

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS**



TESIS

**PREPARACIÓN DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS POR
MÉTODO SOLVOTERMAL Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES
ELECTRÓNICAS Y ESTRUCTURALES DEL ÓXIDO DE GRAFENO
REDUCIDO DOPADO CON Fe, Co, Ni Y Cu**

POR

M.C. JOSÉ DE JESÚS QUIJANO BRIONES

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL**

ABRIL, 2019

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS



TESIS

**PREPARACIÓN DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS POR
MÉTODO SOLVOTERMAL Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES
ELECTRÓNICAS Y ESTRUCTURALES DEL ÓXIDO DE GRAFENO
REDUCIDO DOPADO CON Fe, Co, Ni Y Cu**

POR

M.C. JOSÉ DE JESÚS QUIJANO BRIONES

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN

ABRIL DE 2019

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS FÍSICO MATEMÁTICAS

Los Miembros del comité de Tesis recomendamos que la Tesis PREPARACIÓN DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS POR MÉTODO SOLVOTERMAL Y ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS Y ESTRUCTURALES DEL ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO DOPADO CON Fe, Co, Ni Y Cu , realizada por el alumno M.C. José de Jesús Quijano Briones, con número de matrícula 1129283, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería Física Industrial.

El comité de Tesis

Dra. Nora Elizondo Villarreal
Presidente

Dr. Donald Homero Galván Martínez
Secretario

Dr Eduardo Gerardo Pérez Tijerina
Vocal 1

Dr. José Rubén Morones Ibarra
Vocal 2

Dr. Antonio Alberto Zaldivar Cadena
Vocal 3

San Nicolás de los Garza, Nuevo León , Abril 2019

Índice de Contenido

Introducción	1
Hipótesis.....	3
Objetivos.....	4
Objetivo General.....	4
Objetivos Específicos.....	4

Capítulo 1

Nanociencia y Nanotecnología	6
1.1 Introducción.....	6
1.2 Nanoestructuras.....	8
1.2.1 Clasificación de nanoestructuras.....	9
1.2.1.1 Nanoestructuras de dimensión cero (0-D).....	10
1.2.1.2 Nanoestructuras monodimensionales (1-D).....	11
1.2.1.3 Nanoestructuras bidimensionales (2-D).....	12
1.2.2 Métodos de Síntesis de nanoestructura.....	13
1.3 Teoría, Simulación y Modelado en la Nanociencia.....	17
1.3.1 Aproximaciones Computacionales.....	17
1.4 Bibliografía.....	19

Capítulo 2

Teoría Preliminar	23
2.1 Introducción.....	23
2.2 Aproximación Born-Oppenheimer.....	24
2.3 Aproximación de Hartree-Fock.....	26
2.4 Modelo de Thomas-Fermi.....	31
2.5 Teoría Funcional de la Densidad.....	33
2.5.1 Teoremas de Hohenberg y Kohn.....	34

2.5.2 Ecuaciones de Kohn y Sham.....	36
2.5.3 Aproximación Local de la Densidad (LDA).....	40
2.5.4 Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA).....	41
2.5.5 Cálculos con Funcionales de la Densidad.....	42
2.6 Conceptos teóricos sobre sistemas periódicos.....	43
2.6.1 Teorema de Bloch.....	44
2.6.2 Ondas Planas.....	45
2.6.3 Supercelda.....	46
2.6.4 Pseudopotenciales.....	47
2.7 Quantum ESPRESSO.....	49
2.9 Bibliografía.....	51

Capítulo 3

Síntesis de Hidroxiapatita por medio de química verde	54
3.1 Introducción.....	54
3.2 Biomateriales.....	54
3.3 Hidroxiapatita.....	56
3.3.1 Cristalografía de la Hidroxiapatita.....	56
3.3.2 Origen HA.....	56
3.3.3 HA Sintética.....	57
3.4 Aloe barbadensis.....	58
3.5 Cascarón de Huevo.....	59
3.6 Agave.....	59
3.7 Desarrollo Experimental.....	60
3.7.1 CaO a partir de Cascarón de huevo de gallina.....	60
3.7.2 CaO a partir de bagazo de agave salmiana.....	60
3.7.3 Síntesis Hidroxiapatita con residuos de cascarón de huevo	61
3.7.4. Síntesis de Hidroxiapatita utilizando Aloe barbadensis.....	61
3.7.5. Síntesis de hidroxiapatita con CaO a partir de Agave salmiana.....	61
3.8 Caracterización.....	62

3.9 Resultados y Discusiones.....	63
3.9.1 Difracción de rayos X.....	63
3.8.2 Espectroscopia infrarroja.....	65
3.8.3 Micrografías obtenidas por MEB (microscopio electrónico de barrido).....	67
3.9 Conclusiones y Recomendaciones.....	71
3.9.1 Conclusiones.....	71
3.9.2 Recomendaciones.....	72
3.10 Bibliografía.....	73

Capítulo 4

Síntesis y Caracterización de OGR con Nps de Ni, Co, Fe y Cu.....	78
4.1 Introducción.....	78
4.2 Carbón.....	78
4.3 Grafeno.....	81
4.3.1 Propiedades del Grafeno.....	82
4.3.2 Métodos de Síntesis del Grafeno.....	83
4.4 Óxido de Grafeno.....	85
4.4.1 Reducción del Óxido de grafeno.....	88
4.5 Óxido de grafeno decorado con nanopartículas metálicas.....	89
4.6 Experimental.....	93
4.6.1 Oxidación del Grafito.....	93
4.6.2 Reducción del Óxido de Grafeno.....	96
4.6.3 Síntesis de OGR decorado con nanopartículas.....	97
4.7 Caracterización.....	100
4.8 Resultados y Discusiones.....	101
4.8.1 Difracción de Rayos X.....	101
4.8.2 Espectroscopia infrarroja.....	103
4.8.3 Morfología.....	105
4.8.4 Análisis Elemental (EDS).....	108
4.8.5 Imágenes de Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).....	113

4.9 Conclusiones.....	114
4.10 Bibliografía.....	116

Capítulo 5

Propiedades Electrónicas y Estructurales de Óxido de Grafeno dopado con átomos de Fe, Co, Ni y Cu.....	127
5.1 Introducción.....	127
5.2 Estructura y Propiedades del Grafeno.....	128
5.3 Óxido de grafeno y trabajos previos.....	129
5.4 Metodología Computacional.....	132
5.5 Resultados y Discusiones.....	133
5.5.1 Estructural.....	133
5.5.2 Estructura de Bandas Electrónicas.....	138
5.5.3 Densidad de Estados Total y Densidad de Estados Proyectados.....	142
5.5.4 Distribución de Spin.....	148
5.5.5 Distribuciones de Densidad Electrónica.....	150
5.6 Conclusiones.....	155
5.7 Bibliografía.....	157
Conclusiones generales	162

Índice de Figuras

Figura 1.1	Copa de Licurgo luz a)reflejada, b) trasmitida.	8
Figura 1.2	Estrategias Top-Down y Bottom-Up para alcanzar la nanoescala.	8
Figura 1.3	Visualización de C_{60} .	11
Figura 1.4	Nanotubos de carbono, referencia 15 b).	12
Figura 2.1	Ciclo de cálculo de funcionales de la densidad.	43
Figura 2.2	Representación esquemática del pseudopotencial y la pseudofunción.	48
Figura 3.1	Fotografías de a)Agave salmiana (maguey), b)Aloe barbadensis (sábila).	62
Figura 3.2	Difractogramas del CaO obtenido a partir a) Cascarón de huevo) Residuos de agave salmiana.	63
Figura 3.3	Difractogramas de la síntesis de Hidroxiapatita a) de forma convencional b) con Aloe barbadensis, c) con residuos de agave salmiana, d) Patrón de difracción.	64
Figura 3.4	Espectro infrarrojo de hidroxiapatita sintetizada de forma convencional.	65
Figura 3.5	Espectro infrarrojo de hidroxiapatita sintetizada con Aloe barbadensis.	65
Figura 3.6	Espectro infrarrojo de Hidropxiapatita con residuos de agave salmiana.	66
Figura 3.7	Micrografías de polvo de Hidroxiapatita resultante de la síntesis vía hidrotermal de Fosfato dibásico comercial y CaO obtenido de cascarón de huevo de gallina.	68
Figura 3.8	Micrografías de polvo de Hidroxiapatita resultante de la síntesis vía hidrotermal de Fosfato dibásico comercial, CaO obtenido de cascarón de huevo de gallina y aloe barbadensis como reductor natural.	69
Figura 3.9	Micrografías de hidroxiapatita con CaO a partir de bagazo con	70

	residuos de agave salmiana.	
Figura 4.1	Formas alotrópicas del carbón.	80
Figura 4.2	Hoja de Grafeno (celda 8x8).	81
Figura 4.3	Fotografías del sistema de reacción que se utilizo, a) baño frío, b) mezcla a 35 ° C c) se adiciona del agua desionizada y d) mezcla con agua oxigenada.	94
Figura 4.4	Imágenes del proceso de limpieza y exfoliación del óxido de grafito.	95
Figura 4.5	Fotografía del sistema de reacción para la reducción del OG y el filtrado del material.	96
Figura 4.6	Diagrama del proceso de síntesis del OGR/Nanopartículas metálicas.	97
Figura 4.7	Óxido de grafeno secado a 45 °C por 24 horas.	98
Figura 4.8	Vaso de teflón y reactor Parr en horno.	99
Figura 4.9	Patrón de difracción del grafito.	101
Figura 4.10	Patrón de difracción del óxido de grafeno (OG).	102
Figura 4.11	Patrón de difracción del óxido de grafeno reducido (OGR).	103
Figura 4.12	Espectro FT-IR del grafito utilizado.	104
Figura 4.13	Espectro de FT-IR del óxido de grafeno.	106
Figura 4.14	Espectro FT-IR de el óxido de grafeno reducido mediante temperatura.	105
Figura 4.15	Micrografía grafito comercial (izquierda), Micrografía del oxido de grafeno reducido (derecha).	106
Figura 4.16	Óxido de grafeno reducido con partículas de Fe.	106
Figura 4.17	Óxido de grafeno reducido con partículas de Cu.	107
Figura 4.18	Óxido de grafeno reducido con partículas de Co.	107
Figura 4.19	Óxido de grafeno reducido con partículas de Ni.	107
Figura 4.20	Análisis elemental de óxido de grafeno y óxido de grafeno.	108
Figura 4.21	Análisis elemental de a) OGR-Fe, b) OGR-Cu, c) OGR-Co d) OGR-Ni.	109
Figura 4.22	Imágenes TEM y patrón de difracción de la muestra de OGR con partículas de Fe.	110
Figura 4.23	Imágenes TEM y patrón de difracción de la muestra de OGR	111

	con partículas de Cu.	
Figura 4.24	Imágenes TEM y patrón de difracción de la muestra de OGR con partículas de Co.	111
Figura 4.25	Imágenes TEM y patrón de difracción de la muestra de OGR con partículas de Ni.	112
Figura 5.1	Celda unidad del Grafeno.	128
Figura 5.2	Celda 4x4 de grafeno.	133
Figura 5.3	OGR.	134
Figura 5.4	Óxido de grafeno reducido dopado con Hierro (OGR-Fe)	135
Figura 5.5	Óxido de grafeno reducido dopado con Cobalto (OGR-Co).	136
Figura 5.6	Óxido de grafeno reducido dopado con Níquel (OGR-Ni).	137
Figura 5.7	Óxido de grafeno reducido dopado con Cobre (OGR-Cu).	137
Figura 5.8	La primera zona de Brillouin para una celda hexagonal, las líneas verdes.	138
Figura 5.9	Estructura de bandas electrónicas de la celda 4x4 de grafeno.	139
Figura 5.10	Estructura de bandas electrónicas para el OGR.	139
Figura 5.11	Estructura de bandas electrónicas para el OGR-Fe.	140
Figura 5.12	Estructura de bandas electrónicas para el OGR-Co.	140
Figura 5.13	Estructura de bandas electrónicas para el OGR-Ni.	141
Figura 5.14	Estructura de bandas electrónicas para el OGR-Cu.	141
Figura 5.15	Variación del gap en el sistema OGR-M (M=Fe, Co, Ni y Cu).	142
Figura 5.16	Densidad de estado electrónicos de la celda 4x4 de Grafeno y OGR.	143
Figura 5.17	DOS de los sistemas OGR-M con spin polarizado.	143
Figura 5.18	Densidad de estados Proyectados de los sistemas OGR-Fe.	144
Figura 5.19	Densidad de estados Proyectados de los sistemas OGR-Co.	145
Figura 5.20	Densidad de estados Proyectados de los sistemas OGR-Ni.	146
Figura 5.21	Densidad de estados Proyectados de los sistemas OGR-Cu.	147
Figura 5.22	Isosuperficies de distribución de spin de OGR-Fe.	148
Figura 5.23	Isosuperficies de distribución de spin de OGR-Co.	149
Figura 5.24	Isosuperficie de distribución de spin de OGR-Ni.	149
Figura 5.25	Isosuperficie de distribución de spin de OGR-Cu.	150
Figura 5.26	Densidad de carga del Grafeno celda 4x4.	151

Figura 5.27	Densidad de carga de OGR celda 4x4.	151
Figura 5.28	Densidad de carga de OGR-Fe celda 4x4.	152
Figura 5.29	Densidad de carga de OGR-Co celda 4x4.	152
Figura 5.30	Densidad de carga de OGR-Ni celda 4x4.	153
Figura 5.31	Densidad de carga de OGR-Cu celda 4x4.	153

Índice de Tablas

Tabla 4.1	Agentes reductores con temperatura y tiempo de reducción adaptado de 36.	89
Tabla 5.1	Parámetro de red y longitud de enlace C-C.	134

Lista de Abreviaturas

CNTs	Carbon nanotubes.
SWNT	Nanotubo de una sola pared.
CVD	Vapor deposición química
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad
OGR	Óxido de grafeno reducido.
H	Hamiltoniano
Ψ	Función de Onda.
HF	Hartree-Fock
SCF	Selfconsisten Field
VASP	Viena, ab-initio Simulation Package
SIESTA	Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms
Quantum ESPRESSO	opEn-Source Package for Research in Electronic Simulation and Optimization
HA	Hidroxiapatita
DRX	Difracción de Rayos X
λ	Longitud de Onda
OG	Óxido de Grafeno
EG	Etilenglicol
PVP	Polivinilpirrolidona
IR	Infrarrojo
SEM	Microscopia electrónica de barrido
TEM	Microscopia electrónica de Transmisión
DOS	Densidad de Estados
PDOS	Densidad de Estados Proyectados
GGA	Aproximación del Gradiente Generalizado
PBE	Perdew-Bruke-Ernzerhof
Å	Angstrom

Introducción

Dentro del contexto de la nanociencia y nanotecnología, es de suma importancia desarrollar un mayor entendimiento sobre los procesos de síntesis de los materiales nanométricos así como el entendimiento de las propiedades físicas que tienen estas nanoestructuras, por estas razones en este trabajo se realiza una investigación abarcando el área experimental y teórica en la nanociencia. En este sentido, este trabajo está sustentado en dos áreas primordiales de la nanociencia, en la parte experimental en la cual se estudian materiales de gran interés tecnológico como lo son la hidroxiapatita y el óxido de grafeno. En el caso de la hidroxiapatita se observa el efecto del uso de precursores de origen natural en el proceso de síntesis, en su forma y tamaño. Así como la preparación de nanocompuestos de óxido de grafeno reducido y óxido de grafeno reducido adornado con nanopartículas metálicas. En la parte teórica se estudia las propiedades electrónicas y estructurales del óxido de grafeno reducido dopado con elementos del grupo IV usando herramientas computacionales dentro del marco de la DFT. Como consecuencia la investigación hecha en este trabajo se establece en capítulos los cuales están estructurados de la siguiente manera:

En el capítulo I se establece un panorama general de la nanociencia y su relevancia en los avances tecnológicos. *En el capítulo II* se presenta las bases teóricas en las cuales se fundamenta la teoría del funcional de la densidad, marco en el que se llevó a cabo la simulación de propiedades estructurales y electrónicas en este trabajo. *En el capítulo III* se muestra la síntesis de hidroxiapatita por el método hidrotermal con el uso de precursores de origen natural. *En el capítulo IV* se presenta la síntesis de óxido de grafeno por el método de Hummers y la preparación de los compuestos de OGR adornado con partículas metálicas. *En el capítulo V* se establece un estudio estructural y electrónico sobre una mono capa de óxido de grafeno (material 2-D) dopada con átomos metálicos. Y finalmente se presentan las conclusiones generales de este trabajo de investigación.

Hipótesis

- Es factible el uso de materiales de origen natural como precursores, estabilizadores y reductores en la síntesis de materiales nanoestructurados, con la posibilidad de reducir los desechos generados en el proceso de síntesis, así como el rehusar desechos de origen natural proveniente de un proceso industrial para la síntesis de hidroxiapatita nanoestructurada.
- Es posible establecer una ruta de síntesis sencilla y de un solo paso para nanoestructuras de OGR adornado con partículas metálicas.
- El sintetizar nanopartícula metálicas al mismo tiempo que se reduce el óxido de grafeno puede ayudar a la deposición y distribución de las nanopartículas sobre la superficie del óxido de grafeno reducido.
- Es factible por medio de herramientas computacionales realizar cálculos mecano-cuánticos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad para conocer y entender propiedades electrónicas y estructurales de nuevas nanoestructuras 2-D .

Objetivos

Objetivo General

Dentro del desarrollo de la nanociencia, el objetivo general de este trabajo es establecer una ruta de síntesis no convencional para preparar hidroxiapatita nanoestructurada además de establecer un método sencillo de preparación del óxido de grafeno decorado con partículas metálicas. Así mismo de manera teórica; diseñar y realizar un estudio de propiedades electrónicas y estructurales de nano compuestos como lo es el OGR dopado, mediante el uso herramientas computacionales soportadas en la teoría del funcional de la densidad (DFT).

Objetivos Específicos

- Sintetizar hidroxiapatita por el método hidrotermal.
- Emplear precursores de origen natural como cascarón de huevo y residuos de agave para obtener óxido de calcio y utilizarlos en la preparación de la hidroxiapatita nanoestructurada.
- Usar extracto de aloe vera para controlar el tamaño y morfología de la partícula.
- Sinterizar óxido de grafeno por el método de Hummers.

- Establecer la ruta de síntesis para reducir y decorar in situ al OG con nanopartículas metálicas.
- Preparar nanocompuestos de óxido de grafeno y reducir el óxido de grafeno al mismo tiempo que se hacen precipitar nanopartículas de Fe, Cu, Co y Ni en condiciones hidrotermales.
- Caracterizar las nanoestructuras de OGR-M (M=Fe, Co, Ni, Cu).
- Mediante cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) Realizar un estudio de propiedades estructurales y electrónicas de una hoja de grafeno y posteriormente adsorber un oxígeno para obtener óxido de grafeno reducido (OGR).
- Dopar por medio de sustitución de un átomo de carbono por elementos de metales de transición a la estructura del OGR y formar OGR-M en donde M= Fe, Co, Ni, Cu.
- Obtener las configuraciones geométricas mas estables de estas nanoestructuras (OGR-M) y calcular sus propiedades electrónicas.

Capítulo 1

Nanociencia y Nanotecnología

1.1 Introducción

En el año de 1959 el premio Nobel Richard Feynman en su conferencia titulada “Hay mucho espacio al fondo” (“There is plenty of room at the bottom”) sentó las bases de lo que después se conocería como nanotecnología. En dicha conferencia Feynman trató sobre como manipular, controlar y fabricar objetos de muy pequeñas dimensiones desde una perspectiva nunca antes vista, manipular a la naturaleza átomo por átomo. Esto resultó en un gran interés en el desarrollo de técnicas y métodos dirigidos a la compresión de la materia con tamaños de una mil millonésima parte del metro.

Nano es un prefijo proveniente del vocablo griego $\nu\alpha\nu\omicron\zeta$ que significa diminuto, enano, pequeño. Este prefijo se utiliza en el Sistema Internacional (SI) de unidades para indicar un factor de 10^{-9} . Así podríamos indicar que la nanociencia es el estudio de los fenómenos y la manipulación que puede realizarse a materiales de tamaño nanométrico. Por lo tanto la nanotecnología es el diseño, caracterización y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas complejos mediante el control de la forma el tamaño y de las propiedades de la materia a escala nanométrica [1-2]. En esta escala los materiales

presentan fenómenos que dan pie a cambios en sus propiedades físicas, químicas, eléctricas y ópticas, lo que da la posibilidad de nuevas aplicaciones a los materiales convencionales.

El término “nanotecnología” fue usado por primera vez en 1974 por Norio Taniguchi, un investigador de la Universidad de Tokio, quien señalaba así la capacidad de manipular materiales a nivel nanométrico[3].

En la actualidad, la síntesis de nanomateriales es una de las ramas más activas dentro de la nanociencia. La definición de nanomaterial engloba a los materiales que tienen al menos una de sus dimensiones en el rango de la nanoescala (es decir, inferior a 100 nanómetros) [4]. Hoy en día se sabe que el uso de materiales nanomateriales se remonta a miles de años antes de nuestros tiempos. Uno de los primeros usos reportados de materiales nanoestructurados es el caso del pigmento azul maya, el cual consta de moléculas de pigmento orgánico ocluidas en cavidades nanométricas de algunas arcillas. Este arreglo le proporciona al pigmento una mayor estabilidad, lo que permite que pinturas como los murales de Bonampak, en el estado de Chiapas, conserven sus colores en la actualidad [5]. La Copa de Licurgo es uno de los objetos más famosos ya que toma una coloración particular cuando se somete a luz reflejada o transmitida, se sabe que en el vidrio de la copa se encuentran embebidas partículas de oro y plata de 50 y 70 nm [6]. También se sabe que las legendarias espadas de Damasco utilizadas en las cruzadas en el siglo XVII tienen nanotubos de carbón y nanoalambres de cementita en su estructura lo que proporcionaba el filo y la dureza que las caracteriza [7].

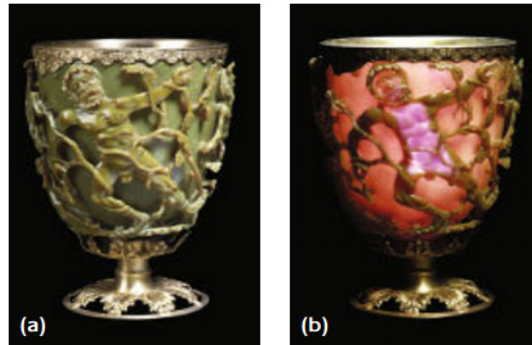


Figura 1.1 Copa de Licurgo luz a) reflejada y b) transmitida.

1.2 Nanoestructuras

Una nanoestructura es una entidad con al menos una de sus dimensiones por debajo de los 100 nm o materiales con tamaños superiores constituidos por bloques nanométricos [8]. Existe una gran variedad de técnicas capaces de crear nanoestructuras con varios grados de calidad, rapidez y costos. Todas ellas se pueden agrupar en dos grandes grupos, *BOTTOM-UP* y *TOP-DOWN*, que aunque se trata de técnicas opuestas en cuanto a su filosofía de operación, convergen en su finalidad.

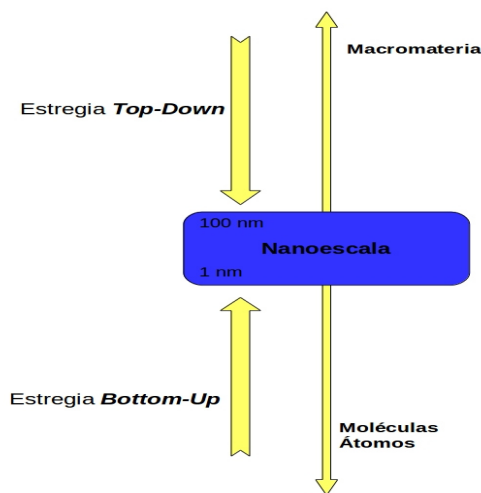


Figura 1.2 Estrategias Top-Down y Bottom-Up para alcanzar la nanoescala.

El *top-down*, comienza el proceso de fabricación de nanoestructuras, a partir de materiales grandes, que se van reduciendo hasta tamaños a escala nanométrica. Estos métodos ofrecen fiabilidad y complejidad en los dispositivos, aunque normalmente conllevan elevados costos energéticos, una mayor imperfección en la superficie de la estructura así como problemas de contaminación. Los principales tipos de técnicas empleadas en este campo, son el corte mediante ingeniería de ultra precisión, empleada sobre todo en la industria microelectrónica de materiales y la litografía, en donde se exponen los materiales a la luz, los iones o los electrones, para conseguir los tamaños de material deseados. Otra técnica usada en materiales de metales nobles es el conocido como “etching”, donde se somete a una partícula a un ataque químico para reducir su tamaño y obtener nanocúmulos. La fabricación mediante métodos “*bottom-up*” abarca la construcción de estructuras, átomo a átomo, o molécula a molécula. El grado de miniaturización alcanzable mediante este enfoque, es superior al que se puede conseguir con el “*top-down*” ya que gracias a los microscopios de escaneado, se dispone de una gran capacidad para situar átomos y moléculas individuales en un lugar determinado [9].

1.2.1 Clasificación de nanoestructuras

Una de la clasificación propuesta para las nanoestructuras está dada de acuerdo a las dimensiones en algunas de sus componentes 0-D,1-D,2-D, indicándose con esta nomenclatura el número de las dimensiones de la nanoestructura que superan el rango de la nanoescala. La importancia de las nanoestructuras está determinada por la cantidad de

aplicaciones en diversos campos como, la catálisis, electrónica, transporte de fluidos, el suministro controlado de medicamentos, almacenamiento de gases, energía, etc [9-10].

1.2.1.1 Nanoestructuras de dimensión cero (0-D)

Una estructura 0-D es el bloque de construcción más simple que se puede utilizar para el diseño de los nanomateriales. En este caso, las tres dimensiones están en régimen nanométrico y tienen un diámetro inferior a 100 nm. A este grupo corresponden las nanopartículas, nanocristales, nanoclusters y puntos cuánticos [4].

Una de las estructuras 0-D más estudiada es el fullereno. Harold Kroto, de la Universidad de Sussex, James Heath, Sean O'Brien, Robert Curl y Richard Smalley, de la Universidad de Rice, descubrieron el C_{60} y otros fullerenos en 1985, en un experimento que consistió en hacer incidir un rayo láser sobre un trozo de grafito. El fullereno es un compuesto formado por la molécula C_{60} en la cual cada átomo de carbono está unido a otros tres átomos sucesivamente hasta llegar a los 60 carbonos. Está configurado por 20 hexágonos y 12 pentágonos, con un átomo de carbono en cada una de las esquinas de los hexágonos y un enlace a lo largo de cada arista dos hexágonos y un pentágono lo que da lugar a una estructura cerrada similar a un balón de fútbol. Ejemplos de fullerenos incluyen: Al miembro más pequeño es el C_{20} . Otros ejemplos son el C_{26} , C_{36} , C_{50} , C_{70} , C_{72} , C_{76} , C_{80} , C_{82} , C_{84} y C_{60} ; este último siendo el más común del grupo y también conocido como Buckminsterfullerene C_{60} [11].

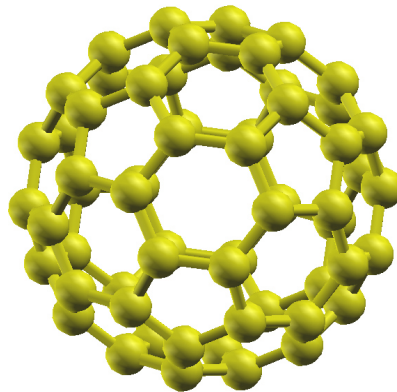


Figura 1.3 Visualización de C_{60}

1.2.1.2 Nanoestructuras monodimensionales (1-D)

Tienen una longitud variable conservando dos dimensiones (altura y anchura) en régimen de nanómetros; a estos corresponden los nanohilos y nanotubos [12]. Un nanotubo es una estructura tubular con su interior hueco. Existen nanotubos sintetizados y caracterizados a partir de materiales laminares inorgánicos [13]. Sin embargo, los más estudiados son los nanotubos de carbono (CNTs, en inglés, carbon nanotubes) [14]. El primer antecedente descrito sobre la producción de filamentos carbonosos a partir de vapor se debe a Theophilus Vaughan Hughes y Charles Roland Chambers en 1889, quienes patentaron en EE.UU un procedimiento para la fabricación de filamentos de carbono utilizando como gases precursores hidrógeno y metano en un crisol de hierro.

La estructura de un nanotubo de carbono de una sola pared (SWNT), puede ser conceptualizada por un envoltorio de un átomo de espesor de la capa de grafito llamado grafeno sin fisuras en un cilindro. La orientación de los hexágonos que constituyen la hoja de grafeno, está representado por un par de índices (n, m) , llamado el vector quiral.

Los números enteros m y n indican el número de vectores unitarios a lo largo de dos direcciones, en el panel de cristal enrejado de grafeno. Si $m=0$, los nanotubos se llaman "zigzag". Si $n=m$, los nanotubos son llamados "armchair". Si n es diferente de m , se les llama "quirales" [14].

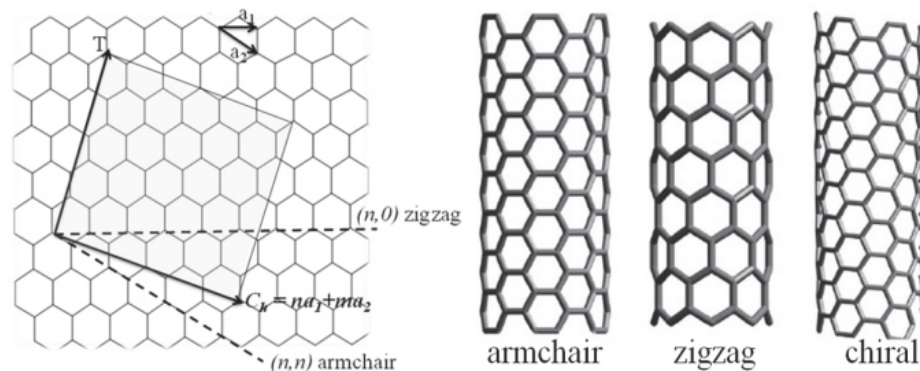


Figura 1.4 Nanotubos de carbono, referencia 14 b)

1.2.1.3 Nanoestructuras bidimensionales (2-D)

Son los nanomateriales formados por capas muy finas: nanocapas o películas delgadas con áreas de tamaño indefinido y un espesor entre 1 y 100 nm. Como ejemplo más destacable se encuentra el grafeno ya que, debido a sus múltiples y excepcionales propiedades, posee el potencial suficiente para revolucionar la tecnología.

El grafeno se conoce teóricamente desde hace muchos años. El enlace químico y su estructura se descubrieron en 1937 mientras que Philip Russell Wallace calculó la estructura de bandas electrónicas en 1947. Otros estudios teóricos sobre el grafeno se remontan a la década de 1960, cuando se pensaba que su obtención experimental no sería posible debido a la suposición de que los cristales bidimensionales de cualquier material no eran termodinámicamente estables a temperaturas finitas [15,16].

En el año 2004 se sintetizó exitosamente por primera vez el grafeno por los físicos Geim y Novoselov [17] mediante exfoliación micromecánica de grafito aprovechando las débiles interacciones cohesivas entre los planos atómicos (002) que forman este material. Desde entonces, el grafeno ha despertado un gran interés en la comunidad científica debido a las extraordinarias propiedades que ha ido revelando.

1.2.2 Métodos de Síntesis de nanoestructuras

En la aproximación de *arriba hacia abajo*, que involucra principalmente métodos físicos que describen la evaporación térmica, la preparación de clusters gaseosos, la implantación de iones, el depósito químico en fase vapor y la molienda o activación mecano-química. Por otro lado, la aproximación *de abajo hacia arriba* involucra principalmente métodos químicos por ejemplo; método coloidal, la reducción fotoquímica y radiolítica, la irradiación con microondas, la utilización de dendrímeros, la síntesis solvotermal y el método sol-gel [18, 23]. Existen varios métodos que están basados en la aproximación arriba hacia abajo entre los más representativos se encuentran:

- La evaporación térmica, que consiste en el calentamiento hasta la evaporación del material que se pretende depositar. Se lleva a cabo en una cámara de vacío en la que se condensa el vapor sobre una lámina fría requiriendo en todo momento un control preciso de las condiciones de crecimiento para no producir una modificación de la morfología de la capa depositada.

- El depósito químico en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés), que consiste en la descomposición de uno o varios compuestos volátiles, en el interior de una cámara de vacío (reactor), en o cerca de la superficie de un sólido para dar lugar a la formación de un material en forma de capa delgada o de nanopartículas.
- La preparación de clusters en sistemas gaseosos, que utiliza un láser pulsado de alta potencia para producir vapores atómicos metálicos que son acarreados en un gas inerte y posteriormente son depositados en un óxido monocristalino u otro sustrato, bajo condiciones de ultra-alto vacío [9].
- La molienda de partículas de tamaño macro o micrométrico, por medio de molinos de alta eficiencia; las partículas resultantes son clasificadas por medios físicos, aislando las de tamaño nanométrico. Dado que la molienda enérgica y continua de los materiales iniciales puede inferir cambios energéticos en los sólidos, debido a la acumulación de defectos en situación de no-equilibrio, lo que puede causar una disminución de las energías de activación, activando los sólidos para llevar a cabo reacciones químicas en estado sólido. La activación mecano-química de sólidos cristalinos puede producir también alteraciones y cambios tanto texturales como estructurales, que pueden resultar de gran interés en el desarrollo de materiales [9, 18].

Dentro de los métodos de aproximación de *abajo hacia arriba* utilizados en la preparación de nanoestructuras se encuentran los que se desarrollan con métodos químicos. Estos comienzan con la reducción de iones metálicos a átomos metálicos para

después iniciar con una agregación de los átomos de manera controlada [9]. Entre los métodos más utilizados dentro de esta aproximación están:

- El método coloidal, el cual consiste en disolver una sal del precursor metálico o del óxido a preparar, un reductor y un estabilizador en una fase continua o dispersante en esta caso, un líquido, el cual puede jugar un papel como reductor de estabilizador o ambos. En principio el tamaño promedio y la morfología de las estructuras pueden ser controlados variando la concentración de los reactantes, del reductor y del estabilizante así como de la naturaleza del medio dispersante. Por esta método se pueden obtener dispersiones estables por periodos prolongados de tiempo, Faraday creó dispersiones coloidales de oro en 1857 que al día de hoy permanecen estables [20-21].
- Irradiación con microondas, en este método las microondas actúan como campos eléctricos de alta frecuencia, capaces de calentar cualquier material que contenga cargas eléctricas como las moléculas polares en un disolvente ó iones conductores en un sólido. Por calentamiento de microondas se han sintetizado nanopartículas de Ru, Pd,Pt y Ag estabilizadas con polímeros, a partir de sales disueltas en soluciones de etilenglicol. Este método reduce las fluctuaciones de la temperatura en el medio de reacción teniendo así un medio homogéneo para la nucleación y el crecimiento de las partículas [22-23].
- Síntesis solvotermal, en este método se disuelve un precursor en un líquido por lo general agua, en un recipiente cerrado que es calentado por encima de su

punto de ebullición lo que genera un presión mayor a la atmosférica (hidrotermal). También se utilizan otros medios líquidos como; disolventes orgánicos, amoníaco líquido, hidracina, etc. de aquí el nombre de solvotermal. Los tiempos de reacción en estas técnicas son demasiado largos en comparación con otros métodos químicos [19].

- Método sol-gel, en esta técnica se parte de una solución química o sol que actúa como precursor de una red integrada ya sea de partículas discretas o de una red de polímeros. Los precursores típicos del proceso de sol-gel son los alcóxidos metálicos y los cloruros metálicos, que sufren varias reacciones de hidrólisis y poli-condensación para formar una dispersión coloidal, que luego de una polimerización lenta forma un gel. La deshidratación parcial de un gel produce un residuo sólido elástico que se conoce como xerogel. Finalmente, este material es completamente deshidratado y eventualmente tratado térmicamente en flujo de gas para obtener el material nanoestructurado final [24].

Otros métodos de síntesis de nanoestructuras que se están estudiando hoy en día por su bajo costo y ser amigables con el medio ambiente, son los métodos sustentados en la química verde, los cuales buscan utilizar materiales de origen natural y generar la menor cantidad de residuos posibles. Los procedimientos biológicos se han utilizado para la síntesis de nanoestructuras entre los más comunes se encuentran los que involucran a organismos vivos como; bacterias, hongos y plantas [25-27].

1.3 Teoría, Simulación y Modelado en la Nanociencia

Los retos presentados por la nanociencia y nanotecnología no se limitan solamente a la descripción de los sistemas a nanoescala, sino a su diseño, síntesis y su interacción con el medio. El interés de la nanociencia sobre estos sistemas radica en la posibilidad de manipular sus propiedades físicas, químicas, electrónicas y mecánicas variando la composición, el tamaño o el ordenamiento espacial de sus átomos y moléculas. Esto abre la puerta al diseño de nuevos materiales con novedosas aplicaciones en, medicina, catálisis, energía, etc. Las futuras aplicaciones de la nanotecnología requiere un conocimiento profundo de los aspectos teóricos y computacionales de todo tipo de materiales y dispositivos a escala nanométrica. Por lo que la simulación teórica del comportamiento de estos dispositivos está siendo cada vez más importante ya que nos permitirá comprender las propiedades físicas y químicas de estas nuevas estructuras. La descripción teórica y el modelado de nuevas nanoestructuras y nanodispositivos, son posibles mediante el uso de métodos computacionales, los cuales permiten el modelado y simulación de sistemas moleculares a diferentes niveles de teóricos [28].

1.3.1 Aproximaciones Computacionales

En las últimas décadas, se han establecido importantes alcances en el cálculo de propiedades estructurales, químicas, eléctricas, ópticas y magnéticas de materiales. El desarrollo de nuevas aproximaciones basadas en mecánica cuántica, su implementación de manera eficiente en programas computacionales y combinado con el rápido avance del cómputo han sido los factores detonantes de su evolución.

Existen dos tipos de metodologías atomísticas computacionales que son utilizados para la predicción de propiedades de materiales, las aproximaciones de potencial empírico y las ab-initio. En las primeras, se describen interacciones entre átomos de manera cuasi-clásica evitando cualquier detalle de la estructura electrónica y los métodos mecano-cuánticos, los cuales toman en cuenta los movimientos y las interacciones de los electrones en un material. Por otra parte, en las aproximaciones basadas solamente en constantes físicas fundamentales como la masa y la carga de un electrón ha estos métodos se les llama ab-initio o de primeros principios, dado que no están basados en algún átomo en particular o algún tipo de enlace, los métodos mecano-cuánticos poseen poderosas capacidades predictivas. Sin embargo el costo computacional requerido es mucho mayor que en los métodos con potenciales empíricos. Dentro de este grupo existen muchos métodos de cálculo con distintos niveles de complejidad. Actualmente, los más utilizados son los que provienen de la aproximación denominada Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). El método DFT se ha popularizado en estos últimos años para el estudio de sistemas de tamaño considerable, como sólidos, superficies y aglomerados de metales de transición y moléculas orgánicas. Este amplio campo de aplicación tiene su origen en su versatilidad y en su eficiencia computacional, dando en muchos casos resultados comparables con métodos post-Hartree Fock, más sofisticados [29].

1.4 Bibliografía

1. Royal Society, UK National Academy of Science and the Royal Academy of Engineering, (2004).
2. K. E. Drexler, *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation*, John Wiley & Sons, New York, (1992).
3. Serena, Pedro y Correia, Antonio, “Nanotecnología: el motor de la próxima revolución tecnológica”, En *Apuntes de Ciencia y Tecnología*, núm. 9, España, (2003).
4. G. A. Ozin and A. C. Arsenault, *Nanochemistry*, RSC Publishing, Cambridge, UK, (2005).
5. G. chiari, R. giustetto, J. druzik, E. doehne, G. ricchiardi, Pre-columbian nanotechnology: reconciling the mysteries of the maya blue pigment, *Appl. Phys. A* 90, 3–7, (2008).
6. I. Freestone, N. Meeks, M. Sax, C. Higgitt, The Lycurgus Cup – A Roman Nanotechnology, *Gold Bulletin*. 40 270-277, (2007).
7. M. Reibold, P. Paufler, a a Levin, W. Kochmann, N. Pätzke, D.C. Meyer, Materials: carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre., *Nature*. 444, 286, (2006).
8. G. Cao, *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*. Singapore, Imperial College Press, 3 pp, (2004).

9. a) Rao, C. N. R., Müller, A., y Cheetham, A. K. (2004). *The Chemistry of Nanomaterials* (vols. 1 y 2). Weinheim: Wiley-VCH. b) *Application of Nanotechnologies in the Energy Sector*, Volume 9 of the series *Aktionslinie Hessen- Nanotech* of the Hessian Ministry of Economy, Transport, Urban and Regional Development.
10. V. V. Pokropivny, V. V. Skorokhod, *Materials Science and Engineering C*, 27,990, (2007).
11. H. W. Kroto, J. R. Heath, S.C. O' Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, "C60: Buckminsterfullerene", *Nature*. (1985), 318, 162-163.
12. (a) C. N. R. Rao, F. R. S., A. Govindaraj, *Nanotubes and Nanowires*, RSC Publishing, Cambridge, UK, (2005). (b) M. S. Dresselhaus, Y. M. Lin, O. Rabin, A. Jorio, A. G. S. Filho, M. A. Pimenta, R. Saito, G. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, *Materials Science and Engineering C*, 23, 129, (2003).
13. (a) P. Yang, Y. Wu, R. Fan, *Int. J. Nanosci.* 2002, 1. (b) C. N. R. Rao, M. Nath, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2003, 1. (c) R. Tenne, A. K. Zettl, *Nanotubes from inorganic materials*, in: *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Springer-Verlag, Berlin, 2001.
14. a) S. Ijima, *Nature* 1991, 354, 56. b) Veena Choudhary and Anju Gupta (2011). *Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposites, Carbon Nanotubes-Polymer Nanocomposites*, Dr. Siva Yellampalli, ISBN: 978-953-307-498-6.

15. Zur theorie der phasenumwandlungen II, L. D. Landau Phys. Z. Sowjetunion 11, 26,(1937).
16. Quelques proprietes typiques des corps solides, R. E. Peierls; Ann. I. H. Poincare 5, 177,(1935).
17. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva y A. A. Firsov; Science 306, 666,(2004).
18. Boldyrev, V. V., “Mechanochemistry and mechanical activation of solids”. Russian Chemical Reviews, 75, 177-189, (2006).
19. de-Jong, K. P. Synthesis of solid catalysts. Weinheim: Wiley-VCH, (2009).
20. Faraday, M.,“Experimental relations of gold (and other Metals) to light”. Philosophical Transactions of the Royal Society. Londres, 147, 145, (1957).
21. Zhu, H., Zhang, C., y Yin, Y., “Rapid synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation”. Journal of Crystal Growth, 270, 722-728,(2004).
22. Patel, K., Kapoor, S., Dave, D., y Murkherjee, T. “Synthesis of nanosized silver colloids by microwave dielectric heating”. Journal of Chemical Sciences, 117, 53, (2005).
23. Rodolfo Zanella, Metodologias para la síntesis de nanoparticulas : controlando forma y tamaño, Mundo Nano, Vol 5,1, 69-81, (2012).

-
24. S. Mann, S. L. Burkett, S. A. Davis, C. E. Fowler, N. H. Mendelson, S. D. Sims, D. Walsh, N. T. Whilton, Sol-Gel Synthesis of Organized Matter, Chem. Mater., 9, 2300, (1997)
 25. R. Joerger, T. Klaus, C.G. Granqvist, Adv. Mater., 12, 407, 2000
 26. K.C. Bhainsa, S.F. D'Souza, Coll. Surf. B: Biointer., 47, 160, 2006.
 27. J.L. Gardea-Torresday, J.G. Parsons, E. Gómez, J. Peralta-Videa, H.E. Troiani, P. Santiago, J. Yacaman. Nano Lett., 397, 2, 2002.
 28. GAO, B., JIANG, J., LUO, Y., Simulation Of Electronic Structure FRANO of Nanomaterials By Central Insertion Scheme., Phys. FRANCHINA (Chengdu), Pp.307-314, (2009).
 29. E. Wimmer, Prediction of Materials Properties, in Encyclopedia of Computational Chemistry, edited by P. von Rague-Schleyer, Wiley, New York, (1998).

Capítulo 2

Teoría Preliminar

2.1 Introducción

El incremento en la potencia computacional en los últimos años y el desarrollo de códigos teóricos cada vez más eficientes están convergiendo a la Química Computacional, área de gran importancia en el desarrollo de la nanociencia y nanotecnología, puesto que presenta una alternativa para obtener información de diversos sistemas que no se puede obtener por técnicas experimentales. Existen diversos métodos de cálculo con diferentes niveles de complejidad.

En este trabajo se calculan las propiedades electrónicas y estructurales del óxido de grafeno reducido (OGR) dopado con elementos del grupo IV mediante el formalismo de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés), que actualmente es uno de los métodos más ampliamente utilizados para estudiar las propiedades del estado base (e incluso excitado) de sistemas no periódicos o cristalinos. El método de DFT se ha popularizado en los últimos años por su amplio campo de aplicación y su eficiencia computacional. En este capítulo se exponen brevemente las principales características del DFT.

2.2 Aproximación Born-Oppenheimer

De acuerdo a la Mecánica Cuántica, la energía y las propiedades de un sistema molecular estacionario puede determinarse resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$H \Psi = E \Psi \quad (2.1)$$

En donde H es el operador de energía del sistema (Hamiltoniano) y entrega información sobre la energía cinética de los núcleos y los electrones, así como la energía potencial debido a la interacción entre las partículas; E es la energía del sistema y Ψ es la función de onda que contiene información del sistema y depende de todas las coordenadas de las partículas. Despreciando interacciones espín-órbita y efectos relativistas, el Hamiltoniano general que representa las interacciones entre N núcleos y n electrones, sean r y s dos núcleos vecinos e i y j dos electrones vecinos está representado por:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{r=1}^N \nabla_r^2 + \sum_{r < s}^N \frac{Z_r Z_s}{r_{rs}} - \sum_{r=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_r}{r_{ri}} + \sum_{i < j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

En donde el primer término representa la energía cinética debido al movimiento de los electrones y el segundo término representa la energía cinética debido al movimiento de los núcleos. El tercer término es la interacción de repulsión entre núcleos y el cuarto corresponde a la interacción entre núcleos y electrones, el último término es la energía potencial de repulsión electrón-electrón. La ecuación 2.2 se puede escribir de la siguiente forma:

$$H = T_e + T_N + V_{NN} + V_{Ne} + V_{ee} \quad (2.3)$$

La ecuación de Schrödinger no puede resolverse de manera sencilla para sistemas que

contengan varios átomos de manera que hay que acudir a distintas aproximaciones para poder resolverla.

La primera aproximación utilizada para resolver la ecuación 2.2 es la aproximación de Born-Oppenheimer, la cual supone que, debido a que los núcleos son mucho más pesados que los electrones (aproximadamente 1800 veces mayor), el movimiento de ambos se puede considerar como independiente. Esta aproximación simplifica los cálculos teóricos al permitir la separación de variables fijando la posición de los núcleos y resolver una ecuación completamente electrónica, la cual describe el movimiento de los electrones dentro del campo de los núcleos fijos, por lo tanto la energía electrónica está en función de la posición de los núcleos.

La aproximación Born-Oppenheimer permite reducir el Hamiltoniano total a uno de tipo completamente electrónico:

$$H^{ele} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{r=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_r}{r_{ri}} + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.4)$$

por lo tanto la ecuación 2.1 puede escribirse como:

$$H^{ele} \Psi^{ele}(\vec{r}, \vec{R}) = E^{ele}(\vec{R}) \Psi^{ele}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.5)$$

donde $\Psi^{ele}(\vec{r}, \vec{R})$ es la función de estado electrónica, E^{ele} es la energía electrónica efectiva. $\Psi^{ele}(\vec{r}, \vec{R})$ depende explícitamente de las coordenadas electrónicas (\vec{r}) y paramétricamente de las coordenadas nucleares (\vec{R}) . Para cada estructura geométrica de los núcleos R tenemos una $\Psi^{ele}(\vec{r}, \vec{R})$ diferente. Por lo tanto la energía total del sistema es la suma de la energía electrónica y la energía de repulsión nuclear:

$$E_{tot} = E^{ele} + \sum_{r < s}^N \frac{Z_r Z_s}{r_{rs}} \quad (2.6)$$

De modo que la función de onda Ψ de una molécula de n electrones depende de $3n$ coordenadas espaciales y n coordenadas de spin, el cálculo de un sistema o una molécula con muchos átomos se complica debido a la interacción electrónica y eso hace necesario realizar otras aproximaciones.

2.3 Aproximación de Hartree-Fock

La aproximación de Hartree-Fock (HF) también conocida como aproximación de campo de auto-consistencia, se refiere a que cada electrón se mueve a la acción de un campo electrostático creado por la presencia de otros electrones. Reescribimos la ecuación 2.4 agrupando en un sólo término los operadores de la energía cinética y el de atracción electrón-núcleo.

$$H = \sum_i^n h(i) + \sum_{i < j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.7)$$

Para un sistema de electrones no interactuantes tenemos

$$H_0 = \sum_i^n h(i) \quad (2.8)$$

en donde cada uno de estos operadores tiene un conjunto de funciones propias

$$h(i)\Psi(\vec{r}) = \epsilon \Psi(\vec{r}) \quad (2.9)$$

La función de estado total es separable y puede escribirse como un producto de funciones de onda de cada partícula (producto de Hartree)

$$\Psi_0(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n; \vec{R}) = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \Psi_n(\vec{r}_n) \quad (2.10)$$

La completa descripción de los electrones requiere además que se especifique su spin, que se representa mediante dos funciones de spin $\alpha(\omega)$ y $\beta(\omega)$, siendo ω son las coordenadas del spin. La función de estado de un electrón que describe su distribución espacial y su spin recibe el nombre de orbital-spin $\chi(x)$ en donde x denota la dependencia con las coordenadas espaciales y de spin. A partir de cada orbital espacial $\Psi(\vec{r})$ se pueden formar dos orbitales-spin $\Psi(\vec{r})\alpha(\omega)$ y $\Psi(\vec{r})\beta(\omega)$ de manera que el producto de Hartree es un producto de orbitales-spin. El producto de Hartree no satisface el principio de antisimetría que establece que la función de onda total debe ser anti-simétrica respecto del intercambio de las coordenadas de espacio y spin de dos electrones cualesquiera. El principio de Pauli establece que dos electrones no pueden tener todos sus números cuánticos iguales, esto es consecuencia directa del requerimiento de antisimetría.

$$\Psi(r_1 r_2 \dots r_i r_j \dots r_n) = -\Psi(r_1 r_2 \dots r_j r_i \dots r_n) \quad (2.11)$$

Este requisito se cumple si se adopta el determinante de Slater formado por spin-orbitales, que para n electrones se escribe en (2.11) en donde el determinante tiene n orbitales-spin ocupados por n electrones, tener dos electrones que ocupen el mismo orbital-spin da lugar a tener dos columnas iguales por lo tanto el determinante es igual a cero y por lo tanto Ψ sea nula.

$$\Psi_0 = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \dots & \chi_n(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_n(x_2) \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \cdot & \cdot & \dots & \cdot \\ \chi_1(x_n) & \chi_2(x_n) & \dots & \chi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (2.12)$$

La función de onda de Hartree-Fock está escrita como un producto antisimétrico (como un determinante de Slater) de spin-orbitales y el método de Hartree-Fock (HF) consiste en buscar orbitales que minimizan la energía del sistema según la ecuación:

$$F(i)\chi(i) = \varepsilon(i)\chi(i) \quad , \quad i=1, 2, \dots, n \quad (2.13)$$

donde ε es la energía del orbital y F es el operador de Fock, el cual a diferencia del hamiltoniano exacto en lugar de considerar que los electrones interactúan uno a uno mediante un potencial coulombico, estos mantienen una interacción promedio con todos los electrones del sistema, la cual se define como:

$$F(1) = h(1) + \sum_{j=1}^{N/2} [2J_j(1) - K_j(1)] \quad (2.14)$$

Este operador consiste en tres términos, la suma de la energía cinética para un electrón, más la energía potencial de atracción entre el electrón 1 y los núcleos ($h(1)$). Los términos restantes son el operador coulombico J_j y el operador de intercambio K_j . El operador coulombico $J_j(1)$ expresa la energía potencial entre el electrón 1 y un electrón dentro de la densidad electrónica. El operador de intercambio se origina con el requisito de que una función de onda debe ser antisimétrica con respecto al cambio de electrones.

El método Hartree-Fock (HF) es uno de los métodos de aproximación más sencillos

para resolver el problema del hamiltoniano con varios electrones y ha sido la base para el desarrollo de otras metodologías más eficientes. El operador de Fock es peculiar ya que depende de funciones propias que no son conocidas inicialmente, por lo que las ecuaciones de Hartree-Fock deben ser resueltas en procesos iterativos. La manera de resolver este sistema se conoce como método autoconsistente (SCF, “selfconsistent field”). La idea básica es que a partir de un conjunto inicial de orbitales-spin se calcula el campo promedio experimentado por cada electrón y se resuelven las ecuaciones de HF, con esto se tienen nuevos orbitales-spin que se utilizan para determinar un nuevo campo promedio, el procedimiento se repite hasta que los orbitales-spin de entrada sean los mismos que los de salida.

Pareciera natural que la suma de la energía de los orbitales de todos los electrones se pudiera tomar como la energía del sistema, pero esto es incorrecto. El cálculo de la energía del orbital ε_i se resuelve iterativamente empleando la ecuación de Schrödinger de un electrón donde se calcula la energía potencial que incluye, en una manera promedio, las repulsiones entre el electrón 1 y 2, 1 y 3, ..., 1 y n. Cuando se resuelven las ecuaciones para ε_2 se toman en cuenta las interacciones 2 y 1, 2 y 3, ... 2 y n. Si se considera la suma $\sum_i \varepsilon_i$ se cuenta la repulsión inter-electrónica dos veces y para

evitar este hecho se resta el término $\sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij})$ a la suma de energías,

quedando la expresión para E_{HF} como:

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} \epsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.15)$$

En 1951, C.J. Roothaan y G.G. Hall combinaron las ideas de Hartree y Fock con la hipótesis de que los orbitales moleculares se pueden expresar como una combinación lineal de funciones de base que pueden ser orbitales atómicos (LCAO, “Linear Combination of Atomic Orbitals”).

$$\Psi_j = \sum_{\mu=1}^M \phi_{\mu} C_{\mu j} \quad (2.16)$$

Las M funciones ϕ_{μ} constituyen el conjunto de base, los coeficientes $C_{\mu j}$ se determinan aplicando el cálculo variacional. Al sustituir la ecuación 2.16 en las ecuaciones de HF se tiene la expresión

$$F(1) \sum_{\mu=1}^M \phi_{\mu} C_{\mu j}(1) = \epsilon_j \sum_{\mu=1}^M \phi_{\mu} C_{\mu j}(1) \quad (2.17)$$

Si se multiplica esta ecuación por ϕ_j^* y se integra en todo el espacio se obtiene

$$\sum_{\mu=1}^M C_{\mu j} F_{\mu j} = \epsilon_j \sum_{\mu=1}^M C_{\mu j} S_{\mu j} \quad (2.18)$$

En donde

$$F_{\mu j} = \langle \phi_j | F | \phi_{\mu} \rangle \quad \text{y} \quad S_{\mu j} = \langle \phi_j | \phi_{\mu} \rangle \quad (2.19)$$

La ecuación 2.18 es una expresión de M ecuaciones simultáneas una para cada valor de j que se conoce como las ecuaciones de Roothaan y para obtener una solución no trivial debe cumplirse la siguiente expresión:

$$\det(F_{\mu j} - \epsilon S_{\mu j}) = 0 \quad (2.20)$$

Esta es una ecuación secular cuyas raíces proporcionan las energías de los orbitales ϵ . Las ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan deben ser resueltas en un proceso iterativo ya que la integral $F_{\mu j}$ dependen de las los orbitales ϕ_{μ} que a su vez dependen de las incógnitas $C_{\mu j}$. El objetivo del cálculo de auto-consistencia es obtener el valor para las incógnitas $C_{\mu j}$ que no cambie después de dos interacciones más allá de un cierto límite establecido llamado parámetro de convergencia. La limitación del método SCF radica en que describe la repulsión electrón-electrón a través de un campo promedio y desprecia la interacción que hace que un electrón permanezca siempre alejado de los demás, es decir, su movimiento está correlacionado [1-3].

La restricción de los métodos ab initio (Definidos en la sección anterior) es que comprometen un alto costo computacional el cual crece de manera exponencial de acuerdo al número de electrones presentes en el sistema.

2.4 Modelo de Thomas-Fermi

Otra forma de obtener la estructura electrónica fue sugerida por Thomas y Fermi [4,5] quienes utilizaron como variable básica a la densidad electrónica la cual solamente depende de la coordenada espacial. Las suposiciones de Thomas [4] fueron:

- *Los electrones están distribuidos uniformemente en el espacio de fase de seis dimensiones para el movimiento de un electrón a razón de dos por cada h^3 de volumen.*
- *Existe un campo potencial efectivo que queda determinado por la carga nuclear*

y esta distribución electrónica.

Usando argumentos estadísticos, Thomas y Fermi mostraron que la energía del sistema puede expresarse por

$$E_{TH}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr + \int \rho(r) v(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (2.21)$$

En donde $v(r)$ es el potencial externo y $C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$.

Dentro de este modelo, la densidad del estado basal del sistema de N electrones es aquella que minimice a la ecuación 2.21 sujeta a la restricción.

$$N = N[\rho(r)] = \int \rho(r) dr \quad (2.22)$$

en donde N es el número de electrones en el átomo. La densidad de electrones del estado fundamental debe satisfacer el principio variacional.

$$\delta \{ E_{TF}[\rho] - \mu_{TF} (\int \rho(r) dr - N) \} = 0 \quad (2.23)$$

siendo μ el multiplicador de Lagrange asociado a la restricción 2.22, en este caso se obtiene la siguiente ecuación de Euler-Lagrange

$$\mu_{TF} = \frac{\delta E_{TF}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \frac{5}{3} C_F \rho^{2/3}(r) - \phi(r) \quad (2.24)$$

En donde $\phi(r)$ es el potencial electrostático al punto r debido al núcleo y a toda la distribución electrónica:

$$\phi(r) = \frac{Z}{r} - \int \frac{\rho(r_2)}{|r - r_2|} dr_2 \quad (2.25)$$

La ecuación 2.24 puede ser resulta en conjunto con la restricción 2.22 y la densidad

electrónica resultante puede ser sustituida en 2.21 para obtener la energía total. Este es la teoría de Thomas-Fermi para el átomo y un modelo simple. Este modelo desprecia el intercambio y correlación entre los electrones. Sin embargo fue extendido por Dirac, quién formuló la aproximación local para el intercambio [4-6]. El modelo de Thomas-Fermi es simple y proporciona información sobre la estructura electrónica en átomos pero no describe la formación de moléculas y no presenta la estructura de capas para el átomo [7,8].

La teoría del funcional de la densidad se basa en la idea del modelo de Thomas-Fermi y utiliza a la densidad electrónica como variable y expresa la energía en función de esta.

El desarrollo de DFT proporciona una alternativa a estos métodos debido a que el costo computacional es menor y además que se logró reducir el número de variables. Los métodos basados en DFT introducen una parte importante de la correlación electrónica obteniendo resultados muy satisfactorios lo que ha provocado que estos métodos sean muy utilizados en los últimos años en la Química Computacional. Los cálculos en este trabajo se desarrollan en el marco de la DFT y se describe brevemente en el siguiente segmento.

2.5 Teoría Funcional de la Densidad

La Teoría del funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés), representa una alternativa a los métodos basados en el formalismo Hartree-Fock o basados en la función de onda, debido a su exactitud y su bajo costo computacional lo cual hace a DFT una teoría capaz de estudiar sistemas más grandes con respecto a otros

tipos de métodos ab initio. A diferencia de otros métodos de Orbitales Moleculares, la variable principal en DFT es la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ y no la función de onda. Se define $\rho(\vec{r})d\vec{r}$ como la probabilidad de encontrar un electrón en un elemento de volumen $d\vec{r}$. En principio, expresar a la energía en función de $\rho(\vec{r})$ supone una gran ventaja, dado que la densidad electrónica es sólo función de tres variables (x, y, z), mientras que la función de onda de un sistema de n-electrones es función de $3n$ variables. Esta teoría está basada en los teoremas de Pierre Hohenberg y Walter Kohn (1964) y el teorema de Walter Kohn y Lu Sham (1965) [9,10].

2.5.1 Teoremas de Hohenberg y Kohn

El primer teorema establece que todas las propiedades del sistema en estado fundamental pueden ser descritas a partir de la densidad electrónica. De esta manera la energía del estado fundamental puede escribirse como funcional de la densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(x, y, z)$. El problema se simplifica porque se busca la densidad electrónica que sólo depende de tres coordenadas espaciales y no de una función de onda que depende de $3n$ variables. Si se considera el hamiltoniano de una molécula de n electrones ecuación (2.4), se tiene la energía potencial ($v(\vec{r})$) de la interacción entre el electrón i localizado en la posición \vec{r} y los núcleos. En donde

$$v(\vec{r}) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (2.26)$$

Al utilizar un sistema con núcleos fijos, las coordenadas nucleares dejan de ser variables y la energía potencial sólo depende de las coordenadas electrónicas, lo que se conoce

como el potencial externo que actúa sobre el electrón i , ya que tiene un origen externo al sistema de electrones. Una vez que se establece el potencial externo $v(\vec{r}_i)$ y el número de electrones n del sistema, se procede a determinar la función de onda y la energía de la molécula al solucionar la ecuación de Schrödinger. Hohenberg y Kohn demostraron que para sistemas con un estado fundamental no degenerado, la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(x, y, z)$ determina tanto el potencial externo como el número de electrones y por tanto la función de onda y la energía molecular. De esta manera, se puede decir que la densidad electrónica contiene toda la información necesaria para describir al sistema. Así la energía electrónica del estado fundamental E_0 es un funcional de $\rho_0(x, y, z)$ y se expresa como:

$$E_0 = E_v[\rho_0(x, y, z)] \quad (2.27)$$

En donde E_v es la energía que depende del potencial externo, el cual es diferente para cada molécula. Cuando se introduce el teorema de Hohenberg y Kohn al Hamiltoniano electrónico se encuentra que todos los terminos son dependientes de la densidad por lo que se llega a la siguiente ecuación:

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (2.28)$$

En donde E_v es la energía que depende del potencial externo y cada una de las cantidades son propiedades promedio obtenidas de la densidad electrónica del estado fundamental ρ_0 . El $\bar{V}_{ne}[\rho_0]$ es conocido ya que:

$$\bar{V}_{ne}[\rho_0] = \langle \Psi_0 | \sum_i^N v_i(\vec{r}_i) | \Psi_0 \rangle = \int \rho_0(\vec{r}) v(\vec{r}) dr \quad (2.29)$$

en donde v_i es el potencial presentado anteriormente (ecuación 2.21). Los funcionales de energía cinética y de repulsión electrónica no son conocidos y son independientes del potencial externo. Remplazando en la ecuación 2.28 nos queda

$$E_0 = E_v[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \int \rho_0(\vec{r})v(\vec{r})dr + \bar{V}_{ee}[\rho_0] \quad (2.30)$$

Otro teorema propuesto por Hohenberg y Kohn establece que se puede encontrar la energía molecular empleando el método variacional mediante la expresión:

$$\bar{T}[\rho] + \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})dr + \bar{V}_{ee}[\rho] \geq E_v[\rho_0] \quad (2.31)$$

2.5.2 Ecuaciones de Kohn y Sham

En principio se puede calcular la energía sin que se requiera el cálculo de la función de onda; sin embargo el teorema citado no indica como calcular E_0 a partir solamente de ρ_0 , cuando se conoce el funcional $E[\rho]$. Con la finalidad de resolver este problema Kohn y Sham propusieron un método práctico para encontrar la densidad ρ_0 y a partir de ella la energía E_0 (1965). Este método en principio permite obtener resultados exactos, pero en realidad sólo arroja resultados aproximados ya que opera con funcionales que son desconocidos. Kohn y Sham consideraron un sistema de referencia ficticio y denominado sistema no interactuante de n electrones (electrones que no interactúan entre ellos), los cuales experimentan el mismo potencial externo $v(\vec{r}_i)$, que es una cantidad elegida de tal manera que la densidad sea igual a la densidad electrónica exacta de la molécula en estudio.

$$\rho_s(\vec{r}_i) = \rho_0(\vec{r}) \quad (2.32)$$

Una vez definida $\rho_s(\vec{r}_i)$ para el sistema de referencia, el $v(\vec{r}_i)$ es determinado

según el primer teorema de Hohenberg y Kohn. El sistema de partículas no interactuantes tiene un hamiltoniano de la forma siguiente:

$$H_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \right] = \sum_i^n h_i^{ks} \quad (2.33)$$

donde h_i^{ks} es el hamiltoniano de Kohn-Sham de un electrón. Dado que el sistema de referencia S está formado de partículas no interactuantes, se puede separar el efecto de cada una y a partir del principio de Pauli, se obtiene una función de onda del sistema de referencia en el estado basal $\Psi_{s,0}$, que se escribe como un determinante de Slater de espín-orbitales de Kohn-Sham u_i^{ks} , en donde la parte espacial $\theta_i^{ks}(r_i)$ de cada espín orbital es función propia del hamiltoniano h_i^{ks} , por lo tanto se tiene que:

$\Psi_{s,0} = |u_1, u_2, \dots, u|$ en donde $u_i = \theta_i^{ks}(r_i) \sigma_i$, σ_i es la función de espín (α para el “up” o β para el “down”), por lo tanto es posible escribir la ecuación de valores propios siguiente:

$$h_i^{ks} \theta_i^{ks} = \varepsilon_i^{ks} \theta_i^{ks} \quad (2.34)$$

en donde ε_i^{ks} es la energía del orbital de Kohn-Sham. Considerando el sistema de referencia, se pueden definir las diferencias entre el sistema ficticio y el sistema real, como:

$$\Delta T[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho] \quad (2.35)$$

Siendo ΔT es la diferencia entre la energía cinética electrónica de la molécula real y la del sistema de referencia de electrones no interactuantes, con densidad electrónica igual a la de la molécula real. De la misma forma se establece la siguiente diferencia:

$$\Delta V_{ee}[\rho] = V_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 \quad (2.36)$$

donde $r_{1,2}$ es la distancia entre los puntos $r_1 (x_1, y_1, z_1)$ y $r_2 (x_2, y_2, z_2)$. La cantidad

$$\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2$$

es la expresión clásica para la energía potencial de repulsión electrostática entre los electrones si se les consideran sumergidos en una distribución de carga continua con densidad electrónica ρ . Al tomar en cuenta las ecuaciones 2.35 y 2.36, y sustituir en la ecuación 2.30, se tiene que:

$$E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (2.37)$$

Los funcionales ΔT y ΔV_{ee} no se conocen y se incluyen en la definición de un nuevo funcional, el funcional de energía de intercambio y correlación de la siguiente manera:

$$E_{xc}[\rho] = \Delta T[\rho] + \Delta V_{ee}[\rho] \quad (2.38)$$

La energía de intercambio y correlación E_{xc} contiene los siguientes términos: la energía de correlación cinética, la energía de intercambio que se origina en el requerimiento de antisimetría y la energía de correlación coulombica, por lo tanto la ecuación 2.37 se puede escribir:

$$E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] \quad (2.39)$$

La densidad electrónica para un sistema de n partículas que se expresa como un determinante de Slater de espín-orbitales, donde $u_i = \theta_i^{ks}(r_i)\sigma_i$ se obtiene por la

relación siguiente:

$$\rho = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{ks}|^2 \quad (2.40)$$

Para valorar los términos de la ecuación 2.39 se utiliza el siguiente procedimiento, se

cuenta con la siguiente expresión $\int \rho(r) v(r) dr = -\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(r)}{r_{1\alpha}} dr_1$ que se puede

evaluar si se conoce la densidad. El término T_s es la energía cinética del sistema de electrones no interactuantes con una función de onda Ψ_s igual a un determinante de Slater de spín orbitales de Kohn-Sham ortonormales, por lo que se tiene

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \langle \Psi_s | \sum_i \nabla_i^2 | \Psi_s \rangle$$
 tomando en cuenta la parte espacial de los spín-orbitales

se obtiene la expresión: $T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i \langle \theta_i^{ks}(1) | \nabla_i^2 | \theta_i^{ks} \rangle$, por lo tanto la ecuación 2.34

se puede escribir de la siguiente manera:

$$E_0 = -\sum_{\alpha} Z_{\alpha} \int \frac{\rho(r)}{r_{1\alpha}} dr_1 - \frac{1}{2} \sum_i \langle \theta_i^{ks}(1) | \nabla_i^2 | \theta_i^{ks} \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho] \quad (2.41)$$

Así es posible determinar E_0 a partir de la densidad, siempre y cuando se puedan encontrar los orbitales de Kohn-Sham $\theta_i^{ks}(r_i)$ y se conozca el funcional E_{XC} . Los orbitales de Kohn-Sham (KS) se obtienen siguiendo el teorema de Hohenberg y Kohn que propone que se puede encontrar la energía del estado basal variacionalmente

cambiando la densidad con el fin de minimizar $E_v[\rho]$, lo que es equivalente a variar los orbitales $\theta_i^{ks}(r_i)$ para determinar la densidad y satisfacer el siguiente sistema de ecuaciones:

$$h_i^{ks}(1)\theta_i^{ks}(1) = \varepsilon_i^{ks}(1)\theta_i^{ks}(1) \quad (2.42)$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - v_s(1)\right]\theta_i^{ks}(1) = \varepsilon_i^{ks}(1)\theta_i^{ks}(1) \quad (2.43)$$

El operador de Kohn-Sham $h_i^{ks}(1)$ para un electrón es similar al operador de Fock, utilizando las ecuaciones de Hartree-Fock

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{r_2} \frac{Z_\alpha}{r_{1,2}} + V_{XC}\right]\theta_i^{ks}(1) = \varepsilon_i^{ks}(1)\theta_i^{ks}(1) \quad (2.44)$$

El potencial de intercambio y correlación V_{XC} es la derivada del funcional de la energía de intercambio y correlación E_{XC} .

$$V_{XC}(r) = \frac{\delta E_{XC}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.45)$$

El problema radica en que la forma exacta del funcional E_{XC} no se conoce y sólo ha podido ser determinada para unos algunos sistemas simples. La calidad del cálculo de DFT está limitada a la aproximación del funcional de correlación e intercambio y ello ha conducido a un gran esfuerzo en desarrollar aproximaciones a ese término [8-11].

2.5.3 Aproximación Local de la Densidad (LDA)

Una primera aproximación al término de correlación-intercambio que ha tenido mucho éxito es la aproximación de la Densidad Local (LDA, por sus siglas en inglés). La LDA asume que la densidad puede ser tratada localmente como un gas electrónico y

que varía de forma extremadamente lenta con la posición. La expresión de la energía de correlación e intercambio toma la forma:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{XC}(\rho) dr \quad (2.46)$$

En donde la integral corre en todo el espacio y ϵ_{XC} es la energía de intercambio y de correlación por electrón de un gas de electrones homogéneo y con densidad ρ . Dentro de esta aproximación habitualmente se puede separar E_{XC} como la suma de los términos de intercambio ϵ_X^{LDA} y correlación ϵ_C^{LDA} .

$$\epsilon_{XC}(\rho) = \epsilon_X(\rho) + \epsilon_C(\rho) \quad (2.47)$$

$\epsilon_X(\rho)$ está definido por la relación siguiente:

$$\epsilon_X(\rho) = -\frac{3}{4} \left(-\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} (\rho(r))^{1/3} \quad (2.48)$$

La parte de correlación $\epsilon_C(\rho)$ ha sido calculada numéricamente y los resultados han sido parametrizados por Vosko, Wilk y Nussar en la función ϵ_C^{VWN} con $\epsilon_C(\rho)$ y $\epsilon_X(\rho)$ definidos se puede calcular E_{XC} .

Algunas de las propiedades que LDA es capaz de predecir son: estructura y frecuencia vibracional, el módulo elástico y la estabilidad de fase. Sin embargo presenta una falla al calcular energías de enlace ya que tienden a sobre estimarse por este método.

2.5.4 Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA)

En la aproximación LDA los efectos de intercambio-correlación son locales, es decir, dependen sólo del valor de la densidad en cada punto. El siguiente paso para mejorar la descripción de la energía de correlación es añadir los efectos del gradiente de

la densidad. En estos métodos conocidos como “Generalized Gradient Approximation” (GGA), se tiene en cuenta tanto la densidad como la variación de la densidad alrededor de cada punto y por lo tanto se trata de una corrección semi-local. El potencial de intercambio-correlación incluye ahora una componente con el gradiente de la densidad:

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} - \nabla \cdot \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial (\nabla \rho(r))} \quad (2.49)$$

La introducción de los efectos del gradiente conduce a una mejora en las geometrías calculadas, las frecuencias y las densidades de carga, en comparación con la aproximación LDA. No obstante el principal argumento a favor del método GGA es la mejora en las energías de enlace obtenidas. Algunos funcionales GGA más empleados son: Perdew-Wang 86 (PW86), Becke-Perdew (BP), Lee-Yang-Parr (LYP), Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [11-18]. La mayoría de los funcionales contienen algún parámetro ajustado de forma que se reproduzcan las energías en una serie de átomos.

2.5.5 Cálculos con Funcionales de la Densidad

Los cálculos se inician con una densidad de partida, que usualmente se encuentra superponiendo las densidades calculadas de los átomos individuales en la geometría molecular. A partir de la ρ inicial se estima $V_{xc}(r)$ inicial, la cual se usa en las ecuaciones de Kohn-Sham lo que permite obtener de la misma manera que en el método de Hartree-Fock los orbitales θ_i^{ks} con una ecuación secular

$$\sum_{s=1}^b C_{si} (h_{rs}^{KS} - \epsilon_i^{KS} S_{rs}) = 0 \quad \text{con } r = 1, 2, \dots, b \quad (2.50)$$

Una vez obtenidos los orbitales θ_i^{ks} , estos son usados para conseguir una densidad

electrónica y con ello se inicia el ciclo de nuevo. Las interacciones continúan hasta que no exista una diferencia en la densidad y en los orbitales KS. Y una vez que el cálculo converge se puede calcular la energía ya que se conoce ρ y el funcional aproximado E_{XC} (ver Figura 2.1).

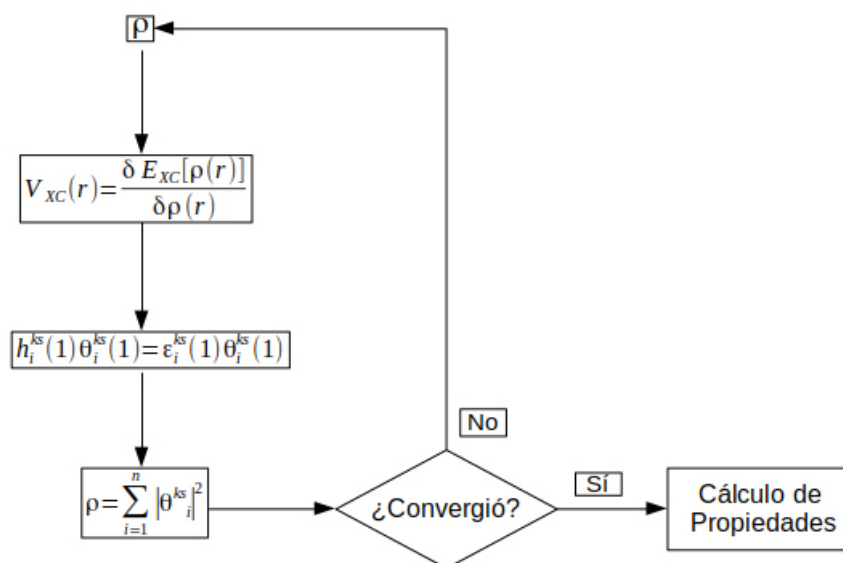


Figura 2.1 Ciclo de cálculo de funcionales de la densidad.

2.6 Conceptos teóricos sobre sistemas periódicos.

La aplicación de condiciones de periodicidad simplifica notablemente el problema mecano-cuántico de 10^{23} átomos. Si se considera que los sólidos cristalinos se extienden hasta el infinito, en la solución de la ecuación de Schrödinger sólo intervienen los átomos de la celda unitaria que es la mínima porción de un sólido cuya repetición en el espacio genera todo el cristal con la condición de que la función de onda que describe

a la celda no se vea afectada por la traslación de la celda a otro punto equivalente. Un electrón dentro de un sólido puede verse como un paquete de ondas, es decir, puede ser representado por una serie de ondas planas y modulado por la periodicidad del cristal.

2.6.1 Teorema de Bloch

Para describir el problema mecanocuántico de un electrón dentro de una celda unidad de un sólido, es necesaria una función de onda que represente el estado del electrón en la celda y que cumpla las condiciones de periodicidad de esta. Si se traslada un punto r a un punto equivalente $r+R$ de una celda repicada, al aplicar el operador de traslación \hat{T} tenemos la siguiente función de onda:

$$\hat{T} \Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r} + \vec{R}) = \Psi(\vec{r}) \quad (2.51)$$

El causante de la periodicidad de la función de onda es el potencial de los núcleos

$V(\vec{r})$ el cual también es periódico y puede ser visto como un potencial externo del sistema de electrones $V(\vec{r})$ este, determina la densidad electrónica dentro de la celda unidad y en general de toda la estructura electrónica. El operador de traslación \hat{T} conmuta con el Hamiltoniano electrónico, por lo tanto las funciones de onda pueden ser funciones propias de los dos operadores. F. Bloch demostró que las soluciones de la ecuación de Schrödinger para un potencial periódico deben ser de una forma especial:

$$\Psi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} v_i(\vec{r}) \quad (2.52)$$

La ec 2.52 expresa el teorema de Bloch:

Las funciones propias de la ecuación de ondas para un potencial periódico son el producto de una onda plana $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ por una función $v_i(\vec{r})$ que pose la periodicidad de

la red cristalina. Una función de ondas de un electrón de la forma (2.52) se denomina función de Bloch y puede descomponerse en una suma de ondas móviles. Las funciones de Bloch pueden combinarse en paquetes de ondas localizados para presentar electrones que se propagan libremente a través del campo potencial de los núcleos iónicos [19-21].

2.6.2 Ondas Planas

Del teorema de Bloch que establece que en un sólido cristalino, la función de onda electrónica puede ser escrita como una expansión de ondas planas en términos discretos, que resulta ser el producto de la parte periódica de la red con la parte ondulatoria es decir:

$$\Psi_{n,\vec{r}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (2.53)$$

donde la suma se extiende sobre los vectores de la red en el espacio recíproco \vec{G} que resulta de realizar la transformada de Fourier a los vectores de la red de Bravais \vec{R} y \vec{k} es el número de onda dentro de la primera zona de Brillouin. En principio se requiere para expandir la función de onda electrónica un número infinito de ondas planas, sin embargo en el cálculo computacional debemos establecer una selección de ondas planas, por lo tanto se establece la energía de corte ("cut-off") obteniendo una base de ondas planas finitas (PW):

$$\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut}^{PW} \quad (2.54)$$

Entonces sólo tomamos en el espacio recíproco los vectores dentro de una esfera de radio igual a $\sqrt{2 E_{cut}^{PW}}$.

Las ecuaciones de Kohn utilizando las funciones de Bloch en el espacio recíproco son:

$$\sum_{\vec{G}'} \left[\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{\vec{G}\vec{G}'} + V_{ext}(\vec{G} - \vec{G}') + V_H(\vec{G} - \vec{G}') + V_{xc}(\vec{G} - \vec{G}') \right] C_{[n, \vec{k}]}(\vec{G}') = \epsilon_n C_{n, \vec{k}}(\vec{G}') \quad (2.55)$$

donde $V(\vec{G} - \vec{G}')$ son las transformadas de Fourier de los potenciales respectivos. Para calcular la densidad electrónica es necesario un gran número de vectores \vec{k} y la ecuación 2.55 debe de resolverse para cada punto k de la primera zona de Brillouin, como esto tiene un alto costo computacional se recurre cuando el sistema pose una alta simetría a utilizar un numero limitado de puntos de la llamada zona irreducible de Brillouin (PBZ). Un procedimiento práctico para sistemas de baja simetría consiste en tomar una malla uniforme de puntos ("k-points"), en nuestros cálculos se selecciona los puntos k de acuerdo al método de Monkhorst-Pack [15].

2.6.3 Supercelda

El modelo de supercelda considera una superficie infinita con condiciones periódicas. Los cristales, sistemas con periodicidad, se pueden considerar infinitos y se aplican las ideas descritas anteriormente para describirlos. Pero en los sistemas en donde la periodicidad se rompe, por ejemplo las moléculas o las nanoestructuras; se construye una supercelda para simularlos; en donde hay suficiente distancia de separación entre el sistema de estudio y sus copias para que la interacción entre ellas sea despreciable. Al usar una supercelda se pueden estudiar defectos en sólidos, superficies, moléculas aisladas. En donde el concepto de pérdida de periodicidad, para el caso de un defecto superficial, se puede ver como un arreglo periódico de defectos haciéndose de esta

manera posible su estudio[21].

2.6.4 Pseudopotenciales

Uno de los problemas al utilizar ondas planas para expandir los orbitales cristalinos es que para obtener una buena descripción cerca de los núcleos atómicos, se requiere un gran número de ondas planas dado que el potencial atómico es muy elevado en las regiones donde se encuentran los electrones más internos ("cores"), esto conlleva a que la energía cinética será muy elevada y a la presencia de muchos nodos en la función de onda. La aproximación de pseudopotenciales tiene su origen en que durante la formación del enlace las propiedades de la mayoría de los sistemas no dependen de los "cores", de tal manera que se pueden considerar como fijos o congelados ("frozen-core"). En el método de pseudopotenciales, las funciones de onda para los electrones de valencia son sustituidas por unas pseudofunciones las cuales reproducen los niveles de energía obtenidos con la función que incluye todos los electrones ("all-electron"). Dichas pseudofunciones se diferencian de las funciones "all-electron" tan sólo en el interior de una región cercana al núcleo y están diseñadas de tal forma que no contienen nodos, lo cual reduce considerablemente el número de ondas planas requeridas. La presencia de los electrones del "core" es representada por un pseudopotencial, dichos electrones apantallan la carga nuclear de tal manera que los electrones de valencia experimentan un potencial más suavizado en la región del "core" que un potencial coulombico. La aproximación de pseudopotenciales explota este hecho considerando que los electrones de valencia se están moviendo en un pseudopotencial formado por el potencial del

núcleo apantallado por los electrones del "core". Cuando se utilizan pseudopotenciales, el potencial externo, es simplemente la suma de los pseudopotenciales de los átomos presentes en el sistema. Los primeros pseudopotenciales disponibles fueron los conocidos como "norm-conserving"; Hamann, Schluter y Chiang [22] proponen un procedimiento para generar pseudopotenciales basados en el cálculo de todos los electrones del potencial y de la función de onda del átomo. Ellos determinan las siguientes restricciones para asegurar que el pseudopotencial tuviera propiedades de dispersión adecuadas y proporcionara los autovalores adecuados.

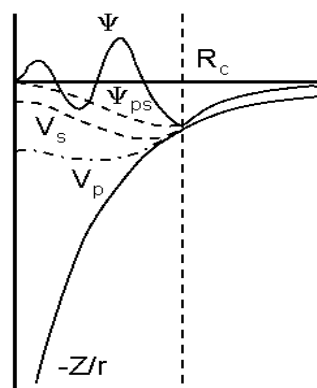


Figura 2.2 Representación esquemática del pseudopotencial y la pseudofunción

El pseudopotencial debe ser suave en la región del corte ($r < R_c$) y a ser igual a un potencial de todos los electrones fuera del radio de corte; esto asegura que las pseudofunciones de onda sean más suaves que las funciones de onda de todos los electrones en la región del corte (Figura 2.22), pero manteniendo las propiedades químicas correctas porque son iguales a las funciones de onda de todos los electrones

fuera de la región de corte.

1. Los autovalores del pseudopotencial deben reproducir los autovalores del átomo en la configuración de referencia.
2. El pseudopotencial debe conservar la norma, es decir que la integral radial de la pseudodensidad de carga debe ser la misma en la región del core ($r < R_c$), que la densidad de carga obtenida al emplear todos los electrones.
3. La conservación de la norma además garantiza que las pseudofunciones de onda igualen las funciones electrónicas más allá del radio de corte que representa la región del “core”. Esto es equivalente a que el pseudopotencial conserve exactamente las propiedades de dispersión del átomo en un rango de energías cercano a la energía de referencia [23].

2.7 Quantum ESPRESSO

Existen diversas herramientas computacionales basadas en DFT que se utilizan para la simulación de propiedades químicas y físicas de diferentes materiales. Algunos de los “software” basados en DFT se encuentran VASP (Viena, ab-initio Simulation Package), Gaussian, SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms), Quantum ESPRESSO (opEn-Source Package for Research in Electronic Simulation and Optimization), CASTEP. Quantum ESPRESSO (QE), es un software de código abierto utilizado para cálculos de estructura electrónica y modelado de diferentes materiales y está basado en la Teoría de los Funcionales de la Densidad, ondas planas y pseudopotenciales. Los cálculos realizados en el presente trabajo fueron

implementados bajo el formalismo de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) utilizando con el paquete computacional de Quantum ESPRESSO [24].

2.9 Bibliografía

1. a) Fock, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1-2), 126-148, (1930). b) Hartree, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 24, No. 1, pp. 89-110). Cambridge University Press. (1928).
2. Slater, J. C. *The self-consistent field for molecules and solids* (Vol. 4). McGraw-Hill, (1974).
3. Vosko, S. H., Wilk, L., & Nusair, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of physics*, 58(8), 1200-1211, (1980).
4. Thomas, L. H. The calculation of atomic fields. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 23, No. 5, pp. 542-548). Cambridge University Press, (1927).
5. E. Fermi, *Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat. Rend.* 6, 602 (1927).
6. Lieb, E. H., & Simon, B. Thomas-Fermi theory revisited. *Physical Review Letters*, 31(11), 681, (1973).
7. Lieb, E. H., & Simon, B. The Thomas-Fermi theory of atoms, molecules and solids. *Advances in Mathematics*, 23(1), 22-116, (1977).
8. Hohenberg, P., & Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*,

- 136(3B), B864, (1964).
9. Kohn, W., & Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A), A1133, (1965).
 10. Parr R.G., Yang W., *Density-Funtional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, (1989).
 11. Perdew, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B*, 33(12), 8822, (1986).
 12. Perdew, J. P., & Yue, W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Physical review B*, 33(12), 8800, (1986).
 13. Becke, A. D. AD Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098 (1988). *Phys. Rev. A*, 38, 3098, (1988).
 14. Lee, C., Yang, W., & Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2), 785, (1988).
 15. Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12), 5188, (1976).
 16. J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev.B* 46 6671, (1992).
 17. Perdew, J. P. (1992). JP Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244 *Phys. Rev. B*, 45, 13244, (1992).

18. Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865, (1996).
19. Kittel, C. *Introducción a la física del estado sólido*. Reverté, (1995).
20. C.Kittel, *Quantum Theory of Solids*, John Wiley & Sons, (1987).
21. Kohanoff, J. *Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods*. Cambridge University Press, (2006).
22. Hamann, D. R., Schlüter, M., & Chiang, C. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20), 1494, (1979).
23. Topp, W. C., & Hopfield, J. J. Chemically motivated pseudopotential for sodium. *Physical Review B*, 7(4), 1295, (1973).
24. Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., ... & Dal Corso, A. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39), 395502, (2009).

Capítulo 3

Síntesis de Hidroxiapatita por el método de química verde

3.1 Introducción

En este capítulo se muestra una ruta de síntesis de Hidroxiapatita y se discute el uso de materia prima de origen natural; como cascarón de huevo de gallina y residuos de agave para obtener óxido de calcio (CaO) para usarlo como reactivo en nuestra síntesis y se propone al *Agave Salmiana* y al *Aloe Barbadensis* como reductores natural además se discute el efecto de estos reactivos sobre la morfología de la Hidroxiapatita nanoestructurada. Se muestra la ruta de síntesis verde de las nanoestructuras de HA por el método hidrotermal.

3.2 Biomateriales

Un biomaterial es una sustancia diseñada para ser implantada o incorporada dentro de un sistema vivo. Los biomateriales se implantan con el objeto de reemplazar y/o restaurar tejidos vivos y sus funciones[1-3]. Las condiciones que debe de cumplir un material pueden ser enlistadas de la siguiente manera:

- Ser biocompatible, es decir, este debe ser aceptado por el organismo, no provocar que este desarrolle sistemas de rechazo ante su presencia.
- No presentar toxicidad alguna
- Tener gran estabilidad y ser inerte
- Tener peso y densidad adecuados
- De bajo costo y de fácil reproducción, para hacer eficiente su producción a gran escala [2,3].

Los biomateriales pueden catalogarse en cuatro tipos: metálicos, poliméricos, cerámico y compuestos. Los materiales biocerámicos poseen buena biocompatibilidad y oseointegración además son los materiales más parecidos al componente mineral del hueso, por lo que sus expectativas de aplicación son muy amplias. Estructuralmente, los cerámicos se pueden clasificar en: sólidos cristalinos, sólidos amorfos como los vidrios y sólidos con núcleos de cristalización como el caso de los vitrocerámicos. Además atendiendo a su actividad química en el organismo se consideran tres tipos de biocerámicos: Bioinertes como Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 y ZrO_2 , Bioactivos como biovidrios, hidroxiapatita y vitrocerámicos y Biorreabsorbibles como fosfato tricálcico ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO})_4$). Los materiales cerámicos bioactivos son aquellos que poseen la capacidad de desarrollar una fuerte unión con el tejido óseo, razón por la que despiertan gran interés con fines de uso clínico en implantes para sustitución y reparación de este tejido. El mecanismo de unión deriva de una secuencia de reacciones entre el material y el medio fisiológico con formación de una capa nueva. Los estudios in vitro e in vivo han puesto

de manifiesto que el material bioactivo forma una capa de hidroxiapatita carbonatada (CHA) en la superficie [2-12].

3.3 Hidroxiapatita

En años recientes se ha demostrado que la Hidroxiapatita cerámica puede ser utilizada como sustituto de huesos autógenos puesto que es el principal componente inorgánico del hueso y dientes constituyendo entre el 60 y 70% del esqueleto humano calcificado y el 90% de la matriz ósea inorgánica. Las aplicaciones clínicas de este biomaterial, se han demostrado que pueden ser seguras [13-14].

3.3.1 Cristalografía de la Hidroxiapatita

La Hidroxiapatita (HA) tiene porcentajes en peso teórico de: 39.68% de Ca y 18.45% de P, resultando una relación molar de Ca/P=1.67. La HA cristaliza en un sistema hexagonal con valores de red $a=b=9.43 \text{ \AA}$ y $c=6.88 \text{ \AA}$ y un grupo espacial P63/m, el carácter iónico de la hidroxiapatita permite la capacidad de sustituir parcial o completamente iones de la red por otros de tamaño similar tales como cloruro (Cl⁻), carbonatos (CO₃²⁻) y fluoruros (F⁻) dando como resultado cambios en sus propiedades, morfología, solubilidad etc., pero sin tener cambios significativos en su estructura hexagonal [15].

3.3.2 Origen de la HA

La hidroxiapatita puede ser de origen natural y sintética, de forma natural por ejemplo, el hueso del bovino es una fuente natural de hidroxiapatita que en los años 50 fue muy popular, se lleva a cabo por un proceso de calcinación y su estructura

microscópica es muy similar a la matriz mineral del hueso humano y su uso se limita al relleno de defectos óseos ya que su resistencia mecánica es baja. El coral es otra fuente de hidroxiapatita natural, este exoesqueleto está formado por carbonato cálcico que se convierte en HA al generarse un intercambio químico con fosfatos en medio acuoso y en presencia de calor.



Otro tipo de hidroxiapatita natural microporosa se deriva de las algas (ficógena). La estructura natural de algunas algas calcificadas presentan una superficie muy parecida a la del hueso teniendo afinidad por las proteínas y los factores de crecimiento de la matriz ósea [16-17].

3.3.3 HA Sintética

También se puede obtener hidroxiapatita de forma sintética por diferentes métodos de preparación y las propiedades de la HA depende de la ruta de síntesis utilizada. Por eso es de suma importancia el estudio sobre los métodos de síntesis de HA y así comprender los efectos de estos métodos en la morfología y tamaño de las partículas de HA. La HA puede ser sintetizada por diversos métodos como hidrotérmal o precipitación; estos métodos son realizados en sistemas acuosos [18-21]. En 1997 Weng y Baptista reportan un nuevo método de síntesis de HA por la ruta del sol gel a baja temperatura (500-600 °C) usando acetato de Ca comercial [22]. Rodríguez-Clemente y colaboradores realizan un estudio sobre la nucleación y crecimiento de cristales HA por medio de precipitación de sales en soluciones acuosas obteniendo cristales de tamaño

nanométrico de HA [23]. Yoshimura y colaboradores reportan por el método de hidrotermal la síntesis de HA, controlando su tamaño y morfología usando ácido cítrico y fosfato-tricalcico beta [24]. Algunos Investigadores han reportado estudios sistemáticos del efecto del pH, la temperatura y el uso de surfactantes en la cristalinidad y la morfología de la hidroxiapatita por la vía de hidrotermal [25-27]. También por el uso de residuos de PVC y mediante un proceso mecano-químico se producen nanocristales de HA [28].

Las nanopartículas de Hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) son de gran interés para los científicos ya que tienen un rango muy amplio de aplicaciones, tales como administración de fármacos, cromatografía, terapia génica y se ha demostrado que retrasa la reproducción de células cancerígenas [29-32]. Otro de los usos que se ha dado es en mejorar la adsorción y la descomposición fotocatalítica contra algunos compuestos químicos como metales tóxicos, bacterias, virus y otras sustancias de riesgo biológico [33].

3.4 *Aloe Barbadensis*

El *Aloe Barbadensis* pertenece a una familia de más de 200 especies llamada *Aloeneae* de la familia *Liliaceae* originaria de África, conocida en el continente americano desde el siglo XVI. Del género *Aloe* se han descrito aproximadamente 320 especies. En México las especies cultivadas más frecuentes son: Aloe Vera y Aloe Ferox, estas se pueden encontrar en casi todo el país. Actualmente hay investigaciones sobre el uso del *Aloe barbadensis* como reductor natural en la síntesis de nanopartículas

metálicas [34].

3.5 Cascarón de Huevo

Aproximadamente el 12% de peso del huevo es proporcionado por la cascarón y se compone por el 94% es CaCO_3 y pequeñas cantidades de MgCO_3 , CaPO_4 y materia orgánica incluyendo proteínas del tipo mucopolisacáridas. Al someter el carbonato de calcio a un tratamiento térmico este produce óxido de calcio [35].

3.6 Agave

El género *Agave* pertenece a la familia de las *Agaváceae* y comprende numerosas especies originarias de las zonas desérticas del continente americano. Se utilizan las hojas, ricas en fibras longitudinales que constituyen su sistema vascular, para producir cáñamo, cuerdas y redes, entre otros productos. Del agave se producen muchas bebidas entre las más populares se encuentran el tequila y el mezcal, las cuales han sido una tradición en México desde el siglo XVII, al producir estas bebidas alcohólicas se genera un subproducto en forma de bagazo. Por cada litro de mezcla se producen 15 kg de bagazo [36], en la actualidad se han realizado investigaciones para usar este bagazo como una alternativa de energía renovable producida en tierras áridas [37].

Este trabajo se desarrolla dentro del margen de la química verde ya que se propone el uso de materiales naturales de bajo costo y fácil obtención. En la síntesis de HA se utilizaron residuos como el cascarón de huevo y bagazo de agave salmiana como materias prima para obtener CaO y utilizarlo en la síntesis de HA, también se propone el uso de *aloe barbadensis* como agente reductor de origen natural en la síntesis de HA;

posteriormente se compararon los efectos de estos materiales en la estructura y morfología de la HA.

3.7 Desarrollo Experimental

3.7.1 CaO a partir de cascarón de huevo de gallina

El cascarón de huevo de gallina se lavó con agua destilada y se dejó por una semana en una solución a 1M de NaOH con el objetivo de remover cualquier agente ajeno al material. Después, el cascarón de huevo fue lavado y filtrado nuevamente con agua destilada, el material se secó a una temperatura de 90 °C por 4 horas; para después someterlo a una molienda mecánica en un molino de bolas por 40 minutos, del cual se obtuvo un polvo fino. Posteriormente este polvo se sometió a un tratamiento térmico a 800 °C por un tiempo de 5 horas. Al término del tratamiento térmico el polvo resultante se caracterizó por DRX para confirmar la presencia de CaO en nuestro producto; al confirmar la fase de CaO nuestro material se utilizó como fuente de CaO en la síntesis de HA.

3.7.2 CaO a partir de bagazo de *Agave Salmiana*.

El bagazo de *Agave Salmiana* se sometió a una molienda mecánica en un molino de bolas, el polvo obtenido se calentó a 800 °C por 5 horas y al término del tratamiento térmico el polvo se caracterizó por DRX para determinar la fase de CaO en nuestro producto posteriormente el polvo se utilizó como fuente de CaO en la síntesis de HA.

3.7.3 Síntesis Hidroxiapatita, con residuos de cascarón de huevo.

La hidroxiapatita fue sintetizada por la ruta hidrotermal a partir de fosfato dibásico de calcio (CaHPO_4) comercial y (CaO) que se obtuvo a partir de cascarón de huevo de gallina en una relación 3:1. La reacción de hidrotermal se llevó a cabo en un reactor Parr 4560, para este propósito la solución fue acidificada con vinagre a un pH de 5 los reactantes se colocaron en un vaso de teflón cerrado que se colocó dentro del reactor después se llevó a una temperatura de $180\text{ }^\circ\text{C}$ y se dejó reaccionar por 13 horas. El polvo obtenido fue filtrado y lavado con agua destilada y secado a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas. Esto es, siguiendo la metodología propuesta por Elizondo-Villarreal y colaboradores para la síntesis de hidroxiapatita [38].

3.7.4. Síntesis de Hidroxiapatita utilizando *Aloe Barbadensis*.

La reacción se llevó a cabo de la misma forma descrita anteriormente, con la única diferencia que a la mezcla 3:1 de fosfato dibásico de calcio (CaHPO_4) comercial y CaO que se obtuvo a partir de cascarón de huevo de gallina se le adiciono 30% en masa de *Aloe Barbadensis*.

3.7.5. Síntesis de hidroxiapatita con CaO a partir de *Agave Salmiana*

La reacción se realizó por la ruta hidrotermal como se ha descrito con anterioridad a diferencia que el CaO utilizado se obtuvo a partir de bagazo de agave salmina.



Figura 3.1 Fotografías de a) *Agave Salmiana* (maguey), b) *Aloe Barbadensis* (sábila)

3.8 Caracterización

El análisis estructural del producto obtenido se realizó mediante difracción de rayos X por el método de polvos en un equipo Riaku Miniflex II con una radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418$) y los datos fueron recolectados en un intervalo en 2θ de $5 - 90^\circ$ con una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{s}$. Para este análisis se utilizó .4 gr de polvo en el porta muestras. También se utilizó espectroscopia de infrarrojo como complemento de la caracterización de nuestro material, para ello se usó un espectrofotómetro de infrarrojo provisto de un dispositivo de reflectancia total atenuada Perkin Elmer Spectrum One. Entre 0.1–0.3 gr de polvo fueron usados para dicho análisis. El intervalo de longitud de onda para obtener los espectros fue de $4000\text{--}550\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a la región media del espectro de infrarrojo. Para el análisis morfológico se usó microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6510LV con detector EDS Oxford Instruments X-Max.

3.9 Resultados y Discusiones

3.9.1 Difracción de rayos X

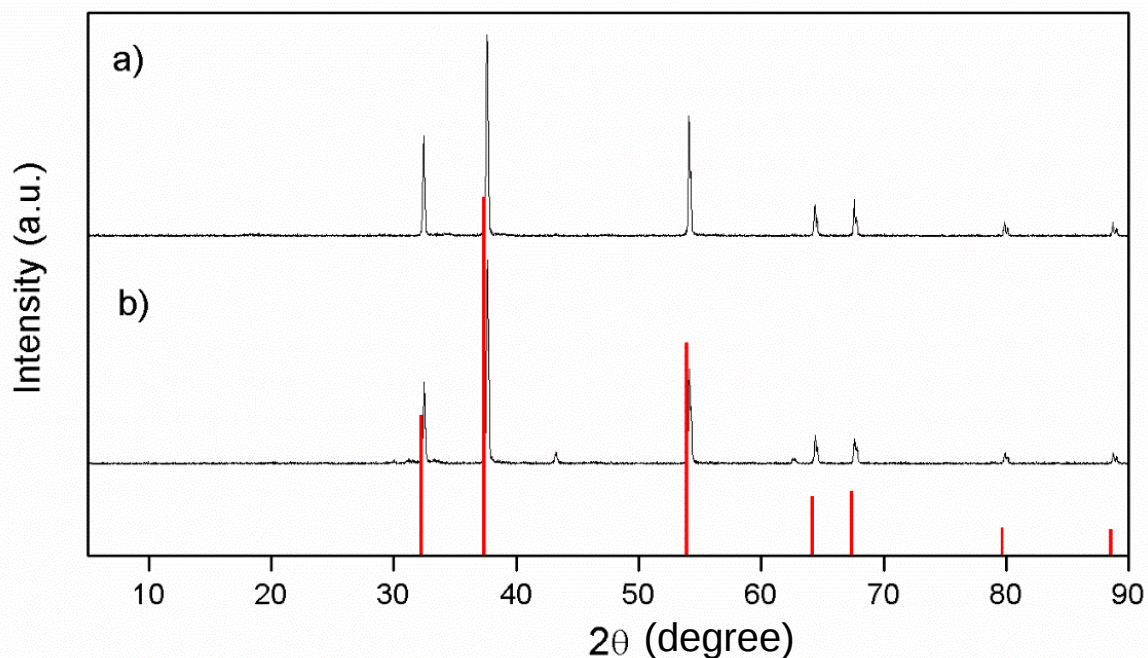


Figura 3.2 Difractogramas del CaO obtenido a partir a) Cascarón de huevo) Residuos de *Agave Salmiana*.

De los difractogramas de la Figura 3.2 podemos observar que el material que se obtuvo a partir de desechos de cascarón de huevo y *Agave Salmiana* corresponde a CaO, con una estructura cúbica y grupo espacial Fm3m de acuerdo a Physics and Chemistry of Minerals 27 (1999) 103-111. El análisis de difracción de rayos X muestra que el CaO es el único compuesto cristalino presente en nuestros materiales después del proceso de calcinación aunque en el difractograma b) aún se observan trazas de Carbonato de Calcio. Este resultado concuerda por lo reportado por Elizondo-Villarreal [39].

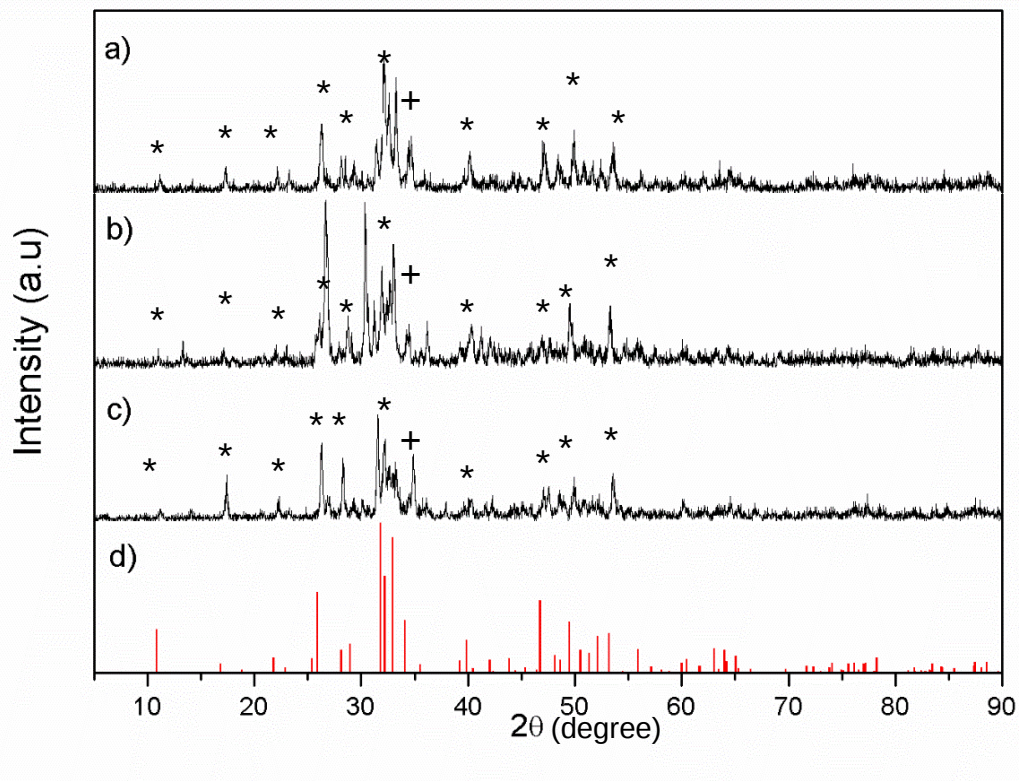


Figura 3.3 Difractogramas de la síntesis de Hidroxiapatita a) de forma convencional b) con *Aloe Barbadensis*, c) con residuos de *Agave Salmiana*, d) Patrón de difracción de HA (*).

El polvo resultante que se sintetizó con los diferentes compuestos antes mencionados como, CaO a partir de cascarón de huevo de gallina, *Aloe Barbadensis* y CaO a partir de residuos de *Agave Salmiana* está compuesto de Hidroxiapatita y tiene una estructura hexagonal y grupo espacial P6₃/m según American Mineralogist 74 (1989) 870-876. Se observa la presencia de material amorfo en la muestras. También se observa en b) de la Figura 3.3 que se presenta un patrón de difracción más definido y con algunos picos con

mayor intensidad y residuos de o que pudieran ser CaO (+).

3.8.2 Espectroscopia infrarroja

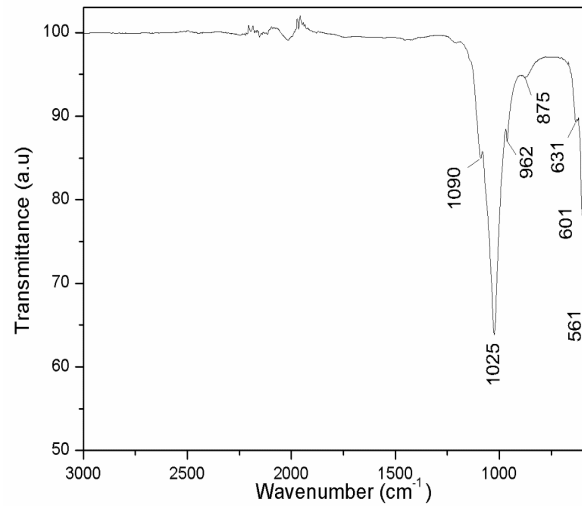


Figura 3.4 Espectro infrarrojo de hidroxiapatita sintetizada de forma convencional.

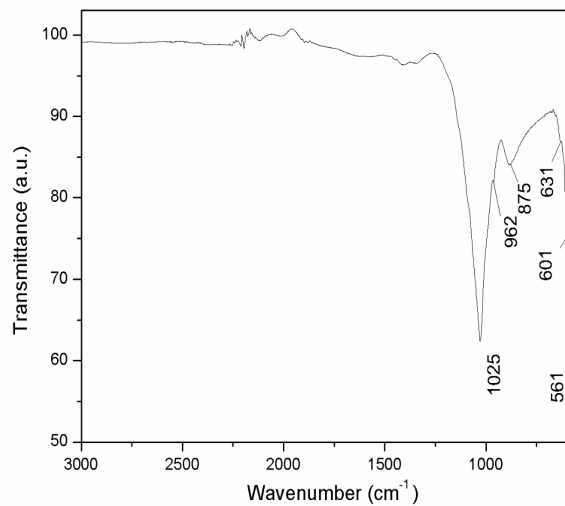


Figura 3.5 Espectro infrarrojo de hidroxiapatita sintetizada con *Aloe Barbadensis*

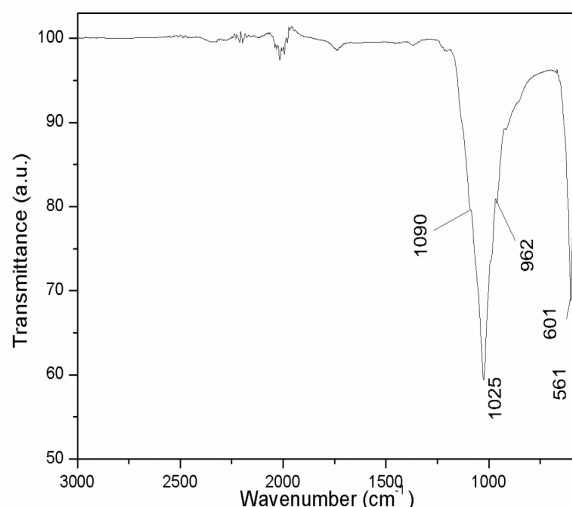


Figura 3.6 Espectro infrarrojo de Hidroxiapatita con residuos de *Agave Salmiana*.

En las Figuras 3.4, 3.5 y 3.6 se muestran los espectros de FT-IR de los polvos obtenidos de las muestras sintetizadas. Las bandas observadas entre 1471 cm^{-1} y 1414 cm^{-1} se deben a la absorción infrarroja de los carbonatos en modo vibracional ν_3 . Los picos a 1048 cm^{-1} y 1090 cm^{-1} están asociados con el estiramiento ν_3 de los enlaces P-O y las bandas a 962 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de los enlaces P-O en modo de estiramiento simétrico $\nu_1\text{ PO}_4^{3-}$. Los espectros muestran las bandas características para PO_4^{3-} las cuales se observan en $561, 601, 962, 1090\text{ cm}^{-1}$ también se observa la vibración del ion OH^{-1} en 631 cm^{-1} . El modo ν_2 de los carbonatos se muestra en un pico intenso que aparece en 875 cm^{-1} , 1025 cm^{-1} corresponde a $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. La presencia de los picos en 603 cm^{-1} y 571 cm^{-1} aproximadamente y junto con el pico a 632 cm^{-1}

aproximadamente confirman la presencia de hidroxiapatita [39-43].

En la figura 3.4 se observa la banda 875 cm^{-1} correspondiente a la presencia de carbonatos la cual aumenta su intensidad en la muestra de hidroxiapatita sintetizada con sábila (Ver Figura 3.5), también se observa que esta banda en la Figura 3.6 desaparece, mientras que la banda que muestra la presencia de enlaces P-O (962 cm^{-1}) en la Figura 6 tiene una mayor intensidad en comparación al espectro de la figura 3.5, sin embargo en la Figura 3.4 se muestra con una mayor intensidad.

3.8.3 Micrografías obtenidas por MEB (microscopio electrónico de barrido)

Con el objetivo de observar la morfología del material sintético se procedió a observar nuestro producto en el microscopio electrónico de barrido. En la figura 3.7 muestra la morfología del polvo resultante de la síntesis vía hidrotérmal utilizando CaO a partir de cascarón de huevo y fosfato dibásico de calcio. Se observan partículas de forma irregular de tamaño micrométrico pero también se aprecian partículas con forma agujas también de unas cuantas micras de largo pero un con un diámetro en la escala de los nanómetros, lo cual concuerda con lo reportado por Elizondo-Villarreal y colaboradores [38].

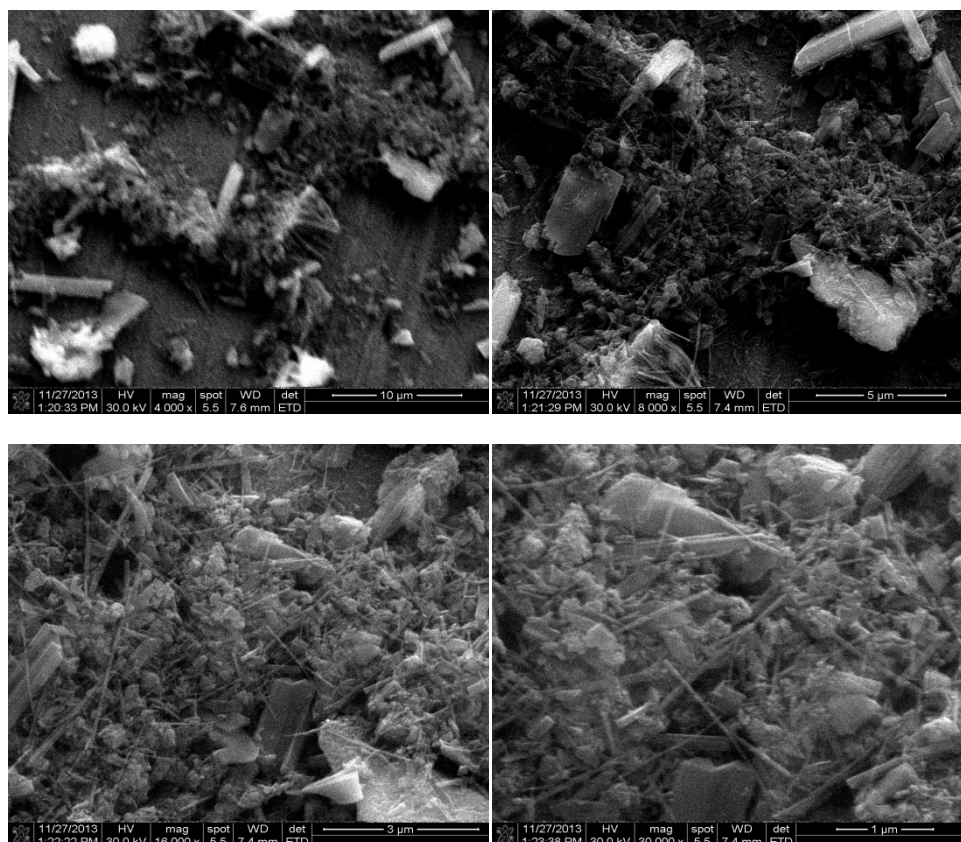


Figura 3.7 Micrografías de polvo de Hidroxiapatita resultante de la síntesis vía hidrotermal de fosfato dibásico de calcio comercial y CaO obtenido de cascarón de huevo de gallina.

La Figura 3.8 muestra la morfología de las partículas al usar *Aloe Barbadensis* como reductor natural en la síntesis, observamos cristales mejor definidos y de mayor tamaño, se observa que las agujas que se mostraron en la síntesis en la ausencia del *Aloe Barbadensis* ya no están presentes o están en menor cantidad.

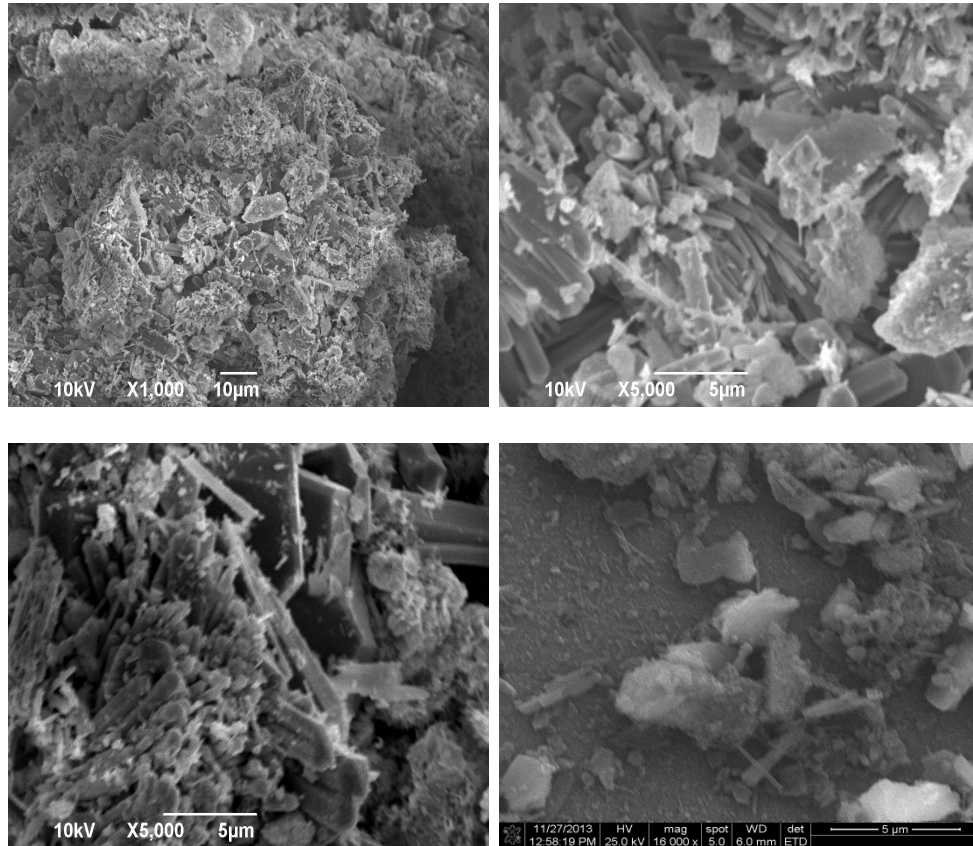


Figura 3.8. Micrografías de polvo de Hidroxiapatita resultante de la síntesis vía hidrotermal de Fosfato dibásicode calcio comercial, CaO obtenido de cascarón de huevo de gallina y *Aloe Barbadensis* como reductor natural.

En la Figura 3.9 se muestran las micrografías correspondientes a la muestra de HA sintetizada con CaO obtenido de residuos de Agave Salmiana y fosfato dibásico de calcio comercial, en ellas se aprecia que los cristales tienen una morfología bien definida (prismas) y de mayor tamaño en comparación de las otras dos muestras analizadas (Ver Figura 3.8 y Figura 3.7), pero es notable que aun aparecen las agujas de tamaño

nanométrico en la muestra y algunos aglomerados que pueden estar formados por partículas de menor tamaño.

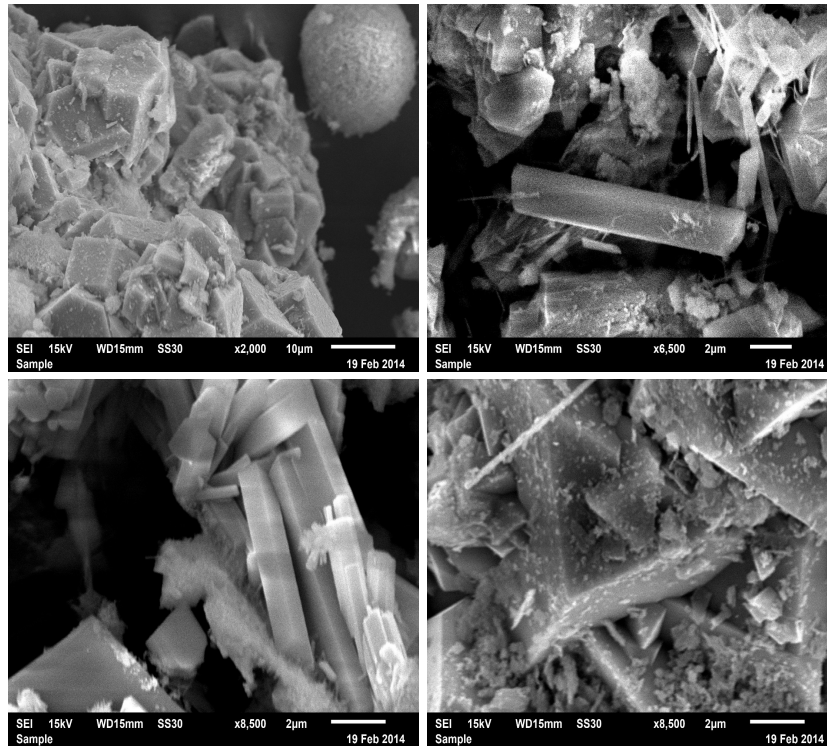


Figura 3.9 Micrografías de hidroxiapatita con CaO a partir de bagazo con residuos de *Agave Salmiana*.

3.9 Conclusiones y Recomendaciones

3.9.1 Conclusiones

Con base a la discusión de los resultados presentados con anterioridad se puede concluir lo siguiente:

- El cascarón de huevo se puede utilizar como materia prima para producir CaO y este material usarlo para sintetizar hidroxiapatita nanoestructurada por la ruta hidrotermal.
- El uso de *Aloe Barbadensis* (sábila) como reductor natural parece no ser satisfactorio para el control del tamaño y la morfología puesto que se busca obtener partículas de HA de menor tamaño y se obtuvieron partículas de un tamaño mayor que con la síntesis convencional, sin embargo si se obtiene la fase de HA por medio de la ruta de síntesis propuesta.
- El uso de los residuos de agave resulta ser atractivo para obtener CaO para la síntesis de HA, de la cual se observó la fase de HA en nuestro producto, cabe mencionar que de acuerdo a los espectros de infrarrojo la presencia de carbonatos en esta muestra son menores en comparación a síntesis hecha de la manera convencional reportada con anterioridad por Elizondo-Villarreal.

En resumen en este capítulo se presenta una ruta de síntesis de química verde en donde se propone el uso de materiales de bajo costo y fácil adquisición para la síntesis de Hidroxiapatita Nanoestructurada.

3.9.2 Recomendaciones

Como seguimiento de este trabajo se recomienda complementar la caracterización del material obtenido por otras técnicas como por ejemplo microscopía electrónica de transmisión, para tener una mejor perspectiva de las partículas más pequeñas que se encuentran en nuestro producto y determinar de una manera más precisa el tamaño de las agujas presentes, también se recomienda usar la técnica de fisisorción, para conocer el área superficial específica (S_{BET}) de nuestra HA sintética para determinar si hay algún cambio en ella, así como determinar el tamaño de poro y su distribución por el uso de estos materiales naturales.

En un trabajo futuro se recomienda realizar un estudio sistemático de la cantidad de extracto de *Aloe Barbadensis* y residuo de *Agave Salmiana* utilizado en la síntesis de HA y sus efectos de estos materiales naturales en la morfología y tamaño de nuestro material y así establecer los parámetros o variables con los cuales se obtengan mejores resultados para la síntesis de HA por la ruta hidrotermal.

3.10 Bibliografía

1. J.L. Brash, "Biomaterials in Canada: The First Four Decades," *Biomaterials* 26 7209-7220 (2005).
2. L.L. Hench, "Biomaterials: a Forecast for the Future," *Biomaterials*, 19 1419–1423 (1998).
3. B.D. Ratner and L.L. Hench, "Perspectives on Biomaterials, Current Opinion," *Solid State and Materials Science*, 4 379-380 (1999).
4. H. Alexander, J.B. Brunsky, S.L. Cooper, L.L. Hench, L.W. Hergenrother, A.S. Hoffman, J. Khon, R. Langer, N.A. Peppas, B.D. Ratner, S.W. Shalaby, S.A. Visser, and L.V. Yannas "Classes of Materials Used in Medicine," *Biomaterials Science. An Introduction to Materials in Medicine*. eds. B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen, and J-E. Lemons. Academic Press. USA, 37-124, (1996).
5. L.L. Hench, "Bioceramics: From Concept to Clinic," *Journal of the American Ceramic Society*; 74 [7] 1487-1510 (1991).
6. L.L. Hench, "Bioceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 [7] 1705–28 (1998).
7. M. Jarcho, "Calcium Phosphate Ceramics as Hard Tissue Prosthetics," *Clin. Orthop.*, 259-278 (1981).
8. S.M. Best, A.E. Porter, E.S. Thian, and J. Huang, "Bioceramics: Past, Present and for the Future," *Journal of the European Ceramic Society*, 28 [7] 1319-1327 (2008).
9. J.E. Lemons, "Ceramics: Past, Present and Future," *Bone*, 19 [1] 121-128 (1996).
10. M. Vallet-Regí, "Ceramics for Medical Applications," *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*,

- 2 97–108 (2001).
11. R. Schenetter, J. P. Sthal, V. Alt, T. Pavlidis, E. Dingeldein, and S. Wenisch, “Calcium Phosphate-Based Bone Substitutes,” *European Journal of Trauma*, 4 219-229 (2004).
 12. R.M. Meffert, “Ceramic-Coated Implant Systems,” *Adv. Dent. Res.*, 13 170-172 (1999).
 13. Greenwald AS, Boden SD, Goldberg VM, Khan Y, Laurencin CT, Rosier RN. Bone-graft substitutes: facts, fictions, and applications. *J Bone Jt Surg*;83-A(Suppl. 2):98–103 (2001).
 14. Ono I, Tateshita T, Satou M, Sasaki T, Matsumoto M, Kodama N. Treatment of large, complex-form cranial bone defects using hydroxyapatite ceramic implants. *Plast Reconstr Surg*;104:339–49 (1999).
 15. Paul W. Brown, Brent Constantz, *Hydroxyapatite and Related Materials*,. Pg 29, (1994).
 16. Y.X, Dazhi-Wang and L.Y. Honggao-Tang, “Hydrothermal Conversion of Coral into Hydroxyapatite,” *Materials Characterization*, 47 83– 87 (2001).
 17. E.C Shors and R.E. Holmes, “Porous Hydroxyapatite,” *An Introduction to Bioceramics*. eds., L.L. Hench and J. Wilson. World Scientific, Singapore, 181–198, (1993).
 18. Mna,H., Veno, S. and Kanazawa, T., Properties of hydroxyapatite prepared by the hydrolysis of tricalcium phosphate. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1981, 31, 15.

19. Ioku, K. and Yoshimura, M., Hydrothermal synthesis of microcrystalline apatite. Phosphorus Lett., 15, 3 (1992).
20. Moreno, E. C., Gregory, T. M. and Brown, W. M., Preparation and solubility of hydroxyapatite. Natl Bur. Stand., 72a, 773 (1968).
21. Partenfelder, U., Engel, A. and Russel, C., A pyrolytic route for the formation of hydroxyapatite/fluoroapatite solid solutions. J. Mater. Sci.: Mater Med., 1993, 4, 292.
22. A new synthesis of hydroxyapatite, W.J. Weng, J.L. Baptista, Journal of the European Ceramic Society 17 1151–1156 (1997).
23. Hydroxyapatite precipitation: a case of nucleation-aggregation-agglomeration-growth mechanism, R. Rodriguez-Clemente, A. Lopez-Macipe, J. Gomez-Morales, J. Torrent-Burgues, V.M. Castano, Journal of the European Ceramic Society 18 1351–1356 (1998).
24. Hydrothermal synthesis of biocompatible whiskers, M. Yoshimura, H. Suda, K. Okmoto, K. Loku, Journal of Materials Science 29 (1994) 3399.
25. G.K. Lim, J. Wang, S.C. Ng, L.M. Gan Nanosized hydroxyapatite powders from microemulsions and emulsions stabilised by a biodegradable surfactant, Journal of Materials Chemistry 9 (1999) 1635.
26. K. Ozeki, H. Aoki, T. Masuzawa, Influence of the hydrothermal temperature and pH on the crystallinity of a sputtered hydroxyapatite film, Applied Surface Science 256 (2010) 7027–7031.

27. Jingbing Liu, Xiaoyue Ye, Hao Wang, Mankang Zhu, Bo Wang, Hui Yan, The influence of pH and temperature on the morphology of hydroxyapatite synthesized by hydrothermal method, *Ceramics International* 29 (2003) 629–633.
28. Mechanochemical synthesis of nanocrystalline Hydroxyapatite from CaO and CaHPO. Yeong KCB, Wang J, Ng SC. *Biomaterials* 2001;22:2705–12.
29. Polymeric micelle-templated synthesis of hydroxyapatite hollow nanoparticles for a drug delivery system, Y. Feng, G. Haifeng, Z. Haijiao, H. Xiulan, *Acta Biomaterialia* 6 (2010) 2212–221.
30. Deppert, W. R. Lukacin, R. 1999. Chapter 5 Hydroxyapatite Chromatography. *Protein Liquid Chromatography* 271 – 299.
31. Combination of porous hydroxyapatite and cationic liposomes as a vector for BMP-2 gene therapy, O. Ichiro, Y. Toshiharu, J. Hai-Ying, I. Yoshinori, H. Hirobumi, A. Yoshikiyo, N. Masanori, O. Tetsunori, J. Kowichi, *Biomaterials* 25 (2004) 4709–4718.
32. M.P. Roudier, H. Vesselle, L.D. True, C.S. Higano, S.M. Ott, S.H. King, R.L. Vessella, *Clin. Exp. Metastas.* 20 (2003) 171.
33. Rapid growth of hydroxyapatite nanoparticles using ultrasonic irradiation Parvaneh Rouhani, Nima Taghavinia, *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2010) 853–856.
34. High-Performance Nanothermite Composites Based on Aloe-Vera-Directed CuO Nanorods, Vinay Kumar Patel and Shantanu Bhattacharya *ACS Appl Matter. Interfaces* 2013, s,13364-13374.

35. Equilibrium and kinetic studies on biosorption of zinc onto gallus domesticus shell powder. Kalyani G., Babu G., Vijaya B., Prasanna Y. (2009) ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, Vol. 4, No. 1.
36. En lo ancestral hay futuro: del tequila, los mezcales y otros agaves. Colunga-García P, Larqué A, Eguiarte L, Zizumbo-Villarreal D. CONABIO, México; 2007. p. 304.
37. Bagasse from the mezcal industry as an alternative renewable energy produced in arid lands, L. Chávez-Guerrero, M. Hinojosa. Fuel 894049–4052 (2010).
38. N. Elizondo-Villarreal & A. Martínez-de-la-Cruz & R. Obregón Guerra & J. L. Gómez-Ortega & L. M. Torres-Martínez & V. M. Castaño, Biomaterials from Agricultural Waste: Eggshell-based Hydroxyapatite, Water Air Soil Pollut (2012).
39. A. Jillavenkatesa and R.A. Condrate, “Sol-Gel Processing of Hydroxyapatite,” Journal of Materials Science, 33 4111-4119 (1998).
40. N.B. Colthup, L.H. Daly, and S.E. Wiberley, “Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy,” Academic Press, Inc. (London) LTD, (1975).
41. J.D. Dyer, “Aplicaciones de la Espectroscopia de Absorción en Compuestos Orgánicos,” Prentice Hall Internacional, (1973).
42. E. Landi, G. Celotti, G. Logroscino, and A. Tampieri, “Carbonated Hydroxyapatite as Bone Substitute,” J. Eur. Ceram. Soc., 23 2931–2937 (2003).
43. A.S. Losarczyk, Z. Paszkiewicz, and C. Paluszkiwicz, “FTIR and XRD Evaluation of Carbonated Hydroxyapatite Powders Synthesized by Wet Methods,” J. Mol. Struct., 744–747 657–661 (2005).

Capítulo 4

Síntesis y Caracterización de Óxido de Grafeno Reducido con Nanopartículas de Ni, Co, Fe y Cu

4.1 Introducción

En este capítulo se muestra la síntesis de óxido de grafeno (OG) por medio del método propuesto por Hummers-Offeman. La reducción de óxido de grafeno es una de las maneras más prácticas para obtener grafeno. En esta sección se propone la síntesis de óxido de grafeno reducido decorado con nanopartículas metálicas. La reducción del óxido de grafeno y la síntesis de las nanopartículas sobre este se realiza en un mismo paso en un sistema hidrotermal.

4.2 Carbón

El carbono es quizás uno de los elementos más importantes de nuestro mundo y aunque sólo represente el 1% de toda la materia conocida del universo y únicamente el 0.03% de la corteza terrestre, es el componente principal de los seres vivos (20% en masa), tiene número atómico 6, número de masa 12 y cuenta con 4 electrones de valencia [1]. Por su configuración electrónica ($1s^2 2s^2 2p^2$) tiene la capacidad de formar distintos tipos de enlace dando lugar a una gran variedad de materiales con estructuras y

propiedades muy diferentes. Los principales tipos de enlaces que puede formar el átomo de carbono son; combinación de átomos de carbón con hibridación sp^1 , donde participa un electrón en el orbital 2s y un electrón en el orbital 2p, dando lugar a cadenas en las que cada átomo de carbono está unido a otro átomo de carbono por un enlace triple y a un segundo átomo de carbono por un enlace sencillo. Este tipo de enlace lo presentan los carbinos que pueden tener una estructura lineal o cíclica. Con hibridación sp^2 , en donde el orbital atómico 2s se combina con dos orbitales 2p para generar tres orbitales moleculares. En este caso, si cada átomo de carbono se une covalentemente a otros 3 átomos de carbono mediante orbitales híbridos sp^2 se forma una red plana de tipo hexagonal. Y con hibridación sp^3 en donde la hibridación del orbital 2s con los tres orbitales 2p genera cuatro orbitales dispuestos en forma de tetraedro, que da lugar a sólidos con estructuras tridimensionales rígidas e isotropas.

Durante largo tiempo se consideró que el carbono puro a temperatura y presión ambientes, existía en forma de dos tipos de materiales: el grafito y el diamante de estructura cúbica cristalina. La palabra alótropo se refiere a un tipo diferente o a un tipo alterno, en otras palabras es la capacidad de los elementos de existir en varios estados físicos dependiendo de las condiciones y modos en los que se han formado, estos diferentes estados de los elementos que tienen diferentes propiedades tanto físicas como químicas.

En la Figura 4.1 se ilustran algunas formas alotrópicas del carbono.

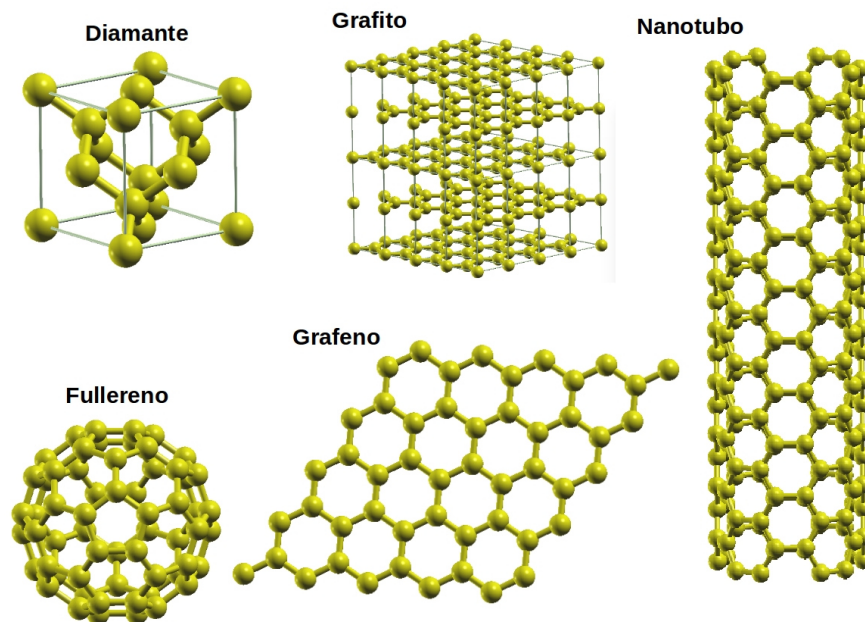


Figura 4.1 Formas alotrópicas del carbono.

En 1985 H. Kroto descubrió los fullerenos donde los átomos de carbono se combinan formando hexágonos y pentágonos en una estructura cerrada en forma de esfera (cero dimensional). En 1991 el japonés S. Iijima descubrió los nanotubos de carbono que presentan una estructura en forma de redes hexagonales de carbono curvadas y cerradas (una Dimensión). Finalmente, en 2004 Konstantin Novoselov y Andrew Geim consiguieron aislar por primera vez el grafeno a partir de grafito pirolítico altamente orientando (HOPG, de sus siglas en inglés). El grafeno puede definirse como un material bidimensional donde cada átomo de carbono se une a otros tres átomos de carbono mediante enlaces sp^2 para formar una lámina plana con estructura semejante a la de un panal de abejas [2-4].

4.3 Grafeno

Para definir a cada una de las capas del grafito en 1986 se propone el término de grafeno para cada una de estas capas. En 2004 los científicos K. Novoselov y A. Geim obtuvieron láminas individuales de grafeno utilizando la técnica de exfoliación mecánica conocida como “Scotch Tape” la cual consiste en la exfoliación repetida de una pieza de grafito empleando cinta adhesiva, en ese momento se suponía que los cristales bidimensionales eran termodinámicamente inestables, por lo que al obtener el grafeno de manera aislada abrió la puerta a una nueva línea de investigación para los materiales bidimensionales. Por esta investigación en 2010, A. Geim y K. Novoselov fueron galardonados con el Premio Nobel de Física por sus innovadores experimentos con el grafeno (en la Figura 4.2 se visualiza una supercelda 8x8 de grafeno), un material bidimensional con unas propiedades físico-químicas extraordinarias [2,5,6].

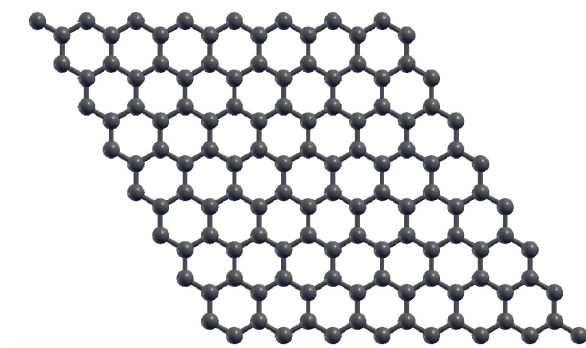


Figura 4.2 Hoja de Grafeno (celda 8x8)

A partir de su descubrimiento comenzó una intensa investigación acerca de las propiedades del grafeno como también las maneras de sintetizar este material. Su alta transparencia óptica y gran conductividad eléctrica lo hacen un buen candidato para la

confección de electrodos transparentes.

4.3.1 Propiedades del Grafeno

El grafeno, es el cristal bidimensional más delgado de la naturaleza (su espesor es el correspondiente a un solo átomo de carbono), lo que le confiere algunas de sus extraordinarias propiedades, las cuales se resumen a continuación:

- Es casi completamente transparente y tan denso, que ni siquiera el helio lo puede atravesar.
- Es mucho más resistente que el acero (200 veces) y más duro que el diamante.
- Es igual de ligero y más flexible que las fibras de carbono.
- Es un excelente conductor térmico.
- Es capaz de soportar la radiación ionizante.
- Prácticamente no tiene efecto Joule, se calienta menos al conducir los electrones.
- Tiene una alta movilidad de portadores, así como un bajo nivel de ruido, lo que permite que sea utilizado como canal en transistores de efecto de campo (Field-Effect Transistor o FET, en inglés).
- Puede reaccionar químicamente con otras sustancias para formar compuestos con diferentes propiedades.

Otra característica interesante del grafeno está relacionada con su conductividad eléctrica dado que tiene un gap nulo por lo que la banda de valencia y la banda de conducción se interceptan en un punto en el espacio recíproco, el cual es definido como el punto de Dirac, lo que hace que este material se comporte simultáneamente como un metal y como un semiconductor, en el que los electrones se mueven a gran velocidad,

debido a que se comportan como cuasi partículas sin masa. Además, presenta un efecto llamado efecto Hall cuántico, que implica que la conductividad del grafeno nunca puede ser cero (su valor mínimo depende de la constante de Planck y la carga del electrón). Debido a las propiedades anteriores, los electrones del grafeno pueden moverse libremente por toda la lámina y no se quedan aislados en zonas de las que no pueden salir [6,7,8].

4.3.2 Métodos de Síntesis del Grafeno

La exfoliación y la separación son los métodos fundamentales para la producción de grafeno. El enfoque se basa en la extracción física de grafeno directamente del grafito. La exfoliación mecánica, que fue empleada por K. Novoselov y A. Geim para aislar el grafeno por primera vez, ya había sido empleada con anterioridad con el propósito de obtener láminas delgadas a partir de HOPG. El método consiste en ir exfoliando las capas de HOPG manualmente con cinta adhesiva. Para ello se pega la cinta adhesiva sobre el grafito y después se despega lentamente; este proceso se repite con el grafito que está depositado en la cinta, hasta que se consigue tener una sola capa de grafeno. La técnica puede producir grafeno de alta calidad con tamaños mayores a $100 \mu\text{m}^2$ que es eléctricamente aislado para estudios fundamentales de la física de fenómenos de transporte y otras propiedades, pero no es un método para producción a gran escala [2,9]. Una alternativa a la exfoliación mecánica es la exfoliación en fase líquida, éste método se basa en aumentar la distancia interlaminar de las capas del grafito para disminuir la interacción entre ellas (fuerzas de van der Waals) y poder separar las láminas grafénicas, generalmente empleando ultrasonidos. Entre las distintas

estrategias que se emplean para separarlas fácilmente se incluye, la intercalación mecánica es la exfoliación en fase líquida, éste método se basa en aumentar la adición de pequeñas moléculas (cloruros o fluoruros metálicos –NaCl, SbF₅, AsF₅⁻, H₂O₂, H₂SO₄, etanol o ácido acético, entre otras) o polímeros entre las monocapas de grafeno, lo que genera compuestos de intercalación de grafito que son exfoliados mediante ultrasonido. El principal inconveniente de esta técnica es que los compuestos de intercalación necesitan largos tiempos de ultrasonidos, que conducen a la formación de láminas individuales de bajas dimensiones laterales, a la vez que se generan defectos estructurales, por otro lado permite obtener grafeno con elevado rendimiento y bajo costo. Si previamente se oxida el grafito para obtener óxido de grafeno (OG) se acortan considerablemente los tiempos en ultrasonido requeridos para separar las láminas. Además, ésta es una de las alternativas que mejores rendimientos ofrece actualmente [6,10,11,12].

Los dos procedimientos anteriores forman parte del grupo de los denominados métodos top-down, que producen estructuras muy pequeñas desde materiales de mayores dimensiones. Por otro lado, se encuentran los métodos bottom-up en los que se parte de pequeñas moléculas, generalmente en forma gaseosa, para formar láminas de grafeno.

El depósito químico en fase vapor (CVD del inglés Chemical Vapor Deposition) técnica que se basa en la descomposición a alta temperatura de hidrocarburos sobre un sustrato metálico (generalmente níquel o cobre), de tal forma que los átomos resultantes de la descomposición se reorganizan formando una o varias láminas de grafeno. Otra técnica

bottom-up, es el crecimiento molecular de pequeñas moléculas orgánicas, como benceno o policarburos aromáticos, cuya estructura y grupos funcionales pueden ser controlados para producir grafeno [13-14]. Existen otros métodos para la obtención de grafeno, como son la apertura de nanotubos de carbón para obtener nanocintas de grafeno que pueden ser descomprimidos mediante plasma o a través de la oxidación de manera longitudinal en ácido sulfúrico concentrado seguido de un tratamiento con KMnO_4 [15-16]. También se puede obtener grafeno por métodos químicos, esto basado básicamente en la oxidación del grafito seguido de una exfoliación para obtener óxido de grafeno.

4.4 Óxido de Grafeno

El GO compuesto que se obtiene a partir de óxido de grafito es una lámina de grafeno funcionalizada con diferentes grupos oxigenados, que se puede emplear como precursora del grafeno o como un material grafénico. Es aislante, higroscópico, con alto contenido de oxígeno e hidrofílico. El óxido de grafito se obtiene por oxidación de grafito mediante el uso de fuertes oxidantes en ambientes ácidos [17-19]. La estructura resultante del óxido de grafito contiene diferentes cantidades de grupos funcionales distribuidas al azar, induciendo rugosidades junto con defectos asociados en el esqueleto carbonoso, perturbando las propiedades estructurales y electrónicas. Tras el proceso de oxidación, la distancia interplanar en la dirección c se incrementa de 3.35 Å del grafito inicial a 7-10 Å, dependiendo del proceso de oxidación. Esto facilita la exfoliación del grafito debido a la reducción de las fuerzas interplanares (interacciones de van der Waals) [20-23]. La exfoliación consiste en la separación de las láminas gráficas individuales y se consigue mediante un choque térmico a alta temperatura (~ 1000 °C), por microondas

o por ultrasonido, eliminando por volatilización repentina el intercalado o los componentes oxidados del grafito, consiguiéndose una extensión unidireccional de las láminas [24-28].

El primer trabajo relacionado con el óxido de grafito fue publicado en 1840 hecho por el científico alemán Schafhaeutl [29] donde se reportó la exfoliación del grafito con ácido sulfúrico y ácido nítrico. En 1859, el químico británico Brodie realizó unas modificaciones a los experimentos presentados por Schafhaeutl, en el cual utilizó ácido sulfúrico y ácido nítrico al igual que KClO_3 [30], Las observaciones y conclusiones hechas por Brodie estaban limitadas por las teorías y las técnicas de caracterización que se conocían en esos tiempos, dejando amplias posibilidades de mejorar este método. Una de las mejoras destacadas al trabajo de Brodie fue hecho por Staudenmaier en 1898 [31], donde se utilizó ácido sulfúrico concentrado para mejorar la acidez de la mezcla y el otro cambio fue la utilización de alícuotas de soluciones de clorato de potasio durante la mezcla en el curso de la reacción. Con el método presentado por Staudenmaier se obtenía un óxido de grafito con mayor grado de oxidación que el producto obtenido por el método de Brodie. En 1957 fue publicado el trabajo de William S. Hummers y Richard E. Offeman [19] "Preparation of Graphitic Oxide" en el cual presentaba un método relativamente más rápido y seguro para la oxidación del grafito que los métodos más utilizados en esas fechas. En este trabajo se reportaba la mezcla de ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sodio y permanganato de potasio para la oxidación del grafito, acorde con su reporte el proceso de oxidación se lleva a cabo en un total de dos horas y

el producto obtenido tiene un grado de oxidación mayor al del método de Staudenmaier. Desde 2004, el trabajo de Hummers y Offeman para la obtención de óxido de grafito fue retomado, ya que el óxido de grafito se usa como precursor para la obtención del grafeno. En los últimos años el método de Hummers ha sufrido una serie de modificaciones y es la vía para la obtención de grafeno más utilizada en los laboratorios actualmente. Una de las modificaciones del método de Hummers reporta un óxido de grafito con menos defectos al exfoliar el grafito calentándolo con microondas antes de ser sometido al proceso de oxidación [32]. Se ha reportado el método de Hummers excluyendo el NaNO_3 [33]. Al eliminar el NaNO_3 no se producen gases tóxicos como $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$, el óxido de grafito obtenido es de la misma calidad que al implementar el método de Hummers convencional y el producto es más fácil de lavar ya que no se encuentran en la solución de iones como Na^+ y NO_3^- difíciles de eliminar. Otra variación del método es sin utilizar el NaNO_3 , al mismo tiempo que se aumenta la cantidad de KMnO_4 y se usa una mezcla de 9:1 $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_3\text{PO}_4$ [34], este método es de los más utilizados en la actualidad ya que de esta manera se mejora la eficiencia del óxido de grafito, se reporta un producto con menos defectos estructurales y no se liberan gases tóxicos durante la reacción. También se ha reportado la oxidación del grafito mezclando KMnO_4 , H_2SO_4 y grafito a temperatura ambiente en agitación magnética y agregando H_2O_2 después de tres días [35].

4.4.1 Reducción del Óxido de grafeno

La reducción térmica permite reducir el GO o exfoliar directamente el óxido de grafeno en un solo paso, además, no es necesario emplear reactivos químicos. Los principales inconvenientes de la reducción térmica son la creación de defectos topológicos y vacantes producidos durante la eliminación de los grupos funcionales. No obstante, a temperaturas superiores a 1000 °C se favorece la restauración de la estructura sp^2 lo que permite la obtención de óxido de grafeno reducido (OGR) con conductividades del orden de 2300 S m^{-1} . Por otro lado los métodos de reducción más habituales son aquellos que se realizan por métodos químicos implicando la exposición del óxido de grafeno a agentes reductores, principalmente la hidracina (N_2H_4) y el borohidruro de sodio (NaBH_4). La toxicidad de estos compuestos hace que sea inapropiado para la síntesis de OGR en grandes cantidades. En la Tabla 4.1 se muestran algunos resultados de investigaciones en los que se utilizan diferentes agentes para la reducción del óxido de grafeno [36]. Al reducir el óxido de grafeno para la obtención de grafeno, lo que se busca es eliminar todos los grupos funcionales del oxígeno presentes en el óxido de grafeno, al no eliminar estos grupos funcionales del oxígeno en su totalidad al producto obtenido se le conoce como OGR, el cual es una hoja de grafeno pero con pocos grupos funcionales del oxígeno presentes, es decir con menos grupos funcionales del oxígeno que los que contenía el óxido de grafeno.

Tabla 4.1. Agentes reductores con temperatura y tiempo de reducción adaptado de 36.

Agentes reductores	Temperatura de reducción (°C)	Tiempo de reducción (hrs)
Hidrazina	100	24
Hidroquinona	25	20
Álcali	50-90	Pocos minutos
Borohidruro de sodio	25	2
Ácido ascórbico	95	24
Ácido yodhídrico	100	1
Ácido yodhídrico con ácido acético	40	40
Pirogalol	95	1
Bencilamina	90	1.5
Hidroxilamina	90	1
Aluminio en polvo con ácido clorhídrico	25	0.5
Hierro en polvo con ácido clorhídrico	25	6
Aminoácidos (l-cisteína)	25	12-72
Alcoholes	100	24
Dimetilformamida	153	1

4.5 Óxido de grafeno decorado con nanopartículas metálicas.

Actualmente el grafeno una mono capa de carbono con una estructura cristalina como panal de abeja ha despertado la atención de científicos experimentales como teóricos debido a su peculiar nanoestructura y sus extraordinarias propiedades que presenta, el grafeno resulta muy atractivo por que puede ser utilizado en la construcción de nuevos materiales a nanoescala [37] por ejemplo, puede ser utilizado de acuerdo a ciertas características como material en la producción de nanosensores [37-38]. Algunos

grupos de investigación experimentales han mostrado que las propiedades eléctricas del grafeno pueden ser modificadas mediante un dopage o decorando las hojas de grafeno con otros átomos, lo cual provee una nueva ruta de estudio sobre grafeno y del modelado de sus propiedades electrónicas para sus posibles aplicaciones en diferentes nanodispositivos de acuerdo a las necesidades. Hoy en día el grafeno ha sido decorando de forma satisfactoria con un numerosos átomos, moléculas y nanopartículas de entre los cuales se encuentran Ag, Au, Cu, CuO, ZnO, Cu₂O las cuales son preparados por diferentes métodos [39-46]. El Cu y CuO han atraído la atención debido a sus diversas aplicaciones y han sido utilizados en diferentes áreas como lo son: sensores de gas, celdas solares, fotocatalizadores, transistores etc. [47-52]. Los métodos de preparación de grafeno decorado con Cu y CuO incluyen el calentamiento de una solución acuosa de la sal del metal en presencia de grafeno sintetizado por una descarga de arco eléctrico, mediante la ruta solvotermal se prepara CuO y grafeno mediante la reducción del óxido de grafeno utilizando un agente reductor como la hidrazina y la reducción química de sales de Cu en solución acuosa en presencia de hidrógeno con grafeno exfoliado [53-57]. También se ha reportado el uso de OGR como soporte para dispersar y estabilizar de nanopartículas (Fe₃O₄, CdS, CdSe, SnO₂, TiO₂, Co₃O₄, etc.) [58-59]. Por las propiedades electrónicas, ópticas y catalíticas que muestran las nanopartículas metálicas juegan un papel muy importante en un sin fin de aplicaciones y el interés sobre ellas ha crecido debido a los cambios que muestran en sus propiedades en función al tamaño y al método de síntesis. Nanopartículas de metales de transición como Fe, Co y Ni debido a

sus inusuales propiedades despiertan gran atracción en el estudio de sus propiedades estructurales y electrónicas ya que han sido ampliamente utilizadas para decorar nanotubos de carbono los cuales despliegan interesantes propiedades magnéticas y catalíticas. La inclusión de nanopartículas metálicas en una matriz basada en monocapas de grafeno es tema de elemental relevancia en la investigación y desarrollo de nuevos materiales con el propósito de detonar sus propiedades en potenciales aplicaciones.

En la bibliografía se han encontrado diversas investigaciones acerca de la funcionalización y el anclaje de nanopartículas sobre óxido de grafeno como sustrato [60-62]. Muszynski y colaboradores sintetizan nanopartículas de oro mediante la reducción química de HAuCl_4 con NaBH_4 en una suspensión de grafeno con octadecilamina [62]. Mediante arco de plasma se depositan nanocristales de Ag en hojas de óxido de grafeno, obteniendo tamaños de cristales de alrededor de 5-10 nm sobre la hoja del OG [61]. De acuerdo a la literatura las partículas metálicas sobre superficies de óxido de grafeno originan nuevos materiales híbridos o compuestos que tienen gran importancia en áreas tales como la óptica, la electrónica, la catálisis y los sensores así como en el área biológica puesto que se han reportado la actividad microbiana del grafeno y sus compósitos, por ejemplo Shen y colaboradores reportan que compósitos de grafeno con plata presentan buena actividad antimicrobiana contra *Colibacillus*, *S. Aureus* y *C. Albicans* [63]. También se ha reportado la síntesis e investigación de estos materiales híbridos como almacenadores de energía por ejemplo Zhao et al reporta la preparación de grafeno/ Co(OH)_2 por electro-deposición catódica de Co(OH)_2 depositado

por vapor químico en níquel con un recubrimiento de grafeno [64]. El compuesto $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{grafeno}$ es sintetizado por el método de hidrotérmal con la ayuda de hexametilentetamina que es reportado por Yang y colaboradores [65]. Qingli Hao et al reportan las propiedades electroquímicas de compósitos de grafeno dopado con Nitrógeno (N) decorado con partículas $\text{M}(\text{OH})_2$ en donde $\text{M} = \text{FeO}$, Co y Ni los cuales fueron sintetizados por un método sencillo a baja temperatura, el cual se describe brevemente a continuación: se dispersa 100 mg de óxido de grafito en 100 mL de agua desionizada en ultrasonido, posteriormente a la solución de OG se agrega 0.46 gr de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ó 1.84 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y se pone en agitación por 30 min. Después se disuelve 18 g de urea y la mezcla se lleva a una temperatura de 95 °C por 12 hr. El producto se filtra y se lava con agua destilada. Para el grafeno dopado con Nitrógeno y adornado con FeOOH ; 1.45 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se mezcla con 100 mL de la solución de OG bajo agitación constante por 30 min después 1 gr de urea se disuelve en la solución y después de una hora la mezcla se lleva a una temperatura de 95 °C por 10 hr en agitación vigorosa, el producto obtenido se filtra y se lava con agua destilada, como producto se obtiene nanocompositos de grafeno adornado con nano agujas de FeOOH y $\text{Co}(\text{OH})_2$ con un diámetro entre 10 y 30 nm [66]. Jiantai Ma y colaboradores reporta la preparación de nanocompósitos de Ni/grafeno funcionalizado para la absorción de compuestos aromáticos en el tratamiento de aguas residuales, en el método de síntesis reportado por Jiantai Ma los nanocompósitos son preparados mezclando 200 mg de grafeno en una solución del 20% en peso de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y puesto en agitación por 24

horas a temperatura ambiente después la mezcla es filtrada y calentada a 400 °C por una hora en una atmósfera de nitrógeno posteriormente las muestras se reducen utilizando H₂ a 400 °C por 1.5 horas y después un flujo de H₂ y Ar a 400 °C. Como resultado se obtienen partículas semiesféricas de Ni de alrededor de 20 a 50 nm dispersas sobre las hojas de grafeno, las cuales presentan propiedades magnéticas y una herramienta en la absorción para remover compuestos aromáticos en desechos de agua [67]. Se ha reportado el uso de Etilenglicol como reductor y estabilizador en la preparación de nanopartículas metálicas como Ag, Au, Pd, Ru, Ni. Donde éste muestra capacidad reductora suave en la reducción de óxido de grafeno [68-72]. En ésta sección se propone una ruta de síntesis de óxido de grafeno reducido decorado con nanopartículas metálicas como Fe, Co, Ni y Cu la cual consiste en la reducción del óxido de grafeno obtenido mediante el método de Hummers anexo a la sal metálica en una solución de PVP y etilenglicol bajo condiciones hidrotermal en un reactor Parr. La eliminación de grupos funcionales del oxígeno en el OG nos permitirá una mejor absorción de las nanopartículas metálicas en la superficie del OG.

4.6 Método Experimental

4.6.1 Oxidación del Grafito

La síntesis de óxido de grafito se llevó a cabo empleando el método Hummers, que es uno de los métodos clásicos de preparación de óxido de grafito. Se seleccionó este método por ser uno de los que proporciona óxidos de grafito con mayor grado de oxidación. Los materiales de usados fueron permanganato de potasio (KMnO₄), Nitrato de sodio (NaNO₃), grafito en polvo en calidad reactivo de la marca Sigma Aldrich, agua

desionizada, ácido sulfúrico (H_2SO_4) y peróxido de hidrógeno al 3 % en agua (H_2O_2). En un matraz de tres bocas se introdujeron 2 gr de polvo de grafito, junto con 1 gr de NaNO_3 y 46 mL de H_2SO_4 concentrado. Posteriormente, a la mezcla (con agitación y en baño frío) se añadieron lentamente 6 gr de KMnO_4 (dado que el Mn (VII) a más de 50 °C o en presencia de materia orgánica es explosivo) y se mantiene en agitación constante por 1 hr posteriormente toda la mezcla de reacción se mantuvo durante 30 minutos con agitación suave en un baño de agua a 35 °C durante este periodo se observa que la mezcla se torna espesa y de un color café oscuro. Transcurrido este tiempo, se añadieron 92 mL de agua desionizada (H_2O) lo que genera una reacción exotérmica que eleva la temperatura de la mezcla hasta aproximadamente 98 °C en este proceso se liberan gases. La reacción se mantuvo durante 1 hora con agitación. Para finalizar se agrega a la mezcla 80 mL de agua oxigenada (H_2O_2) al 3 %. En la Figura 4.3 se observan fotografías del sistema de reacción que se utilizó.

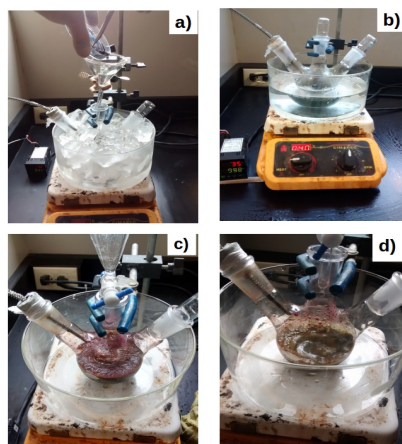


Figura 4.3 Fotografías del sistema de reacción que se utilizó, a) baño frío, b) mezcla a 35 °C c) se adiciona del agua desionizada y d) mezcla con agua oxigenada.

Finalmente al producto se le agregó una solución de agua desionizada y ácido clorhídrico (10:1) y se dejó en agitación constante por 30 minutos esto para ayudar a remover iones de los residuos presentes en la solución y así acelerar el proceso de lavado, posteriormente la mezcla se colocó en tubos de ensayo y se centrifugó por 15 minutos, el precipitado se recuperó y se colocó nuevamente con agua desionizada en tubos de ensayo dentro del baño de ultrasonido por 30 minutos y después se colocó en la centrifugadora por 30 minutos, este proceso se repitió varias veces hasta obtener un pH neutro, al someter al óxido de grafito en ultrasonido este es exfoliado, dando lugar al óxido de grafeno (OG), finalmente el sólido es recuperado por medio de un filtro y disuelto en 20 mL de agua desionizada, se depositaron unas gotas de la solución en un porta muestras y se dejó secar a temperatura ambiente (ver Figura 4.4) para caracterizarla por difracción de rayos X (DRX) el material restante obtenido se dejó secar a temperatura ambiente, el producto obtenido fue de 1.5 gramos de sólido aproximadamente.



Figura 4.4 Imágenes del proceso de limpieza y exfoliación del óxido de grafito.

4.6.2 Reducción del Óxido de Grafeno

Con la finalidad de comparar, se redujo .5 gr del material obtenido de OG mediante una reacción térmica, en la cual se colocan .5 gr de OG en un matraz de tres bocas en un baño de temperatura a 95 °C por 24 horas. Al término de la reacción la solución se colocó en tubos de ensayo y se centrifugó por 15 minutos y se desechó el sobrenadante, el sólido sedimentado y se filtró con abundante agua desionizada, el cambio de color de café a negro en el óxido grafeno es un indicador de que se llevo acabo la reducción en el OG. Posteriormente se dejó secar el material obtenido a temperatura ambiente para someterlo a un proceso de caracterización con el objetivo de conocer nuestro material y observar si hubo algún cambio en la composición de nuestro material, en la Figura 4.5. se ilustra el sistema de reacción utilizado para la reducción del OG.

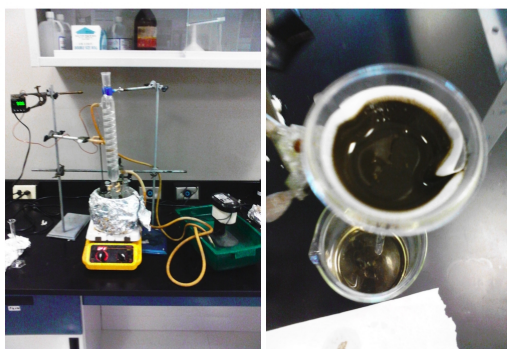


Figura 4.5. Fotografía del sistema de reacción para la reducción del OG y el filtrado del material.

4.6.4 Síntesis de OGR decorado con nanopartículas.

Para la síntesis del óxido de grafeno reducido decorado con nanopartículas metálicas se utiliza como solvente y agente reductor el etilenglicol (EG), el PVP como agente estabilizador. Las sales precursoras son disueltas en EG con OG y PVP para posteriormente ser colocadas en un vaso de teflón dentro de un reactor Parr a una temperatura de 200 °C por 3 horas. En la Figura 4.6 se muestra un diagrama esquemático de la síntesis realizada.

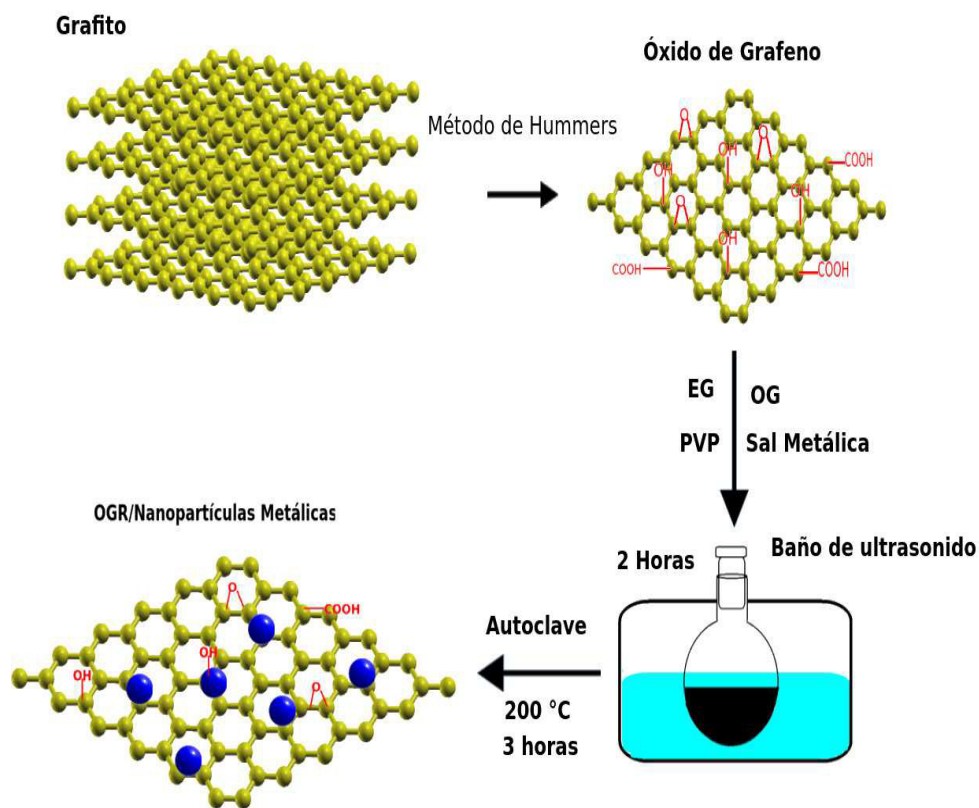


Figura 4.6. Diagrama del proceso de síntesis del OGR/Nanopartículas metálicas.

Después de preparar óxido de grafeno previamente mediante el método de Hummers, descrito anteriormente el producto se deja secar a 40 °C por 24 horas (en la Figura 4.7 se ilustran dos fotografías del OGR seco), posteriormente se toman .5 gr para preparar cada compuesto, 4 muestras en total. El óxido de grafeno se dispersó en 60 ml de etilenglicol en un baño de ultrasonido por 2 horas para estimular la exfoliación de las hojas del OG. Esto se realizó para las 4 muestras que se prepararon.

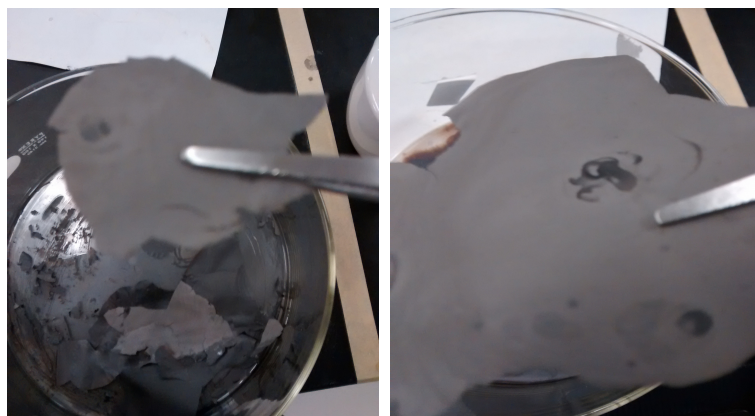


Figura 4.7 Óxido de grafeno secado a 45 °C por 24 horas.

Después a la mezcla se agregó .1 gr de cada sal metálica en cada muestra que se preparó $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_2\text{Co}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y Cu_2SO_4 respectivamente añadiendo también en cada muestra .75 gr de PVP (40,000 PW), la solución se sonicó por 2 horas más. Cada precursor grado reactivo utilizado se adquirió en Sigma Aldrich.

En seguida la solución de cada compuesto se coloca en un vaso de teflón de 120 ml y se coloca en un autoclave (reactor Parr 4560) para llevarlo a 200 °C (Figura 4.8) manteniendo la temperatura por un tiempo de 2 horas, transcurrido el tiempo de reacción el autoclave se deja enfriar a temperatura ambiente, el sólido es recolectado mediante

centrifugación, posteriormente el material obtenido es filtrado y lavado con una solución de acetona-agua a una proporción de 1:1, el producto final es llevado a una estufa de secado a 90 °C por 24 horas.

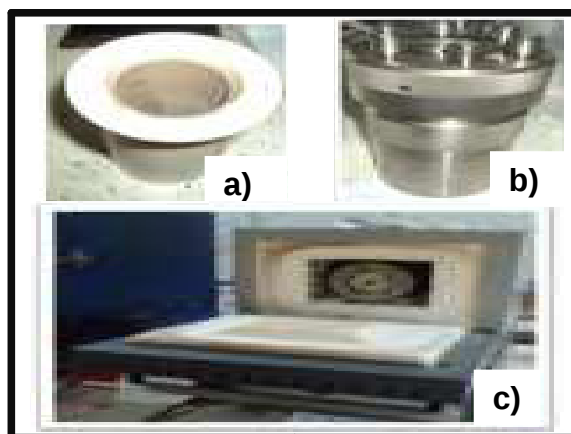


Figura 4.8 a) Vaso de teflón, b) reactor Parr y c) reactor Parr en horno.

El polvo obtenido es catalogado como OGR-Ni, OGR-Co, OGR-Fe y OGR-Cu para posteriormente caracterizarlo por microscopia electrónica de barrido y microscopia electrónica de transmisión.

4.7 Caracterización

Es este trabajo para la caracterización del OG se emplean fundamentalmente técnicas de espectroscópicas para identificar la fase presente en nuestro material y observar el cambios en su estructura y la presencia de grupos funcionales en la muestra. El análisis estructural del producto obtenido se realizó mediante difracción de rayos X, esta técnica es de gran utilidad para observar cambios en la estructura del OG después del proceso de oxidación, así mismo nos permite ver de forma cualitativa la reducción del OG. La difracción de rayos X en polvos se llevó a cabo en un equipo Riaku Miniflex II con una radiación de Cu K α ($\lambda = 1.5418$ nm) y los datos fueron recolectados en un intervalo en 2θ de $5 - 90^\circ$ con una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{s}$. Para este análisis se utilizaron .2 gr de polvo en el porta muestras.

A partir de espectros de IR se pueden determinar los grupos funcionales de los materiales. En este trabajo se emplea esta técnica para comprobar de forma cualitativa la presencia de diferentes grupos funcionales de oxigenados. Para ello se usó un espectrofotómetro de infrarrojo provisto de un dispositivo de reflectancia total atenuada Perkin Elmer Spectrum One. Entre 0.1–0.2 g de polvo se usaron para dicho análisis. El intervalo de longitud de onda para obtener los espectros fue de $4000\text{--}550$ cm^{-1} , correspondiente a la región media del espectro de infrarrojo.

Para el análisis morfológico se usó microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6510LV con detector EDS Oxford Instruments X-Max. El análisis de microscopia de transmisión se realizó en un TEM de la marca JEOL 2010 con filamento de LaB₆.

4.8 Resultados y Discusiones

4.8.1 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX) nos muestra una prueba de la reacción de oxidación a la que se sometió el grafito y de la modificación de la estructura. La difracción de rayos X por el método de polvos se llevó a cabo en un equipo Riaku Miniflex II con una radiación de Cu K α ($\lambda = 1.5418$). El patrón de difracción del grafito inicial se muestra en la figura 4.9.

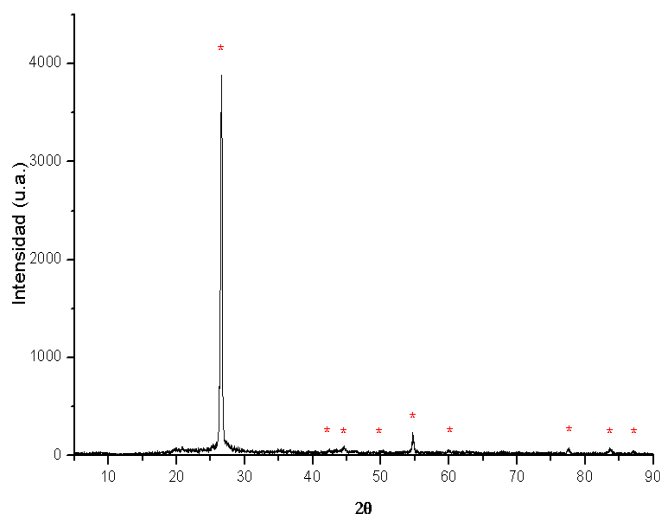


Figura 4.9 Patrón de difracción del grafito.

El patrón de difracción del grafito utilizado se indexó con la tarjeta JCPDS 43-1308 de la base de datos Powder Diffraction File (Joint Committee on Powder Diffraction standards (puntos rojos en Figura 4.9). En la figura 4.10 se ilustra el difractograma correspondiente al grafito después de la reacción de oxidación al cual se sometió (método de Hummers), en el cual se observa un pico alrededor de 11.2°

aproximadamente, lo cual es evidente un cambio en la estructura cristalina del grafito después de la oxidación y la exfoliación dando lugar al óxido de grafeno (OG). El pico intenso en $2\theta \approx 11.2^\circ$ (Figura 4.10) de acuerdo a la literatura es a consecuencia de la incorporación de grupos funcionales en los planos del grafito incrementando la distancia interplanar en el grafito, este resultado es acorde a lo reportado por otros investigadores [73,74].

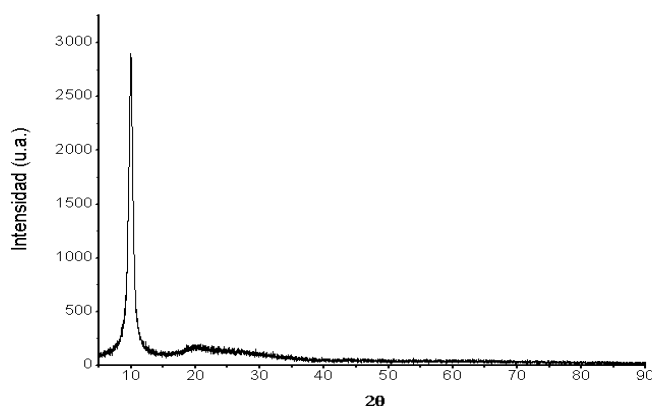


Figura 4.10 Patrón de difracción del óxido de grafeno (OG).

En la figura 4.11 se muestra el patrón de difracción del OG después de la reacción de reducción mediante temperatura en un baño de aceite a 90° por 24 horas, en el difractograma de la figura 4.12 se observa que, el pico en $2\theta \approx 11.2^\circ$ disminuye de forma considerable en intensidad, esto debido a la reducción de grupos funcionales en las hojas del OG, dando lugar al óxido de grafeno reducido puesto que el difractograma nos indica una reducción parcial. El pico ancho que se presenta en $2\theta \approx 24^\circ$ podría sugerir la presencia de hojuelas de OGR de diferentes tamaños esto de acuerdo a lo reportado en otros trabajos [74,75].

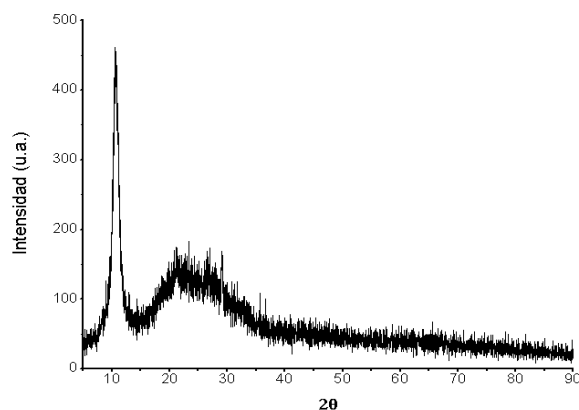


Figura 4.11 Patrón de difracción del óxido de grafeno reducido (OGR).

4.8.2 Espectroscopia infrarroja.

Las muestras también se caracterizaron usando espectroscopia vibracional con transformada de Fourier (FT-IR por sus siglas en inglés) para verificar la existencia de grupos funcionales del oxígeno en el óxido de grafeno así como la disminución de estos grupos después de la reacción de reducción. En la figura 4.12 se ilustra el espectro obtenido de la muestra de grafito comercial esto para tener referencia del espectro después de someterlo al proceso de oxidación.

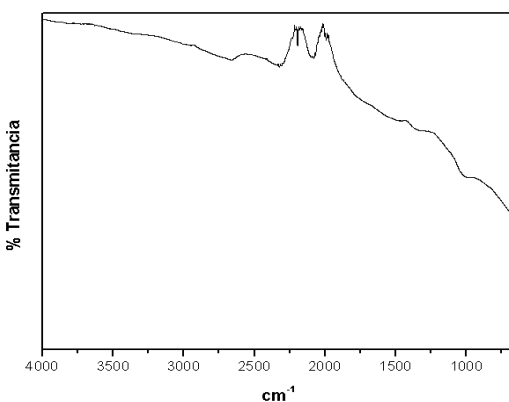


Figura 4.12 Espectro FT-IR del grafito utilizado.

Los espectros de infrarrojo del grafito y el óxido de grafeno (Figura 4.13 y Figura 4.12) difieren significativamente, en el OG se observan las bandas de absorción de los grupos funcionales. El espectro de OG que se muestra en la Figura 4.13 y se observa que aproximadamente en 1060 cm^{-1} se muestra la banda característica de los grupos epoxi (C-O-C), cerca de 1700 cm^{-1} se exhibe una banda propia al modo de vibración de estiramiento de los enlaces de los grupo carboxilo (C=O), el mismo espectro (Figura 4.13) presenta una banda alrededor de 1645 cm^{-1} que corresponde a la vibración de los enlaces C=C, también se observan bandas alrededor de 3400 cm^{-1} y 1350 cm^{-1} asociadas a la vibración de estiramiento y de flexión de los enlaces C-OH respectivamente.

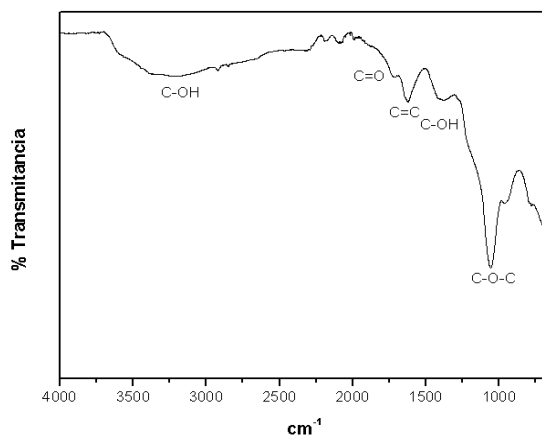


Figura 4.13 Espectro de FT-IR del óxido de grafeno.

El espectro FT IR después de la reducción del óxido de grafeno (OGR) mediante temperatura se muestra en la figura 4.14 en el cual se ilustra como disminuyen las intensidades de las bandas de los grupos hidroxilo y epoxi mostradas en el espectro para el OG. Las bandas alrededor de 3400 cm^{-1} y 1350 cm^{-1} correspondiente a los enlaces C-

OH disminuyen considerablemente al igual que la banda alrededor de 1645 cm^{-1} de los enlaces (C-O-C) disminuye en intensidad, estos resultados concuerdan con lo reportado anteriormente por otros grupos de investigación [73-74].

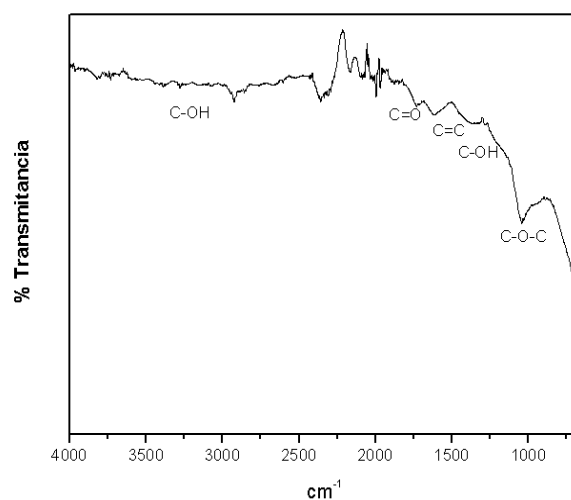


Figura 4.14 Espectro FT-IR del óxido de grafeno reducido mediante temperatura.

4.8.3 Morfología

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) que se ilustran en la Figura 4.15 muestran que la estructura del grafito corresponde a un aglomerado de hojas de grafeno agrupadas una encima de otra, sin embargo la imagen de SEM del óxido de grafeno reducido muestra una hoja de mayor transparencia, indicando que la estructura podría estar formada por un número menor de hojas de grafeno pero también muestra regiones rugosas y plegadas lo cual concuerda con lo reportado en la literatura [75].

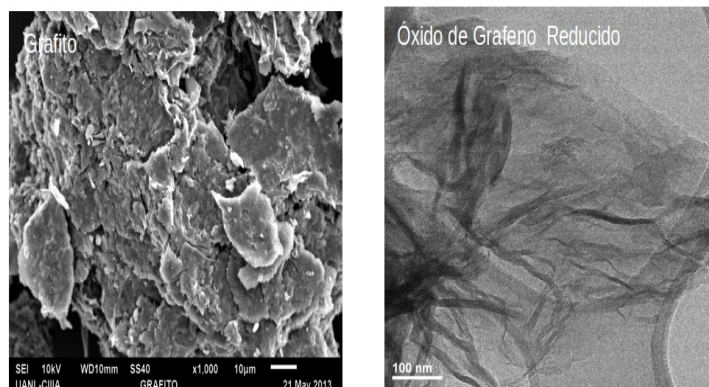
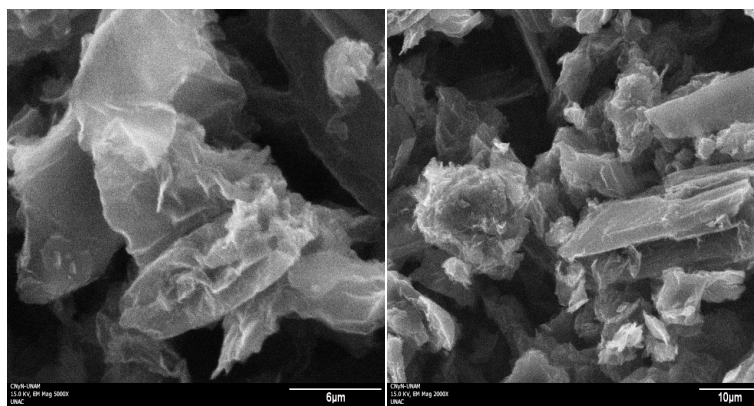
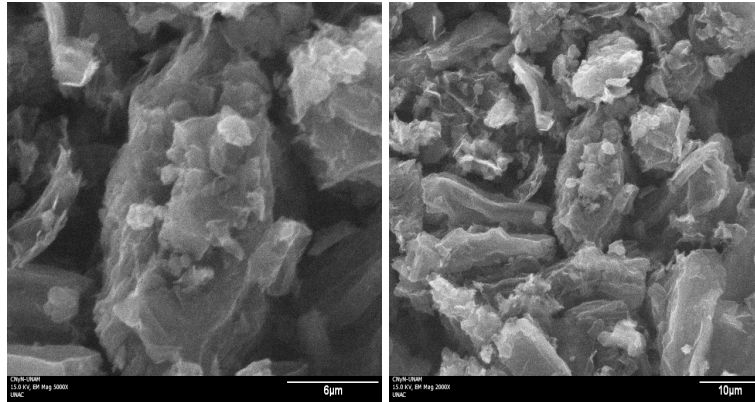


Figura 4.15 Micrografía grafito comercial (izquierda), Micrografía del óxido de grafeno reducido (derecha).

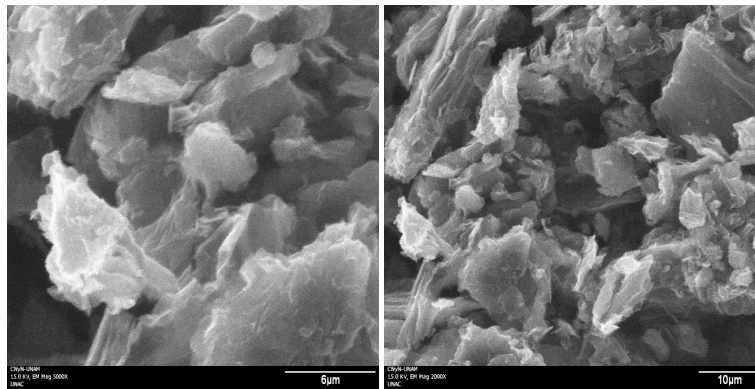
En las figuras 4.16-4.19 se ilustran micrografías del óxido de grafeno preparado con partículas metálicas (Fe,Cu, Co y Ni), en las cuales no se observa algún cambio significativo en la morfología puesto que solo se observan algunos aglomerados de las hojas de grafeno reducido.



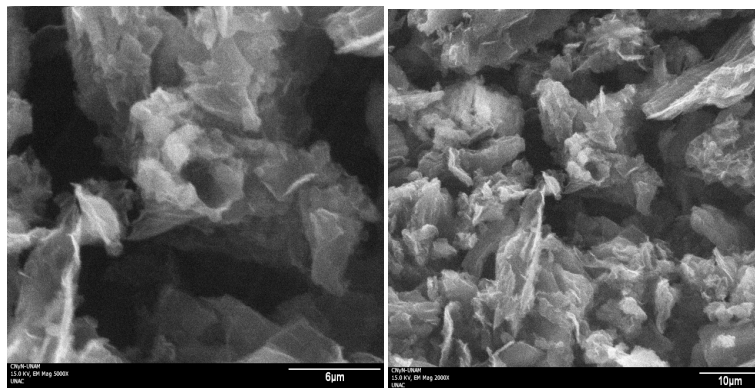
4.16 Óxido de grafeno reducido con partículas de Fe.



4.17 Óxido de grafeno reducido con partículas de Cu.



4.18 Óxido de grafeno reducido con partículas de Co.



4.19 Óxido de grafeno reducido con partículas de Ni.

4.8.4 Análisis Elemental (EDS)

Con el objetivo de comprobar que hay una disminución de la presencia de grupos funcionales en el OG después de realizar el proceso de reducción mediante temperatura; se efectuó un análisis elemental a las muestras de OG y de OGR. Así para constatar la presencia de elementos correspondientes a las partículas preparadas con el OGR. De acuerdo a los resultados (ver Figura 4.20) se puede observar que el óxido de grafeno tiene aproximadamente 51 % de peso de oxígeno y al someterlo al proceso de reducción se muestra en el resultado que este porcentaje disminuye al 24 % de peso del oxígeno aproximadamente lo cual nos apunta a que podría haber una reducción en nuestro material ya que cierto porcentaje de este oxígeno pudiera estar en nuestra muestra. La reducción no es total, por lo tanto podríamos tratar al producto final como un óxido de grafeno reducido.

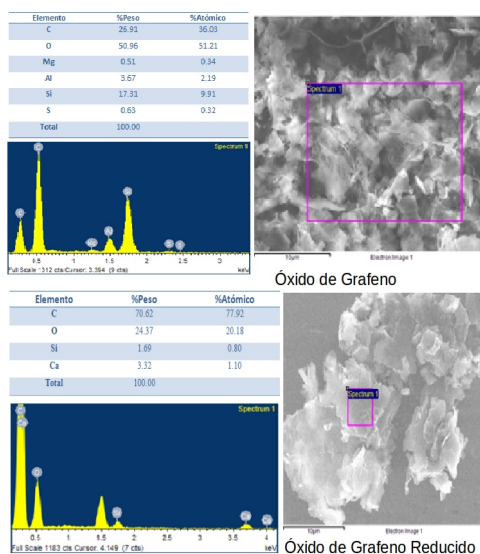


Figura 4.20 Análisis elemental de OG y OGR.

En los análisis elementales realizados a las muestras preparadas de OGR-Fe, OGR-Cu, OGR-Co y OGR-Ni ilustrados en las Figura 4.21 muestra que la composición elemental de cada muestra es en mayor parte carbono, oxígeno y en menor cantidad los elementos metálicos con los cuales fueron preparadas, esto de acuerdo a las gráficas. La presencia de oxígeno en la muestra nos indica una reducción parcial del óxido de grafeno y la energía característica para átomos de Fe (6.39 y 0.718 KeV), Cu (0.9498 KeV), Co (0.7414 6.9153 KeV) y Ni (7.46089 y 0.8515 KeV) indican la presencia de estos elementos en la muestra, para determinar el tamaño y morfología de las partículas que adornan las hojas del OGR se complementa nuestra caracterización con microscopía electrónica de transmisión (TEM).

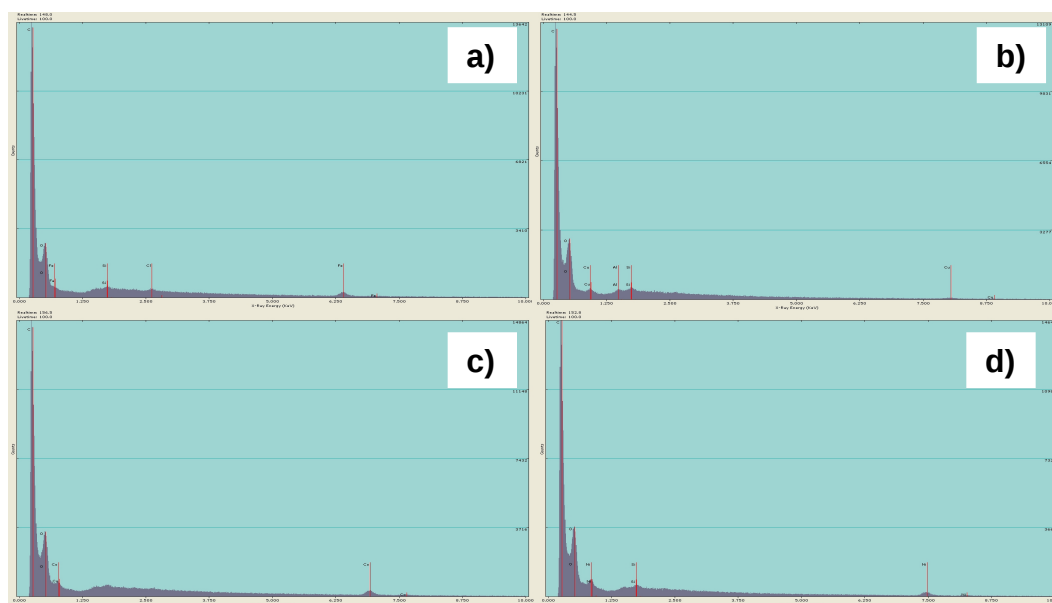


Figura 4.21 Análisis elemental de a) OGR-Fe, b) OGR-Cu, c) OGR-Co d) OGR-Ni.

4.8.5 Imágenes de Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)

En la figura 4.27 se ilustra las imágenes TEM obtenidas de la muestra de OGR con partículas de Fe en las cuales se observan partículas de diferentes tamaños en escala nanométrica sobre el óxido de grafeno, se aprecian partículas de morfología cuasi esférica menores de 30 nm aproximadamente, el patrón de difracción de electrones muestra la presencia de estructuras cristalinas.

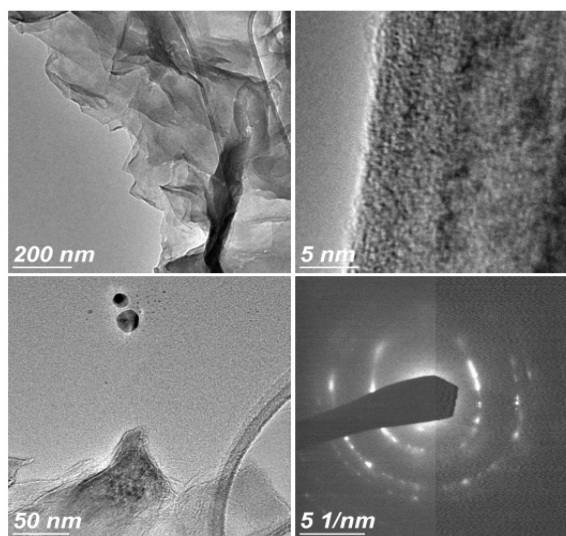


Figura 4.22 Imágenes TEM y patrón de difracción de la muestra de OGR con partículas de Fe.

De acuerdo a la Figura 4.28 que corresponde a las imágenes del OGR adornado con partículas de Cu el patrón de difracción de electrones también nos indica que son estructuras cristalinas, las partículas observadas también tienen una morfología semi-esférica y una distribución de tamaño menor a 10 nm, el uso del PVP y el ET ayudó a mantener una distribución uniforme de forma y tamaño.

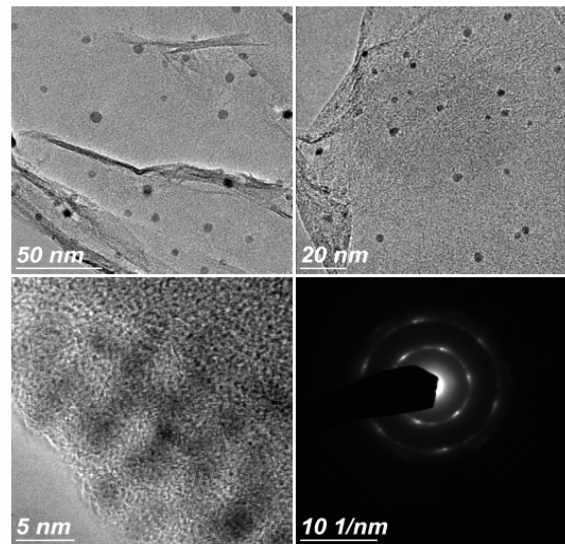


Figura 4.23 Imágenes TEM y patrón de difracción de la muestra de OGR con partículas de Cu.

La Figura 4.29 ilustra partículas de Co sobre las hojas de óxido de grafeno reducido que de acuerdo al patrón de difracción muestra características cristalinas.

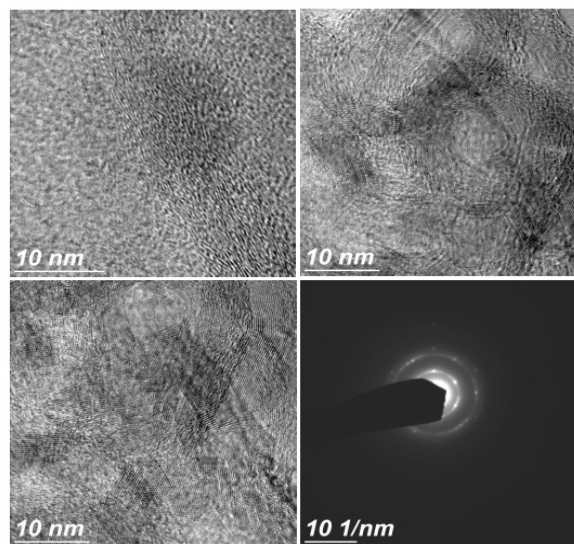


Figura 4.24 Imágenes TEM y patrón de difracción de la muestra de OGR con partículas de Co.

Las imágenes de la muestra de OGR-Ni correspondientes a la Figura 4.30 se encuentran aglomeradas en algunas zonas pero también se observan que están sobre el óxido de grafeno reducido y al igual que las muestras anteriores muestran características cristalinas de acuerdo a el patrón de difracción mostrado, se observan partículas menores a 10 nm, lo cual concuerda con los resultados reportados previamente por Zhang y colaboradores [76].

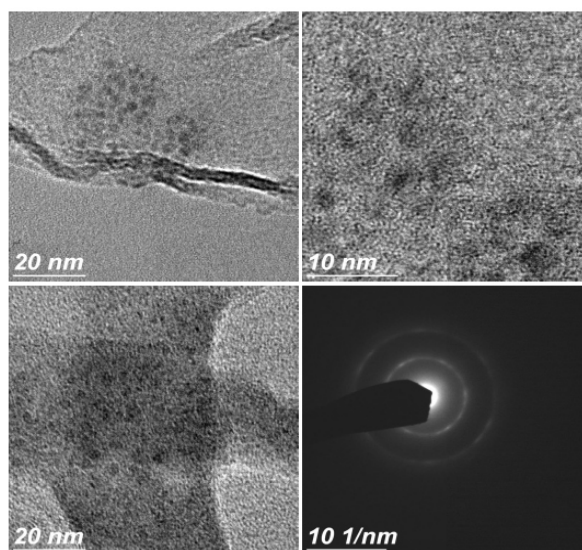


Figura 4.25 Imágenes TEM y patrón de difracción de la muestra de OGR con partículas de Ni.

En las imágenes de TEM se observa la morfología del OGR y se muestra como una hoja fina transparente con estructuras onduladas las cuales son características del óxido de grafeno. Cabe mencionar que el uso de PVP como agente de protección en el proceso de síntesis tiene un efecto importante en el resultado de la nanoestructura. Zhang reporta

una ruta de síntesis similar para sistemas de OGR-Ni pero en este trabajo se reporta que esta ruta con algunas variaciones puede ser utilizada para otros sistemas.

4.9 Conclusiones

Con base a la discusión de los resultados presentados con anterioridad se puede concluir lo siguiente :

- El método de Hummers resulta efectivo para la oxidación del grafito mediante un proceso químico. De acuerdo a los resultados de DRX mostrados en el apartado anterior se muestra un cambio en la estructura del grafito, esto debido a la oxidación de este.
- El procesos de reducción se llevó acabo de manera exitosa utilizando solo temperatura acorde a los resultados mostrados anteriormente puesto que se observan cambios considerables en los patrones de difracción y en los espectros de FT-IR obtenidos, este resultado concuerda con lo establecido en la literatura.
- En el difractograma del OG se observa un pico intenso alrededor de $2\theta \approx 11.2^\circ$ el cual ya no se encuentra en los difractogramas de los óxidos de grafeno reducidos, esto no es un indicador de que nuestro producto es grafeno, puesto que los espectros de FT-IR y los análisis EDS indican aún la presencia de grupos funcionales del oxígeno después del proceso de reducción pero si disminuye considerablemente el contenido de oxígeno corroborando que el producto obtenido es óxido de grafeno reducido (OGR).
- El método de síntesis propuesto para los compuestos de OGR adornado con nanopartículas metálicas resulto satisfactorio, de acuerdo a los resultados obtenidos por microscopia electrónica de transmisión (TEM), se obtuvieron

nanopartículas menores a los 30 nm y con buena distribución sobre el óxido de grafeno.

- Las nanopartículas de Cu presentan una mejor dispersión sobre la hoja de óxido de grafeno también presentan un menor tamaño de acuerdo a los resultados, se observan partículas de cobre de entre 3 y 5 nm.
- La reducción del óxido de grafeno en una solución de etilenglicol acoplado con la precipitación de partículas metálicas en un solo sistema en condiciones hidrotermales nos permite utilizar un agente reductor menos agresivo que la hidrazina o el borohidruro de sodio que pudieran ser tóxicos con el medio ambiente.
- Los resultados obtenidos en este estudio podrían establecer una ruta de síntesis de fácil reproducción, bajo costo y eficiente para preparar sistemas de OGR-Nps (en nuestro estudio OGR-Fe, OGR-Cu, OGR-Co y OGR-Ni) para su posible uso en el área de nanocatálisis.

4.10 Bibliografía

1. Wes, K., Carbon chemistry, Infobase Publishing, (2008).
2. Electric field effect in atomically thin carbon film. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A. Science 306(5696):pp. 666-669, (2004).
3. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. Nature, 354(6348), 56, (1991).
4. Buckminsterfullerene. Nature 318(6042): pp. 162-163. Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., Smalley, R. E. , (1985).
5. J. Jecquidez & C. Mazieres. Carbon, 24 ; 757, (1986).
6. V. Singh et al. Graphene based materials: Past, present and future. Progress in Materials Science; 56: 1178–1271, (2011).
7. J. González Carmona et al. Electrónica del grafeno. Investigación y ciencia; 408: 42-48, (2010).
8. Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S., Jiang, D., Katsnelson, M., Grigorieva, I., ... & Firsov, A. A. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. Nature, 438(7065), 197, (2005).
9. F. Reinoso. Alótropos del carbono: Experimentos de laboratorio que se hacen famosos años después. Boletín del GEC; 19: 1-3, (2011).
10. M. Inagaki et al. Graphene: preparation and structural perfection J. Mater. Chem.; 21: 3280–3294, (2011).
11. Bonaccorso, F., Lombardo, A., Hasan, T., Sun, Z., Colombo, L., & Ferrari, A. C. Production and processing of graphene and 2d crystals. Materials today, 15(12),

- 564-589, (2012).
12. A.A. Green & M.C. Hersam. Solution phase production of graphene with controlled thickness via density differentiation. *Nano. Lett.*; 9: 4031-4036. (2009).
 13. K.S Kim et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*; 457:706-710, (2009).
 14. X. Li, Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*; 324 (5932): 1312-1314, (2009).
 15. Facile synthesis of high-quality graphene nanoribbons. Jiao L, Wang X, Diankov G et al. *Nat Nanotechnol* 5(5):321–325, (2010).
 16. Graphene nanoribbon devices produced by oxidative unzipping of carbo nanotubes. Sinitskii A, Dimiev A, Kosynkin DV et al *ACS Nano* 4(9):5405–5413, (2010).
 17. Brodie, B. C. *Philos. Trans. R. Soc. London.*, 146, 249-259, (1859).
 18. Staudenmaier, L. *Verfahren zur Darstellung der Graphits ure*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 31, 1481-1487, (1898).
 19. Hummers, W. S., Offeman, R. E. J. *Preparation of graphitic oxide*, *Am. Chem. Soc.* , 80, 1339, (1958).
 20. McAllister, M. J., Li, J-L., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Abdala, A. A., Liu, J., Herrera- Alonso, M., Milius, D. L., Car, R., Prud'homme, R. K. & Aksay, I. A. *Single Sheet Funcionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite*, *Chem. Mater.*, 19, 4396–4404. (2007).
 21. Bagri, A., Mattevi, C., Acik, M., Chabal, Y. J., Chhowalla, M., Shenoy, V. B.,

- Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. *Nature Chem.* 2, 581-587, (2010).
22. Stankovich, S., Dikin, D. A., Domett, G. H. B, Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., Piner, R. D., Nguyen, S. T. y Ruoff, R. S., Graphene-based composite materials, *Nature*, 442, 282-268, (2006).
23. Park, S., Ruoff, R. S., Chemical methods for production of graphenes, *Nature Nanotech.*, 4, 217-234. (2009).
24. McAllister, M. J., Li, J-L., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Abdala, A. A., Liu, J., Herrera- Alonso, M., Milius, D. L., Car, R., Prud'homme, R. K. & Aksay, I. A. Single Sheet Funcionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite, *Chem. Mater.* 19, 4396–4404. (2007).
25. Bagri, A., Mattevi, C., Acik, M., Chabal, Y. J., Chhowalla, M., Shenoy, V. B., Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. *Nature Chem.*, 2, 581-587. (2010).
26. Stankovich, S., Dikin, D. A., Domett, G. H. B, Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., Piner, R. D., Nguyen, S. T. y Ruoff, R. S., Graphene-based composite materials, *Nature*, 442, 282-268.(2006).
27. Park, S., Ruoff, R. S., Chemical methods for production of graphenes, *Nature Nanotech.*, 4, 217-234. (2009).
28. Bourlinos, A. B., Gournis, D., Petridis, D., Szabó, T., Szeri, A., Dekány, I., Graphite oxide: chemical reduction to graphite and surface modification with primary

- aliphaticamines and amino acids *Langmuir*, 19, 6050-6055, (2003).
29. Boehm, H. P., & Stumpp, E. Citation errors concerning the first report on exfoliated graphite. *Carbon*, 7(45), 1381-1383, (2007).
30. Brodie, B. C. XIII. On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149, 249-259. (1859).
31. Verfahren zur darstellung der graphitsaure. Staudenmaier L, *Ber Dtsch Chem Ges* 31:1481–1487.(1898).
32. Luo, Z., Lu, Y., Somers, L. A., & Johnson, A. C. High yield preparation of macroscopic graphene oxide membranes. *Journal of the American Chemical Society*, 113(3), 898-899. (1990).
33. Chen, J., Yao, B., Li, C., & Shi, G. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. *Carbon*, 64, 225-229. (2013).
34. Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., ... & Tour, J. M. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano*, 4(8), 4806-4814. (2010).
35. Huang, N. M., Lim, H. N., Chia, C. H., Yarmo, M. A., & Muhamad, M. R. Simple room-temperature preparation of high-yield large-area graphene oxide. *International journal of nanomedicine*, 6, 3443. (2011).
36. Mo Song, Dongyu Cai, Graphene Functionalization: A Review, *RSC Nanoscience & Nanotechnology* No. 26, (2012).
37. a) A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* 6, 183–191.(2007) b) J. C. Meyer,

- A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth and S. Roth, *Nature*, , 446, 60–63, (2007) c) D. Li and R. B. Kaner, *Science*, 320, 1170–1171. (2008). d) Y.y. Shao, J. Wang, H. Wu, J. Liu, I.A. Aksay, Y. Lin, *J. Electroanalysis* 22 1027, (2010).
38. Pu, H. H., Rhim, S. H., Gajdardziska-Josifovska, M., Hirschmugl, C. J., Weinert, M., & Chen, J. H. A statistical thermodynamics model for monolayer gas adsorption on graphene-based materials: implications for gas sensing applications. *RSC Advances*, 4(88), 47481-47487, (2014).
39. Ye, D., Liang, G., Li, H., Luo, J., Zhang, S., Chen, H., & Kong, J. A novel nonenzymatic sensor based on CuO nanoneedle/graphene/carbon nanofiber modified electrode for probing glucose in saliva. *Talanta*, 116, 223-230, (2013).
40. Wang, B., Wu, X. L., Shu, C. Y., Guo, Y. G., & Wang, C. R. Synthesis of CuO/graphene nanocomposite as a high-performance anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 20(47), 10661-10664. (2010).
41. Jagannadham, K. Thermal conductivity of copper-graphene composite films synthesized by electrochemical deposition with exfoliated graphene platelets. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 43(2), 316-324. (2012).
42. Zhou, L., Shen, F., Tian, X., Wang, D., Zhang, T., & Chen, W. (2013). Stable Cu₂O nanocrystals grown on functionalized graphene sheets and room temperature H₂S gas sensing with ultrahigh sensitivity. *Nanoscale*, 5(4), 1564-1569. (2013).
43. Lightcap, I. V., Kosel, T. H., & Kamat, P. V. . Anchoring semiconductor and metal

- nanoparticles on a two-dimensional catalyst mat. Storing and shuttling electrons with reduced graphene oxide. *Nano letters*, 10(2), 577-583. (2010).
44. Cui, S., Pu, H., Mattson, E. C., Lu, G., Mao, S., Weinert, M., ... & Chen, J. Ag nanocrystal as a promoter for carbon nanotube-based room-temperature gas sensors. *Nanoscale*, 4(19), 5887-5894. (2012).
45. Cui, S., Pu, H., Lu, G., Wen, Z., Mattson, E. C., Hirschmugl, C., ... & Chen, J. Fast and selective room-temperature ammonia sensors using silver nanocrystal-functionalized carbon nanotubes. *ACS applied materials & interfaces*, 4(9), 4898-4904. (2012).
46. Baby, T. T., & Sundara, R. Synthesis and transport properties of metal oxide decorated graphene dispersed nanofluids. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(17), 8527-8533. (2011).
47. Wijesundera, R. P. Fabrication of the CuO/Cu₂O heterojunction using an electrodeposition technique for solar cell applications. *Semiconductor Science and Technology*, 25(4), 045015. (2010).
48. Anandan, S., Wen, X., & Yang, S. Room temperature growth of CuO nanorod arrays on copper and their application as a cathode in dye-sensitized solar cells. *Materials Chemistry and Physics*, 93(1), 35-40. (2005).
49. Jiang, L. C., & Zhang, W. D. A highly sensitive nonenzymatic glucose sensor based on CuO nanoparticles-modified carbon nanotube electrode. *Biosensors and Bioelectronics*, 25(6), 1402-1407. (2010).

50. Fu, T. CuS-doped CuO nanoparticles sensor for detection of H₂S and NH₃ at room temperature. *Electrochimica Acta*, 112, 230-235. (2013).
51. Comanac, A., de'Medici, L., Capone, M., & Millis, A. J. Optical conductivity and the correlation strength of high-temperature copper-oxide superconductors. *Nature Physics*, 4(4), 287. (2008).
52. Gao, S., Yang, S., Shu, J., Zhang, S., Li, Z., & Jiang, K. Green fabrication of hierarchical CuO hollow micro/nanostructures and enhanced performance as electrode materials for lithium-ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(49), 19324-19328. (2008).
53. Mai, Y. J., Wang, X. L., Xiang, J. Y., Qiao, Y. Q., Zhang, D., Gu, C. D., & Tu, J. P. CuO/graphene composite as anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 56(5), 2306-2311.(2011).
54. Liu, S., Tian, J., Wang, L., Luo, Y., & Sun, X. One-pot synthesis of CuO nanoflower-decorated reduced graphene oxide and its application to photocatalytic degradation of dyes. *Catalysis Science & Technology*, 2(2), 339-344. (2012).
55. Qiu, D., Zhao, B., Lin, Z., Pu, L., Pan, L., & Shi, Y. In situ growth of CuO nanoparticles on graphene matrix as anode material for lithium-ion batteries. *Materials Letters*, 105, 242-245. (2013).
56. Zhou, X., Zhang, J., Su, Q., Shi, J., Liu, Y., & Du, G. Nanoleaf-on-sheet CuO/graphenecomposites: Microwave-assisted assemble and excellent electrochemical performances for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 125,

- 615-621. (2014).
57. Yusoff, N., Huang, N. M., Muhamad, M. R., Kumar, S. V., Lim, H. N., & Harrison, I. Hydrothermal synthesis of CuO/functionalized graphene nanocomposites for dye degradation. *Materials Letters*, 93, 393-396. (2013).
58. a) Zhou, K., Zhu, Y., Yang, X., & Li, C. One-pot preparation of graphene/Fe₃O₄ composites by a solvothermal reaction. *New Journal of Chemistry*, 34(12), 2950-2955. (2010). b) Wang, J. Z., Zhong, C., Wexler, D., Idris, N. H., Wang, Z. X., Chen, L. Q., & Liu, H. K. . Graphene-encapsulated Fe₃O₄ nanoparticles with 3D laminated structure as superior anode in lithium ion batteries. *Chemistry–A European Journal*, 17(2), 661-667. (2011). c) Paek, S. M., Yoo, E., & Honma, I. Enhanced cyclic performance and lithium storage capacity of SnO₂/graphene nanoporous electrodes with three-dimensionally delaminated flexible structure. *Nano letters*, 9(1), 72-75. (2008).
59. a) Wang, D., Choi, D., Li, J., Yang, Z., Nie, Z., Kou, R., ... & Aksay, I. A. Self-assembled TiO₂–graphene hybrid nanostructures for enhanced Li-ion insertion. *ACS nano*, 3(4), 907-914. (2009). b) Cong, H. P., He, J. J., Lu, Y., & Yu, S. H. Water-soluble magnetic-functionalized reduced graphene oxide sheets: in situ synthesis and magnetic resonance imaging applications. *Small*, 6(2), 169-173. (2010). c) Wang, Y., Yao, H. B., Wang, X. H., & Yu, S. H. One-pot facile decoration of CdSe quantum dots on graphene nanosheets: novel graphene-CdSe nanocomposites with tunable fluorescent properties. *Journal of Materials Chemistry*, 21(2), 562-566. (2011).

60. Zhou, X., Huang, X., Qi, X., Wu, S., Xue, C., Boey, F.Y.C., Yan, Q., Chen, P., Zhang, H., In situ synthesis of metal nanoparticles on single-layer graphene oxide and reduced graphene oxide surfaces, *J. Phys. Chem. C*, 113, 10842. (2009).
61. Lu, G., Mao, S., Park, S., Ruoff, R. S., Chen, J., Facile, noncovalent decoration of graphene oxide sheets with nanocrystals, *Nano Res.* 2, 192. (2009).
62. Muszynski, R., Seger, B., Kamat, P. V., Decorating graphene sheets with gold nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, 112, 5263. (2008).
63. a) Shen, J., Shi, M., Li, N., Yan, B., Ma, H., Hu, Y., & Ye, M. Facile synthesis and application of Ag-chemically converted graphene nanocomposite. *Nano research*, 3(5), 339-349. (2010). b) Hu, W., Peng, C., Luo, W., Lv, M., Li, X., Li, D., Huang, Q., Fan, C., Graphene-based antibacterial paper, *ACS Nano*. 7, 4317. (2010). c) Akhavan, O., Ghaderi, E., Photocatalytic reduction of graphene oxide nanosheets on TiO₂ thin films for photoinactivation of bacteria in solar light irradiation, *J. Phys. Chem. C*, 113, 20214. (2009).
64. C. Zhao, X. Wang, S. Wang, Y. Wang, Y. Zhao, W. Zheng, Synthesis of Co(OH)₂/graphene/Ni foam nano-electrodes with excellent pseudocapacitive behavior and high cycling stability for supercapacitors, *Int. J. Hydrogen Energy* 37 11846. (2012).
65. S. Yang, X. Wu, C. Chen, H. Dong, W. Hu, X. Wang, Spherical α -Ni(OH)₂ nanoarchitecture grown on graphene as advanced electrochemical pseudocapacitor materials, *Chem. Commun.* 48 2773. (2012).

-
66. Xifeng Xia, Wu Lei, Qingli Hao, Wenjuan Wang, Yuxi Sun, Xin Wang, One-pot synthesis and electrochemical properties of nitrogen-doped graphene decorated with $M(OH)_x$ ($M=FeO, Ni, Co$) nanoparticles, *Electrochimica Acta* 113 117– 126. (2013).
67. Shuwen Li, Zhiyong Niu, Xing Zhong, Honglei Yang, Yaojie Lei, Fengwei Zhang, Wuquan Hu, Zhengping Dong, Jun Jin, Jiantai Ma, Fabrication of magnetic Ni nanoparticles functionalized water-soluble graphene sheets nanocomposites as sorbent for aromatic compounds removal, *Journal of Hazardous Materials* 229– 230 42– 47. (2012).
68. Y. Sun, Y. Xia, Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles, *Science* 298 2176–2179. (2002).
69. L.-J. Chen, C.-C. Wan, Y.-Y. Wang, Chemical preparation of Pd nanoparticles in room temperature ethylene glycol system and its application to electroless copper deposition, *J. Colloid Interface Sci.* 297 143–150. (2006).
70. Y. Chen, K.Y. Liew, J. Li, Size-controlled synthesis of Ru nanoparticles by ethylene glycol reduction, *Mater. Lett.* 62 1018–1021. (2008).
71. D. Li, S. Komarneni, Microwave-assisted polyol process for synthesis of Ni nanoparticles, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 1510–1517. (2006).
72. C. Xu, X. Wang, J. Zhu, Graphene–metal particle nanocomposites, *J. Phys. Chem. C* 112 19841–19845. (2008).
73. F.T. Thema, M.J. Moloto, E.D. Dikio, N.N. Nyangiwe, L. Kotsedi, M. Maaza, and M.Khenfouch “Synthesis and Characterization of Graphene Thin Films by Chemical

- Reduction of Exfoliated and Intercalated Graphite Oxide” Journal of Chemistry
Volume 2013 (2013).
74. Shubhda Srivastava, Kiran Jain, V N Singh, Sukhvir Singh, N Vijayan, Nita Dilawar, Govind Gupta and T D Senguttuvan, Faster response of NO₂ sensing in graphene–WO₃ nanocomposites, Nanotechnology 23 205501. (2012).
75. Englert, J. M., Dotzer, Ch., Yang, G., Schmid, M., Papp, Ch., Gottfried J. M., Steinrück, H-P, Spiecker, E., Hauke, F., Hirsch, A., Covalent bulk functionalization of graphene. Nature Chem. , 3, 279-286. (2011).
76. Ye Tian, Yanxia Liu, Fu Pang, Fengli Wang, Xiao Zhang, Green synthesis of nanostructured Ni-reduced graphene oxide hybrids and their application for catalytic reduction of 4-nitrophenol, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 464 96–103. (2015).

Capítulo 5

Propiedades Electrónicas y Estructurales de Óxido de Grafeno dopado con átomos de Fe, Co, Ni y Cu

5.1 Introducción

El estudio teórico sobre las propiedades físicas del grafeno puro y dopado con diferentes metales así como la absorción de diferentes elementos sobre él ha sido objeto de estudio de muchos investigadores. En este capítulo se realiza un estudio sistemático de las propiedades estructurales y electrónicas de una supercelda de óxido de grafeno dopado con Fe, Co, Ni y Cu. Este estudio se realizó en el marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) y se reporta una modulación del gap electrónico de acuerdo al átomo dopante en el OGR, pasando de un gap cero para el grafeno hasta tomar características de semiconductor en el OGR-M en donde $M=Fe, Co, Ni$ y Cu siendo esta una característica puede ser explotada para el uso potencial de estas estructuras en la nanoelectrónica y la catálisis.

5.2 Estructura y Propiedades del Grafeno

El carbono tiene 4 átomos de valencia en una configuración electrónica $[\text{He}]2s^22p^2$. El grafeno es un alótropo del carbono el cual está formado por una monocapa de carbono en una estructura hexagonal (forma panal de abejas) y aunque se sintetizó en el año 2005 [1] sus propiedades físicas se han estudiado de manera teórica desde el año de 1940, Wallace reporta la estructura de bandas del grafeno[2]. En el grafeno los átomos de carbono tienen una hibridación sp^2 . Los orbitales σ forman los enlaces covalentes que dan lugar a la estructura hexagonal que lo caracteriza, los orbitales π están organizados de forma perpendicular al plano formando enlaces débiles que son causales de las propiedades electrónicas alrededor del nivel de Fermi de este material [3]. La celda unidad (Figura 5.1) está formada por dos átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal definida por los vectores \vec{a}_1 y \vec{a}_2 en donde $a=|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2|=2.46\text{\AA}$. Su alta flexibilidad, el efecto Hall cuántico y el efecto del campo eléctrico son algunas de las propiedades del grafeno y sus características físicas están relacionadas con su estructura electrónica [4-5].

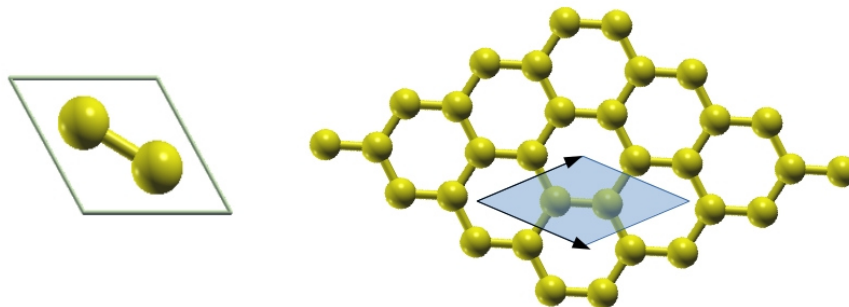


Figura 5.1. Celda unidad del Grafeno.

El grafeno material bidimensional que se destaca por sus excelentes propiedades como su alta conductividad electrónica y térmica, su alta resistencia mecánica y también ofrece un área superficial favorable para la adsorción [6]. Bajo adsorción molecular el grafeno puede cambiar sus distribuciones electrónicas locales mediante procesos de transferencia de carga lo que origina altas respuestas electrónicas debido a cambios en la conducción electrónica [6 a)]. Sin embargo, debido al fuerte enlace sp^2 en un plano entre los átomos de carbono, el grafeno es químicamente inerte además varios estudios teóricos basados en la teoría del funcional de la densidad han demostrado que el grafeno dopado aumenta su interacción química y la sensibilidad electrónica hacia compuestos como NO, NO₂, CO, SO₂ entre otros así como para algunas moléculas orgánicas [7-9] y su posible aplicación como sensores de estado sólido [10-11].

5.3 Óxido de grafeno y trabajos previos

El óxido de grafeno (OG) se presenta como uno de los derivados importantes del grafeno que ha surgido como una nueva especie de nanomateriales basados en carbono[12]. Experimentalmente hoy en día para obtener grafeno en grandes cantidades la ruta más utilizada es la oxidación del grafito para obtener óxido de grafito (método de Hummers), seguido por una exfoliación mecánica para obtener óxido de grafeno y por último la reducción por algún ataque químico. La estructura y propiedades del óxido de grafeno dependen del método que se haya utilizado para reducir este material ya que los grupos funcionales presentes en el OG y los defectos en la red modifican su estructura electrónica, dado que después de la reducción la remoción de los grupos funcionales no

es total a este material que se obtiene se le nombra Óxido de Grafeno Reducido (OGR) el cual tiene una relación C/O menor que en el OG [13-14]. La presencia de enlaces polares de C-O provoca que el OG sea fuertemente hidrófilo mientras que el grafeno y el grafito son hidrófobos. Las soluciones de OG son estables y permite su uso en técnicas de deposición de bajo costo como el “drop-costing”, “spraying” y “spin-couting” [15]. Además los enlaces de C-O originan una abertura del gap en el OG y el tamaño de este gap puede ser modulado por una reducción en la cantidad de oxígeno (OGR) [16], la cual se puede llevar a cabo por medio de diferentes rutas, como tratamientos químicos o térmicos, la reducción del OG se lleva a cabo con el objetivo de obtener en grandes cantidades un material parecido al grafeno. D’Angelo y colaboradores reportan un estudio teórico-experimental sobre grupos funcionales del oxígeno presentes en el OG y su evolución inducida por tratamiento térmico [17]. Otro estudio sentado en DFT sobre la estructura del óxido de grafeno es presentado por Saxena et al, este estudio es desarrollado sobre grafeno parcialmente oxidado y se reporta la evolución de los estados electrónicos debido al grado de oxidación [18]. Wei-Qing Huang y colaboradores por medio de métodos ab initio realizan un estudio de la interacción entre g-C₃N₄ y OGR y demuestran que la concentración de O en el OGR juega un papel importante en los compuestos de OGR, en este caso el compuesto g-C₃N₄-OGR muestra cambios en el gap de indirecto a directo teniendo comportamiento de semiconductor, de acuerdo a los resultados de Wei-Qing Huang mostrando que los compósitos basados en OGR pueden ser utilizados en la fotocatalisis [19].

Chan y colaboradores reportan un estudio sobre la adsorción en grafeno de 12 metales distintos, usando una base de ondas planas bajo el formalismo DFT, mediante el código VASP, se utilizó una aproximación GGA. Para cada sistema adátomo/grafeno, hicieron cálculos de energía de adsorción y geometría en los sitios “Top”, “Brige” y “Hollow”, densidad de estados, momento dipolar y función trabajo. Los resultados indican que los adátomos de los grupos I-III exhiben características de enlace iónico, incluyendo una pequeña distorsión de la hoja de grafeno, cambios mínimos en la estructura electrónica del grafeno, una importante transferencia de carga y significativos cambios en la función trabajo. Los metales de transición con electrones de valencia d y elementos del grupo IV mostraron características correspondiente a adátomos enlazados en forma covalente, con una fuerte hibridización de los estados electrónicos del adátomo y del grafeno. El Ti (metal de transición 3d) fue, de los elementos considerados, el de mayor magnitud de energía de adsorción y en la mayoría de los casos, el sitio “hollow” resultó ser el más favorable [20]. En otro trabajo de investigación relacionado, Deng reporta la adsorción de 15 adátomos de distintos metales de transición en grafeno, utilizando el formalismo DFT bajo la aproximación GGA, empleando un modelo periódico y ondas planas. En este caso, los cálculos fueron realizados mediante el paquete quantum-ESPRESSO. Los resultados muestran que, para los adátomos ubicados en la Tabla Periódica entre el Sc y el Zn, además de los metales nobles, se produce una distorsión significativa de la hoja de grafeno en los sitios “top” y “bridge” y una adsorción caracterizada por una fuerte hibridización entre los estados electrónicos del grafeno y de los adátomos [21].

De acuerdo al gran interés en el estudio de las propiedades electrónicas y estructurales Grafeno y el OG dopado debido a sus aplicaciones en la nanoelectrónica, fotocatalisis, nanocatalisis y otros nanodispositivos, en este capítulo se reporta el estudio basado en la teoría del funcional de la densidad de las propiedades estructurales y electrónicas de una supercelda de óxido de grafeno dopado por sustitución de un átomo de carbono de la celda del OG por diferentes átomos metálicos como Hierro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni) y Cobre (Cu).

5.4 Metodología Computacional

Los cálculos presentes se realizaron utilizando ondas planas basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT) [22-23] y fueron implementados mediante el software de QUANTUM ESPRESSO [24]. Se decidió utilizar la aproximación del gradiente generalizado (GGA) y el funcional de correlación-intercambio Perdew-Bruke-Ernzerhof (PBE) [25]. La interacción entre el electrón de valencia y el core iónico fue representado por pseudopotenciales ultrasuaves. Todas las estructuras fueron relajadas con valor de convergencia 3×10^{-3} Ry/Bohr para la fuerza y para cada cálculo de autoconsistencia de 1×10^{-8} Ry. Se utilizó un mallado de k-points $14 \times 14 \times 1$ para la supercelda dentro del esquema de Monkhorst-Pack [26]. Para las energías de corte para la densidad de carga (ecutrho) y la energía cinética para la función de onda (ecutwfc) se tomaron valores de 240 y 30 Ry respectivamente, valores que se optimizaron para cada sistema.

5.5 Resultados y Discusiones

5.5.1 Estructural

Para realizar este estudio, se relajó la celda unitaria del grafeno obteniendo 2.463 Å como constante de red, la cual es ligeramente mayor a la constante de red experimental de 2.46 Å. Después, se generó una supercelda 4x4 de grafeno compuesta por 32 átomos de carbono en una estructura hexagonal con los siguientes parámetros de $a=b= 9.852$ Å y $c=17$ Å de vacío para evitar interacción entre las hojas de grafeno (ver Figura 5.2).

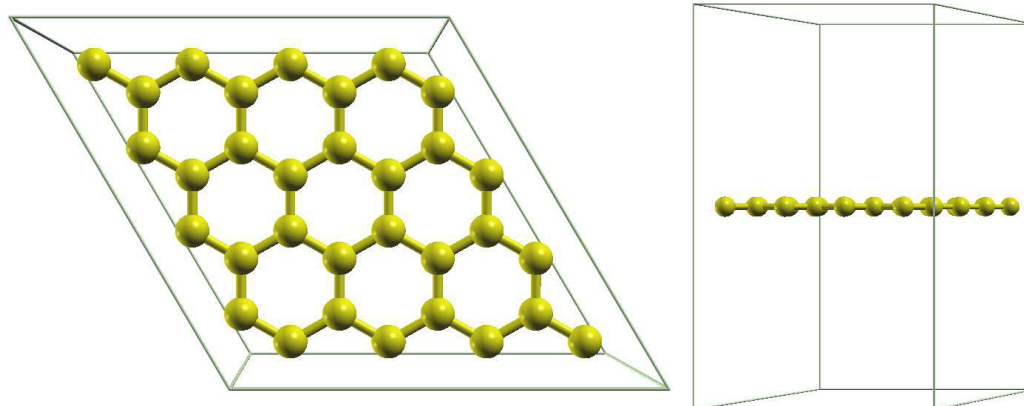


Figura 5.2 celda 4x4 de grafeno.

En la figura 5.2 se muestra la celda 4x4 de grafeno optimizada en la que se obtiene una longitud de enlace de C-C es de 1.421 Å que es el valor acorde con el valor obtenido en otros trabajos [27]. En la tabla 5.1 se muestran algunos de los valores de longitud de enlace y el parámetro de red de la celda unitaria y la celda 4x4, comparados con valores

obtenidos en otros trabajos.

Tabla 5.1 Parámetro de red y longitud de enlace C-C.

Parámetro	a (Å)	a (Å) celda 4x4	d _{c-c} (Å)
Este trabajo	2.463	9.852	1.421
Otros trabajos	2.47 [20] 2.46 [21] 2.45 [27]	9.88 [20]	1.413 [27]

Con la celda 4x4 de grafeno optimizada se procedió adsorber un átomo de oxígeno en la estructura en el sitio bridge (eter) para obtener el óxido de grafeno reducido. Los parámetros de la supercelda se mantuvieron fijos y se relajaron las posiciones atómicas. En la figura 5.3 se ilustra la estructura relajada del óxido de grafeno reducido (OGR). Se observa una pequeña deformación en la hoja de grafeno debido al enlace que presenta el átomo de carbono con el oxígeno. La longitud de enlace de C-O es cerca de 1.45 Å y el enlace C-C de 1.53 Å cerca del eter, lo que provoca un pequeño bucle en la estructura, alrededor de eter C-C 1.46 Å y 1.42 Å en otras sitios lejanos al oxígeno.

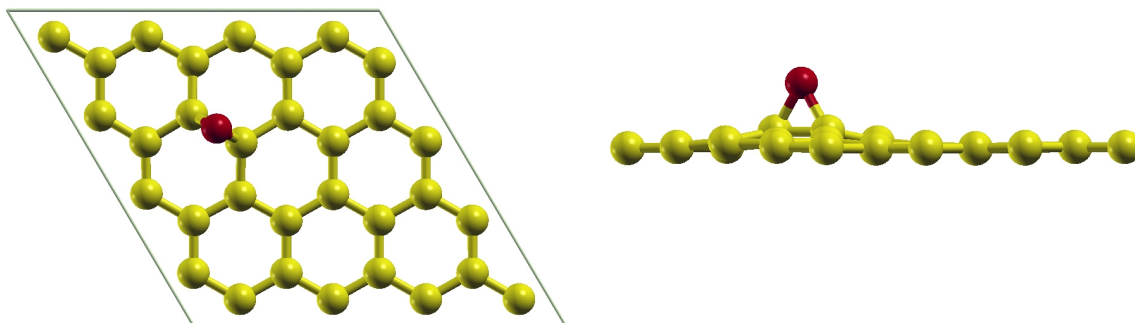


Figura 5.3. OGR.

Al tener la celda del óxido de grafeno optimizada se decidió sustituir un átomo de carbono por los átomos de Fe, Co, Ni y Cu y así obtener un óxido de grafeno reducido dopado con Fe, Co, Ni y Cu, esta consideración se realizó de forma tal, que el átomo dopante no interaccione con los átomos vecinos y con el oxígeno. En cada sistema se optimizaron las posiciones atómicas manteniendo en cada sistema los parámetros de red constantes, esto para fines comparativos en la estructura electrónica entre cada sistema. Cada sistema es identificado como OGR-M (M=Fe,Co,Ni y Cu).

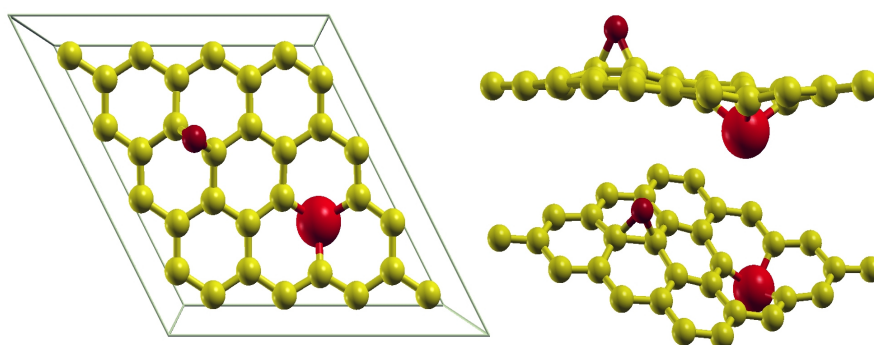


Figura 5.4. Óxido de grafeno reducido dopado con Hierro (OGR-Fe).

En la figura 5.4 se muestra la estructura relajada del OGR dopado con Fe (OGR-Fe) en la que se observa una pequeña deformación en la celda debido a la presencia del átomo dopante, formando un pequeño bucle en dirección opuesta al que se presenta en la zona en donde está el oxígeno. En la estructura de OGR-Fe se presentan longitudes de enlace de Fe-C de alrededor de 1.76 Å y 1.74 Å, también hay enlaces C-O y C-C de 1.44 Å y 1.51 Å respectivamente en el eter, en las vecindades del eter se encuentran enlaces de C-

C de 1.46 Å y las proximidades del Fe hay enlaces de C-C desde 1.39 a 1.43 Å. En la Figura 5.5 se ilustra la estructura optimizada del óxido de grafeno reducido dopado con Cobalto (OGR-Co) la cual también presenta una deformación en la hoja del OGR, los enlaces de C-Co tienen una variación de 1.75 Å y 1.76 Å y los enlaces de C-C y C-O tienen una longitud de 1.51 Å y 1.44 Å en el eter respectivamente y en los alrededores cercanos del eter los enlaces de C-C tienen longitudes desde 1.40 Å a 1.46 Å y en las proximidades del Co se observan distancias de C-C entre 1.40 Å, 1.42 Å y 1.43 Å.

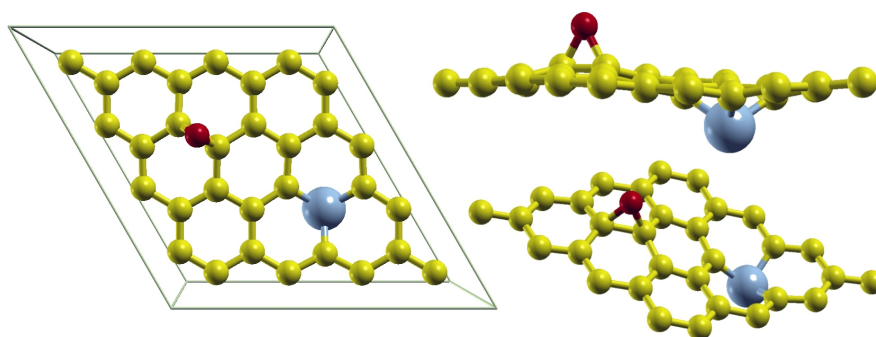


Figura 5.5. Óxido de grafeno reducido dopado con Cobalto (OGR-Co).

La estructura del OGR-Ni se presenta en la Figura 5.6 en donde también se presentan variaciones de los enlaces las cuales están comprendidas para C-Ni en 1.78Å y 1.80Å, los enlaces de C-C y C-O se mantienen a una distancia de 1.51 Å y 1.44 Å respectivamente en el eter y los enlaces C-C también se mantienen en 1.46 Å cerca del eter sin embargo los enlaces de C-C cercanos al Ni se observan diferentes longitudes que van de 1.39 Å a 1.42 Å.

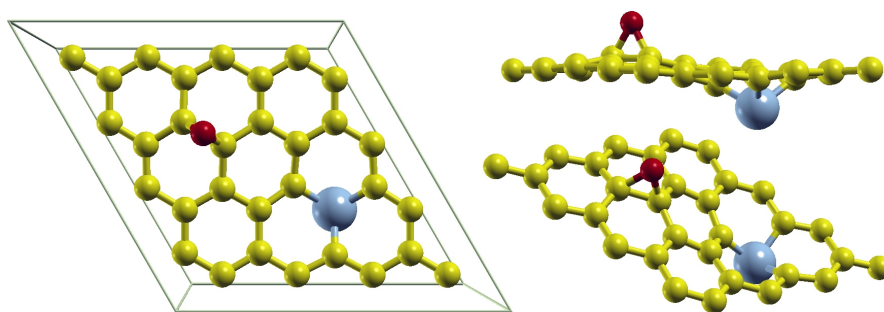


Figura 5.6. Óxido de grafeno reducido dopado con Níquel (OGR-Ni).

De la estructura relajada del OGR-Cu que se ilustra en la Figura 5.7 se observa también una deformación en la hoja del OGR debido al átomo dopante. Las longitudes de los enlaces de C-Cu son de 1.87 Å, los enlaces de C-O y C-C en la región en donde está el eter son aproximadamente de 1.44 Å y 1.52 Å respectivamente y alrededor de la región en donde se encuentra el oxígeno los enlaces C-C tienen valores entre 1.39 Å a 1.44 Å. A diferencia de los enlaces C-C cercanos a la región en donde se encuentra el Cu pues tienen valores entre 1.38 Å a 1.43 Å aproximadamente.

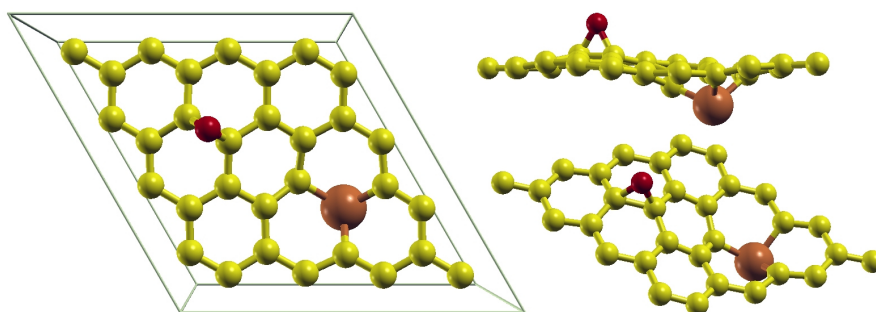


Figura 5.7 Óxido de grafeno reducido dopado con Cobre (OGR-Cu).

5.5.2 Estructura de Bandas Electrónicas

En este apartado se presentan las bandas de energía del grafeno y del óxido de grafeno dopado. Para cada sistema OGR-M se calculó la estructura de bandas electrónicas para determinar algún cambio en sus propiedades electrónicas debido a la interacción del OGR con los átomos dopantes. Las bandas de energía se calcularon siguiendo la trayectoria en los puntos especiales Gamma-K-M-Gamma (Figura 5.8) para observar algún cambio cerca en el cono de Dirac.

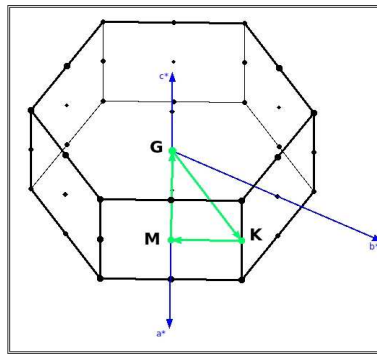


Figura 5.8. La primera zona de Brillouin para una celda hexagonal, las líneas verdes indican la trayectoria recorrida dentro de la primera zona de Brillouin.

Las bandas de energía se calcularon con un mallado de $14 \times 14 \times 1$ de puntos k . En la Figura 5.9 se muestra la estructura de bandas de energía de la supercelda 4×4 del grafeno la cual está formada por 32 átomos de carbono, en una estructura hexagonal, en la Figura 5.9 se observa una degeneración de la banda de valencia y conducción hacia el nivel de Fermi en la dirección K dando lugar a un comportamiento semiconductor, se puede observar en esta dirección el típico cono de Dirac sobre el nivel de Fermi, lo cual

concuera con lo reportado en la literatura [2, 27] .

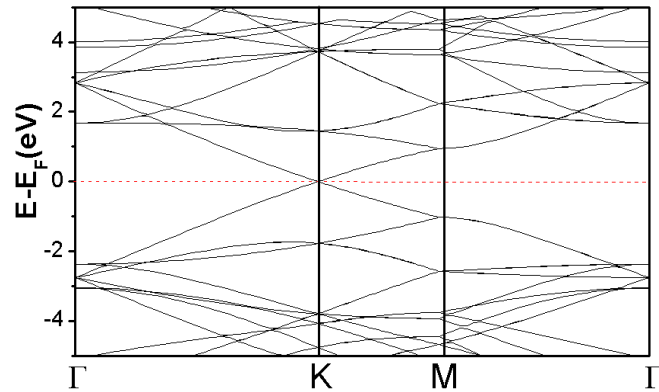


Figura 5.9 Estructura de bandas electrónicas de la celda 4x4 de grafeno.

En la supercelda de OGR que cuenta con 32 átomos de carbono y 1 átomo de oxígeno la estructura de bandas electrónicas (Figura 5.10) muestra un gap directo en K de 0.66 eV tendiendo características de semiconductor a diferencia del grafeno puro el cual muestra una ausencia de gap electrónico , lo cual está acorde a la literatura [16] . También se observa que se mantiene la forma del cono de Dirac sobre K.

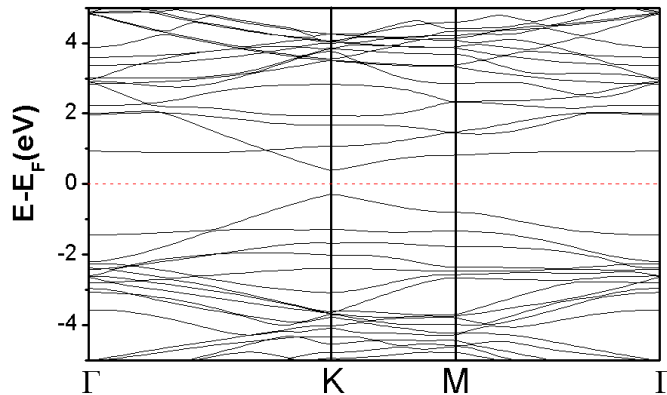


Figura 5.10. Estructura de bandas electrónicas para el OGR

La estructura de OGR-Fe se obtuvo al sustituir un átomo de carbono por un átomo de Fe,

lo cual nos proporciona una re-configuración de las bandas de energía en comparación con el OGR. En la Figura 5.11 se observa un gap indirecto de 0.39 eV en la dirección de Γ -K, también se observa que el cono de Dirac está sobre las bandas de conducción y se mantiene en K.

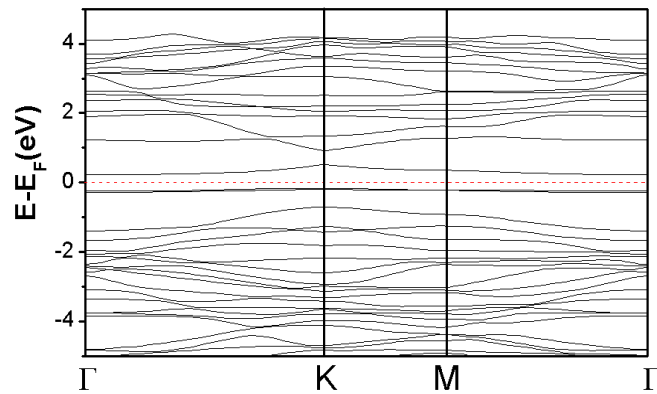


Figura 5.11. Estructura de bandas electrónicas para el OGR-Fe

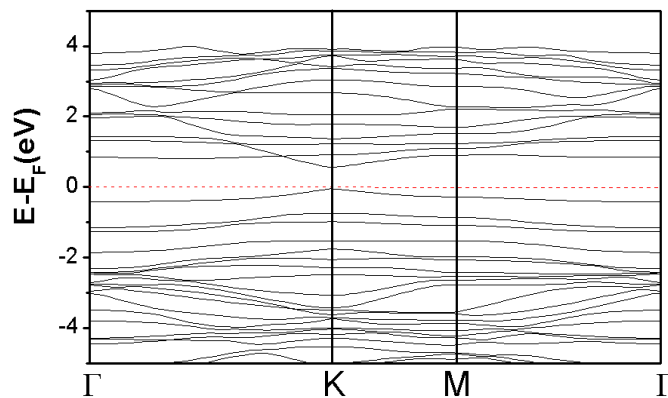


Figura 5.12. Estructura de bandas electrónicas para el OGR-Co

En la figura 5.12 se ilustra la estructura de bandas electrónicas del sistema OGR-Co las cuales muestran una reducción de gap a 0.60 eV en comparación del OGR, y que se mantiene el cono de Dirac en K. Las bandas de energía para el sistema OGR-Ni se

presentan en la Figura 5.13 que en comparación con las bandas del OGR hay una pequeña disminución del gap a 0.62 eV en K manteniendo su carácter de semiconductor, se observa también que las bandas de conducción muestran un acercamiento hacia el nivel de Fermi.

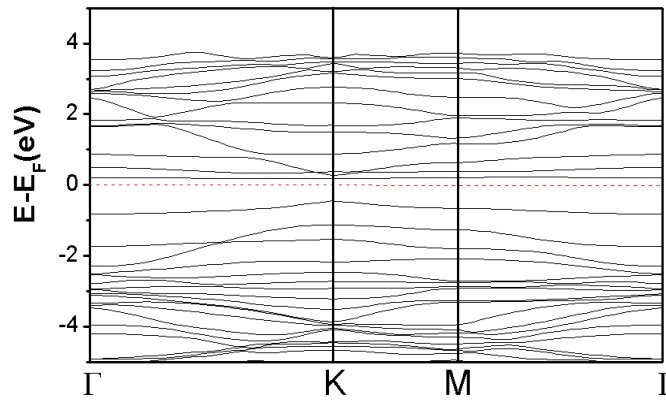


Figura 5.13. Estructura de bandas electrónicas para el OGR-Ni

En la Figura 5.14 se ilustra la estructura de bandas del OGR-Co en la cual es notorio un cambio cerca del nivel de Fermi, se observa un gap indirecto en la dirección Γ a K de 0.12 eV.

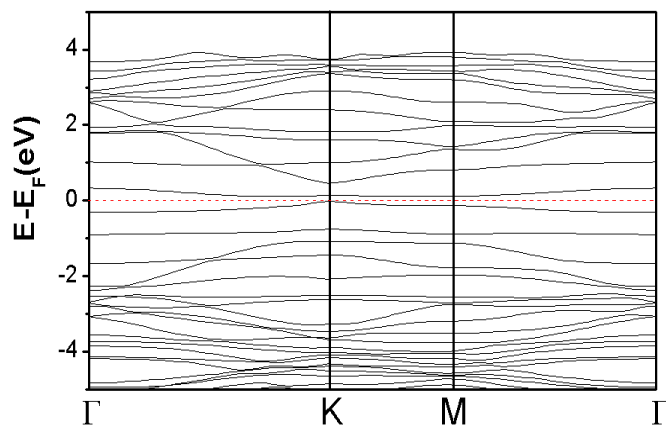


Figura 5.14. Estructura de bandas electrónicas para el OGR-Cu

Todos los sistemas de OGR-M en donde M= Fe, Co, Ni y Cu están formados por 33 átomos, 31 átomos de carbono, 1 átomo de oxígeno y 1 átomo metálico, manteniéndose la estructura hexagonal en cada sistema. En la Figura 5.15 se presenta la variación del gap electrónico de acuerdo al átomo metálico con el que se sustituye un carbono en el OGR .

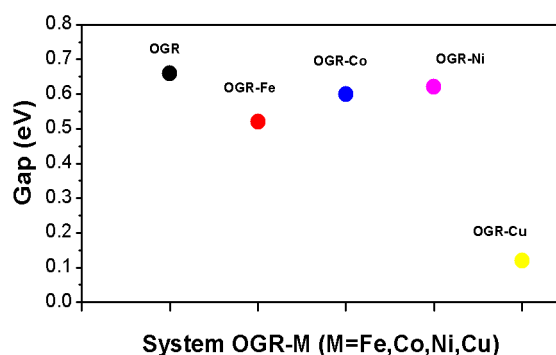


Figura 5.15. Variación del gap en el sistema OGR-M (M=Fe, Co, Ni y Cu)

5.5.3 Densidad de Estados Total y Densidad de Estados Proyectados

En la figura 5.16 se muestra Para los sistemas de OGR la gráfica de la densidad de estados (DOS) correspondiente a la supercelda del grafeno (lado izquierdo) y OGR (lado derecho) para la cual se utilizó un mallado de puntos k (28x28x2). Los estados electrónicos al rededor del nivel de Fermi (línea punteada), es acorde a la literatura, nuestros resultados para el OGR son análogos a los resultados reportados por Prafulla et al para el óxido de grafeno (grupo epoxi) [28].

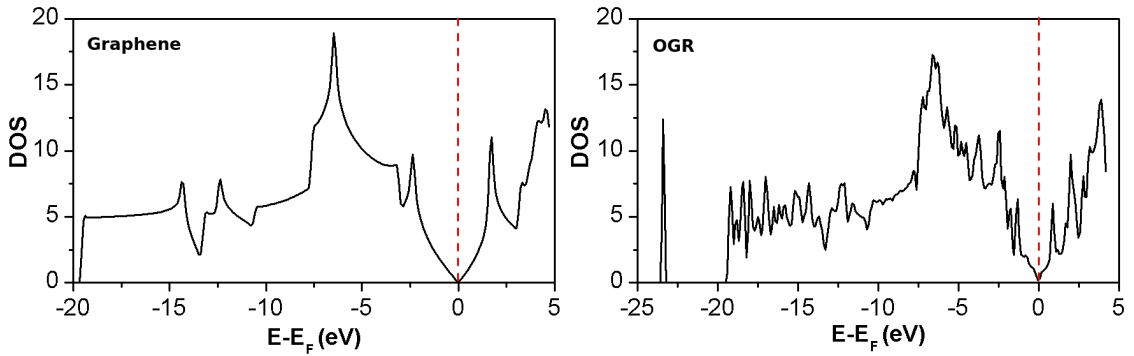


Figura 5.16 Densidad de estado electrónicos de la celda 4x4 de Grafeno y OGR.

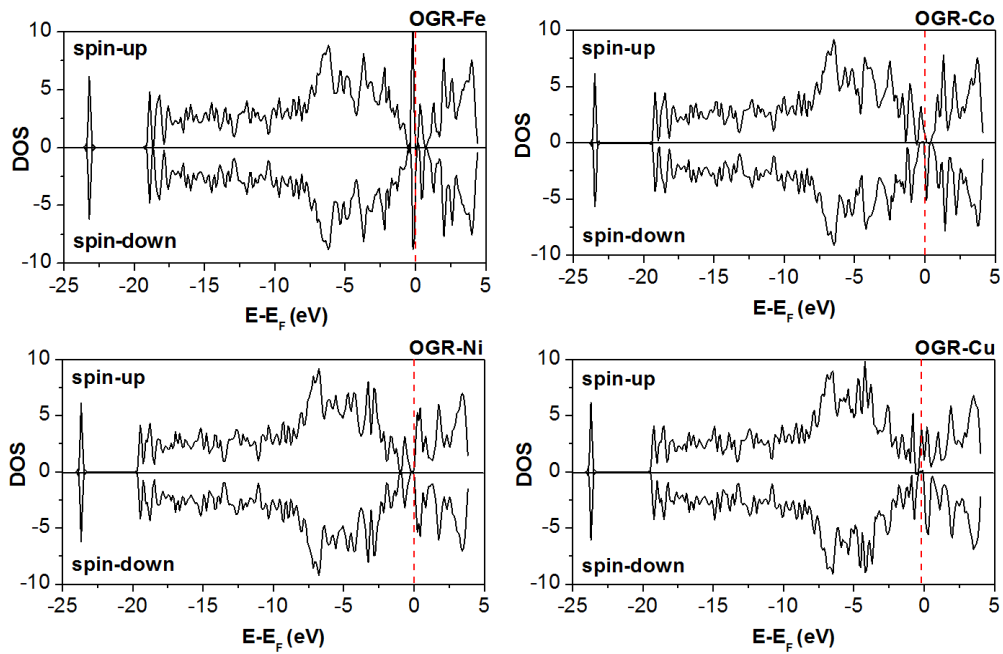


Figura 5.17 DOS de los sistemas OGR-M con spin polarizado.

Para los sistemas de OGR dopados con los metales de transición (OGR-M, M=Fe, Co, Ni y Cu) se realizó un cálculo de DOS con spin polarizado, las gráficas se muestran en la Figura 5.17 para cada sistema, el nivel de Fermi está ajustado a cero (línea roja

punteada), de acuerdo a las gráficas se observa que para algunos sistemas los estados de “spin up” es ligeramente distinto que los estados de “spin down” con una correspondencia distinta hasta el nivel de Fermi, lo que implica una población de spin neta no nula para estas celdas, también se puede observar la aparición de nuevos estados electrónicos entre las bandas de valencia y conducción con respecto al sistema antes de dopar, para determinar la contribución del dopante se calculó la densidad de estados proyectados para cada sistema. En la figura 5.18 se muestra las gráfica de la densidad de estados proyectados de OGR-Fe el cual presenta una magnetización total de $0.07 \mu_B$ por celda, en la gráfica se ilustra de negro la DOS total y para PDOS correspondiente al átomo de Fe de azul los orbitales d y verde los orbitales s, se observa una mayor contribución del los orbitales d cerca del nivel de Fermi, el átomo de Fe presenta una magnetización de $0.14 \mu_B$.

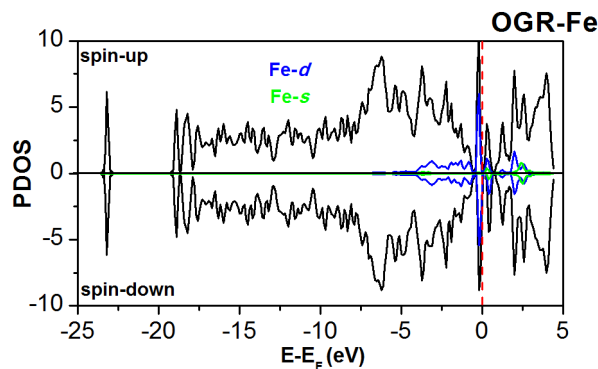


Figura 5.18 Densidad de estados Proyectados del sistema OGR-Fe.

El sistema de OGR-Co tiene una magnetización total $0.91 \mu_B$ por celda, en la gráfica de PDOS para este sistema que se presenta en la Figura 5.19 se muestra de color azul la contribución de los orbitales s y d a los estados “spin up” y “spin down” del átomo de cobalto y de color verde la contribución de los orbitales p de un átomo de carbono vecino al átomo de cobalto, al rededor del nivel de Fermi se visualiza una ligera contribución de estos orbitales al sistema siendo mayor la de los orbitales d del Co. Se observa también que hay una diferencia en las contribuciones de los orbitales en los estados spin up y spin down de cada átomo lo que nos proporciona una magnetización de $0.36 \mu_B$ y $0.17 \mu_B$ en el Co y C respectivamente.

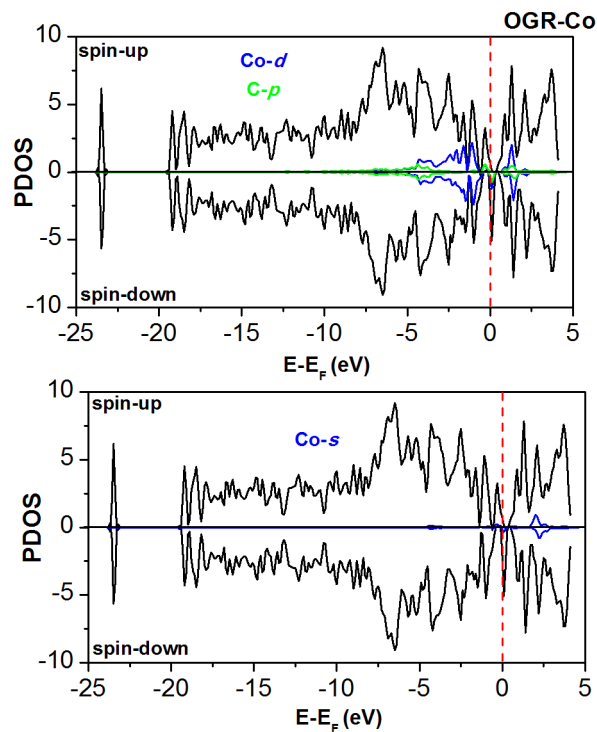


Figura 5.19 Densidad de estados Proyectados del sistema OGR-Co.

En la Figura 5.20 se indica la gráfica de PDOS del sistema OGR-Ni la cual no presenta una magnetización considerable, en azul se señalan los orbitales d y en verde los orbitales p del átomo dopante (Ni) se observa la contribución de estos orbitales en los estados spin up y spin down cerca del nivel de fermi.

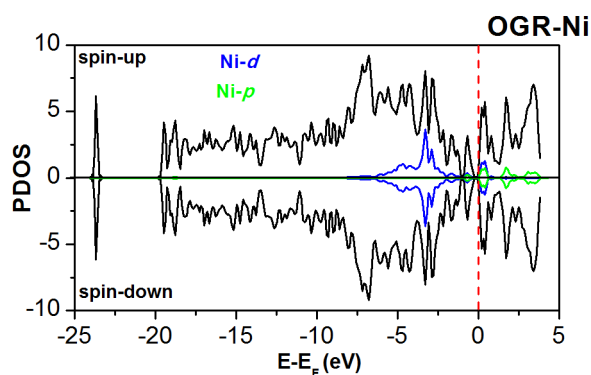


Figura 5.20 Densidad de estados Proyectados del sistema OGR-Ni

La gráfica de la densidad de estados proyectados para los orbitales p, d y s para los estados spin up y spin down del átomo de cobre se indican en color azul mientras que los orbitales p y s de un átomo de carbono vecino al átomo de Cu en color verde, en la Figura 5.21 se observa que la contribución de cada orbital es diferente en cada sistema tanto para los estados “spin up” y “spin down”, siendo los orbitales p del C los que presentan una mayor contribución en los estados electrónicos en las vecindades del nivel de Fermi, los orbitales s tienen una aportación mínima por encima del nivel de Fermi.

Este sistema tiene una magnetización de $0.93 \mu_B$ por celda, mientras que para el átomo de cobre se tiene una magnetización de $0.12 \mu_B$ y el átomo de carbono $0.34 \mu_B$. Las gráficas mostradas concuerdan con las imágenes de distribución de spin, en donde podemos observar el efecto del spin en los materiales estudiados.

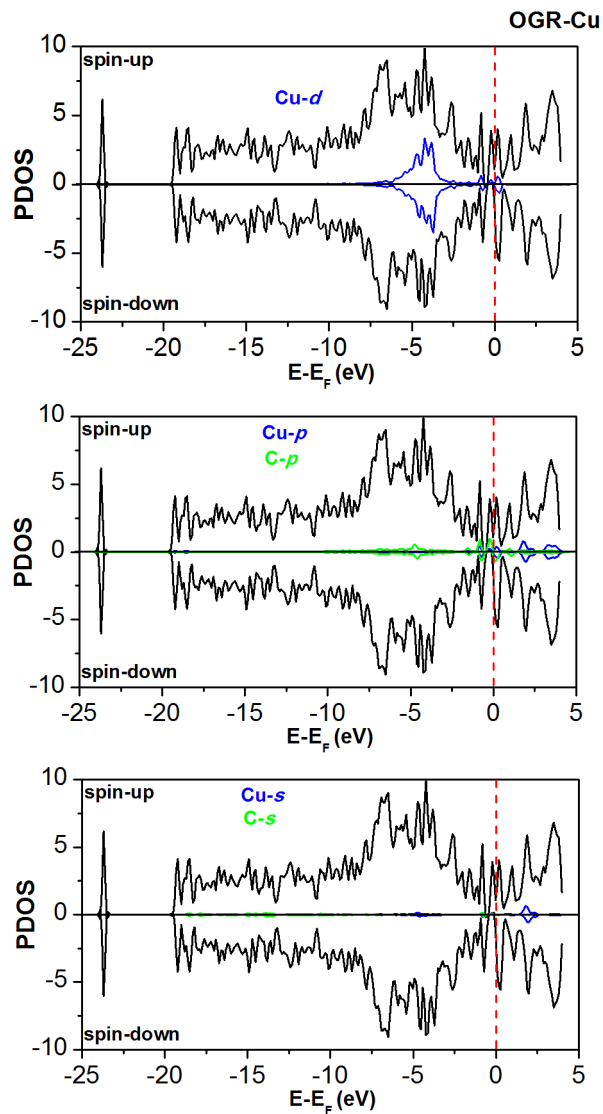


Figura 5.21 Densidad de estados Proyectados del sistema OGR-Cu.

5.5.4 Distribución de Spin

Para complementar el entendimiento del efecto del spin sobre los materiales estudiados, se calcularon las isosuperficies de distribución de spin para cada súpercelada en las cuales se ilustran las isosuperficies de color rojo para “spin up” y en color azul para spin down. Las figuras se muestran en dos vistas, una vista por arriba de la celda y una vista lateral (“top view” y “side view”). En la Figura 5.22 se ilustran las isosuperficies de distribución de spin para el sistema de OGR-Fe y se observa que la magnetización del sistema esta localizada en el átomo de Fe, se aprecia una leve polarización de “spin down” en los átomos de carbono vecinos a los cuales tienen un enlace con el átomo de Fe.

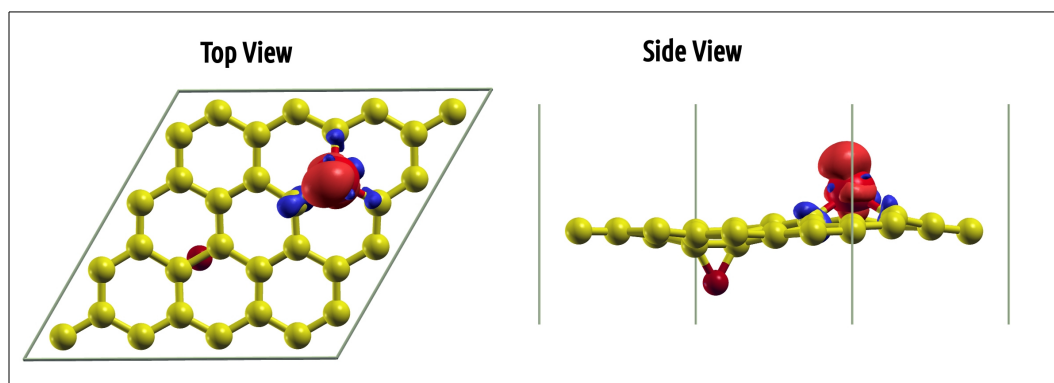


Figura 5.22 Isosuperficies de distribución de spin de OGR-Fe.

El sistema OGR-Co presenta una mayor dispersión en la polarización de spin, estando la mayor contribución en el átomo de Co y en los carbonos próximos al Co, el sistema

tiene una polarización total de spin up, así como los carbonos próximos al Co. El átomo de oxígeno tiene una polarización up, esto de acuerdo a la Figura 5.23.

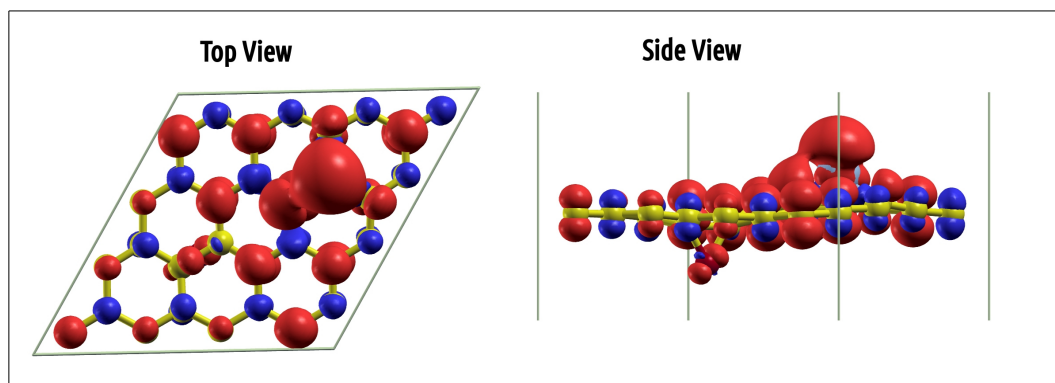


Figura 5.23 Isosuperficies de distribución de spin de OGR-Co.

En la Figura 5.24 se muestra la isosuperficie del sistema OGR-Ni, en la que se observa que presenta una polarización muy baja el sistema, sin embargo un carbono al que está enlazado el átomo en Ni presenta una polarización spin down.

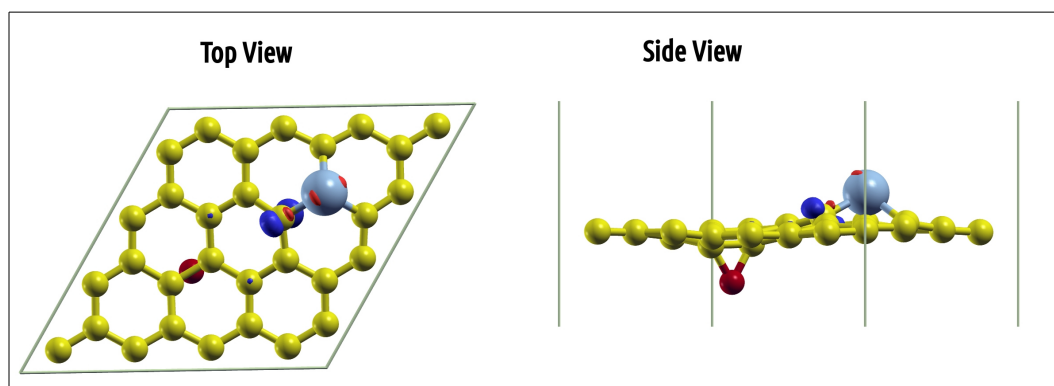


Figura 5.24 Isosuperficies de distribución de spin de OGR-Ni.

En la Figura 5.25, correspondiente al sistema OGR-Cu se observa una polarización spin up del sistema y que la polarización esta más concentrada en el área en donde se encuentra el dopante el cual tiene una polarización de “spin up” igualmente que un átomo de C que esta enlazado al Cu.

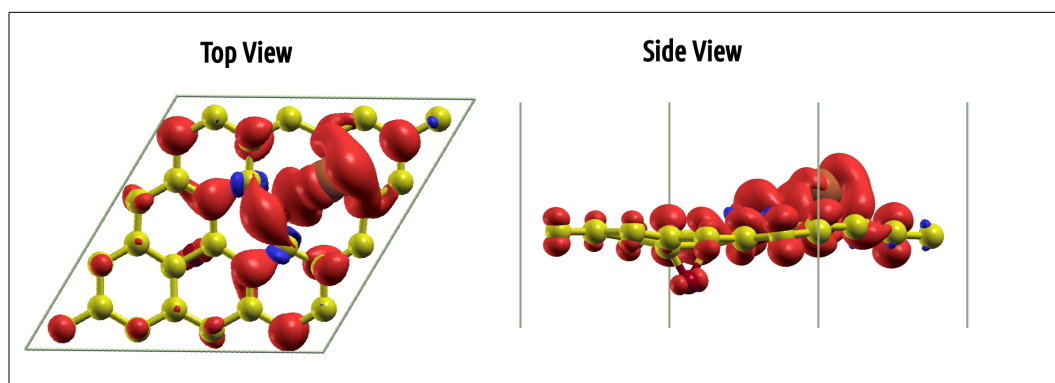


Figura 5.25 Isosuperficies de distribución de spin de OGR-Cu.

5.5.5 Distribuciones de Densidad Electrónica

A partir de las geometrías optimizadas se generaron los mapas de densidad electrónica en el plano XY ($Z=1/2$) para cada estructura estudiada (Figura 5.20 a Figura 5.25); la mayor densidad se presenta en color violeta y con nula densidad en rojo. Analizando cada figura se observan diferencias significativas entre cada sistema, por ejemplo en el Grafeno (Figura 5.25) se observa una densidad electrónica homogénea, propia a la hibridación sp^2 en los enlaces de carbono y a su estructura plana, característico del grafeno y lo cual concuerda con lo reportado por otros investigadores [21,29]. En la Figura 5.26 se aprecia que la densidad de carga sufre un cambio

significativo en el OGR en comparación con la densidad del grafeno, se puede observar que se forma un pequeño bucle debido a los enlaces de los carbonos con el oxígeno .

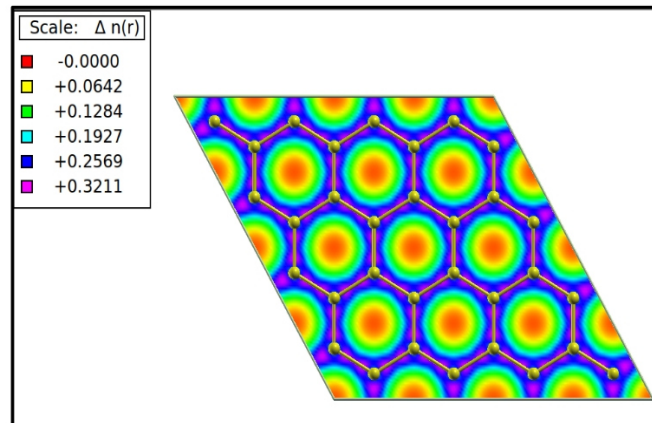


Figura 5.26 Densidad de carga Grafeno celda 4x4.

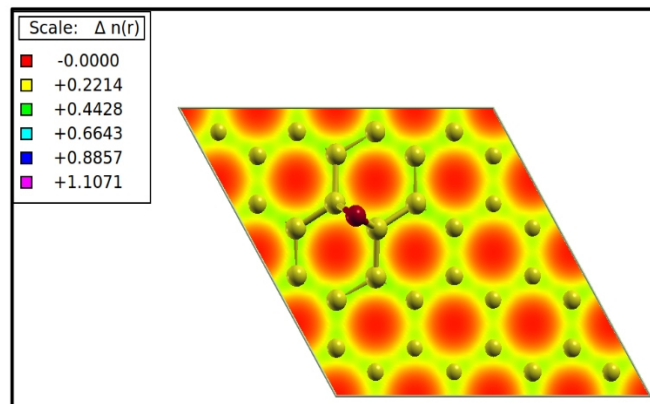


Figura 5.27 Densidad de carga OGR celda 4x4.

Al realizar un dopaje por sustitución con un átomo metálico se observa que la densidad

de carga se altera, puesto que debido a la sustitución del átomo de carbono por un dopante la estructura presenta otro bucle en sentido opuesto al que se presenta por el oxígeno

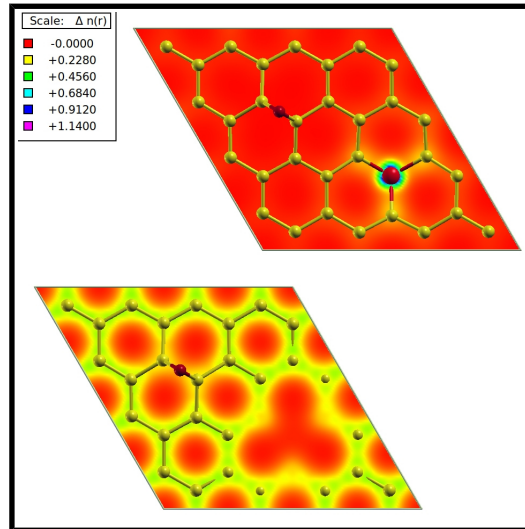


Figura 5.28 Densidad de carga OGR-Fe celda 4x4.

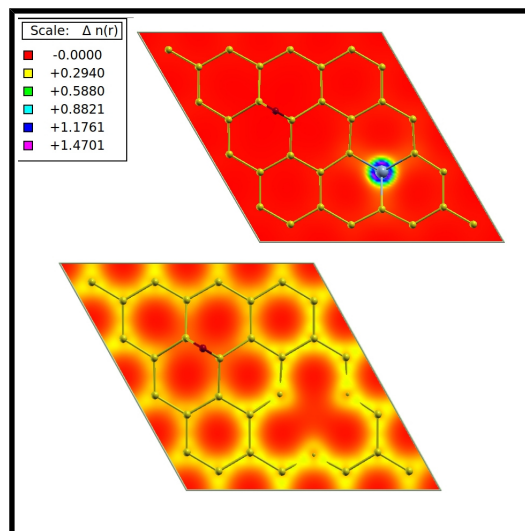


Figura 5.29 Densidad de carga OGR-Co celda 4x4

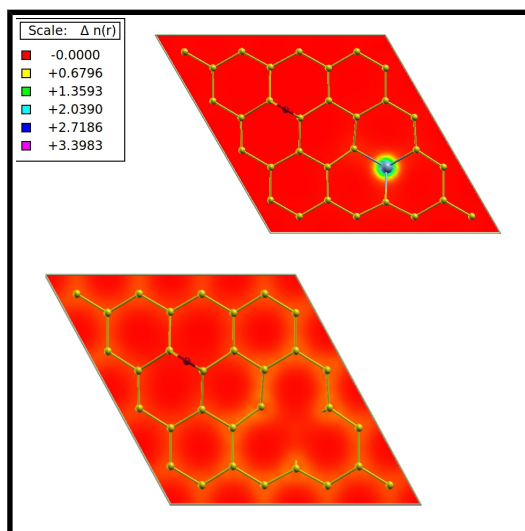


Figura 5.30 Densidad de carga OGR-Ni celda 4x4.

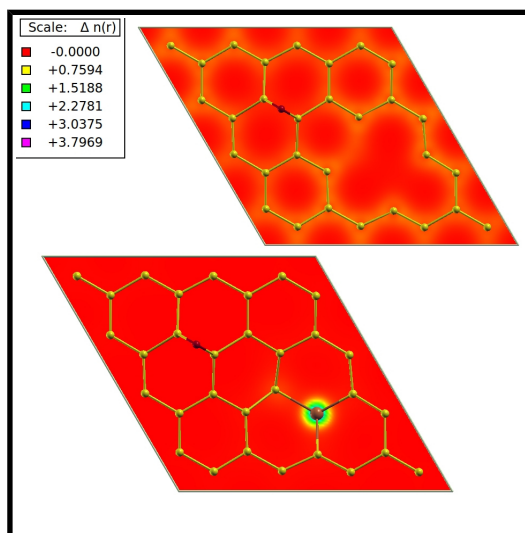


Figura 5.31 Densidad de carga OGR-Cu celda 4x4.

De acuerdo a las isosuperficies (Figura 5.27-Figura 5.28) se observa una mayor concentración de densidad de carga en los sitios en donde está el dopante denotados por los colores violeta, azul y verde en cada caso. Los cambios en la distribución de densidad electrónica así como la concentración de está en determinados sitios puede ser una herramienta importante para determinar cualitativamente los sitios de adsorción más probables para sus posibles aplicaciones en catálisis.

5.6 Conclusiones

En este capítulo se desarrolló un estudio de las propiedades electrónicas y estructurales del óxido de grafeno reducido (OGR) y el efecto del dopaje con elementos de metales de transición y después de los resultados obtenidos y las discusiones se puede concluir que:

- La supercelda 4x4 del grafeno se optimizó satisfactoriamente usando cálculos basados en DFT usando el paquete computacional Quantum espresso ya que la geometría, estructura de bandas de energía y DOS concuerdan con lo reportado en la literatura.
- La estructura plana del grafeno se ve alterada al tener un oxígeno enlazado con dos carbonos (epoxi) ya que estos enlaces están por encima del plano.
- El sistema OGR presenta una apertura del gap de 0.66 eV .
- Al dopar por sustitución de un carbono al OGR por elementos del grupo IV como Fe, Co, Ni y Cu y al relajar las estructuras estas mantienen su configuración geométrica similar al OGR excepto por un bucle en el sitio en donde se realizó la sustitución (dopaje).
- En el OGR-Fe y OGR-Cu se presenta un gap indirecto y el OGR, OGR-Co y OGR-Ni un gap directo.
- El valor del gap varía con respecto al elemento con el que se esté dopando el OGR conservando la característica de semiconductor.
- Los sistemas dopados muestran características de semiconductores, los sistemas

OGR-Fe y OGR-Co muestran propiedades de semiconductores tipo p, mientras que los sistemas OGR-Ni y OGR-Cu semiconductores tipo n.

- Los sitios en donde se realiza el dopaje por sustitución presentan mayor concentración de densidad de carga y defectos sobre la superficie del OGR lo cual podría representar sitios más probables de adsorción.
- Los sistemas de OGR-Co y OGR-Cu presentan una magnetización total del sistema, mientras que los sistemas de OGR-Fe y OGR-Ni manifiestan una magnetización muy baja con respecto a los otros sistemas.

En resumen el modular las propiedades electrónicas del sistema OGR es de suma importancia ya que estos materiales pueden ser utilizados en el diseño de nuevos nanomateriales con aplicaciones en la nano-electrónica y nano- catálisis.

5.7 Bibliografía

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos and A. A. Firsov, *Nature* 438, 197 (2005).
2. P. R. Wallace, *Phys. Rev.* 71, 622 (1947).
3. Ç. Ö. Girit, J. C. Meyer, F. Erni, M. D. Rossell, C. Kisielowski, L. Yag, C.-H. Park, M. F. Crommie, M. L. Cohen, S. G. Louie, and A. Zettl, *Science* 323, 1705 (2009).
4. Novoselov, K. S., Morozov, S. V., Mohinddin, T. M. G., Ponomarenko, L. A., Elias, D. C., Yang, R., Barbolina, I. I., Blake, P., Booth, T. J., Jiang, D., Hill, J. G. E. W., and Geim, A. K. Electronic properties of graphene. *Physica Status Solid B* , 244(11):41064111, (2007).
5. Castro-Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., and Geim, A. K. (2009). The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics* , 81(1):109-162,(2009).
6. a) W. Yuan, G. Shi, Graphene-based gas sensors, *J. Mater. Chem. A* 1 10078–10091, (2013). b) H. Zhang, J. Feng, T. Fei, S. Liu, T. Zhang, SnO₂ nanoparticles-reduced graphene oxide nanocomposites for NO₂ sensing at low operating temperature, *Sens. Actuators, B* 190 472–478, (2014). c) A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano Lett.* 8 902–907, (2008). d) A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat. Mater.* 6 183–

- 191, (2007). e) C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science* 321 385–388, (2008).
7. A.S. Rad, First principles study of Al-doped graphene as nanostructure adsorbent for NO₂ and N₂O: DFT calculations, *Appl. Surf. Sci.* 357 1217–1224 (2015).
 8. Y.-H. Zhang, Y.-B. Chen, K.-G. Zhou, C.-H. Liu, J. Zeng, H.-L. Zhang, Y. Peng, Improving gas sensing properties of graphene by introducing dopants and defects: a first-principles study, *Nanotechnology* 20 185504 (2009).
 9. Y. Chen, B. Gao, J.-X. Zhao, Q.-H. Cai, H.-G. Fu, Si-doped graphene: an ideal sensor for NO-or NO₂-detection and metal-free catalyst for N₂O-reduction, *J. Mol. Model.* 182043–2054 (2012) .
 10. Z. Zhang, H. Jia, F. Ma, P. Han, X. Liu, B. Xu, First principle study of cysteine molecule on intrinsic and Au-doped graphene surface as a chemosensor device, *J. Mol. Model.* 17 649–655 (2011).
 11. Y. Tang, W. Chen, C. Li, L. Pan, X. Dai, D. Ma, Adsorption behavior of Co anchored on graphene sheets toward NO, SO₂, NH₃, CO and HCN molecules, *Appl. Surf. Sci.* 342 191–199 (2015).
 12. a) S. Watcharotone, D.A. Dikin, S. Stankovich, R. Piner, I. Jung, G.H. Dommett, G. Evmenenko, S.-E. Wu, S.-F. Chen, C.-P. Liu, Graphene-silica composite thin films as transparent conductors, *Nano Lett.* 7 1888–1892 (2007). b) G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla, Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as

- a transparent and flexible electronic material, *Nat. Nanotechnol.* 3 270–274 (2008). c) H.A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R.M. Stoltenberg, Z. Bao, Y. Chen, Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors, *ACS Nano* 2 463–470 (2008).
13. Wang, H., Robinson, J. T., Li, X. and Dai, H. Solvothermal reduction of chemically exfoliated graphene Sheets. *J. Am. Chem. Soc.* 131:9910-9911 (2009).
 14. Pei, S. and Cheng, H.-M. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 50:3210-3228 (2012).
 15. Kim, F.; Cote, L. J.; Huang, J. Graphene Oxide: Surface Activity and Two-Dimensional Assembly. *Adv. Mater.* 22, 1954–1958, (2010).
 16. Mattevi, C.; Eda, G.; Agnoli, S.; Miller, S.; Mkhoyan, K. A.; Celik, O.; Mastrogiovanni, D.; Granozzi, G.; Garfunkel, E.; Chhowalla, M. Evolution of Electrical, Chemical, and Structural Properties of Transparent and Conducting Designing band gap of graphene by B and N dopant atoms Chemically Derived Graphene Thin Films. *Adv. Funct. Mater.* 19, 2577–2583, (2009).
 17. D. D'Angelo, C. Bongiorno, M. Amato, I. Deretzis, A. La Magna, E. Fazio and S. Scalese, Oxygen Functionalities Evolution in Thermally Treated Graphene Oxide Featured by EELS and DFT Calculations, *J. Phys. Chem. C*, 121, 5408–5414, (2017).

18. Sumit Saxena, Trevor A. Tyson and Ezana Negusse, Investigation of the Local Structure of Graphene Oxide, *J. Phys. Chem. Lett.* 1, 3433–3437, (2010).
19. Liang Xu, Wei-Qing Huang, Ling-Ling Wang, Ze-An Tian, Wangyu Hu, Yanming Ma, Xin Wang, Anlian Pan and Gui-Fang Huang, Insights into Enhanced Visible-Light Photocatalytic Hydrogen Evolution of g-C₃N₄ and Highly Reduced Graphene Oxide Composite: The Role of Oxygen, *Chem. Mater.*, 27, 1612–1621, (2015).
20. Kevin T. Chan,¹ J. B. Neaton and Marvin L. Cohen, First-principles study of metal adatom adsorption on graphene, *PHYSICAL REVIEW B* 77, 235430 (2008).
21. Leibo Hu, Xianru Hu, Xuebin Wu, Chenlei Du, Yunchuan Dai, Jianbo Deng, Density functional calculation of transition metal adatom adsorption on graphene, *Physica B* 405 3337–3341, (2010).
22. Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous electron gas. *Phys Rev* 1964;136(3B):B864.
23. Kohn W, Sham LJ. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys Rev* 1965;140(4A):A1133.
24. Giannozzi P, Baroni S, Bonini N, Calandra M, Car R, Cavazzoni C, et al. Quantum ESPRESSO: a modular and open source software project for quantum simulations of materials. *J Phys Condens Matter* 2009;21(39):395502.
25. Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made

-
- simple. *Phys Rev Lett* 1996;77(18):3865.
26. Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. *Phys. Rev. B* 13, 5188–5192, (1976).
27. Pooja Rani and V. K. Jindal, Designing band gap of graphene by B and N dopant atoms, *RSC Adv.* 3, 802–812, (2013).
28. Shweta D. Dabhi, Prafulla K. Jha, Tuning of electronic properties and dynamical stability of graphene oxide with different functional groups, *Physica E* 93 332–338, (2017).
29. Investigation of structural and electronic transport properties of graphene and graphane using maximally localized Wannier functions, Mansoureh Pashangpour and Vahid Ghaffari, *Journal of Theoretical and Applied Physics*, 7:9, (2013).

Conclusiones Generales

Del desarrollo de este trabajo de investigación de manera general se puede concluir que:

- El estudio de nuevas rutas de síntesis de sistemas de baja dimensionalidad como la hidroxiapatita, el óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido dopado con metales de transición es de suma importancia debido a las aplicaciones tecnológicas prometedoras que presentan estos nanomateriales; puesto que, de acuerdo a los resultados obtenidos el uso de precursores y reductores de origen natural indican una ruta amigable con el medio ambiente para la preparación de estas nanoestructuras y marcan una pauta para seguir estudiando la adición de estas rutas no convencionales a la síntesis de materiales nanoestructurados con propiedades fisicoquímicas especiales para aplicaciones específicas en nanotecnología como en biomateriales para implantes de huesos humanos en el caso de la hidroxiapatita y nanocatalizadores híbridos de nueva generación para reacciones de hidrodeshidrosulfuración y producción de hidrógeno en el caso de OGR dopados con metales de transición.
- El disponer de herramientas computacionales para el estudio de nuevas nanoestructuras es de gran relevancia en el campo de la nanociencia y nanotecnología. Debido a su uso se logra obtener un mayor entendimiento de las propiedades físicas y químicas de nuevas nanoestructuras y así potencializar sus aplicaciones tecnológicas. En este trabajo se realizó un estudio sistemático de las propiedades estructurales y electrónicas de compuestos basados en óxido de grafeno dopado con metales de transición como Fe, Co, Ni y Cu. Estos cálculos se realizaron de manera satisfactoria dentro del marco de la teoría del funcional de la densidad (DFT), en consecuencia el uso de estas herramientas computacionales. Por esta razón la simulación de materiales funciona como un

laboratorio virtual, debido a que se obtienen sugerencias de cómo pueden ser modificados los nuevos materiales y la forma de mejorar sus propiedades para un uso específico. Esta información obtenida se espera que sea de gran utilidad para el campo experimental.