

SYNTHESIS AND OPTICAL CHARACTERIZATION OF MODIFIED GRAPHENE WITH METAL MATERIALS AND ITS APPLICATION AS ELECTROCHEMICAL CAPACITORS

E. Bastidas^{a*}, J. A. Castillo^a, M. Rodríguez-García^b.

^a Laboratorio de Espectroscopia Laser y Nanotecnología. Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. Caracas-Venezuela.

^b Laboratorio de Productos Naturales. Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. Caracas-Venezuela.

E-mail: baselsy@gmail.com, Teléfono: +(58) 414-932.51.58

Received: 15-07-2024

Accepted: 12-09-2024

Published: 27-03-2025

ABSTRACT

In the present work, we report the synthesis of graphene oxide (GO) and its derivatives using a biogenic process, treating rice husk ash (RHA) with KOH at high temperatures. The obtained GO was modified by incorporating copper nanoparticles (CuNPs) into its structure through an impregnation process and subsequent wet chemical reduction of the metal using L-ascorbic acid as a reducing and stabilizing agent. The synthesized materials were characterized using FTIR, XRD, SEM, and AFM techniques, demonstrating their shape, structure, and chemical composition. The nanocomposites, identified as partially oxidized graphene (GpO) and GpO-Cu, were employed as electrodes in cyclic voltammetry experiments to determine their conductive properties using a 5 mM potassium ferricyanide solution in 1 M potassium chloride as a reference and a saline solution (KCl) as the working electrolyte solution. The results show the formation of materials that, by modifying their chemical composition, can be used as conductors or capacitors.

Keywords: Graphene; copper nanoparticles; capacitance; voltammetry; rice husk.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE MATERIALES DE GRAFENO MODIFICADO CON METALES CON APLICACIÓN COMO CAPACITORES ELECTROQUÍMICOS

RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la síntesis de óxido de grafeno y derivados, mediante un proceso biogénico, tratando las cenizas de cáscaras de arroz (RHA) con KOH a altas temperaturas. El grafeno obtenido fue modificado incorporándole nanopartículas de cobre (CuNPs) en su estructura a través de un proceso de impregnación y posterior reducción química por vía húmeda del metal, empleando ácido L-ascórbico como agente reductor y estabilizante. Los materiales sintetizados fueron caracterizados empleando las técnicas de FTIR, DRX, SEM y AFM demostrando su forma, estructura y composición química. Los nanocompuestos identificados como óxido de grafeno parcialmente oxidado (GpO) y GpO-Cu fueron empleados como electrodos en experimentos de voltametría cíclica para determinar sus propiedades conductoras utilizando una solución patrón de ferricianuro de potasio 5 mM en cloruro potásico 1 M, como referencia, y una solución salina (KCl) como solución electrolítica de trabajo. Los resultados muestran la formación de un material que modificando su composición química pueden ser empleado como conductores o capacitadores.

Palabras claves: Grafeno; nanopartículas de cobre; capacitancia; voltametría; cáscara de arroz.

INTRODUCCIÓN

El grafeno, es material bidimensional (2D) de espesor atómico, formado por átomos de carbono en un ordenamiento hexagonal, que posee cualidades únicas, que lo convierten en un material con amplias aplicaciones en la industria, debido a su alta conductividad eléctrica,

baja conductividad térmica, y alta capacidad de absorción de compuestos, con características hidrofóbicas, etc[1]–[3]. Los productos derivados del grafeno, como el grafeno parcial o totalmente oxidado, tienen un atractivo particular ya que permiten mantener propiedades intrínsecas de la disposición espacial de las láminas de grafeno con

modificaciones especiales que les permiten ampliar su capacidad de aplicación[2]. Nuevos nanomateriales que utilizan una mezcla de grafeno y metales permiten el desarrollo de nuevos materiales electrocatalíticos para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes y pesticidas, como supercapacitores, entre otros[4], [5]. Por otro lado, la producción a gran escala de grafeno es importante para el desarrollo tecnológico en diferentes aplicaciones como la fotocatálisis, electroquímica, biomedicina y, en general, en la agroindustria y los sectores de energía y ambiente. Existen varios procesos para la producción de estos nanomateriales que incluyen, métodos tanto físicos, como la exfoliación mecánica y químicos. Entre los métodos químicos, el más popular es el método de Hummers, el cual emplea químicos altamente agresivos y contaminantes para la exfoliación de grafito[1]–[3]. Un método novedoso es a partir de biomasa de diferentes fuentes como maíz, coco, maní, arroz, cáscaras de huevo y quitosano, los cuales representan una alternativa interesante para la producción de grafeno y óxido de grafeno[3].

En particular, la cáscara de arroz, un residuo que se genera en grandes cantidades en la industria, se ha utilizado como fuente de energía. Sin embargo, mediante diferentes procesos físicos o químicos, es posible la producción de materiales como sílice en tamaño nanométrico, carbón activado, grafeno y óxido de grafeno de alta calidad a partir de este residuo[2], [5], [6]. El grafeno es un material que puede emplearse para la preparación de electrodos para supercondensadores y en la preparación de electrodos para baterías, por su elevada área específica, movilidad de electrones y alta conductividad electrónica[7], [8]. Los grupos funcionales que tiene el óxido de grafeno, ayudan en el contacto en la interface electrodo / electrolito y su dispersión en soluciones acuosas, obteniendo así mayor superficie. Sin embargo, estos grupos funcionales limitan la conducción de electrones ya que interrumpen la red conductora del grafeno. Del mismo modo, este material carbonoso puede mejorar estas propiedades al ser

modificado con metales, los cuales son excelentes candidatos para aumentar la capacitancia electroquímica, lo cual a su vez influye en la eficiencia de los dispositivos de almacenamiento de energía[1]. Por este motivo, en la presente investigación se reporta la síntesis de óxido de grafeno y derivados, mediante un proceso biogénico, tratando las cenizas de cáscaras de arroz (RHA) con KOH a 800 °C/2 h[3], [9]. El grafeno obtenido fue modificado con nanopartículas de cobre (CuNPs) a través de un proceso de impregnación y reducción química húmeda del metal. La obtención del cobre incorporado sobre el grafeno, se realizó utilizando ácido L-ascórbico como agente reductor y estabilizante[10]. Los materiales fueron caracterizados empleando las técnicas de: FTIR, DRX, SEM y AFM[1], [2], [6], [9], [11], [12]. Los nanocompuestos identificados como óxido de grafeno parcialmente oxidado (GpO) y GpO-Cu, fueron analizados por la técnica de voltametría cíclica, aplicando un rango máximo de corriente 1 mA, utilizando una solución patrón de ferricianuro de potasio 5 mM en cloruro potásico 1 M, como referencia, y una solución salina (KCl) como solución electrolítica de trabajo para determinar así sus propiedades conductoras. Los electrodos de trabajo se prepararon mezclando los derivados de grafeno con nujol en contacto con un alambre de cobre dentro de una inyectora, usando como electrodo de referencia el de plata/cloruro de plata y el contra electrodo, de platino. Los resultados muestran la formación de un nuevo material con propiedades electroquímicas adecuadas para ser empleado como un conductor.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para la síntesis de grafeno y sus derivados se utilizaron las cáscaras de arroz suministradas por un proveedor local, hidróxido potásico (KOH) al 99% de pureza, sulfato cúprico pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) al 99% de pureza, Nujol (parafina líquida aceitosa) de la casa Sigma Aldrich; ácido clorhídrico (HCl) al 36%, el etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) grado HPLC, ácido L-ascórbico al 99% de la casa Merck. Para

los ensayos de voltametría cíclica se utilizaron cloruro de potasio (KCl) al 99,9% de pureza y Ferricianuros de potasio ($K_3Fe(CN)_6$ al 99,93% – $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ al 99,98%) de la casa Merck. Barras de grafito puro, electrodos de referencia de plata (Ag/AgCl) elaborados en el laboratorio y contraelectrodo de platino de pureza 99,99%.

Síntesis de grafeno y grafeno-cobre

El proceso de síntesis de grafeno a partir de la cáscara de arroz se realizó con variaciones de la metodología reportada por M. S. Ismail et al[3]. Se lavan 100 g de cáscara de arroz con ácido clorhídrico 1 M y se enjuagan con agua destilada. Las cáscaras de arroz limpias se calientan en un horno de aire a 400 °C durante 2 horas para calcinar toda la materia orgánica (celulosa, ligninas, etc.). y obtener la ceniza de cáscara de arroz (RHA) como un residuo sólido compuesto por carbono y sílice. Luego, se mezcla RHA con KOH sólido en una proporción de 2:1 en un crisol pequeño y se cubre con un plato de cerámica, se coloca dentro de otro crisol más grande, el cual se llena con cáscaras de arroz hasta cubrir totalmente, para disminuir el contacto con el aire y evitar la oxidación de la mezcla en la capsula pequeña. Se calienta a 800 °C durante 2 horas. La mezcla resultante se enjuaga con agua destilada hasta pH 7, para eliminar el residuo de sales de potasio. El sólido se separa mediante centrifugación a 3200 RPM durante 30 minutos, y posteriormente se deja en la estufa durante 24 horas a 70 °C para obtener el grafeno parcialmente oxidado (GpO).

El grafeno-cobre (GpO-Cu) se prepara mezclando el grafeno sintetizado previamente con sulfato de cobre pentahidratado (II), seguido de una reducción con ácido L-ascórbico 1 M a pH 8 y agitación constante. Luego, el material obtenido se evalúa mediante medición del ángulo de contacto, espectroscopia de FTIR, y microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de barrido (MEB) y difracción de rayos x en polvo[11], [13], [14].

Preparación de los electrodos y evaluación conductora

Los nanocompuestos identificados como óxido de grafeno parcialmente oxidado, GpO-Cu y el grafito fueron analizados por la técnica de voltametría cíclica para determinar sus propiedades conductoras. Utilizando una solución patrón de ferricianuro de potasio 5 mM en cloruro potásico 1 M, como referencia, y una solución salina (KCl) como electrolítica de trabajo. Los electrodos de trabajo se prepararon mezclando los derivados de grafeno con Nujol hasta obtener una pasta consistente y en contacto con un alambre de cobre dentro de una inyectora. La figura 1, muestra el esquema experimental.

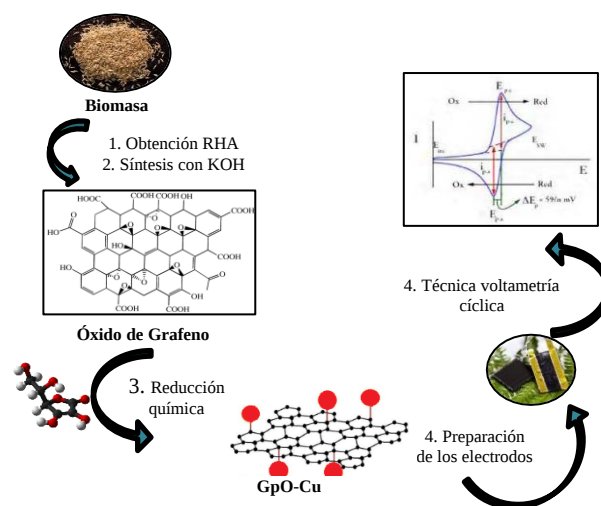


Fig. 1. Síntesis de derivados de grafeno por procesos químicos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Microscopia electrónica de barrido

La figura 2 muestra las micrografías obtenidas mediante MEB de las láminas de grafeno obtenido a partir de la cáscara de arroz por proceso termo-químico, permitiendo obtener la morfología de la superficie de los materiales. En la imagen (a) podemos observar una estructura de láminas corrugadas y bordes limpios de GpO con tamaños del orden de micras, con pequeñas piezas semitransparentes en su superficie. El EDS, imagen (b) muestra la composición química del grafeno obtenido, principalmente asociado a la presencia de carbono. Así tras el análisis mediante EDS, la zona señalada en el recuadro azul muestra una composición porcentual del

20% en peso de oxígeno y un 80% en peso de carbono, corroborando que el grafeno obtenido está parcialmente oxidado. La imagen (c) muestra láminas de GpO con puntos muy brillantes sobre la superficie y en los extremos, de tamaño muy pequeño y de forma esférica. También mostró una ligera aglomeración de nanopartículas que podría atribuirse a la atracción electrostática entre las NPs sintetizadas[10], [14], [15] en este caso estos puntos indican la presencia de nanopartículas de cobre depositadas sobre el óxido de grafeno formando GpO-Cu. De la intensidad o brillo, en la imagen podemos inferir que estos puntos están asociados en MEB a materiales que pueden cargarse, esto muchas veces porque el material no es buen conductor y son compuestos de alta densidad lo cual se corrobora mediante análisis EDS que confirma que estos puntos corresponden a nanopartículas de cobre (CuNPs). A partir de las imágenes y el análisis EDS, imagen (d) se puede inferir que las CuNPs están soportadas sobre la estructura del grafeno con una fuerte interacción de carga.

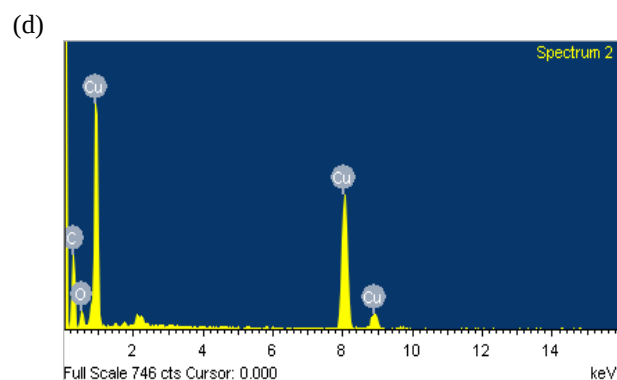
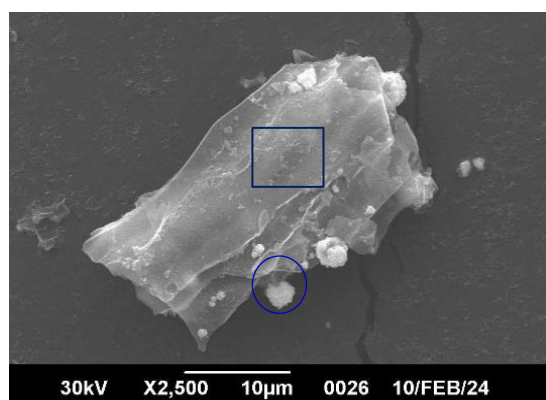
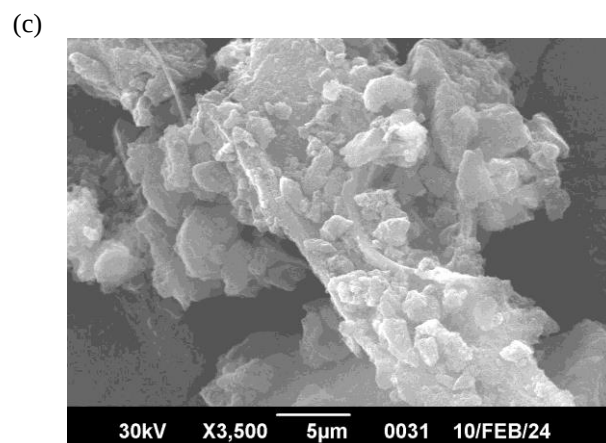
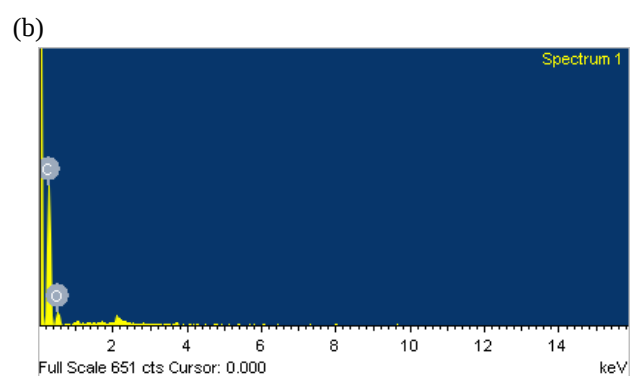
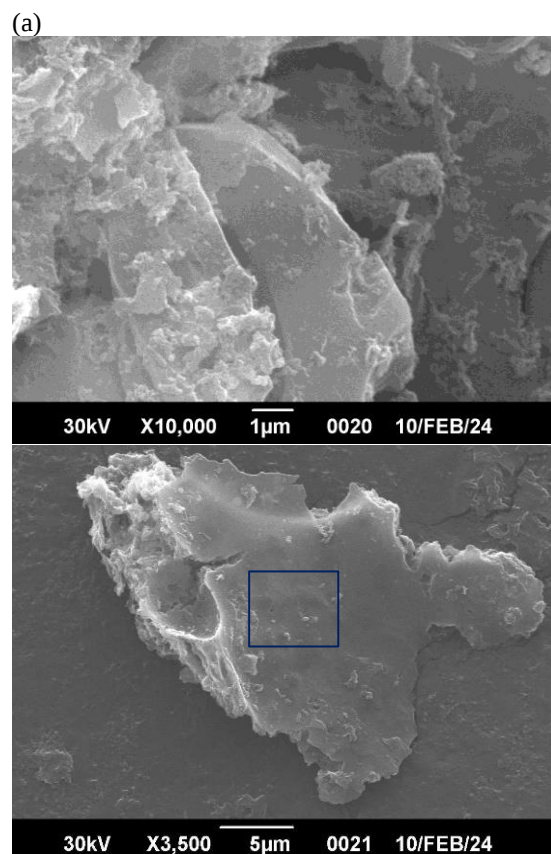
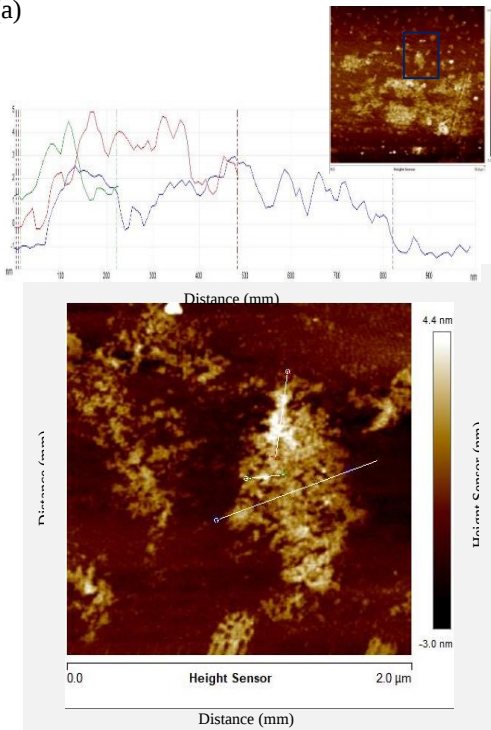


Fig. 2. Imágenes de MEB (Morfología). (a) y (b) Láminas de Grafeno parcialmente oxidado y EDS y (c) y (d) Nanocomposito GpO-Cu y EDS.

(a)



(b)

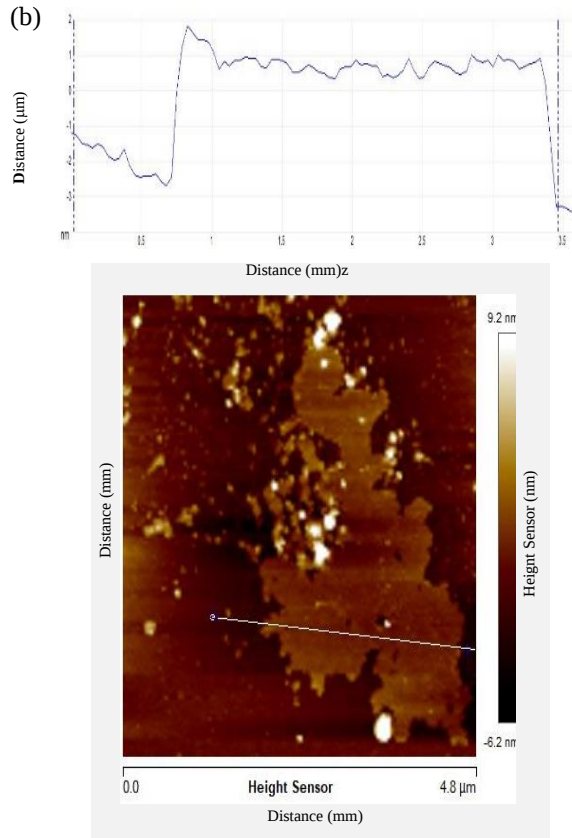


Fig. 3. Imágenes de AFM. (a) Láminas de Grafeno parcialmente oxidado y (b) láminas de GpO-Cu.

La Figura 3 (a) muestra la imagen de AFM con una lámina de grafeno parcialmente oxidado de 4,8 micrones de ancho, el perfil de línea indica un espesor de 2 y pocas irregularidades, mostrando una composición de 2 capas aproximadamente. El espesor típico de las láminas de grafeno puro es de aproximadamente 0,35 nm, como se informó en trabajos anteriores[16]. En el caso del grafeno parcialmente oxidado, el espesor de las láminas se incrementa debido a los grupos funcionales que forman parte de la estructura que introducen irregularidades espaciales por lo que las distancias entre láminas podrían aumentar considerablemente[17]. Así mismo, en la figura 3 (b) se observa una lámina de grafeno de 2,0 micrones de ancho, con un espesor de 2 nm y pocas irregularidades, mostrando una composición de 2 capas, con partículas depositas en la superficie de la misma, las cuales muestran un perfil de línea con espesor de 5 nm asociadas a las CuNPs depositadas sobre la lámina de grafeno.

Difracción de Rayos X

El análisis por difracción de rayos X en polvo o método de Debye-Scherrer, permitió conocer la estructura y la cristalinidad de las nanopartículas de cobre sintetizadas. La Figura 4 representa el patrón de difracción de nanopartículas de Cu en el que los picos en el valor 2θ de 43,31 y 50,43 y 74,09 corresponden a los planos de difracción (1 1 1), (2 0 0) y (2 2 0) respectivamente[10], [13], [15], lo que confirma la red cúbica del cobre. Todos los picos de difracción concuerdan con el patrón estándar para la fase cúbica pura centrada en la cara de nanopartículas de cobre (JCPDS No. 000040836). El tamaño medio calculado de las nanopartículas se determina utilizando la ecuación de Scherrer; $D = (K\lambda) / (\beta \cos(\theta))$, siendo D el tamaño cristalino, K es el factor de forma, tomado como 0,9, λ es la longitud de onda del haz de rayos X (se utilizó una lámpara de cobre 1,54056 Å), β es el ancho total a la mitad del máximo del pico correspondiente y θ es el ángulo de difracción de Bragg. Los picos se equiparon con una función pseudo-

voigd que muestra un diámetro promedio de 21,99 nm para las nanopartículas de cobre. Para la muestra de grafeno un pico agudo con un máximo en $2\theta = 9,47$ es característico de grafeno con bajo grado de oxidación (GpO) con un plano de difracción (2 0 0)[2], [9].

Este resultado indicó además que GpO se preparó con éxito a partir de las RHA[2]. Los picos en 2θ en 22,87, 30,77 y 36,35 pertenecen a patrones de carbonos de estructuras gráficas[2], [12]. Los patrones de difracción confirmaron el crecimiento cristalino del grafeno obtenido desde las RHA después de la activación química con KOH. La presencia de grupos hidroxilo en el grafeno oxidado es responsable del cambio de banda en valores bajos de 2θ . El espaciado de capas se calcula con la Ley de Bragg: $n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta)$, en la que “d” es la distancia entre los planos interatómicos que producen la difracción y θ el ángulo de difracción, del difragtograma se obtiene una capa intermedia de 0,8 nm, este valor es mayor que el observado para el grafeno prístino y esta variación se debe al grado de oxidación en el grafeno y consistente con los gráficos de perfiles de AFM.

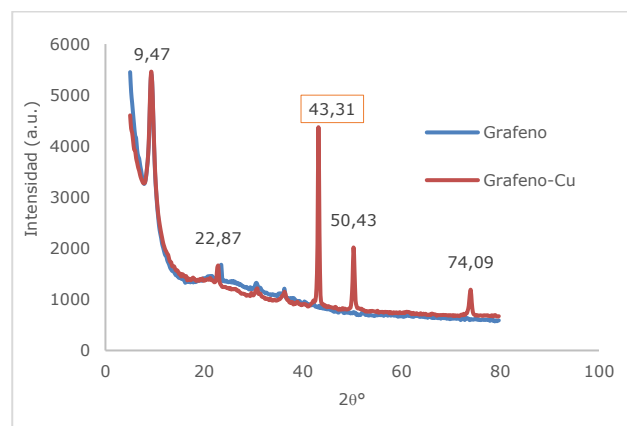


Fig. 4. Patrón de Difracción de Rayos X de Grafeno parcialmente oxidado y GpO-Cu NPs. JCPDS No. 000040836

Infrarrojo por transformada de Fourier

El espectro 5 de F IR muestra las señales de transmitancia vs número de onda (cm^{-1}) de los derivados de grafeno de bajo grado de oxidación sintetizados, tanto del GpO (gráfico azul), como el GpO-Cu (gráfico naranja), donde

se observa la presencia de las diferentes bandas asociados a los enlaces correspondientes a los grupos carboxilo, carbonilo, epoxi, hidroxilo, etc. El espectro sugiere la presencia de bandas de estiramientos asociadas a los grupos funcionales de los extremos de las láminas del GpO. Así, a 3420 cm^{-1} se observa una banda ancha asociada al estiramiento O-H en grupos hidroxilos. En 1226 y 1015 cm^{-1} , se observan dos señales asignadas al estiramiento del grupo C-O-C de grupos epoxi. En 1558 - 1605 cm^{-1} , se observa una banda intensa asociada a los carbonos aromáticos (C=C) de la estructura laminar de las regiones sp^2 del material de grafito. También se observan señales en 3050 y 1350 cm^{-1} , asociadas a estiramientos C-H y $\text{CH}_2\text{-CH}_2$, respectivamente, y una banda en 890 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones C-O.

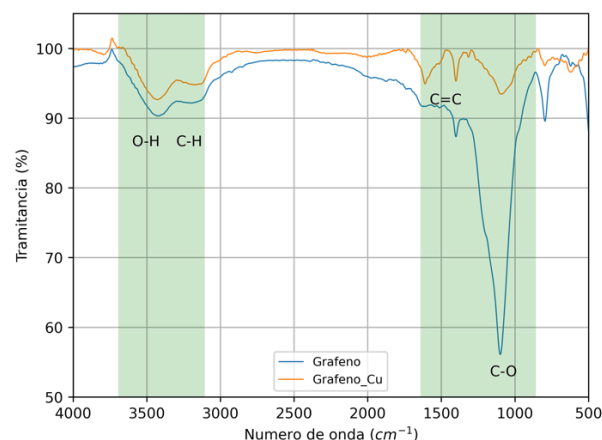


Fig. 5. Espectro de FT-IR de Grafeno parcialmente oxidado y GpO-Cu)

De esta manera se confirmó que el material de GpO fue obtenido. Por otro lado, con relación a la preparación del compuesto de grafeno con cobre, se ponen en contacto los iones de cobre con el grafeno, estos iones interactúan con los grupos cargados de la estructura gráfica y luego se produce la reducción del cobre, lo que lleva a una disminución de los grupos oxidados del grafeno y su sustitución por cobre. Esto se muestra en el espectro de las muestras de GpO-Cu. En la cual se puede apreciar una banda asociada a grupos metálicos, como el cobre en 630

cm^{-1} que no se observa en el espectro del GpO, confirmando así la interacción entre el grafeno y el cobre.

Ángulo de contacto

Los distintos alótropos del carbono pueden comportarse como hidrófilos o hidrófobos, dependiendo de su estructura y composición; Tanto en el grafito como en el carbono, el carácter hidrófilo está asociado con contaminantes en la superficie del carbono[18].

(a)



(b)

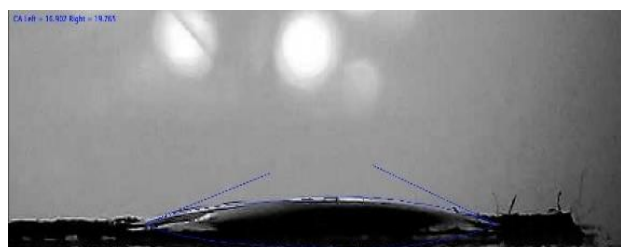


Fig. 6. (a) Ángulo de contacto de una gota de agua sobre la superficie de GpO (hidrofóbico) y (b) sobre GpO-Cu NPs (hidrofílico)

La Figura 6 muestra imágenes de una gota de agua colocada sobre una superficie de grafeno (arriba) y una superficie de grafeno con nanopartículas de cobre adsorbidas en la superficie (abajo). Se puede observar que en el caso de GpO el ángulo de contacto es de 93° , lo que confirma el grado de hidrofobicidad de GpO. En la imagen de abajo se muestra una gota de agua casi completamente esparcida sobre la superficie de GpO-Cu con un ángulo de contacto de 17° , esta variación en la hidrofobicidad debido al alto contenido de nanopartículas de cobre, transforma una superficie súper hidrofóbica en hidrófilo, debido a la presencia de CuNPs.

Ensayo de voltametría cíclica

Se realizaron ensayos de voltametría cíclica a los compuestos de GpO, GpO-Cu y al grafito para investigar sus propiedades redox individualmente. La figura 7 muestra el voltagrama, en rojo correspondiente al GpO, se puede apreciar la respuesta del electrodo construido con grafeno, en una solución de Fe^{+2} , en este se aprecia una gran separación entre la respuesta entre el barrido anódico y el catódico, esto es típico de este sistema, los picos asociados a la reacción de $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ y $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{2+}$, están bien definidos.

Cuando observamos la respuesta del electrodo del GpO-Cu (gráfico azul) podemos observar que la corriente de doble capa disminuye, lo que puede estar asociado a la disminución en la capacitancia del material. Lo anterior sugiere que el sistema tiene una conductividad mayor para las condiciones empleadas. En el caso del grafito parcialmente oxidado, se observa una separación entre las curvas de oxidación y reducción debido a la alta capacitancia del electrodo y los picos de oxidación y reducción del sistema $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ se encuentran en posiciones de menos potencial. Esto muestra la alta capacitancia del material de los electrodos.

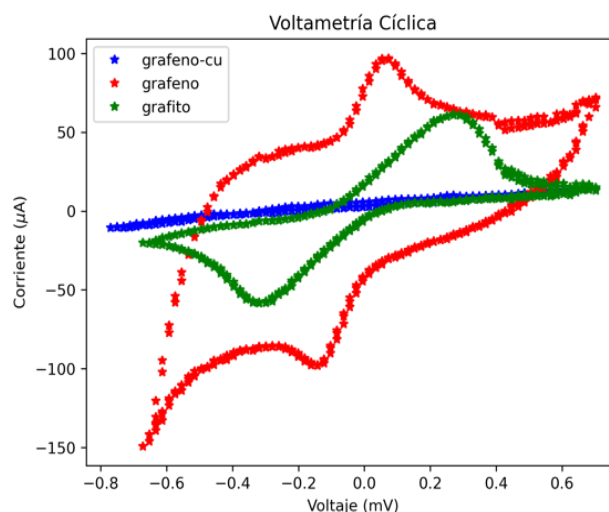


Fig. 7. Gráfico de Voltametría cíclica para una solución de hierro con electrodo de Grafito, GpO y GpO-Cu

CONCLUSIONES

Se demostró que el residuo carbonoso de la cáscara de arroz es un material adecuado para preparación de láminas de grafeno parcialmente oxidado. El grafeno parcialmente oxidado mostró la presencia de grupos funcionales del tipo hidróxido, carboxilo y epoxi en su estructura. Los datos microscópicos muestran que el GpO está compuesto por pocas capas con defectos en su apilamiento, produciendo láminas dispuestas aleatoriamente, lo que genera cambios en los análisis de AFM y DRX. El grafeno obtenido se modificó mediante la adición de iones de cobre sobre el GpO, seguido de una reducción química por síntesis verde para obtener las láminas bidimensionales con nanopartículas de cobre soportadas sobre está, a través de una interacción no solo con la nube π del grafeno, sino con los grupos de oxígenos existentes en la estructura laminar. Así mismo, los resultados de voltametría cíclica indican que tanto el GpO como el GpO-Cu tienen gran potencial en el área de capacitadores.

AGRADECIMIENTOS

Agradecimiento al Fondo Nacional de Ciencia, Investigación y tecnología (FONACIT) del Ministerio del Poder Popular para Ciencia y Tecnología (MINCYT) de la República Bolivariana de Venezuela por el financiamiento del Proyecto N°: CFPN° 202300055, titulado “Síntesis y caracterización de grafeno y óxido de grafeno a partir de material biogénico modificado con nanopartículas”.

REFERENCIAS

- [1] Arifin N. F. T., Yusof N., Ismail A. F., Jaafar J., Aziz F., Wan Salleh W. N. (2020) “Graphene from waste and bioprecursors synthesis method and its application: A review” *Malaysian J. Fundam. Appl. Sci.* 16:342–350. doi: 10.11113/mjfas.v16n3.1491.
- [2] Liou T. H., Wang P. Y. (2020) “Utilization of rice husk wastes in synthesis of graphene oxide-based carbonaceous nanocomposites” *Waste Manag.* 108:51–61. doi: 10.1016/j.wasman.2020.04.029.
- [3] Ismail M. S., Yusof N., Mohd Yusop M. Z., Ismail A. F., Jaafar J., Aziz F., Karim Z. A. (2019) “Synthesis and characterization of graphene derived from rice husks” *Malaysian J. Fundam. Appl. Sci.* 15:516–521. doi: 10.11113/mjfas.v15n4.1228.
- [4] Khan Mujeeb, Assal M. E., Tahir M. N., Khan Majad, Ashraf M., Hatshan M. R., Khan Merajuddin, Varala R., Badawi N. M., Adil S. F. (2022) “Graphene/inorganic nanocomposites: Evolving photocatalysts for solar energy conversion for environmental remediation” *J. Saudi Chem. Soc.* 26:101544-101614. doi: 10.1016/j.jscs.2022.101544.
- [5] Ma M., Li H., Xiong Y., Dong F. (2021) “Rational design, synthesis, and application of silica/graphene-based nanocomposite: A review” *Mater. Des.* 198:109367-109385. doi: 10.1016/j.matdes.2020.109367.
- [6] Purkait T., Singh G., Singh M., Kumar D., Dey R. S. (2017) “Large area few-layer graphene with scalable preparation from waste biomass for high-performance supercapacitor” *Sci. Rep.*, 7:15239-15253. doi: 10.1038/s41598-017-15463-w.
- [7] Lameiras F. Á. (2014) “Preparación de supercondensadores de grafeno por deposición electroforética” Universidad Carlos III Madrid, Escuela Politécnica Superior, Departamento de Ciencia e Ingeniería de los Materiales e Ingeniería Química. https://earchivo.uc3m.es/bitstream/handle/10016/26497/TFG_Felipe_Alvarez_Lameiras_2014.pdf
- [8] Esteve-Adell I., Gil-Agustí M., Zubizarreta Saenz de Zaitegui L., Quijano-López A., García-Pellicer M. (2020) “Aplicaciones del grafeno en sistemas de almacenamiento de energía” *An. Quím.* 116:233–240.
- [9] Arifin N. F. T., Yusof N., Nordin N.A.H.M.,

- Jaafar J., Ismail A.F., Salleh W.N.W., Aziz F. (2021) "An improved hybrid nanocomposites of rice husk derived graphene (GRHA)/Zeolitic imidazolate framework-8 for hydrogen adsorption" *Int. J. Hydrogen Energy* 46:24864–24876. doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.03.155.
- [10] Phul R., T. A., Kaur C., Farooq U., Ahmad T. (2018) "Ascorbic acid assisted synthesis, characterization and catalytic application of copper nanoparticles" *Mater. Sci. Eng. Int. J.* 2:90-94. doi: 10.15406/mseij.2018.02.00040.
- [11] Muramatsu H., Kim Y. A., Yang K.-S., Cruz-Silva R., Toda I., Yamada T., Terrones M., Endo M., Hayashi T., Saitoh H. (2014) "Rice husk-derived graphene with nano-sized domains and clean edges" *Small* 10:2766–2770. doi: 10.1002/sml.201400017.
- [12] Colom X., Cañavate J., Lis M. J., Sanjuan G., Gil I. (2020) "Análisis estructural de óxidos de grafeno (GO) y óxidos de grafeno reducidos (rGO)" *Afinidad LXXVII*: 167–174.
- [13] Holubnycha V., Pogorielov M., Korniienko V., Kalinkevych O., Ivashchenko O., Peplinska B., Jarek M. (2017) "Antibacterial activity of the new copper nanoparticles and Cu NPs/chitosan solution" *2017 IEEE 7th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties (NAP)* 04NB10:1-4. doi: 10.1109/NAP.2017.8190323.
- [14] Karikalan N. (2018) "Synthesis and characterization of copper nanoparticles and evaluation of antibacterial activity" *Rasayan J. Chem.* 11:1451–1457. doi: 10.31788/RJC.2018.1143068.
- [15] Khan A., Rashid A., Younas R., Chong R. (2016) "A chemical reduction approach to the synthesis of copper nanoparticles" *Int. Nano Lett.* 6:21–26. doi: 10.1007/s40089-015-0163-6.
- [16] Hu X. W. M., Yao Z. (2017) "Characterization techniques for graphene-based materials in catalysis" *AIMS Mater. Sci.* 4:755–788. doi: 10.3934/mat.2017.3.755.
- [17] Nagababu P., Maskare D. Y., Kularkar A., Aquatar Md.O., Rayalu S. S., Krupadam R. J. (2021) "Graphene oxide -copper nanocomposite: An efficient material for rapid degradation of organic dyes" *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* 16:100545-100553. doi: 10.1016/j.enmm.2021.100545.
- [18] Taherian F. L. F., Marcon V., Van Der Vegt N. F. A. (2013) "What Is the Contact Angle of Water on Graphene?" *Am. Chem. Soc.* 29:1457–1465. doi: 10.1021/la304645w.