



Universidad Juárez Autónoma de Tabasco

División Académica de Ciencias Básicas



“Síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados de carbono con ácido fosfomolibdico ($H_3PMo_{12}O_{40}$)”

Tesis

Para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias con Orientación en Materiales

Presenta:

Ing. Jesús Alonso Cortés Vargas

Asesor Interno:

Dra. Claudia Guadalupe Espinosa González
Investigadora por México DACB-UJAT

Asesor Externo:

Dr. Salvador Fernández Távizon
LNMG-CIQA

Cunduacán, Tabasco

Noviembre, 2022



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



División
Académica
de
Ciencias
Básicas



2022 Flores
Año de Magón

DIRECCIÓN

07 de noviembre de 2022

**LIC. JESÚS ALONSO CORTES VARGAS
PASANTE DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS
CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES
PRESENTE**

Por medio de la presente y de la manera más atenta, me dirijo a Usted para hacerle su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado "**Síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados de carbono con ácido fosfomolibdico ($H_3PMo_{12}O_{40}$)**" en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL para obtener el grado de Maestro en Ciencias con orientación en Materiales.

Sin otro particular, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE

DRA. HERMICENDA PÉREZ VIDAL

DIRECTORA



DIVISION ACADÉMICA DE
CIENCIAS BÁSICAS

C.c.p.- Archivo.

Km.1 Carretera Cunduacán-Jalpa de Méndez, A.P. 24, C.P. 86690, Cunduacán, Tab., México.
Tel/Fax: (993) 3581500 Ext. 6702,6701 E-Mail: direccion.dacb@ujat.mx

www.ujat.mx

CARTA DE AUTORIZACIÓN

El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada **“Síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados de carbono con ácido fosfomolibdico ($H_3PMo_{12}O_{40}$)”**, del cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace manera enunciativa más no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presenta autorización en la ciudad de Cunduacán, Tabasco a los 9 días del mes de noviembre del año 2022.

AUTORIZÓ



Ing. Jesús Alonso Cortés Vargas
Pasante del posgrado de la Maestría en Ciencias
con Orientación en Materiales

Matrícula: 202A16003

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

*Un hombre con una idea nueva es un loco,
hasta que la idea triunfa.*

-Mark Twain

Índice

| | |
|--|------|
| Dedicatoria..... | I |
| Agradecimientos..... | III |
| Créditos..... | V |
| Abreviaturas..... | VI |
| Lista de figuras..... | VIII |
| Lista de tablas..... | XI |
| | |
| Resumen..... | 1 |
| 1. Introducción..... | 3 |
| 1.1. Hipótesis..... | 5 |
| 1.2. Justificación..... | 6 |
| 1.3. Objetivos..... | 7 |
| 1.3.1. Objetivo general..... | 7 |
| 1.3.2. Objetivos específicos..... | 7 |
| 2. Marco teórico y antecedentes..... | 8 |
| 2.1. Historia..... | 8 |
| 2.2. Polioxometalatos..... | 8 |
| 2.2.1. Ácido fosfomolibdico..... | 10 |
| 2.3. Estructura de Keggin..... | 11 |
| 2.4. Propiedades de los polioxometalatos..... | 12 |
| 2.5. Aplicaciones de los polioxometalatos..... | 14 |
| 2.6. Grafito..... | 15 |
| 2.6.1. Propiedades del grafito..... | 17 |

| | |
|--|-----------|
| 2.7. El grafeno..... | 20 |
| 2.7.1. Propiedades del grafeno..... | 20 |
| 2.8. Síntesis de grafeno | 21 |
| 2.8.1. Obtención de óxido de grafeno (GO) por vía química | 23 |
| 2.9. Fuente alterna para la síntesis de materiales de grafeno | 24 |
| 2.10. Materiales nanoestructurados de carbono con polioxometalatos | 27 |
| 3. Experimentación | 33 |
| 3.1. Materiales | 33 |
| 3.2. Métodos | 33 |
| 3.2.1. Síntesis de los nanocompuestos de carbono con HPMo | 34 |
| 3.3. Determinación de propiedades..... | 38 |
| 3.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) | 38 |
| 3.3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)..... | 39 |
| 3.3.3. Difracción de rayos X (DRX)..... | 41 |
| 3.3.4. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) | 42 |
| 3.3.5. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) | 43 |
| 3.3.6. Espectroscopía Raman..... | 45 |
| 3.3.7. Análisis Termo Gravimétrico (TGA) | 46 |
| 3.3.8. Diseño de Plackett-Burman | 47 |
| 4. Resultados y discusiones | 49 |
| 4.1. Rendimientos en la síntesis de los materiales..... | 49 |
| 4.2. Resultados y discusiones de las distintas técnicas de caracterización | 50 |
| 4.2.1. Microscopia Electrónica de Barrido SEM | 50 |
| 4.2.2. Microscopia Electrónica de Transmisión TEM | 52 |
| 4.2.3. Difracción de Rayos X (DRX) | 56 |

| | |
|--|-----------|
| 4.2.4. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) | 58 |
| 4.2.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)..... | 63 |
| 4.2.6. Diseño estadístico de variantes determinantes | 67 |
| 4.2.6. Espectroscopía Raman..... | 68 |
| 4.2.7. Análisis Termo Gravimétrico (TGA) | 71 |
| 4.2.8. Repetitividad..... | 73 |
| 5. Conclusiones | 76 |
| 6. Bibliografía | 79 |
| 7. Anexos | 91 |
| I- Imágenes de SEM..... | 91 |
| II- Imágenes de TEM | 93 |
| III- Espectros de FTIR individuales..... | 94 |
| IV- Espectros de las muestras restantes de XPS | 95 |
| V- Gráficas de TGA con su respectiva derivada y tablas de pérdidas de peso | 102 |

Dedicatoria

A mis padres

Por inculcarme el estudio y siempre estar apoyándome en todo momento, por motivarme a ser mejor persona cada día y no dejarme vencer en los momentos difíciles. Darne palabras de aliento cuando más las necesite y ser una fuente de inspiración para lograr cada una de las metas que me he propuesto y a pesar de la distancia, siempre permanecer junto a mí y al pendiente de cualquier imprevisto que pudiera pasar, gracias los amo.

A mis hermanos

Por estar en los momentos cuando más lo necesite estando a distancia. Jesús, por ser el mayor y un ejemplo a seguir, saber que siempre contaré contigo para lo que ocupe. Selene, por ser esa ayuda que necesite en química, tus palabras motivacionales para no rendirme y seguir adelante. Cecilia, por esos momentos de física que no entendíamos ninguno de los dos, por esos momentos de risas y referencias que no todos comprendían. Por tenerlos conmigo, vernos crecer y cumpliendo todos nuestros propósitos juntos.

A mi sobrino

Por ser una fuente de inspiración grande y poder salir adelante día a día, estar conmigo al momento de tomar mis clases y espero después ser una fuente de inspiración para ti.

A mis abuelos

Por estar al pendiente de mí a pesar de la distancia y siempre demostrarme el verdadero amor de abuelos, saber que cuando este grande quiero ser como ustedes. Personas amorosas e incondicionales ante los demás y aún más con su familia. Gracias por ser ejemplos a seguir.

A mis tíos

Por estar al pendiente de cómo me encontraba emocionalmente. Raúl por siempre sacarme una risa cuando más la necesite. Guillermo por siempre preocuparse y darme esas palabras de aliento cuando las ocupe. Anahí por estar siempre al pendiente de mí a pesar de la distancia, al igual de darme sustento para continuar con mis estudios. Alejandra por no dejar que me rinda a la primera y recordarme lo bueno que soy. Juan por sus palabras y sabios consejos en el área de investigación. Lulú por aconsejarme en los momentos que los ocupe. Yolanda por su motivación incondicional en todo momento.

A mis primos

Por motivarme día a día a seguir adelante y seguir en mi constante capacitación educativa. Preocuparse y darme consejos para salir delante de cada adversidad.

A Dios

Por darme salud y guiarme por el mejor camino, nunca dejarme solo.

Agradecimientos

Al Dr. Salvador Fernández Távizon por ser pieza clave en esta tesis de investigación, por brindarme todo su conocimiento día a día, principalmente por confiar en mí y en el proyecto desarrollado. Por su amistad y ser un ejemplo a seguir, ser mi fuente de inspiración para la investigación científica, saber que con usted comprendí el significado de la investigación y desarrollo de nuevos materiales. Por asesorarme con entusiasmo y guiándome día a día para ser mejor persona, un verdadero ejemplo a seguir.

A la Dra. Claudia Guadalupe Espinosa González por motivarme a ser mejor persona y hacer que me esforzara día a día para dar la mejor versión de mí, incentivarme para no darme por vencido y su esfuerzo de asesoramiento que ocupe siempre, por sus consejos y conocimiento científico, que sin ellos no sería posible esta tesis.

Al Dr. Uriel Alejandro Sierra Gómez por estar siempre cuando lo necesite, confiar en mí y en el proyecto desarrollado, por su amistad y paciencia brindada en todo este tiempo y que espero sea por mucho tiempo más. Por asesorarme con su conocimiento y motivarme a seguir adelante.

Al In. Jesús Alfonso Mercado Silva cuya amistad y soporte técnico en las distintas actividades realizadas en laboratorio, son claves para el desarrollo de la tesis, gracias a su tiempo empleado para las excelentes caracterizaciones de los materiales, que sin ellas no tuviese una tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por brindarme la beca para realizar mis estudios y realizar satisfactoriamente este proyecto.

A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT) y a la División Académica de Ciencias Básicas que me permitieron realizar esta etapa de mis estudios, el Posgrado en Ciencias con Orientación en Materiales.

A mis amigos Rodrigo, Jesús, Rafael, Cesar, Sebastián, Marcela, Michelle que, a pesar de la distancia, siempre estuvieron al pendiente y preguntando por mis avances y como me encontraba.

A todas las magníficas personas que conocí en mi periodo de estudios, al Dr. Gilberto por abrirme las puertas, brindarme su amistad y transmitirme su conocimiento, a la M.C. Nayi por su valiosa amistad, el tiempo compartido para no sentirme fuera de casa, al igual que su familia y amigos de la preparatoria, al Dr. Adib, Giselle, Dr. Elizalde, Dr. Cervantes, Dr. Juan, Raúl por su amistad y momentos compartidos.

Créditos

Este trabajo de tesis se llevó a cabo en los siguientes laboratorios: Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (LNMG) del Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA) en Saltillo Coahuila, en el laboratorio de petrofísica, en el Centro de Investigación en Geociencias Aplicadas (CIGA) en Rosita Coahuila y en el Laboratorio de Nanomateriales Catalíticos Aplicados al Desarrollo de Fuentes de Energía y Remediación Ambiental, pertenecientes al Centro de Investigación en Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco (CICTAT) de la UJAT, en Cunduacán Tabasco.

La investigación se realizó gracias al soporte por manutención (JACV 202A16003) de la beca nacional CONACYT con duración de 24 meses, al financiamiento de los proyectos LNMG 2022 y proyecto Cátedras CONACYT No. 1024.

Agradecidos estamos con el Ing. Alfonso Mercado y a el Dr. Uriel Sierra, del Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos del CIQA por el incansable apoyo en experimentos de laboratorio y la caracterización de materiales. Muy agradecido también con el Dr. Diego Martínez Carrillo y el Dr. Luis Fernando Camacho Ortegón, por las facilidades otorgadas para realizar la síntesis de materiales en el laboratorio (CIGA)

Agradecemos la colaboración de la Dra. Patricia Quintana y el Ing. William Cauch del Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales (LANNBIO) del CINVESTAV Unidad Mérida, por la adquisición de los espectros de XPS.



Abreviaturas

| | |
|--------------------------------|------------------------------------|
| HPMo | Ácido fosfomolibdico |
| redox | Oxido-reducción |
| CO ₂ | Dióxido de carbono |
| π | pi |
| Å | Ángstrom |
| nm | Nanómetro |
| NPM | Nanopartículas metálicas |
| HOPG | Highly Ordered Pyrolytic Graphite |
| GO | Óxido de grafeno |
| rGO | Óxido de grafeno reducido |
| KClO ₃ | Clorato de potasio |
| HNO ₃ | Ácido nítrico |
| H ₂ SO ₄ | Ácido sulfúrico |
| NaNO ₃ | Nitrato de sodio |
| KMnO ₄ | Permanganato de potasio |
| H ₂ O ₂ | Peróxido de hidrógeno |
| Hz | Hercio |
| kHz | Kilohercio |
| mHz | Megahercio |
| mΩ | Megaohmios |
| W | Watts |
| V | Volts |
| mm | Milímetros |
| μm | Micras |
| MEB | Microscopio Electrónico de Barrido |
| SEM | Scanning Electron Microscopy |

| | |
|----------------|---|
| MET | Microscopio Electrónico de Transmisión |
| TEM | Transmission Electron Microscopy |
| λ | Lambda |
| FTIR | Fourier-Transform Infrared Spectroscopy |
| XPS | X-ray Photoelectron Spectroscopy |
| Raman | Espectroscopia Raman |
| TGA | Termogravimetric Analysis |
| g | Gramos |
| mL | Mililitros |
| M | Molar |
| J | Joules |
| EtOH | Etanol |
| EDS | Energy Dispersive X-ray Spectroscopy |
| δ | Estrechamiento |
| ν | Estiramiento |
| ν_s | Estiramiento simétrico |
| ν_{as} | Estiramiento asimétrico |
| -OH | Hidroxilo |
| \approx | Semejante |
| <i>in-situ</i> | En el lugar, en el sitio |

Lista de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Alótopos de Carbón [1]. | 3 |
| Figura 2. Estructura de Lindqvist de los isopolimetatos [5]. | 9 |
| Figura 3. Estructura de Keggin ($\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$) de los heteropolimetatos [5]. | 9 |
| Figura 4. Estructura básica de Keggin de los heteropolimetatos [6]. | 11 |
| Figura 5. Los tipos de isómeros de la estructura de Keggin [6]. | 12 |
| Figura 6. Apilamiento de las láminas de grafito [18]. | 16 |
| Figura 7. Lámina de grafeno [21]. | 20 |
| Figura 8. Mecanismo de ultrasonido. | 25 |
| Figura 9. Representación gráfica de punta de ultrasonido utilizado. | 26 |
| Figura 10. Diagrama de síntesis de los compuestos para grafito y GO. | 37 |
| Figura 11. Equipo SEM. | 39 |
| Figura 12. Equipo TEM. | 40 |
| Figura 13. Equipo de Rayos-X. | 42 |
| Figura 14. Equipo FTIR. | 43 |
| Figura 15. Equipo XPS. | 44 |
| Figura 16. Equipo Raman. | 46 |
| Figura 17. Equipo TGA. | 47 |
| Figura 18. Imágenes de microscopía de SEM, muestras elaboradas en H_2O (a y c), muestras elaboradas en EtOH (b y c) y EDS (e). | 53 |
| Figura 19. Imágenes de microscopía de TEM, muestras elaboradas en H_2O (a y c), muestras elaboradas en EtOH (b y d) y EDS (e). | 55 |

| | |
|---|----|
| Figura 20. Difractograma de DRX de los compuestos de carbono (grafito), en agua (a) y etanol (b). | 57 |
| Figura 21. Difractograma de DRX de los compuestos de carbono (óxido de grafeno), en agua (a) y etanol (b). | 59 |
| Figura 22. Especificación de los oxígenos presentes[6], [62]. | 61 |
| Figura 23. Espectro de FTIR de los compuestos de carbono (grafito) en agua (a) y etanol (b). | 62 |
| Figura 24. Espectro de FTIR de los compuestos de carbono GO (óxido de grafeno) en agua (a) y etanol (b). | 62 |
| Figura 25. Espectros de XPS de muestras elaboradas con agua, precursor grafito (a), barrido general de la muestra (b), O1s (c), C2s (d), Mo3d (e) y P2p (f). | 65 |
| Figura 26. Espectros de XPS de muestras elaboradas con etanol, precursor grafito (a), barrido general de la muestra (b), O1s (c), C2s (d), Mo3d (e) y P2p (f). | 66 |
| Figura 27. Espectros de Raman de los compuestos de carbono (grafito) en agua (a y c) y etanol (b y d). | 70 |
| Figura 28. Curvas de pérdida en peso de los materiales de carbono (grafito) en atmósfera de Nitrógeno compuestos en medio acuoso (a) y en etanol (b). | 72 |
| Figura 29. Difractograma de DRX de las repeticiones de los compuestos de carbono (grafito), en agua (a) y etanol (b). | 75 |
| Figura 30. Espectro de FTIR de las repeticiones de los compuestos de carbono (grafito) en agua (a) y etanol (b). | 75 |
| Figura 31. Imágenes de microscopía de SEM de las muestras elaboradas en H ₂ O, muestras preparadas en suspensión y posteriormente tomada una gota de la suspensión y depositada en porta muestras para SEM (a, c y e), muestras depositadas sobre tira de cobre en bulk (polvo) para su análisis en SEM (b, c y f) | 91 |
| Figura 32. Imágenes de microscopía de SEM de las muestras elaboradas en EtOH, muestras preparadas en suspensión y posteriormente tomada una gota de la suspensión y depositada en porta muestras para SEM (a, c y e), muestras depositadas sobre tira de cobre en bulk (polvo) para su análisis en SEM (b, c y f) | 92 |

| | |
|---|-----|
| Figura 33. Imágenes de microscopías de TEM, muestras elaboradas en H ₂ O (a, c y e), muestras elaboradas en EtOH (b, d y f) | 93 |
| Figura 34. Espectros individuales de FTIR de los compuestos de carbono (grafito) en agua. | 94 |
| Figura 35. Espectros individuales de FTIR de los compuestos de carbono (grafito) en etanol. | 95 |
| Figura 36. Espectros de XPS de muestras elaboradas con agua, precursor grafito (a), barrido general de la muestra (b), O1s (c), C2s (d), Mo3d (e) y P2p (f) | 96 |
| Figura 37. Espectros de XPS de muestras elaboradas con agua, precursor grafito (a), barrido general de la muestra (b), O1s (c), C2s (d), Mo3d (e) y P2p (f). | 97 |
| Figura 38. Espectros de XPS de muestras elaboradas con agua, precursor grafito (a), barrido general de la muestra (b), O1s (c), C2s (d), Mo3d (e) y P2p (f). | 98 |
| Figura 39. Espectros de XPS de muestras elaboradas con etanol, precursor grafito (a), barrido general de la muestra (b), O1s (c), C2s (d), Mo3d (e) y P2p (f). | 99 |
| Figura 40. Espectros de XPS de muestras elaboradas con etanol, precursor grafito (a), barrido general de la muestra (b), O1s (c), C2s (d), Mo3d (e) y P2p (f). | 100 |
| Figura 41. Espectros de XPS de muestras elaboradas con etanol, precursor grafito (a), barrido general de la muestra (b), O1s (c), C2s (d), Mo3d (e) y P2p (f). | 101 |
| Figura 42. Curvas de TGA de compuestos de carbono (grafito) realizado en H ₂ O con su derivada respecto al peso perdido..... | 102 |
| Figura 43. Curvas de TGA de compuestos de carbono (grafito) realizado en EtOH con su derivada respecto al peso perdido..... | 103 |

Lista de tablas

| | |
|--|-----|
| Tabla 1. Escala de acidez de los polioxometalatos de Keggin. | 14 |
| Tabla 2. Cuadro comparativo entre los métodos reportados [35]. | 24 |
| Tabla 3. Cuadro comparativo de bibliografías relevantes estudiadas. | 29 |
| Tabla 4. Datos de los experimentos realizados con grafito. | 36 |
| Tabla 5. Datos de los experimentos realizados con GO. | 36 |
| Tabla 6. Ejemplo de Plackett-Burman 2 ² | 48 |
| Tabla 7. Simbología para los difractogramas DRX para las muestras realizadas con grafito y GO. | 57 |
| Tabla 8. Enlaces nuevos presentes en los espectros de FTIR. | 61 |
| Tabla 9. Tabla de abundancia de especies presentes de cada especie. | 64 |
| Tabla 10. Tabla de las muestras a evaluar basándose en su tamaño de cristal. | 67 |
| Tabla 11. Factores a evaluar y diseño factorial. | 67 |
| Tabla 12. Posibles combinaciones de Plackett-Burman e incidencia de variables y sus combinaciones. | 68 |
| Tabla 13. Tabla de variable que afecta directamente a los materiales. | 68 |
| Tabla 14. Tabla de posiciones vibracionales de estiramiento simétrico y asimétrico (Mo=O). | 69 |
| Tabla 15. Tabla de posiciones de la banda D, G y 2D de Raman y relación I _D /I _G | 70 |
| Tabla 16. Datos de las repeticiones de los experimentos realizados con grafito. | 74 |
| Tabla 17. Porcentaje en peso perdido de cada muestra realizada en H ₂ O con respecto a su derivada y grupos funcionales descompuestos. | 103 |
| Tabla 18. Porcentaje en peso perdido de cada muestra realizada en EtOH con respecto a su derivada y grupos funcionales descompuestos. | 104 |

Resumen

El presente trabajo consiste en dos principales etapas, la primera es la síntesis de los materiales compuestos y la segunda, su caracterización para determinar y estandarizar la síntesis de los materiales compuestos, las cuales se detallan a continuación:

En la primera etapa se realizan las síntesis de los nanocompuestos de carbono con polioxometalatos mediante condiciones sonoquímicas, utilizando como precursores grafito polvo y ácido fosfomolibdico, como variables el tiempo y el solvente en el cual, se preparó la suspensión de ácido fosfomolibdico. Las reacciones se realizaron en viales de 8 mL con la ayuda de una punta de ultrasonido de 3.5 mm. Las condiciones de reacción consistieron en determinar la influencia del tiempo de reacción (1, 2, 3 y 4 h) y el tipo de solvente (agua y etanol) para la formación de los compuestos, al igual que para determinar si existe alguna tendencia lineal con respecto al tiempo y similitudes entre los solventes.

En la segunda etapa se caracterizaron los compuestos mediante diversas técnicas: SEM, TEM, DRX, FTIR, XPS, Raman y TGA. Los resultados de las distintas técnicas de caracterización indican que se obtuvieron nanocompuestos de carbono con polioxometalatos, gracias a las técnicas se confirma la formación de materiales oxidados, como se aprecia en los difractogramas de DRX la presencia del plano 001 correspondiente al GO, así mismo, se aprecia el grupo carbonilo en los espectros de FTIR, resultando este el punto de enlace entre el material de carbono y el polioxometalato, por último se muestra un incremento del C_{sp^3} con respecto al tiempo, el cual está asociado con los defectos en los bordes de las láminas observados en XPS. Con los resultados obtenidos por las distintas técnicas de caracterización y por el diseño de estadística implementado del diseño factorial de

Plackett-Burman, se determinó cual método y que ruta es la más viable para la síntesis de los nanocompuestos de carbono.

Palabras claves: Polioxometalatos, ultrasonido, grafito, compuestos.

1. Introducción

El carbono, presenta tres isótopos, dos de ellos son estables y se producen en la naturaleza (C^{12} y C^{13}) y uno radioactivo (C^{14}). Dentro de los isótopos, la forma más abundante del carbono en la naturaleza es el C^{12} . Debido a su configuración electrónica, $1s^2 2s^2 2p^2$, el átomo de carbono es sumamente versátil. Tiene la capacidad de unirse con otros elementos o con átomos de carbono, formando distintos tipos de enlace y una gran variedad de materiales, con propiedades, estructuras y comportamientos distintos. Por eso el carbono puede presentar diferentes formas alotrópicas (Figura 1) e incluso puede llegar a presentarse de forma amorfa, resultando el carbono la base de la química orgánica.

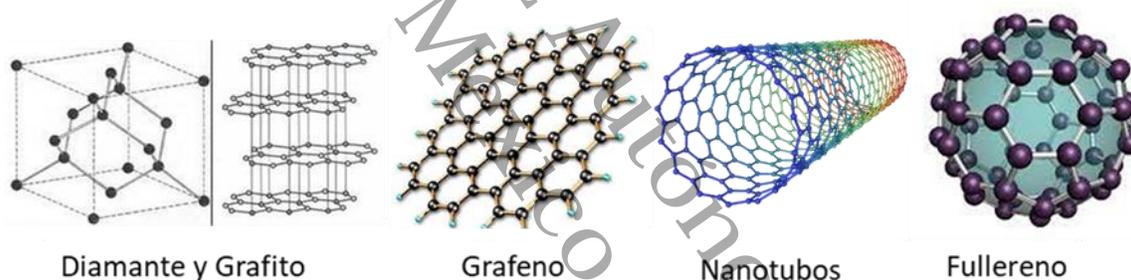


Figura 1. Alótropos de Carbono [1].

Gracias a su capacidad de poder unirse con otros elementos, es utilizado frecuentemente para la formación de compuestos, además de sus excelentes propiedades eléctricas, térmicas, etc. Es por esto, que se optó por utilizar uno de los alótropos del carbono, el grafito, para la síntesis y estudio de los nanocompuestos de carbono con polioxometalatos.

Los nanocompuestos de carbono con polioxometalatos tienen la principal característica de ser utilizados para diferentes aplicaciones, debido a la diversidad

de propiedades que presentan y los múltiples elementos que los conforman (molibdeno, carbón, oxígeno, fósforo). La principal desventaja de estos compuestos es su síntesis, debido al gran número de procedimientos de síntesis para su obtención, al igual, se utilizan una extensa variedad de agentes tanto oxidantes como solventes que promueven la síntesis.

La matriz es a base de óxido de grafeno (GO), una vez obtenido el GO es necesario realizar distintos experimentos adicionales que implican el uso de diferentes variables como: solventes, reactivos y principalmente tiempo. A diferencia de los compuestos de carbono con matriz GO, los compuestos a base de grafito no es necesario realizar múltiples experimentos para crear un material previamente oxidado y posteriormente funcionalizado con algún polioxometalato, lo que es de suma importancia si se toma en cuenta que es un procedimiento más rápido, sin el uso excesivo de solventes y reactivos, por último, favoreciendo a un método más ecológico y amigable para el medio ambiente.

Los compuestos de carbono con polioxometalatos con matriz gráfica no han sido estudiados a profundidad, al igual que no hay una metodología planteada para su obtención, resultando posible implementar la metodología planteada en la presente tesis para evaluar y determinar la mejor ruta para llevar a cabo la síntesis de los materiales. Estos materiales son sometidos a un tratamiento sonoquímico, con la finalidad de crear las vacancias y sitios activos en las láminas de grafito presentes y también, con la ayuda del ácido fosfomolibdico, llevar con éxito la óxido-funcionalización de los nanocompuestos de carbono con polioxometalatos.

1.1. Hipótesis

Es posible sintetizar *in-situ* compuestos basados en ácido fosfomolibdico (HPMo) y materiales de carbono por el método de sonoquímica, en presencia de precursores de polioxometalatos, evitando el uso de ácidos fuertes, agentes oxidantes contaminantes y mezclas explosivas; en consecuencia, se obtienen compuestos mediante un método más simple.

1.2. Justificación

Hoy en día ha ido a la alza el interés por la fabricación de materiales compuestos de carbono con polioxometalatos debido a sus múltiples usos en las áreas de electroquímica, como capacitores, como bactericida y en catálisis. Con los procedimientos implementados en la actualidad se ha logrado la obtención de compuestos de carbono con polioxometalatos, sin embargo, un punto importante a considerar es que el tiempo de síntesis es muy largo, por lo que se considera la principal desventaja. Para lograr cubrir la demanda de nuevos materiales compuestos de carbono con polioxometalatos, se desarrolló en esta investigación un método de síntesis para la obtención de compuestos en un solo paso. Con esta nueva síntesis simple se pretende aportar para satisfacer la demanda actual. También, el método ofrece la ventaja de eliminar el uso de ácidos fuertes y agentes oxidantes explosivos, al igual reducir el tiempo de reacción de los compuestos y el método implementado resulta entonces amigable con el medio ambiente.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

- Sintetizar y caracterizar materiales nanoestructurados compuestos de materiales de carbono con HPMo.

1.3.2. Objetivos específicos

- Desarrollar métodos de síntesis de compuestos de HPMo-nanomateriales oxidados de carbono.
- Caracterizar fisicoquímicamente los compuestos .
- Estandarizar las metodologías para las síntesis de los compuestos HPMo.

2. Marco teórico y antecedentes

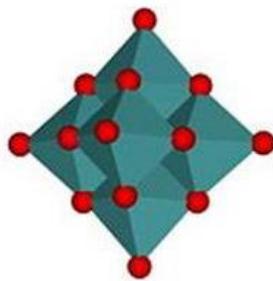
2.1. Historia

Los primeros reportes de los polioxometalatos datan del año 1826 cuando Berzelius [2] llevó a cabo una reacción de molibdato de amonio con ácido fosfórico, al término de su reacción se percató de un precipitado de color amarillo, conocido hoy en día como ácido fosfomolibdico ($H_3PMo_{12}O_{40}$) solo que en su momento no se sabía. Fue hasta el año 1862 que sintetizaron el ácido de wolframio y sus respectivas sales, con las que se logró conocer su exacta composición. Finalmente, en el año 1933 Keggin publica la estructura completa del ácido de wolframio ($H_3PW_{12}O_{40}$).

2.2. Polioxometalatos

Los polioxometalatos son también conocidos como polioxoaniones o clústeres metal-oxígeno y gracias a su condensación que presenta, son capaces de múltiples compuestos de estructuras y tamaños variados. El wolframio (W) y molibdeno (Mo) son los átomos óptimos para la formación de los polioxoaniones, esto gracias a su adaptabilidad de radio iónico y su carga metálica presente, al igual que su viabilidad que tiene de sus orbitales d vacíos del enlace π metal-oxígeno. Los polioxometalatos se agrupan en dos grupos principales: isopolimetalatos y heteropolimetalatos.

Los isopolimetalatos son aquellos que están constituidos solamente por metales de transición enlazados con oxígenos, representados como $(M_mO_y)^{n-}$. Una de las estructuras más conocidas de los isopolimetalatos es la estructura de Lindqvist (Figura 2) [3], [4].



Lindqvist structure

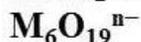


Figura 2. Estructura de Lindqvist de los isopolimetatos [5].

Los heteropolimetatos son aquellos que introducen un tercer átomo, diferente al metal de transición presente, dentro de las cavidades presentes por la formación de los octaedros. El átomo que queda dentro de las cavidades es llamado heteroátomo y por lo general son silicio (Si), germanio (Ge) o fósforo (P). El heteroátomo queda al centro, responsable de coordinar los oxígenos que se encuentran a su alrededor dando lugar a formar parte de la estructura de polioxoanión. Las estructuras de los polioxoaniones dependerá del polianión del cual se parta y su simetría se determina por el poliedro central, dando tres estructuras: tetraédrica, octaédrica e icosaédrica, conocidas con los nombres de Anderson-Evans, Keggin (Figura 3) y Wells-Dawson respectivamente.

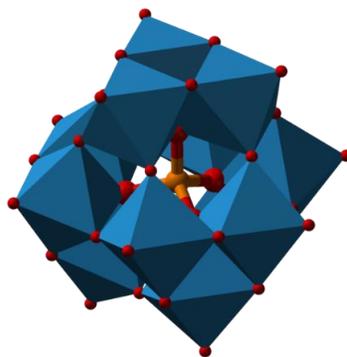


Figura 3. Estructura de Keggin ($XM_{12}O_{40}^{n-}$) de los heteropolimetatos [5].

Los heteropolimetallatos son polioxometallatos que derivan de la acidificación de soluciones de aniones metálicos de los grupos V y VI en presencia de otros aniones, los que se incorporan como centros en la celda de polianiones. Los heteropolimetallatos se han destacado por su papel catalítico, tanto desde el punto de vista industrial como en el estudio básico de reacciones ácido-base y de oxidación. Dentro de los heteropolimetallatos interesan principalmente los que forman una estructura básica tipo Keggin.

2.2.1 Ácido fosfomolibdico

El ácido fosfomolibdico ($H_3PMo_{12}O_{40}$) es conocido también como ácido dodecamolibdofosfórico, posee una coloración amarilla verdosa y es un compuesto inorgánico, soluble en agua y solventes orgánicos polares. Con una densidad de $3.15 \text{ (gcm}^{-3}\text{)}$, con un punto de fusión bajo ($78 \text{ }^\circ\text{C}$), altamente ácido ($pK_a=2$), inoloro, es estable bajo condiciones ambientales y en condiciones de uso normal. Es uno de los polioxometallatos con estructura de Keggin más utilizados para la elaboración de materiales con carbón. Para su síntesis, en el método preparativo usado tradicionalmente, es disolver heptamolibdato de amonio en ácido fosfórico diluido. Después se acidifica con ácido clorhídrico concentrado hasta notar la formación de un precipitado de color amarillo.

Debido a su alto contenido de oxígenos terminales doble enlazados (todos aquellos que se encuentran en los bordes de la estructura, enlazados a las moléculas de molibdeno con un doble enlace, como se puede ver más adelante en la Figura 4, es que presenta la gran variabilidad para realizar compuestos con polioxometallato. En caso de los compuestos de carbono reportados en la literatura, es su alta compatibilidad y fácil reacción. Se han encontrado múltiples funciones para los polioxometallatos, dentro de las que destacan su empleo para reacciones

catalíticas y mejora en propiedades eléctricas de los materiales, al ser un material tridimensional (3D) amplía el área de contacto en los materiales, además de proporcionar una mayor cantidad de sitios activos y salientes, por su alto contenido de oxígeno.

2.3. Estructura de Keggin

La estructura básica de Keggin (Figura 4) tiene como fórmula general $XM_{12}O_{40}^{(\delta-n)}$, donde la "X" es el heteroátomo. En los materiales de interés, el átomo puede ser fósforo (P) o silicio (Si). Es referido como "M" a los átomos periféricos, en este caso serán molibdeno (Mo) o wolframio (W) y "n" es la valencia de X (heteroátomo P y Si). La principal estructura está basada en un tetraedro XO_4 , en sus alrededores posee cuatro grupos M_3O_{13} , seguido de tres octaedros MO_6 cuyas aristas se encuentran compartidas. Los grupos de tríadas de M_3O_{13} están unidos a los vértices del tetraedro a través de átomos de oxígeno.

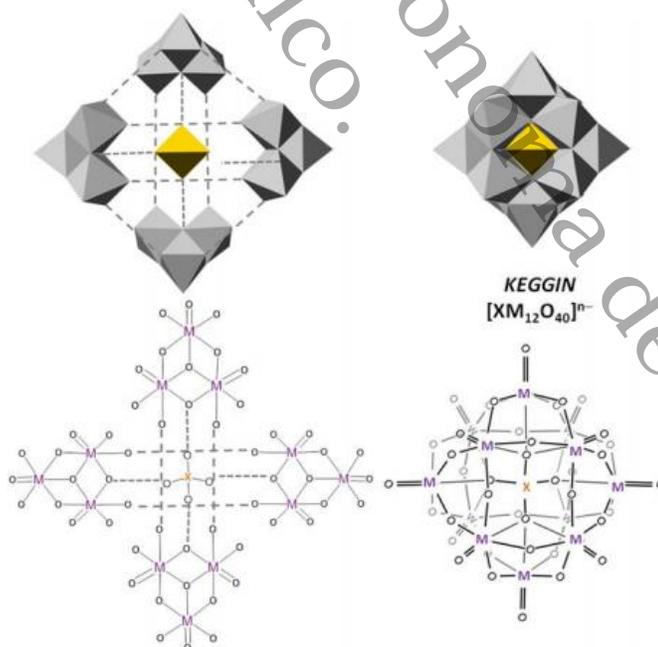


Figura 4. Estructura básica de Keggin de los heteropolimetallatos [6].

Los polioxometalatos se manejan principalmente en disolución, ya sea para su caracterización o llevar a cabo reacciones químicas, principalmente catalíticas. Por lo que se conocen múltiples isómeros de Keggin (Figura 5), tanto para los wolframatos ($X= B, Si, Ge$ y H_2) y molibdatos ($X= Si, Ge, P$ y Si) [6]

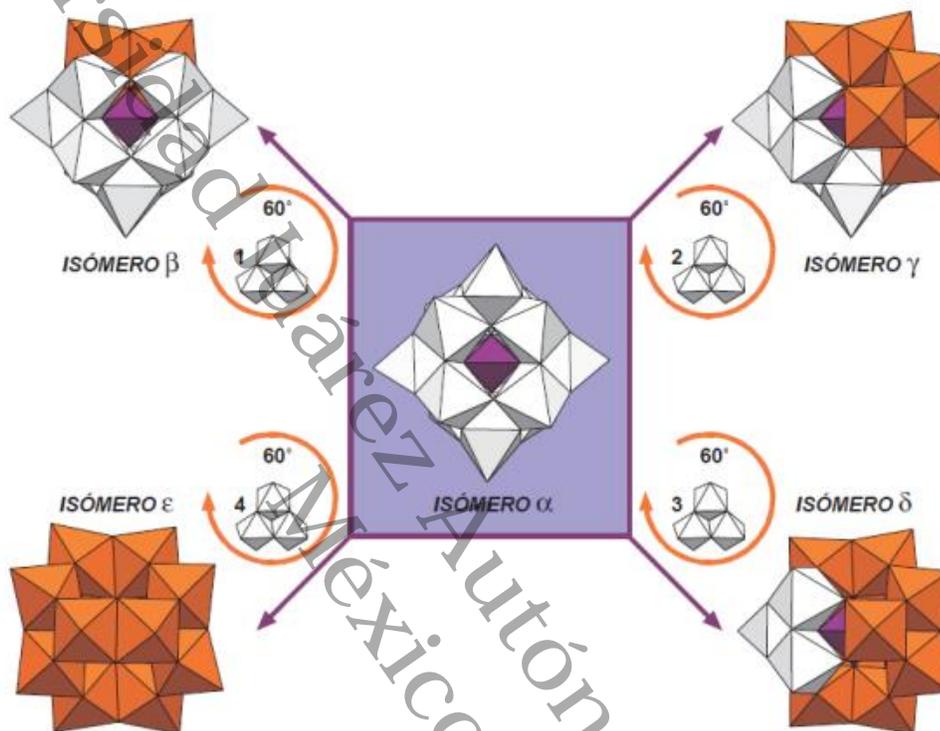


Figura 5. Los tipos de isómeros de la estructura de Keggin [6].

2.4. Propiedades de los polioxometalatos

Las diversas propiedades que presentan los polioxometalatos son claves y fundamentales para realizar la síntesis de los compuestos que se plantea en el trabajo, cada una de ellas específicas en la funcionalización del material, las térmicas para evitar que se transforme a un isómero el polioxometalato base, su solubilidad para poder trabajar con soluciones concentradas del polioxometalato y su acidez como el punto clave, pues la acidez será la que se encargue de realizar la oxidación del material al igual que la interacción entre los precursores como están descritas a continuación:

Térmicas

Se debe tener precaución al momento de realizar catálisis heterogénea ya que tiene la probabilidad de perder su actividad catalítica. Gracias a distintas técnicas de caracterización espectroscópicas y de difracción de rayos-X es que se ha logrado determinar la estabilidad térmica de los polioxometalatos, al igual que su descomposición térmica en varias etapas.

Con los estudios se ha determinado que los polioxometalatos de tipo Keggin son aquellos compuestos que presentan una mayor estabilidad térmica. Siendo el $PW_{12}O_{40}$ (465 °C) el más estables de todos, seguido de $SiW_{12}O_{40}$ (445 °C), mientras que el $PMo_{12}O_{40}$ (375 °C) el tercer más estable y por último el $SiMo_{12}O_{40}$ (350 °C).

Solubilidad

Son sumamente solubles en agua y solventes polares, pero no en solventes apolares. La solubilidad se ve afectada por el átomo metálico presente al igual que por el heteroátomo que esté influyendo [7], en este caso, el heteroátomo que está influyendo es el fósforo, dando como resultado que su solubilidad no sea adecuada como si fuera el silicio él que influye. Su solubilidad está directamente relacionada con su estado inicial, si está hidratado o si está seco en su totalidad para su mejor manejo.

Acidez

Los polioxometalatos de tipo Keggin son considerados como ácidos de Brönsted [8], lo cual tiene efecto tanto en disolución como en estado sólido en el momento

que se llevan reacciones catalíticas de estos compuestos. Un heteropoliácido es mucho más fuerte que los ácidos correspondientes de los heteroátomos presentes, esto debido al tamaño que presentan los heteropolianiones y su alto contenido de oxígenos terminales, los cuales se logran deslocalizar con facilidad encargados de realizar la interacción entre el polioxometalato y el compuesto.

El ácido que presenta una mayor acidez, determinado por su pK, de los polioxometalatos de tipo Keggin, es el $PW_{12}O_{40}$. Mientras que el $SiMo_{12}O_{40}$ es el menos ácido, ver Tabla 1, el $PMo_{12}O_{40}$ el tercer más ácido, que sirve al momento de neutralizar el compuesto, al ser menos ácido no será necesario realizar múltiples lavados para obtener el compuesto neutro (pH 7).

Tabla 1. Escala de acidez de los polioxometalatos de Keggin.

| Polioxometalato | pK |
|-------------------|-----|
| $PW_{12}O_{40}$ | 1.6 |
| $SiW_{12}O_{40}$ | 2.0 |
| $PMo_{12}O_{40}$ | 2.0 |
| $SiMo_{12}O_{40}$ | 2.1 |

2.5. Aplicaciones de los polioxometalatos

Los polioxometalatos presentan un amplio campo de aplicaciones, principalmente para su aplicación en reacciones redox, fotoquímicas y catalíticas. Por lo general estas aplicaciones son exclusivas de las estructuras de Keggin.

Los polioxometalatos al tener la propiedad de Brønsted [8] tienen la interacción entre un ácido-base de sus protones entre las especies químicas, tienen la peculiaridad de ser buenos oxidantes al presentarse reacciones redox; otra ventaja

de la propiedad anteriormente mencionada, es que puede modificarse realizando cambios a su composición química. También, por su alta solubilidad en solventes polares y alta resistencia térmica en su estado sólido, se utilizan para reacciones de catálisis homogénea y heterogénea.

Otra aplicación importante de los polioxometalatos es para la formación de compuestos de carbono, a partir de materiales previamente oxidados, con los cuales realizan materiales para utilizarlos como super capacitores [9], [10] o materiales para almacenamiento de energía [11]. Al igual como materiales electroquímicos para sensores de glucosa o peróxido de hidrógeno mediante voltamperometrías cíclicas [12]. También los polioxometalatos presentan actividad como antivirales, antibacteriales [13] y antitumorales[14].

2.6. Grafito

El grafito es una de las formas alotrópicas del carbono. El término grafito se deriva del griego *graphein* que significa escribir, resultando la escritura la primera aplicación del material. La certeza de la existencia del grafito se debe al químico B. Brodie, quien demostró en 1855 su naturaleza carbónica al obtener CO₂ por combustión de éste.

Los átomos de carbono de los materiales gráfiticos están unidos en el plano mediante enlaces sp² [15], configurando los planos basales con estructura gráfénica que se encuentran apilados paralelamente y unidos entre sí por fuerzas de Van der Waals (enlaces π deslocalizados). La distancia entre los planos basales del grafito es de 0.345 nm (3.45 Å [16]). Dependiendo del apilamiento de las láminas [17], existen dos formas alotrópicas diferentes: el grafito hexagonal, la forma termodinámica más estable, presenta una secuencia de apilamiento entre

las láminas que es ABAB y conocido como el grafito romboédrico, que es una de las formas termodinámicamente menos estable y en menos porcentaje de abundancia, el apilamiento de láminas ABCABC, resultando así su secuencia de apilamiento como se muestra en Figura 6.

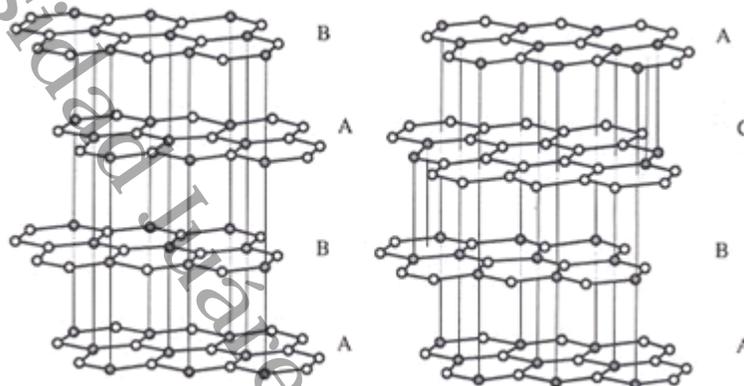


Figura 6. Apilamiento de las láminas de grafito [18].

El grafito puede presentarse en forma natural (grafito natural) o puede ser manufacturado sintéticamente (grafito sintético). El grafito natural es un mineral compuesto por carbón grafitico, cualquiera que sea su perfección cristalina. Es un mineral relativamente abundante en la naturaleza: está constituido mayormente por carbono (80-90 %) [19] y suelen presentar algunas impurezas inorgánicas de distintas naturalezas. Sus propiedades y composiciones vienen determinadas por su localización geológica y su proceso natural de formación.

El grafito natural se presenta en tres formas: grafito cristalino en escamas, grafito cristalino veta y grafito amorfo. El grafito en escamas (flake graphite) está constituido por partículas discretas en forma de placas planas con bordes angulosos, redondeados o irregulares. El porcentaje de carbono oscila entre el 70-96 % [19]. La forma de cristalizar el grafito cristalino veta es en forma de vetas, las que se van acumulando en grandes bolsas. El porcentaje de carbono es entre el

80-99 % [19]. El tercer tipo de grafito natural es conocido como grafito amorfo, en el, los cristales son pequeños y su estructura no está bien definida. Su contenido de carbono es menor al 85%, y es el menos utilizado para la obtención de grafenos, debido a su bajo ordenamiento estructural y elevado contenido en material mineral.

El grafito sintético, se sintetizó por primera vez a principios del siglo XX, derivado de precursores orgánicos, los cuales deben de ser carbonizados y posteriormente grafitizados (>2500 °C [20]). El primero de estos grafitos tiene nombre por el químico Edward Goodrich Acheson, quien es conocido por patentar una metodología para la formación de carburo de silicio (SiC) a partir de carbono amorfo (coque de petróleo) y óxido de silicio. Este investigador demostró que al someter el carburo de silicio a altas temperaturas se descompone dando como resultado un grafito sintético casi puro.

El grafito pirolítico, el grafito sintético, es obtenido por deposición química de vapor (CVD por sus siglas en inglés, Chemical Vapor Deposition) a temperaturas superiores a los 1800 °C o por tratamiento de grafitización de un carbón pirolítico. Si este grafito pirolítico es tratado térmicamente a temperaturas altas (>2500 °C [20]), da como resultado un grafito pirolítico altamente orientado (HOPG por sus siglas en inglés, Highly Ordered Pyrolytic Graphite).

2.6.1. Propiedades del grafito

Al ser un material anisotrópico el grafito presenta distintas propiedades cuando se examina o ensaya en diferentes direcciones, lo que hace que algunas de ellas varíen considerablemente cuando se miden a lo largo de direcciones AB (dentro del plano basal) o en la dirección C (perpendicular al plano basal). Como se presentan a continuación.

Propiedades físicas

Es un mineral suave, presenta un color gris-negro y de brillo metaloide, es estable, inodoro y no tóxico. Tiene la peculiaridad de no fundirse a condiciones normales de presión atmosférica, sublimando a temperaturas de orden de 3725 °C, por lo que es altamente refractario. Presenta una forma hexagonal al ser cristalizado, con una densidad de 2.26 a 25 °C y 1 atm [21], un punto estimado de sublimación de 3725 °C a 1 atm y un punto estimado de ebullición de 4285 °C. La mayoría de los materiales gráfiticos presentan valor de densidad menores a 2.26 (gcm^{-3}), valor de un cristal perfecto, pero por las imperfecciones que presenta, porosidad, vacantes y dislocaciones, comúnmente no alcanza este valor.

Propiedades eléctricas

Es considerado un semimetal en la dirección AB, es un buen conductor eléctrico y un aislante en la dirección C [22]. Esto es debido a su estructura atómica, la banda de valencia más alta está solapada con la banda de conducción más baja vacía, y los electrones de valencia deslocalizados forman una banda de conducción parcialmente ocupada entre los planos basales. Estos electrones se mueven de forma fácil por el plano basal. En la dirección C, el espacio entre los planos basales es grande y no hay un mecanismo para que los electrones se muevan de un plano a otro.

Propiedades térmicas

La conductividad y expansión térmica están condicionadas dependiendo de la dirección. Es un buen conductor de la dirección AB. Pero al ser visto por la dirección C [22], se convierte en un buen aislante a temperatura ambiente.

La expansión térmica también depende de la fortaleza del enlace atómico, por lo que depende de la dirección que sea visto. En el plano basal, en dirección AB, presenta baja expansión térmica, mientras que en la dirección C, donde los enlaces son más débiles, la expansión térmica es mayor, superando en un orden de magnitud a la del eje AB.

Propiedades químicas

Es uno de los materiales más inertes que existen. Es resistente a la mayoría de los ácidos, bases y agentes corrosivos. Su reactividad química también se ve afectada por su anisotropía, por este motivo es mucho más inerte en los planos basales que en los bordes o que en los defectos estructurales de los planos [23].

Aplicaciones del grafito

Dentro de las aplicaciones más comunes, el grafito es utilizado para la fabricación de ladrillos y refractarios. Es un buen lubricante sólido y es empleado en la fabricación de diversas piezas de ingeniería automotriz.

Al ser un material refractario, es sumamente utilizado en la metalurgia, en la fabricación de crisoles o revestimientos para materiales explosivos o en la fundición de hierro o acero. Igualmente se utiliza en la elaboración de electrodos, aprovechando su conductividad eléctrica [24].

2.7. El grafeno

A pesar de que el descubrimiento del grafeno es relativamente reciente, este material ya había sido descrito con anterioridad, sin darle la importancia que tiene actualmente. Se hizo referencia a principios de los años 40, tras los primeros estudios del grafito [16], y no fue hasta el año de 1986 cuando determinaron que cada capa del grafito estaba compuesta por láminas de grafeno [25] (Figura 7). Hasta el año 2004 se pensó que era termodinámicamente inestable, fecha en la que, en la universidad de Manchester, Konstantín Novosiólov y Andrew Geim lograron aislar el grafeno y demostrar su estabilidad [26].

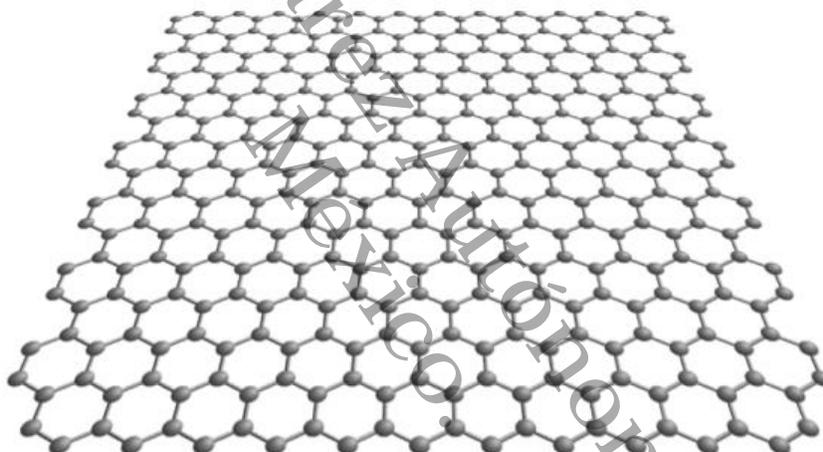


Figura 7. Lámina de grafeno [21].

2.7.1. Propiedades del grafeno

Gracias a que las láminas de grafeno tienen un espesor, equivalente a un solo átomo de carbono, el material presenta las siguientes características [21]:

- Más duro que el diamante y 200 veces más resistente que el acero.
- Alta elasticidad.
- No afectado por la radiación ionizante.

- No presenta prácticamente el efecto Joule (calentamiento al conducir electrones).
- Es prácticamente transparente.
- Es más flexible que la fibra de carbono e incluso más ligero que el acero.
- Posee un band gap casi nulo, lo que hace que presente comportamiento de metal y como un semiconductor.

El grafeno es una forma alotrópica del carbono, es un material bidimensional, donde cada átomo de carbono se une con otros, tres o dos, átomos de carbono mediante enlaces sp^2 para formar una lámina plana, con morfología semejante a la de un panal de abejas.

2.8. Síntesis de grafeno

Se presentan las distintas formas para obtener grafeno, algunas de ellas son físicas y otras químicas, en cada una de ellas se detalla el procedimiento para su obtención, al igual que una tabla comparativa sobre las distintas formas químicas.

Exfoliación mecánica

Existen distintos métodos para aislar el grafeno, uno de ellos es la exfoliación mecánica, empleada por primera vez por Konstantín Novosiólov y Andrew Geim [26] para obtenerlo. El método ya había sido utilizado con anterioridad con el propósito de obtener láminas delgadas a partir de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG por sus siglas en inglés, exfoliated highly oriented pyrolytic graphite) [27]. El método consiste en ir separando repetidas veces las capas de HOPG con cinta adhesiva de forma manual, hasta lograr conseguir mono capas de grafeno.

Otra metodología para exfoliación mecánica consiste en crear fricción entre el material de carbono con un lubricante, en este caso ácido esteárico, dándole tiempos de tratamiento cortos en un molino planetario. Este molino consiste en un recipiente de molienda en forma de círculo, cuyo fondo presenta una curvatura; la masa de trituración es igualmente circular con un fondo curvo que se ajusta a la forma del recipiente. Al accionar el molino, la masa de trituración frota el material grafitico deslaminándolo. Una vez terminado el tiempo de molienda, se recolecta la mezcla, lavándola para someterla a lavado con una mezcla de solventes etanol-tolueno en repetidas ocasiones, eliminando los residuos de ácido esteárico. Posteriormente se filtra por gravedad y se deja secar dentro de una estufa de secado a 80 °C [28].

Exfoliación en fase líquida

Este método se basa en el aumento de la distancia interlaminar de las capas del grafito para disminuir las interacciones entre las fuerzas de Van der Waals y teniendo como resultado, la separación de las láminas grafénicas, generalmente empleando tratamiento por ultrasonido.

En los tratamientos por ultrasonido se han usado diferentes solventes: nanopartículas metálicas (NPM), etanol, metanol, al igual que cloruros, fosfatos o fluoruros metálicos. En algunas variaciones de exfoliación incluso se añaden distintas moléculas de pequeño tamaño para eficientizarla [29]. Estas exfoliaciones presentan ventajas y desventajas, unas de las desventajas más notorias e importantes es la formación de defectos estructurales, una segunda es la necesidad de tratamiento de largo tiempo que ocasiona la formación de láminas individuales de bajas dimensiones laterales. La exfoliación en fase líquida tiene la

ventaja de posibilitar la obtención de grafenos con altos rendimientos y bajos costos.

2.8.1. Obtención de óxido de grafeno (GO) por vía química

La preparación química de grafeno consiste en la formación inicial de un óxido de grafito [30]; la distancia intralaminar de este material es mucho mayor que la del grafeno y, su superficie funcionalizado con grupos polares (epóxido, alcohol, ácido carboxílico, entre otros) facilita su exfoliación y estabilización de las láminas en el medio polar, dando como resultado la formación de suspensiones estables de óxido de grafeno (GO). La subsecuente reducción química o térmica del GO lo transforma a láminas de grafeno reducido (rGO) [31].

Oxidación de grafito para la obtención de GO

En la actualidad existen diversas metodologías para la obtención de óxido de grafeno (Tabla 2), las cuales presentan similitudes al emplear agentes oxidantes y llevarse a cabo en medios ácidos. Los métodos de oxidación más comunes son los de Brodie, Staudenmaier y Hummers.

En 1859 el químico B.C. Brodie [32], tratando de determinar la naturaleza química del grafito recurrió a un método de oxidación. Para ese fin, realizó una reacción basada en la adición de clorato de potasio a una suspensión de grafito en ácido nítrico fumante. Al material resultante le llamó ácido gráfítico. Años después L. Staudenmaier [33] implementó unas modificaciones al método empleado por Brodie, añadiendo ácido sulfúrico a la metodología, teniendo como resultado una mayor acidez en el medio de reacción lo que facilitó la conversión a ácido gráfítico.

En 1958 Hummers y Offerman [34] decidieron desarrollar un método nuevo de síntesis, que hoy en día es el más utilizado para la preparación de GO. El método consiste en hacer reaccionar el grafito con permanganato de potasio, ácido sulfúrico y nitrato de sodio. El ácido sulfúrico reacciona con el permanganato de potasio dando como resultado óxido de manganeso, que es el principal oxidante del sistema. Así mismo, el ácido se intercala entre las láminas de grafito formando compuestos de inclusión que separan las hojas y facilitan la reacción de oxidación.

Tabla 2. Cuadro comparativo entre los métodos reportados [35].

| Método | Oxidantes | Ácido | Tiempo de Oxidación | % C/O | Ventajas | Desventajas |
|--------------|---------------------------------------|---|---------------------|-------|---|-------------------------------------|
| Brodie | KClO ₃ | HNO ₃ | 3-4 días | 2.16 | Muy estale, poco contaminante, poca distancia entre capas | Lento |
| Staudenmaier | KClO ₃ | HNO ₃ , H ₂ SO ₄ | 4 días | 2.6 | No reportado | No reportado |
| Hummers | NaNO ₃ , KMnO ₄ | H ₂ SO ₄ | 1 hora | 2.25 | Reacción rápida, pocos efectos | Muy contaminante y alta degradación |

2.9. Fuente alterna para la síntesis de materiales de grafito

El sonicado por medio de punta ultrasónica o baño de ultrasonido, es una de las energías alternas para la obtención de compuestos químicos, considerado como un método de química verde o amigable, al igual que, por medio de sonicado se puede obtener grafito o nano plaquetas de grafito por medio de la exfoliación de grafito en condiciones específicas ultrasónicas y uso de solventes específicos.

Son sonidos de frecuencias más allá de los perceptibles por el oído humano. Los sonidos que las personas logran percibir son de 16 Hz a 18 kHz, estando de 20 kHz hasta 100 mHz [36], [37], las frecuencias que presentan los ultrasonidos.

Dentro de la química se emplea el ultrasonido para mejorar los procesos químicos, conocido como proceso sonoquímico, el cual emplea frecuencias de 20 a 40 kHz [36]. Estas frecuencias no pueden ser absorbidas por las moléculas las cuales son convertidas a una forma química útil a un proceso indirecto y complejo denominado cavitación.

Mecanismo de sono-exfoliación

El ultrasonido es propagado a través de ondas, compresión y extensión, las cuales viajan a través de un medio, en este caso acuoso [38]. Cada ciclo de compresión se encarga de agrupar las moléculas del medio, los ciclos de extensión se encargan de separarlos. Los ciclos de compresión [39], en un medio líquido, pueden generar la suficiente presión para romper las fuerzas de atracción de las moléculas del líquido [40], separándolas por un tiempo indefinido, dando como resultado una micro cavidad [41] o burbuja [42], la cual se encarga de reaccionar o implosionar, como se muestra en la Figura 8.

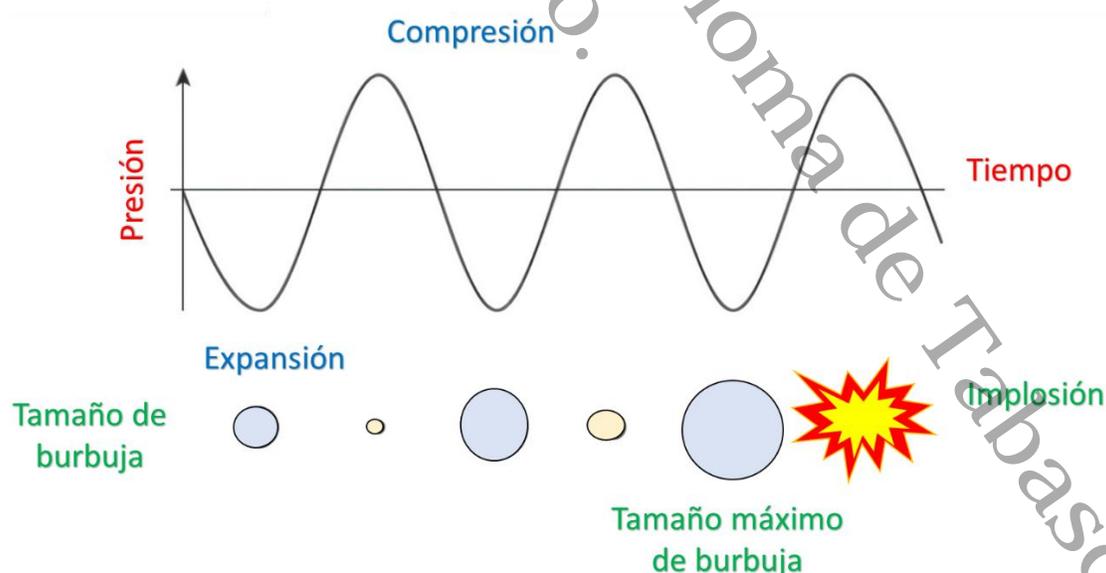


Figura 8. Mecanismo de ultrasonido.

La cavidad posee energía, si la cavidad no puede mantener la energía se genera una implosión [43]. La implosión genera un entorno óptimo para reacciones químicas. Las cavitaciones inducen a reactividad química específica [41], generación de radicales libres, rompimiento de enlaces polar o intermoleculares. Cada cavidad generada depende del equipo utilizado, el diámetro de contacto con la solución o líquido, al igual que la frecuencia utilizada y amplitud [36].

Se han estudiado y determinado los parámetros más eficientes para la generación de cavidades [44] y radicales libre [45] por medio de ultrasonido son [36], [37], [46]–[48],:

- Frecuencia: 20 – 24 kHz
- Potencia: 300 – 700 Watts
- Volts: 120 VAC – 50/60 Hz
- Amplitud: 50 – 70 %
- Diámetro de punta de ultrasonido 3 – 15 mm

Resultando así las condiciones óptimas y la representación del mecanismo de ultrasonido empleado como se observa en la Figura 9.

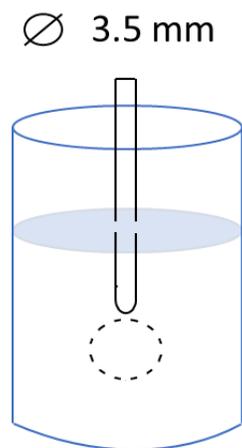


Figura 9. Representación gráfica de punta de ultrasonido utilizado.

2.10. Materiales nanoestructurados de carbono con polioxometalatos

Tras el paso de los años se ha modificado la estructura del óxido de grafeno, incorporando distintos metales [49], [50] polímeros [51], entre otros, para mejorar sus propiedades, incorporando los compuestos o elementos por reacciones químicas o mecanismos físicos (en los cuales no hay interacción química). Resultando más factible y con mejor respuesta, aquellos que tienen interacción química.

Se han desarrollado nanocompuestos de carbono a base de óxidos de metales, distintos polioxometalatos, al igual que distintos polímeros, los cuales son utilizados para detecciones electroquímicas de peróxido de hidrógeno y glucosa, al igual que en la manufactura de capacitores de energía [52], baterías [49] o material antimicrobial [53].

Se ha encontrado que los nanocompuestos de carbono con polioxometalatos tienen una excelente respuesta para detecciones de glucosa y peróxido de hidrógeno, debido a sus múltiples reacciones de transferencia de carga y propiedades estructurales [12]. Se han empleado también en la reducción de colorantes orgánicos en el agua [54].

Antecedentes

En el presente trabajo se realizó una investigación con criterios de búsqueda específicos para la optimización de la selección de bibliografía adecuada al trabajo tomando en cuenta su metodología siendo los siguientes, la fuente de búsqueda science direct, springer link, Bentham science, en un intervalo de los años de 2000 a 2022, implementando una búsqueda especializada en palabras claves: *polyoxometalate*, *phosphomolybdic acid*, *graphite oxide* y *ultrasound*. Los resultados de la búsqueda realizada se muestran en la Tabla 3, destacando sólo los más relevantes de la búsqueda realizada, mencionando los demás a lo largo del trabajo como referencias o puntos de comparación.

Tabla 3. Cuadro comparativo de bibliografías relevantes estudiadas.

| Nombre del Artículo | Resumen | Desventajas |
|--|---|--|
| 1) Phosphomolybdic acid immobilized on graphite as an environmental photo electrocatalyst [55] | <ul style="list-style-type: none"> • Activación del grafito con NaOH con ultrasonido • Tratamiento con amino propil trietoxisilano • Separación de grupos aminos • Preparación de solución de HPMo, después se añadió el grafito modificado | 4 pasos para obtener el compuesto |
| 2) Phosphomolybdic acid functionalized graphene loading copper nanoparticles modified electrodes for non-enzymatic electrochemical sensing of glucose [56] | <ul style="list-style-type: none"> • Preparación del grafeno [57] • Dispersión del grafeno con HPMo • Obtención del grafeno funcionalizado | 3 pasos para obtener el compuesto y es necesario realizar primero la síntesis de grafeno |
| 3) Modification of graphene oxide surfaces with 12-molybdophosphoric acid: Structural and antibacterial study [58] | <ul style="list-style-type: none"> • Preparación del GO Hummers • Suspensión de GO en metanol/agua • Adición de etilenglicol • Adición de HPMo | 4 pasos para obtener el compuesto |
| 4) Improving antibacterial activity of phosphomolybdic acid using graphene [13] | <ul style="list-style-type: none"> • Preparación del GO Hummers • Adición de nitrato de plata y sulfato de bario • Suspensión de GO en agua desionizada • Adición de HPMo a la suspensión, más calentamiento a 180 °C | 4 pasos para obtener el compuesto y el uso de muchos reactivos |
| 5) Polyoxomolybdate anchored graphite oxide: Noble metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction [59] | <ul style="list-style-type: none"> • Preparación del GO por Hummers • Adición del GO con HPMo relación 1:2 por molienda • Calcinación, 200°C con aire 2 h | 3 pasos para obtener los compuestos |

| | | |
|--|---|---|
| <p>6) Synthesis and characterization of polyoxometalate/graphene oxide nanocomposites for supercapacitor [60]</p> | <ul style="list-style-type: none"> • Preparación de una solución de P_2O_5 y $K_2S_2O_8$ • Añadir grafito a la solución, lavado y secado • Añadir peroxidación con H_2SO_4 y $KMnO_4$ por oxidación Hummers <ul style="list-style-type: none"> • Adición de HPMo • Secado en estufa a $70\text{ }^\circ\text{C}$ | <p>5 pasos para obtener los compuestos y el uso de muchos reactivos</p> |
| <p>7) Phosphomolybdic acid/graphene oxide as novel green catalyst using for biodiesel production from waste cooking oil via electrolysis method: Optimization using with response surface methodology (RSM) [61]</p> | <ul style="list-style-type: none"> • Preparación del GO por Hummers • Adición del HPMo previamente sonicado • Molienda del compuesto para obtener un material homogéneo <ul style="list-style-type: none"> • Calcinar a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h | <p>4 pasos para obtención del compuestos</p> |
| <p>8) Structure, stability, and electronic interactions of polyoxometalates on functionalized graphene sheets [62]</p> | <ul style="list-style-type: none"> • Síntesis del GO • Reducción de GO a rGO • Activación del rGO con tolueno y calentamiento • Adición de HPMo en suspensión • Sonicado para homogenizar | <p>5 pasos para obtención del compuestos además del uso de solventes dañinos</p> |
| <p>9) Mesoporous polypyrrole-based graphene nanosheets anchoring redox polyoxometalate for all-solid-state micro-supercapacitors with enhanced volumetric capacitance [63]</p> | <ul style="list-style-type: none"> • Preparación de GO por Hummers • Síntesis <i>in-situ</i> de las láminas de polipirrol en GO • Reducción de las láminas, para obtener rGO con polipirrol • Adición de HPMo en suspensión <ul style="list-style-type: none"> • Agitación para homogenizar • Secado en estufa a $70\text{ }^\circ\text{C}$ | <p>6 pasos para obtención de los compuestos a pesar de tener que seccionar las síntesis para su obtención</p> |

Los procesos explicados en la Tabla 3 constan de tres a seis pasos para la síntesis. En los casos que se reportan tres pasos de síntesis tienen apariencia corta, sin tomar en cuenta la síntesis de los materiales de GO y la obtención de grafeno, que constan de tres a cuatro pasos previos para llegar al resultado esperado dependiendo del caso (GO o grafeno) dando como resultado seis pasos en promedio para la obtención de los compuestos de carbono con polioxometalato. Todo lo contrario, a los pasos planteados en este trabajo, que consta de un solo paso de síntesis. Aunque los trabajos no enfatizan los tiempos de síntesis, implican tiempos de síntesis de GO o grafeno, tiempo de dispersión y calcinado (tiempos largos) al igual que los tiempos no considerados, como de filtrado, secado, homogenización que a su vez también son largos, por lo tanto, los procesos requieren desde 24 h hasta 72 h y en algunos casos varios días. Contrario a este trabajo, que es posible obtener en 24 h un compuesto tomando en cuenta los tiempos de síntesis y los tiempos implícitos de lavado, filtrado y secado, pero si no se tomaran en cuenta los tiempos implícitos, se obtienen compuestos desde 1 h. También en los procesos reportados en la Tabla 3, en la etapa de síntesis del GO y grafeno, deben ser utilizados múltiples ácidos fuertes como, sulfúrico, clorhídrico, nítrico, además del uso de agentes oxidantes fuertes como, permanganato de potasio (NaNO_3), nitrato de sodio (KMnO_4) y peróxido de hidrógeno (H_2O_2), además de solventes orgánicos, polares y no polares para sintetizar el compuesto de carbón o incorporar el polioxometalato. Resultando todo lo contrario en este trabajo en el que solo se utiliza solventes polares (agua y etanol) y se restringe el uso de ácidos, agentes oxidantes fuertes y solventes no polares u orgánicos. Por último, en los trabajos enlistados reportan el uso de energía mecanoquímica (ultrasonido) para la síntesis, utilizada como fuente de energía para la síntesis, la agitación a temperatura ambiente y/o con calentamiento, teniendo similitud con

este trabajo que se emplea una punta ultrasónica para realizar la síntesis de los compuestos de carbón con polioxometalato.

En la actualidad, la síntesis de los materiales nanoestructurados de carbono con HPMo se realiza mediante experimentos y procedimientos de múltiples pasos, los cuales implican varias horas de reacción. Los principales pasos de los experimentos están diseñados para obtener primeramente un material oxidado de carbono, ya sea por el método de Hummers o Brodie [32], [34], el paso subsecuente es la reducción del material grafénico con ácido fosfomolibdico para obtener finalmente el material nanoestructurado de carbono de interés. Además, los procedimientos implican el uso de solventes orgánicos, ácidos fuertes, al igual que materiales altamente exotérmicos.

En consecuencia, en la presente investigación se plantea que se sustituyan o simplifiquen todas las implicaciones anteriormente mencionadas, con la finalidad de obtener materiales compuestos con propiedades similares, en tiempos menores de síntesis y mediante un proceso más económico. Se satisface así el interés de la comunidad científica por la fabricación de materiales compuestos de una forma más sencilla. El principal beneficio, es que se contribuye al cuidado del medio ambiente debido a que se emplea un método de síntesis verde, puesto que es utilizada la sonoquímica; también se favorece la eliminación de residuos de contaminantes provenientes de la etapa de oxidación de los materiales de carbono.

A continuación, en la parte de experimentación, se indica que los materiales y reactivos utilizados para la síntesis son inocuos, se hace énfasis en la simplicidad del método utilizado y se presentan las técnicas que fueron utilizadas para determinar las propiedades de los compuestos obtenidos y corroborar que fue obteniendo el compuesto.

3. Experimentación

3.1. Materiales

Los materiales que se utilizaron en el proyecto fueron adquiridos en Sigma Aldrich, todos ellos de grado reactivo, mencionándose a continuación:

- Grafito, polvo <math><20 \mu\text{m}</math>
- Etanol
- Ácido fosfomolibdico $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Además, se utilizó una punta de Ultrasonido Cole-Parmer Instruments, modelo: CPX130PB; poder: 130 W; frecuencia: 20 kHz; volts: 120 V 50/60 Hz

El agua desionizada fue obtenida por equipo PURELAB Option-Q marca ELGA, con una resistividad de 18.2 m Ω , que consta de una lampara ultravioleta y cuatro filtros distintos (intercambio iónico, biofiltro, osmosis inversa, carbón).

3.2. Métodos

El método empleado para la síntesis de los materiales se basa en la mezcla de dos reactivos, en este caso el grafito polvo con un tratamiento previo de exfoliación en fase líquida y el ácido fosfomolibdico, todos en conjunto con la punta ultrasónica para obtener los compuestos de carbono que se plantean. El proceso de síntesis es simple y en un solo paso. Debido a que solo es necesario utilizar dos precursores, grafito y HPMo, solamente un solvente polar (agua o etanol), y realizando un tratamiento ultrasónico para obtener los compuestos de carbono con HPMo contrario a los reportados en las bibliografías, en las que se deben dar tratamientos previos al grafito; primeramente, una exfoliación (por el método de mayor interés) posteriormente realizar una oxidación (Hummers o Brodie), seguido

de una reducción del GO obtenido y por último la funcionalización con el HPMo, dando como resultado los compuestos esperados, implicando uso de distintos solventes, ácidos y agentes altamente exotérmicos que implican mucho tiempo y los residuos generados son altamente contaminantes.

3.2.1. Síntesis de los nanocompuestos de carbono con HPMo

La síntesis para los materiales de carbono se realizó de la siguiente manera representada gráficamente en la Figura 10:

- a) En una balanza analítica se pesaron 9.00 g de ácido fosfomolibdico utilizando una charola de aluminio, después se añadieron a un matraz de aforación de 100 mL, con ayuda de una piseta de agua desionizada se arrastró todo el material de ácido que pudiera quedarse en la charola. Posteriormente se aforó el matraz a los 100 mL indicados. Por último, se llevó a un baño de ultrasonido por 5 min para homogenizar la suspensión de ácido fosfomolibdico, dando como resultado una suspensión al 0.05 M.
- b) En una balanza analítica se pesaron 50.00 mg de grafito polvo exfoliado, en una charola de aluminio, y se añadieron a un vial de 8 mL; con ayuda de una espátula se arrastró todo el material del grafito que pudiera quedarse. Posteriormente se adicionaron 5 mL de la suspensión de ácido fosfomolibdico al 0.05 M. Por último, se llevó a una punta ultrasónica con 1, 2, 3 y 4 h de tratamiento ultrasónico, a una amplitud de 60% del equipo.
- c) Pasado el tiempo de sonicado, se suspendió el tiempo de tratamiento ultrasónico y se lavó para eliminar su acidez y dejarlo en pH neutro. Se añadieron 8 mL de etanol y se agitó

vigorosamente, con la finalidad de crear una suspensión con el etanol y posteriormente llevarla a secar en el horno de secado, previamente decantado el material. Repitiendo este procedimiento hasta alcanzar un pH neutro ($\text{pH} = 7$) en los materiales. Una vez alcanzado el pH, se repitió tres veces más el procedimiento para descartar posibles residuos ácidos del material.

- d) Una vez que se lavó el material, se pasó a un horno de secado a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 12 h.

Este procedimiento se repitió, con la variación del solvente para el momento de la preparación de la suspensión de ácido fosfomolibdico a 0.05 M descrito en el punto número (a), en lugar de utilizar agua desionizada, se utilizó etanol. También se realizó la variación de materia prima, resultando el óxido de grafeno el sustituto del grafito plantado en el punto (b) conservando la misma relación en peso que se utilizó para los compuestos realizados con grafito; con la finalidad de tener un material de referencia, directamente comparable con la literatura.

Con las condiciones de trabajo reportadas en la Tabla 4 y Tabla 5, donde se enlistan los datos de cada reacción realizadas con grafito u óxido de grafeno, se esperaba obtener 500 mg de producto resultante, el gramaje final obtenido de cada reacción probada se muestra en las mismas tablas. La simbología usada para la identificación de las muestras fue construida con un número entero al inicio que indica el tiempo de reacción y la letra H que indica la unidad en horas; le sigue la letra G o bien, las letras GO, para indicar el uso de grafito u óxido de grafeno respectivamente, finalmente se indica el solvente utilizado como medio de reacción, agua con H_2O u etanol con EtOH . Dicha simbología se utilizó a partir de esta sección y a lo largo de este informe.

Tabla 4. Datos de los experimentos realizados con grafito.

| Muestra | Energía (J) | Tiempo de reacción (h) | Rendimiento en peso (mg) |
|----------------------|-------------|------------------------|--------------------------|
| 1HG H ₂ O | 25,744 | 1 | 435.7 |
| 2HG H ₂ O | 50,848 | 2 | 430.1 |
| 3HG H ₂ O | 76,064 | 3 | 419.8 |
| 4HG H ₂ O | 95,364 | 4 | 436.1 |
| 1HG EtOH | 22,415 | 1 | 405.3 |
| 2HG EtOH | 44,143 | 2 | 381.8 |
| 3HG EtOH | 66,829 | 3 | 467.3 |
| 4HG EtOH | 87,305 | 4 | 459.5 |

Tabla 5. Datos de los experimentos realizados con GO.

| Muestra | Energía (J) | Tiempo de reacción (h) | Rendimiento en peso (mg) |
|-----------------------|-------------|------------------------|--------------------------|
| 1HGO H ₂ O | 25,310 | 1 | 501.6 |
| 2HGO H ₂ O | 50,881 | 2 | 492.9 |
| 3HGO H ₂ O | 76,093 | 3 | 479.4 |
| 4HGO H ₂ O | 101,088 | 4 | 440.8 |
| 1HGO EtOH | 22,321 | 1 | 431.4 |
| 2HGO EtOH | 44,328 | 2 | 457.4 |
| 3HGO EtOH | 66,345 | 3 | 411.6 |
| 4HGO EtOH | 88,748 | 4 | 401.3 |

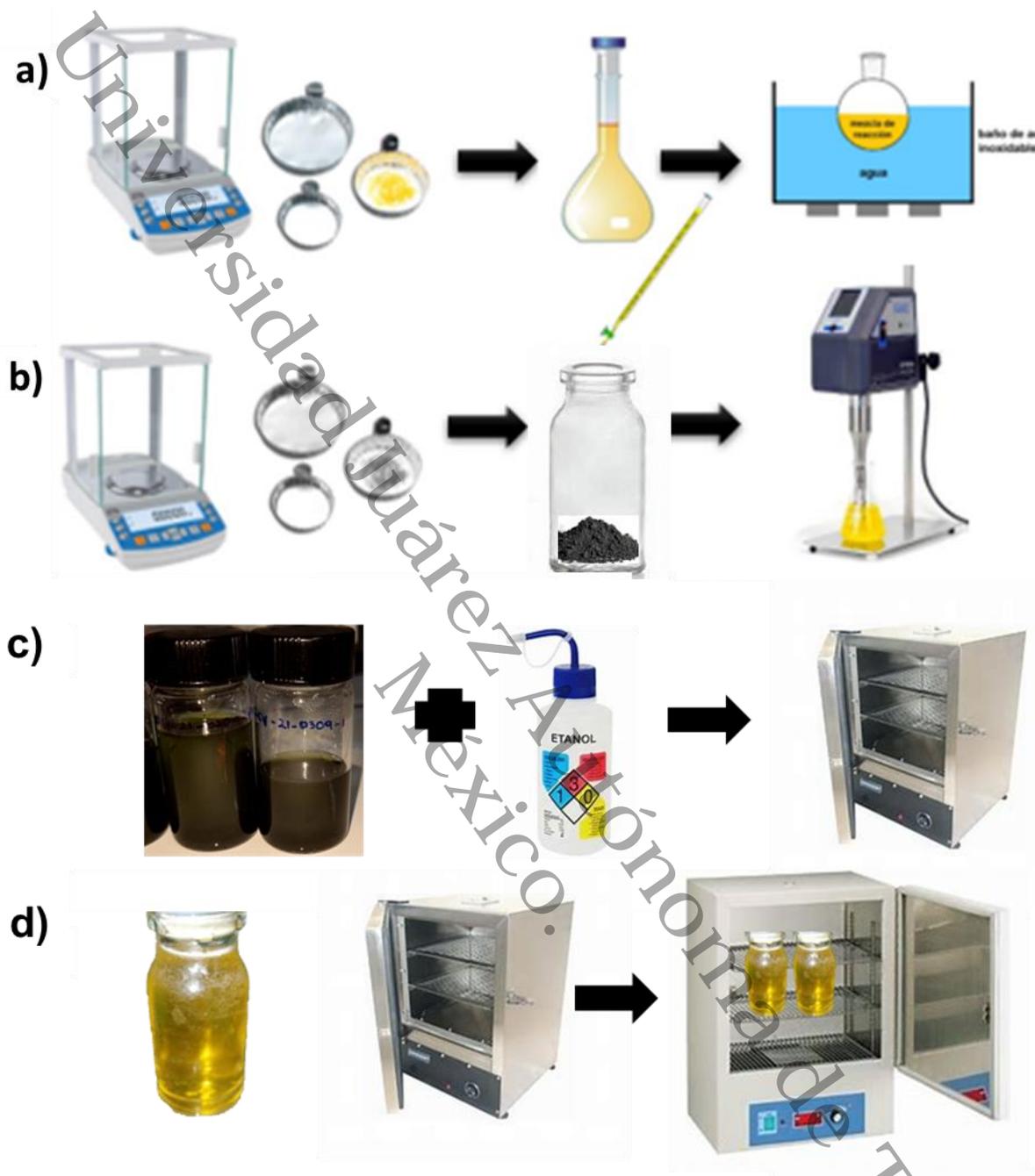


Figura 10. Diagrama de síntesis de los compuestos para grafito y GO.

3.3. Determinación de propiedades

Se presentan las técnicas con las que se analizó el material para obtener la información estructural, morfológica de los compuestos. Con las técnicas se determinaron tanto propiedades físicas como químicas de los materiales, que en conjunto ayudan a determinar la composición del material compuesto realizado. Cada una de ellas tiene un propósito dentro de la investigación, con las cuales se podría confirmar la hipótesis planteada anteriormente.

3.3.1. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Al ser una técnica microscópica se pueden obtener imágenes superficiales de alta resolución de los materiales analizados, esto es debido a la interacción que existe entre los electrones generados por el equipo y la materia que se está analizando. La microscopía electrónica de barrido (SEM Figura 11 por sus siglas en inglés, Scanning Electron Microscopy [64]) proporciona imágenes de la superficie externa de los materiales, llamadas micrografías electrónicas de barrido. Esto es producido por, los electrones inciden a través de lentes para posteriormente, ser dirigidos a la superficie de la muestra, dando como resultado la eliminación de los electrones de la superficie externa de la muestra, efecto del haz primario de electrones que se hace incidir. La técnica permite observar la morfología de los materiales, tanto orgánicos e inorgánicos, dando como resultado su estudio característico e información morfológica del material, además, sirve para observar cambios en el tamaño del material, si presenta arrugaciones o dobleces indicando cambios morfológicos dentro del material, teniendo como referencia el análisis de los materiales de partida o precursores.

Las muestras fueron caracterizadas en un equipo JEOL, con un voltaje máximo de 15 kV regulable, con un aumento máximo de X5,000, regulador de alto y bajo vacío en la cámara. Para la caracterización de los compuestos se realizó una suspensión de 1 mg/mL en isopropanol para su posterior sonicado para una mejor dispersión del material, se tomó una muestra con un gotero y se depositó la suspensión en un porta muestras especial del equipo de aluminio y posteriormente se cargaron en el microscopio para su caracterización.



Figura 11. Equipo SEM.

3.3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Es una técnica microscópica con la cual se obtiene imágenes superficiales a mayores aumentos, en comparación que el MEB, debido al voltaje utilizado en la técnica. La microscopía electrónica de transmisión (TEM Figura 12 por sus siglas en inglés, (Transmission Electron Microscopy) utiliza un haz de electrones acelerados para irradiar una muestra delgada por una de sus caras, dándonos una imagen formada por los electrones que emergen por la cara contraria [65]. Los electrones difractados al pasar a través de la muestra generan un difractograma, que al ser transformado proporciona la imagen gracias a lentes magnéticas, en las

imágenes y los difractogramas que pueden observarse en pantallas fluorescentes [21]. Esta técnica sirve para determinar el tamaño de los materiales, la distribución y tamaños de las partículas presentes, también se puede observar la forma, apilamiento y rugosidad de los materiales. Al igual es posible analizar y determinar el plano cristalino presente dentro de los materiales complementando la información obtenida con los difractogramas de rayos X.

Las muestras se caracterizaron en un microscopio de cañón de emisión de campo FEI-TITAN-200-300 kV, que tiene un tipo de lente de objetivo de condensador simétrico S-TWIN (con una aberración esférica ($C_s = 1,25$ mm)). Las muestras se depositaron en rejillas estándar de cristal de cobre utilizando una muestra de la suspensión preparada para su caracterización por SEM y posteriormente se cargaron en el microscopio para su caracterización.



Figura 12. Equipo TEM.

3.3.3. Difracción de rayos X (DRX)

Es una técnica utilizada para identificar de forma cualitativa las distintas fases cristalinas que se encuentran presentes dentro del material, al igual que distintos cambios microestructurales presentes. También es factible determinar el ordenamiento presente de los materiales cristalinos y su espaciado entre átomos [66], permitiendo obtener la modificación estructural del material, debido al cambio de la distancia interplanar o reacomodo cristalino de los planos analizados. Para el análisis, la muestra es irradiada con un haz de rayos X (Figura 13) con longitud de onda λ , variando el ángulo de incidencia de los rayos en la muestra [67]. Esta técnica proporciona intensidad o señales de difracción con el cual se construye un esquema del entorno atómico. Solo aquellos electrones que fueron emitidos y lograron interactuar con la superficie, son los que se alcanzan a detectar para ser analizados. La técnica permite monitorear y determinar de primera instancia los planos cristalinos presentes en la muestra, dando como resultado, la determinación de la estructura cristalina de los materiales.

Los compuestos se caracterizaron utilizando un Bruker D8Advance ECO. La frecuencia de radiación seleccionada fue la línea $\text{K}\alpha_1$ $\text{K} - 1$ (1.5406), conectada a una fuente de alimentación de 40 kV y 25 mA. Fueron caracterizados desde 5° hasta $90^\circ 2\theta$.

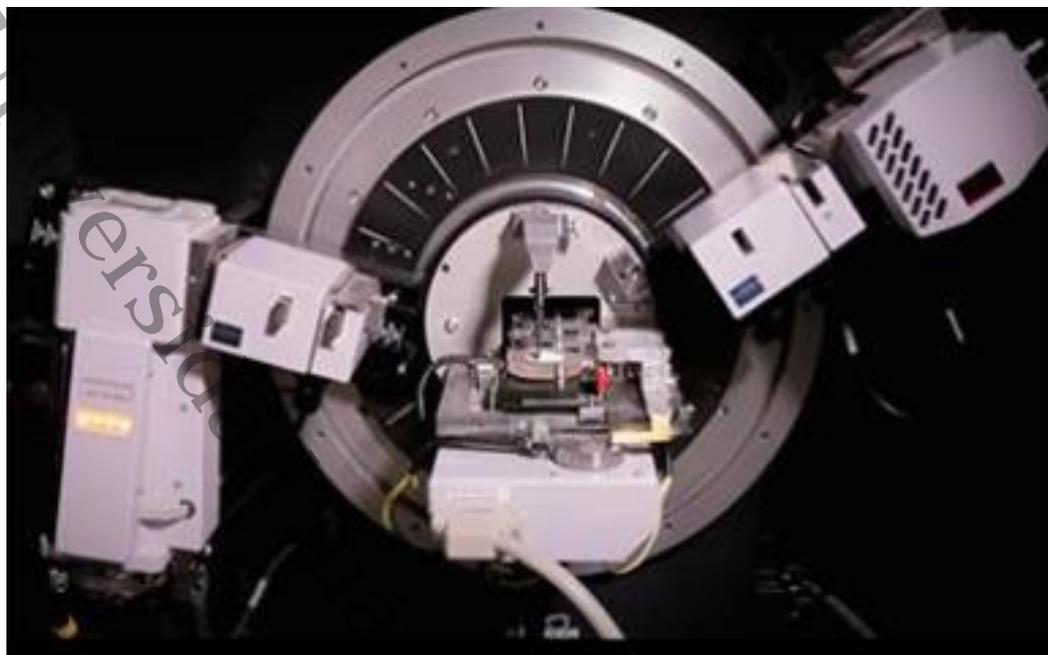


Figura 13. Equipo de Rayos-X.

3.3.4. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica es de utilidad para la determinación cualitativa de los compuestos orgánicos presentes, además de deducir estructuras moleculares a partir de los grupos funcionales presentes, ya sean de los compuestos orgánicos o inorgánicos. La técnica es utilizada con frecuencia para observar las vibraciones, rotaciones, estiramiento tanto asimétrico como simétrico, giros [68], de los enlaces químicos presentes en la muestra debido a su excitación por un haz de luz infrarroja. Cada grupo funcional presenta una frecuencia vibracional característica de cada una de las cuales están directamente relacionadas a las estructuras químicas de las muestras. La técnica permite identificar los grupos funcionales presentes y posibles enlaces que ocurren dentro de la reacción y son reflejados en los espectros obtenidos, resultando de utilidad para determinar si los compuestos están formados correctamente, o si es necesario realizar variaciones al método empleado (Figura 14).

Los compuestos se caracterizaron en un equipo Thermo Scientific Nico iS5 con un detector de germanio (Ge), dándole 100 barridos a cada compuesto para la determinación de los compuestos presentes.



Figura 14. Equipo FTIR.

3.3.5. Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Esta técnica, por sus siglas en inglés *X-ray photoelectron spectroscopy* (XPS Figura 15), proporciona información de los enlaces atómicos presentes de cada elemento, la morfología entre otras cosas. Se basa en la excitación de los niveles de energía que están en el interior dentro de los átomos, gracias a un haz de rayos X que incide de los 1 a 10 nm de la capa superior de los materiales que se investigan, el haz emite fotoelectrones que proporcionan información sobre la energía de los niveles como consecuencia, conociendo la naturaleza de cada átomo emisor [69]. La técnica identifica los estados oxidativos de la superficie del material, permitiendo determinar posibles estructuras de los compuestos analizados. Los átomos de la superficie tienen picos característicos en el espectro

XPS. La energía y la intensidad de estos picos permiten la identificación y cuantificación de todos los elementos superficiales presentes (excepto el hidrógeno), lo que puede proporcionar información cuantitativa, como el número de capas e identificar las impurezas presentes en la muestra [69].

Un espectrómetro de fotoelectrones de rayos X K-Alpha 145 (XPS) de Thermo Scientific Fischer, con radiación monocromática Al Ka y energía Resolución 146 de 0.1 eV, se empleó para la determinación de estados de oxidación y elementales 147 análisis de abundancia.

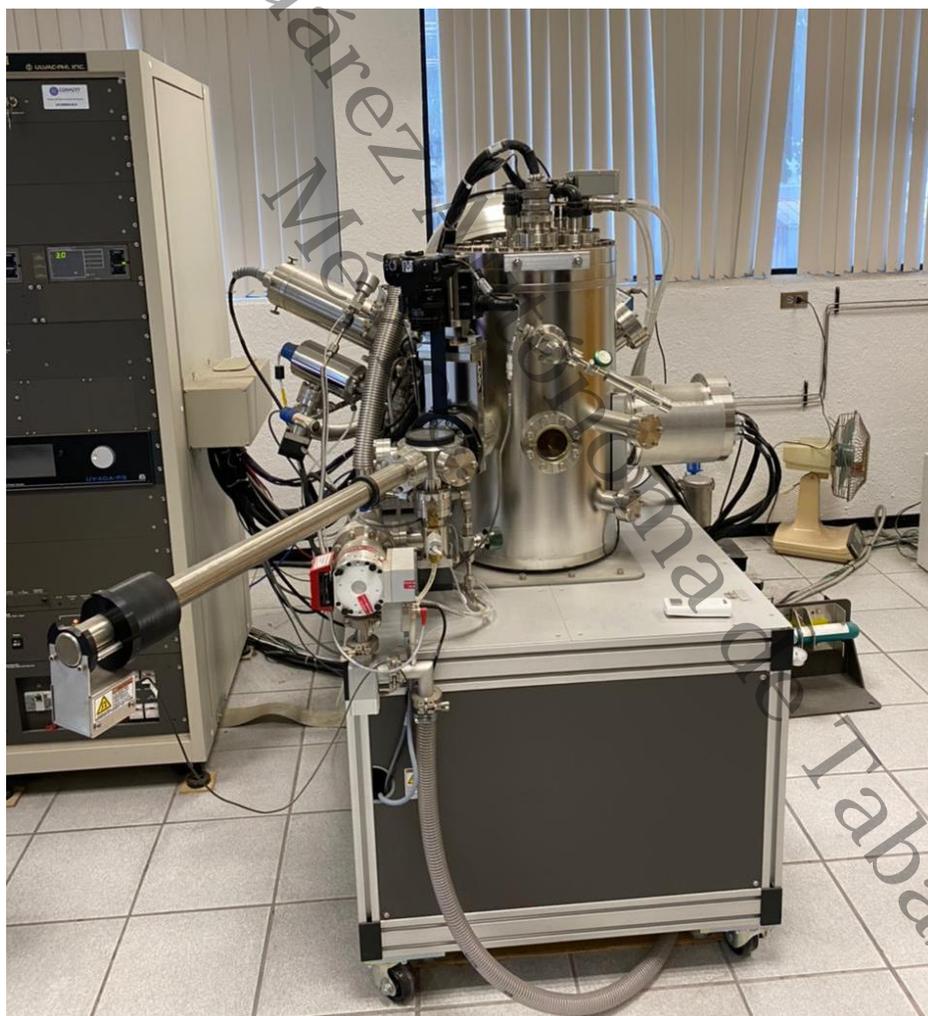


Figura 15. Equipo XPS.

3.3.6. Espectroscopía Raman

La técnica tiene un amplio campo de aplicación, se ha utilizado con mayor frecuencia para caracterizar los alótropos de carbono: los cambios estructurales en los materiales de carbono gráfico [66], la determinación del diámetro y la quiralidad de los nanotubos de carbono de pared simple, la caracterización estructural del grafeno y la evaluación del sp^3 y sp^2 [70]. El efecto Raman es producido cuando un haz de luz es incidido sobre la molécula y se genera una interacción con la nube de electrones de los átomos de la molécula. El haz de luz incidente monocromática debe manejarse en intervalos de la luz visible y el infrarrojo cercano. La molécula se excita desde el estado basal a un estado de energía virtual, posteriormente se relaja a un estado vibracional excitado, teniendo como resultado la dispersión de Raman de Stokes [71] (Figura 16). La técnica permite denotar los cambios cristalinos presentes dentro de los materiales a analizar, auxiliados de las demás técnicas se puede determinar que ocurrió dentro del material en relación con los planos cristalinos al principio y al final.

La espectroscopia Raman se realizó en un instrumento Xplora (Horiba Scientific) utilizando un láser de iones de argón de 532 nm.



Figura 16. Equipo Raman.

3.3.7. Análisis Termo Gravimétrico (TGA)

Es una técnica utilizada para analizar la descomposición de la masa de un material mientras se aplica temperatura en una atmósfera determinada. El análisis termo gravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés Thermogravimetric Analysis), ver Figura 17, analiza la descomposición del material a lo largo de un tiempo determinado y una temperatura establecida, se determinan la temperatura inicial y la final de la pérdida de peso del material, al igual que, se determina cual es la temperatura en la que existe una mayor pérdida de peso del material. El análisis termo gravimétrico consta en el análisis de la variación de la masa conforme se aplica variaciones de calor durante un tiempo constante. La técnica permite identificar los cambios físicos y químicos de los materiales, debido a la descomposición de los grupos funcionales presentes (si se realiza la medición en atmósfera de nitrógeno) o determinar el porcentaje de carbono presente (si se realiza en atmósfera de oxígeno) [72].

Las mediciones termogravimétricas se realizaron utilizando un analizador TGA Q 500 TA Instruments. Las muestras fueron pesadas (5 mg) se sometieron a una rampa de calentamiento $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ desde la temperatura ambiente hasta $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, por debajo de 100 mL de flujo de nitrógeno min^{-1} .

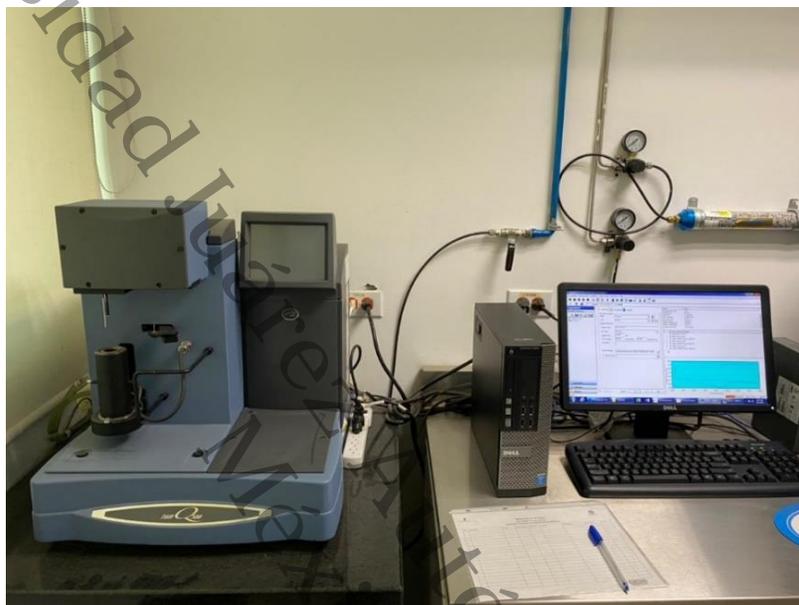


Figura 17. Equipo TGA.

3.3.8. Diseño de Plackett-Burman

Es un diseño estadístico de selección que permite determinar los factores que son importantes y determinantes en un experimento [73], [74]. Al ser un diseño concreto evita el uso de datos o factores poco relevantes y/o determinantes para los procesos, debido a que existen factores considerados como falsos. Este diseño estadístico se puede implementar desde cuatro factores para su estudio y un mínimo de dos repeticiones para asegura la repetitividad de los experimentos, sin tener un máximo de repeticiones.

El diseño se implementa 2^k en donde k es el número de factores a evaluar, en este trabajo se consideran solamente dos, el solvente (A) y el tiempo (B) siendo un diseño 2^2 , y para el estudio se consideró el tamaño de cristal de la señal de GO con su repetición. Dando como resultado la Tabla 6 como ejemplo del diseño de Plackett-Burman [75] 2^2 .

Se utilizó el diseño para determinar el efecto de los factores directamente en la síntesis de los compuestos, así lograr determinar cuál factor es el importante para el estudio y síntesis de los materiales compuestos. Al igual para la determinación de la ruta o medio de síntesis óptimo para la obtención de compuestos y en base a los resultados obtenidos, indicar cuál de los métodos es el ideal.

Tabla 6. Ejemplo de Plackett-Burman 2^2 .

| Muestra | Factores | | | |
|---------|----------|---|-------|-------|
| | A | B | Rep 1 | Rep 2 |
| 1 | + | + | + | + |
| 2 | + | - | + | - |
| 3 | - | + | - | + |
| 4 | - | - | - | - |

4. Resultados y discusiones

A continuación, se presenta los rendimientos de la síntesis de los materiales compuestos de carbono con los polioxometalatos, al igual que, los resultados obtenidos de las distintas caracterizaciones realizadas a los materiales compuestos, con su respectiva discusión.

4.1. Rendimientos en la síntesis de los materiales.

Con respecto a los materiales preparados en agua, se obtuvo un rendimiento de 87.14% (435.7 mg) de la muestra 1HG H₂O; en el caso de la muestra 3HG H₂O se obtuvo un rendimiento de 86.58% (432.9 mg) y de 87.22% (436.1 mg) para la muestra 4HG H₂O; el rendimiento más bajo fue obtenido en un tiempo intermedio de reacción, es decir, para la muestra 2HG H₂O de 86.02% (430.1 mg).

A diferencia de los materiales preparados en agua, los sintetizados con etanol parecieron producirse con menores rendimientos. En la muestra 1HG EtOH se obtuvo un rendimiento de 81.06% (405.3 mg) claramente menor respecto del rendimiento de su semejante en tiempo (1 h) pero sintetizado con agua. La misma situación ocurrió para la muestra 2HG EtOH de la que se obtuvo un rendimiento de 76.36% (381.8 mg) que comparado con su semejante en tiempo (2 h) pero usando agua, resultó diez unidades de rendimiento más bajo. En el caso de la muestra de 3HG EtOH se obtuvo un rendimiento de 93.46% (467.3 mg) y en este caso no fue el rendimiento más bajo como ocurrió con su equivalente sintetizado en agua, fue más bien, el valor más alto de la serie de materiales obtenidos cuando se utilizó etanol. Finalmente, se logró para la muestra 4HG EtOH un rendimiento de 91.9% (459.5 mg) y es un valor notoriamente más alto comparándolo con su semejante en tiempo (4 h) pero preparado en agua.

En orden decreciente, el rendimiento obtenido de los materiales preparados tanto en agua como en etanol, es cómo sigue:

En agua: 4HG H₂O > 1HG H₂O > 3HG H₂O > 2HG H₂O

En etanol: 3HG EtOH > 4HG EtOH > 1HG EtOH > 2HG EtOH

Lo que se puede deducir de lo anterior es que, como se esperaba, los mejores rendimientos ocurren con los tiempos de reacción más largos, tres y cuatro horas, gracias a la exfoliación y funcionalización empleado en cualquiera de los medios de reacción. Al parecer, el rendimiento varía para cualquiera de los medios usados si los tiempos de reacción son menores a cuatro horas.

4.2. Resultados y discusiones de las distintas técnicas de caracterización

En esta sección se muestran los resultados obtenidos de las distintas técnicas analítica que fueron empleadas para determinar las características de los materiales compuestos preparados.

También se presenta una breve comparativa entre los resultados obtenidos de compuestos sintetizados con grafito y óxido de grafeno (GO), y que al parecer, muestra indicios de la formación de nuevos compuestos. La comparación se estableció con base en los trabajos reportados en la literatura recientemente.

Bibliografía ≈ materiales realizados con GO ≈ materiales realizados con grafito.

4.2.1. Microscopia Electrónica de Barrido SEM

En las micrografías presentadas en la Figura 18 se observan partículas de material de entre 10 y 15 μm por su extremo más largo, dicha estimación fue realizada con

base en la barra de escala (10 μm) de las imágenes. En las imágenes a) y c) que corresponden a los materiales elaborados en medio acuoso (4HG H₂O, 3HG H₂O, 2HG H₂O y 1HG H₂O) se observan partículas de grafito no muy gruesas y de bordes redondeados, parecen estar recubiertas de pequeñas partículas aglomeradas sobre la superficie del grafito. Este tipo de aglomerados sobre material grafénico, se han observado para compuestos de carbono con ácido fosfomolibdico (HPMo) en otros trabajos reportados [61], [76], [77]. La morfología observada sugiere que la aglomeración de esas pequeñas partículas es por efecto del ácido fosfomolibdico (HPMo) que recubre al grafito debido a su funcionalización, sugiriendo también la posible modificación química del grafito.

Además de los gránulos, pequeñas partículas dispersas sobre la cinta de carbono son observables y debido a los límites de resolución del instrumento, no fue posible determinar su morfología ni realizar medición de tamaño, pero mediante TEM se logran percibir mejor y realizar la medición correspondiente, como se discutirá en la siguiente sección en la Figura 19.

En el caso de las imágenes b) y d) correspondientes a los materiales elaborados en etanol (4HG EtOH, 3HG EtOH, 2HG EtOH y 1HG EtOH) se logra percibir algunas partículas pequeñas sobre las hojas más delgadas del grafito pero no llegan a ser nada abundantes como en las anteriores imágenes.

En las imágenes de los materiales preparados tanto en medio acuoso como en etanol, se logra apreciar arrugaciones en los bordes de las hojas debido a su modificación cristalina y que son las características de las óxido-funcionalizaciones de los compuestos de carbono. También se aprecia que no se presenta opacidad en las láminas, indicando que son delgadas y sin embargo, no fue posible

determinar que son monocapa como se ha conseguido en otros trabajos reportados [13], [59].

Mediante análisis por EDS se logró confirmar la mayoría de los elementos buscados (fósforo, molibdeno, oxígeno y carbón); no se logra cuantificar el contenido de fósforo (P) debido al bajo contenido pero se confirma su presencia en los EDS realizados en TEM, a pesar de no verlo por SEM, se tiene la presencia de todos los elementos esperados, indicando que no hubo alguna alteración en los clusters de HPMo.

En el apartado de anexos I- Imágenes de SEM se pueden apreciar más imágenes obtenidas de los compuestos elaborados tanto en medio acuoso como en etanol.

4.2.2. Microscopia Electrónica de Transmisión TEM

En las micrografías obtenidas por TEM en la Figura 19 donde todas las imágenes muestran láminas delgadas de grafito con defectos en la superficie; este efecto ocurrió por el tratamiento ultrasónico y es de suma importancia debido a que estos defectos sugieren la formación de vacancias y son sitios donde se realiza la funcionalización de las hojas de grafeno. Además, en las imágenes a) y b) se ven zonas oscuras en las orillas de las láminas, correspondientes al HPMo y que indican que los bordes también fueron funcionalizados [61], [78]. En las imágenes c) y d) de mayor magnificación, se logró observar que los aglomerados están constituidos de partículas aún más pequeñas de HPMo [13], [60], las cuales presentan tamaño de 2 a 3 nm lo que concuerda con el tamaño reportado para la estructura tipo Keggin de este polioxometalato [63], [79]. Con base en lo anterior se puede afirmar a que se tratan de clusters de HPMo y mediante el análisis elemental realizado por EDS y presentado en la Figura 19 e) se confirma la presencia de los elementos esperados.

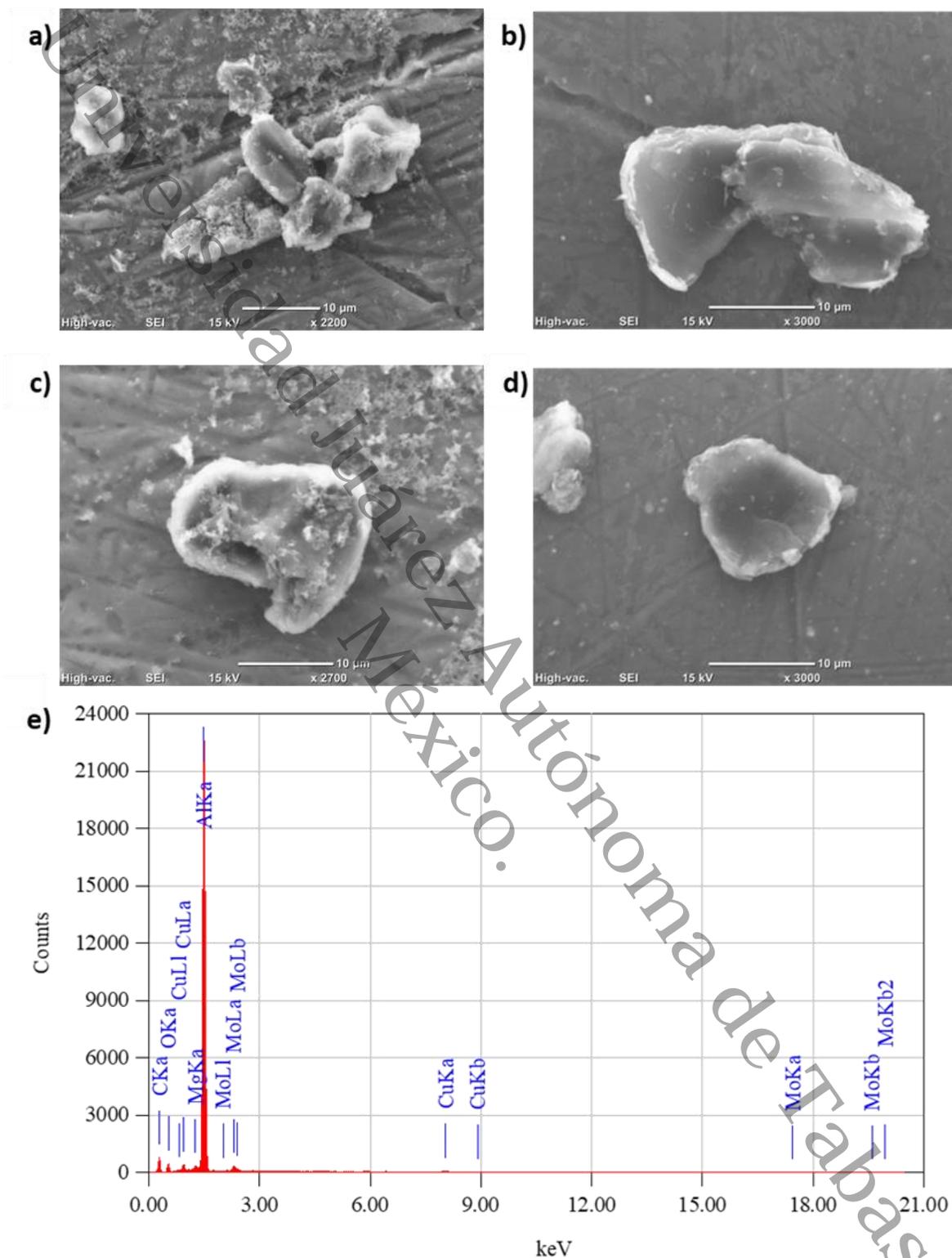


Figura 18. Imágenes de microscopía de SEM, muestras elaboradas en H₂O (a y c), muestras elaboradas en EtOH (b y c) y EDS (e).

Las micrografías de las muestras elaboradas en medio acuoso, a) y c), presentan una mayor opacidad, consistente a un mayor número de láminas de grafeno sobrepuestas. Las muestras elaboradas en EtOH b) y d) presentan una mayor transparencia y esto es sugerente de un menor número de láminas gráficas sobrepuestas. Esto pudiera estar relacionado al solvente con el cual se llevó a cabo la funcionalización, que junto con el tratamiento sonoquímico, da como consecuencia una mayor exfoliación de las láminas de grafito [80], debido a la intercalación entre las láminas de grafito y logrando separarlas, capaz de romper las fuerzas de Van der Waals.

La naturaleza de las láminas gráficas, tienden a enrollarse o doblarse debido a las cargas eléctricas presentes en los bordes de las láminas [80], así se logran percibir las orillas de las láminas en las imágenes a) y b). las imágenes insertadas en las de alta resolución corresponden al patrón de difracción [59] y se pueden confirmar los planos cristalinos correspondientes a grafito.

En el apartado de anexos II- Imágenes de TEM se pueden apreciar más imágenes obtenidas de los compuestos elaborados tanto en medio acuoso como en etanol.

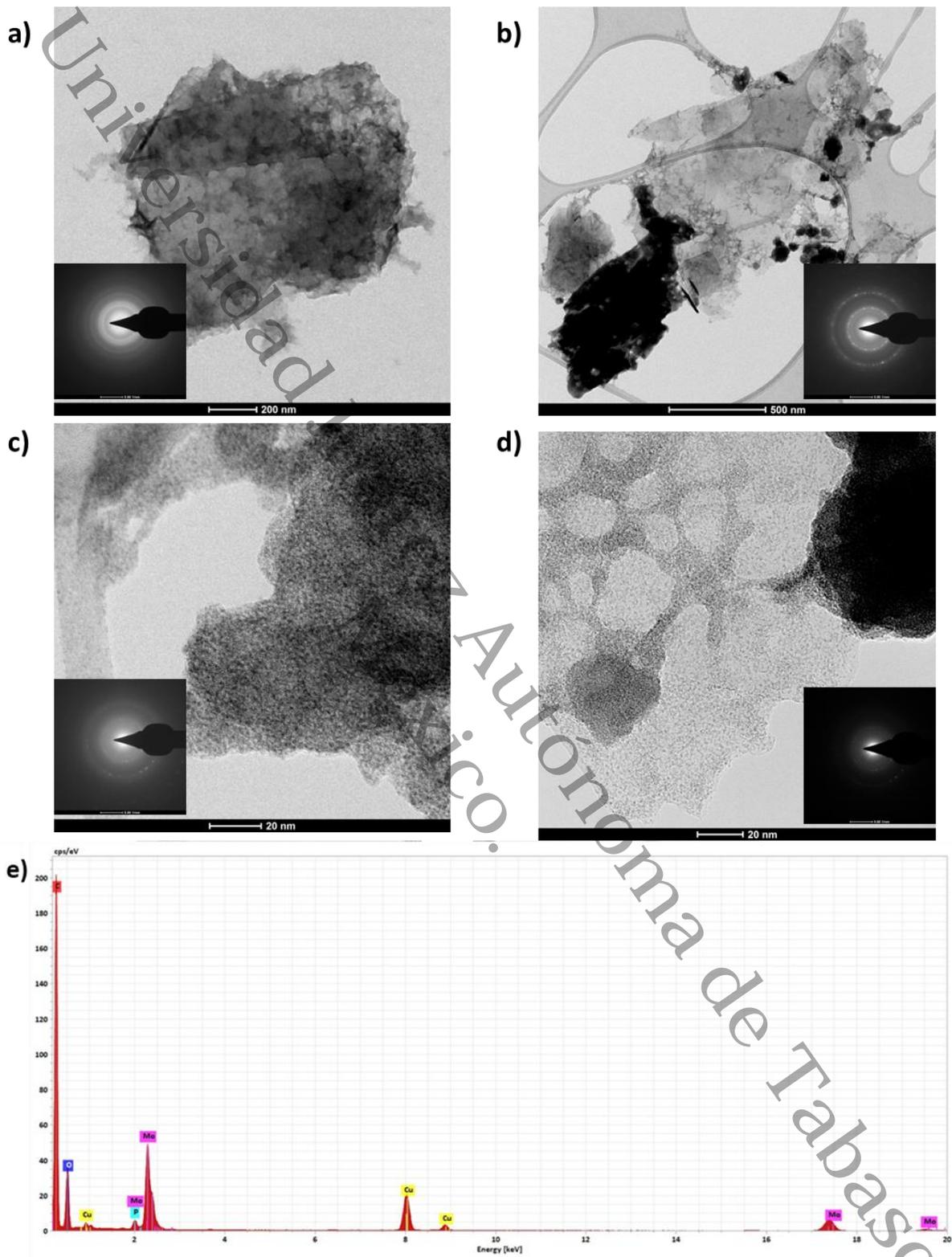


Figura 19. Imágenes de microscopía de TEM, muestras elaboradas en H₂O (a y c), muestras elaboradas en EtOH (b y d) y EDS (e)

4.2.3. Difracción de Rayos X (DRX)

En los difractogramas de los compuestos base grafito, se distinguen señales características tanto de los precursores (grafito y ácido fosfomolibdico (HPMo), como de los compuestos obtenidos (ver la Figura 20). Se observa disminución de del plano 002, aparecen también las señales asociadas con compuestos de tipo carburo presentes en trazas a 43° y 46° en 2θ . Se aprecian también señales congruentes con el compuesto esperado, una señal del plano 001 en 10.9° 2θ , que sugiere la presencia de carbono oxidado como óxido de grafeno (GO); dicha señal aparece en los difractogramas de los compuestos preparados en ambos medios de reacción, acuoso Figura 20 a) y EtOH Figura 20 b). También se logra apreciar otra señal que corresponde a óxido de grafeno reducido (rGO) asociada también al plano 002 y a su vez, también tiene señal a 19.6° en 2θ . La presencia de la señal del plano 001 es debido a que ocurrió la funcionalización de la superficie grafénica con especie del oxígeno y se está teniendo una reestructuración que resultó en GO [80]; la presencia de la señal del rGO se explica por la primera formación de GO formado para la posterior obtención de rGO [81]. Los datos extraídos de los difractogramas están enlistados en la Tabla 7. Particularmente, en la Figura 20 a) se observan las tres señales principales GO, rGO y grafito que son representativas de materiales grafénicos, tales señales confirman las especies dentro del material sintetizado. Se puede afirmar que se trata solo de compuestos de carbono al no presenciar señal clara del HPMo. Lo contrario ocurrió en los difractogramas de la Figura 20 b) donde se puede apreciar múltiples señales (aparte de las señales principales de las grafénicos) que nos indica, son señales correspondientes al HPMo, a excepción de la muestra *3H EtOH*, resultando la muestra que presenta mayor similitud a las realizadas con agua.

Tabla 7. Simbología para los difractogramas DRX para las muestras realizadas con grafito y GO.

| Símbolo | Corresponde | Angulo 2 Theta (θ) |
|---------|-------------|---|
| ♠ | Grafito | $2\theta = 26.6$ (plano 002) [82], [83] |
| ♥ | HPMo | $2\theta = 6.6, 10.9, 26.7$ [83] |
| ♣ | GO | $2\theta = 10.9$ (plano 001) [82], [83] |
| ♦ | rGO | $2\theta = 19.6, 25.6$ (plano 002) [82], [84], [85] |

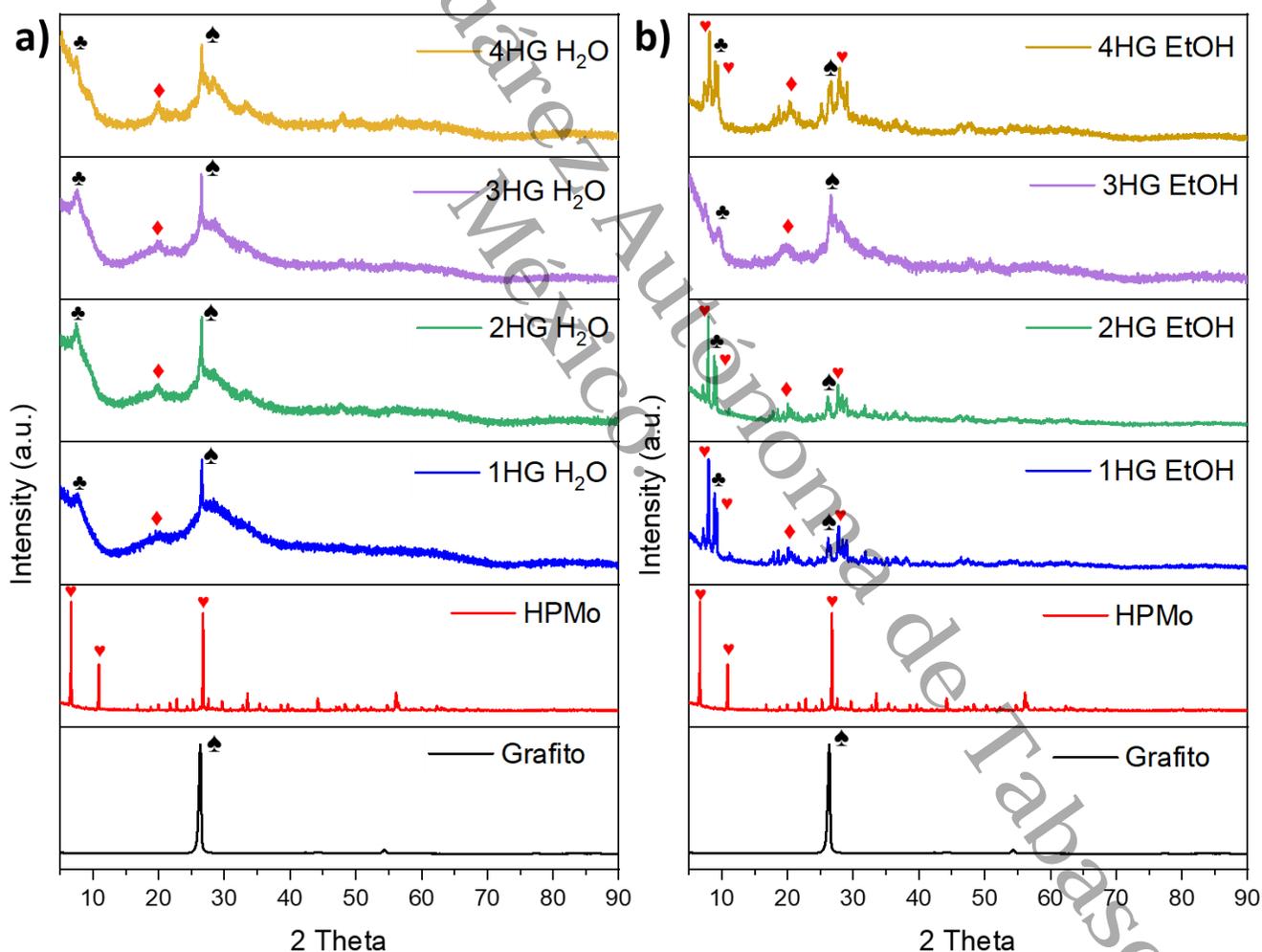


Figura 20. Difractograma de DRX de los compuestos de carbono (grafito), en agua (a) y etanol (b).

Los difractogramas adquiridos de los compuestos sintetizados a base de GO se presentan en la Figura 21; se muestran también los difractogramas de cada uno de los precursores como referencia. Interesantemente, en los difractogramas que corresponden a los materiales de tres y cuatro horas de reacción, se aprecian señales de HPMo, este resultado ya es indicativo de que no todos los casos se llevó a cabo una unión química entre los precursores, esto se aprecia también en los materiales sintetizados con grafito y etanol que guardan semejanza con los difractogramas de los compuestos obtenidos con GO, ver Figura 21 b); eso indica que hay mucha semejanza entre los resultados sin importar el precursor, ya sea grafito o GO, debido a que se está oxidando el grafito dando como resultado un GO, por ende simplificando un paso para la obtención de GO y su posterior funcionalización.

4.2.4. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

En los espectros de FTIR de los compuestos preparados con grafito y presentados en la Figura 23 aparecen las bandas típicas conocidas como huella dactilar del precursor HPMo en 1064, 957, 874 y 796 cm^{-1} correspondientes al estrechamiento vibracional de P-O, Mo=O_t, Mo-O_b-Mo, y Mo-O_c-Mo [61], [62], [78], [81] que se esquematizan en la Figura 22 respectivamente.

Las bandas se enlistan en la Tabla 8, corresponden a los enlaces presentes de los materiales compuestos obtenidos en ambos medios de reacción agua y etanol Figura 23 a) y (b), respectivamente. Al igual, se observa el estrechamiento en 1720 cm^{-1} de C=O y 1620 cm^{-1} de C=C [82], [87], correspondientes a un GO; con esto se puede confirmar la interacción química entre el grafito y HPMo.

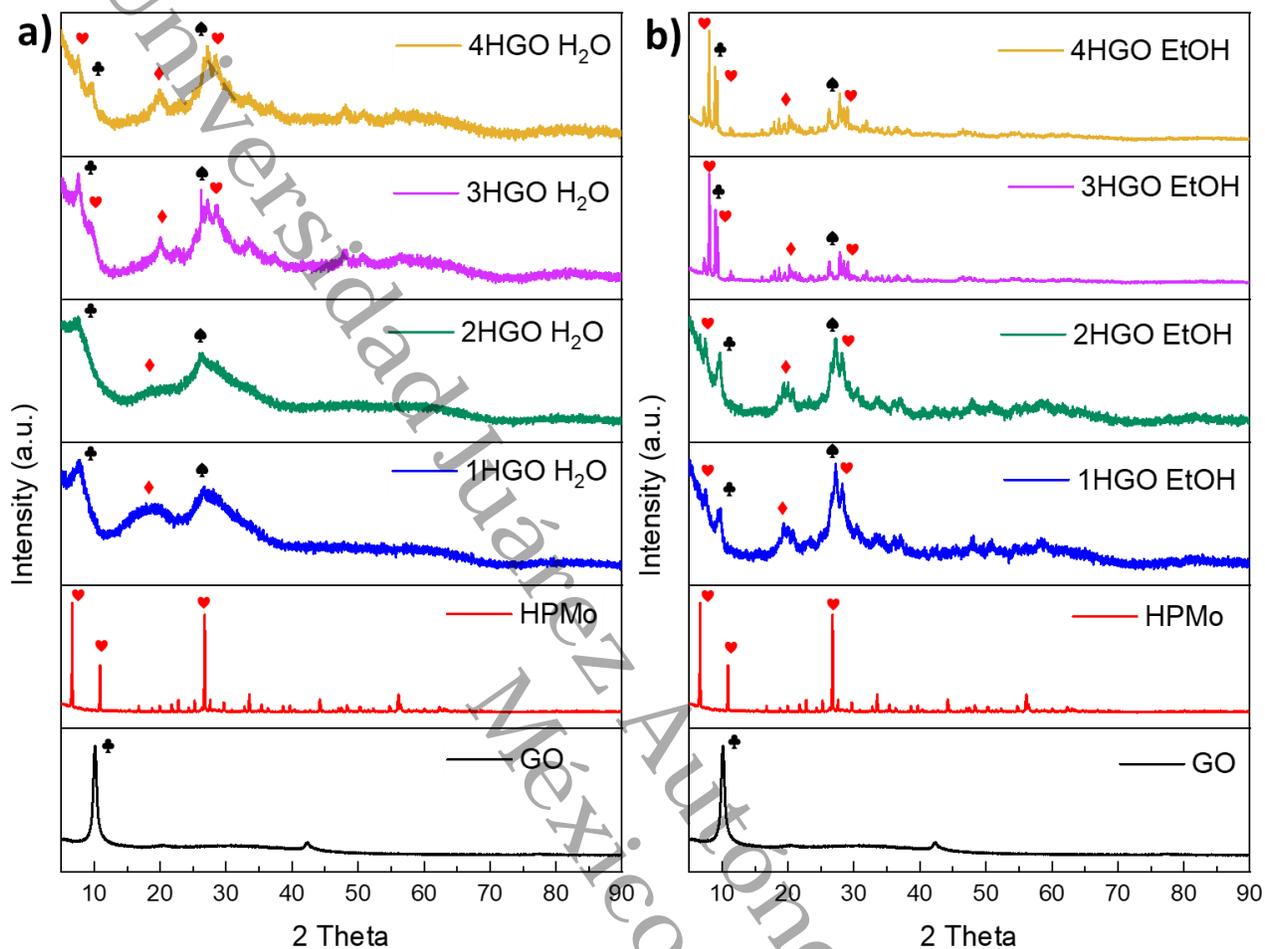


Figura 21. Difractograma de DRX de los compuestos de carbono (óxido de grafeno), en agua (a) y etanol (b).

Se esperaría observar mayor contenido de enlaces de grupos funcionales, debido a que se parte de un material grafitico sin ningún tratamiento previo y no se presenta alguna otra señal que se pueda llegar a detectar con la técnica. Pero no se aprecia este fenómeno debido a que mientras se crea los grupos funcionales, son sustituidos en el momento por enlazamiento entre el grafito y HPMo.

Como ya se mencionó, es importante destacar dos bandas con las cuales se puede determinar la existencia de una relación entre elementos del grafito y del HPMo; una es la banda correspondiente al estrechamiento del grupo C=O a 1720 cm^{-1} , la otra es el estrechamiento de C=C a 1620 cm^{-1} . Estas señales se logran apreciar y conservar a lo largo de las horas de reacción en ambos medios de reacción, acuoso y EtOH. La banda de C=O del grupo carbonilo [59], [60] indica que existe interacción entre el grafito y el polioxometalato, donde el átomo de oxígeno es uno de los oxígenos terminales de la estructura de tipo Keggin del polioxometalato. También, se puede distinguir la banda Mo-O_c-Mo a 874 cm^{-1} , la que presenta una menor intensidad comparando con el precursor HPMo y un desplazamiento en la banda indicando el enlazamiento con carbonilo [62].

Como se aprecia en la Figura 23 b) también aparece la banda de baja intensidad como la anteriormente mencionada en la muestra 3HG EtOH, indicando que las mismas interacciones químicas ocurren en los compuestos sintetizados en medio acuoso. Lo anterior sugiere que todas las muestras preparadas en agua y solo la muestra 3HG EtOH presentan interacción entre los precursores, grafito y HPMo, debido a que este es el tiempo óptimo para la formación. Los cambios en la banda de C=C indican que ocurrió una restructuración en el plano basal de las hojas de grafito debido a una posible funcionalización con el HPMo, atribuido al efecto del ultrasonido.

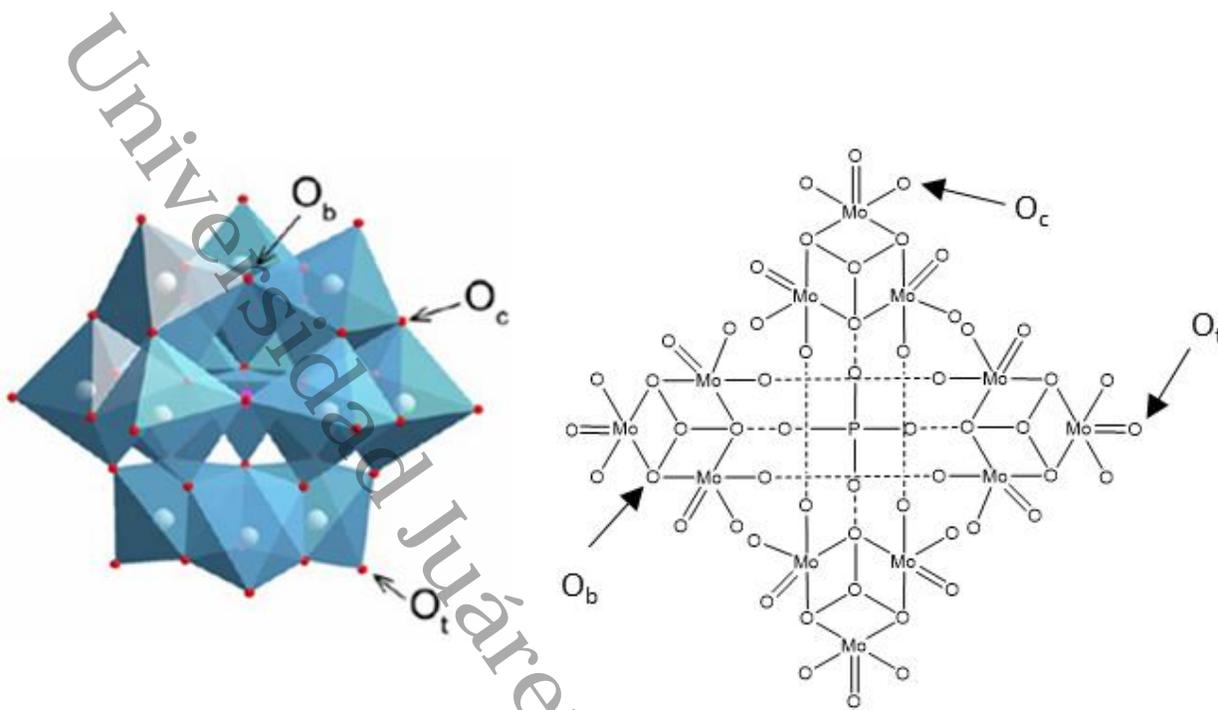


Figura 22. Especificación de los oxígenos presentes [6], [62].

Tabla 8. Enlaces nuevos presentes en los espectros de FTIR.

| Numero de onda (cm ⁻¹) | Grupo funcional |
|------------------------------------|-----------------------|
| 1720 | C=O |
| 1620 | C=C |
| 1064 | P-O |
| 957 | Mo=O _t |
| 874 | Mo-O _b -Mo |
| 796 | Mo-O _c -Mo |

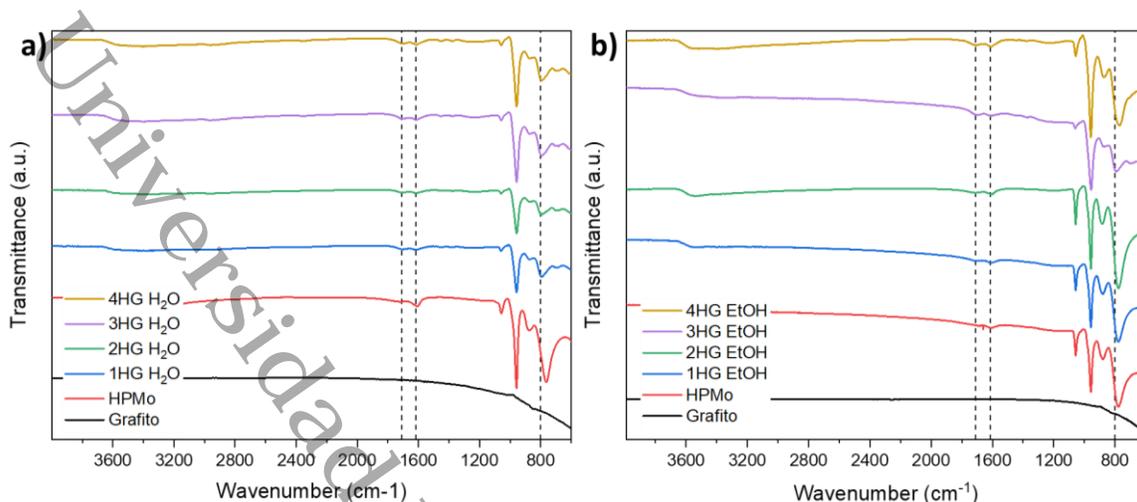


Figura 23. Espectro de FTIR de los compuestos de carbono (grafito) en agua (a) y etanol (b).

En el caso de los compuestos preparados con GO y al igual que en los espectros de las muestras sintetizadas con grafito, se observa la presencia de dos bandas en 1720 y 1620 cm⁻¹ en las que se lleva a cabo la interacción entre los precursores, el GO y HPMo. Ya que los espectros de los materiales realizados a partir de grafito y de GO (Figura 24), son sumamente semejantes se puede sugerir que los compuestos de carbono fueron formados a partir de un grafito sin la necesidad de darle previo tratamiento, como en el GO.

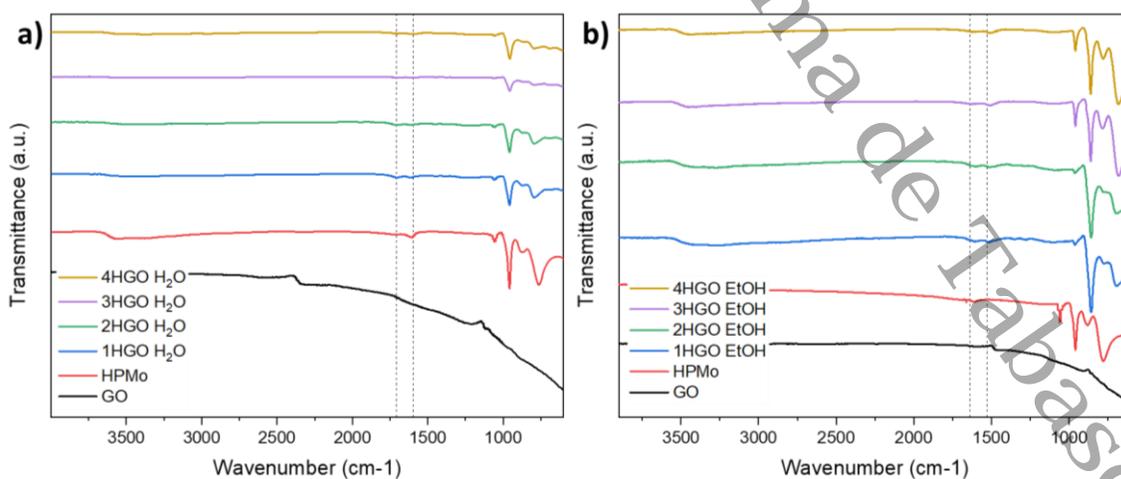


Figura 24. Espectro de FTIR de los compuestos de carbono GO (óxido de grafeno) en agua (a) y etanol (b).

En el apartado de anexos III- Espectros de FTIR individuales para mejor apreciación de los espectros.

4.2.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

En los espectros obtenidos de XPS [88] se puede determinar las especies presentes en las superficies a través de las energías de enlace (eV) de los materiales sintetizados. Se observa que la abundancia del enlace de Csp^3 se incrementa con respecto al tiempo de tratamiento, indicando que, a mayor tiempo, hay una mayor cantidad de enlaces de Csp^3 (efecto de la oxidación del grafito) el cual, está relacionado con los defectos o desordenes presentes en la láminas de carbono y es donde ocurre la funcionalización de los materiales de grafeno con el HPMo.

En el caso de las muestras sintetizadas con agua (Figura 25), se presentan un incremento en la abundancia del enlace Csp^3 respecto al tiempo, indicando que es directamente proporcional del tiempo reacción, eso indica a su vez mayor número de defectos en las láminas del material grafénico y esto puede ser atribuido un proceso de oxidación. A comparación de las muestras realizadas con etanol (Figura 26), en las que se aprecia un incremento del enlace de Csp^3 hasta la muestra de tres horas, posteriormente se ve un descenso, el cual indica que después de tres horas se estabilizan más otras especies debido al medio de reacción. Esto se puede interpretar que a tres horas de tratamiento, puede ser el tiempo adecuado para obtener el mejor resultado, posterior a este tiempo, comienza un descenso en la cantidad de enlaces de Csp^3 y un aumento de la población de enlaces de Csp^2 confirmando que tres horas, es el tiempo ideal de reacción.

Con los enlaces Mo VI 3/2 y Mo VI 5/2 es que puede confirmar la presencia del HPMo en la muestra presente [84], [89], [90]. El enlace de O-Mo [59] nos indica el enlace que está dado en el oxígeno del carbonilo (O-C=O [91]) presente con el Molibdeno del polioxometalato, resultando el carbonilo, el punto de enlace entre los dos materiales principales. Al igual se aprecia que el Fósforo no sufrió alguna alteración y presenta su especie posible, resultando el fosfato 2p 3/2. Como se presenta la Tabla 9.

Tabla 9. Tabla de abundancia de especies presentes de cada especie.

| Muestras | Abundancia de especie presente % | | | | | | | | | | |
|----------------------|----------------------------------|------|------------------|------------------|-----------|-----------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------------|
| | O 1s | | C 1s | | | | Mo 3d | | | | P 2p |
| | O=C O-C | O-Mo | Csp ² | Csp ³ | Carbonilo | Carboxilo | Mo VI 3/2 | Mo V 3/2 | Mo VI 5/2 | Mo V 5/2 | Fosfato P2p 3/2 |
| 1HG H ₂ O | 71.2 | 28.7 | 64.4 | 21.9 | 9.8 | 3.6 | 33.6 | 10.9 | 41.4 | 13.9 | 100 |
| 2HG H ₂ O | 69.4 | 30.5 | 67.5 | 22.7 | 6.9 | 2.7 | 27.3 | 23.3 | 24.7 | 24.4 | 100 |
| 3HG H ₂ O | 64.3 | 35.6 | 66.2 | 23.5 | 7.0 | 3.1 | 26.8 | 21.7 | 33.9 | 17.5 | 100 |
| 4HG H ₂ O | 68.9 | 31.0 | 63.5 | 24.0 | 8.8 | 3.5 | 27.6 | 20.1 | 30.7 | 21.4 | 100 |
| 1HG EtOH | 63.8 | 36.1 | 64.2 | 20.6 | 10.5 | 4.4 | 38.5 | 7.0 | 50.5 | 3.9 | 100 |
| 2HG EtOH | 67.9 | 32.0 | 63.5 | 21.7 | 10.8 | 3.8 | 33.3 | 7.5 | 49.6 | 9.5 | 100 |
| 3HG EtOH | 64.2 | 35.7 | 65.5 | 24.9 | 7.0 | 2.3 | 31.9 | 13.0 | 44.2 | 10.6 | 100 |
| 4HG EtOH | 62.2 | 37.7 | 69.1 | 21.6 | 5.9 | 3.3 | 28.8 | 17.5 | 30.8 | 22.6 | 100 |
| Grafito | | | Csp ² | Csp ³ | C-OH | | | | | | |
| | | | 77.9 | 17.9 | 4.1 | | | | | | |

En la sección de anexos IV- Espectros de las muestras restantes de XPS se aprecian todos los faltantes.

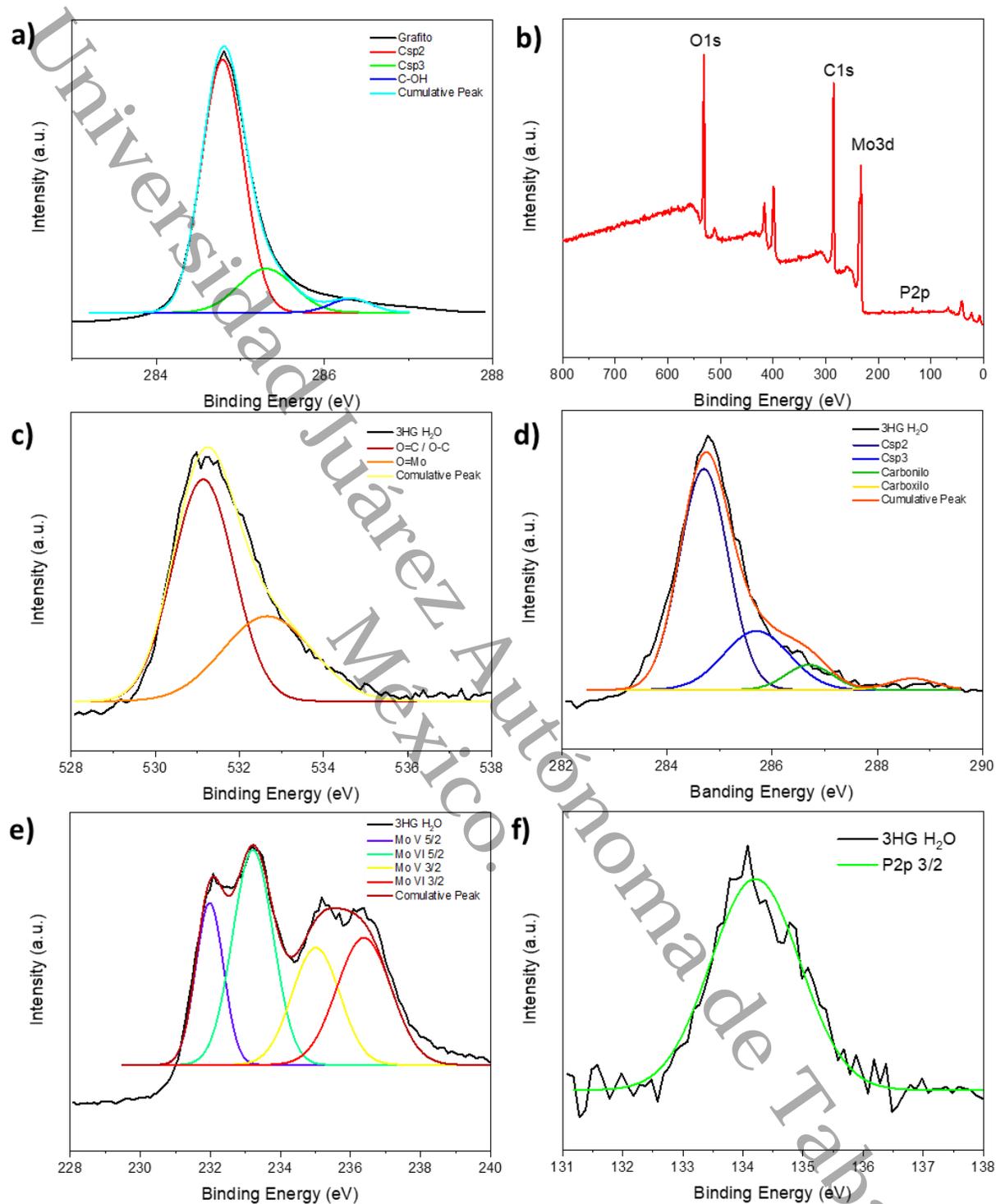


Figura 25. Espectros de XPS de muestras elaboradas con agua, precursor grafito (a), barrido general de la muestra (b), O1s (c), C2s (d), Mo3d (e) y P2p (f).

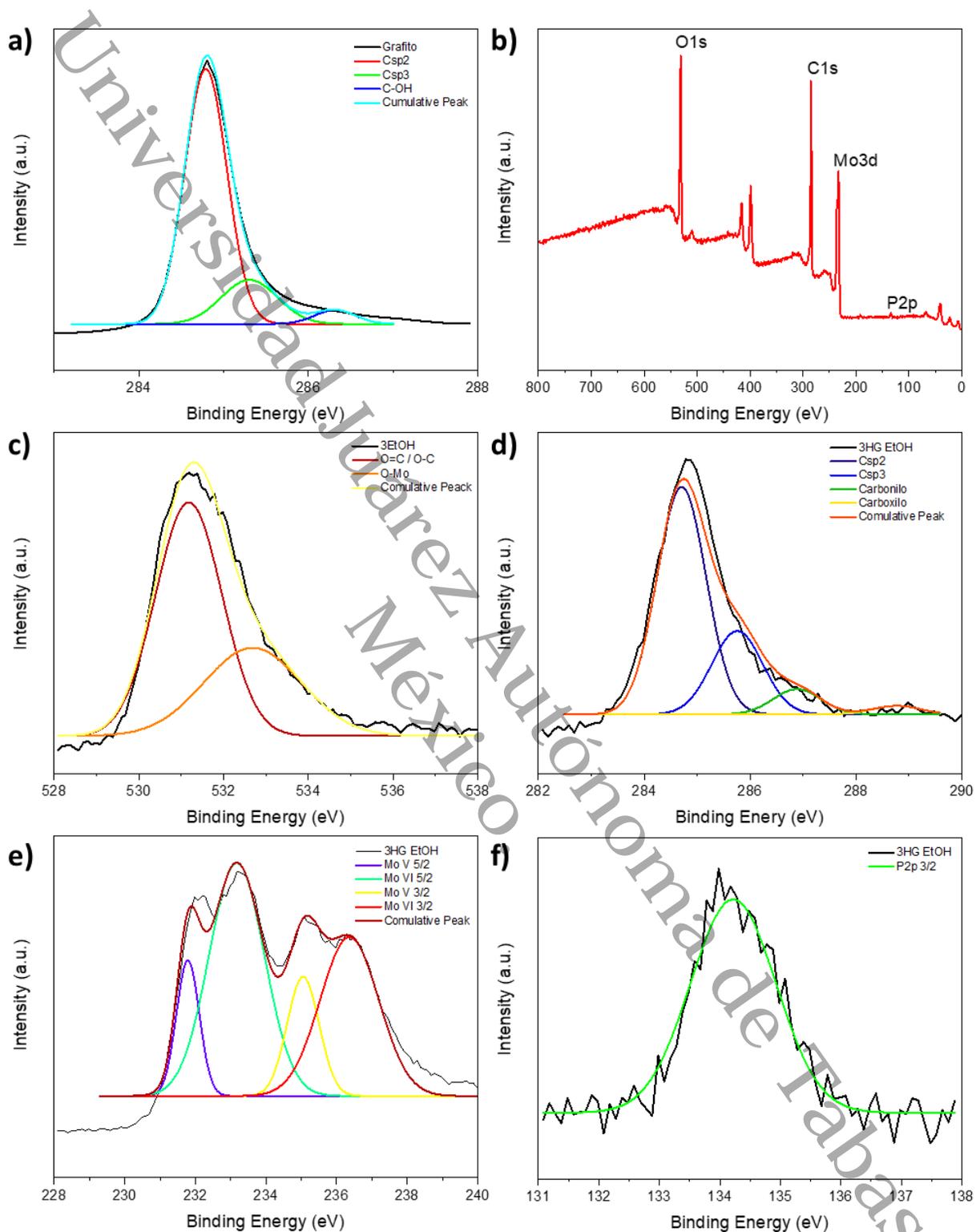


Figura 26. Espectros de XPS de muestras elaboradas con etanol, precursor grafito (a), barrido general de la muestra (b), O1s (c), C2s (d), Mo3d (e) y P2p (f).

4.2.6. Diseño estadístico de variantes determinantes

Con base en el diseño factorial de Plackett-Burman [75] de 2^k (2^2) se pudo determinar las variables que principalmente están influyendo en el proceso de síntesis, en los resultados obtenidos. El análisis estadístico consistió en seleccionar las variables consideradas como más importantes al realizar la síntesis de los compuestos de carbono con HPMo, como se muestra en la Tabla 10. Las muestras que se tomaron en cuenta para realizar el diseño y factores como tamaño de cristal, solvente y tiempo de reacción como se muestra en la Tabla 11, tomando en cuenta que se requiere repetición de cada experimento.

Tabla 10. Tabla de las muestras a evaluar basándose en su tamaño de cristal.

| Tiempo (h) | Solvente | Materia prima | Tamaño de cristal (Å) GO | Tamaño de cristal (Å) GO' |
|------------|----------|---------------|--------------------------|---------------------------|
| 1 | agua | grafito | 34.965 | 34.972 |
| 3 | agua | grafito | 34.970 | 34.969 |
| 1 | etanol | grafito | 35.001 | 34.999 |
| 3 | etanol | grafito | 34.978 | 34.968 |

Tabla 11. Factores a evaluar y diseño factorial.

| Factores | | N=4 réplicas | | 2*2=4 Factores | |
|----------|----|--------------|--------|----------------|------------------------|
| A | B | Rep 1 | Rep 2 | Solvente (A) | Tiempo de reacción (B) |
| 1 | 1 | 34.965 | 34.972 | Agua (+) | 1 H (+) |
| 1 | -1 | 34.970 | 34.969 | Etanol (-) | 3 H (-) |
| -1 | 1 | 35.001 | 34.999 | | |
| -1 | -1 | 34.978 | 34.968 | | |

En los resultados podemos observar que el factor “B” (tiempo de reacción) es el que directamente está afectando, como se observa en Tabla 12, sobre la obtención de los materiales compuestos, a mayor tiempo de reacción es que se observa un mayor cambio positivo, el factor “A” (solvente) no presentó un cambio significativo, todo lo contrario, presentó un efecto negativo sobre los compuestos. Se

distinguen los efectos de cada factor como se exhibe en la Tabla 13, también se distingue el efecto positivo en los resultados obtenidos, como el incremento del enlace Csp^3 presentado en los resultados de XPS (Tabla 9) con respecto al tiempo.

Tabla 12. Posibles combinaciones de Plackett-Burman e incidencia de variables y sus combinaciones.

| 2 ^k Diseño Factorial | | | | | |
|---------------------------------|------------|----|-------------|------------|------------|
| | SS | df | MS | F | p-valor |
| A | 0.00056112 | 1 | 0.000561125 | 32.6472727 | 0.00464085 |
| B | 0.00032512 | 1 | 0.000325125 | 18.9163636 | 0.01216382 |
| AB | 0.00037538 | 1 | 0.00037538 | 21.8402909 | 0.00949452 |
| Err | 6.875E-05 | 4 | 1.71875E-05 | | |
| Tot | 0.00133038 | 7 | 0.000190054 | | |

Tabla 13. Tabla de variable que afecta directamente a los materiales.

| | alpha 0.01 | | | | | |
|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | efecto | s.e. | t-estado | p-valor | inferior | superior |
| A | -0.01675 | 0.00207289 | 8.08050403 | 0.0012744 | 0.02629378 | 0.00720622 |
| B | 0.01275 | 0.00207289 | 6.15083143 | 0.00354418 | 0.00320622 | 0.02229378 |
| AB | -0.0137 | 0.00207289 | 6.60912867 | 0.00271667 | 0.02324378 | 0.00415622 |

4.2.6. Espectroscopía Raman

En los espectros Raman se observan diversas señales, las cuales corresponden a los materiales de base carbón y aquellos que tienen metales presentes. En las longitudes de onda bajas, es donde se pueden encontrar las frecuencias de las vibraciones de los enlaces metal-oxígeno, las cuales están entre 10 y 1000 cm^{-1} . En frecuencias menores (200-500 cm^{-1}) se encuentran las vibraciones δ (Mo-O-Mo) y ν (Mo-O-Mo) [92], las cuales no se observan para confirmarlos con los espectros de FTIR. Por otro lado, se puede observar en la Tabla 14, que no hay variación en la posición de la vibración de estiramiento simétrico del enlace

terminal Mo=O, todo lo contrario a la vibración de estiramiento antisimétrica del enlace terminal Mo=O, en donde la muestra 3GH H₂O presenta un ligero desplazamiento el cual puede estar indicando posibles residuos de acidez dentro de la muestra y es por esto que se da ese ligero desplazamiento.

Estos enlaces se pueden confirmar en los espectros de FTIR en la Figura 27 en la que se presenta la vibración del enlace Mo=O y se corrobora en Raman como se describe con anterioridad.

Al igual en los espectros Raman se visualizan cambios en las intensidad y posiciones con respecto al material precursor (grafito), el cual indica las deformaciones y cambios tanto en la estructura basal, como en los bordes. La banda D [52], [93] de 1350 cm⁻¹ es asociada con el grado de desorden o defectos causados por las vacancias presentadas por los enlaces Csp³ el cual está normalmente posicionado en 1,350 cm⁻¹. La banda G [93], [94] de 1580 cm⁻¹ es la señal correspondiente a la presencia de enlaces Csp² y por último es utilizada para determinar el grado de defectos presentes en la muestra, la relación de diferencia de intensidades I_D/I_G como se observa en la Tabla 15. El aumento de la relación de diferencia de intensidades I_D/I_G indica la reducción de la naturaleza del grafito, en conversión a GO [94].

Tabla 14. Tabla de posiciones vibracionales de estiramiento simétrico y asimétrico (Mo=O).

| Muestra | Vibración | |
|---------------------------|-----------------------|------------------------|
| | V _s (Mo=O) | V _{as} (Mo=O) |
| 1HG H₂O | 992.97 | 811.75 |
| 3HG H₂O | 992.97 | 818.06 |
| 1HG EtOH | 992.97 | 811.75 |
| 3HG EtOH | 992.97 | 811.75 |

Tabla 15. Tabla de posiciones de la banda D, G y 2D de Raman y relación I_D/I_G .

| Muestra | I_D/I_G | Posición D (cm^{-1}) | Posición G (cm^{-1}) | Posición 2D (cm^{-1}) |
|----------------------|-----------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| Grafito | 0.3486 | 1,350.63 | 1,579.25 | 2,713.26 |
| 1HG H ₂ O | 0.4410 | 1,338.74 | 1,573.47 | 2,698.13 |
| 3HG H ₂ O | 0.4387 | 1,332.79 | 1,567.68 | 2,693.08 |
| 1HG EtOH | 0.5974 | 1,338.74 | 1,573.47 | 2,693.08 |
| 3HG EtOH | 0.3723 | 1,344.69 | 1,573.47 | 2,693.08 |

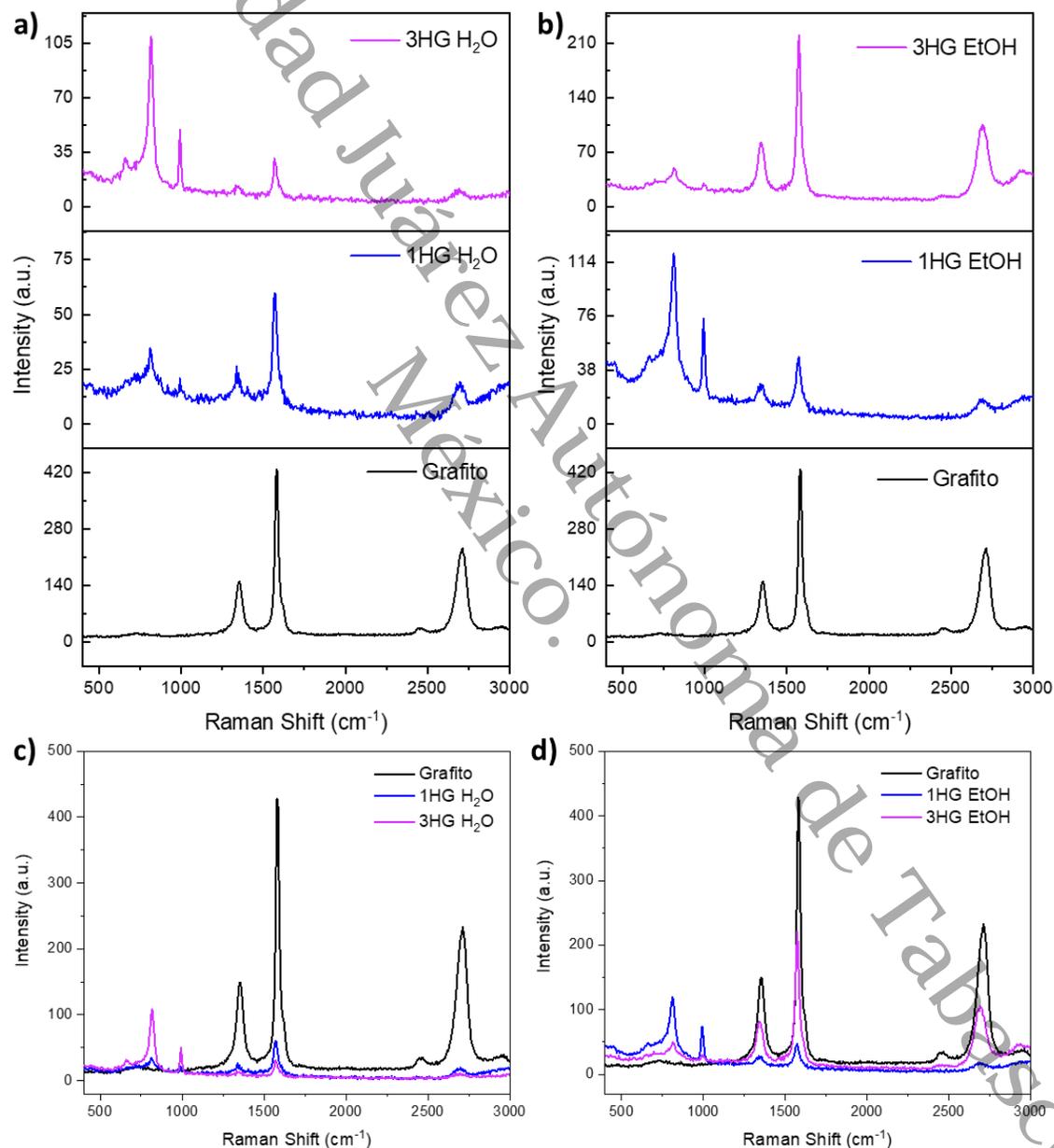


Figura 27. Espectros de Raman de los compuestos de carbono (grafito) en agua (a y c) y etanol (b y d).

4.2.7. Análisis Termo Gravimétrico (TGA)

Los análisis de TGA se realizaron para determinar la estabilidad térmica de los compuestos sintetizados, los análisis se realizaron en atmósfera de Nitrógeno con la finalidad de observar solamente las pérdidas de los grupos funcionales presentes [95], [96] en los compuestos, la pérdida en peso de cada muestra se observa en la Figura 28.[82], [85], [97].

Los compuestos de carbón con HPMo sintetizados en medio acuoso presentan estabilidad térmica hasta los 150 °C, en este punto inicia la descomposición de los grupos que contienen oxígeno. La primera pérdida presente corresponde a los grupos -OH [96], seguido de los grupos que contienen oxígeno presente a partir de los 150 °C; posteriormente la descomposición del catión líquido del HPMo a partir de los 320 °C, seguido de la descomposición del monóxido y dióxido de carbono presente en el compuesto, a partir de los 500 °C y por último la descomposición de anión del HPMo, a partir de los 680 °C. Dejando como residuo entre 68-75% en peso, que corresponde al carbón que no logró descomponerse, el cual puede indicar que los compuestos de carbono sintetizados presentan mayor contenido de carbón que del polioxometalato a pesar de la relación en peso es nueve veces más que la del carbón (grafito: polioxometalato 1:9).

Los nanocompuestos de carbón con HPMo sintetizados en etanol no presentan buena estabilidad térmica, debido a que desde los 80 °C presentan una descomposición importante de grupos OH, por la descomposición de otros grupos que contienen oxígenos, a partir de los 150 °C, posteriormente la descomposición del catión líquido del HPMo a partir de los 320 °C [97], destacando que no todos los compuestos tuvieron ésta pérdida, posiblemente por posible descomposición del HPMo en el medio líquido en el que se realizó la suspensión del HPMo. Cabe

destacar que solo en el compuesto de 3H EtOH se presentó la descomposición, seguido de la descomposición del monóxido y dióxido de carbono presente en el compuesto a partir de los 500 °C [98]. Por último, la descomposición del anión del HPMo, a partir de los 680 °C [98]. Dejando como residuo entre 70-85% en peso [59], se destaca que el compuesto 3H EtOH es el que tiene mayor similitud a los realizados con agua, también se destaca que el carbono es el elemento que está más presente a pesar de la relación en peso es nueve veces más que la del carbón (grafito: polioxometalato 1:9).

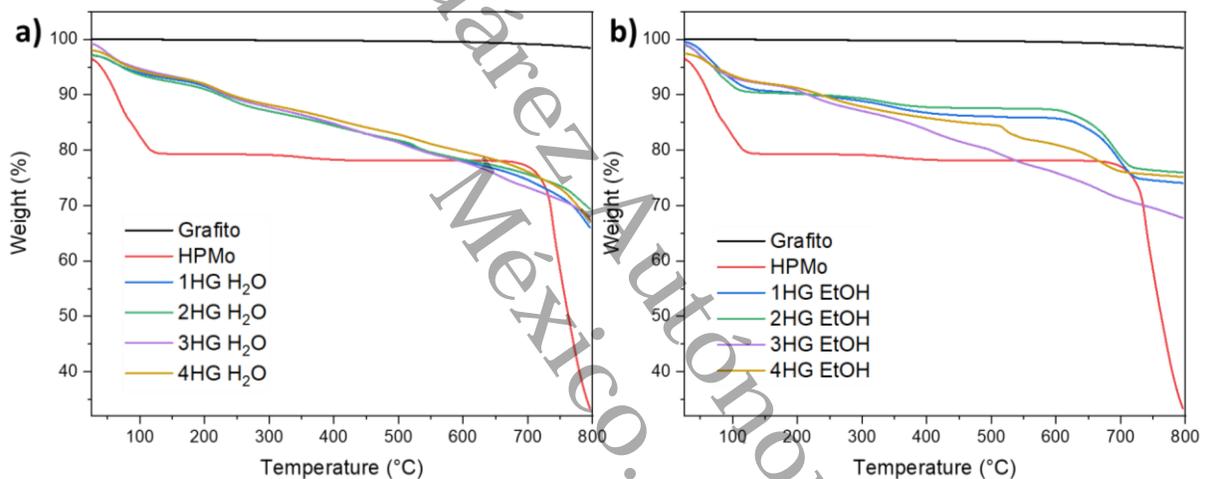


Figura 28. Curvas de pérdida en peso de los materiales de carbono (grafito) en atmósfera de Nitrógeno, compuestos en medio acuoso (a) y en etanol (b).

En el apartado de anexos V- Gráficas de TGA con su respectiva derivada y tablas de pérdidas de peso de los compuestos.

4.2.8. Repetitividad

Gracias a las múltiples reacciones de los compuestos realizados, se pudo determinar que se logró estandarizar el método de síntesis, con respecto a los materiales preparados en agua, se obtuvo un rendimiento de 86.32% de la muestra 1HG H₂O; en el caso de la muestra 3HG H₂O se obtuvo un rendimiento de 83.96% y de 92.00% para la muestra 4HG H₂O; el rendimiento más bajo fue obtenido en un tiempo intermedio de reacción, es decir, para la muestra 2HG H₂O de 83.88%.

A diferencia de los materiales preparados en agua, los materiales preparados en etanol se obtuvo un rendimiento de 86.12% de la muestra 1HG EtOH; en el caso de la muestra 2HG EtOH se obtuvo un rendimiento de 84.5% y de 92.34% para la muestra 3HG EtOH; el rendimiento más bajo fue obtenido en un tiempo máximo de reacción, es decir, para la muestra 4HG EtOH de 81.28%.

En agua: 4HG H₂O > 1HG H₂O > 3HG H₂O > 2HG H₂O

En etanol: 3HG EtOH > 1HG EtOH > 2HG EtOH > 4HG EtOH

Se puede apreciar la comparación directa de acuerdo con la Tabla 4 y la Tabla 16, en las que se indican los datos para las muestras originales y su respectiva repetición.

Con los difractogramas de DRX de las muestras originales y su repetición presentados entre la Figura 20 y la Figura 29, se logra percibir una semejanza entre estos; en los que se logra apreciar las señales representativas de los compuestos descritos con anterioridad y que persisten en las repeticiones de los compuestos.

Con los espectros de FTIR de las muestras originales y su repetición como se aprecia entre la Figura 23 y la Figura 30, se tiene una semejanza entre ambos espectros, se puede hablar de que se tratan de mismos materiales comparados cada uno con su respectivo tiempo, en los que se aprecia la huella dactilar del HPMo y la aparición del carbonilo y C=C, como se describió con anterioridad en el apartado de la técnica FTIR.

Con estos resultados, difracciones de DRX y espectroscopias de FTIR, se puede confirmar la estandarización del método para la síntesis de compuestos de carbono con HPMo, siendo esto un objetivo de la tesis.

Tabla 16. Datos de las repeticiones de los experimentos realizados con grafito.

| Muestra | Energía (J) | Tiempo de reacción (h) | Rendimiento en peso (mg) |
|----------------------|-------------|------------------------|--------------------------|
| 1HG H ₂ O | 25,580 | 1 | 431.6 |
| 2HG H ₂ O | 50,767 | 2 | 419.4 |
| 3HG H ₂ O | 76,171 | 3 | 432.9 |
| 4HG H ₂ O | 95,830 | 4 | 460.0 |
| 1HG EtOH | 22,2297 | 1 | 430.6 |
| 2HG EtOH | 44,113 | 2 | 322.5 |
| 3HG EtOH | 66,285 | 3 | 461.7 |
| 4HG EtOH | 88,887 | 4 | 406.4 |

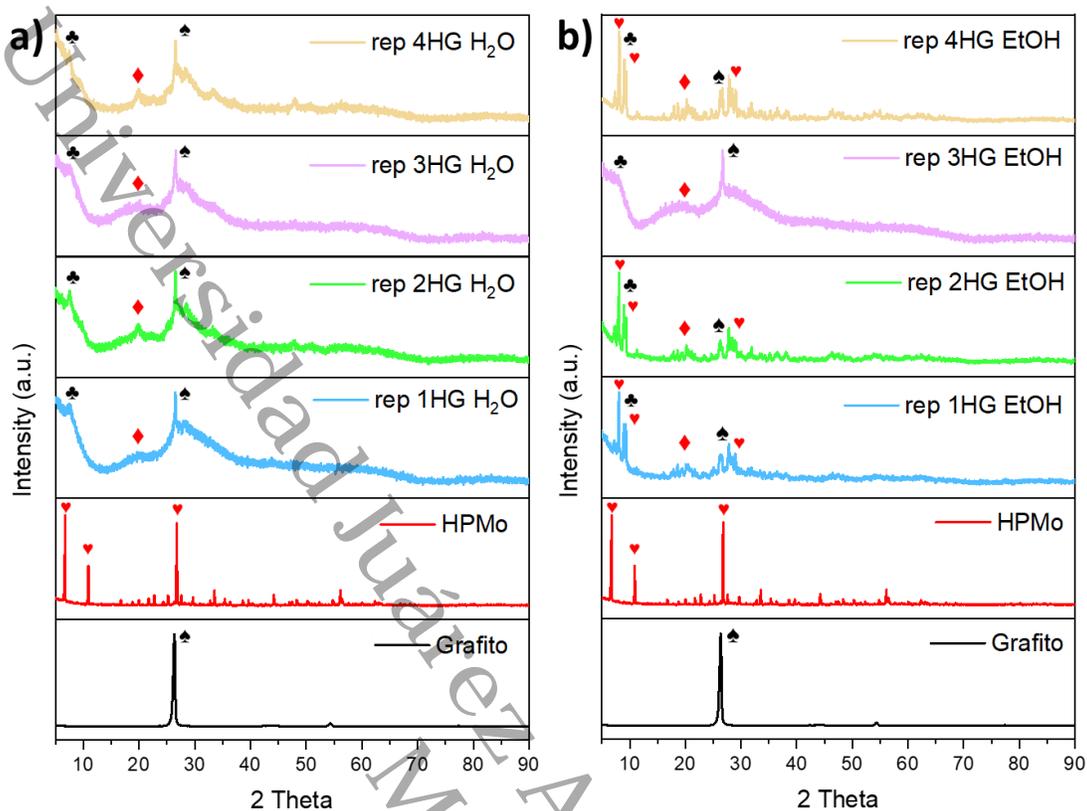


Figura 29. Difractograma de DRX de las repeticiones de los compuestos de carbono (grafito), en agua (a) y etanol (b).

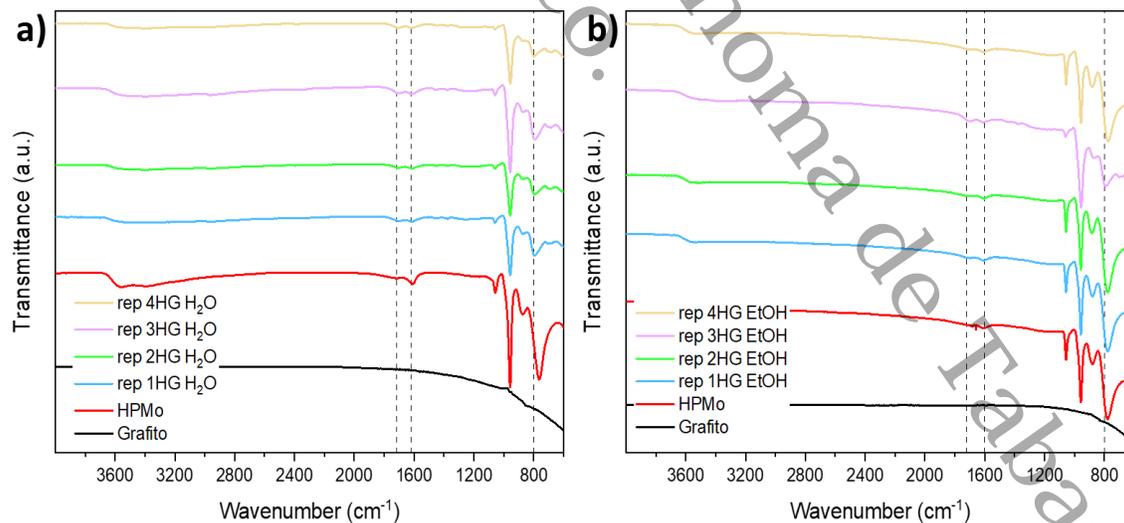


Figura 30. Espectro de FTIR de las repeticiones de los compuestos de carbono (grafito) en agua (a) y etanol (b).

5. Conclusiones

Gracias a las técnicas y los métodos empleados para la síntesis y caracterización de los compuestos de carbono con HPMo, se puede concluir lo siguiente:

- Las micrografías de SEM y TEM confirman la exfoliación del material de partida (grafito), con el ultrasonido el material fue modificado su tamaño y número de láminas en las que se generaron defectos en los bordes y plano basal de la lámina. Clusters de con tamaño entre 2-3 nm fueron confirmados. Al igual, los elementos esperados, carbón, molibdeno, fósforo y oxígeno. Las difracciones de electrones obtenidas por TEM coinciden con los planos cristalinos obtenidos por DRX.
- Por DRX se confirmaron los distintos estados del grafito, GO, y rGO. En los materiales elaborados con agua y grafito, se obtuvo solamente el material de carbón, no se aprecian rastros de HPMo, indicando una buena formación de compuestos debido a la interacción entre los precursores. Al contrario de los materiales elaborados con etanol y grafito, solo el material de tres horas presentó la misma tendencia que la de los materiales elaborados con agua y grafito. Lo que indica un máximo gradiente a tres horas y posterior a este tiempo disminuirá la formación de los compuestos.
- Los espectros de FTIR confirman la presencia del HPMo en los compuestos, una señal de grupo carbonilo presente reveló el punto de enlace entre los materiales de carbono con el HPMo. En los materiales sintetizados tanto en agua como en etanol, se conserva la huella del HPMo que avala su presencia, lo que difiere de los observado por DRX.

- Los espectros de XPS confirman las especies de los elementos presentes en sus distintos estados de oxidación. La abundancia elemental y energía de enlace estimadas confirman una oxidación en los materiales. En los materiales elaborados con agua y grafito, se ve un incremento en la abundancia de C sp^3 con respecto al tiempo, confirmando que, a mayor tiempo de tratamiento, mayor el porcentaje de C sp^3 . Tanto para los materiales sintetizados en etanol y agua se aprecia un incremento de C sp^3 hasta la muestra de tres horas, indicando a éste como el tiempo de máximo gradiente. Se confirma la especie C=O-Mo, que valida la funcionalización del grafito con HPMo.
- Los espectros de Raman corroboran los efectos de la oxidación determinados por cambios en la banda; mostrando estiramientos simétrico y asimétrico del enlace O=Mo del HPMo. Al igual, al haber un incremento en I_D/I_G nos confirma los cambios que sufre el plano basal del grafito, el cual está directamente asociado con una funcionalización.
- Los análisis de TGA revelaron los grupos funcionales en los compuestos de carbón-HPMo. En los compuestos sintetizados con agua, el material que presentó mayor pérdida en peso es el de una hora de síntesis, seguido del de tres y cuatro horas; todo lo contrario a los materiales sintetizados con etanol, el material que mayor pérdida presentó es el de tres horas, por lo que se considera es el tiempo ideal para la formación de los compuestos.
- Gracias a la repetitividad presentada en los porcentajes de rendimiento, se puede afirmar que se logró estandarizar la metodología de síntesis de

compuestos, al presentar una semejanza entre ellos. Y considerando estos elementos como suficientes para confirmar el objetivo planteado en la tesis.

Perspectivas

Para investigaciones futuras se puede implementar un diseño de experimentos más detallado con máximos y mínimos con sus respectivas repeticiones para lograr determinar su mejor repetitividad e incluso añadir más horas para determinar su máximo rendimiento con respecto al tiempo. Al igual, darle una utilidad como en las que ya se ha reportado, en este caso resultando los capacitores y biosensores el área de mayor interés para su aplicación. Por último, hacer variación en el polioxometalato utilizado la que tiene mayor acidez en escala pK y comparar los resultados obtenidos.

6. Bibliografía

- [1] K. Mikhail I, "Graphene: carbon in two dimensions.," *Mater. Today*, vol. 10, no. 1, pp. 20–27, 2007, doi: 10.1016/S1369-7021(06)71788-6.
- [2] J. J. Berzelius, "Beitrag zur näheren Kenntniss des Molybdän's," *Ann. Phys.*, vol. 82, no. 3, pp. 331–350, 1826, doi: 10.1002/andp.18260820305.
- [3] V. M. T. Pope, "Heteropoly and Isopoly Oxometalates," *Angew. Chemie*, vol. 96, pp. 730–732, 1983.
- [4] V. A. Proust, P. Gouzerh, and F. Robert, "Organometalloxide : an lakunare Polyanionen des Lindqvist-Typs gebundene C yclopentadienylrhodium-Komplexfragment," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, no. August 1992, pp. 1992–1994, 1993, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.199301151>.
- [5] D. Costa Milan, "Experimental study of electronic transport in single molecular contacts and surface modification via STM," Universidad de Alicante, 2016.
- [6] J. Canca Ruiz, "Química de los Polioxometalatos Estudio termodifracrométrico de la deshidratación del compuesto $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_3]_2[\text{GeW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$," Universidad del País Vasco, 2015.
- [7] M. T. Pope, "Heteropoly and isopoly oxometalates," *Angew. Chemie*, vol. 96, no. 9, p. 730, 1984, Accessed: Mar. 03, 2022. [Online]. Available: <https://archive.org/details/heteropolyisopol0000pope>.
- [8] I. V Kozhevnikov and K. I. Matveev, "Heteropolyacids in Catalysis," *Russ. Chem. Rev.*, vol. 51, no. 11, pp. 1075–1088, 1982, doi: 10.1070/rc1982v051n11abeh002941.
- [9] A. Cao, Y. Li, Z. Chen, Y. Wang, T. Li, and Y. Han, "Polymerization of polypyrrole nanospheres on carbon nanotubes with $\text{PMo}_{12}\text{-xW}_x$ as oxidant and redox dopant for supercapacitor," *Polymer (Guildf)*, vol. 204, no. July, p. 122829, 2020, doi: 10.1016/j.polymer.2020.122829.
- [10] Y. Cao, Aiping; Chen, Zhongxing; Wang, Yikun; Zhang, Jun; Wang, Yanmin; Li, Tingxi; Han, "Redox-active doped polypyrrole microspheres induced by phosphomolybdic acid as supercapacitor electrode materials," *Synth. Met.*, vol.

- 252, no. April, pp. 135–141, 2019, doi: 10.1016/j.synthmet.2019.04.019.
- [11] L. Lu and Y. Xie, “Fabrication and supercapacitor behavior of phosphomolybdic acid/polyaniline/titanium nitride core-shell nanowire array,” *New J. Chem.*, vol. 41, no. 1, pp. 335–346, 2016, doi: 10.1039/C6NJ02368A.
- [12] M. H. Yang, D. S. Kim, T. J. Lee, S. J. Lee, K. G. Lee, and B. G. Choi, “Polyoxometalate-grafted graphene nanohybrid for electrochemical detection of hydrogen peroxide and glucose,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 468, pp. 51–56, 2016, doi: 10.1016/j.jcis.2016.01.047.
- [13] M. Moghayedi, E. K. Goharshadi, K. Ghazvini, H. Ahmadzadeh, R. Ludwig, and M. Namayandeh-Jorabchi, “Improving antibacterial activity of phosphomolybdic acid using graphene,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 188, pp. 58–67, 2017, doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.12.037.
- [14] M. Moghayedi, E. K. Goharshadi, K. Ghazvini, H. Ahmadzadeh, R. Ludwig, and M. Namayandeh-Jorabchi, “Improving antibacterial activity of phosphomolybdic acid using graphene,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 188, pp. 58–67, 2017, doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.12.037.
- [15] J. C. Charlier, X. Gonze, and J. P. Michenaud, “First-principles study of the stacking effect on the electronic properties of graphite(s),” *Carbon N. Y.*, vol. 32, no. 2, pp. 289–299, 1994, doi: 10.1016/0008-6223(94)90192-9.
- [16] C. Soldano, A. Mahmood, and E. Dujardin, “Production, properties and potential of graphene,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 8, pp. 2127–2150, 2010, doi: 10.1016/j.carbon.2010.01.058.
- [17] F. J. M. Rietmeijer, “Pregraphitic and poorly graphitised carbons in porous chondritic micrometeorites,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 56, no. 4, pp. 1665–1671, Apr. 1992, doi: 10.1016/0016-7037(92)90233-9.
- [18] “Diamante, Grafito y Nanotubos simplemente Carbono.: Formas Alotrópicas y Estructura de los Carbono.” <http://simplementecarbono.blogspot.com/2011/09/formas-alotropicas-y-estructura-de-los.html> (accessed Mar. 31, 2022).
- [19] P. G. Embrey, “L. G. Berry and Brian Mason. Mineralogy: Concepts, Descriptions,

- Determinations. San Francisco and London (W. H. Freeman and Company), 1959, xi+612 pp., 34 tables (excluding 26 pp. of determinative tables), 262 text-figs. Price 56s. 0d.," *Mineral. Mag. J. Mineral. Soc.*, vol. 32, no. 247, p. 352, 1959, doi: DOI: 10.1180/minmag.1959.032.247.14.
- [20] H. R. Christen, *Fundamentos de la química general e inorgánica, Volume 1*, 1st ed. Barcelona: Editorial Reverté, 1977.
- [21] U. A. Sierra Gómez, "Optimización de la preparación de materiales grafénicos a través de las condiciones de procesado y el precursor," Universidad de Oviedo, 2015.
- [22] F. Rodriguez-Reinoso, "Comite internacional para la caracterizacion y la terminologia del carbon," *Carbon N. Y.*, vol. 27, no. 2, pp. 305–312, 1989, doi: 10.1016/0008-6223(89)90140-1.
- [23] P. L. Walker, "Carbon: An old but new material revisited," *Carbon N. Y.*, vol. 28, no. 2–3, pp. 261–279, 1990, doi: 10.1016/0008-6223(90)90001-F.
- [24] C. Botas Velasco, "Tesis doctoral: Síntesis y caracterización de materiales grafénicos. Aplicación en almacenamiento de energía," Universidad de Oviedo, 2013.
- [25] J. Jegoudez, C. Mazieres, and R. Setton, "A study of some alkali metal-furangraphite compounds and of their charge transfer characteristics," *Carbon N. Y.*, vol. 24, no. 6, pp. 747–756, Jan. 1986, doi: 10.1016/0008-6223(86)90185-5.
- [26] A. A. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science (80-.)*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, Oct. 2004, doi: 10.1126/science.1102896.
- [27] D. D. L. Chung, "Exfoliation of graphite," *J. Mater. Sci.*, vol. 22, no. 12, pp. 4190–4198, 1987, doi: 10.1007/BF01132008.
- [28] S. Sierra, Uriel; Mercado, Alfonso; Cuara, Edgar; Barriga-Castro, Enrique Díaz; Cortés, Alonso; Gallardo-Vega, Carlos; Fernández, "Coke-derived few layer graphene-like materials by mild planetary milling exfoliation," *Fuel*, vol. 262, p. 116455, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116455.

- [29] F. Bonaccorso, A. Lombardo, T. Hasan, Z. Sun, L. Colombo, and A. C. Ferrari, "Production and processing of graphene and 2d crystals," *Mater. Today*, vol. 15, no. 12, pp. 564–589, 2012, doi: 10.1016/S1369-7021(13)70014-2.
- [30] Z. H. Yu; Qingtao; Wei, Luo; Yang, Xiaoyong; Wang, Chong; Chen, Jikun; Du, Hongda; Shen, Wanci; Kang, Feiyu; Huang, "Electrochemical synthesis of graphene oxide from graphite flakes exfoliated at room temperature," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 598, p. 153788, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.153788.
- [31] C. Deepa, L. Rajeshkumar, and M. Ramesh, "Preparation, synthesis, properties and characterization of graphene-based 2D nano-materials for biosensors and bioelectronics," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 19, pp. 2657–2694, 2022, doi: 10.1016/j.jmrt.2022.06.023.
- [32] B. . Brodie, "XIII. On the atomic weight of graphite," *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. 149, pp. 249–259, Dec. 1859, doi: 10.1098/rstl.1859.0013.
- [33] L. Staudenmaier, "Method for the preparation of the graphite acid," *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 31, no. 2, pp. 1481–1487, 1898.
- [34] W. S. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 6, p. 1339, 1958, doi: 10.1021/ja01539a017.
- [35] L. Farías Cepeda, Lorena; Flores Oyervides, Jesús David; Rosales Marines, Lucero; Sáenz Galindo, Aidé; López López, "Grafeno, el material del futuro. Síntesis y propiedades," *Cienc. Cierta*, pp. 1–7, 2017.
- [36] D. G. Tyurnina, Anastasia V.; Tzanakis, Iakovos; Morton, Justin; Mi, Jiawei; Porfyraakis, Kyriakos; Maciejewska, Barbara M.; Grobert, Nicole; Eskin, "Ultrasonic exfoliation of graphene in water: A key parameter study," *Carbon N. Y.*, vol. 168, pp. 737–747, 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2020.06.029.
- [37] N. Masuda, A. Maruyama, T. Eguchi, T. Hirakawa, and Y. Murakami, "Influence of Microbubbles on Free Radical Generation by Ultrasound in Aqueous Solution: Dependence of Ultrasound Frequency," *J. Phys. Chem. B*, vol. 119, no. 40, pp. 12887–12893, 2015, doi: 10.1021/acs.jpcc.5b05707.
- [38] H. Ghanbari, M. A. Shafikhani, and M. Daryalaal, "Graphene nanosheets production using liquid-phase exfoliation of pre-milled graphite in

- dimethylformamide and structural defects evaluation,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 16, pp. 20051–20057, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.06.267.
- [39] A. Tuulmets, “Ultrasound and polar homogeneous reactions,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 4, no. 2, pp. 189–193, 1997, doi: 10.1016/S1350-4177(97)00013-8.
- [40] C. Dekerckheer, O. Dahlem, and J. Reisse, “On the frequency and isotope effect in sonochemistry,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 4, no. 2, pp. 205–209, 1997, doi: 10.1016/S1350-4177(97)00003-5.
- [41] G. Portenlänger and H. Heusinger, “The influence of frequency on the mechanical and radical effects for the ultrasonic degradation of dextrans,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 4, no. 2, pp. 127–130, 1997, doi: 10.1016/S1350-4177(97)00018-7.
- [42] W. Lauterborn and C. D. Ohi, “Cavitation bubble dynamics,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 4, no. 2, pp. 65–75, 1997, doi: 10.1016/S1350-4177(97)00009-6.
- [43] L. Zhang, Zong Bo; Liu, Xiao Yang; Li, Da Wei; Gao, Tian Tian; Lei, Yu Qi; Wu, Bao Gui; Zhao, Jia Wei; Wang, Yan Kui; Wei, “Effects of the ultrasound-assisted H₃PO₄ impregnation of sawdust on the properties of activated carbons produced from it,” *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Mater.*, vol. 33, no. 5, pp. 409–416, 2018, doi: 10.1016/S1872-5805(18)60349-X.
- [44] B. Kim, J. Won, J. A. Duran, L. C. Park, and S. S. Park, “Investigation of sonochemical treatment of heavy hydrocarbon by ultrasound-assisted cavitation,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 68, p. 105216, 2020, doi: 10.1016/j.ultsonch.2020.105216.
- [45] S. Sochard, A. M. Wilhelm, and H. Delmas, “Modelling of free radicals production in a collapsing gas-vapour bubble,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 4, pp. 77–84, 1997.
- [46] P. Riesz, D. Berdahl, and C. L. Christman, “Free radical generation by ultrasound in aqueous and nonaqueous solutions,” *Environ. Health Perspect.*, vol. VOL. 64, pp. 233–252, 1985, doi: 10.1289/ehp.8564233.
- [47] A. A. Nazarova, R. R. Mulyukov, V. V. Rubanik, Y. V. Tsarenko, and A. A.

- Nazarov, "Effect of ultrasonic treatment on the structure and properties of ultrafine-grained nickel," *Phys. Met. Metallogr.*, vol. 110, no. 6, pp. 574–581, 2010, doi: 10.1134/s0031918x10120082.
- [48] A. M. O. Brett, C. M. A. Brett, F. M. Matysik, and S. Matysik, "Sonochemical analysis of trace metals," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 4, no. 2, pp. 123–124, 1997, doi: 10.1016/s1350-4177(97)00015-1.
- [49] Z. Shi, R. Du, C. Yu, W. Rao, C. Xu, and J. Wang, "Graphene Oxide/Cu(OH)₂ Composites as Efficient Multifunctional Hosts for Lithium-Sulfur Batteries," *SSRN Electron. J.*, vol. 925, p. 166642, Dec. 2022, doi: 10.2139/ssrn.4081219.
- [50] X.-W. Han, S. Guo, T. Li, J. Peng, and H. Pan, "Construction of Ag/3D-reduced graphene oxide nanocomposite with advanced catalytic capacity for 4-nitrophenol and methylene blue," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 650, p. 128688, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.colsurfa.2022.128688.
- [51] P. Das, A. B. Deoghare, and S. Ranjan Maity, "Synergistically improved thermal stability and electromagnetic interference shielding effectiveness (EMI SE) of in-situ synthesized polyaniline/sulphur doped reduced graphene oxide (PANI/S-RGO) nanocomposites," *Ceram. Int.*, vol. 48, no. 8, pp. 11031–11042, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2021.12.323.
- [52] C. Jiao, J. L. Xu, X. Y. Chen, and Z. J. Zhang, "Design and synthesis of phosphomolybdic acid/silver dual-modified microporous carbon composite for high performance supercapacitors," *J. Alloys Compd.*, vol. 791, pp. 1005–1014, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.03.374.
- [53] M. Moghayedi, E. K. Goharshadi, K. Ghazvini, H. Ahmadzadeh, R. Ludwig, and M. Namayandeh-Jorabchi, "Improving antibacterial activity of phosphomolybdic acid using graphene," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 188, pp. 58–67, Feb. 2017, doi: 10.1016/J.MATCHEMPHYS.2016.12.037.
- [54] M. Shahabi Nejad, N. Seyedi, and H. Sheibani, "Fabrication of functionalized two dimensional graphene oxide and promoted with phosphotungstic acid for reduction of organic dyes in water," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 238, no. January, p. 121849, 2019, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.121849.

- [55] S. Aber, Z. Yaghoubi, and M. Zarei, "Phosphomolybdic acid immobilized on graphite as an environmental photoelectrocatalyst," *Chemosphere*, vol. 161, pp. 422–428, 2016, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.07.030.
- [56] J. Xu, X. Cao, J. Xia, S. Gong, Z. Wang, and L. Lu, "Phosphomolybdic acid functionalized graphene loading copper nanoparticles modified electrodes for non-enzymatic electrochemical sensing of glucose," *Anal. Chim. Acta*, vol. 934, pp. 44–51, 2016, doi: 10.1016/j.aca.2016.06.033.
- [57] Y. Wang, Zonghua; Xia, Jianfei; Zhu, Lingyan; Zhang, Feifei; Guo, Xinmei; Li, Yanhui; Xia, "The fabrication of poly (acridine orange)/graphene modified electrode with electrolysis micelle disruption method for selective determination of uric acid," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 161, no. 1, pp. 131–136, 2012, doi: 10.1016/j.snb.2011.09.082.
- [58] B. Jovanović, Svetlana; Holclajtner-Antunović, Ivanka; Uskoković-Marković, Snežana; Bajuk-Bogdanović, Danica; Pavlović, Vladimir; Tošić, Dragana; Milenković, Marina; Todorović Marković, "Modification of graphene oxide surfaces with 12-molybdophosphoric acid: Structural and antibacterial study," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 213, pp. 157–167, 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.04.011.
- [59] A. Ingavale, Sagar B.; Patil, Indrajit; Parse, Haridas; Sesu, Divya Catherin; Marbaniang, Phiralang; Ramgir, Niranjana; Kakade, Bhalchandra; Swami, "Polyoxomolybdate anchored graphite oxide: Noble metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 45, pp. 24922–24933, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.07.180.
- [60] L. Wang, Jipeng; Wang, Xu; Gu, Dawei; Liu, Changhua; Shen, "Synthesis and characterization of polyoxometalate/graphene oxide nanocomposites for supercapacitor," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 14, pp. 17492–17498, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.06.219.
- [61] A. Helmi, Maryam; Tahvildari, Kambiz; Hemmati, Alireza; Aberoomand azar, Parviz; Safekordi, "Phosphomolybdic acid/graphene oxide as novel green catalyst using for biodiesel production from waste cooking oil via electrolysis

- method: Optimization using with response surface methodology (RSM),” *Fuel*, vol. 287, no. August, p. 119528, 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2020.119528.
- [62] M. A. Tessonier, Jean Philippe; Goubert-Renaudin, Stephanie; Alia, Shaun; Yan, Yushan; Barteau, “Structure, stability, and electronic interactions of polyoxometalates on functionalized graphene sheets,” *Langmuir*, vol. 29, no. 1, pp. 393–402, 2013, doi: 10.1021/la303408j.
- [63] Z. S. Qin, Jieqiong; Zhou, Feng; Xiao, Han; Ren, Ruyi; Wu, “Mesoporous polypyrrole-based graphene nanosheets anchoring redox polyoxometalate for all-solid-state micro-supercapacitors with enhanced volumetric capacitance,” *Sci. China Mater.*, vol. 61, no. 2, pp. 233–242, 2018, doi: 10.1007/s40843-017-9132-8.
- [64] T. Khare, U. Oak, V. Shriram, S. K. Verma, and V. Kumar, “Biologically synthesized nanomaterials and their antimicrobial potentials,” in *Comprehensive Analytical Chemistry*, vol. 87, Elsevier B.V., 2019, pp. 263–289.
- [65] N. Vázquez, G. Echeverría, and O. Echeverría, *Introducción a la Microscopía Electrónica Aplicada a Las Ciencias Biológicas*, 1st ed. México, 2000.
- [66] T. Hagio, M. Nakamizo, and K. Kobayashi, “Studies on X-ray diffraction and Raman spectra of B-doped natural graphite,” *Carbon N. Y.*, vol. 27, no. 2, pp. 259–263, 1989, doi: 10.1016/0008-6223(89)90132-2.
- [67] M. E. Aparicio Ceja and G. G. Carbajal Arizaga, “Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias,” *Mundo Nano. Rev. Interdiscip. en Nanociencias y Nanotecnología*, vol. 3, no. 2, pp. 62–72, 2015, doi: 10.22201/ceiich.24485691e.2010.2.52223.
- [68] T. Lilo, C. L. M. Morais, C. Shenton, A. Ray, and N. Gurusinghe, “Revising Fourier-transform infrared (FT-IR) and Raman spectroscopy towards brain cancer detection,” *Photodiagnosis Photodyn. Ther.*, vol. 38, p. 102785, Jun. 2022, doi: 10.1016/J.PDPDT.2022.102785.
- [69] J. Telegdi, A. Shaban, and G. Vastag, “Biocorrosion-steel,” *Encycl. Interfacial Chem. Surf. Sci. Electrochem.*, pp. 28–42, Jan. 2018, doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.13591-7.

- [70] C. N. Rinke-Kneapler and M. E. Sigman, "Applications of laser spectroscopy in forensic science," in *Laser Spectroscopy for Sensing: Fundamentals, Techniques and Applications*, Elsevier Ltd., 2014, pp. 461–495.
- [71] M. A. Hazle, M. Mehicic, D. J. Gardiner, and P. R. Graves, "Practical Raman Spectroscopy," *Vib. Spectrosc.*, vol. 1, no. 1, p. 104, 1990, doi: 10.1016/0924-2031(90)80015-v.
- [72] K. R. Rajisha, B. Deepa, L. A. Pothan, and S. Thomas, "Thermomechanical and spectroscopic characterization of natural fibre composites," in *Interface Engineering of Natural Fibre Composites for Maximum Performance*, Elsevier, 2011, pp. 241–274.
- [73] G. E. P. Box, W. G. Hunter, and J. S. Hunter, *Estadística para investigadores: diseño, innovación y descubrimiento*, vol. 2. Barcelona: Editorial Reverté, 2008.
- [74] S. L. Walpole, Ronald E.; Myres, Raymond H.; Myres, *Probabilidad y estadística para ingenieros*, Sexta Edic. Pearson, 2012.
- [75] F. M. K. Tehrani, M. Rashidzadeh, A. Nemat, and A. Irandoukht, "Factors influencing the preparation of TiO₂ nanopowders from titania sol," *Ceram. - Silikaty*, vol. 55, no. 1, pp. 31–35, 2011.
- [76] L. Gao, Jun; Yang, Tiantian; Wang, Xuejiao; He, Qihang; He, Ping; Jia and B. Du, Licheng; Deng, Hongquan; Zhang, Hui; Jia, Bin; He, Xiaochun; Tang, "Spherical phosphomolybdic acid immobilized on graphene oxide nanosheets as an efficient electrochemical sensor for detection of diphenylamine," *Microchem. J.*, vol. 158, no. June, p. 105158, 2020, doi: 10.1016/j.microc.2020.105158.
- [77] S. H. Ammar, Y. S. Kareem, and M. S. Mohammed, "Catalytic-oxidative/adsorptive denitrogenation of model hydrocarbon fuels under ultrasonic field using magnetic reduced graphene oxide-based phosphomolybdic acid (PMo-Fe₃O₄/rGO)," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 64, no. February, p. 105050, 2020, doi: 10.1016/j.ultsonch.2020.105050.
- [78] C. Petit and T. J. Bandoz, "Graphite Oxide/Polyoxometalate nanocomposites as adsorbents of ammonia," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 9, pp. 3800–3809, 2009, doi: 10.1021/jp8097044.

- [79] P. Swetha and A. S. Kumar, "Phosphomolybdic acid nano-aggregates immobilized nafion membrane modified electrode for selective cysteine electrocatalytic oxidation and anti-dermatophytic activity," *Electrochim. Acta*, vol. 98, pp. 54–65, 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.03.023.
- [80] C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, and A. Govindaraj, "Graphene: The new two-dimensional nanomaterial," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 48, no. 42, pp. 7752–7777, 2009, doi: 10.1002/anie.200901678.
- [81] M. G. Hamza, Mahmoud A.; Abd El-Rahman, Shaimaa A.; El-Shazly, Ayat N.; Hashem, Elhussein M.; Mohamed, Rahma T.; El-Tanany, Esraa M.; Elmahgary, "Facile one-pot ultrasonic-assisted synthesis of novel Ag@RGO/g-C₃N₄ ternary 0D@2D/2D nanocomposite with enhanced synergetic tandem adsorption-photocatalytic degradation of recalcitrant organic dyes: Kinetic and mechanistic insights," *Mater. Res. Bull.*, vol. 142, no. August 2020, p. 111386, 2021, doi: 10.1016/j.materresbull.2021.111386.
- [82] K. Sharma, Vikas; Jain, Yachana; Kumari, Mitlesh; Gupta, Ragini; Sharma, S. K.; Sachdev, "Synthesis and Characterization of Graphene Oxide (GO) and Reduced Graphene Oxide (rGO) for Gas Sensing Application," *Macromol. Symp.*, vol. 376, no. 1, pp. 1–5, 2017, doi: 10.1002/masy.201700006.
- [83] M. Gao, Wenxiu; Sun, Xiuyun; Niu, Hailing; Song, Xiaojing; Li, Kaige; Gao, Hongcheng; Zhang, Wenxiang; Yu, Jihong; Jia, "Phosphomolybdic acid functionalized covalent organic frameworks: Structure characterization and catalytic properties in olefin epoxidation," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 213, pp. 59–67, 2015, doi: 10.1016/j.micromeso.2015.04.009.
- [84] P. Dubal, Deepak P.; Suarez-Guevara, Jullieth; Tonti, Dino; Enciso, Eduardo; Gomez-Romero, "A high voltage solid state symmetric supercapacitor based on graphene-polyoxometalate hybrid electrodes with a hydroquinone doped hybrid gel-electrolyte," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 46, pp. 23483–23492, 2015, doi: 10.1039/c5ta05660h.
- [85] L. Shi, Hongli; Wang, Ruiying; Lou, Mengran; Jia, Dianzeng; Guo, Yong; Wang, Xingchao; Huang, Yudai; Sun, Zhipeng; Wang, Tao; Wang, "A novel Pt/pyridine

- ionic liquid polyoxometalate/rGO tri-component hybrid and its enhanced activities for methanol electrooxidation,” *Electrochim. Acta*, vol. 294, pp. 93–101, 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2018.10.061.
- [86] R. Chen, Shu; Xiang, Yuanfang; Katherine Banks, M.; Xu, Weijian; Peng, Chang; Wu, “Polyoxometalate-coupled graphene nanohybrid via gemini surfactants and its electrocatalytic property for nitrite,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 466, no. September 2018, pp. 110–118, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.09.246.
- [87] S. Wang, Qiwen; Khungwa, Jessie; Li, Ling; Liu, Yue; Wang, Xiaohong; Wang, “Fabrication of polyoxometalate/GO/PDDA hybrid nanocomposite modified electrode and electrocatalysis for nitrite ion, ascorbic acid and dopamine,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 824, no. July, pp. 91–98, 2018, doi: 10.1016/j.jelechem.2018.07.043.
- [88] J. F. Watts, “X-ray photoelectron spectroscopy,” *Vacuum*, vol. 45, no. 6–7, pp. 653–671, Jun. 1994, doi: 10.1016/0042-207X(94)90107-4.
- [89] J. Abazari, Reza; Esrafil, Leili; Morsali, Ali; Wu, Yuhang; Gao, “PMo₁₂@UiO-67 nanocomposite as a novel non-leaching catalyst with enhanced performance durability for sulfur removal from liquid fuels with exceptionally diluted oxidant,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 283, p. 119582, 2021, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.119582.
- [90] Y. L. Wang, Cheng; Li, Ai Rong; Ma, “Phosphomolybdic acid niched in the metal-organic framework UiO-66 with defects: An efficient and stable catalyst for oxidative desulfurization,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 212, no. August 2020, p. 106629, 2021, doi: 10.1016/j.fuproc.2020.106629.
- [91] J. Chen, S. Liu, W. Feng, G. Zhang, and F. Yang, “Fabrication phosphomolybdic acid-reduced graphene oxide nanocomposite by UV photo-reduction and its electrochemical properties,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 15, pp. 5664–5669, 2013, doi: 10.1039/c3cp43638a.
- [92] K. John R., Ferrano; Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy*, United Kin. Academic Press Limited, 1994.
- [93] S. Echaroj, N. Pannuchoenwong, and K. Duanguppama, “ScienceDirect

- Supercritical ethanol liquefaction of rice husk to bio-fuel over modified graphene oxide,” *Energy Reports*, vol. 8, no. May, pp. 173–183, 2022, doi: 10.1016/j.egyr.2022.06.105.
- [94] M. S. Lee, A. Young; Yang, Kihyuk; Anh, Nguyen Duc; Park, Chulho; Lee, Seung Mi; Lee, Tae Geol; Jeong, “Raman study of D* band in graphene oxide and its correlation with reduction,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 536, no. July 2020, p. 147990, 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.147990.
- [95] Y. Shen, Wenzhong; Li, Zhijie; Liu, “Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon,” *Recent Patents Chem. Eng.*, vol. 1, no. 1, pp. 27–40, 2012, doi: 10.2174/2211334710801010027.
- [96] H. P. Boehm, “Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons,” *Carbon*, vol. 32, no. 5. pp. 759–769, 1994, doi: 10.1016/0008-6223(94)90031-0.
- [97] P. Suárez-Guevara, Jullieith; Ruiz, Vanesa; Gómez-Romero, “Stable graphene-polyoxometalate nanomaterials for application in hybrid supercapacitors,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 38, pp. 20411–20414, 2014, doi: 10.1039/c4cp03321c.

7. Anexos

I- Imágenes de SEM

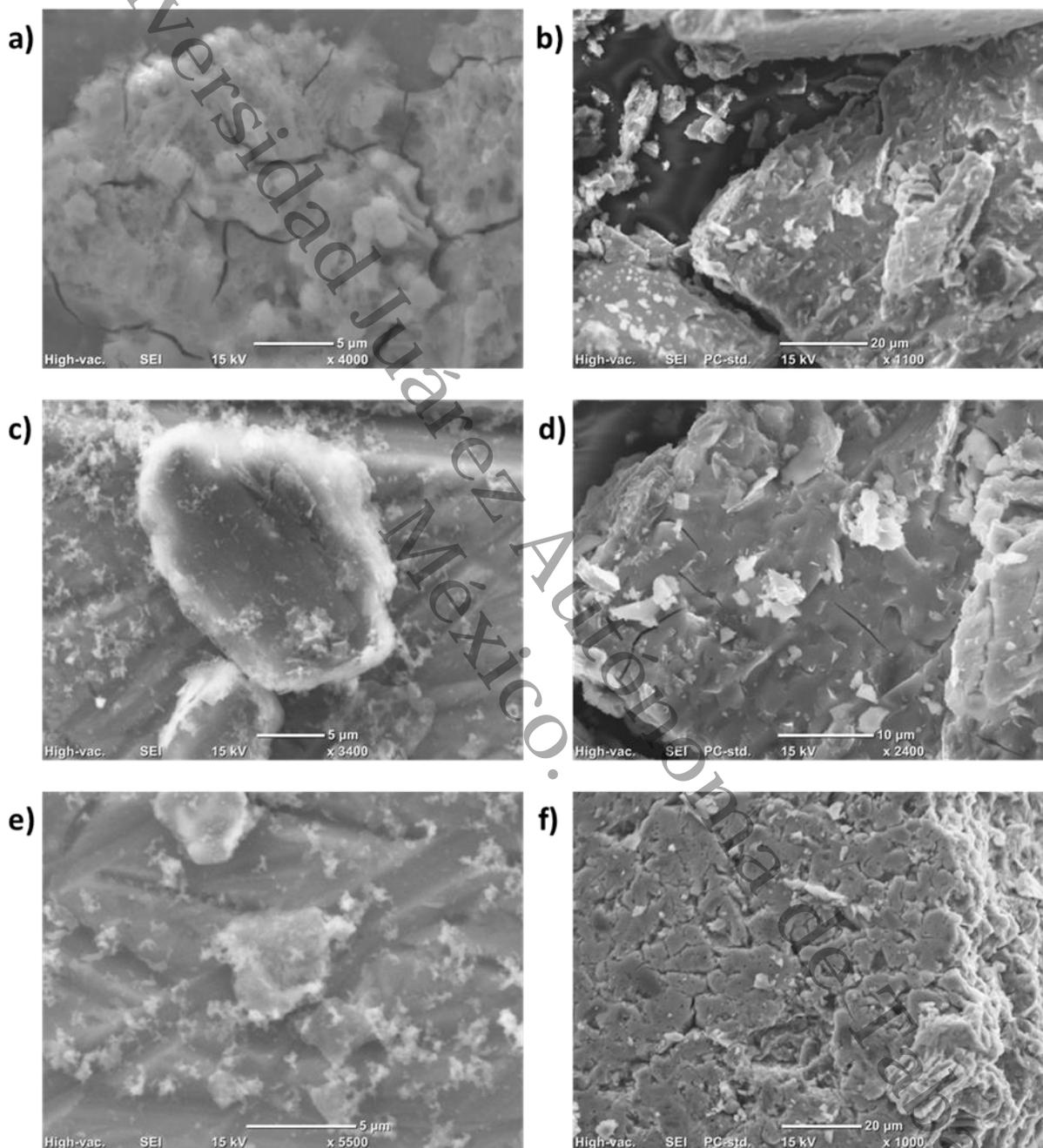


Figura 31. Imágenes de microscopía de SEM de las muestras elaboradas en H_2O , muestras preparadas en suspensión y posteriormente tomada una gota de la suspensión y depositada en porta muestras para SEM (a, c y e), muestras depositadas sobre tira de cobre en bulk (polvo) para su análisis en SEM (b, c y f).

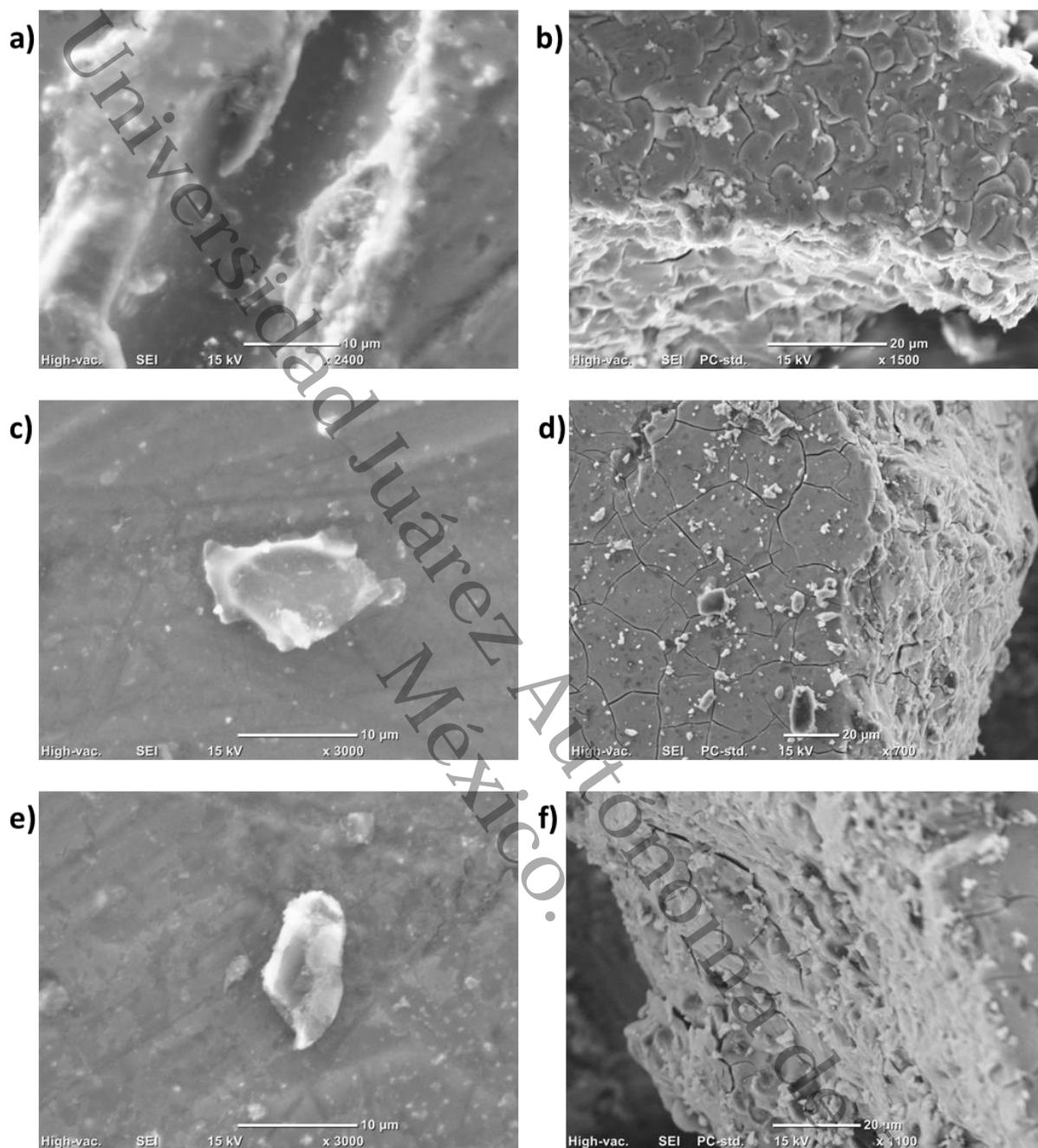


Figura 32. Imágenes de microscopía de SEM de las muestras elaboradas en EtOH, muestras preparadas en suspensión y posteriormente tomada una gota de la suspensión y depositada en porta muestras para SEM (a, c y e), muestras depositadas sobre tira de cobre en bulk (polvo) para su análisis en SEM (b, c y f).

II- Imágenes de TEM

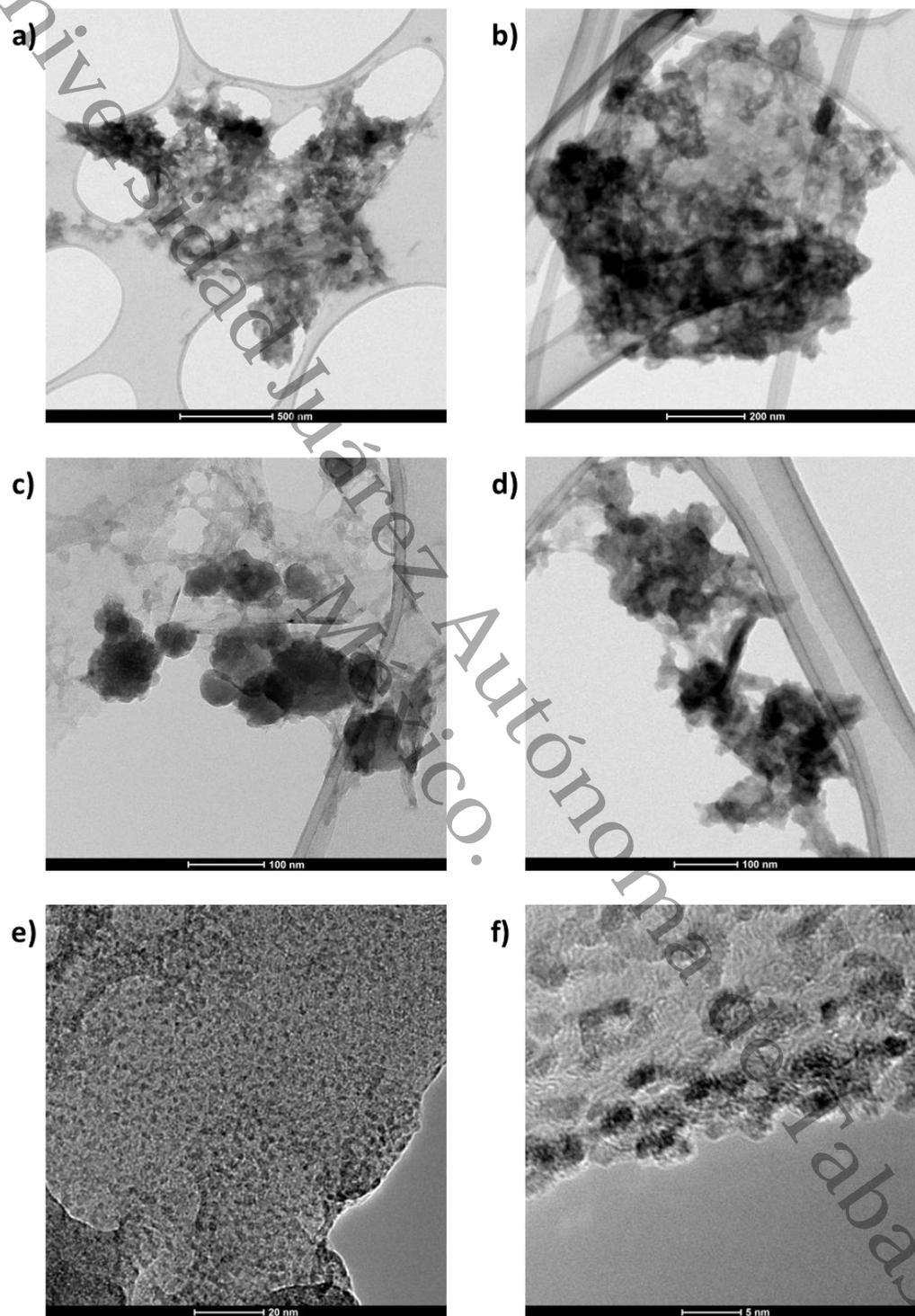


Figura 33. Imágenes de microscopías de TEM, muestras elaboradas en H_2O (a, c y e), muestras elaboradas en $EtOH$ (b, d y f).

III- Espectros de FTIR individuales

Espectros individuales de los espectros de FTIR de los compuestos elaborados en agua y etanol, en los que se puede apreciar con mayor detenimiento las señales características de los compuestos obtenidos y poder corroborarlas con las tablas anteriormente mencionadas en el apartado de resultados y discusiones en la Tabla 8.

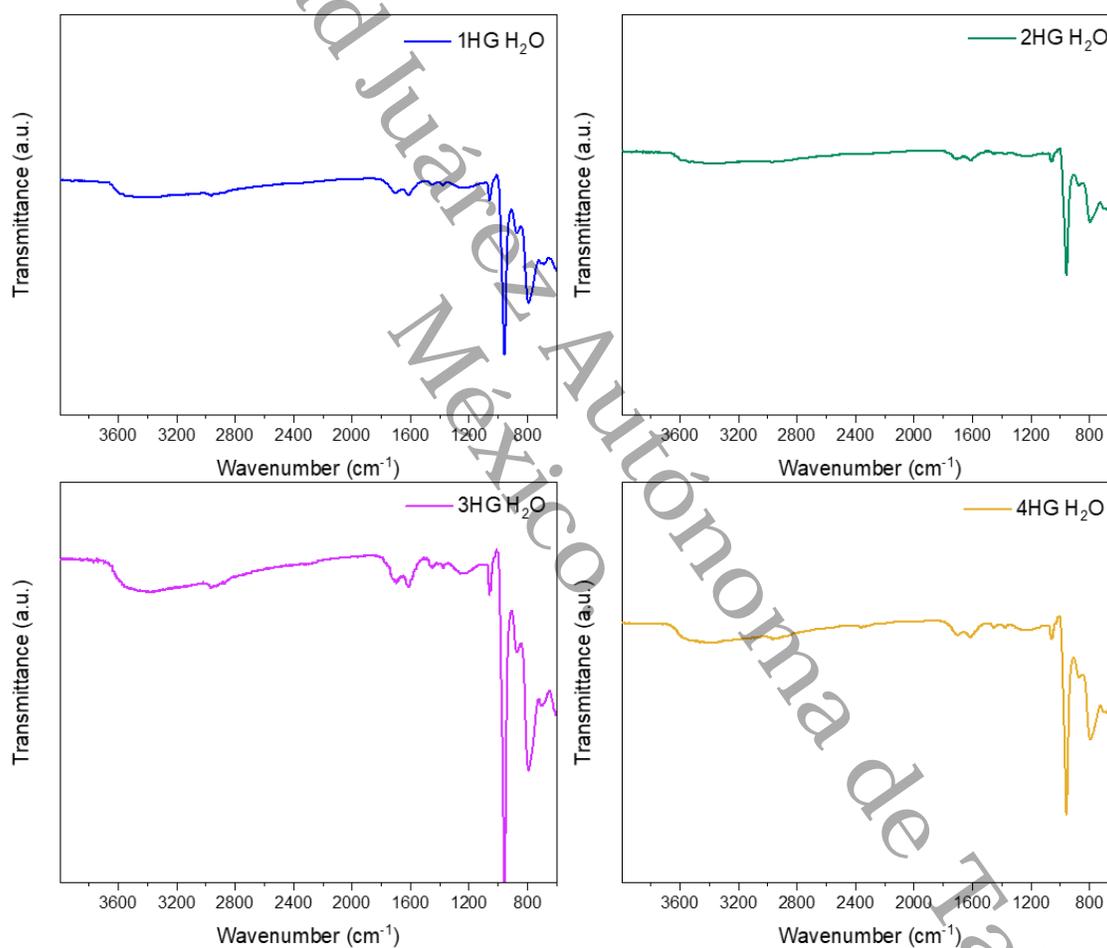


Figura 34. Espectros individuales de FTIR de los compuestos de carbono (grafito) en agua.

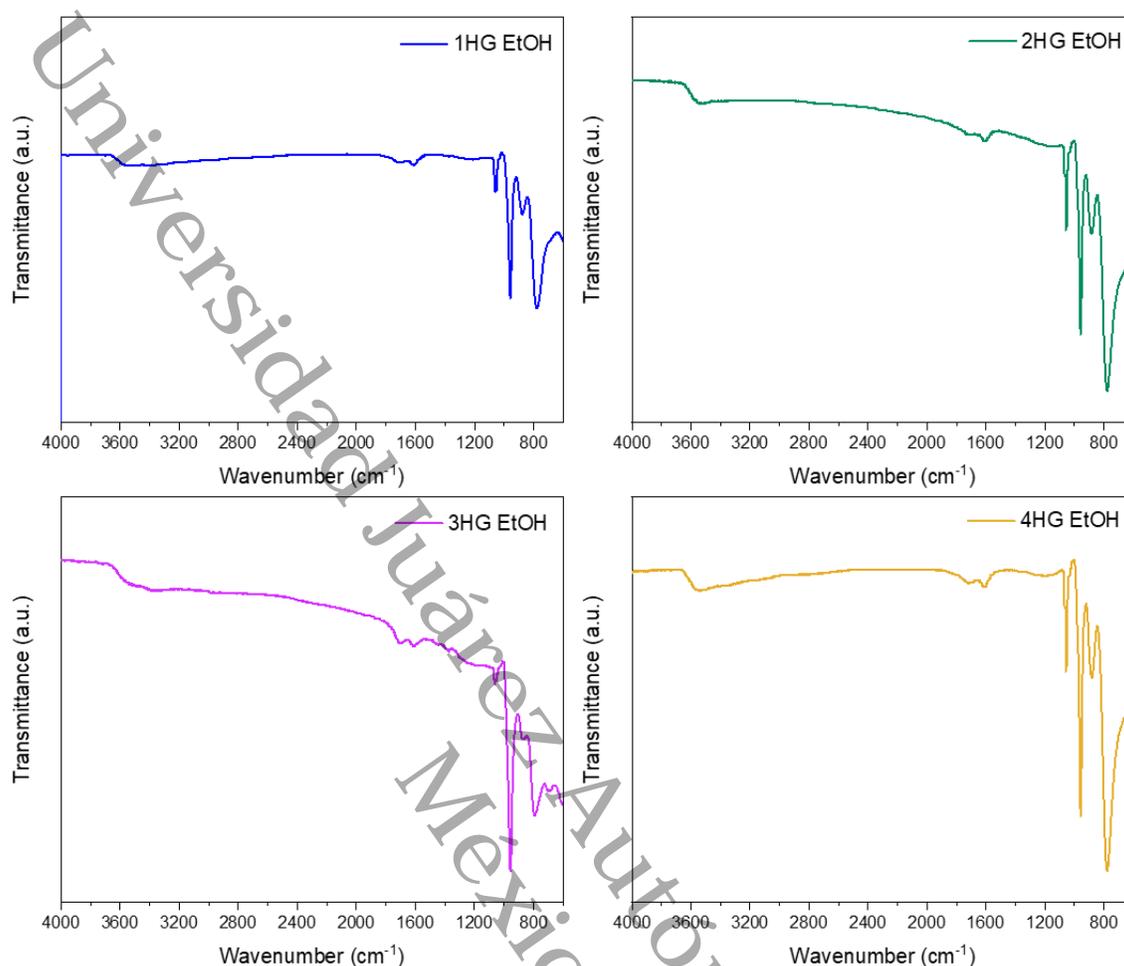


Figura 35. Espectros individuales de FTIR de los compuestos de carbono (grafito) en etanol.

IV- Espectros de las muestras restantes de XPS

Espectros de XPS de todas las muestras elaboradas tanto en agua como en etanol, cada una con su respectiva desconvolución de cada uno de los elementos analizados. En los espectros podemos observar la similitud entre cada uno de ellos en los que podemos ver los porcentajes presentes de cada especie en el apartado de resultados y discusiones, en la Tabla 9.

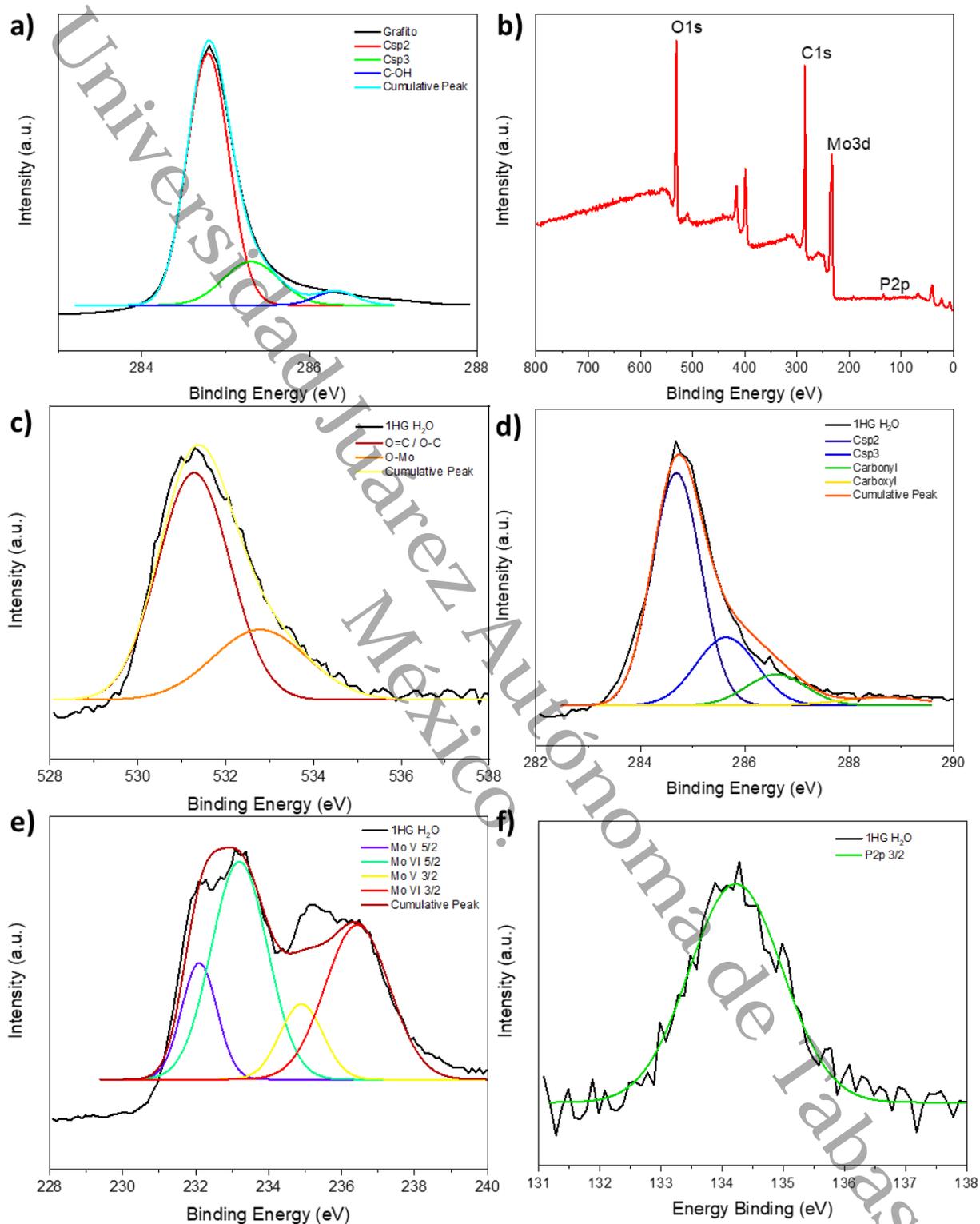


Figura 36. Espectros de XPS de muestras elaboradas con agua, precursor grafito (a), barrido general de la muestra (b), O1s (c), C2s (d), Mo3d (e) y P2p (f).

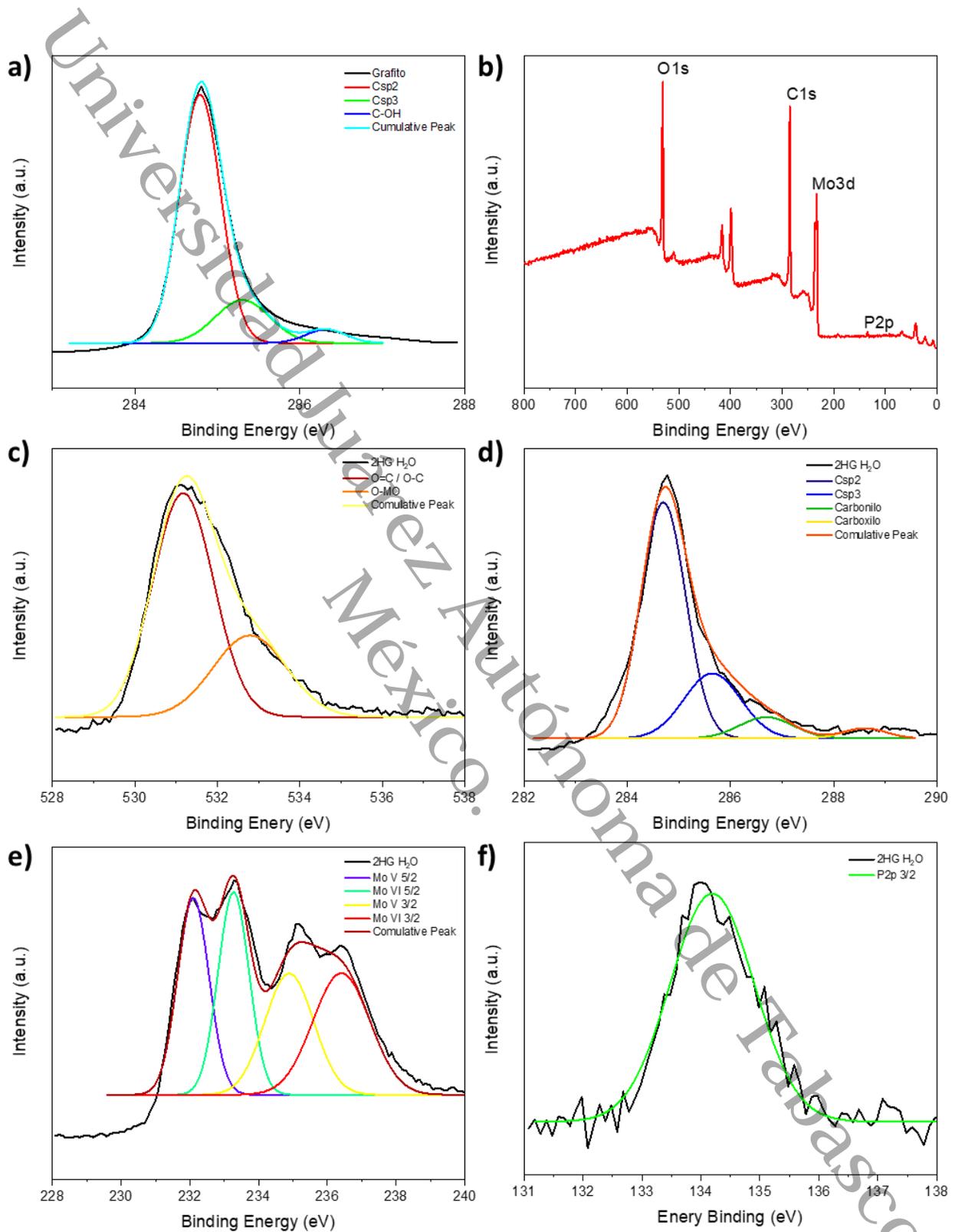


Figura 37. Espectros de XPS de muestras elaboradas con agua, precursor grafito (a), barrido general de la muestra (b), O1s (c), C2s (d), Mo3d (e) y P2p (f).

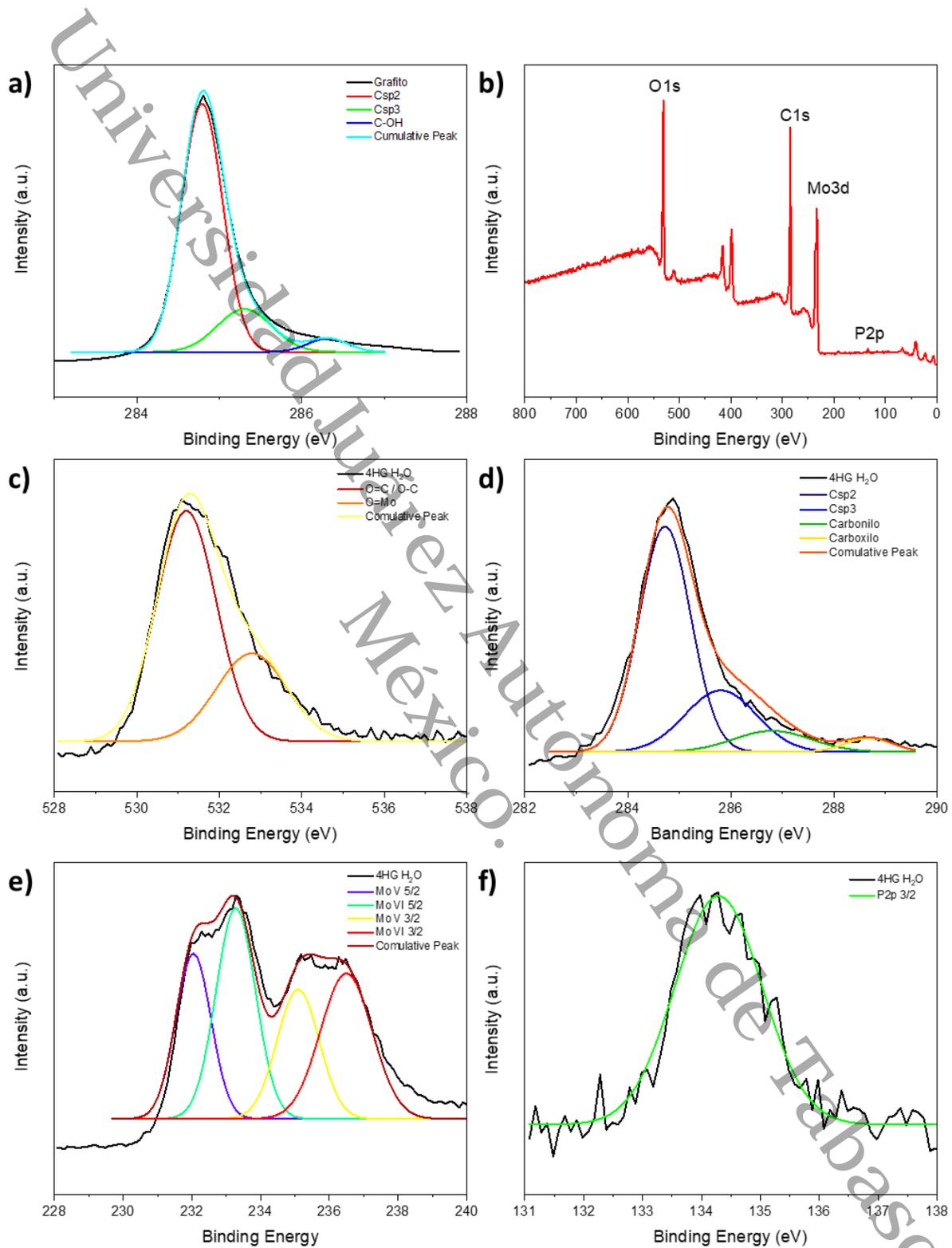


Figura 38. Espectros de XPS de muestras elaboradas con agua, precursor grafito (a), barrido general de la muestra (b), O1s (c), C2s (d), Mo3d (e) y P2p (f).

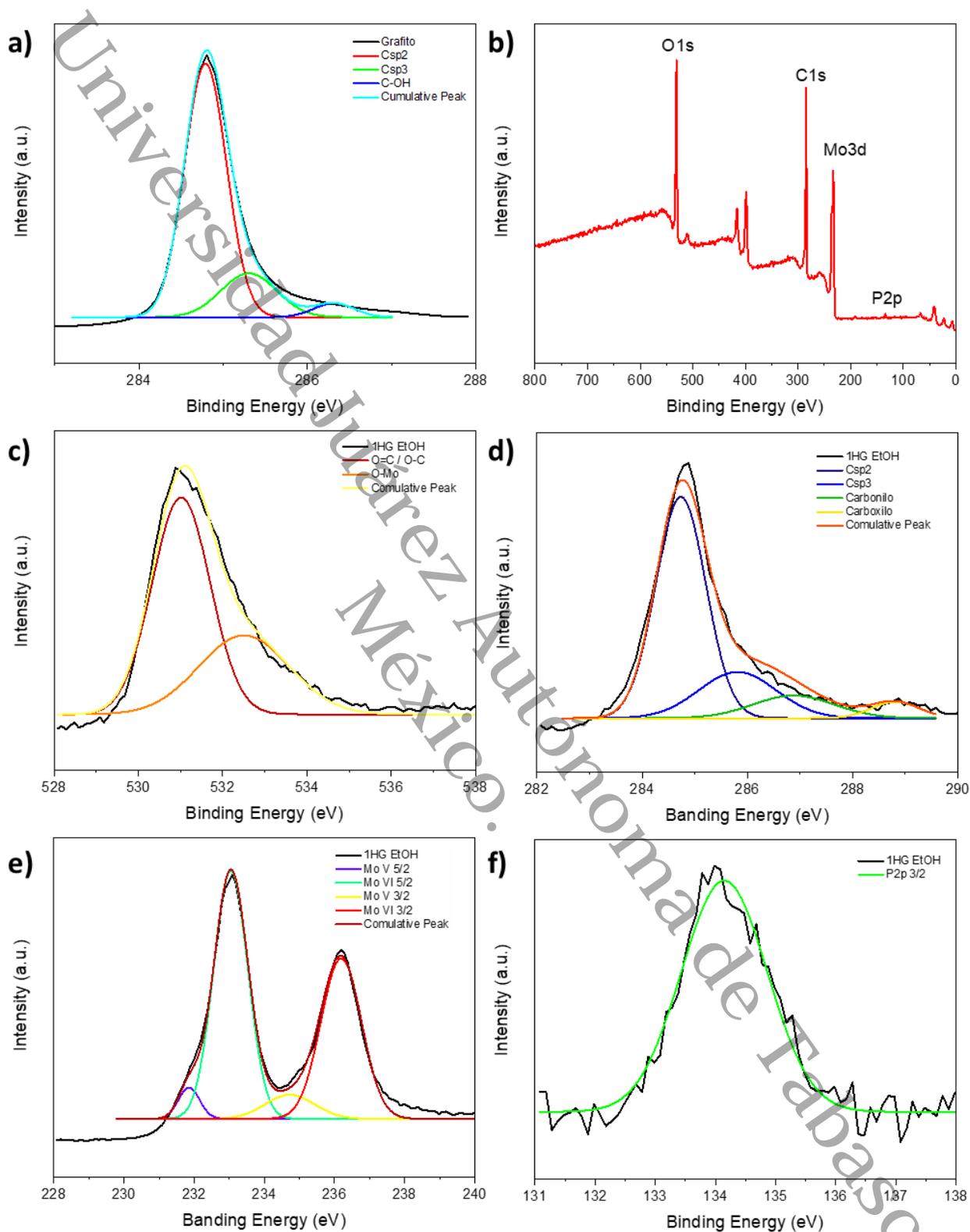


Figura 39. Espectros de XPS de muestras elaboradas con etanol, precursor grafito (a), barrido general de la muestra (b), O1s (c), C2s (d), Mo3d (e) y P2p (f).

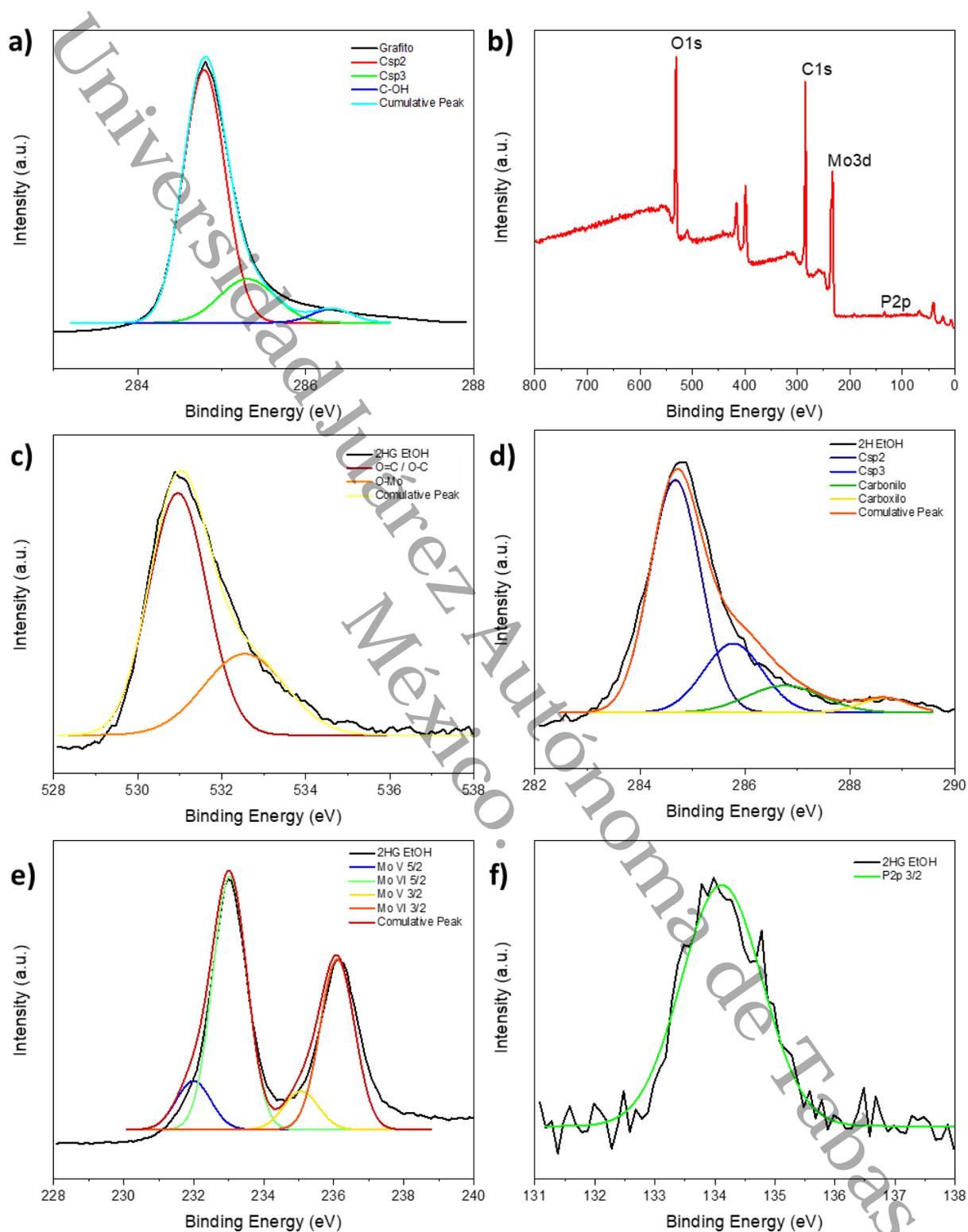


Figura 40. Espectros de XPS de muestras elaboradas con etanol, precursor grafito (a), barrido general de la muestra (b), O1s (c), C2s (d), Mo3d (e) y P2p (f).

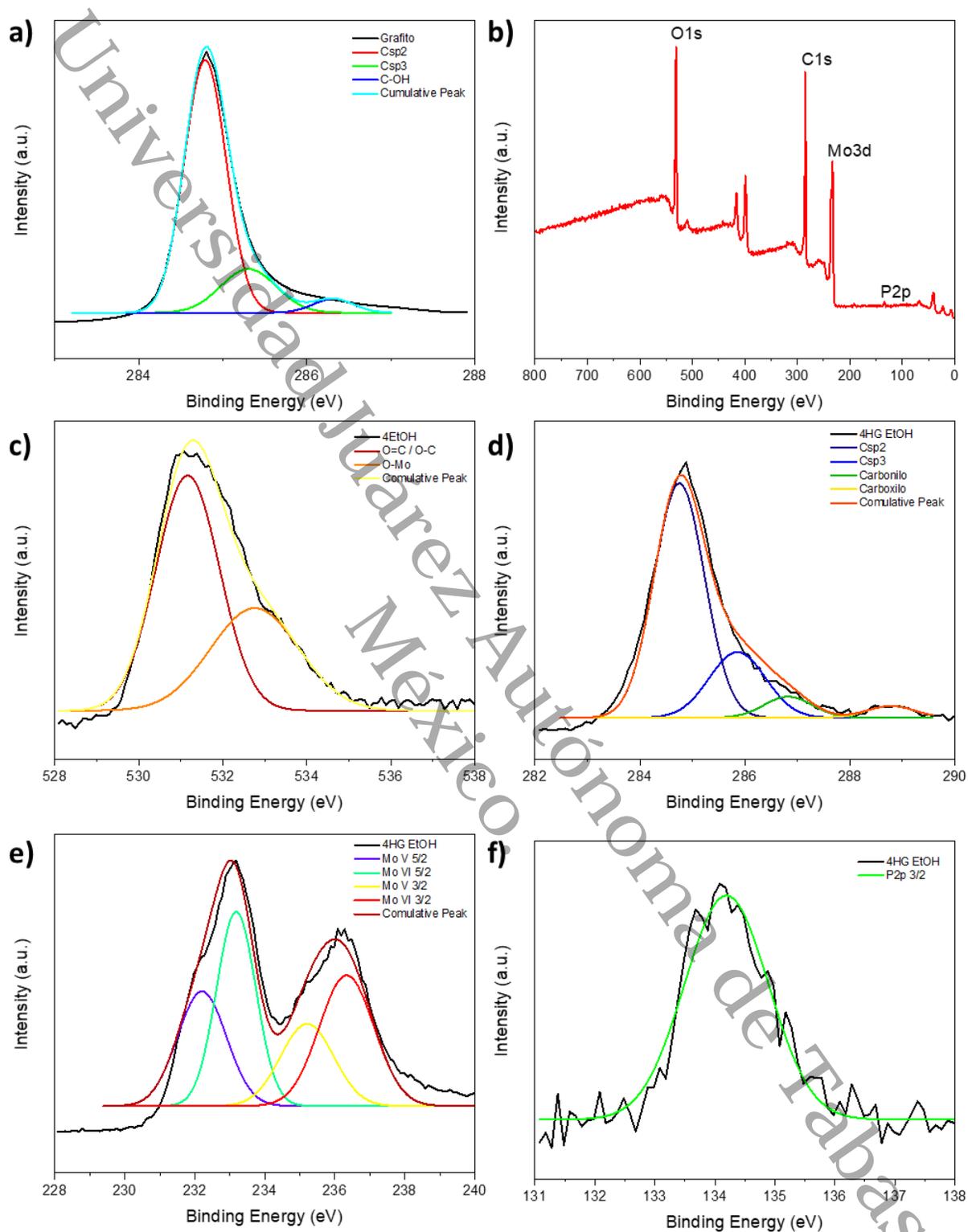


Figura 41. Espectros de XPS de muestras elaboradas con etanol, precursor grafito (a), barrido general de la muestra (b), O1s (c), C2s (d), Mo3d (e) y P2p (f).

V- Gráficas de TGA con su respectiva derivada y tablas de pérdidas de peso

Gráficas individuales de los compuestos elaborados en agua y etanol, en cada gráfico se aprecia la pérdida de peso de las muestras, con su respectiva derivada con respecto al peso perdido. Al igual se presentan las tablas con el porcentaje de peso perdido en específico de cada especie descompuesta y en que intervalo de temperatura es que se presentó la pérdida.

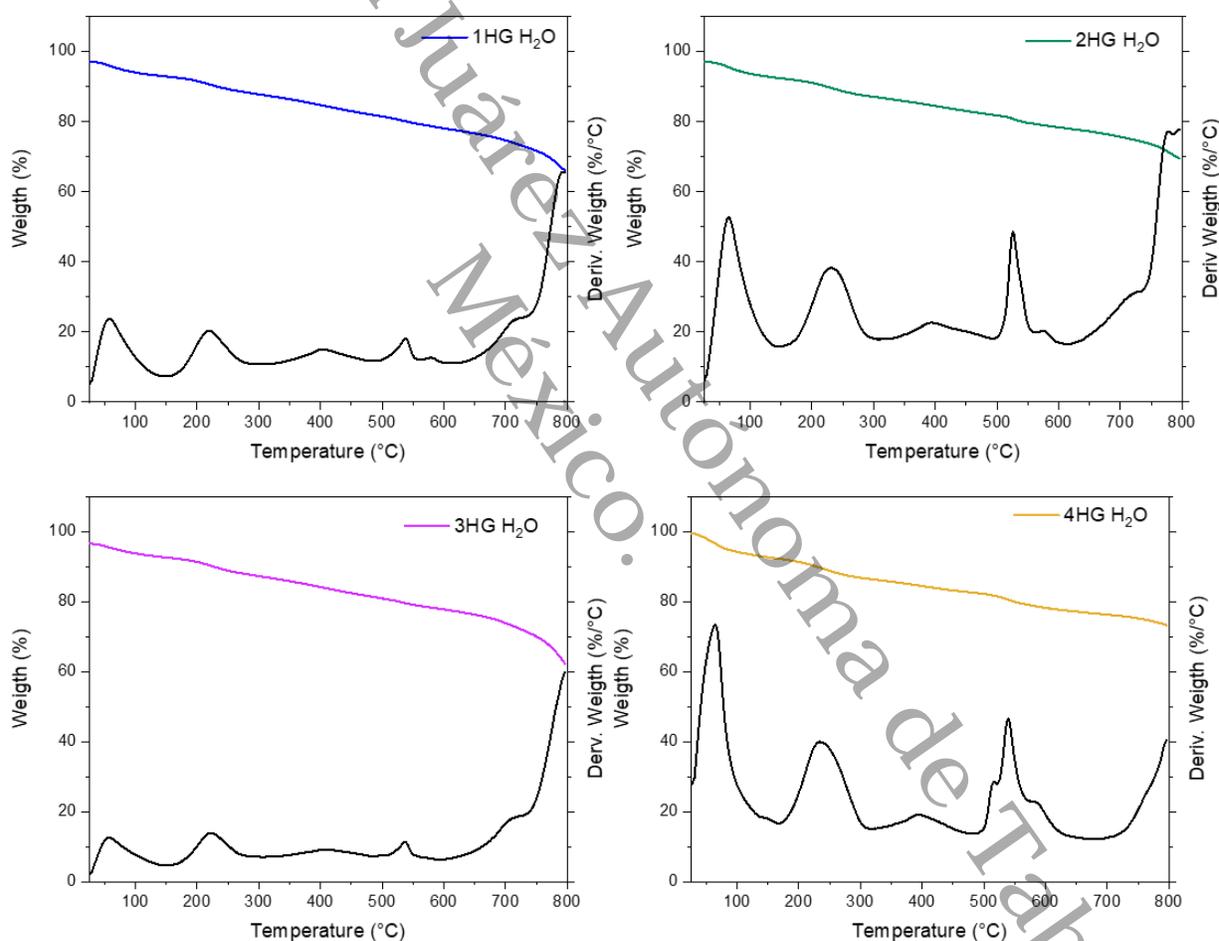


Figura 42. Curvas de TGA de compuestos de carbono (grafito) realizado en H₂O con su derivada respecto al peso perdido.

Tabla 17. Porcentaje en peso perdido de cada muestra realizada en H₂O con respecto a su derivada y grupos funcionales descompuestos.

| Temperatura °C | Pérdida | % en peso perdido 1HG H ₂ O | % en peso perdido 2HG H ₂ O | % en peso perdido 3HG H ₂ O | % en peso perdido 4HG H ₂ O |
|----------------|--|---|---|---|---|
| 80° - 120° | Moléculas de agua | 4.3 | 4.7 | 4.1 | 6.7 |
| 150° - 300° | Descomposición de grupos que contiene oxígeno (C=O, Mo=O, Mo-O-Mo) | 5.2 | 5.4 | 5.6 | 6.4 |
| 320° - 500° | Descomposición del catión líquido iónico polioxometálico | 5.5 | 4.8 | 5.7 | 3.8 |
| 500° - 600° | CO y CO ₂ | 3.2 | 4.3 | 3.4 | 5.4 |
| 680° | Descomposición del anión del ácido polioxometálico | 12.6 | 8.2 | 15.2 | 3.7 |

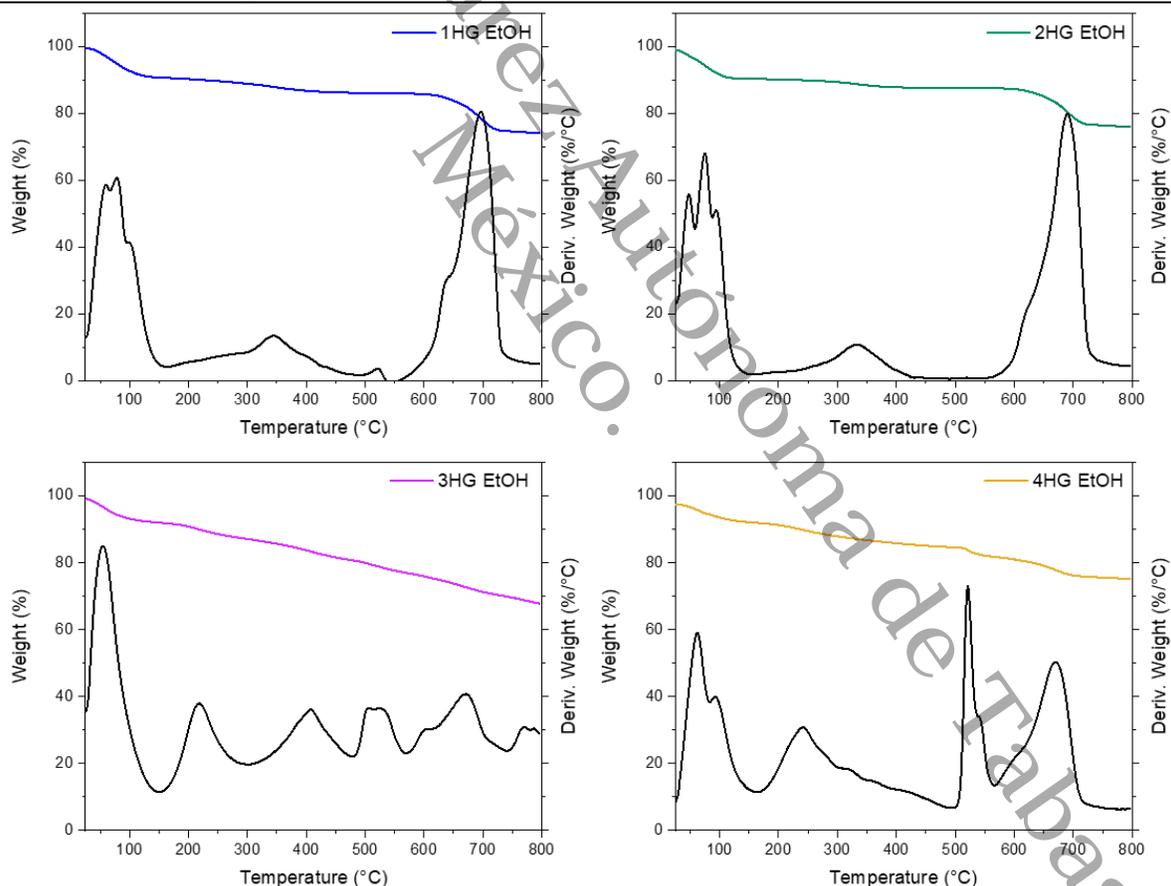


Figura 43. Curvas de TGA de compuestos de carbono (grafito) realizado en EtOH con su derivada respecto al peso perdido.

Tabla 18. Porcentaje en peso perdido de cada muestra realizada en EtOH con respecto a su derivada y grupos funcionales descompuestos.

| Temperatura °C | Pérdida | % en peso perdido 1HG EtOH | % en peso perdido 2HG EtOH | % en peso perdido 3HG EtOH | % en peso perdido 4HG EtOH |
|----------------|--|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 80° - 120° | Moléculas de agua | 8.9 | 8.6 | 7.2 | 5.4 |
| 150° - 300° | Descomposición de grupos que contiene oxígeno (C=O, Mo=O, Mo-O-Mo) | 4.4 | 2.6 | 4.8 | 7.3 |
| 320° - 500° | Descomposición del catión líquido iónico polioxometálico | N.A. | N.A. | 6.4 | N.A. |
| 500° - 600° | CO y CO ₂ | N.A. | N.A. | 3.7 | 2.9 |
| 680° | Descomposición del anión del ácido polioxometálico | 12.01 | 11.6 | 8.9 | 6.6 |

