambos espectros exhiben un comportamiento muy similar, evidenciando la eliminación efectiva de los grupos oxigenados característicos del óxido de grafeno. En particular, en el espectro del r-GO-RHM se observa con menor intensidad la señal en la región de $3400\text{ }cm^{-1}$ (zona roja), la cual corresponde a las vibraciones de estiramiento del enlace $-O-H$ asociadas a los grupos hidroxilo ($-OH$) y ácidos carboxílicos ($-COOH$).

Asimismo, es posible observar señales en 2920 y $2849\text{ }cm^{-1}$ (zona naranja), característica de las vibraciones asimétricas y simétricas del enlace $C-H$ de alcanos, respectivamente. En el caso del espectro de IR del r-GO-Q solo presenta una frecuencia de vibración a $2920\text{ }cm^{-1}$ (zona naranja).

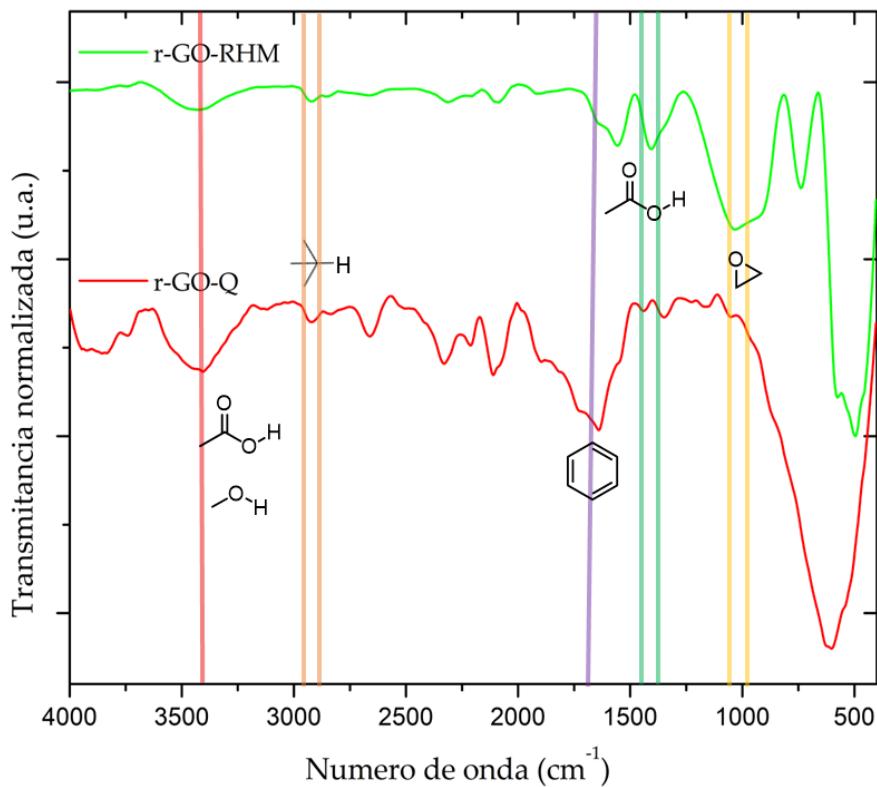


Figura 5.19: Espectros de infrarrojo de óxido de grafeno reducido *in situ* por metodología conjunta (verde) y óxido de grafeno reducido químicamente (rojo)

La diferencia más importante se encuentra en dos regiones del espectro. En la región de 1381 cm^{-1} (zona verde) asociada a la vibración de estiramiento del enlace $C - O$ del grupo carboxilo y en la región de 1090 a 800 cm^{-1} (zona amarilla), asociada a las vibraciones del grupo epóxido ($-C - O - C -$), para el caso del r-GO-Q, no se observan señales. Esta ausencia de absorción indica una remoción altamente eficiente y la eliminación casi completa de estas especies oxigenadas, en comparación con el espectro del r-GO-RHM en el cual aún se observan absorciones para estos grupos oxigenados.

Este análisis mediante IR, valida los resultados obtenidos por la metodología conjunta r-GO-RHM e indica la remoción eficiente de los grupos oxigenados. Además, este resultado confirma que la metodología de reducción desarrollada permite obtener óxido de grafeno reducido comparable al óxido de grafeno reducido mediante métodos químicos convencionales.

Finalmente, se realizó un análisis comparativo de las películas delgadas r-GO-RHM obtenidas mediante la metodología de reducción *in situ* de este trabajo, con películas delgadas de óxido de grafeno reducido químicamente, fabricadas por *Drop casting* realizadas por Aldair Osorio Feria [64].

Propiedades ópticas

En la Figura 5.20 la comparativa entre la calidad de las películas A) r-GO-RHM y B) r-GO-Q. La película de r-GO-Q exhibe una mayor concentración de material en el sustrato, y de mayor tamaño, en comparación con la película de r-GO-RHM. Esto es debido principalmente a las dispersiones de las cuales se origina la película r-GO-Q (concentración: 10.0 mg/mL).

El r-GO exhibe dificultades para realizar dispersiones, dicho resultado fue encontrado en el trabajo de investigación de Osorio Feria [64], en cambio si se emplea GO para formar dispersiones, este se dispersa más fácilmente en DMF [56], por que fue posible emplear una concentración menor de 1.0 mg/mL , esta diferencia en las concentraciones de las dispersiones empleadas es la causante de la cantidad de material presente en el sustrato.

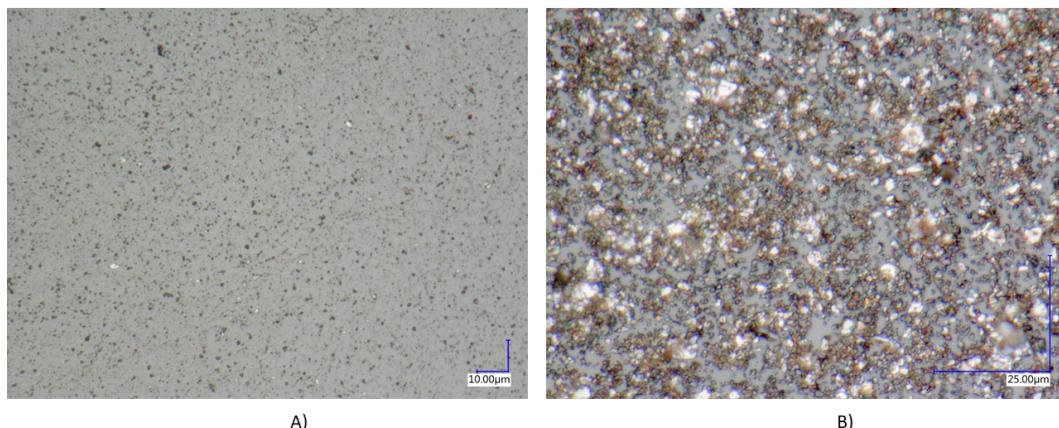


Figura 5.20: Micrografía de las películas A) r-GO-RHM B) r-GO-Q

Por su parte, los espectros de absorbancia de las películas se muestran en la Figura 5.21, se presenta una ligera variación en la absorción debido a la diferencia de espesores de las muestras, como se menciona anteriormente la dispersión de r-GO-Q presenta una mayor concentración y por lo tanto una mayor cantidad de material sobre el sustrato.

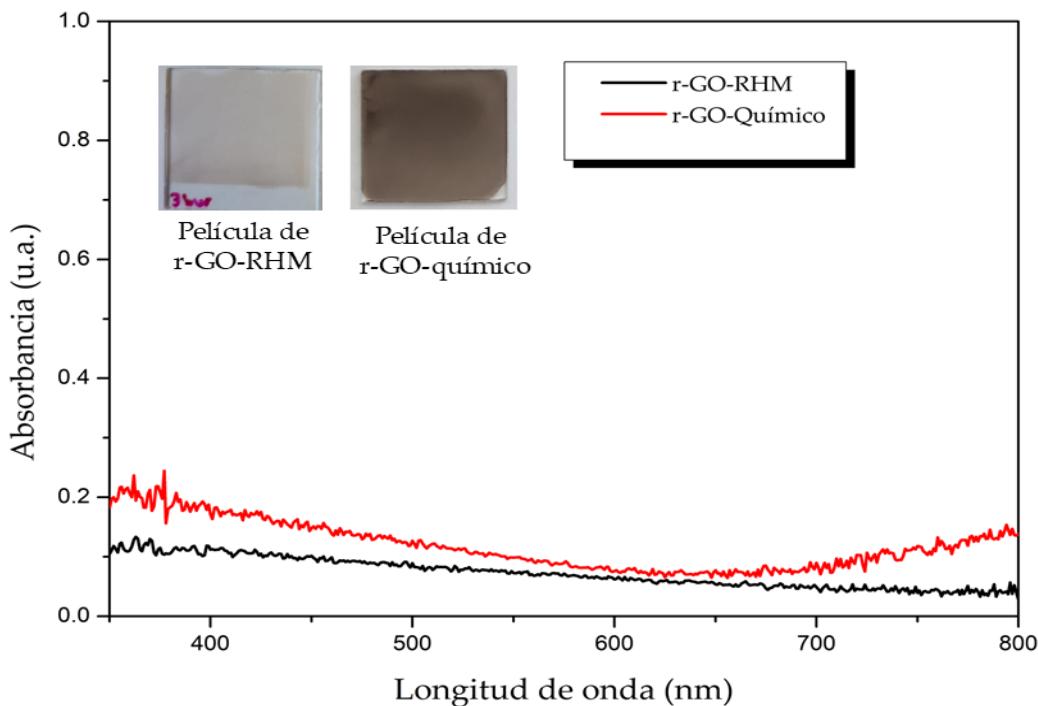


Figura 5.21: Espectro de absorbancia óptica de una película de r-GO-RHM en contraste con una película r-GO-Q.

Por otro lado, en el inserto de la Figura 5.21 (parte superior) se observa una diferencia evidente entre las películas de r-GO obtenidas mediante estos métodos de reducción. En cuanto al tono de color, la película reducida químicamente presenta una apariencia más oscura, mientras que la película obtenida mediante la metodología conjunta muestra un tono más claro.

Propiedades morfológicas

El análisis morfológico comparativo de las películas se muestra en la Figura 5.22. La morfología de ambas películas se obtuvo en un área de $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$, y al comparar la rugosidad de las películas se obtuvo un valor de 47.36 nm para la metodología r-GO-RHM, mientras que la rugosidad de la película r-GO-Q es mayor con un valor de 76.51 nm [64].

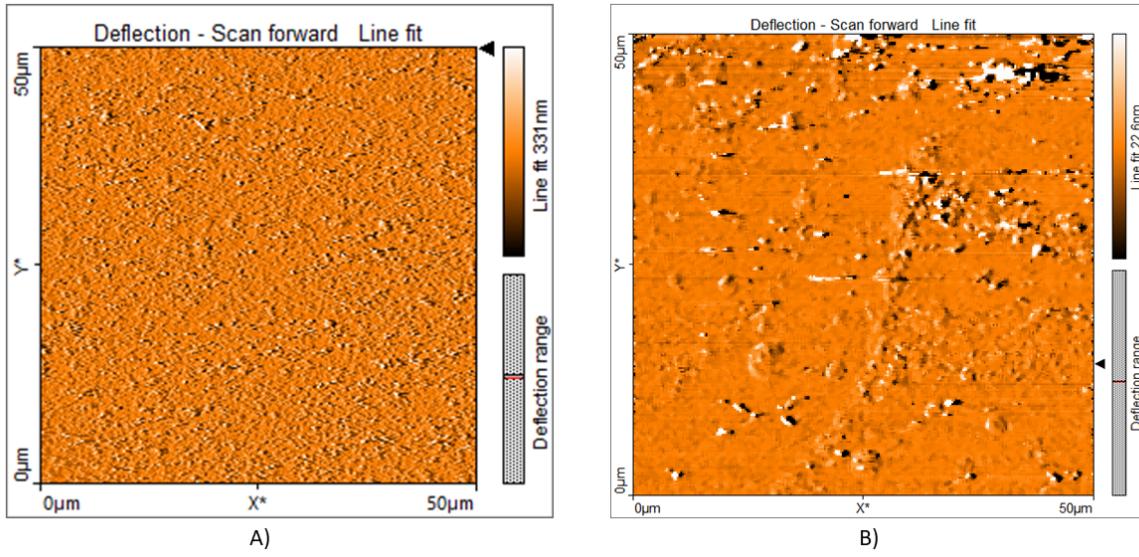


Figura 5.22: Topografía obtenida por AFM de una película A)r-GO-RHM B)r-GO-Q [64].

La evidencia presentada hasta el momento indica que una de las diferencias más significativas entre ambas metodologías para la fabricación de películas delgadas de r-GO radica en su adherencia al sustrato. La muestra reducida químicamente presenta una pobre adherencia, lo que dificulta su manipulación, ya que cualquier interacción mecánica compromete su integridad. En contraste, la película obtenida mediante la metodología conjunta exhibe una adherencia considerablemente mayor al sustrato, lo que permite una manipulación más segura y estable durante su uso y/o caracterización.

Finalmente, en la Tabla 5.2 se presenta una comparación de las películas de r-GO obtenidas mediante las distintas metodologías de reducción del GO. Las películas fabricadas por la metodología conjunta (r-GO-RHM) mostraron una mayor adherencia al sustrato en comparación con las películas r-GO-Q. Asimismo, exhibieron valores menores de absorbancia y rugosidad, lo que indica que las películas r-GO-RHM presentan propiedades ópticas y morfológicas más favorables que las obtenidas por la metodología química (r-GO-Q).

Tabla 5.2: Comparación de propiedades de películas de r-GO obtenidas por distintas metodologías.

| Metodología | Película | Absorbancia | Propiedades morfológicas | Observación |
|-------------|---|-------------|---|---|
| r-GO-CT |  | ~ 0.1 | ND* | Superficie homogénea. Baja adherencia al sustrato |
| r-GO-MW |  | ~ 0.1 | $S_q = 6.86 \text{ nm en } 10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ | Superficie no homogénea. Buena adherencia al sustrato |
| r-GO-RHM |  | ~ 0.1 | $S_q = 47.36 \text{ nm en } 50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$. Espesor 70–280 nm | Superficie homogénea. Buena adherencia al sustrato |
| r-GO-Q |  | ~ 0.2 | $S_q = 76.51 \text{ nm en } 50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ | Superficie homogénea. Baja adherencia al sustrato |

ND*: No Determinado, no fue posible caracterizar por AFM, SEM

Capítulo 6

Conclusiones

En este trabajo de tesis se desarrollo y se empleo una metodología para la obtención de películas de óxido de grafeno reducido *in situ*. Esta metodología desarrollada permite la reducción de óxido de grafeno sobre la película misma, ahorrando tiempo por el hecho de poder depositar el material, reducir y obtener el material esperado. La dispersión de óxido de grafeno empleo DMF como disolvente con un tiempo de 3 horas de sonicación para finalmente centrifugar por 30 segundos a 4000 *rpm* con lo que se logró obtener una dispersión homogénea y de color café claro. La concentración utilizada fue de 1.0 *mg/mL*. Por la naturaleza de la dispersión fue posible depositar el material por la técnica de *drop casting* la cual es una técnica accesible.

Los resultados obtenidos mediante la metodología de reducción por conducción térmica indican que un tiempo mínimo de 60 minutos es necesario para lograr una remoción efectiva de los grupos oxigenados presentes en el óxido de grafeno a una temperatura de 100°C. Sin embargo, debido a la baja adherencia del material al sustrato, no fue posible realizar su caracterización mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), de igual manera por microscopía electrónica de barrido (SEM).

Las películas de r-GO obtenidas por metodología de reducción por calentamiento asistido por horno de microondas, indican que una reducción efectiva del óxido de grafeno se alcanza tras 12 minutos de exposición a una potencia del 100 %. Bajo estas condiciones, se logra la eliminación significativa de la mayoría de los grupos oxigenados, con excepción del grupo epóxido ($-C-O-C-$). Es importante destacar que esta reducción fue lograda utilizando un horno de microondas convencional. Las películas obtenidas por esta metodología mostraron una mayor adherencia que las obtenidas mediante conducción térmica.

La metodología conjunta desarrollada integra el tratamiento térmico por conducción térmica y la irradiación por microondas, permitió la obtención de películas de óxido de grafeno reducido con buena adherencia al sustrato y una superficie homogénea.

Finalmente, la comparación entre las películas de óxido de grafeno reducido (r-GO) mediante reducción química y aquellas obtenidas por la metodología conjunta revela ventajas significativas a favor de esta última. Las películas producidas por la metodología conjunta presentan una mayor adherencia al sustrato, lo que facilita su manipulación y reduce el riesgo de daño durante su caracterización. Asimismo, exhiben un parámetro de rugosidad menor, lo cual indica una superficie más lisa y homogénea.

Además, al prescindir del uso de agentes reductores químicos, esta metodología disminuye la generación de subproductos tóxicos o agresivos, además, la facilidad del proceso, que consiste en depositar el GO y someterlo a un tratamiento térmico combinado representa una alternativa rápida para la obtención de películas de óxido de grafeno reducido.

Perspectivas

- Estudiar películas delgadas de r-GO reducido *in situ* en atmósferas con gas inerte.
- La exploración de aditivos que generen matrices que permitan una unión de las hojas de r-GO sin sacrificar sus propiedades en el depósito de la película.
- Implementar una superficie con un coeficiente alto de conductividad para evitar gradientes de temperatura en las películas delgadas.
- Caracterizar el polvo de r-GO por medio de otras técnicas que ayuden a completar la caracterización, como por ejemplo la espectroscopía Raman.

Referencias

- [1] W. McDonough y S. Sun, «The composition of the Earth», *Chem. Geol.*, vol. 67, págs. 1050-1056, ene. de 1995.
- [2] H. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes*. Park Ridge, N.J: Noyes Publications, 2001.
- [3] K. Novoselov et al., «Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films», *Nat. Mater.*, vol. 6, ene. de 2004.
- [4] M. Cossutta, J. McKechnie y S. J. Pickering, «A comparative LCA of different graphene production routes», *Green Chem.*, vol. 19, págs. 5874-5884, 24 2017. DOI: 10.1039/C7GC02444D.
- [5] A. Lerf, H. He, M. Forster y J. Klinowski, «Structure of Graphite Oxide Revisited||», *Journal of Physical Chemistry B - J PHYS CHEM B*, vol. 102, mayo de 1998. DOI: 10.1021/jp9731821.
- [6] V. Agarwal y P. B. Zetterlund, «Strategies for reduction of graphene oxide – A comprehensive review», *Chemical Engineering Journal*, vol. 405, pág. 127018, 2021, ISSN: 1385-8947. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127018>.
- [7] M. U. Khan y M. A. Shaida, «Reduction mechanism of graphene oxide including various parameters affecting the C/O ratio», *Materials Today Communications*, vol. 36, pág. 106577, 2023, ISSN: 2352-4928. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106577>.
- [8] X. Weng, J. Wu, L. Ma, G. Owens y Z. Chen, «Impact of synthesis conditions on Pb(II) removal efficiency from aqueous solution by green tea extract reduced graphene oxide», *Chemical Engineering Journal*, vol. 359, págs. 976-981, 2019, ISSN: 1385-8947. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.089>.

- [9] O. Akhavan, E. Ghaderi, E. Abouei, S. Hatamie y E. Ghasemi, «Accelerated differentiation of neural stem cells into neurons on ginseng-reduced graphene oxide sheets», *Carbon*, vol. 66, págs. 395-406, 2014, ISSN: 0008-6223. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.09.015>.
- [10] T. Nguyen, J. Choi, C. Park y H. Kim, «Remarkable Conversion Between n- and p-Type Reduced Graphene Oxide on Varying the Thermal Annealing Temperature», *Chemistry of Materials*, vol. 27, pág. 151 020 100 206 002, oct. de 2015. DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b02999.
- [11] A. Mnoyan, K. Kim, J. Y. Kim y D. Y. Jeon, «Colloidal nanocomposite of reduced graphene oxide and quantum dots for enhanced surface passivation in optoelectronic applications», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 144, págs. 181-186, 2016, ISSN: 0927-0248. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.09.001>.
- [12] M. S. Gijare et al., «Green synthesis of reduced graphene oxide (rGO) and its applications in non-enzymatic electrochemical glucose sensors», *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, pág. 115 434, 2023, ISSN: 1010-6030. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.115434>.
- [13] S. Dervin, D. D. Dionysiou y S. C. Pillai, «2D nanostructures for water purification: graphene and beyond», *Nanoscale*, vol. 8, págs. 15 115-15 131, 33 2016. DOI: 10.1039/C6NR04508A.
- [14] J. Bonastre, J. Molina y F. Cases, «Surface modification of jute fabrics by reduced graphene oxide-conducting polymer coatings for their application in low-cost and eco-friendly supercapacitors», *Journal of Energy Storage*, vol. 69, pág. 107 936, 2023, ISSN: 2352-152X. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107936>.
- [15] R. Attia, N. Yousif y M. Balboul, «Facile synthesis of r GO/Ag/ PVA nanocomposites polymeric films by electron beam irradiation for optoelectronic applications», *Optical Materials*, vol. 126, pág. 112 233, 2022, ISSN: 0925-3467. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112233>.
- [16] G. M. M. e. a. Imer A.G., «Effects of the r-GO doping on the structural, optical and electrical properties of CdO nanostructured films by ultrasonic spray pyrolysis», *Materials in Electronics*, 2111-212, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02732-9>.

- [17] Y. I. S. M. e. a. Aboraia A.M., «Exploration of the structural rGO thin films and their optical characteristics for optoelectronic device applications», *Journal of Optics*, 2024. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12596-024-02092-6>.
- [18] J. Miao y T. Fan, «Flexible and stretchable transparent conductive graphene-based electrodes for emerging wearable electronics», *Carbon*, vol. 202, págs. 495-527, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.11.018>.
- [19] D.-Y. Lee, S.-I. Na y S.-S. Kim, «Graphene oxide/PEDOT:PSS composite hole transport layer for efficient and stable planar heterojunction perovskite solar cells», *Nanoscale*, vol. 8, págs. 1513-1522, 3 2016. DOI: [10.1039/C5NR05271H](https://doi.org/10.1039/C5NR05271H).
- [20] J. McMurry, *Química orgánica* (7a. ed.–. Cengager Learning Editores, 2008.
- [21] W. C. Raymond Chang, *Química* (7a. ed.–. Mc Graw-Hill, 2002.
- [22] B. P. L. S. Setton R., *Carbon Molecules and Materials* (1st ed.) CRC Press., 2002. DOI: [//doi.org/10.1201/b16832](https://doi.org/10.1201/b16832).
- [23] N. Martin, «Sobre Fullerenos, Nanotubos de Carbono y Grafenos», *Arbor : Ciencia, Pensamiento y Cultura*, vol. 187, ene. de 2011. DOI: [10.3989/arbor.2011.extran1117](https://doi.org/10.3989/arbor.2011.extran1117).
- [24] Wikidoc. «Allotropes of carbon». (2012), dirección: https://www.wikidoc.org/index.php/Allotropes_of_carbon (visitado 13-01-2025).
- [25] M. V. y. F. G. Jose Gonzalez Carmona, «el grafeno, una lamina de carbono cuyo espesor puede ser de un solo atomo muestra propiedades exóticas que revisten un gran interés para la investigación fundamental y el desarrollo de nuevos materiales.», *investigacion y ciencia*, págs. 42-49, 2010.
- [26] B. G. S. N. E. K. M. M. J. S. M. Ochedowski O., «. Graphene on Si(111)7×7.», *Nanotechnology*, 2012. DOI: [10.1088/0957-4484/23/40/405708](https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/40/405708).
- [27] V. K. O. Rodríguez González C. M., «Propiedades y aplicaciones del Grafeno», *Ingenierías XI(38)*, págs. 17-23,
- [28] E. T. Martínez, «Síntesis y Caracterización de Óxido de Grafeno reducido y dopado con N mediante un Proceso Solvotérmico», Tesis doct., INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C., jul. de 2017.

- [29] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov y A. K. Geim, «The electronic properties of graphene», *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, págs. 109-162, 2009. DOI: 10.1103/RevModPhys.81.109.
- [30] C. R. González, «Obtención de hojas de óxido de grafeno para el desarrollo de nanocompositos poliméricos», Tesis doct., UNIVERSIDAD AUNTÓNOMA DE NUEVO LEÓN FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICA, 2012.
- [31] X. Zhang, B. R. S. Rajaraman, H. Liu y S. Ramakrishna, «Graphenes potential in materials science and engineering», *RSC Adv.*, vol. 4, págs. 28987-29011, 55 2014. DOI: 10.1039/C4RA02817A.
- [32] G. Zhao, C. Feng, H. Cheng, Y. Li y Z.-S. Wang, «In situ thermal conversion of graphene oxide films to reduced graphene oxide films for efficient dye-sensitized solar cells», *Materials Research Bulletin*, vol. 120, pág. 110609, 2019, ISSN: 0025-5408. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2019.110609>.
- [33] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski y R. S. Ruoff, «The chemistry of graphene oxide», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, págs. 228-240, 2010. DOI: 10.1039/B917103G.
- [34] X. Shen, X. Lin, N. Yousefi, J. Jia y J. K. Kim, «Wrinkling in graphene sheets and graphene oxide papers», British English, vol. 66, págs. 84-92, 2014. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.08.046.
- [35] A. Agresti et al., «Graphene-Perovskite Solar Cells Exceed 18 Stability Study», *ChemSusChem*, vol. 9, sep. de 2016. DOI: 10.1002/cssc.201601092.
- [36] S. Rowley-Neale, E. Randviir, A. Abo Dena y C. Banks, «An overview of recent applications of reduced graphene oxide as a basis of electroanalytical sensing platforms», *Applied Materials Today*, vol. 10, dic. de 2017. DOI: 10.1016/j.apmt.2017.11.010.
- [37] X. Zhou, J. Zhang, H. Wu, H. Yang, J. Zhang y S. Guo, «Reducing Graphene Oxide via Hydroxylamine: A Simple and Efficient Route to Graphene», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, jun. de 2011. DOI: 10.1021/jp202575j.
- [38] L. Dong, J. Yang, M. Chhowalla y K. P. Loh, «Synthesis and reduction of large sized graphene oxide sheets», *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, págs. 7306-7316, 23 2017. DOI: 10.1039/C7CS00485K.

- [39] E. T. Mombeshora y E. Muchuweni, «Dynamics of reduced graphene oxide: synthesis and structural models», *RSCAdv.*, vol. 13, págs. 17 633-17 655, 26 2023. DOI: 10.1039/D3RA02098C.
- [40] A. Ambrosi, C. Chua, A. Bonanni y M. Pumera, «Lithium Aluminum Hydride as Reducing Agent for Chemically Reduced Graphene Oxides», *Chemistry of Materials*, vol. 24, 2292–2298, jun. de 2012. DOI: 10.1021/cm300382b.
- [41] M. M. Atta, M. I. A. Abdel Maksoud, O. I. Sallam y A. S. Awed, «Gamma irradiation synthesis of wearable supercapacitor based on reduced graphene oxide/cotton yarn electrode», *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 32, págs. 3688-3698, 2021. DOI: 10.1007/s10854-020-05114-8.
- [42] L. Minseop y S.-M. Paek, «Microwave-Assisted Synthesis of Reduced Graphene Oxide with Hollow Nanostructure for Application to Lithium-Ion Batteries», *Nanomaterials*, vol. 12, pág. 1507, abr. de 2022. DOI: 10.3390/nano12091507.
- [43] L. Cheng, C. Liu, H. Wu, H. Zhao y L. Wang, «Interfacial assembled mesoporous polydopamine nanoparticles reduced graphene oxide for high performance of waterborne epoxy-based anticorrosive coatings», *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 606, págs. 1572-1585, 2022, ISSN: 0021-9797. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.150>.
- [44] A. A. Alghyamah et al., «Synthesis and Characterization of Graphene Oxide, Reduced Graphene Oxide and their nanocomposites with Polyethylene Oxide», *Current Applied Physics*, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2020.03.002>.
- [45] T. Mombeshora y E. Muchuweni, «The current impacts and future prospects of graphene derivatives in polymer-based supercapacitors», *Discover Materials*, vol. 3, dic. de 2023. DOI: 10.1007/s43939-023-00068-0.
- [46] D.-Y. Kim et al., «Self-Healing Reduced Graphene Oxide Films by Supersonic Kinetic Spraying», *Advanced Functional Materials*, vol. 24, n.º 31, págs. 4986-4995, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201400732>.
- [47] H. B. Sun, J. Yang, Y. Z. Zhou, N. Zhao y D. L. and, «Preparation of reduced graphene oxide films by dip coating technique and their electrical conductivity», *Materials Technology*, vol. 29, n.º 1, págs. 14-20, 2014. DOI: 10.1179/1753555712Y.0000000058.

- [48] R. Attia, N. Yousif y M. Balboul, «Facile synthesis of r GO/Ag/ PVA nanocomposites polymeric films by electron beam irradiation for optoelectronic applications», *Optical Materials*, vol. 126, pág. 112233, 2022, ISSN: 0925-3467. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112233>.
- [49] A. G. Imer, M. Gülcen, M. Çelebi y et al., «Effects of the r-GO doping on the structural, optical and electrical properties of CdO nanostructured films by ultrasonic spray pyrolysis», *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 31, págs. 2111-2121, 2020. DOI: 10.1007/s10854-019-02732-9.
- [50] M. Acik, G. Lee y e. a. Mattevi, «The Role of Oxygen during Thermal Reduction of Graphene Oxide Studied by Infrared Absorption Spectroscopy», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, n.º 40, 2011, ISSN: 1932-7447. DOI: 10.1021/jp2052618.
- [51] A. Thomas, «Synthesis and Efficiency Analysis of Perovskite Solar Cells», *International Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology*, vol. 9, jun. de 2021. DOI: 10.22214/ijraset.2021.35487.
- [52] C. Zhao et al., «Formation of uniform reduced graphene oxide films on modified PET substrates using drop-casting method», *Particuology*, vol. 17, págs. 66-73, 2014, ISSN: 1674-2001. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.partic.2014.02.005>.
- [53] M. Eslamian y F. Soltani-Kordshuli, «Development of multiple-droplet drop-casting method for the fabrication of coatings and thin solid films», *Journal of Coatings Technology and Research*, vol. 15, 2018, ISSN: 1935-3804. DOI: 10.1007/s11998-017-9975-9.
- [54] A. Kaliyaraj Selva Kumar, Y. Zhang, D. Li y R. G. Compton, «A mini-review: How reliable is the drop casting technique?», *Electrochemistry Communications*, vol. 121, 2020, ISSN: 1388-2481. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106867>.
- [55] B. Luo et al., «Sputtering an exterior metal coating on copper enclosure for large-scale growth of single-crystalline graphene», *2D materials*, vol. 4, 2017, ISSN: 2053-1583. DOI: 10.1088/2053-1583/aa85d5.
- [56] K. Kumar N. amd Setshedi, M. Masukume y S. S. Ray, «Facile scalable synthesis of graphene oxide and reduced graphene oxide: comparative investigation of different reduction methods», *Carbon Letters*, vol. 32, págs. 1031-1046, 2022. DOI: 10.1007/s42823-022-00335-9.

- [57] S. Swathi, S. Srikanth y V. U. M. Rao, «ATTENUATED TOTAL REFLECTANCE SPECTROSCOPY: AN OVERVIEW», *International Journal of Pharmaceutical Research Analysis*, 2014. dirección: <https://europub.co.uk/articles/-A-133114>.
- [58] J. Song, X. Wang y C.-T. Chang, «Preparation and Characterization of Graphene Oxide», *Journal of Nanomaterials*, vol. 2014, n.º 1, pág. 276 143, DOI: <https://doi.org/10.1155/2014/276143>.
- [59] C. Zhang, D. M. Dabbs, L.-M. Liu, I. A. Aksay, R. Car y A. Selloni, «Combined effects of functional groups, lattice defects, and edges in the infrared spectra of graphene oxide», *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, n.º 32, 2015.
- [60] P. J. Larkin, en *Infrared and Raman Spectroscopy (Second Edition)*, P. J. Larkin, ed., Second Edition, Elsevier, 2018, ISBN: 978-0-12-804162-8. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804162-8.00002-1>.
- [61] E. Tegou, G. Pseiroopoulos, M. Filippidou y S. Chatzandroulis, «Low-temperature thermal reduction of graphene oxide films in ambient atmosphere: Infra-red spectroscopic studies and gas sensing applications», *Microelectronic Engineering*, vol. 159, 2016, Micro/Nano Devices and Systems 2015, ISSN: 0167-9317. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mee.2016.03.030>.
- [62] J. Goldstein, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis: A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists*. Springer US, 1992.
- [63] X. Colom, J. Cañavate, M. J. Lis, G. Sanjuan e I. Gil, «Análisis estructural de Óxidos de Grafeno (GO) y Óxidos de Grafeno reducidos (rGO)», *Afinidad: Revista de química teórica y aplicada*, vol. 77, n.º 591, págs. 167-174, 2020.
- [64] A. O. Feria, «Estudio y fabricación de películas delgadas a base de grafeno para su potencial uso en dispositivos optoelectrónicos», Tesis doct., UNIVERSIDAD TECNOLOGICA DE LA MIXTECA, 2025.

Apéndice A

Espectros de infrarrojo de r-GO

A continuación se muestran los espectros IR de óxido de grafeno reducido a una temperatura de 150°C durante 60, 45 y 30 minutos.

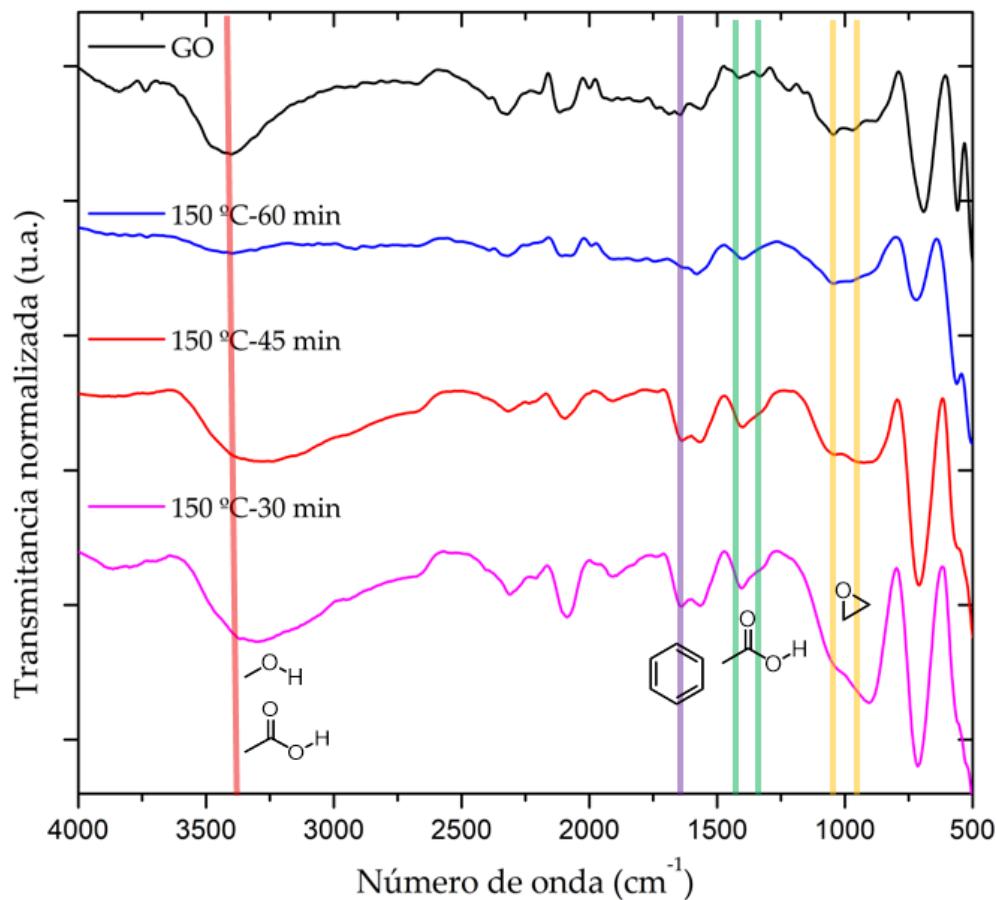


Figura A.1: Espectros de infrarrojo de óxido de grafeno reducido a 60 min (azul), 45 min (rojo) y 30 min (rosa) de reducción a 150°C, GO (negro).

Continuando se muestran los espectros IR de óxido de grafeno reducido a una temperatura de 130°C durante 60, 45 y 30 minutos.

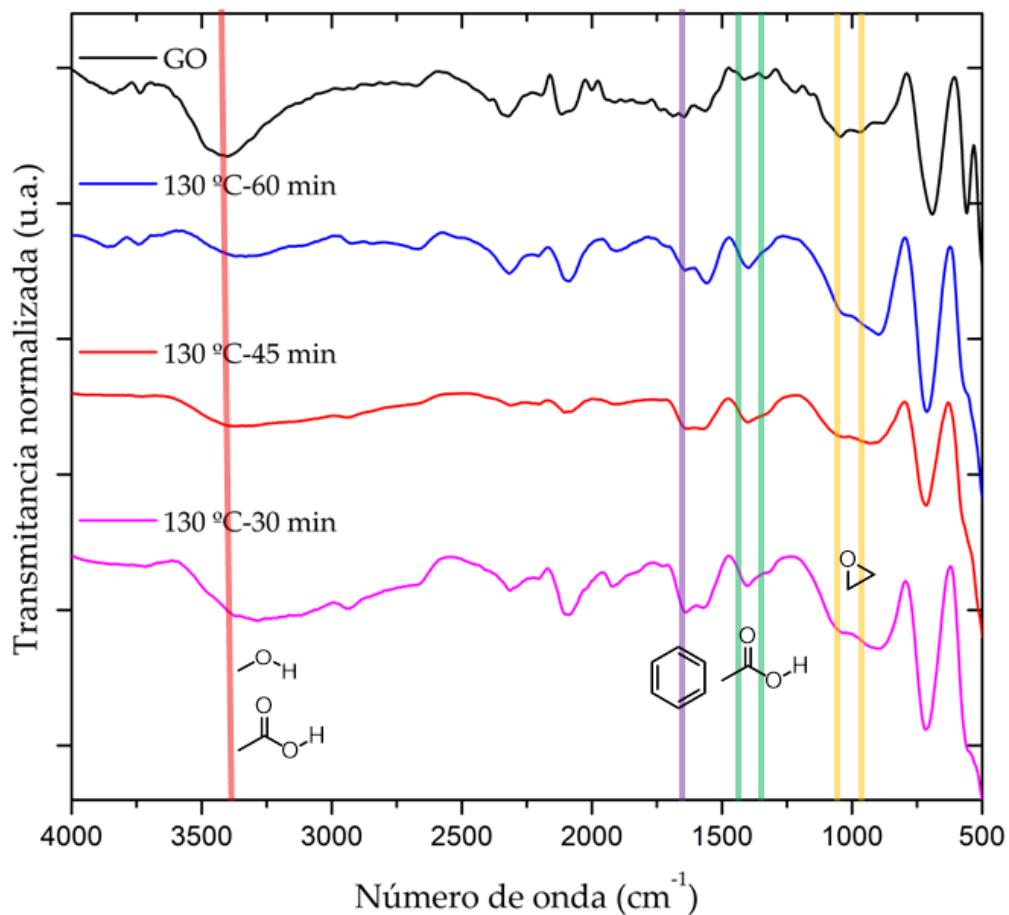


Figura A.2: Espectros de infrarrojo de óxido de grafeno reducido a 60 min (azul), 45 min (rojo) y 30 min (rosa) de reducción a 130 °C, GO (negro).

finalmente se muestran los espectros IR de óxido de grafeno reducido a una temperatura de 100 °C durante 60, 45 y 30 minutos.

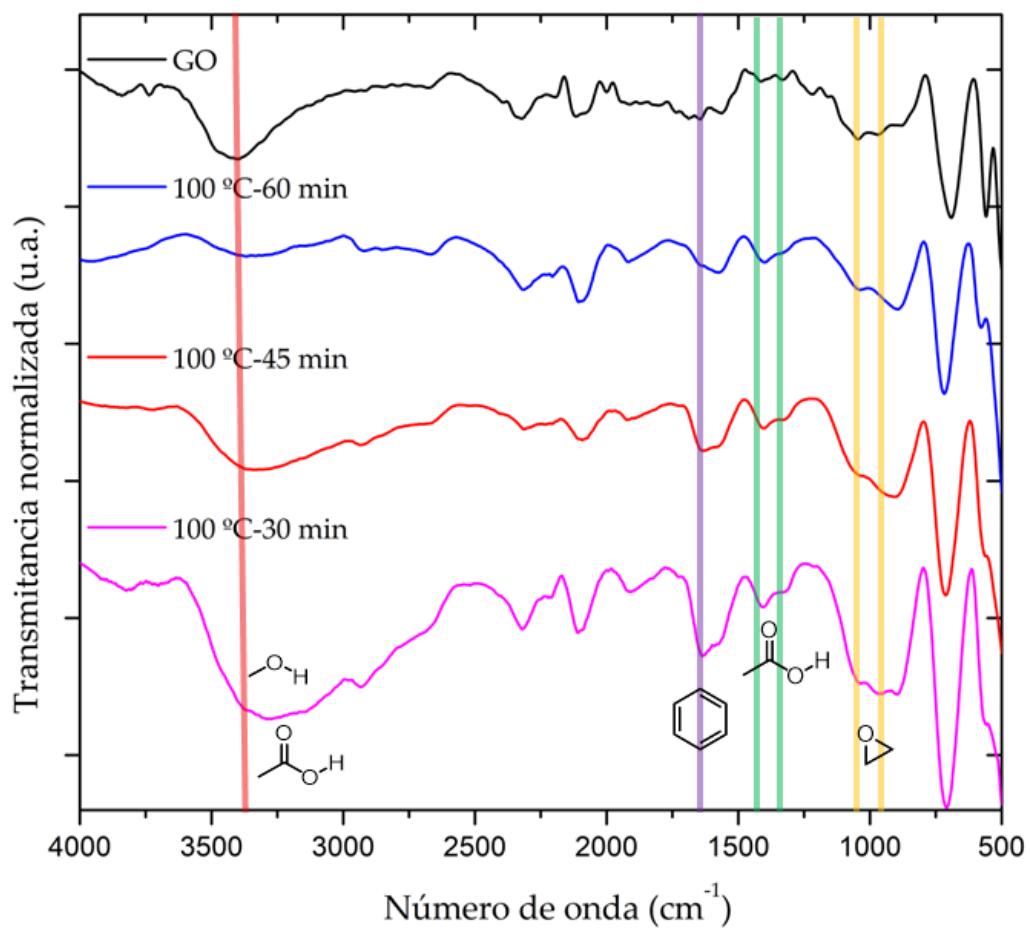


Figura A.3: Espectros de infrarrojo de óxido de grafeno reducido a 60 min (azul), 45 min (rojo) y 30 min (rosa) de reducción a 100°C, GO (negro)