



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN  
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

**POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

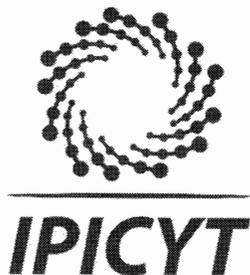
**“Síntesis y Caracterización de Óxido de Grafeno  
reducido y dopado con N mediante un Proceso  
Solvotérmico”**

Tesis que presenta  
**Eduardo Tovar Martínez**

Para obtener el grado de  
**Maestro en Nanociencias y Materiales**

**Codirectores de la Tesis:**  
**Dr. Román López Sandoval**  
**Dra. Marisol Reyes Reyes**

San Luis Potosí, S.L.P., a 10 de julio de 2017



## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “*Síntesis y Caracterización de Óxido de Grafeno reducido y dopado con N mediante un Proceso Solvotérmico*” presentada para obtener el Grado de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Eduardo Tovar Martínez** y aprobada el **once de julio de dos mil diecisiete** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

**Dr. Román López Sandoval**  
Codirector de la tesis

**Dr. Marisol Reyes Reyes**  
Codirectora de la tesis

**Dr. José Luis Rodríguez López**  
Miembro del Comité Tutorial

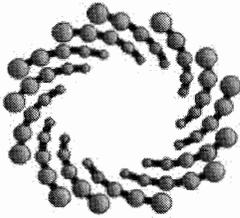
**Dr. Sergio Díaz Castañón**  
Miembro del Comité Tutorial



## **Créditos Institucionales**

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de “Síntesis de Nanoestructuras Orgánicas para Dispositivos Electro-activos” de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la codirección del Dr. Román López Sandoval y la Dra. Marisol Reyes Reyes.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. de registro 712258) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



**IPICYT**

# Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

## Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 022 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 11 días del mes de julio del año 2017, se reunió a las 10:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

**Dr. Sergio Díaz Castañón**

**Presidente**

**IPICYT**

**Dr. Román López Sandoval**

**Secretario**

**IPICYT**

**Dr. Marisol Reyes Reyes**

**Sinodal externo**

**IICO-  
UASLP**

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**MAESTRO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

sustentó el C.

**Eduardo Tovar Martínez**

sobre la Tesis intitulada:

*Síntesis y Caracterización de Óxido de Grafeno reducido y dopado con N mediante un Proceso Solvotérmico*

que se desarrolló bajo la dirección de

**Dr. Román López Sandoval**

**Dra. Marisol Reyes Reyes (IICO-UASLP)**

El Jurado, después de deliberar, determinó

**APROBARLO**

Dándose por terminado el acto a las 11:00 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 11 días del mes de julio de 2017.

**Dr. Horacio Flores Zúñiga**  
Secretario Académico

**Mtra. Ivonne Lissette Cuevas Vélez**  
Jefa del Departamento del Posgrado



## **Dedicatorias**

Este trabajo se lo dedico a mi familia: mi padre Víctor Manuel, mi madre Susana y mis hermanos Nohemí y Daniel por el apoyo y la confianza brindada en cada momento de mi vida para culminar cada uno de los proyectos que me he planteado.

A cada uno de mis compañeros que en el camino se fueron convirtiendo en grandes amigos, por el apoyo mostrado desde el primer día de propedéutico hasta el final de la tesis. Por hacer que el camino fuera menos complicado y siempre contar con ustedes. En especial, a Margarita López, Mauricio Sánchez y Valentín Cabrera, los que nunca faltaron y con los que sobran momentos que siempre llevaré en el corazón.

A mi novia, Vero Velázquez, por apoyarme de forma incondicional hasta en el más mínimo detalle. A los amigos que siguen, a pesar de los cambios, cada día haciendo esta vida más alegre con cada encuentro, planeado o sin previa cita. Gracias a cada uno milfits y unicornios.

## **Agradecimientos**

A mis asesores, el Dr. Román López Sandoval y la Dra. Marisol Reyes Reyes por la resolución a mis dudas de trabajo realizado en el laboratorio.

A mis sinodales, Dr. José Luis Rodríguez López, Dr. José Antonio Ávila Niño por sus recomendaciones y cuestiones realizadas a mi trabajo para su mejora. En especial, al Dr. Sergio Díaz Castañón por el tiempo tomado para la realización de correcciones puntuales y recomendaciones que sirvieron para el enriquecimiento de este trabajo.

A la M. en C. Beatriz Adriana Rivero Escoto y a la M. en C. Fabiola Figueroa Cervantes por apoyarme en la obtención de los difractogramas y espectros Raman mostrados en esta presentación. A la Dra. Gladis Judith Labrada Delgado y a la M. en C. Ana Iris Peña Maldonado por la obtención de las imágenes SEM aquí mostradas. A la Dra. Mariela Bravo Sanchez por la adquisición de los espectros XPS. Al Dr. Héctor Gabriel Silva Pereyra por la obtención de las micrografías TEM y los espectros EELS. Al LINAN por facilitar el uso de sus instalaciones. A la M. en C. Dulce Isela de Fátima Partida Gutiérrez por la capacitación para el uso del FTIR y la obtención de las curvas de fisisorción. Al Biol. Salvador Ambríz Granados por la capacitación para el uso de la centrifuga de la cual está a cargo.

A la I.F. Miriam Jasmin Torres Gonzales, a Judith Alejandra García Grimaldo, Diana Cristina Rangel y José Adán Moreno Torres por la fabricación de películas delgadas y medición de conductividad.

Al CONACYT por la beca otorgada No. 712258.

# Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Dedicatorias	v
Agradecimientos	vi
Lista de tablas	x
Lista de figuras	xi
Anexos	xiv
Resumen	xix
Abstract	xx
Capítulo 1: Introducción	1
1.1 El carbono	1
1.1.1 Materiales de Carbono	1
1.2 El grafeno	2
1.2.1 Breve historia	2
1.2.2 Propiedades del grafeno	4
1.2.2.1 Estructura	4
1.2.1.2 Propiedades electrónicas	6
1.2.1.3 Propiedades ópticas	7
1.2.1.4 Propiedades térmicas	8
1.2.1.5 Propiedades mecánicas	11
1.3 El óxido de grafeno	12
1.3.1 Estructura	13
1.3.2 Degradación	18
1.3.3 Talón de Aquiles	18
1.3.3 Aplicaciones	18
1.3.3.1 GO en dispositivos electrónicos	18
1.3.3.2 GO/rGO como dispositivo de almacenamiento de energía	19
1.3.3.3 GO/rGO como biosensores	20
1.3.3.4 Purificación de agua (filtro)	20
1.4 Potenciales aplicaciones del grafeno	21
1.4.1. Bloqueo de rayos UV	22
1.4.2 Fotovoltaico orgánico (OPV) y diodo emisor de luz de electrodos transparentes de grafeno	22
1.4.3 rGO como tecnología de recubrimiento	23
1.4.4 Electrodo a base de grafeno para EDLC	24
1.4.5 Tejidos térmicamente conductores y telas ignífugas	25

1.5 Desafíos actuales e investigación futura en el grafeno como nanomaterial	26
1.6 Implicaciones y significado de la investigación	26
1.7 Referencias	27
Capítulo II: Métodos de síntesis y caracterización del OG y el rGO	34
2.1 Síntesis de OG	34
2.1.1 Método de Brodie	34
2.1.2 Método de Staudenmaier	35
2.1.3 Método de Hummers y sus modificaciones	36
2.1.4 Método de Tour	37
2.1.5 Diferencias en el GO obtenido por las diferentes técnicas	38
2.1.6 Exfoliación del óxido de grafito	41
2.2 Mecanismos de oxidación	43
2.3 Grafeno modificado químicamente	47
2.3.1 Interacciones	48
2.3.2 Reducción	49
2.4 Estrategias de reducción	50
2.4.1 Reducción por recocido térmico	50
2.4.2 Reducción química	52
2.4.2 Reducción solvotermal	53
2.5 Referencias	54
Capítulo III: Metodología experimental, resultados y discusión	59
3.1 Materiales	59
3.1.1 Materiales utilizados para la síntesis del óxido de grafito	59
3.1.2 Materiales utilizados para la reducción del óxido de grafito/grafeno	59
3.2 Metodología experimental	60
3.2.1 Metodología experimental de la síntesis del óxido de grafito/grafeno	60
3.2.2 Metodología experimental de la reducción del óxido de grafeno	62
3.3 Resultados y discusión de los materiales sintetizados	64
3.3.1 Características visuales	64
3.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido	65
3.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión	68
3.3.4 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier	70
3.3.5 Difracción de Rayos X	72
3.3.6 Espectroscopía Raman	74
3.3.7 Espectroscopía de electrones fotoemitidos por rayos X	79
3.3.8 Análisis de área superficial	83

3.3.9 Medición de conductividad eléctrica por método de cuatro puntas	84
3.4 Referencias	85
Conclusiones	90

## Lista de tablas

<b>Tabla 1.1.</b> Relación entre hibridación, estereoquímica y estructuras del carbono.	1
<b>Tabla 3.1.</b> Composición elemental obtenida por EDS para el GO sintetizado.	67
<b>Tabla 3.2.</b> Porcentajes atómicos de carbono y oxígeno en el rGO sintetizado.	70
<b>Tabla 3.3.</b> Comparación de parámetros estructurales del grafito, el GO y el rGO resultados de los patrones de difracción de rayos X. Notación: H.- altura promedio de los apilados de hojuelas de los distintos materiales, d.- distancia promedio entre cada capa de grafeno, n.- número promedio de capas de grafeno en los apilados de hojuelas.	74
<b>Tabla 3.4.</b> Características Raman obtenidas del grafito de partido, el GO y el rGO.	75
<b>Tabla 3.5.</b> Posiciones de picos e intensidades (calculados a partir del % de área) de las deconvoluciones de $C_{1s}$ para GO.	80
<b>Tabla 3.6.</b> Posiciones de picos e intensidades (calculados a partir del % de área) de las deconvoluciones de $O_{1s}$ para GO.	81
<b>Tabla 3.7.</b> Posiciones de picos e intensidades (calculados a partir del % de área) de las deconvoluciones de $C_{1s}$ , $O_{1s}$ , y $N_{1s}$ para rGO.	82
<b>Tabla 3.8.</b> Características XPS obtenidas del GO y el rGO.	83
<b>Tabla 3.9.</b> Resumen de conductividades eléctricas de grafenos obtenidos por distintos métodos [23,26,82].	85

## Lista de figuras (opcional)

<b>Fig. 1.1.</b> Estructura del grafeno.	2
<b>Fig. 1.2.</b> Estructuras alotrópicas de carbono grafitico: (a) SWCNT (1D), (b) Fullereno (0D) y (c) grafito (3D).	2
<b>Fig. 1.3.</b> Hojuela de grafeno sobre oblea de Si oxidado observada bajo campo brillante [12].	3
<b>Fig. 1.4.</b> Estructura de red de grafeno, hecha de dos redes triangulares interpenetrantes ( $a_1$ y $a_2$ son los vectores de la celda unitaria, $\delta_j$ , $j=1,2,3$ son los vectores de los vecinos más cercanos).	5
<b>Fig. 1.5.</b> Bordes armchair (azul) y zig-zag (rojo) en una mono-capa de grafeno [38].	6
<b>Fig. 1.6.</b> Hibridación orbital y enlace en grafeno [44].	6
<b>Fig. 1.7.</b> a) Zona de Brillouin. Los conos de Dirac están localizados en los puntos K y K'. b) Dispersión electrónica en la estructura del grafeno. Zoom de las bandas de energía cerca de uno de los puntos de Dirac [36].	7
<b>Fig. 1.8.</b> (a) Fotografía de una abertura de 50 $\mu\text{m}$ parcialmente cubierta por grafeno y su bicapa. El perfil de exploración de línea muestra la intensidad de la luz blanca transmitida a lo largo de la línea amarilla; (b) Imagen óptica de ojuelas de grafeno con una, dos, tres y cuatro capas sobre una capa de $\text{SiO}_2$ de 285 nm encima de un sustrato de Si [49,50].	8
<b>Fig. 1.9.</b> a) Conductividad térmica $\kappa$ como una función de la temperatura para distintos materiales carbonosos. b) Intervalos de conductividad térmica $\kappa$ a temperatura ambiente para distintos materiales en base carbono [59].	9
<b>Fig. 1.10.</b> a) Imagen infrarroja de temperatura en un transistor de efector de campo de grafeno funcional con un sesgo de drenaje de $V_{\text{DS}} = -12$ V y polarización de puerta variable. b) Sección transversal longitudinal de un dispositivo de grafeno o interconexión, que muestra las vías de disipación de calor (flechas rojas) y el perfil de temperatura $T(x)$ . c) Sección transversal que muestra la disipación de calor de un estrecho GNR ( $W < t_{\text{ox}}$ ), que se beneficia del calor lateral que se extiende en el sustrato y puede transportar densidades de corriente de pico ( $\sim 10^9$ A/cm <sup>2</sup> ) más altas que las llevadas por cintas de grafeno anchas [64,71].	11
<b>Fig. 1.11.</b> Resumen de los modelos estructurales del GO que se han propuesto, incluyendo ejemplos modernos (modelos de Lerf-Klinowski y Dékány), así como ejemplos anteriores (modelos de Nakajima-Matsuo, Hofmann, Ruess y Scholz-Boehm) [78,83,88].	15
<b>Fig. 1.12.</b> Caracterización morfológica del GO. Imagen TEM corregida por aberración de una sola hoja suspendida de GO, el área roja	17

representa las funcionalidades de oxígeno, la región de grafito y los orificios se indican en verde y azul, respectivamente. La inserción es la imagen STM de alta resolución de UHV STM de grafeno oxidado exfoliado que revela una red rectangular con  $a = (0,273 \pm 0,008)$  nm y  $b = (0,406 \pm 0,013)$  nm [103,104].

**Fig. 1.13.** (a) FET basado en rGO [115], (b y c) sensor de gas con rGO y supercapacitor basado en CA-rGO [116], (d) TFT basado en rGO [117] y (e) celda solar de polímero [114]. 19

**Fig. 1.14.** (a) bicapa orgánica fotovoltaica, (b) hetero-uni3n en masa y (c) diodo emisor de luz que reemplaza al ITO con grafeno [133]. 23

**Fig. 2.1.** Una comparaci3n de procedimientos y rendimientos entre diferentes recetas de preparaci3n de GO [11]. 38

**Fig. 2.2.** Los mecanismos propuestos para el efecto del segundo 3cido en la prevenci3n de la sobre oxidaci3n de la red de carbono  $sp^2$  una vez que han formado los dioles vecinales [21]. 40

**Fig. 2.3.** Esquema que muestra la exfoliaci3n t3rmica del 3xido de grafito [28]. 42

**Fig. 2.4.** Esquema que muestra la ruta qu3mica de la s3ntesis de dispersiones acuosas de grafeno. (1) Oxidaci3n de grafito (bloques negros) a 3xido de grafito (bloques de color m3s claro) con mayor distancia entre capas. (2) Exfoliaci3n de 3xido de grafito en agua por ultrasonido para obtener coloides de GO que se estabilizan por repulsi3n electrost3tica. (3) Conversi3n controlada de coloides de GO a conductores de coloides de grafeno mediante desoxigenaci3n [35]. 43

**Fig. 2.5.** a) Esquema que muestra oxidaci3n destructiva para el HOPG en una mezcla 3cido n3trico/3cido sulf3rico a 100 3C con respecto al tiempo de tratamiento de 0 a 4 d3as; b) fotograf3as de muestras con una inserci3n que muestra la estabilidad del polietileno de alta densidad fundido en 3cido n3trico/3cido sulf3rico a 100 3C durante 1 d3a; c) im3genes TEM de las muestras en secci3n transversal con el aumento de la profundidad que ilustra el progreso de oxidaci3n y grabado estructural; d) distancia de la capa obtenida de los rect3ngulos para las im3genes TEM en (c) [38]. 44

**Fig. 2.6.** Potencial de energ3a superficial para quimisorci3n de  $O_2$ , b) diferentes estructuras metaestables de IV a XV [41]. 45

**Fig. 2.7.** (a) Se une un grupo epoxi a una mol3cula de coroneno. (b) Dos grupos epoxi est3n alineados sobre una mol3cula de coroneno que inicia un proceso de descompresi3n. (c) Tres grupos epoxi est3n alineados sobre una pieza de grafeno. (d) Cuatro grupos epoxi alineados sobre una pieza de grafeno. La placa de grafeno muestra una grieta [45]. 47

<b>Fig. 2.8.</b> Mecanismo potencial de reducción con hidracina de los grupos epoxi en el GO [74].	50
<b>Fig. 3.1.</b> a) Esquema de la metodología utilizada para la síntesis de óxido de grafito, b) fotografía digital de una hojuela de GO obtenida al final del proceso.	62
<b>Fig. 3.2.</b> Esquema del proceso para la formación del óxido de grafeno reducido.	64
<b>Fig. 3.3.</b> Fotografías digitales de: a) Solución H <sub>2</sub> O:DMF 3:1 con concentración 1 mg/ml de GO posterior al proceso de exfoliación, b) rGO precipitado al fondo del vaso después del proceso de reducción, c) y d) Filtros con el GO y rGO, respectivamente, recuperado, e) y f) películas de GO y rGO depositadas sobre vidrio mediante goteo.	65
<b>Fig. 3.4.</b> Micrografías SEM de: a), b) y c) GO sintetizado por un método de Hummers mejorado [1], d), e) y f) rGO mediante proceso de solvatación térmica.	66
<b>Fig. 3.5.</b> Espectro EDS promedio del GO sintetizado.	67
<b>Fig. 3.6.</b> Micrografías TEM de: a), b), c) y d) GO sintetizado por un método de Hummers mejorado [1], e), f), g) y h) rGO mediante proceso de solvatación térmica.	68
<b>Fig. 3.7.</b> Espectros EELS del rGO: a) pérdida baja, b) Carbono K y c) Oxígeno K.	70
<b>Fig. 3.8.</b> Espectros FTIR de: a) grafito de partida, b) GO y c) rGO.	72
<b>Fig. 3.9.</b> Patrones de difracción de rayos X obtenidos de: a) grafito de partida, b) GO y c) rGO. También se observa el grafico de barras de la carta cristalográfica del grafito [52].	73
<b>Fig. 3.10.</b> Espectros Raman obtenidos de: a) grafito de partida, b) GO y c) rGO.	76
<b>Fig. 3.11.</b> Ajuste de los múltiples picos para la región 2D en el rGO.	78
<b>Fig. 3.12.</b> Ajuste de los múltiples picos para la región D y G en el rGO.	79
<b>Fig. 3.13.</b> Espectros XPS obtenidos del GO para a) C <sub>1s</sub> y b) O <sub>1s</sub> con sus respectivas deconvoluciones.	80
<b>Fig. 3.14.</b> Espectros XPS obtenidos del rGO para a) C <sub>1s</sub> , b) O <sub>1s</sub> con sus respectivas deconvoluciones.	81
<b>Fig. 3.15.</b> Espectros XPS obtenidos del rGO para N <sub>1s</sub> con sus respectivas deconvoluciones.	82
<b>Fig. 3.15.</b> a) Isotermas de adsorción y desorción de gas N <sub>2</sub> y b) Distribución de tamaño de poro del rGO.	84

## Abreviaturas

<b>C</b>	Carbono
<b>O</b>	Oxígeno
<b>Si</b>	Silicio
<b>0D</b>	Cero dimensional
<b>1D</b>	Unidimensional
<b>2D</b>	Bidimensional
<b>3D</b>	Tridimensional
<b>mm</b>	milímetro
<b>nm</b>	Nanómetro
<b>SWCNT</b>	Nanotubo de carbono de una sola capa (del inglés Single Walled Carbon Nanotubes)
<b>GIC</b>	Compuesto de intercalación de grafito (del inglés Graphite Intercalation Compound)
<b>GO</b>	Óxido de grafito/grafeno (del inglés Graphite/Graphene Oxide)
<b>rGO</b>	Óxido de grafeno reducido (del inglés reduced Graphene Oxide)
<b>eV</b>	ElectronVoltio
<b>OLED</b>	Diodo emisor de luz orgánico (del inglés Organic Light-Emitting Diode)
<b>W</b>	Watt
<b>m</b>	Metro
<b>K</b>	Kelvin
<b>SiO<sub>2</sub></b>	Dióxido de Silicio
<b>G</b>	Conductancia térmica
<b>Q</b>	Caudal de calor
<b>ΔT</b>	Diferencia de temperatura
<b>Å</b>	Ångström
<b>V<sub>DS</sub></b>	Voltaje de Sesgo de Drenaje (del inglés V <sub>Drain Bias</sub> )
<b>t<sub>ox</sub></b>	Grosor de aislante en un transistor de efecto de campo de grafeno funcional

<b>A</b>	Amperio
<b>cm</b>	Centímetro
<b>GNR</b>	Nanocinta de grafeno (del inglés Graphene Nanoribbon)
$\sigma$	Tensión aplicada
$\epsilon$	Deformación elástica
<b>E</b>	Módulo de Young
<b>D</b>	Rigidez elástica de tercer orden
<b>TPa</b>	TeraPascal
<b>NMR</b>	Resonancia magnética nuclear (del inglés Nuclear Magnetic Resonance)
<b>XPS</b>	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (del inglés X-ray Photoelectron Spectroscopy)
<b>NEXAFS</b>	Estructura fina de absorción de rayos X del borde cercano (del inglés Near Edge X-ray Absorption Fine Structure)
<b>STM</b>	Microscopio de Efecto Túnel (del inglés Scanning Tunneling Microscope)
<b>DFT</b>	Teoría del Funcional de la Densidad (del inglés, Density Functional Theory)
<b>TEM</b>	Microscopio Electrónico de Transmisión (del inglés Transmission Electron Microscopy)
<b>UHV</b>	Ultra alto vacío (del inglés Ultra High Vacuum)
<b>H</b>	Hidrogeno
<b>FET</b>	Transistor de efecto de campo (del inglés Field-Effect Transistor)
<b>TFT</b>	Transistor de películas finas (del inglés Thin Film Transistor)
<b>CA</b>	Ácido cafeico (del inglés Caffeic Acid)
<b>FRET</b>	Transferencia de energía de resonancia de fluorescencia (del inglés Fluorescence Resonance Energy Transfer)
<b>LED</b>	Diodo emisor de luz (del inglés Light-Emitting Diode)
<b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub></b>	Óxido ferroso férrico
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	Trióxido de dihierro
<b>ADN</b>	Ácido desoxirribonucleico
<b>ATP</b>	Adenosín trifosfato (del inglés Adenosine Triphosphate)

<b>VIH</b>	Virus de la inmunodeficiencia humana
<b><math>\mu\text{M}</math></b>	Micromolar
<b>mg</b>	miligramo
<b>min</b>	minuto
<b>KCl</b>	Cloruro de potasio
<b>HCl</b>	Ácido clorhídrico
<b>CaCl<sub>2</sub></b>	Cloruro de calcio
<b>MgCl<sub>2</sub></b>	Cloruro de magnesio
<b>BaCl<sub>2</sub></b>	Cloruro de bario
<b>NaCl</b>	Cloruro de sodio
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>UPF</b>	Factor de protección ultravioleta (del inglés Ultraviolet Protection Factor)
<b>OPV</b>	Fotovoltaico orgánico (del inglés Organic Photovoltaic)
<b>k<math>\Omega</math></b>	kilo Ohm
<b>sq</b>	Square
<b>PCE</b>	Eficiencia de conversión de potencia
<b>ITO</b>	Óxido de indio y estaño
<b>SSA</b>	Área superficial específica (del inglés Specific Surface Area)
<b>EDLC</b>	Capacitor eléctrico de doble capa (del inglés Electric Double-Layer Capacitor)
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Ácido sulfúrico
<b>PYR<sub>14</sub>TFSI</b>	Bis (trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-1-metilpirrolidinio
<b>TEABF<sub>4</sub></b>	Tetrafluoroborato de tetraetilamonio
<b>AN</b>	Acetonitrilo
<b>EMIMBF<sub>4</sub></b>	Tetrafluoroborato de 1-etil-3-metilimidazolio
<b>KOH</b>	Hidróxido de potasio
<b>CO<sub>2</sub></b>	Dióxido de carbono
<b>BMIMBF<sub>4</sub></b>	Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio

<b>MWCNT</b>	Nanotubo de carbono de multicapas (del inglés Multi Walled Carbon Nanotube)
<b>BN</b>	Nitruro de Boro
<b>HOPG</b>	Grafito pirolítico altamente orientado (del inglés Highly Oriented Pyrolytic Graphite)
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Agua
<b>CO</b>	Monóxido de carbono
<b>NO<sub>2</sub></b>	Dióxido de nitrógeno
<b>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	Tetróxido de dinitrógeno
<b>KMnO<sub>4</sub></b>	Permanganato de potasio
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Ácido sulfúrico
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	Heptóxido de dimanganeso
<b>MnO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	Anión de permanganato
<b>ClO<sub>2</sub></b>	Clorito
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	Ácido fosfórico
<b>K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub></b>	Persulfato de potasio
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	Pentóxido de difósforo
<b>KClO<sub>3</sub></b>	Clorato de potasio
<b>NaClO<sub>3</sub></b>	Clorato de sodio
<b>HNO<sub>3</sub></b>	Ácido nítrico
<b>O<sub>2</sub></b>	Oxígeno diatómico
<b>kJ</b>	kilo Joules
<b>CMG</b>	Grafeno modificado químicamente (del inglés Chemical Modified Graphene)
<b>aGO</b>	Óxido de grafeno como se produjo (del inglés as-produced GO)
<b>bwGO-OD</b>	Óxido de grafeno con lavado básico (del inglés base-washed graphene oxide)
<b>CVD</b>	Deposición química de vapores (del inglés Chemical Vapor Deposition)
<b>H<sub>2</sub></b>	Hidrógeno diatómico
<b>NH<sub>3</sub></b>	Amoniaco

<b>N<sub>2</sub></b>	Nitrógeno diatómico
<b>NaBH<sub>4</sub></b>	Borohidruro de sodio
<b>TrGO</b>	Óxido de grafeno reducido térmicamente (del inglés Termally reduced Graphene Oxide)

## Resumen

### **“Síntesis y Caracterización de Óxido de Grafeno reducido y dopado con N mediante un Proceso Solvotérmico”**

Palabras Clave: grafeno, reducido, solvotérmico, dopado, nitrógeno.

El objetivo principal de este proyecto de tesis es el estudio de la obtención de grafeno derivado químicamente, mediante la reducción química de óxido de grafeno. Esta técnica es una de las más prometedoras empleadas en la actualidad, ya que permite la obtención de material a gran escala y a un bajo costo, donde la calidad del grafeno obtenido es dependiente de las condiciones óptimas de oxidación y reducción, mismas que han sido evaluadas en este trabajo.

La sección experimental se divide en dos partes: la síntesis de óxido de grafeno mediante el método de Hummers mejorado reportado por Tour y colaboradores; y la reducción química de óxido de grafeno mediante un proceso solvotérmico utilizando una mezcla de H<sub>2</sub>O / DMF (3:1) para aprovechar la excelente solubilidad que presenta el GO sintetizado y las propiedades reductoras que presenta el H<sub>2</sub>O supercrítica, así como, las propiedades reductoras de la DMF a altas temperaturas. Además de generar un dopaje de N, utilizando a la DMF como fuente de este. La efectividad en los procesos de oxidación y reducción se determinó caracterizando los materiales sintetizados mediante técnicas básicas de espectroscopía y microscopía, así como difracción de rayos x. También, se realizó la medición de la conductividad de los materiales obtenidos para corroborar una reestructuración de la red gráfica en el óxido de grafeno reducido obtenido.

De acuerdo con los resultados obtenidos en la caracterización, se encuentra una reducción parcial efectiva y un dopaje de nitrógeno > 5%. Además, el material obtenido se encuentra definido como material mesoporoso en base a lo establecido por la IUPAC. La red gráfica fue reestructurada, pasando de un GO aislante a un material rGO semiconductor. En base a los resultados, este material puede ser ocupado en aplicaciones electrónicas como: almacenamiento de energía y fabricación de electrodos para supercapacitores.

## **Abstract**

### **"Synthesis and Characterization of Reduced and N-Doped Graphene Oxide by a Solvothermal Process"**

Key Words: Graphene, reduced, solvothermal, doped, nitrogen.

The main objective of this thesis project is the study of the production of chemically derived graphene by the chemical reduction of graphene oxide. This technique is one of the most promising today, since it allows the production of large scale and low cost material, where the quality of the graphene obtained is dependent on the optimum conditions of oxidation and reduction, which have been evaluated in this work.

The experimental section is divided into two parts: the graphite oxide synthesis by the improved Hummers method reported by Tour et al. And the chemical reduction of graphene oxide by a solvothermal process using a mixture of H<sub>2</sub>O/DMF (3:1) to take advantage of the excellent solubility of the synthesized GO and the reducing properties of the supercritical H<sub>2</sub>O, as well as reducing properties of DMF at high temperatures. In addition to generating a doping of N, using the DMF as a source of this. The effectiveness in the oxidation and reduction processes was determined by characterizing the materials synthesized by basic techniques of spectroscopy and microscopy, as well as x-ray diffraction. Also, the conductivity of the obtained materials was verified to corroborate a restructuring of the graphite network in the reduced graphene oxide obtained.

According to the results obtained in the characterization, there is an effective partial reduction and a nitrogen doping > 5%. In addition, the material obtained is defined as mesoporous material based on what is established by IUPAC. The graphite network was restructured, going from an insulating GO to a semiconductor rGO material. Based on the results, this material can be occupied in electronic applications such as: energy storage and manufacture of electrodes for supercapacitors.

# Capítulo I: Introducción

## 1.1 El carbono

La palabra *carbón* es derivada del latín “carbo”, la cual se refiere al carbón. El *carbón*, es el residuo negro, consistente del elemento carbono y alguna ceniza remanente, obtenida por la remoción de agua y otros componentes volátiles de sustancias animales y vegetal. En el mundo actual, carbono es, por supuesto, mucho más que carbón.

El carbono es el elemento químico con símbolo C y número atómico 6. Tiene tres isotopos de origen natural ( $^{12}\text{C}$  y  $^{13}\text{C}$  son estables,  $^{14}\text{C}$  es radioactivo). Puede enlazarse con otros átomos pequeños, incluyendo otros átomos de carbono dando así una serie de alótropos cinéticamente estables con dimensiones variables [1].

La configuración electrónica del carbono es  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Por los tipos de hibridación de orbitales, los átomos de carbono pueden adoptar:  $sp^3$ ,  $sp^2$  y  $sp$ , que dan lugar a tres estructuras básicas del carbono: diamante, grafito y carbinos, respectivamente. Estas se resumen en la tabla 1.1.

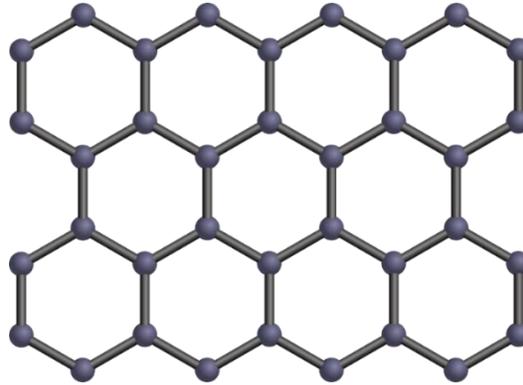
**Tabla 1.1.** Relación entre hibridación, estereoquímica y estructuras del carbono.

Tipo de Hibridación	Estereoquímica	Estructuras
$sp^3$	Tetraédrica	Diamante
$sp^2$	Trigonal Plana	Grafito
$sp$	Lineal	Carbinos

### 1.1.1 Materiales de Carbono

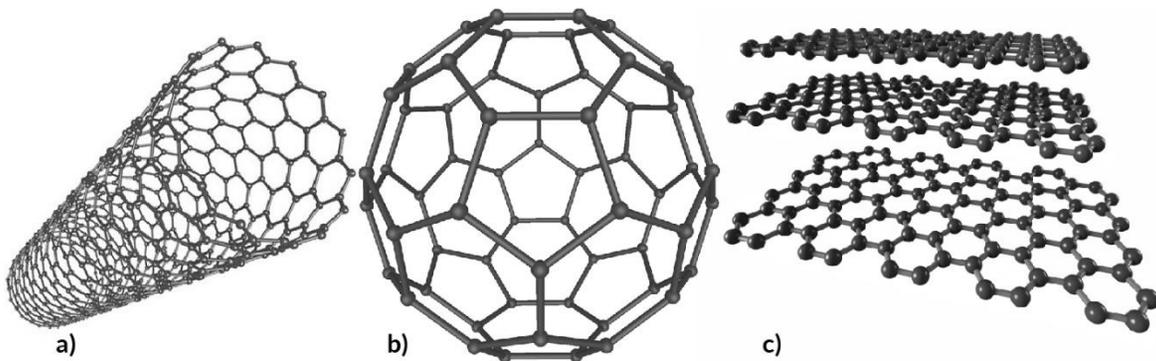
Debido a la gran diversidad estructural encontrada en los materiales de carbono se pueden observar propiedades totalmente diferentes. Por ejemplo: el grafito tiene sus átomos en los vértices de hexágonos que forman un plano, es de color negro y blando [1]; mientras que en el diamante los átomos se encuentran entrelazados tetraedralmente ( $sp^3$ ), es transparente [1] y presenta la máxima dureza (10) en la escala de Mohs de dureza de minerales.

Esta tesis se enfoca principalmente en el grafeno y sus derivados. El grafeno es un alótropo del carbono de dos dimensiones, formado por átomos unidos mediante enlaces  $sp^2$  en una red hexagonal (Fig. 1.1).



**Fig. 1.1.** Estructura del grafeno.

El grafeno se considera como el bloque de construcción bidimensional para los alótropos del carbono; si una hoja de grafeno es envuelta se forma un fullereno (0D), si se enrolla dará lugar a un SWCNT (1D) y si se apilan varias hojas se forma grafito (3D) [2]. Obsérvese Fig. 1.2.



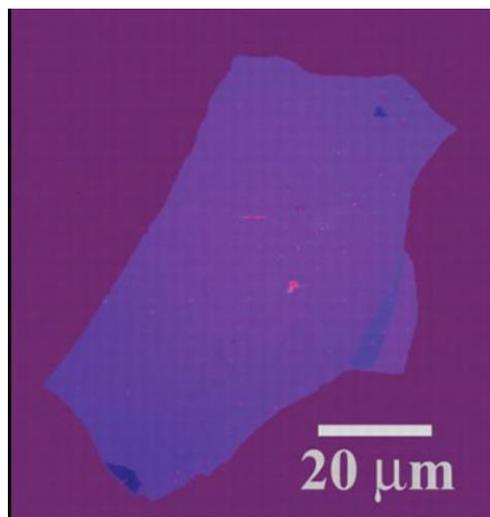
**Fig. 1.2.** Estructuras alótropicas de carbono grafito: (a) SWCNT (1D), (b) Fullereno (0D) y (c) grafito (3D).

## 1.2 El grafeno

### 1.2.1 Breve historia

Como ya se mencionó anteriormente, el grafeno en capas apiladas constituye al grafito laminar y comenzó a usarse de forma generalizada en la década de los 60s del siglo XVI [3]. El grafeno ha sido estudiado teóricamente desde 1947 por P.

Wallace [4], más adelante en 1956 por J. McClure [5] y en 1984 por G. Semenoff [6]. Sin embargo, Peierls [7, 8] y Landau [9] mostraron que, en la aproximación armónica estándar [10], las fluctuaciones térmicas deberían destruir el orden de largo alcance, resultando esencialmente en la fusión de una red 2D a cualquier temperatura finita hacia una red 3D. Además, Mermin y Wagner demostraron que un orden magnético de largo alcance no podía existir en una y dos dimensiones [11]. Por lo tanto, se pensaba que la obtención de láminas de grafeno de manera experimental no sería posible. Fue hasta el año 2004 que, Geim y Novoselov, obtuvieron de manera experimental una capa de grafeno mediante exfoliación mecánica (observar Fig. 1.3) [12]; además, se encontraron otros materiales bidimensionales, como el nitruro de boro y el disulfuro de molibdeno [13]. Se observó que estos materiales eran continuos y con alta calidad cristalina [12-17].



**Fig. 1.3.** Hojuela de grafeno sobre oblea de Si oxidado observada bajo campo brillante [12].

La conciliación de la existencia de cristales de espesor atómico con la teoría se basa en el argumento de que los cristales de dichas características se *estabilizan* en un estado metaestable al momento de su exfoliación y la formación de arrugas en las superficies exfoliadas. La pequeña superficie de estos materiales ( $\ll 1$  mm) y sus fuertes enlaces interatómicos hacen que las fluctuaciones térmicas no generen dislocaciones u otros defectos cristalinos, incluso a temperaturas elevadas [9,18,19]. De otra manera, se puede entender que, los cristales bidimensionales, extraídos de

sus correspondientes estructuras tridimensionales, se vuelven estables intrínsecamente a partir de la generación de wrinkles (un arrugamiento suave) en la tercera dimensión en una escala lateral del orden de 10 nm [17, 20]. Esta deformación tridimensional da origen a un incremento en la energía elástica del material, pero suprime las vibraciones térmicas, lo que, sobre cierta temperatura, puede minimizar la energía libre total [20].

Sin embargo, se debe tener en cuenta que estructuras semejantes al grafeno (GICs, GO y rGO) ya eran conocidas desde 1840 por Schafhaeuti quién reportó la inserción de ácido o metal alcalino entre las láminas de carbono y la exfoliación de grafito con ácido sulfúrico y ácido nítrico [21]. Después, en 1859 Brodie [22], en 1899 Staudenmair [23] y en 1958 Hummers [24] también produjeron GO por exfoliación de grafito utilizando agentes oxidantes fuertes. En 1962, Boehm (quien acuñó el término “grafeno” en 1986 como una combinación de grafito y el sufijo *-eno semejante*) y colaboradores reportaron por primera vez carbón lamelar contenedor de una pequeña cantidad de hidrógeno y oxígeno mediante la reducción química de dispersiones de GO en medios alcalinos diluidos con hidracina, sulfuro de hidrógeno o sales de hierro (II) [25]. La reducción térmica del GO fue publicada también por el mismo grupo en el mismo año [26].

El grafeno desde su descubrimiento ha despertado un gran interés científico debido a sus notables propiedades [27,28]; es excelente conductor eléctrico [29] y térmico [30], transparente [31], elástico [32,33], altamente impermeable [34,35], extremadamente fuerte [33] y uno de los materiales 2D más finos [35] nunca obtenido.

## 1.2.2 Propiedades del grafeno

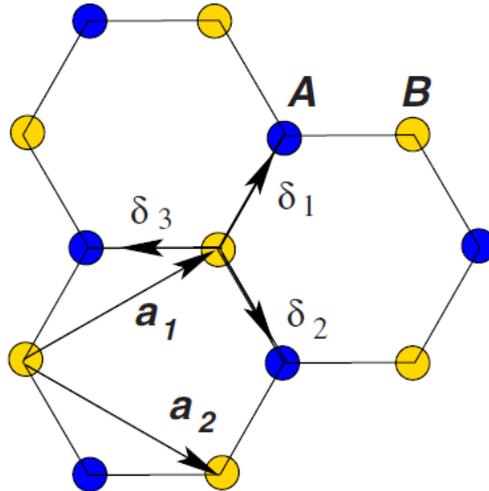
### 1.2.2.1 Estructura

Como ya se ha mencionado, el grafeno es una hoja de átomos de carbono bidimensional en una estructura hexagonal (observar Fig. 1.4) exfoliada del grafito. Los vectores de red pueden ser descritos como:

$$a_1 = \frac{a}{2} (3, \sqrt{3}) \quad a_2 = \frac{a}{2} (3, -\sqrt{3})$$

donde  $a \approx 1.42 \text{ \AA}$ . Los vectores de la red recíproca están dados por:

$$b_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \quad b_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3})$$

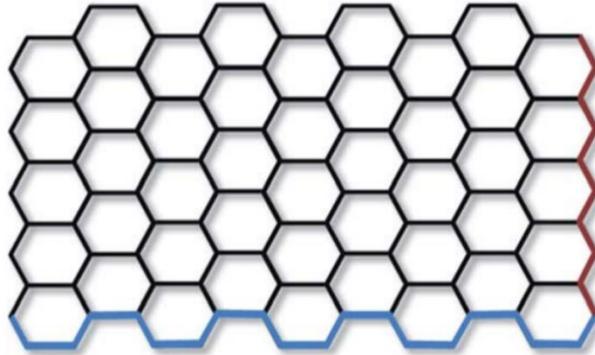


**Fig. 1.4.** Estructura de red de grafeno, hecha de dos redes triangulares interpenetrantes ( $a_1$  y  $a_2$  son los vectores de la celda unitaria,  $\delta_j$ ,  $j=1,2,3$  son los vectores de los vecinos más cercanos).

Tres electrones de valencia de átomos de carbono en el grafeno forman enlaces ( $\sigma$ ) con sus vecinos próximos, mientras que el cuarto electrón de cada átomo de carbono se localiza en los orbitales  $p_z$  perpendiculares a la hoja plana formando enlaces ( $\pi$ ) altamente deslocalizados con los otros [37,38].

El término grafeno es comúnmente acompañado de los sufijos: “mono-capa”, “bi-capa” o “de pocas-capas”. Esto se debe a que las propiedades electrónicas del grafeno bi-capa o de pocas-capas son distintas de las propiedades electrónicas del grafito [18,39]. Aunque el término grafeno de pocas capas no está rigurosamente definido, es generalmente aceptado que sean menos de 10 capas. El grafeno mono-capa existe en forma ondulada (wrinkles) sin apilamiento de hojas [17,40,41]. Mientras que, en el grafeno de pocas-capas se puede tener una serie de disposiciones de apilamiento, incluyendo ABAB (apilamiento de Bernal), ABCABC (apilamiento romboédrico) y, menos común, AAA [42,43]. Los bordes del grafeno son llamados como borde armchair o borde zig-zag (observar Fig. 1.5) debido a la

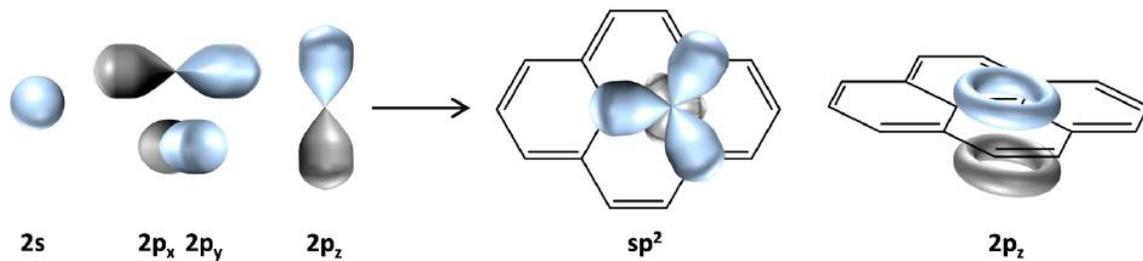
disposición individual del enrejado en la escala atómica. Para la mayoría del grafeno sintetizado los bordes consisten en una mezcla de ambos.



**Fig. 1.5.** Bordes armchair (azul) y zig-zag (rojo) en una mono-capa de grafeno [38].

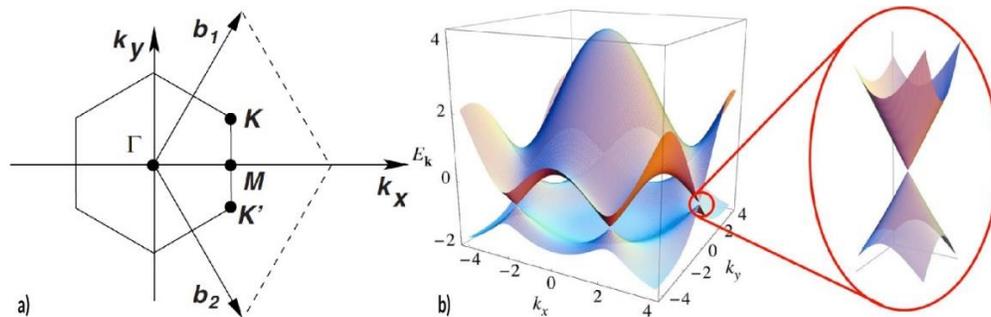
### 1.2.1.2 Propiedades electrónicas

En el grafeno se observan tres orbitales híbridos  $sp^2$  en el plano formados a partir de los orbitales  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  (enlaces  $\sigma$ ) y un orbital fuera del plano  $2p_z$  que forma un sistema deslocalizado de electrones por encima y por debajo del plano de red del grafeno (enlaces  $\pi$ ). Obsérvese Fig. 1.6. Los enlaces  $\sigma$  son fuertemente direccionados y funcionan como el esqueleto rígido que determina la estructura cristalina hexagonal en el grafeno; mientras que, en los enlaces  $\pi$  los electrones se encuentran deslocalizados con respecto al plano de la red. Debido al principio de exclusión de Pauli, los enlaces  $\sigma$  forman una banda de valencia con una energía muy alejada del nivel de Fermi. Por otro lado, la deslocalización electrónica, debida a la conjugación  $\pi$  de largo alcance, hace posible la gran movilidad de los portadores de carga, regulando las propiedades electrónicas del material [36].



**Fig. 1.6.** Hibridación orbital y enlace en grafeno [44].

P. Wallace, en 1947, describió un comportamiento semimetálico inusual en el grafeno [4]. La estructura de las bandas electrónicas obtenida para el grafeno mono-capa se muestra en la fig. 1.7. La banda de valencia está formada por la combinación de los orbitales  $\pi$  enlazados (bonding), mientras que la banda de conducción se forma por la combinación de orbitales  $\pi^*$  no enlazados (antibonding). Las bandas de conducción y valencia se tocan en seis puntos, los cuales son llamados como puntos de Dirac [45]. De esos puntos,  $\mathbf{K}$  y  $\mathbf{K}^*$  son independientes y determinan la zona de Brillouin. La estructura electrónica de las bandas de valencia y conducción pueden ser representadas por dos conos simétricos tocándose en un punto de Dirac, para energías menores a 1 eV. Debido a esto el grafeno presenta la característica de semimetal o semiconductor con gap cero, en tamaños de capa del orden de micrómetros a cientos de nanómetros [46].



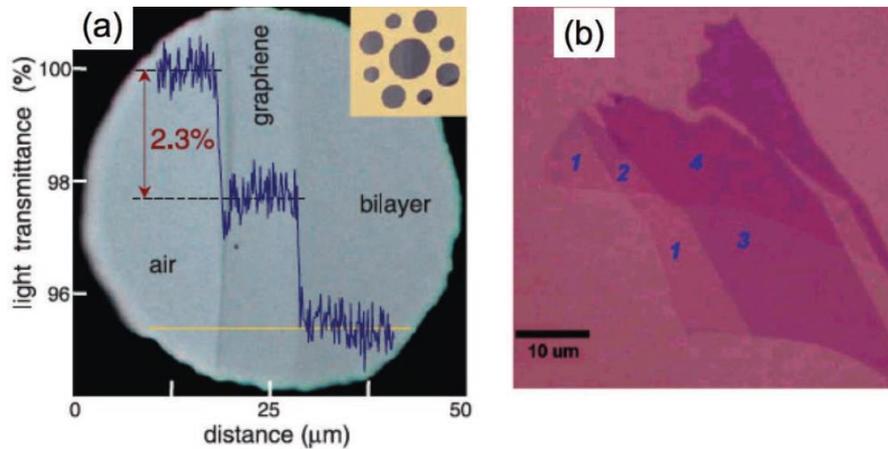
**Fig. 1.7.** a) Zona de Brillouin. Los conos de Dirac están localizados en los puntos  $K$  y  $K'$ . b) Dispersión electrónica en la estructura del grafeno. Zoom de las bandas de energía cerca de uno de los puntos de Dirac [36].

Las propiedades electrónicas distintivas de los materiales 2D surgen del confinamiento de los excitones, cuasi partículas que se generan debido a excitaciones ópticas, en la dirección del espesor de la hoja [47]. Este confinamiento cuántico introduce efectos relativistas a los portadores de carga, los cuales se comportan como fermiones de Dirac [14,36]: los electrones tienen masa de reposo cero y se mueven a través de la hoja con poca dispersión, incluso a temperatura ambiente [48].

### 1.2.1.3 Propiedades ópticas

La opacidad del grafeno mono-capa es 2.3 % (Fig. 1.8), es decir, 97.7 % es su transparencia óptica, lo cual dificulta su observación. Sin embargo, cuando es

transferido a una oblea de silicio con una capa de dióxido de silicio ( $\approx 300$  nm) este se hace visible. Es posible detectar el número de capas de grafeno a través de los cambios de color debido a las variaciones de espesor sobre la oblea de silicio [49].



**Fig. 1.8.** (a) Fotografía de una abertura de  $50 \mu\text{m}$  parcialmente cubierta por grafeno y su bicapa. El perfil de exploración de línea muestra la intensidad de la luz blanca transmitida a lo largo de la línea amarilla; (b) Imagen óptica de hojuelas de grafeno con una, dos, tres y cuatro capas sobre una capa de  $\text{SiO}_2$  de  $285$  nm encima de un substrato de Si [49, 50].

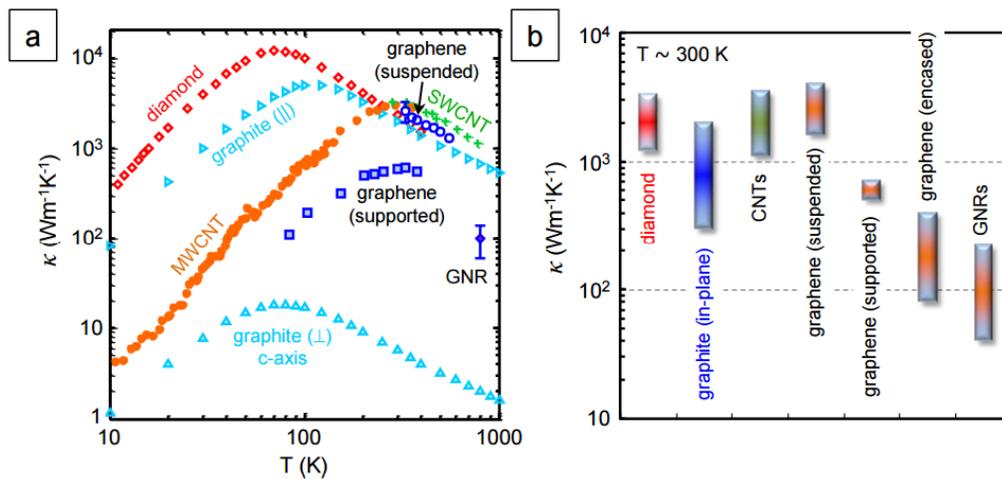
En la región del ultravioleta,  $\approx 270$  nm, se presenta un máximo en el espectro de absorbancia del grafeno, lo cual se atribuye a las transiciones electrónicas entre estados  $\pi$  y  $\pi^*$ . Las transiciones ópticas se pueden modular considerablemente por medio del uso de un voltaje, lo que posibilita el desarrollo de dispositivos ópticos basados en grafeno. Aún más, usando voltajes se puede inducir un gap de banda adecuado al grafeno para posibilitar el hecho de conseguir derivados fotoluminiscentes [51,52].

La alta conductividad eléctrica y alta transparencia óptica promueven al grafeno como candidato para la producción de electrodos transparentes, requeridos para aplicaciones en pantallas táctiles, pantallas de cristal líquido, celdas solares fotovoltaicas y OLEDs [18].

#### 1.2.1.4 Propiedades térmicas

La conductividad térmica en el plano del grafeno a temperatura ambiente está entre las más altas de cualquier material conocido, aproximadamente  $2000\text{-}4000 \text{ W m}^{-1}$

$K^{-1}$  para muestras suspendidas libremente [53-55] (Fig. 1.9). El extremo superior de este intervalo se alcanza para muestras purificadas isotópicamente (0,01%  $^{13}C$ ) con granos grandes [55], mientras que el extremo inferior corresponde a muestras isotópicamente mezcladas o aquellas con tamaños de grano más pequeños. Naturalmente, cualquier desorden adicional o incluso residuo de la fabricación de la muestra [56] introducirá más dispersión de fonón y disminuirá estos valores. Por comparación, la conductividad térmica del diamante natural es  $\sim 2200 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  a temperatura ambiente [57, 58] (la del diamante purificado isotópicamente es 50% más alta, o  $\sim 3300 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) y las de otros materiales relacionados se representan en la fig. 1.9.



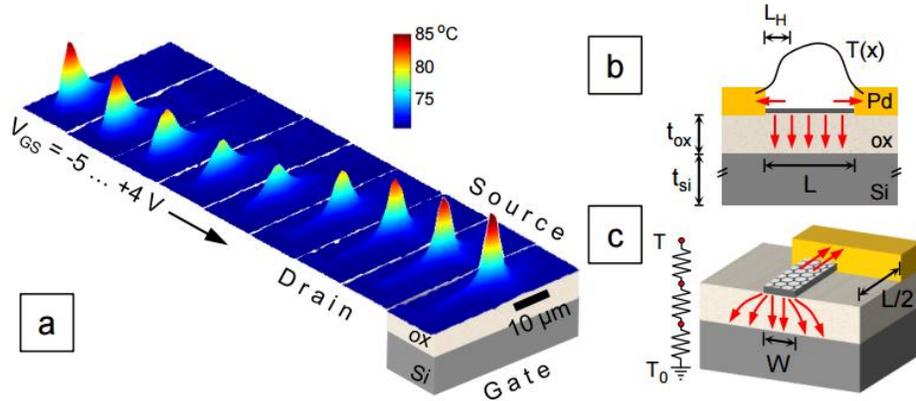
**Fig. 1.9.** a) Conductividad térmica  $\kappa$  como una función de la temperatura para distintos materiales carbonosos. b) Intervalos de conductividad térmica  $\kappa$  a temperatura ambiente para distintos materiales en base carbono [59].

Por el contrario, el flujo de calor en la dirección del plano transversal (a lo largo del eje c) del grafeno y el grafito está fuertemente limitado por débiles interacciones interplanares van der Waals. La conductividad térmica a lo largo del eje c del grafito pirolítico es de sólo  $\sim 6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  a temperatura ambiente [1, 59]. El flujo de calor perpendicular a una lámina de grafeno está también limitado por interacciones débiles de van der Waals con sustratos adyacentes, tales como  $\text{SiO}_2$ . La métrica relevante para el flujo de calor a través de tales interfaces es la conductancia térmica por unidad de área,  $G'' = Q'' / \Delta T \approx 50 \text{ MW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  a temperatura ambiente [60-62]. Esto es aproximadamente equivalente a la resistencia térmica de una capa de  $\text{SiO}_2$

de 25 nm aprox. [63] y podría convertirse en un cuello de botella de disipación limitante en dispositivos de grafeno e interconexiones de gran escala [64]. Curiosamente, la resistencia térmica  $1/G$ , no cambia significativamente a través de muestras de grafeno de pocas capas [61] (es decir, de una a 10 capas), lo que indica que la resistencia térmica entre el grafeno y su entorno domina la que existe entre las hojas individuales de grafeno. De hecho, la conductancia térmica interplanar del grafito en masa es  $\sim 24 \text{ GW m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  si se asume la distancia típica de  $3,35\text{-\AA}$  y la conductividad térmica del eje c.

A pesar de su alto valor a temperatura ambiente para muestras suspendidas libremente, la conductividad térmica en el plano del grafeno disminuye significativamente cuando este material 2D está en contacto con un sustrato o confinado a GNRs. Este comportamiento no es inesperado, dado que la propagación de fonones en una lámina de grafeno atómicamente delgada es probable que sea muy sensible a las perturbaciones de superficie o borde. A temperatura ambiente, la conductividad térmica del grafeno soportado [65] por  $\text{SiO}_2$  se midió como  $\sim 600 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , la del grafeno [66] encapsulado en  $\text{SiO}_2$  se midió como  $\sim 160 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , y la de los GNRs soportados [64] se estimó como  $\sim 80 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  para muestras de  $\sim 20 \text{ nm}$  de ancho. Aunque pueden existir diferencias entre estos estudios en términos de defectos introducidos durante la fabricación de la muestra, por ejemplo, los resultados sugieren una clara disminución de la conductividad térmica del grafeno aislado (libremente suspendido), en consonancia con las predicciones teóricas [67-69].

En el contexto de los dispositivos a nanoescala y las interconexiones, se cree que el grafeno tiene ventajas sobre otros materiales debido a su mayor conductividad térmica. Por lo tanto, una alta conductividad térmica podría sugerir superficialmente una muy buena disipación del calor y un bajo aumento de la temperatura durante el funcionamiento del dispositivo. Sin embargo, bajo condiciones de operación de campo eléctrico alto y alta temperatura (es decir, circuitos típicos), puede ocurrir una disipación significativa y un aumento de temperatura en los dispositivos de grafeno [64,70] como se muestra en la Fig. 1.10.



**Fig. 1.10.** a) Imagen infrarroja de temperatura en un transistor de efecto de campo de grafeno funcional con un sesgo de drenaje de  $V_{DS} = -12$  V y polarización de puerta variable [70]. b) Sección transversal longitudinal de un dispositivo de grafeno o interconexión, que muestra las vías de disipación de calor (flechas rojas) y el perfil de temperatura  $T(x)$ . c) Sección transversal que muestra la disipación de calor de un estrecho GNR ( $W < t_{ox}$ ), que se beneficia del calor lateral que se extiende en el sustrato y puede transportar densidades de corriente de pico ( $\sim 10^9$  A/cm<sup>2</sup>) más altas que las llevadas por cintas de grafeno anchas [64,71].

### 1.2.1.5 Propiedades mecánicas

Las excepcionales propiedades mecánicas del grafeno son de suma importancia para sus aplicaciones, ya que son muy necesarias para: explotar el grafeno como un material estructural de gran resistencia, comprender y controlar la durabilidad del grafeno utilizado en la electrónica y el almacenamiento de energía, plastificar especímenes curvos de grafeno para aplicaciones electrónicas y estructurales, así como, explotar nanocompuestos con inclusiones de grafeno como materiales estructurales y/o funcionales.

En general, las propiedades mecánicas de un sólido cristalino son controladas por las características de su red cristalina prístina y defectos estructurales como dislocaciones y los límites de grano [72,73]. Por ejemplo, las interacciones átomo-átomo en la red cristalina ideal, libre de defectos, así como la geometría de la red causan propiedades elásticas de un sólido, mientras que su resistencia y el estrés de flujo plástico están fuertemente afectados por las características de los defectos. Los defectos estructurales siempre están presentes en los sólidos macroscópicos convencionales, y por lo tanto su influencia crucial en las propiedades mecánicas de estos sólidos es inevitable. Sin embargo, en los sólidos a nanoescala, los

defectos pueden estar ausentes al inicio, en un estado no deformado debido a los efectos de nanoescala y de superficie libre y, por lo tanto, estos sólidos pueden mostrar una resistencia superior cerca de su valor más alto ideal [74]. En particular, es el caso de hojas de grafeno comparativamente pequeñas que pueden ser fabricadas en su estado prístino, libre de defectos.

Se ha encontrado experimentalmente que el grafeno muestra tanto un comportamiento elástico no lineal como una fractura frágil. La respuesta elástica no lineal del grafeno a la carga de tracción se describe como:  $\sigma = E\varepsilon + D\varepsilon^2$ , donde  $\sigma$  es la tensión aplicada,  $\varepsilon$  es la deformación elástica,  $E$  es el módulo de Young y  $D$  es la rigidez elástica de tercer orden. Según el experimento [33], el grafeno se caracteriza por el módulo de Young de  $E = 1.0$  TPa y la rigidez elástica de tercer orden  $D = -2.0$  TPa. La fractura frágil de grafeno se produce en un estrés crítico igual a su fuerza intrínseca de  $\sigma_{\text{int}} = 130$  GPa [33]. Este valor es el más alto jamás medido para materiales reales.

Los datos experimentales discutidos sobre el módulo de Young y la fuerza intrínseca exhibida por el grafeno prístino son consistentes con las simulaciones computacionales [75] las cuales muestran valores de  $E = 1.05$  TPa y  $\sigma_{\text{int}} = 110$  GPa. Estos valores de  $E$  y  $\sigma_{\text{int}}$  son extremadamente grandes y hacen al grafeno muy atractivo para aplicaciones estructurales. Al mismo tiempo, el grafeno puede ser fácilmente doblado y esto también es una característica específica que puede ser explotada en la práctica.

### **1.3 El óxido de grafeno**

Como ya se mencionó en secciones anteriores, estructuras semejantes al grafeno (GICs, GO y rGO) ya eran conocidas desde 1840 por Schafhaeutl quién reportó la inserción de ácido o metal alcalino entre las láminas de carbono y la exfoliación de grafito con ácido sulfúrico y ácido nítrico [21]. Sin embargo, en 1859, el químico británico Brodie usó lo que se puede reconocer como modificaciones de los métodos descritos por Schafhaeutl en un esfuerzo por caracterizar el peso molecular del grafito usando ácidos fuertes y oxidantes, como  $\text{KClO}_3$  [76,77]. El uso de estas condiciones resultó no sólo en la intercalación de las capas de grafito, sino también

en la oxidación química de su superficie, y en última instancia en la formación de GO. La modificación química de la superficie de grafito de esta manera ha demostrado ser un método valioso para una variedad de propósitos, incluyendo la preparación de GIC, GO y otros materiales similares; la preparación de una sola capa de rGO; y el uso de GO u óxido de grafeno como oxidantes químicos en reacciones sintéticas [78-80]. La funcionalidad de la superficie del grafito de esta manera disminuye las fuerzas interplanares que causan el apilamiento lamelar; por lo tanto, estas capas oxidadas pueden ser fácilmente exfoliadas bajo condiciones ultrasónicas, térmicas u otras condiciones energéticas.

### 1.3.1 Estructura

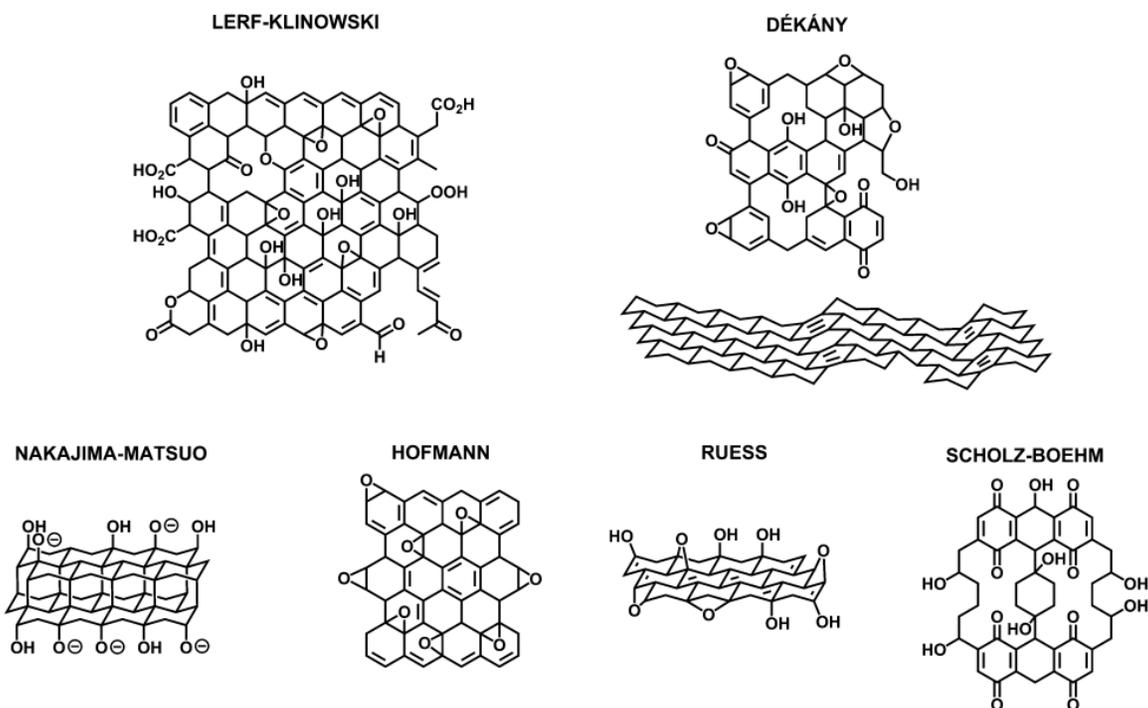
Como derivado del grafeno, el óxido de grafeno se describe como una hoja monocapa de carbonos hibridados  $sp^2$  y  $sp^3$ , donde el esqueleto del tipo grafeno está interrumpido por diversas funcionalidades oxidativas sobre el plano basal y los borde. Sin embargo, las proporciones relativas y las posiciones de estos grupos oxidativos son en gran parte desconocidas, y no está claro si existe o no coherencia entre diferentes lotes de GO [78]. Hay muchas razones para esto, pero los principales contribuyentes son la complejidad del material debido a su carácter amorfo y berthollide (es decir, la composición atómica no-estequiométrica) y la falta de técnicas analíticas precisas para caracterizar tales materiales (O mezclas de materiales). A pesar de estos obstáculos, se han realizado esfuerzos considerables para entender la estructura del GO, gran parte de ella con éxito.

Los grupos oxidativos encontrados en el GO son esencialmente defectos en la red  $sp^2$  prístina. Estos causan perturbaciones, o "arrugas" de la hoja similar al grafeno, dando como resultado un espesor de hoja aumentado y espaciamiento de capa [81]. Aunque se sabe que el material es amorfo,  $C_4O(OH)$  se usa como una fórmula química rudimentaria [82].

La dificultad de asignar al óxido de grafito (y, de hecho, al óxido de grafeno) una estructura química exacta proviene de la variación de la muestra a la muestra, la higroscopicidad y su naturaleza no estequiométrica [83]. A pesar de ello, se han propuesto varias estructuras a lo largo de los años [78] (Fig. 1.11). En 1939,

Hofmann y Holst propusieron un modelo del GO describiéndolo como un material a base de grafito con grupos epoxi distribuidos sobre el plano basal de las hojas apiladas [84]. Una estructura química la cual consideraba las diversas correcciones sugeridas fue entonces presentada en 1946 por Ruess [85], el cual introdujo grupos hidroxilo e hibridación  $sp^3$  significativa en la estructura. Además, propuso que las especies de epoxis no sólo se limitan a las que se encuentran en los sitios de puente de los átomos de carbono (1,2-eter), sino que también existen epoxis con átomos de O que conectan los átomos de C del sitio 1,3 (1,3-eter) y el esqueleto de C está fuertemente distorsionado en tres dimensiones por hidroxilos y estos 1,3-eteres. El modelo Scholz-Boehm de 1969 [86] rechazó notablemente la idea de los grupos éter y epoxi, sugiriendo en cambio que las especies quinoidales se incorporaran en las hojas de tipo grafeno. Diecinueve años después, Nakajima et al. propusieron su modelo de óxido de grafeno [87] en el que razonaron que la estructura era similar a  $(C_2F)_n$  con la presencia de grupos carbonilo e hidroxilo, así como agua adsorbida que se intercalaba entre las láminas gráficas. El modelo de Szabo y Dékány [88] incorporó las características de los modelos de Scholz-Boehm y Ruess.

El modelo estructural más aceptado de GO es el modelo de Lerf-Klinowski (véase la figura 1.11) [89] y está definido por dos regiones distintas en la estructura del GO: una de átomos de carbono ligeramente funcionalizados, predominantemente hibridados de tipo  $sp^2$  (grafeno) y una segunda de átomos de carbono altamente oxigenados hibridados de forma  $sp^3$ . En este modelo, se proponen grupos funcionales hidroxilo y epóxido para decorar el plano basal que se segregan en islas entre las regiones de tipo grafeno ligeramente oxidadas, mientras que los ácidos carboxílicos o carboxilatos, dependiendo del pH de la solución, están presentes en los bordes de las hojas. Además, se sabe que las duras condiciones de oxidación "fragmentan" el grafito en partículas más pequeñas. Se cree que este efecto se produce en un proceso escalonado a través de la oxidación progresiva de epóxidos, defectos u otra funcionalidad sobre la superficie de carbono, dando como resultado la formación de agujeros en el plano, tamaños de hojuelas más pequeñas y especies altamente oxidadas en la periferia de las láminas [90-92].

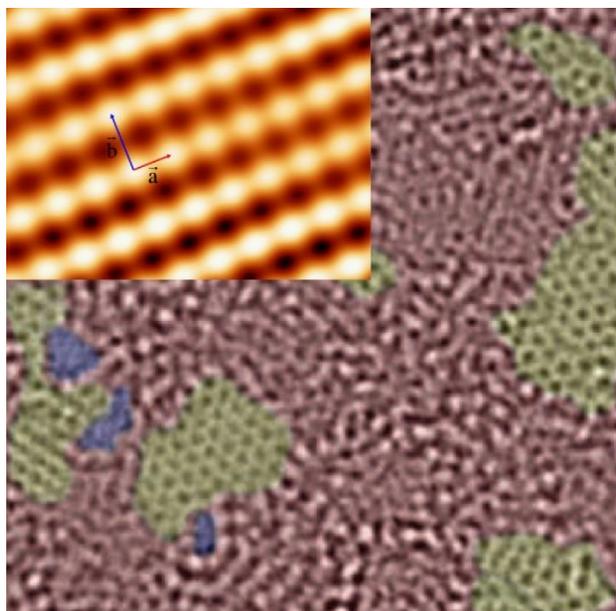


**Fig. 1.11.** Resumen de los modelos estructurales del GO que se han propuesto, incluyendo ejemplos modernos (modelos de Lerf-Klinowski y Dékány), así como ejemplos anteriores (modelos de Nakajima-Matsuo, Hofmann, Ruess y Scholz-Boehm) [78,83,88].

Los grupos que contienen oxígeno y sus disposiciones a través de la red de carbono son críticos para obtener una visión completa de la estructura del GO. Técnicas microscópicas pueden proporcionar una visión profunda de los tipos de grupos funcionales oxigenados en el GO y sus distribuciones. Utilizando los espectros de resonancia magnética nuclear (NMR)  $^{13}\text{C}$  y  $^1\text{H}$ , Lerf et al. [89] revisaron la estructura del GO y asignaron críticamente la línea de cambio químico alrededor de 60 ppm a 1,2-éteres en lugar de 1,3-éteres; ellos también confirmaron la asignación de la línea alrededor de 70 ppm a los hidroxilos. Actualmente, los tres principales picos de cambio químico alrededor de 60, 70 y 130 ppm han sido comúnmente aceptados y asignados a epoxi (a menos que se indique lo contrario, epoxi se refiere a 1,2-éter), hidroxilo y carbono  $\text{sp}^2$ , respectivamente [88,89,93-99]. Hasta entonces, se determinó que el epoxi y el hidroxilo eran dos grupos funcionales principales a través del plano basal en el GO. En 2009, Gao y Ajayan et al. [105] asignaron adicionalmente el pico alrededor de 101 ppm al grupo lactol de anillo de cinco o seis miembros decorado en el borde de huecos en hojuelas del GO. Para obtener

información sobre la distribución de los grupos funcionales principales, los espectros de NMR de dos- y multi-dimensiones conducidos por el grupo de Ruoff, revelaron que el epoxi y el hidroxilo estaban cerca unos de otros, con algunas diminutas islas de puros epoxis o hidroxilos [95,96]. Los principales picos en el NMR mencionado anteriormente estaban relacionados con los átomos de carbono unidos a átomos de oxígeno. Sin embargo, la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) mostraron evidencia de que los átomos de carbono  $sp^2$  están acompañados por otros tres carbonos conectados con grupos epoxi o hidroxilo (unidos), carbonilo (doble enlace) y carboxilo (triple enlace), respectivamente [80,88,93,100,101].

Aunque el consenso es que el GO está decorado por epoxis e hidroxilos, los cuales están distribuidos al azar a través de la columna vertebral de carbono, y carbonilos y carboxilos están principalmente unidos en el borde, todavía hay cierta incertidumbre alrededor de la morfología del GO, por ejemplo, si tiene pequeñas islas de ordenamiento estructural. La estructura fina de absorción de rayos X del borde cercano (NEXAFS) para el borde O-K sugiere que los carbonilos en el GO están dispuestos en la capa de carbono en promedio, y hay estructura ordenada localmente de algunos grupos funcionales oxigenados [102]. De nuevo, esta estructura ordenada es elusiva hasta que se realizó un estudio con microscopio de efecto túnel (STM) sobre hojas de grafeno oxidado exfoliado mostrando que una estructura ordenada existe de puro epoxis dispuestos en una red rectangular en ambos lados de la capa de carbono [103,104], como se muestra en la Fig. 1.12. Sin embargo, una vez que los hidroxilos están presentes, las regiones oxidadas en el GO se vuelven amorfas (Fig. 1.12) y la estructura ordenada sólo puede desarrollarse bajo condiciones específicas.



**Fig. 1.12.** Caracterización morfológica del GO. Imagen TEM corregida por aberración de una sola hoja suspendida de GO, el área roja representa las funcionalidades de oxígeno, la región de grafito y los orificios se indican en verde y azul, respectivamente. La inserción es la imagen STM de alta resolución de UHV STM de grafeno oxidado exfoliado que revela una red rectangular con  $a = (0,273 \pm 0,008)$  nm y  $b = (0,406 \pm 0,013)$  nm [103,104].

Para mejorar la comprensión que hay detrás de la química del GO, es necesario averiguar más sobre su estructura. Es de particular importancia la disposición de los grupos alquenos, ya que la cantidad de conjugación presente afectará a la estructura electrónica del GO y a su reactividad química [78].

### 1.3.2 Degradación

Una dificultad particular al estudiar la estructura de GO es que no parece ser un material estable; ya que, la reactividad química y dispersabilidad del GO cambia con la edad de la muestra. Algunas investigaciones han sugerido que el GO es de hecho un material meta-estable donde su estructura y reactividad evolucionan con el tiempo [105,106]. Se ha sugerido que el GO, a temperatura ambiente, está sometido a modificaciones químicas espontáneas y reducción con un tiempo de relajación de ~35 días. Los estudios de la teoría experimental y de la DFT indican que los grupos epóxido en la superficie de las hojas del GO pueden ser hidrolizados lentamente; estos cambios estructurales y químicos son impulsados por la disponibilidad de especies H en las láminas gráficas oxidadas. El exceso de especies H contenidas

en películas de GO recién preparadas se consumen progresivamente por reacción primero con grupos epóxido y segundo con grupos hidroxilo para formar moléculas de agua que pueden liberarse.

### **1.3.3 Talón de Aquiles**

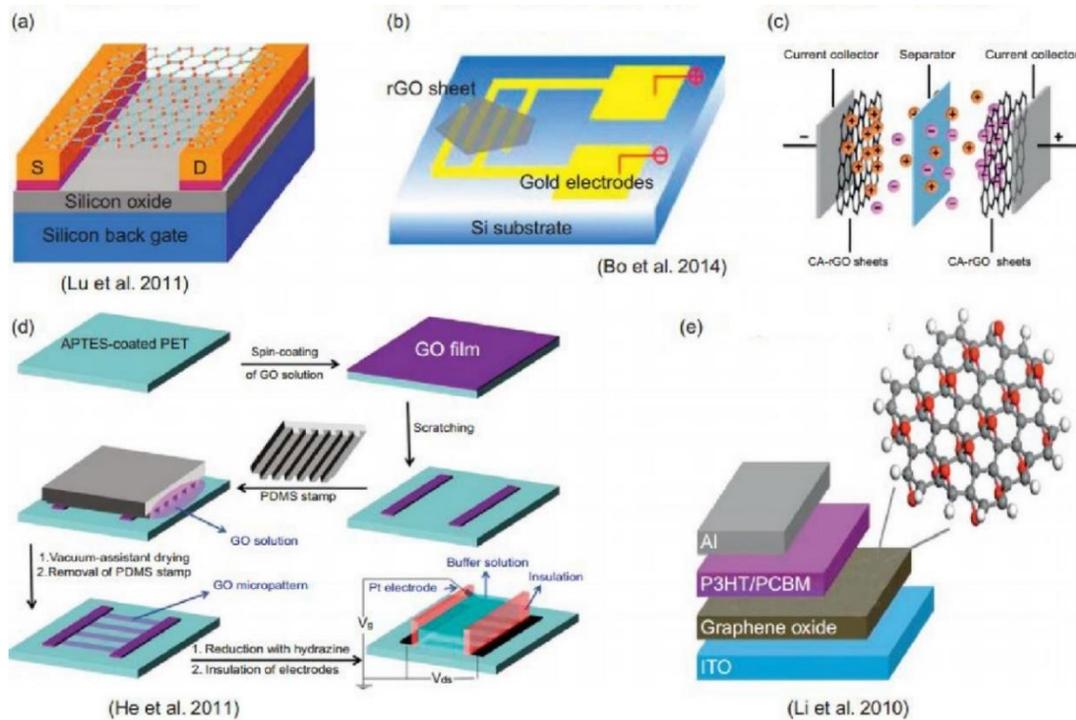
La producción de GO en masa presenta dos ventajas importantes: 1.- El proceso químico utiliza grafito, relativamente barato, como materia prima para producir las hojas de GO. 2.- Las láminas de GO obtenidas son altamente hidrofóbicas y, por tanto, pueden formar fácilmente coloides acuosos estables; esto facilita un procedimiento de solución simple y factible para la producción en masa de rGO. Sin embargo, el grafito se convierte gradualmente en un aislante durante el proceso de oxidación como parte de la geometría planificada  $sp^2$  transformada en geometría  $sp^3$  distorsionada, lo que hace que pierda las propiedades electrónicas del grafito [107]. El GO se tiene que reducir para restablecer las redes de grafeno aromático para que se pueda recuperar la conductividad eléctrica, en cuyo caso, la mayor parte de las funcionalidades que contienen oxígeno tienen que ser eliminadas. Sin embargo, una disminución gradual en el carácter hidrofílico ocurre durante el proceso de reducción del GO, que a menudo resulta en aglomeración y precipitación irreversibles.

### **1.3.3 Aplicaciones**

#### **1.3.3.1 GO en dispositivos electrónicos**

Varios dispositivos electrónicos han sido fabricados utilizando el GO como material de partida para al menos uno de los componentes. Uno de estos dispositivos es un transistor de efecto de campo basado en grafeno (FET) [108]. Liu et al. [109] estudiaron el sensor electroquímico de glucosa usando GO funcionalizado con glucosa oxidasa después de ser depositado sobre un electrodo. Una de las principales áreas donde se espera que se utilice el GO es en la producción de películas conductoras transparentes después de ser depositadas sobre cualquier sustrato. Dichos recubrimientos podrían utilizarse en electrónica flexible, celdas solares, dispositivos de cristal líquido, sensores químicos y dispositivos de pantalla

táctil. Cai et al. [110], Matyba et al. [111], y Becerril et al. [112] usaron GO/rGO como un electrodo transparente para diodos emisores de luz (LEDs) y dispositivos de celdas solares. El electrodo transparente GO/rGO también se ha utilizado como capa de transporte de agujeros en celdas solares poliméricas y LEDs (Saha et al. [113], Li et al. [114]). En la figura 1.13 se muestran diferentes dispositivos electrónicos.



**Fig. 1.13.** (a) FET basado en rGO [115], (b y c) sensor de gas con rGO y supercapacitor basado en CA-rGO [116], (d) TFT basado en rGO [117] y (e) celda solar de polímero [114].

### 1.3.3.2 GO/rGO como dispositivo de almacenamiento de energía

El GO y el rGO tienen una superficie extremadamente alta; por lo tanto, estos materiales se consideran para uso como materiales de electrodo en baterías y condensadores de doble capa, así como celdas de combustible y celdas solares [37,118]. La producción del GO puede incrementarse fácilmente en comparación con otros materiales de grafeno y, por lo tanto, puede utilizarse rápidamente para fines relacionados con la energía. Su capacidad para almacenar hidrógeno podría, en el futuro, resultar muy útil para el almacenamiento de hidrógeno para su uso en las celdas de combustible de autos híbridos. Los nanocompuestos de GO/rGO

también pueden utilizarse para el almacenamiento de energía de alta capacidad en baterías de iones de litio de alta capacidad. Wang et. al. presentó en 2010 un trabajo donde se adsorbieron nanopartículas de óxido metálico aislantes eléctricamente sobre rGO para aumentar el rendimiento de estos materiales en baterías [119-123]. Zhou et al. [122] fabricaron el dispositivo de batería de iones de Li utilizando  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  envuelto en rGO (es decir,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en rGO) como material de ánodo y encontraron que la capacidad de almacenamiento de energía y la estabilidad del ciclo aumentaban en comparación con  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  puro o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Zhu et al. [37,118,124] hicieron rGO de alta área superficial usando exfoliación asistida por microondas y, por lo tanto, reduciendo el GO para la fabricación de supercapacitores como dispositivo de almacenamiento de energía. Bo et al. [116] fabricó sensores electrónicos de gas y supercapacitores con el ácido cafeico (CA)-rGO y encontraron un buen rendimiento para el potencial de detección y las aplicaciones de almacenamiento de energía.

### **1.3.3.3 GO/rGO como biosensores**

El GO/rGO es un material que podría utilizarse para aplicaciones de biosensibilidad, detección precoz de enfermedades e incluso para ayudar a encontrar curas para el cáncer y detectar moléculas biológicamente relevantes. El GO ha sido utilizado con éxito en biosensores fluorescentes para la detección de ADN y proteínas con una promesa de mejores diagnósticos para el VIH. Wang, Y. et al. [125] utilizaron el efecto FRET en un aptámero de ATP marcado con fluoresceína para detectar ATP tan bajo como  $10\ \mu\text{M}$ . Lu et al. [126] utilizaron ADN de cadena sencilla (ssDNA) con una etiqueta de fluorescencia y encontraron que se unían no covalentemente al GO con posterior extinción de la fluorescencia de la etiqueta. La adición de un ssDNA complementario eliminó el ADN marcado de la superficie del GO y restauró la fluorescencia. Song et al. [127] utilizaron GO funcionalizado con ácido fólico para detectar cáncer de cuello uterino humano y células de cáncer de mama humano.

### **1.3.3.4 Purificación de agua (filtro)**

La permeación de agua a través de una membrana ha sido atribuido al hinchamiento de las estructuras del GO, lo que permite una trayectoria de penetración de agua

entre capas de GO individuales. La distancia de la capa intermedia de óxido de grafito Hummers secado se ha reportado como 6.35 Å, pero en agua líquida aumenta a 11.6 Å. La velocidad de penetración de las membranas para el agua es de 0,1 mg/min/cm<sup>2</sup>, y la velocidad de difusión del agua es de 1 cm/h. Estos óxidos también podrían usarse como soluciones de membrana de intercambio catiónico KCl, HCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> y BaCl<sub>2</sub>. También se ha reportado que las membranas son permeables por grandes iones alcaloides porque estos son capaces de penetrar entre capas de GO [128]. Las membranas de GO también fueron estudiadas activamente en la década de 1960 para su aplicación en la desalinización de agua, pero nunca fueron usadas para aplicaciones prácticas [129]. Las tasas de retención de más del 90% fueron reportadas de soluciones de NaCl utilizando membranas estabilizadas de GO en una configuración de ósmosis inversa. Las membranas de GO se pueden utilizar para la filtración de agua de mar. El GO es muy fino (sólo un átomo de espesor), por lo que el agua simplemente aparece a través de los agujeros muy pequeños que están en el grafeno y deja la sal detrás. Una película de GO es 500 veces más delgada que el mejor filtro en el mercado y ~1000 veces más fuerte que el acero, pero su permeabilidad es ~100-veces mayor que la mejor membrana competitiva del mercado. Los especímenes permiten que los iones de sales comunes pasen a través del filtro, pero retengan algunos iones más grandes [129]. Los capilares estrechos permiten una permeación rápida por agua monocapa o bicapa. El helio no puede pasar a través de las membranas en condiciones de humedad libre, pero penetra fácilmente cuando se expone a gas húmedo, mientras que el vapor de agua pasa sin resistencia. Los laminados secos son estancos al vacío, pero cuando se sumergen en agua actúan como tamices moleculares, bloqueando algunos solutos con radios hidratados mayores de 4.5 Å.

#### **1.4 Potenciales aplicaciones del grafeno**

Las atractivas propiedades orientadas a la aplicación del grafeno, tales como su gran movilidad de portadores de carga, que son 40 veces más altas que la movilidad típica de electrones para Si, y su alta capacidad de transporte de corriente, hacen que el grafeno sea relevante para ser utilizado en dispositivos electrónicos. Además,

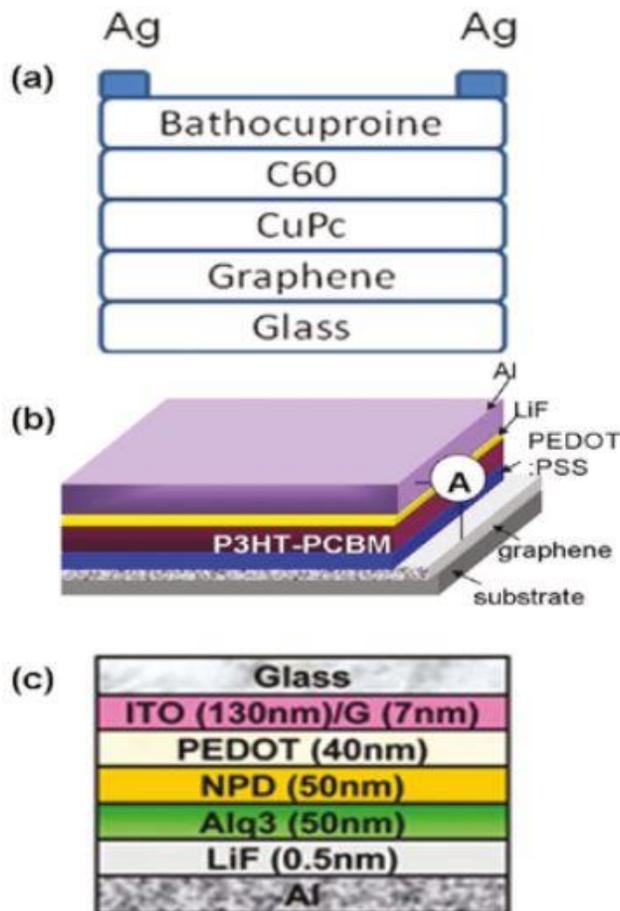
debido a la enorme conductividad térmica que es importante para los dispositivos electrónicos que se contraen a medida que aumenta la densidad del circuito, el grafeno mantiene los dispositivos frescos al disipar el calor eficientemente. Sin embargo, el crecimiento a gran escala de grafeno es necesario y crucial para explotar aún más estas propiedades del grafeno.

#### **1.4.1. Bloqueo de rayos UV**

Los derivados de grafeno se han empleado ampliamente como materiales de bloqueo de rayos UV para recubrir los tejidos y obtener tejidos funcionales [130-132]. El grafeno tiene un pico de absorción UV alrededor de 281 nm, por lo que puede absorber radiación UV con una longitud de onda comprendida en el intervalo de 100-281 nm. Para longitudes de onda >281 nm, la reflexión podría desempeñar un papel debido a la estructura planar del grafeno [131] Con un valor UPF>50, se consigue una excelente protección UV, en todos los trabajos realizados en bibliografía, se pueden conseguir fácilmente factores de UPF altos con concentraciones de grafeno bajas.

#### **1.4.2 Fotovoltaico orgánico (OPV) y diodo emisor de luz de electrodos transparentes de grafeno**

La figura 1.14 (a) muestra un dispositivo fotovoltaico orgánico bicapa con electrodos de óxido de grafeno. La transmitancia de la película de grafeno es 95%; Sin embargo, la resistividad de la hoja es mayor que 100 k $\Omega$ /sq [133]. La eficiencia de conversión de energía (PCE) es baja en aproximadamente 0,4%. La fabricación de una estructura de hetero-unión en masa para dispositivos fotovoltaicos orgánicos podría aumentar el PCE hasta un máximo de 1,01% reduciendo el óxido de grafeno, como se muestra en la Figura 1-4 (b). En el diodo emisor de luz orgánica, el grafeno reemplaza al ITO como electrodo de ánodo, como se muestra en la Figura 1-4 (c). El dispositivo muestra una luminancia de 300 cd/m<sup>2</sup>, que es similar al ITO; sin embargo, la resistividad de la capa de película de grafeno es tan grande como 800  $\Omega$ /sq [133].



**Fig. 1.14.** (a) bicapa orgánica fotovoltaica, (b) hetero-unión en masa y (c) diodo emisor de luz que reemplaza al ITO con grafeno [133].

### 1.4.3 rGO como tecnología de recubrimiento

Las películas multicapa de GO son ópticamente transparentes e impermeables en condiciones secas. Expuestos al agua (o vapor de agua), permiten el paso de moléculas más pequeñas de cierto tamaño. Las películas consisten en millones de hojuelas aleatoriamente apilados, dejando capilares nanométricos entre ellos. El cierre de estos nanocapilares mediante la reducción química con ácido hidro-yodico crea películas de rGO que son completamente impermeables a gases, líquidos o productos químicos fuertes >100 nm de espesor. Los cristales o las placas de cobre cubiertas con tal "pintura" de grafeno pueden utilizarse como recipientes para ácidos corrosivos. Las láminas de plástico recubiertas con grafeno podrían utilizarse en envases médicos para mejorar la vida útil.

#### 1.4.4 Electroodos a base de grafeno para EDLC

La primera utilización de grafeno como material activo para un electrodo EDLC fue reportada por Vivekchand et al. a principios de 2008 [134]. Ellos exfoliaban óxido de grafito a 1050 °C produciendo nano cintas de grafeno de 3 a 6 capas y un área superficial específica de 925 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. La caracterización electroquímica de electrodos hechos de estos materiales alcanzó 117 y 75 F g<sup>-1</sup> usando como electrolito acuoso 1M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y aprótico PYR<sub>14</sub>TFSI, respectivamente.

Este primer enfoque fue seguido por una caracterización de grafeno modificado químicamente como material de electrodo para ultracapacitores por Stoller et al. [135]. El grafeno modificado químicamente empleado tenía un SSA de aproximadamente 700 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, pero alcanzó 135.99 F g<sup>-1</sup> usando como electrolito acuoso 5.5M KOH y aprótico TEABF<sub>4</sub> / AN 1M, respectivamente.

Aunque ambas publicaciones alegaron haber empleado grafeno, el SSA medido de menos de 1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> indica en el mejor de los casos una utilización de grafeno multi-capas. En 2010, incluso se afirmó que "un supercapacitor de grafeno rompió el registro de almacenamiento" y competirían con las baterías de hidruro metálico [136,137]. Estas reivindicaciones se basaron en una publicación de Liu et al. [138], utilizando el denominado "grafeno curvado" como material activo para un electrodo EDLC. La naturaleza curvada introducida del grafeno parecía impedir que se vuelva a apilar y, por lo tanto, produjo una estructura mesoporosa. Sin embargo, el SSA de grafeno curvo fue de sólo 501 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, que es sólo un quinto de la superficie teórica del grafeno, pero el material alcanzó una capacitancia específica de 154 F g<sup>-1</sup> usando el líquido iónico EMIMBF<sub>4</sub>.

El primer electrodo a base de grafeno que demuestra una SSA de 3100 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> fue introducido en 2011 por Zhu et al. [124]. Utilizaron una exfoliación inducida por microondas de óxido de grafito produciendo nano cintas de grafeno que se activaron adicionalmente por KOH. Una investigación combinada a través de la adsorción de nitrógeno y CO<sub>2</sub> reveló que el material tenía microporos y ultramicroporos dando como resultado un SSA de hasta 3100 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. A pesar del SSA grande, la

capacitancia específica medida sólo alcanzó aproximadamente  $166 \text{ F g}^{-1}$  usando el líquido iónico diluido  $\text{BMIMBF}_4 / \text{AN}$ .

En resumen, ha habido diversos enfoques diferentes para utilizar carbonos de tipo grafeno como material de electrodo para EDLC, que han sido relevantes [37,139-146].

#### **1.4.5 Tejidos térmicamente conductores y telas ignífugas**

El grafeno también es conocido por su alta conductividad térmica [147], de hasta  $3000 \text{ W}\cdot\text{m}\cdot\text{K}^{-1}$ . De este modo, Abbas et al. [148] recubrieron tejidos de algodón con grafeno para aumentar su conductividad térmica. Esto podría ser útil para la producción de ropa de verano que permite la rápida disipación del calor. También es importante aumentar la hidrofilia de los tejidos, lo que permite que el sudor no se acumule, permitiendo así la disipación del calor. El aumento de la conductividad térmica se debió a la presencia del grafeno que es un buen conductor térmico y también se relacionó con la concentración de la carga. Además, la reducción de la permeabilidad al aire de los tejidos (porosidad más baja) también mejoró la conductividad térmica de los tejidos. Al comparar con otros rellenos térmicos (MWCNTs y BN), se obtuvieron mejores resultados con el grafeno. Los autores también realizaron el teñido de los tejidos conductores con diferentes colores y diferentes contenidos de carga para ver el efecto de las cargas sobre el color final del tejido. La conductividad térmica proporcionada por el rGO también minimizó el calentamiento resistivo y permitió la emisión de campo estable en dispositivos de emisión de campo [149]. Hu et al. [150] también observaron el aumento de la conductividad térmica de los tejidos de algodón cuando se recubre con nanoplacas de grafeno.

También se han empleado derivados de grafeno como materiales de carga ignífugos para producir telas con más estabilidad térmica y propiedades ignífugas. Huang et al. [151] recubrieron tejidos de algodón con ignífugo-poliacrilamida/GO intumescente capa por capa. Se observó un aumento en la temperatura de descomposición y el tiempo de ignición. Por el contrario, la velocidad de liberación de calor se redujo.

## **1.5 Desafíos actuales e investigación futura en el grafeno como nanomaterial**

Aunque la reducción total del GO a grafeno es todavía difícil de lograr, la reducción parcial de GO es bastante fácil. La estructura y la química de GO/rGO aún continúa en discusión, lo que puede ser útil para promover los usos, así como la comprensión científica de la naturaleza de este material. Sin embargo, las láminas de GO con una alta concentración de defectos de la red son difíciles de desoxigenar completamente, y los propios defectos son difíciles de curar por post-tratamiento. Como resultado, es necesaria una oxidación controlable durante la producción de GO para conseguir un material muy reducible. La investigación futura sobre GO/rGO debería centrarse principalmente en dos temas:

- (i) una comprensión mucho más profunda del mecanismo de reducción
- (ii) cómo controlar la oxidación del grafito y la reducción del GO

Esto se debe a que la funcionalización controlable puede alterar las propiedades del grafeno para cumplir con requisitos específicos en aplicaciones importantes para obtener grafeno libre de defectos y, por ejemplo, para cambiar el grafeno semimetálico sin ranuras en un semiconductor con un intervalo de banda adecuado. La investigación sobre la oxidación y la reducción combinada con una comprensión profunda de la estructura del grafeno puede permitirnos realizar un buen control de la fijación y eliminación de grupos funcionales a algunas ubicaciones específicas en el plano de carbono. Investigaciones adicionales sobre la oxidación controlable y la reducción del grafeno pueden facilitar las aplicaciones del grafeno como semiconductores utilizados en transistores y dispositivos fotoelectrónicos.

## **1.6 Implicaciones y significado de la investigación**

En este trabajo, se realizó una ruta solvotermal de un solo paso para la preparación de óxido de grafeno reducido utilizando grafito como material de partida para su posterior oxidación mediante el método reportado por Marcano et al. [152]. El método de reducción química emergente es la reducción solvotérmica [153,154,155]. Un proceso solvotérmico se realiza en un recipiente sellado, de modo que el disolvente puede ser llevado a una temperatura muy por encima de su punto

de ebullición por el aumento de la presión resultante del calentamiento [156]. En un proceso hidrotérmico, el agua supercrítica sobrecalentada puede desempeñar el papel de agente reductor y ofrece una alternativa química verde a los disolventes orgánicos. Además, sus propiedades fisicoquímicas pueden ser ampliamente modificadas con cambios en la presión y temperatura, lo que permite la catálisis de una variedad de reacciones de clivaje de enlaces heterolíticos (iónicos) en agua. Este proceso solvotermal es un método conveniente y seguro para la realización de rGO.

El principal objetivo de este trabajo fue la síntesis y caracterización de óxido de grafeno reducido mediante un proceso solvotermal de un solo paso. El estudio de la estructura, morfología, y la conductividad eléctrica del material obtenido para una posible aplicación en dispositivos orgánicos de almacenamiento de energía y la optimización de los parámetros para la obtención del material.

## 1.7 Referencias

- [1] H. Pierson, *Handbook of carbon, graphite, diamond, and fullerenes*, 1st ed. Park Ridge, N.J: Noyes Publications, 2001.
- [2] C. Srinivasan y R. Saraswathi, *From graphite to Graphene and now to graphane!*, *Curr. Sci.*, 97, 3, 2009.
- [3] H. Petroski, *The pencil A history of design and circumstance*, 1st ed. United States: Alfred A. Knopf, Inc., 1989.
- [4] P. Wallace, *The band theory of graphite*, *Phys. Rev.*, 71, 9, 1947.
- [5] J. McClure, *Diamagnetism of graphite*, *Phys. Rev.*, 104, 3, 1956.
- [6] G. Semenov, *Condensed-Matter simulation of a three-dimensional anomaly*, *Phys. Rev. Lett.*, 53, 26, 1984.
- [7] R. Peierls, *Bemerkungen über umwandlungstemperaturen*, *Helv. Phys. Acta*, 7, 1934.
- [8] R. Peierls, *Quelques propriétés typiques des corps solides*, *Ann. de l'I. H. P.*, 5, 3, 1935.
- [9] L. Landau y E. Lifshitz, *Statistical physics Part. I*, Pergamon Press, Oxford, 1980.
- [10] M. Born y K. Huang, *Dynamical theory of cristal lattices*, Clarendon Press, Oxford, 1954.
- [11] N. Mermin y H. Wagner, *Absence of ferromagnetism or antiferromagnetism in one- or two-dimensional isotropic Heissenberg models*, *Phys. Rev. Lett.*, 17, 22, 1966.
- [12] K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva y A. Firsov, *Electric fiel effect in atomically thin carbon films*, *Sci.*, 306, 2004.
- [13] K. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. Booth, V. Khotkevich, S. Morozov y A. Geim, *Two-dimensional atomic crystals*, *Proc. Natl Acad. Sci, USA*, 102, 2005.
- [14] K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, M. Katsnelson, I. Grigorieva, S. Dubonos y A. Firsov, *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in Graphene*, *Nat.*, 438, 2005.
- [15] Y. Zhang, Y. Tan, H. Stormer y P. Kim, *Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in Graphene*, *Nat.*, 438, 2005.
- [16] S. Stankovich, D. Dikin, G. Dommett, K. Kohlhaas, E. Zimney, E. Stach, R. Piner, S. Nguyen y R. Ruoff, *Graphene-based composite materials*, *Nat.*, 442, 2006.
- [17] J. Meyer, A. Geim, M. Katsnelson, K. Novoselov, T. Booth y S. Roth, *The structure of suspended Graphene sheets*, *Nat.*, 446, 2007.
- [18] A. Geim y K. Novoselov, *The rise of Graphene*, *Nat.*, 6, 2007.
- [19] N. Mermin, *Crystalline order in two dimensions*, *Phys. Rev.*, 176, 1, 1968.

- [20] D. Nelson, T. Piran y S. Weinberg, *Statistical mechanics of membranes and surfaces*, World Scient, Singapore, 2004.
- [21] C. Schafhaeutl, *On the combinations of carbon with silicon and iron, and other metals, forming the different species of cast iron, steel, and malleable*, The Lond. and Edin. Phil. Mag., 16, 104, 1840.
- [22] B. Brodie, *On the atomic weight of graphite*, Phil. Trans. R. Soc. of London, 149, 1859.
- [23] L. Staudenmaier, *Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure*, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 32, 1899.
- [24] W. Hummers y R. Offeman, *Preparation of graphitic oxide*, J. Am. Chem. Soc., 80, 1958.
- [25] H. Boehm, A. Clauss, G. Fischer y U. Hofmann, *Dünnste Kohlenstoff-Folien*, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 17, 1962.
- [26] H. Boehm, A. Clauss, G. Fischer y U. Hofmann, *Das Adsorptionsverhalten sehr dünner Kohlenstoff-Folien*, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 316, 1962.
- [27] K. Novoselov, *Graphene: Materials in the flatland (Nobel Lecture)*, Angew. Chem., Int. Ed., 50, 31, 2011.
- [28] V. Palermo, *Not a molecule, not a polymer, not a substrate... the many faces of Graphene as a chemical platform*, Chem. Comm., 49, 28, 2013.
- [29] I. Meric, M. Han, A. Young, B. Ozyilmaz, P. Kim y K. Shepard, *Current saturation in zero-bandgap, top-gated Graphene field-effect transistors*, Nat. Nanotechnol. 3, 2008.
- [30] A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao y C. Lau, *Superior thermal conductivity of single-layer Graphene*, Nano Lett. 8, 3, 2008.
- [31] K. Loh, Q. Bao, G. Eda y M. Chhowalla, *Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications*, Nat. Chem., 2, 12, 2010.
- [32] A. Sakhaee-Pour, *Elastic properties of single-layered Graphene sheet*, Solid State Commun., 149, 2009.
- [33] C. Lee, X. Wei, J. Kysar y J. Hone, *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer Graphene*, Sci., 321, 2008.
- [34] J. Bunch, S. Verbridge, J. Alden, A. van der Zande, J. Parpia, H. Craighead y P. McEuen, *Impermeable atomic membranes from Graphene sheets*, Nano Letter., 8, 8, 2008.
- [35] V. Berry, *Impermeability of Graphene and its applications*, Carbon, 62, 2013.
- [36] A. Castro, F. Guinea, N. Peres, K. Novoselov y A. Geim, *The electronic properties of Graphene*, Rev. Mod. Phys. 81, 109, 2009.
- [37] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J. Suk, J. Potts y R. Ruoff, *Graphene and Graphene oxide: synthesis, properties, and applications*, Adv. Mater., 22, 2010.
- [38] R. Edwards y K. Coleman, *Graphene synthesis: relationship to applications*, Nanoscale, 5, 2013.
- [39] B. Partoens y F. Peeters, *From Graphene to graphite: Electronic structure around the K point*, Phys. Rev. B, 74, 075404, 2006.
- [40] A. Fasolino, J. Los y M. Katsnelson, *Intrinsic ripples in Graphene*, Nat. Matter., 6, 2007.
- [41] E. Stolyarova, K. Rim, S. Ryu, J. Maultzsch, P. Kim, L. Brus, T. Heinz, M. Hybertsen y G. Flynn, *High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of mesoscopic Graphene sheets on an insulating Surface*, Proc. Natl. Acad. Sci., 104, 22, 2007.
- [42] K. Mak, J. Shan y T. Heinz, *Electronic structure of few-layers Graphene: Experimental demonstration of strong dependence on stacking sequence*, Phys. Rev. Lett., 104, 176404, 2010.
- [43] S. Horiuchi, T. Gotou, M. Fujiiwara, R. Sotooaka, M. Hirata, K. Kimoto, T. Asaka, T. Yokosawa, Y. Matsui, K. Watanabe y M. Sekita, *Carbon nanofilm with a new structure and property*, Jpn. J. Appl. Phys., 42, 2003.
- [44] H. Thomas, *The Structure and Reactivity of Graphene Oxide*, The University of Warwick, 2015.
- [45] X. Zhan, B. Rajaraman, H. Liu y S. Ramakrishna, S., *Graphene's potential in materials science and engineering*, RSC Adv., 4, 2014.
- [46] J. Yao, Y. Sun, M. Yang y Y. Duan, *Chemistry, physics and biology of Graphene-based nanomaterials: new horizons for sensing, imaging and medicine*, J. Mater. Chem. 22, 2012.
- [47] M. Goerbig, *Electronic properties of Graphene in a strong magnetic field*, Rev. Mod. Phys., 83, 2011.
- [48] K. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. Morozov, H. Stormer, U. Zeitler, J. Maan, G. Boebinger, P. Kim y A. Geim, *Room-temperature quantum hall effect in Graphene*, Sci., 315, 2007.
- [49] Z. Ni, H. Wang, J. Kasim, H. Fan, T. Yu, Y. Wu, Y. Feng y Z. Shen, *Graphene thickness determination using reflection and contrast spectroscopy*, Nano Lett., 7, 2007.

- [50] R. Nair, P. Blake, A. Grigorenko, K. Novoselov, T. Booth, T. Stauber, N. Peres y A. Geim, *Fine structure constant defines visual transparency of Graphene*, Science, 320, 2008.
- [51] T. Gokus, R. Nair, A. Bonetti, M. Böhmler, A. Lombardo, K. Novoselov, A. Geim, A. Ferrari y A. Hartschuch, *Making Graphene luminescent by oxygen plasma treatment*, ACS Nano, 3, 2009.
- [52] Y. Li, Y. Zhao, H. Cheng, Y. Hu, G. Shi, L. Dai y L. Qu, *Nitrogen-doped Graphene quantum dots with oxygen-rich functional groups*, J. Am. Chem. Soc., 134, 2011.
- [53] S. Chen, A. Moore, W. Cai, J. Suk, J. An, C. Mishra, C. Amos, C. Magnuson, J. Kang, L. Shi y R. Ruoff, *Raman measurements of thermal transport in suspended monolayer Graphene of variable sizes in vacuum and gaseous environments*, ACS Nano, 5, 2010.
- [54] A. Balandin, *Thermal properties of Graphene, carbon nanotubes and nanostructured carbon materials*, Nat. Mater., 10, 2011.
- [55] S. Chen, Q. Wu, C. Mishra, J. Kang, H. Zhang, K. Cho, W. Cai, A. Balandin y R. Ruoff, *Thermal conductivity of isotopically modified Graphene*, Nat. Mater., 11, 2012.
- [56] M. Pettes, I. Jo, Z. Yao y L. Shi, *Influence of polymeric residue on the thermal conductivity of suspended bilayer Graphene*, Nano Lett., 11, 2011.
- [57] T. Anthony, W. Banholzer, J. Fleischer, L. Wei, P. Kuo, R. Thomas y R. Pryor, *Thermal diffusivity of isotopically enriched  $^{12}\text{C}$  diamond*, Phys. Rev. B, 42, 1990.
- [58] R. Berman, *Thermal conductivity of isotopically enriched diamonds*, Phys. Rev. B 45, 1992.
- [59] E. Pop, V. Varshney y A. Roy, *Thermal properties of Graphene: Fundamentals and applications*, MRS Bulletin, 37, 2012.
- [60] Z. Chen, W. Jang, W. Bao, C. Lau y C. Dames, *Thermal contact resistance between Graphene and silicon dioxide*, Appl. Phys. Lett., 95, 2009.
- [61] Y. Koh, M. Bae, D. Cahill y E. Pop, *Heat conduction across monolayer and few-layer graphenes*, Nano Lett., 10, 2010.
- [62] K. Mak, C. Lui y T. Heinz, *Measurement of the thermal conductance of the Graphene/SiO<sub>2</sub> interface*, Appl. Phys. Lett., 97, 2010.
- [63] E. Pop, *Energy dissipation and transport in nanoscale devices*, Nano Res., 3, 2010.
- [64] A. Liao, J. Wu, X. Wang, K. Tahy, D. Jena, H. Dai y E. Pop, *Thermally limited current carrying ability of Graphene nanoribbons*, Phys. Rev. Lett., 106, 2011.
- [65] J. Seol, I. Jo, A. Moore, L. Lindsay, Z. Aitken, M. Pettes, X. Li, Z. Yao, R. Huang, D. Broido, N. Mingo, R. Ruoff y L. Shi, *Two-dimensional phonon transport in supported Graphene*, Sci., 328, 2010.
- [66] W. Jang, Z. Chen, W. Bao, C. Lau y C. Dames, *Thickness-dependent thermal conductivity of encased Graphene and ultrathin graphite*, Nano Lett., 10, 2010.
- [67] L. Lindsay, D. Broido y N. Mingo, *Flexural phonons and thermal transport in Graphene*, Phys. Rev. B, 82, 2010.
- [68] J. Haskins, A. Kinaci, C. Sevik, H. Sevinçli, G. Cuniberti y T. Çağın, *Control of thermal and electronic transport in defect-engineered Graphene nanoribbons*, ACS Nano 5, 2011.
- [69] Z. Aksamiya y I. Knezevic, *Lattice thermal conductivity of Graphene nanoribbons: Anisotropy and edge roughness scattering*, Appl. Phys. Lett., 98, 2011.
- [70] M.-H. Bae, S. Islam, V. Dorgan y E. Pop, *Scaling of high-field transport and localized heating in Graphene transistors*, ACS Nano, 5, 2011.
- [71] A. Behnam, A. Lyons, M.-H. Bae, E. Chow, S. Islam, C. Neumann y E. Pop, *Transport in nanoribbon interconnects obtained from Graphene grown by chemical vapor deposition*, Nano Lett., 12, 2012.
- [72] J. Hirth y J. Lothe, *Theory of dislocations*, Wiley, New York, 1982.
- [73] C. Koch, I. Ovid'ko, S. Seal y S. Veprek, *Structural nanocrystalline materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.
- [74] T. Zhu y J. Li, *Ultra-strength materials*, Prog. Mater. Sci., 55, 2010.
- [75] F. Liu, P. Ming y J. Li, *Ab initio calculation of ideal strength and phonon instability of Graphene under tension*, Phys. Rev. B, 76, 2007.
- [76] B. Brodie, *On the atomic weight of graphite*, Philos. Trans. R. Soc. London, 149, 1859.
- [77] B. Brodie, *XXIII.- Researches on the atomic weight of graphite*, J. Chem. Soc., 12, 1860.
- [78] D. Dreyer, S. Park, C. Bielawski y R. Ruoff, *The chemistry of Graphene oxide*, Chem. Soc. Rev., 39, 2010.
- [79] D. Dreyer, H.-P. Jia y C. Bielawski, *Graphene oxide: A convenient carbocatalyst for facilitating oxidation and hydration reactions*, Angew. Chem. Int. Ed., 49, 2010.

- [80] S. Stankovich, D. Dikin, R. Piner, K. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. Nguyen y R. Ruoff, *Synthesis of Graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*, Carbon, 45, 2007.
- [81] X. Shen, X. Lin, N. Yousefi, J. Jia y J.-K. Kim, *Wrinkling in Graphene sheets and Graphene oxide papers*, Carbon, 66, 2014.
- [82] N. Wilson, P. Pandey, R. Beanland, R. Young, I. Kinloch, L. Gong, Z. Liu, K. Suenaga, J. Rourke, S. York y J. Sloan, *Graphene oxide: structural analysis and application as a highly transparent support for electron microscopy*, Am. Chem. Soc. Nano, 3, 2009.
- [83] D. Dreyer, A. Todd y C. Bielawski, *Harnessing the chemistry of Graphene oxide*, Chem. Soc. Rev., 43, 2014.
- [84] U. Hofmann y R. Holst, *Über die säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. B., 72, 1939.
- [85] G. Ruess, *Über das Graphitoxhydroxyd (Graphitoxyd)*, Monatsh. Chem. 76, 1947.
- [86] W. Scholz y H. Boehm, *Untersuchungen am Graphitoxid. VI Betrachtungen zur Struktur des Graphitoxids*, Anorg. Allg. Chem., 369, 1969.
- [87] T. Nakajima, A. Mabuchi y R. Hagiwara, *A new structure model of graphite oxide*, Carbon, 26, 1988.
- [88] T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis y I. Dékány, *Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides*, Chem. Mater., 18, 2006.
- [89] A. Lerf, H. He, M. Forster y J. Klinowski, *Structure of Graphite oxide revisited*, J. Phys. Chem. B, 102, 1998.
- [90] S. Park y R. Ruoff, *Chemical methods for the production of graphenes*, Nat. Nanotechnol., 4, 2009.
- [91] Z. Li, W. Zhang, Y. Luo, J. Yang y J. Hou, *How Graphene is cut upon oxidation?*, J. Am. Chem. Soc., 131, 2009.
- [92] L. Ma, J. Wang y F. Ding, *Strain-induced orientation-selective cutting of Graphene into Graphene nanoribbons on oxidation*, Angew. Chem. Int. Ed., 51, 2012.
- [93] D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D. Field, C. Ventrice Jr. y R. Ruoff, *Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy*, Carbon, 47, 2009.
- [94] D. Boukhvalov y M. Katsnelson, *Modeling of graphite oxide*, J. Am. Chem. Soc., 130, 2008.
- [95] W. Cai, R. Piner, F. Stadermann, S. Park, M. Shaibat, Y. Ishii, D. Yang, A. Velamakanni, S. An, M. Stoller, J. An, D. Chen y R. Ruoff, *Synthesis and solid-state NMR structural characterization of <sup>13</sup>C-labeled graphite oxide*, Sci., 321, 2008.
- [96] L. Casabianca, M. Shaibat, W. Cai, S. Park, Richard Piner, R. Ruoff y Y. Ishii, *NMR-Based Structural Modeling of Graphite Oxide Using Multidimensional <sup>13</sup>C Solid-State NMR and ab Initio Chemical Shift Calculations*, J. Am. Chem. Soc., 132, 2010.
- [97] N. Lu, Y. Huang, H.-b. Li, Z. Li y J. Yang, *First principles nuclear magnetic resonance signatures of graphene oxide*, J. Chem. Phys., 133, 2010.
- [98] J.-A. Yan y M. Chou, *Oxidation functional groups on graphene: Structural and electronic properties*, Phys. Rev. B, 82, 2010.
- [99] W. Zhang, V. Carravetta, Z. Li, Y. Luo y J. Yang, *Oxidation states of graphene: Insights from computational spectroscopy*, J. Chem. Phys., 131, 2009.
- [100] H.-K. Jeong, Y. Lee, R. Lahaye, M.-H. Park, K. An, I. Kim, C.-W. Yang, C. Park, R. Ruoff y Y. Lee, *Evidence of graphitic AB stacking order of graphite oxides*, J. Am. Chem. Soc., 130, 2008.
- [101] C. Mattevi, G. Eda, S. Agnoli, S. Miller, K. Mkhoyan, O. Celik, D. Mastrogiovanni, G. Granozzi, E. Garfunkel y M. Chhowalla, *Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived Graphene thin films*, Adv. Funct. Mater., 19, 2009.
- [102] D. Pacilé, J. Meyer, A. Rodríguez, M. Papagno, C. Gómez-Navarro, R. Sundaram, M. Burghard, K. Kern, C. Carbone y U. Kaiser, *Electronic properties and atomic structure of graphene oxide membranes*, Carbon, 49, 2011.
- [103] D. Pandey, R. Reifengerger, R. Piner, *Scanning probe microscopy study of exfoliated oxidized graphene sheets*, Surf. Sci., 602, 2008.
- [104] K. Erickson, R. Erni, Z. Lee, N. Alem, W. Gannett y A. Zettl, *Determination of the local chemical structure of Graphene oxide and reduced Graphene oxide*, Adv. Mater., 22, 2010.

- [105] S. Kim, S. Zhou, Y. Hu, M. Acik, Y. Chabal, C. Berger, W. de Heer, A. Bongiorno y E. Riedo, *Room-temperature metastability of multilayer graphene oxide films*, Nat. Mater., 11, 2012.
- [106] C. Chua y M. Pumera, *Light and atmosphere affect the quasi-equilibrium states of graphite oxide and Graphene oxide powders*, Small, 11, 2015.
- [107] H. Schniepp, J.-L. Li, M. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. Adamson, R. Prud'homme, R. Car, D. Saville y I. Aksay, *Functionalized single Graphene sheets derived from splitting graphite oxide*, J. Phys. Chem. B, 110, 2006.
- [108] S. Wang, P. Ang, Z. Wang, A. Tang, J. Thong y K. Loh, *High mobility, printable, and solution-processed Graphene electronics*, Nano Lett., 10, 2010.
- [109] Y. Liu, D. Yu, C. Zeng, Z. Miao y L. Dai, *Biocompatible Graphene oxide-based glucose biosensors*, Langmuir, 26, 2010.
- [110] B. Cai, S. Wang, L. Huang, Y. Ning, Z. Zhang y G.-J. Zhang, *Ultrasensitive label-free detection of PNA-DNA hybridization by reduced Graphene oxide field-effect transistor biosensor*, Am. Chem. Soc. Nano, 8, 2014.
- [111] P. Matyba, H. Yamaguchi, G. Eda, M. Chhowalla, L. Edman y N. Robinson, *Graphene and mobile ions: The key to all-plastic, solution-processed light-emitting devices*, Am. Chem. Soc. Nano, 4, 2010.
- [112] H. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. Stoltenberg, Z. Bao y Y. Chen, *Evaluation of solution-processed reduced Graphene oxide films as transparent conductors*, Am. Chem. Soc. Nano, 2, 2008.
- [113] S. Saha, S. Bhaumik, T. Maji, T. Mandal y A. Pal, *Solution-processed reduced graphene oxide in light-emitting diodes and photovoltaic devices with the same pair of active materials*, Roy. Soc. Chem. Adv., 4, 2014.
- [114] S.-S. Li, K.-H. Tu, C.-C. Lin, C.-W. Chen y M. Chhowalla, *Solution-processable Graphene oxide as an efficient hole transport layer in polymer solar cells*, Am. Chem. Soc. Nano, 4, 2010.
- [115] G. Lu, S. Park, K. Yu, R. Ruoff, L. Ocola, D. Rosenmann y J. Chen, *Toward practical gas sensing with highly reduced Graphene oxide: A new signal processing method to circumvent run-to-run and device-to-device variations*, Am. Chem. Soc. Nano, 5, 2011.
- [116] Z. Bo, X. Shuai, S. Mao, H. Yang, J. Qian, J. Chen, J. Yan y K. Cen, *Green preparation of reduced graphene oxide for sensing and energy storage applications*, Sci. Rep., 4, 2014.
- [117] Q. He, S. Wu, S. Gao, X. Cao, Z. Yin, H. Li, P. Chen y H. Zhang, *Transparent, flexible, all-reduced graphene oxide thin film transistors*, Am. Chem. Soc. Nano, 5, 2011.
- [118] Y. Zhu, S. Murali, M. Stoller, A. Velamakanni, R. Piner y R. Ruoff, *Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors*, Carbon, 48, 2010.
- [119] H. Wang, L.-F. Cui, Y. Yang, H. Casalongue, J. Robinson, Y. Liang, Y. Cui y H. Dai, *Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Graphene hybrid as a high-capacity anode material for lithium ion batteries*, J. Am. Chem. Soc., 132, 2010.
- [120] S. Yang, X. Feng, S. Ivanovici y Klaus Müllen, *Fabrication of Graphene-encapsulated oxide nanoparticles: Towards high-performance anode materials for lithium storage*, Angew. Chem. Int. Ed., 49, 2010.
- [121] J. Lee, K. Smith, C. Haynerb y H. Kung, *Silicon nanoparticles-graphene paper composites for Li ion battery anodes*, Chem. Commun., 46, 2010.
- [122] G. Zhou, D.-W. Wang, F. Li, L. Zhang, N. Li, Z.-S. Wu, L. Wen, G. Lu y H.-M. Cheng, *Graphene-wrapped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> anode material with improved reversible capacity and cyclic stability for lithium ion batteries*, Chem. Mater., 22, 2010.
- [123] M. Zhang, D. Lei, X. Yin, L. Chen, Q. Li, Y. Wang y T. Wang, *Magnetite/graphene composites: microwave irradiation synthesis and enhanced cycling and rate performances for lithium ion batteries*, J. Mater. Chem., 20, 2010.
- [124] Y. Zhu, S. Murali, M. Stoller, K. Ganesh, W. Cai, P. Ferreira, A. Pirkle, R. Wallace, K. Cychosz, M. Thommes, D. Su, E. Stach y R. Ruoff, *Carbon-based supercapacitors produced by activation of Graphene*, Sci., 332, 2011.
- [125] Y. Wang, Z. Li, D. Hu, C.-T. Lin, J. Li y Y. Lin, *Aptamer/Graphene oxide nanocomplex for in situ molecular probing in living cells*, J. Am. Chem. Soc., 132, 2010.
- [126] C.-H. Lu, H.-H. Yang, C.-L. Zhu, X. Chen y G.-N. Chen, *A Graphene platform for sensing biomolecules*, Angew. Chem. Int. Ed., 48, 2009.

- [127] Y. Song, Y. Chen, L. Feng, J. Rena y X. Qu, *Selective and quantitative cancer cell detection using target-directed functionalized graphene and its synergetic peroxidase-like activity*, Chem. Commun., 47, 2011.
- [128] H. Boehm, A. Clauss y U. Hofmann, *Graphite oxide and its membrane properties*, J. Chim. Phys. Rev. Gen. Colloides, 58, 1960.
- [129] R. Joshi, P. Carbone, F. Wang, V. Kravets, Y. Su, I. Grigorieva, H. Wu, A. Geim y R. Nair, *Precise and ultrafast molecular sieving through Graphene oxide membranes*, Sci., 343, 2014.
- [130] M. Tian, X. Tang, L. Qu, S. Zhu, X. Guo y G. Han, *Robust ultraviolet blocking cotton fabric modified with chitosan/graphene nanocomposites*, Matter. Lett., 145, 2015.
- [131] L. Qu, M. Tian, X. Hu, Y. Wang, S. Zhu, X. Guo, G. Han, X. Zhang, K. Sun y X. Tang, *Functionalization of cotton fabric at low graphene nanoplate content for ultrastrong ultraviolet blocking*, Carbon, 80, 2014.
- [132] M. Tian, X. Hu, L. Qu, S. Zhu, Y. Sun y G. Han, *Versatile and ductile cotton fabric achieved via layer-by-layer self-assembly by consecutive adsorption of graphene doped PEDOT: PSS and chitosan*, Carbon, 96, 2016.
- [133] X. Wan, Y. Huang y Y. Chen, *Focusing on energy and optoelectronic applications: A journey for Graphene and Graphene oxide at large scale*, Acc. Chem. Res., 45, 2012.
- [134] S. Vivekchand, C. Rout, K. Subrahmanyam, A. Govindaraj y C. Rao, *Graphene-based electrochemical supercapacitors*, J. Chem. Sci., 120, 2008.
- [135] M. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An y R. Ruoff, *Graphene-based ultracapacitors*, Nano Lett., 8, 2008.
- [136] Technology Review Germany, Elektroden aus zerknülltem kohlenstoff, <http://heise.de/-1149424>, (ultima vez visitado junio 2017).
- [137] [152] B. Dumé, *Graphene supercapacitor breaks storage record*, <http://physicsworld.com/cws/article/news/2010/nov/26/graphene-supercapacitor-breaks-storage-record>, (ultima vez visitado junio 2017).
- [138] C. Liu, Z. Yu, D. Neff, A. Zhamu y B. Jang, *Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density*, Nano Lett., 10, 2010.
- [139] N.-S. Choi, Z. Chen, S. Freunberger, X. Ji, Y.-K. Sun, K. Amine, G. Yushin, L. Nazar, J. Cho y P. Bruce, *Challenges facing lithium batteries and electrical double-layer capacitors*, Angew. Chem. Int. Ed., 51, 2012.
- [140] L. Zhang, R. Zhou y X. Zhao, *Graphene-based materials as supercapacitor electrodes*, J. Mater. Chem., 20, 2010.
- [141] J. Hou, Y. Shao, M. Ellis, R. Moored y B. Yie, *Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries*, Phys. Chem. Chem. Phys., 13, 2011.
- [142] Y. Sun, Q. Wu y G. Shi, *Graphene based new energy materials*, Energy Environ. Sci., 4, 2011.
- [143] D. Brownson, D. Kampouris y C. Banks, *An overview of graphene in energy production and storage applications*, J. Power Sources, 196, 2011.
- [144] Y. Huang, J. Liang y Y. Chen, *An overview of the applications of Graphene-based materials in supercapacitors*, Small, 8, 2012.
- [145] X. Huang, Z. Zeng, Z. Fan, J. Liu y H. Zhang, *Graphene-based electrodes*, Adv. Mater., 24, 2012.
- [146] T. Kuila, A. Mishra, P. Khanra, N. Kim y J. Lee, *Recent advances in the efficient reduction of graphene oxide and its application as energy storage electrode materials*, Nanoscale, 5, 2013.
- [147] K. Novoselov, V. Fal'ko, L. Colombo, P. Gellert, M. Schwab y K. Kim, *A roadmap for graphene*, Nature, 490, 2012.
- [148] A. Abbas, Y. Zhao, J. Zhou, X. Wang y T. Lin, *Improving thermal conductivity of cotton fabrics using composite coatings containing Graphene, multiwall carbon nanotube or boron nitride fine particles*, Fibers and Polymers, 14, 2013.
- [149] U. Maiti, S. Maiti, N. Das y K. Chattopadhyay, *Hierarchical graphene nanocones over 3D platform of carbon fabrics: A route towards fully foldable graphene based electron source*, Nanoscale, 3, 2011.
- [150] X. Hu, M. Tian, 1, L. Qu, S. Zhu y G. Han, *Multifunctional cotton fabrics with graphene/polyurethane coatings with far-infrared emission, electrical conductivity, and ultraviolet-blocking properties*, Carbon, 95, 2015.

- [151] G. Huang, J. Yang, J. Gao y X. Wang, *Thin films of intumescent flame retardant-polyacrylamide and exfoliated Graphene oxide fabricated via layer-by-layer assembly for improving flame retardant properties of cotton fabric*, Ind. Eng. Chem. Res., 51, 2012.
- [152] D. Marcano, D. Kosynkin, J. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. Alemany, W. Lu y J. Tour, *Improved synthesis of Graphene oxide*, Am. Chem. S. Nano, 4, 2010.
- [153] Y. Zhou, Q. Bao, L. Tang, Y. Zhong y K. Loh, Hydrothermal dehydration for the “Green” reduction of exfoliated Graphene oxide to Graphene and demonstration of tunable optical limiting properties, Chem. Mater., 21, 2009.
- [154] H. Wang, J. Robinson, X. Li y H. Dai, Solvothermal reduction of chemically exfoliated graphene sheets, J. Am. Chem. Soc., 131, 2009.
- [155] S. Dubin, S. Gilje, K. Wang, V. Tung, K. Cha, A. Hall, J. Farrar, R. Varshneya, Y. Yang y R. Kaner, A one-step, solvothermal reduction method for producing reduced graphene oxide dispersions in organic solvents, Am. Chem. Soc. Nano, 4, 2010.
- [156] G. Demazeau, Solvothermal processes: a route to the stabilization of new materials, J. Mater. Chem., 9, 1999.

## Capítulo II: Métodos de síntesis de OG y rGO

### 2.1 Síntesis de OG

El óxido de grafeno proporciona una ruta potencial a grandes cantidades de grafeno, es barato de fabricar en cantidades a granel y fácil de procesar [1,2]. En la oxidación del grafito con agentes oxidantes fuertes, se introducen funcionalidades oxigenadas en la estructura de grafito, que no sólo expanden la separación de capas, sino que también hacen que el material sea hidrófilo (lo que significa que puede dispersarse en agua). Esta propiedad permite que el óxido de grafito sea exfoliado en agua usando ultrasonido, agitación, o una combinación de los dos; produciendo en última instancia grafeno oxidado de una capa o con algunas capas, conocido como GO. El ultrasonido puede ser una manera muy eficaz en el tiempo de exfoliar el óxido de grafito, y es extremadamente exitosa en exfoliar el grafeno; sin embargo, también puede dañar gravemente las hojuelas de grafeno, reduciéndolas en tamaño de superficie de micrómetros a nanómetros, y también produce una amplia variedad de tamaños de plaquetas de grafeno.

El óxido de grafito y el GO son muy similares químicamente, pero estructuralmente son muy diferentes. La principal diferencia entre el óxido de grafito y el GO es el espaciamiento interplanar entre las capas atómicas individuales de los compuestos, que es causado por intercalación de agua. Este espaciamiento incrementado, causado por el proceso de oxidación, también interrumpe la red de unión  $sp^2$ , lo que significa que tanto el óxido de grafito como el GO se describen a menudo como aislantes eléctricos. Pero su tratamiento con luz, calor o reducción química puede restaurar la mayoría de las propiedades del grafeno prístino mencionadas en el capítulo anterior.

#### 2.1.1 Método de Brodie

En el año de 1859 un químico británico de nombre B. C. Brodie, reportó la síntesis de óxido de grafito mientras investigaba la estructura del grafito [3]. Esto lo realizó tratando al grafito con una mezcla de  $KClO_3$  y  $HNO_3$  a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  durante tres a cuatro días, encontrando que el producto tenía una masa total aumentada. Se lavó el lote

para eliminar las sales producidas en la reacción, se secó a 100 °C y de nuevo se puso bajo condiciones de oxidación. El aspecto del producto cambió en los tres tratamientos repetidos siguientes para dar como resultado una sustancia con un color amarillo claro, la cual no cambiaría con ningún tratamiento de oxidación adicional. Brodie hizo hincapié en que el producto no podía ser producido por un tratamiento prolongado. Un análisis posterior mostró que el producto estaba compuesto de carbono, hidrógeno y oxígeno, con una fórmula molecular medida de  $C_{2.19}H_{0.80}O_{1.00}$ . Después de calentar a una temperatura de 220 °C, la composición química de este material cambió a  $C_{5.51}H_{0.48}O_{1.00}$ , junto con una pérdida de ácido carbónico y óxido carbónico. Dado que el material era dispersable en agua pura o básica, pero no en medio ácido, Brodie denominó a este material "ácido gráfico". Él también hizo reaccionar el producto final obtenido con protocloruro de cobre y protocloruro de estaño para obtener sales de GO y realizó un análisis detallado de la composición y la descomposición térmica. Sin embargo, sus observaciones y conclusiones fueron limitadas por las teorías y técnicas de caracterización disponibles en ese momento, dejando un espacio enorme para el trabajo y la mejora hasta hoy.

### **2.1.2 Método de Staudenmaier**

En 1898, L. Staudenmaier [4,5] realizó mejoras al trabajo realizado por Brodie. Esto consistió en la adición de ácido sulfúrico concentrado para la mejora de la acidez en la mezcla; además, agregó múltiples alícuotas de clorato (como  $KClO_3$  o  $NaClO_3$ ) durante la reacción. Estos cambios condujeron a un producto de GO altamente oxidado (composición igual que el producto final que Brodie obtiene) en un solo recipiente de reacción, simplificando así en gran medida el proceso.

Sin embargo, el método de Staudenmaier era tanto costoso como peligroso: la adición de clorato de potasio dura típicamente más de una semana, y el dióxido de cloro evolucionado necesita ser removido por un gas inerte, mientras que la explosión era un peligro constante. Por lo tanto, la modificación o el desarrollo adicional de este proceso de oxidación aún merece ser investigado.

### 2.1.3 Método de Hummers y sus modificaciones

En 1958, Hummers y Offeman [6] en Mellon Institution of Industrial Research desarrollaron un método de oxidación alternativo para hacer GO. En el método propuesto, se realizó una reacción de grafito con una mezcla de  $\text{KMnO}_4$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, logrando niveles similares de oxidación a lo ya reportado. Una mezcla de ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sodio y permanganato de potasio se mantuvo por debajo de  $45\text{ }^\circ\text{C}$  para la oxidación del grafito, finalmente se obtuvo un gel gris pardusco. Después de diluir el agua y el tratamiento con peróxido de hidrógeno, se obtuvo un residuo de óxido de grafito amarillo. Aunque el permanganato es un oxidante comúnmente utilizado, la especie activa real es el  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  [2], el cual es capaz de oxidar selectivamente los enlaces dobles alifáticos insaturados sobre enlaces dobles aromáticos. De acuerdo con la descripción, el proceso de oxidación finalizó en dos horas, dando lugar a un producto final con un grado de oxidación mayor que el producto de Staudenmaier.

En términos generales, los métodos de Brodie, Staudenmaier y Hummers son los tres principales para producir óxido de grafito a partir de grafito. Sin embargo, tanto el método de Brodie como el de Staudenmaier generan gas  $\text{ClO}_2$ , el cual debe manejarse con precaución debido a su alta toxicidad y tendencia a descomponerse en el aire para producir explosiones. Afortunadamente, este inconveniente puede ser eliminado por el método de Hummers, que tiene un tiempo de reacción relativamente más corto y está ausente de  $\text{ClO}_2$  peligroso. Hoy en día, el método Hummers ha sido ampliamente utilizado, con todavía un inconveniente, es decir, la contaminación potencial por el exceso de iones permanganato. Esta contaminación puede eliminarse mediante el tratamiento con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , seguido de lavado y diálisis completa [7]. Además, se ha encontrado que el producto obtenido por el método de Hummers normalmente tiene un núcleo de grafito oxidado de forma incompleta con capas de GO; por lo tanto, modificaciones al método de Hummers han sido propuestas.

Entre las modificaciones y pasos añadidos al método original, se ha propuesto un proceso de pre expansión, el cual es útil para lograr un mayor grado de oxidación.

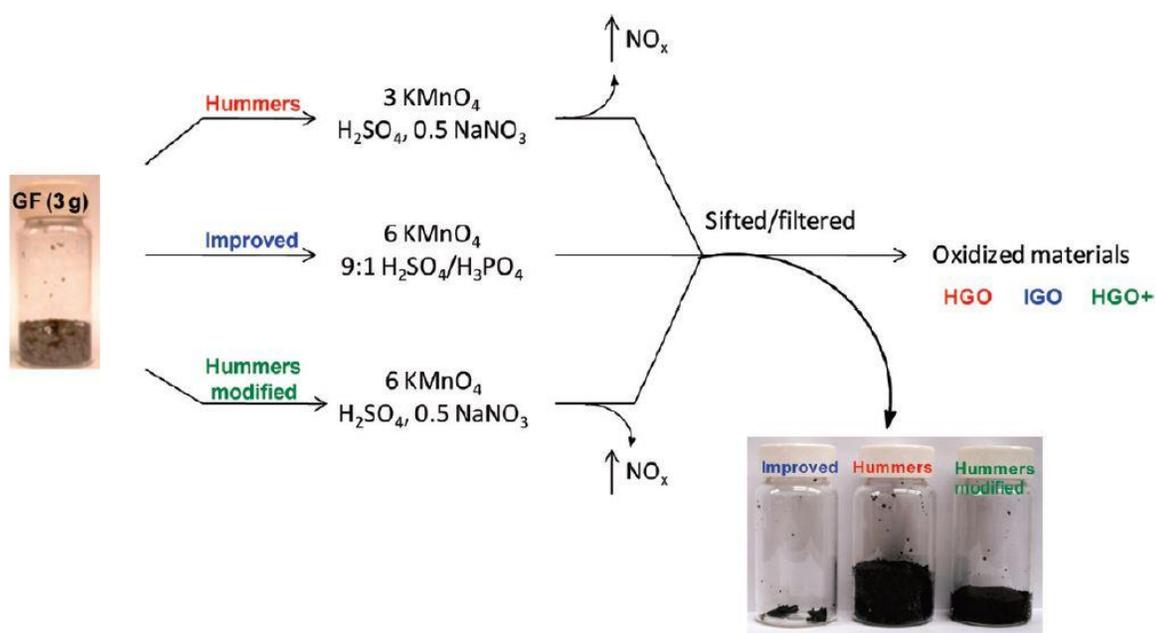
Esto fue introducido por primera vez por Kovtyukhova en 1999 [8], un pretratamiento de grafito con una mezcla a 80 ° C de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> durante varias horas fue ampliamente adoptado a partir de entonces. La mezcla pre-tratada se diluyó, filtró, lavó y secó antes de que tuviera lugar la etapa real de oxidación de por el método de Hummers tradicional. Posteriormente, se encontró que, si las muestras de grafito tienen un tamaño de hoja más pequeño o se han expandido térmicamente, se puede omitir el pretratamiento introducido por Kovtyukhova. Otras modificaciones reportadas también incluyen el aumento de la cantidad de permanganato de potasio, entre otras [9,10]. Hoy en día, el método modificado de Hummers reportado por Gilje et al. [10] es la receta más común usada para la preparación de GO. Un producto de GO típico fabricado por este método consiste en finos trozos de GO con 1 nm de espesor (correspondiente a una sola capa) y alrededor de 1 μm en dimensiones laterales en promedio; Mientras que la composición química se determinó que era C:O:H = 4:2.95:2.5 [8]. El grado de oxidación y el rendimiento del GO se han mejorado ampliamente en comparación con el primer producto obtenido por Brodie. Sin embargo, los procesos de separación y purificación del método de Hummers modificado siguen siendo bastante complicados y requieren mucho tiempo.

#### **2.1.4 Método de Tour**

Como se mencionó en el capítulo anterior, el grafeno monocapa fue obtenido experimentalmente por primera vez en 2004; esto a su vez, hizo que el GO saltará a ser el centro de la investigación de los nanomateriales de carbono y generando grandes cantidades de publicaciones sobre su estructura, reducción y aplicaciones.

En 2010, una nueva receta fue introducida por el grupo de Tour en la Universidad de Rice, la cual mostraba la novedad de evitar el uso de nitrato de sodio y aumentar la cantidad de permanganato de potasio; además, también se introdujo un nuevo ácido en el recipiente de reacción: el ácido fosfórico [11]. Se reportó un producto de GO con mayor grado de oxidación producido por reacción de grafito con KMnO<sub>4</sub> (equivalente a 6 % en peso) en una mezcla 9:1 de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Una de las mayores ventajas de este protocolo es la ausencia de NaNO<sub>3</sub>, evitando así la

generación de gases tóxicos como  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  o  $\text{ClO}_2$  en la reacción y haciéndolo más amigable con el medio ambiente. Además, se cree que el ácido fosfórico ofrece más planos basales gráficos intactos, y el rendimiento final es mucho más alto que el del método de Hummers. Una comparación entre estos protocolos se muestra en la Fig. 2.1.



**Fig. 2.1.** Una comparación de procedimientos y rendimientos entre diferentes recetas de preparación de GO [11].

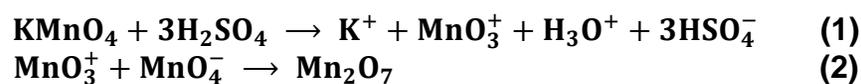
### 2.1.5 Diferencias en el GO obtenido por las diferentes técnicas

La fuente de grafito es también un factor importante en la fabricación de GO [12,13]. Chen et al. [12] reportaron disparidades en los productos de GO procedentes de cinco fuentes comerciales diferentes de grafito, siguiendo un protocolo Staudenmaier modificado. Estas muestras de grafito, aunque comparten la misma estructura química idealizada, tienen diferencias drásticas en sus tamaños de grano, dispersabilidad, reactividades y especialmente propensión a la oxidación. Como resultado, las densidades de defecto en las estructuras cristalinas, que podrían servir como sitios de partida para la oxidación química, difieren mucho en estos precursores. Además, debido a los defectos inherentes y a la complejidad de la estructura, el mecanismo de oxidación preciso en esas reacciones es difícil de explicar. Chen et al. observó que el producto del grafito de mayor cristalinidad ofrece

el mejor transporte para electrones y agujeros [12]. Kim et al. [14] también preparó GO de tres diferentes fuentes de grafito con el método de Hummer y observó disparidades en las distribuciones de tamaño de hoja. Curiosamente, nanofibras de grafito también han sido utilizadas como material de partida para hacer GO, y resultaron nanohojuelas de GO que son más uniformes en la distribución de tamaño. Se cree que los planos de grafeno apilados a lo largo de la longitud de las fibras desempeñan un papel importante en este caso, y se observó también la capacidad de ajuste del tamaño del GO al tiempo de oxidación [15].

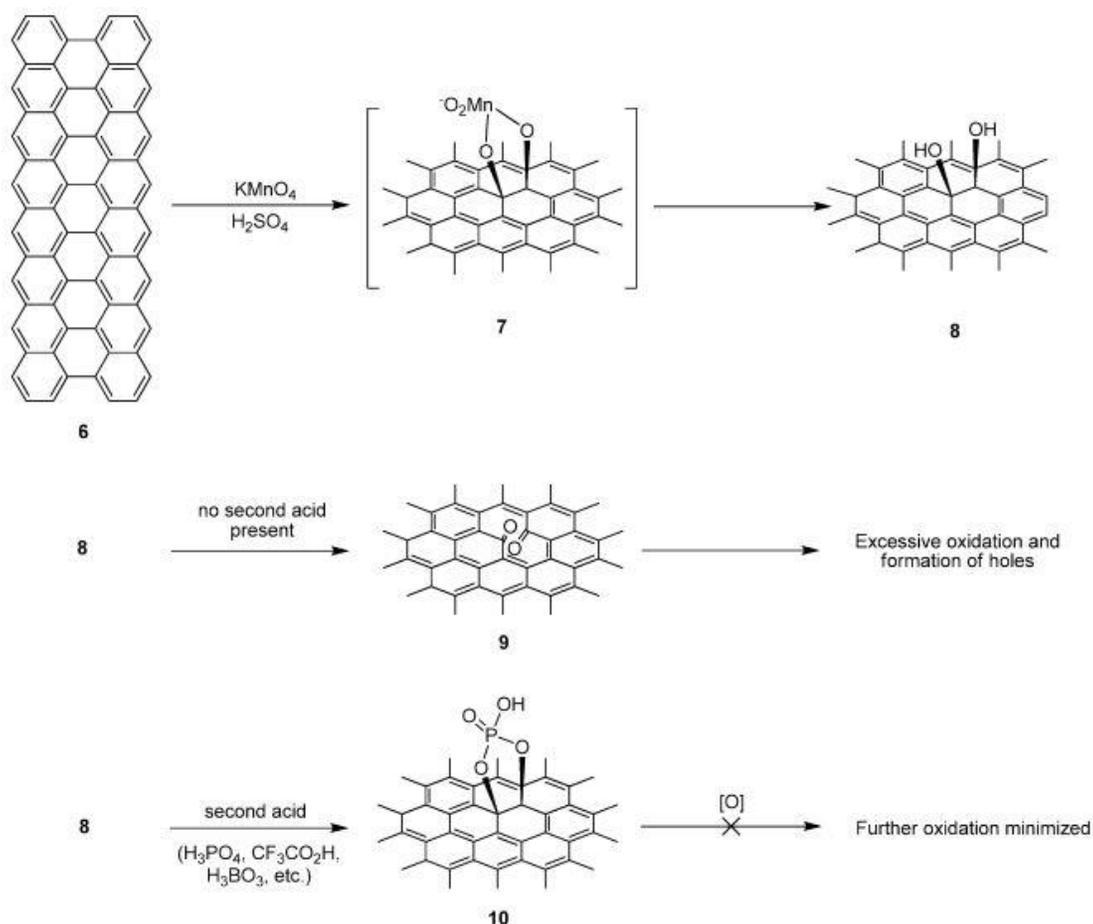
Hasta ahora, se han utilizado dos combinaciones diferentes de reactivos de oxidación para oxidar el grafito, estos son el clorato de potasio con ácido nítrico y el permanganato de potasio con ácido sulfúrico (ambos ácidos están en el estado más concentrado). En la literatura se ha informado que el ácido nítrico reacciona con superficies de carbón aromático tales como nanotubos de carbono [16] y fulerenos [17], dando como resultado varios grupos funcionales oxigenados como carboxilos, lactonas y cetonas y, mientras tanto, la liberación de gases tóxicos como NO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Del mismo modo, el clorato de potasio proporciona su capacidad de oxidación in situ generando dióxígeno que es muy reactivo [18]. Cuando el método de Brodie y el método de Staudenmaier se introdujeron para la síntesis de GO, se creía que estos productos químicos eran los oxidantes más fuertes disponibles. En cuanto a la segunda combinación (KMnO<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), el ion permanganato es también un reactivo de oxidación típico. La reactividad del MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> sólo se puede activar en medio ácido, descrito principalmente por la formación de heptóxido de dimanganeso a partir de KMnO<sub>4</sub> en presencia de ácido fuerte como se da en el esquema 2.1 [19]:

La transformación de MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> en una forma más reactiva Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ciertamente ayudará a oxidar al grafito, pero la forma bimetalica del óxido de manganeso se ha declarado explosiva cuando se calienta hasta 55 °C o cuando reacciona con compuestos orgánicos [19,20].



**Esquema 2.1.** Formación del heptóxido de dimanganeso (Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) en presencia de un ácido fuerte [19].

El ácido final que se ha introducido en la síntesis de GO es el ácido fosfórico, que también se cree que tiene la ventaja de ofrecer dominios de carbono  $sp^2$  más intactos en los planos basales de los productos finales [21]. La figura 2.2 muestra una posible explicación de esta ventaja. La formación del anillo de fósforo de cinco miembros ayuda a prevenir la oxidación adicional de los dioles.



**Fig. 2.2.** Los mecanismos propuestos para el efecto del segundo ácido en la prevención de la sobre oxidación de la red de carbono  $sp^2$  una vez que han formado los dioles vecinales [21].

Además, también se afirmó que en OG recién hecho, fracciones de organosulfato existen como una de las principales funcionalidades [22].

La purificación es otro paso importante pero tedioso en la fabricación de GO, ya que todos estos protocolos requieren un largo lavado, filtración, centrifugación y pasos de diálisis. Se ha reportado que el GO contaminado con sales de potasio es altamente inflamable, lo que supone un riesgo de incendio. La expansión

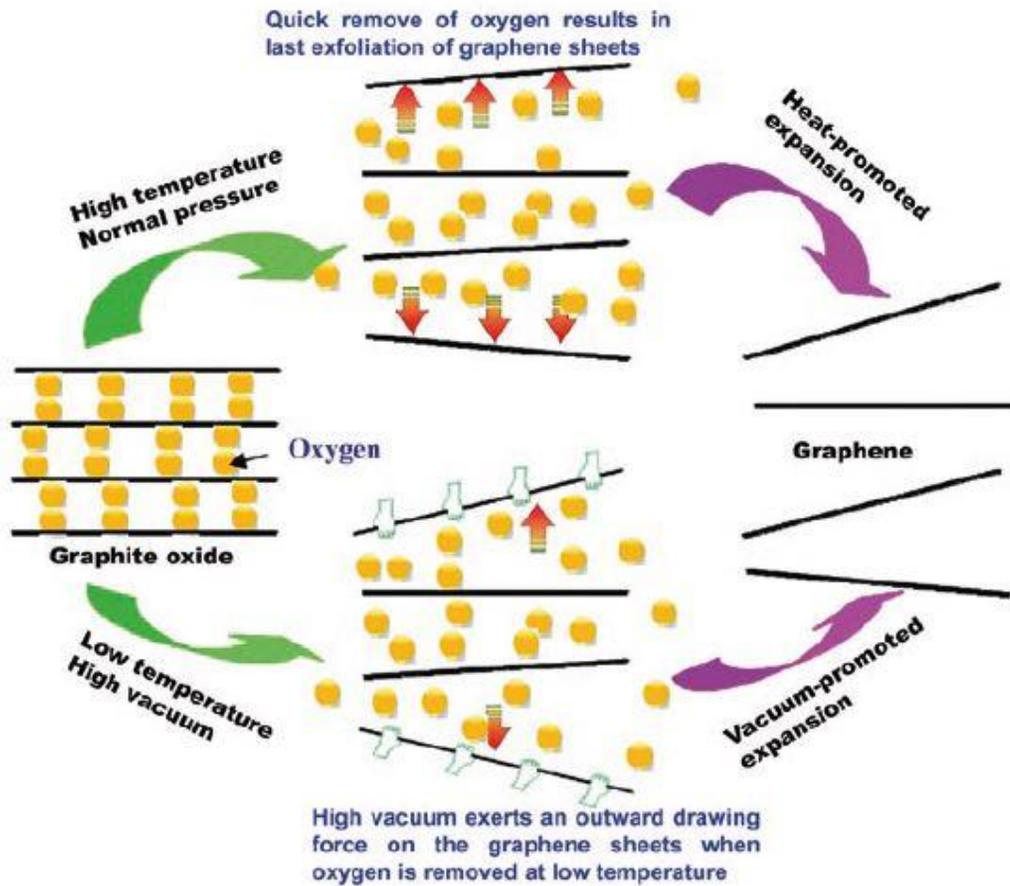
volumétrica y la gelificación observadas durante el lavado con agua del GO significativamente ralentizan el proceso de purificación; la sustitución con ácido clorhídrico y acetona fue introducido por Kim et al. [23].

En resumen, se han introducido al menos cuatro recetas diferentes para la preparación de GO en la historia de la síntesis de este, y se han demostrado mejoras en la oxidación, simplicidad, rendimiento y cualidades del producto. Hoy en día, hacer un lote de GO ya no es un problema, lo que ha facilitado la intensidad por la investigación del mismo; sin embargo, seguimos careciendo de la comprensión básica de los procesos de oxidación y los mecanismos detallados, lo que impide la ingeniería química y la manipulación de una variedad de reacciones para abordar cuestiones de tecnología crítica, tales como ajuste de la banda prohibida, control de distribución de tamaño, selección de la estructura de borde, entre otros.

#### **2.1.6 Exfoliación del óxido de grafito**

Después de la fabricación de óxido de grafito, el GO se puede obtener por la exfoliación del óxido de grafito en hojas monocapa a través de una variedad de métodos térmicos y mecánicos [1]. A principios de 1962, Boehm et al. promovieron la exfoliación térmica de óxido de grafito, preparando películas de carbono de capa delgada mediante la deflagración térmica del óxido de grafito [24]. Posteriormente, la exfoliación térmica gradualmente se convirtió en un método popular para exfoliar el óxido de grafito y, posteriormente, obtener grafeno [25,26]. Según el informe de McAllister et al. [27], el mecanismo de la exfoliación térmica del óxido de grafito puede describirse como se observa en la fig. 2.3. Durante el calentamiento, los grupos funcionales que contienen oxígeno unidos en el plano de carbono se descomponen en gases tales como  $H_2O$ ,  $CO_2$  y  $CO$ , que se difunden a lo largo de la dirección lateral; la exfoliación sólo se produce si la tasa de descomposición de los grupos funcionales sobrepasa la velocidad de difusión de los gases evolucionados. En el caso, la presión entre capas existente entre capas adyacentes es suficientemente grande para superar sus interacciones de van der Waals y empuja las capas separadas entre sí. Generalmente, se sugirió que una

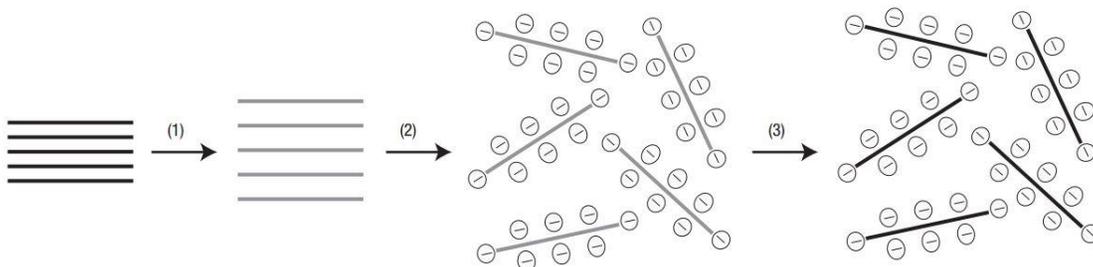
temperatura mínima de 550 °C era necesaria para la exfoliación exitosa a presión atmosférica [27].



**Fig. 2.3.** Esquema que muestra la exfoliación térmica del óxido de grafito [28].

Otra manera convencional de convertir óxido de grafito a GO es exfoliar mecánicamente el óxido de grafito. Por ejemplo, mediante baño ultrasónico de óxido de grafito en agua o medios orgánicos polares, se puede exfoliar completamente el óxido de grafito en GO [29-32]. Además, a través de agitación mecánica de óxido de grafito en el agua, este también puede ser exfoliado [33,34]. En general, el baño ultrasónico y la agitación mecánica se pueden combinar para exfoliar el óxido de grafito con una eficacia mejor que usando cualquier método individual. En general, la exfoliación del óxido de grafito en el agua o en los medios orgánicos polares mediante baño ultrasónico es mucho más rápido en comparación con la agitación mecánica, pero tiene una gran desventaja al causar daño sustancial a las plaquetas

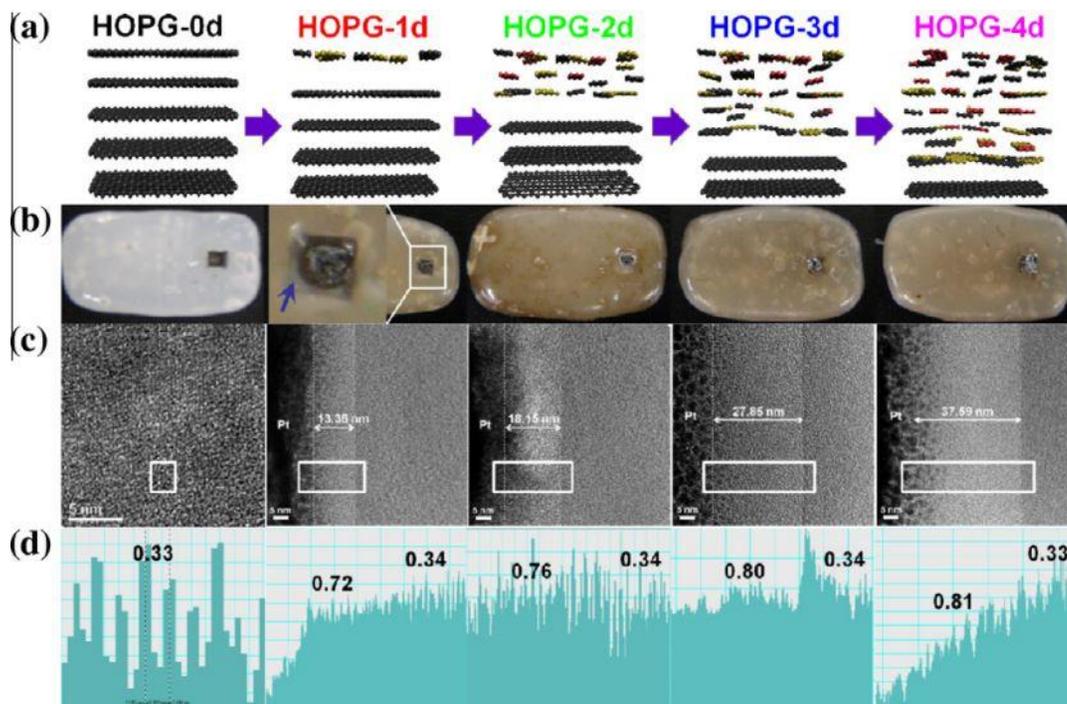
de GO [32]. La figura 2.4 muestra esquemáticamente la exfoliación mecánica del óxido de grafito por baño ultrasónico.



**Fig. 2.4.** Esquema que muestra la ruta química de la síntesis de dispersiones acuosas de grafeno. (1) Oxidación de grafito (bloques negros) a óxido de grafito (bloques de color más claro) con mayor distancia entre capas. (2) Exfoliación de óxido de grafito en agua por ultrasonido para obtener coloides de GO que se estabilizan por repulsión electrostática. (3) Conversión controlada de coloides de GO a conductores de coloides de grafeno mediante desoxigenación [35].

## 2.2 Mecanismos de oxidación

Como se mencionó anteriormente, durante la fabricación de GO, el grafito se hizo reaccionar con ácidos, que son agentes oxidantes fuertes. Debido a que los bordes del grafito están abiertos y la distancia entre las capas gráficas es de aproximadamente 0.334 nm, un mecanismo de oxidación fácilmente concebido de la penetración de ácido en grafito es un mecanismo de "intercapa-ácido-penetración" (intercalación de ácidos) [36,37]. Durante la intercalación con el ácido oxidante, el potencial del grafito aumenta con la oxidación y hay un límite superior de potencial saturado, dependiendo fuertemente del oxidante y de la concentración de ácido utilizado [37]. Recientemente, combinando varias técnicas espectroscópicas, Shin et al. [38] pudieron dilucidar el mecanismo de oxidación del grafito pirolítico altamente ordenado (HOPG) en una mezcla de ácido nítrico/ácido sulfúrico, como se muestra en la figura 2.5. Ellos encontraron un nuevo proceso de corrosión de la "penetración directa de ácido" de las capas gráficas externas a internas con nitración y sulfonación, lo que sugiere que el oxidante ácido no sólo introduce grupos que contienen oxígeno junto con grupos que contienen nitrógeno y azufre, sino también crea defectos estructurales en el enrejado gráfico.

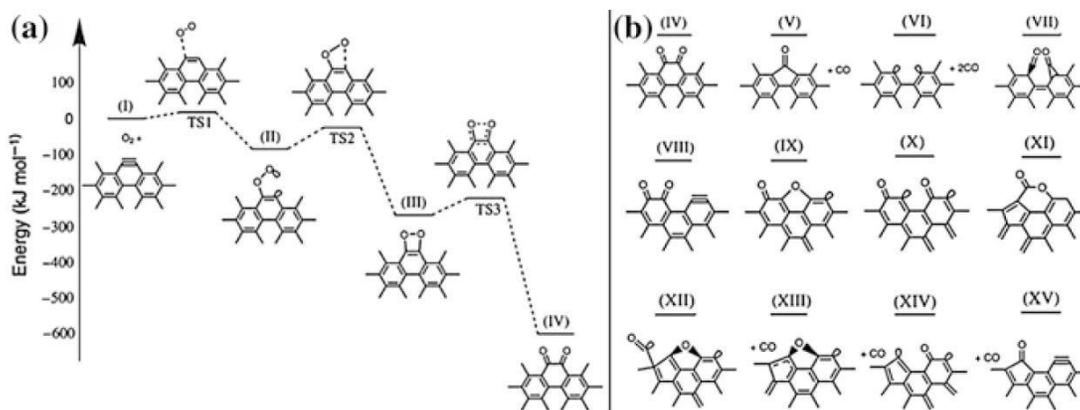


**Fig. 2.5.** a) Esquema que muestra oxidación destructiva para el HOPG en una mezcla ácido nítrico/ácido sulfúrico a 100 °C con respecto al tiempo de tratamiento de 0 a 4 días; b) fotografías de muestras con una inserción que muestra la estabilidad del polietileno de alta densidad fundido en ácido nítrico/ácido sulfúrico a 100 °C durante 1 día; c) imágenes TEM de las muestras en sección transversal con el aumento de la profundidad que ilustra el progreso de oxidación y grabado estructural; d) distancia de la capa obtenida de los rectángulos para las imágenes TEM en (c) [38].

Paralelamente a las investigaciones experimentales, se han realizado también cálculos teóricos con la teoría funcional de densidad para elucidar el mecanismo de oxidación del grafeno. Dado que el mecanismo de oxidación en el proceso real de la síntesis de GO es muy complicado, los estudios teóricos se centraron principalmente en procesos simples, como la reacción de  $O_2$  con el grafeno. En general, existen varias vías de oxidación para  $O_2$  reaccionando con el grafeno [39, 40], las cuales tratan lo siguiente:

- i) Reacción de  $O_2$  con los bordes armchair de grafeno: Sendt y Haynes [41] estudiaron la oxidación en los bordes armchair deshidrogenados del grafeno y encontraron que la quimisorción de  $O_2$  en estos bordes es termodinámicamente favorable para formar dos estructuras de quinona con una pequeña barrera de energía (18 kJ/mol) y un gran calor

exotérmico de reacción (-578 kJ/mol), como se muestra en la fig. 2.6a. Posteriormente, una serie de reacciones pueden contribuir adicionalmente a la gasificación del carbono, como la desorción, el reordenamiento y la migración. A bajas temperaturas, debido a la baja energía interna, se producen fácilmente disipación y reacciones de barrera baja, permitiendo estabilizar estructuras de óxido tales como (IV), (IX) y (X). A temperaturas intermedias, es probable que los productos sean (V), (VII) y cualquier producto de reacciones de (X) con barreras <300 kJ/mol. A altas temperaturas, el carbono posee suficiente energía interna para permitir reacciones con barreras altas, y aparecen productos tales como (VI), (XIV) y (XV). Estas estructuras se muestran en la fig. 2.6b.



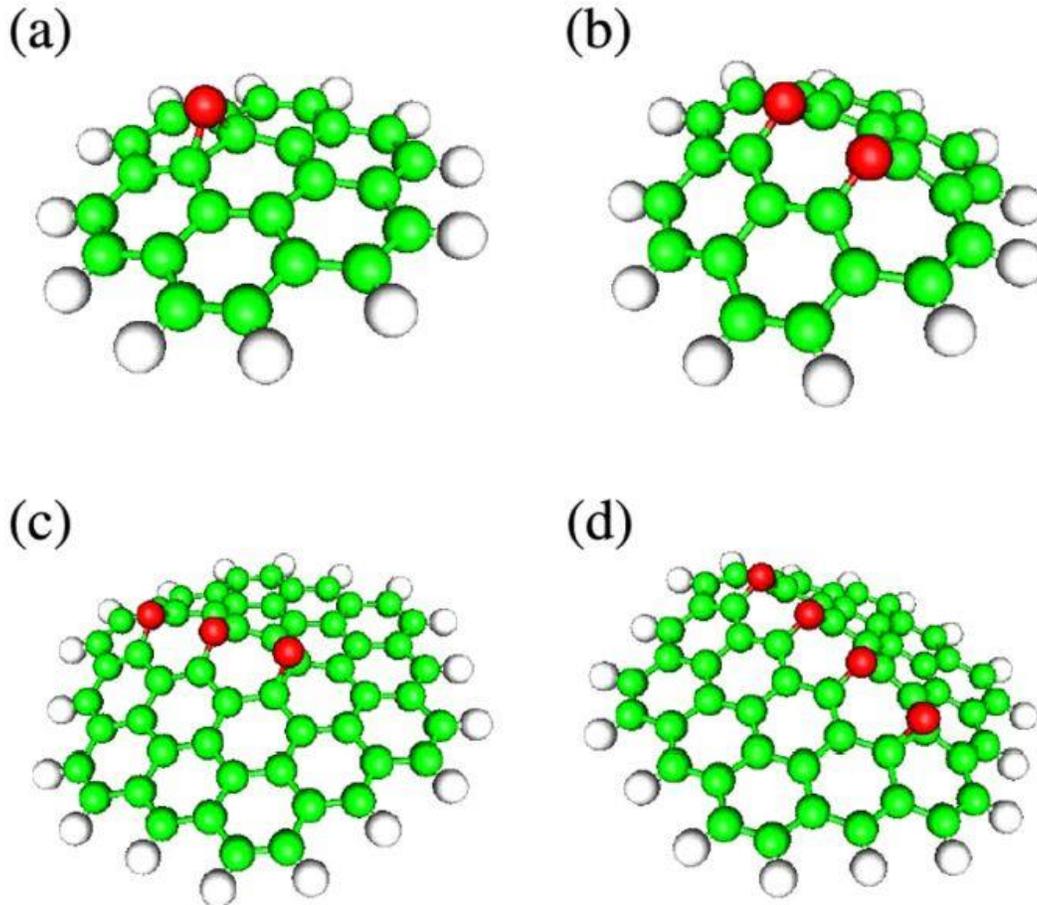
**Fig. 2.6.** Potencial de energía superficial para quimisorción de O<sub>2</sub>, b) diferentes estructuras metaestables de IV a XV [41].

- ii) Reacción de O<sub>2</sub> con los bordes zigzag de grafeno: Zhu et al. [42] simularon la reacción de O<sub>2</sub> con bordes zigzag de grafeno. Teniendo en cuenta la gran exotermicidad para la quimisorción de O<sub>2</sub> en los bordes descubiertos, casi todos los sitios de los bordes pueden quemisorber átomos de oxígeno. Como consecuencia, se pueden formar un gran número de oxígenos semi-quinona y o-quinona, lo que indica un aumento significativo del número de sitios activos. Además, los enlaces C-C o-quinona más débiles también conducen la reacción hacia adelante a (aproximadamente 30%) una energía de activación más baja. El oxígeno epoxy se forma bajo una presión relativamente alta de O<sub>2</sub>; esto sólo puede

aumentar el número de sitios activos sin reducir, aún más, la energía de activación.

- iii) Reacción de  $O_2$  con las vacancias del grafeno: Para la reacción de  $O_2$  con los bordes armchair de grafeno o los bordes en zigzag, el CO es el producto principal durante el proceso de gasificación. Sin embargo, fue el  $CO_2$  más que CO lo que se observó experimentalmente para la combustión completa bajo presión atmosférica de oxígeno. Para explicar este fenómeno, Carlsson et al. [43] examinaron la oxidación de las vacantes de grafeno y propusieron un mecanismo de oxidación de dos pasos a baja temperatura. En primer lugar, las vacantes se saturan inicialmente con grupos oxígeno estables tales como éter (C-O-C) y carbonilo (C=O). El segundo paso es un proceso de grabado activado por adsorción adicional de  $O_2$  en los grupos éter. Grupos más grandes que contienen oxígeno son formados, tales como la lactona (C-O-C=O) y el grupo anhídrido (O=C-O-C=O), los cuales pueden desorber  $CO_2$  justo por encima de la temperatura ambiente.
- iv) Reacción de  $O_2$  con el plano basal del grafeno: Lahaye et al. [44] revelaron que los átomos de oxígeno y los átomos de carbono adyacentes forman grupos epóxido en la red de carbono. Durante el proceso de oxidación, los grupos hidroxilo se forman en el lado opuesto del plano basal para relajar la tensión inducida por los grupos epóxido. Además, se han observado defectos de oxidación lineal en el grafito pirolítico altamente orientado experimentalmente (HOPG). Para realizar este tipo de defectos, Li et al. [45] ilustraron aún más el proceso de desintegración oxidativa del grafeno, que proporciona una visión útil de esta desconcertante estructura GO. En primer lugar, se añade un único átomo de O al coronene, formando un grupo epoxi con una exotermicidad de  $\sim 2.4$  eV, como se muestra en la Fig. 2.7a. Al mismo tiempo, el enlace epoxi C-C original (1.42 Å) se estira hasta 1.58 Å. Entonces, la adición del segundo átomo de O es preferible en el sitio de carbono opuesto del grupo epoxi (figura 2.7b). Esta configuración de descompresión es

termodinámicamente más estable que cualquier otra configuración por ~ 1.2 eV. La adición de átomos de O gradualmente descomprimirá el grafeno, como se muestra en la Fig. 2.7c-d.



**Fig. 2.7.** (a) Se une un grupo epoxi a una molécula de coroneno. (b) Dos grupos epoxi están alineados sobre una molécula de coroneno que inicia un proceso de descompresión. (c) Tres grupos epoxi están alineados sobre una pieza de grafeno. (d) Cuatro grupos epoxi alineados sobre una pieza de grafeno. La placa de grafeno muestra una grieta [45].

### 2.3 Grafeno modificado químicamente

Las láminas de grafeno pueden ser químicamente modificadas, introduciendo diferentes grupos funcionales en una cadena principal de grafeno; por lo tanto, el óxido de grafeno se considera como CMG. Esto se puede lograr mediante la manipulación del tamaño de las hojas de grafeno [46,47] o adaptando el tipo y densidad de los grupos funcionales presentes [48], pueden ser alteradas las propiedades químicas, físicas, ópticas y electrónicas de los materiales a base de

grafeno. Esto permite a los investigadores desarrollar CMGs acordes para su uso en aplicaciones específicas, incluyendo transistores [49], supercapacitores [50], memoria [51] y dispositivos fotovoltaicos [51], imágenes intracelulares [53], almacenamiento de energía [54] y una variedad de sensores [55].

### **2.3.1 Interacciones**

En el grafeno se pueden dar interacciones covalentes y no covalentes. La funcionalización no covalente del grafeno (o materiales de tipo grafeno) se produce mediante interacciones  $\pi$ , proporcionando un medio para introducir diferentes grupos funcionales sin alterar la estructura electrónica del grafeno [48] El sistema  $\pi$  puede actuar como una base de Lewis, formando interacciones H- $\pi$  [56], y pueden unirse a moléculas gaseosas tales como H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> y N<sub>2</sub> a través de interacciones electrostáticas y de dispersión (Van der Waals) [57]. Por otro lado, la funcionalización covalente de las hojas de grafeno interrumpirá el sistema híbrido  $sp^2$  permitiendo el control sobre las propiedades del material. Debido a la dificultad con la obtención de grandes cantidades de hojas de grafeno procesables, el GO se utiliza a menudo como una ruta conveniente para fabricar otros CMGs: los grupos funcionales de oxígeno presentes en el GO lo convierten en un material reactivo que es fácil de manipular químicamente [58]. Según el modelo bwGO-OD de GO [59], el GO tiene grupos de bordes de ácido carboxílico y cetona, así como grupos epoxi e hidroxilo en el plano basal.

El GO ha demostrado ser una buena plataforma para muchas modificaciones químicas: los grupos carboxilo del sitio de borde y los grupos OH del plano basal han sido ampliamente explotados para la amidación [60], esterificación [61] y carbamación [62].

Las modificaciones de la superficie del óxido de grafeno puede producir CMG funcionalizado con propiedades especialmente ajustadas. Así, nuevas y más importantes rutas selectivas a la funcionalización siguen siendo un tema de gran interés. Una mejor comprensión de la estructura del GO daría a los investigadores más control para la modificación química.

### 2.3.2 Reducción

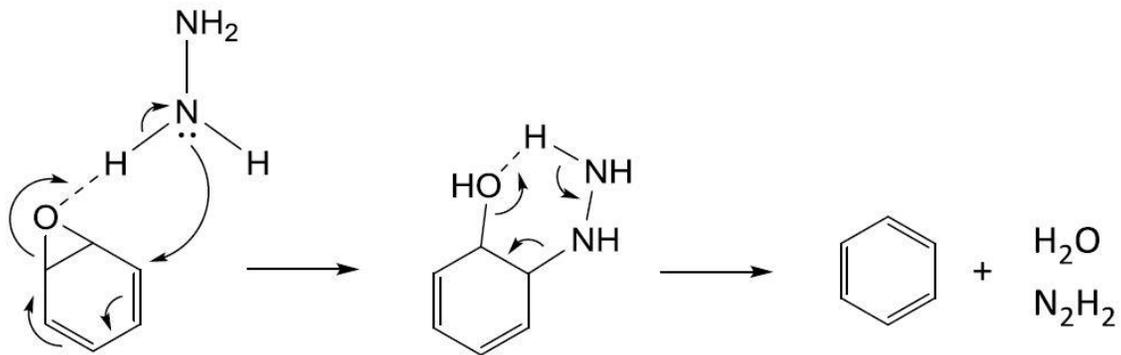
La propiedad más atractiva del GO es que puede ser (parcialmente) reducido a hojas de tipo grafeno eliminando los grupos que contienen oxígeno con la recuperación de una estructura conjugada. Las hojas de GO reducidas (rGO) se consideran usualmente como un tipo de grafeno químicamente derivado. Algunos otros nombres también se le han dado al rGO, como grafeno funcionalizado, grafeno químicamente modificado, grafeno químicamente convertido, o grafeno reducido. El objetivo más directo de cualquier protocolo de reducción es producir materiales de tipo grafeno similares al grafeno prístino obtenido de la exfoliación mecánica directa (es decir, el método de cinta Scotch) de capas individuales de grafito, tanto en estructura como en propiedades. Aunque se han realizado numerosos esfuerzos, el objetivo final sigue siendo un sueño. Los grupos funcionales residuales y los defectos alteran drásticamente la estructura del plano de carbono, por lo tanto, no es apropiado referirse a rGO, aún hoy, simplemente como grafeno ya que las propiedades son sustancialmente diferentes.

Hoy en día, además de la reducción del GO, el grafeno puede ser producido por la exfoliación micro-mecánica de grafito pirolítico altamente ordenado [1], el crecimiento epitaxial [63], y la deposición química de vapor (CVD) [64]. Estos tres métodos pueden producir grafeno con una estructura relativamente perfecta y excelentes propiedades. Mientras que, en comparación, el GO tiene dos características importantes: (1) puede ser producido usando el grafito barato como materia prima por métodos químicos costo-eficacia con un alto rendimiento, y (2) es altamente hidrofílico y puede formar coloides acuosos estables para facilitar el ensamblaje de estructuras macroscópicas mediante procesos de solución simples y económicos, ambos importantes para los usos a gran escala del grafeno. Como resultado, el GO y el rGO siguen siendo temas importantes en la investigación y el desarrollo de grafeno, especialmente en lo que respecta a las aplicaciones de masas.

Por lo tanto, la reducción de GO es definitivamente un tema clave y diferentes procesos de reducción dan como resultado diferentes propiedades que a su vez

afectan el rendimiento final de materiales o dispositivos compuestos de rGO. Aunque el objetivo final para lograr el grafeno perfecto es difícil de alcanzar, los esfuerzos de investigación lo han hecho cada vez más cerca.

Los grupos de oxígeno en el GO se pueden eliminar en gran medida usando técnicas reductoras, proporcionando una ruta conveniente a los materiales de grafeno funcionalizados [65]. Hay muchas maneras diferentes de reducir el GO: se puede hacer electroquímicamente [66], térmicamente [67] o por una variedad de productos químicos [68] tales como hidracina [69],  $\text{NaBH}_4$  [70] y ácido hidro-yódico [71]. En todos los casos, se produce un material general conocido como óxido de grafeno reducido. Se han propuesto diversos mecanismos de reducción de la hidracina [72,73], la fig. 2.8 muestra una posible ruta para la reducción del grupo epoxi.



**Fig. 2.8.** Mecanismo potencial de reducción con hidracina de los grupos epoxi en el GO [74].

## 2.4 Estrategias de reducción

### 2.4.1 Reducción por recocido térmico

El GO se puede reducir mediante tratamiento térmico sin ningún agente reductor adicional, denominándose el proceso "reducción de recocido térmico". El calentamiento a alta temperatura afecta significativamente la eficiencia del proceso de reducción en las etapas iniciales [75,76]. Durante el proceso de reducción de alta temperatura, los gases de CO o  $\text{CO}_2$  se desarrollan rápidamente en las capas intermedias de grafeno debido a los grupos funcionales de oxígeno unidos al plano de GO formados como gases. Por lo tanto, la exfoliación del GO puede llevarse a

cabo simultáneamente con su reducción debido al rápido calentamiento instantáneo generando una alta presión de hasta 130 MPa en las capas intermedias, lo cual es suficiente para aislar las hojas de GO [77]. Las hojas de TrGO obtenidas tienen una buena conductividad eléctrica en el intervalo de  $(1-2.3) \times 10^3 \text{ S m}^{-1}$ . Wu et al. informaron un tratamiento de descarga de arco en la preparación de hojas de rGO que, debido a la alta temperatura producida por este método, puede exfoliar al óxido de grafito en GO y reducirlo a rGO en un tiempo corto [75]. El análisis elemental del rGO resultante muestra una elevada relación C/O entre 15 a 18 y una conductividad eléctrica en lámina de aproximadamente  $2 \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$ . Schniepp et al. analizaron el nivel de reducción a diferentes temperaturas. La relación C/O se midió a menos de 7 cuando la temperatura estaba por debajo de 500 °C, mientras que la relación podía aumentarse a más de 13 a 750 °C [78]. Wang et al. informaron que la conductividad eléctrica de las hojas de rGO preparadas por reducción térmica a 500 °C era de sólo 50 S/cm. Sin embargo, las conductividades eléctricas podrían incrementarse a 10,000 S/m<sup>-1</sup> a 700 °C y 550 S cm<sup>-1</sup> a 1100 °C [79].

La atmósfera de recocido es otro factor crucial para la reducción del GO. Normalmente, el proceso de reducción térmica se lleva a cabo bajo vacío [33] o un gas de protección [79] para cortar el gas oxígeno generado rápidamente durante el proceso de calentamiento a alta temperatura [79-81]. Becerril et al. sugirió reducir térmicamente hojas de GO a 1000 °C bajo alto vacío ( $<10^{-5}$  Torr) como el rGO *fresco* reacciona fácilmente con los grupos funcionales de oxígeno residual [33]. El TrGO resultante tiene una resistencia de lámina baja de aproximadamente  $10^2-10^3 \Omega \text{ sq}^{-1}$  y una alta transmitancia de 80% bajo luz de 550 nm.

Un gas inerte también puede facilitar el proceso de reducción. Por ejemplo, el gas reductor de H<sub>2</sub> introducido en el proceso de reducción térmica puede disminuir la temperatura de calentamiento debido a su excelente capacidad de reducción. Wu et al. introdujeron una mezcla gaseosa de Ar/H<sub>2</sub> (1:1) en el proceso térmico para reducir las hojas de GO a 450 °C durante 2 horas. Las hojas de rGO preparadas tienen una alta conductividad eléctrica de  $\sim 1 \times 10^5 \text{ S m}^{-1}$  con una relación C/O de 14.9. Li et al. informaron que el tratamiento térmico bajo una atmósfera de amoníaco

a baja presión (2 Torr NH<sub>3</sub>/Ar (NH<sub>3</sub> al 10%)) redujo el GO y, simultáneamente, dopo de nitrógeno al rGO [82]. Un dopaje con nitrógeno puede exhibir un comportamiento de dopaje de electrones de tipo p, lo que podría ser beneficioso para la fabricación de dispositivos electrónicos. Recientemente, López et al. señalaron que las vacantes en el plano del rGO podrían ser parcialmente "reparadas" exponiendo las hojas de rGO a una fuente de carbono como el etileno a alta temperatura (800 °C), una condición similar utilizada para el crecimiento de CVD de nanotubos de una pared SWCNTs [83]. La resistencia de las hojas de rGO reparadas puede reducirse a 28.6 kΩ sq<sup>-1</sup> [84]. Su et al. informaron un proceso similar de curación de defectos mediante la funcionalización de hojas de rGO con moléculas aromáticas durante el tratamiento térmico. El rGO modificado resultante tiene regiones grafiticas más densas y buena conductividad eléctrica de 1,31 x 10<sup>5</sup> S m<sup>-1</sup> [85].

#### **2.4.2 Reducción química**

El GO también puede reducirse mediante reactivos químicos a través de métodos químicos. Normalmente, la reducción se lleva a cabo a temperatura ambiente seguido de un recocido a baja temperatura, que es diferente de la reducción mediante recocido térmico. Por lo tanto, la reducción química es otro procedimiento para la producción en masa de hojas de rGO.

La reducción de GO usando hidracina que se informó por primera vez por Stankovich et al. [86] y [87] es el método más utilizado hoy en día [88,89]. La reducción de hidracina se inicia añadiendo el reactivo reductor a una dispersión de GO. Durante el proceso de reducción, se agregan hojas de GO parcialmente reducidas debido al aumento de la hidrofobicidad. Fernández-Merino et al. informaron de una alta conductividad eléctrica en el rGO fabricado por reducción con hidracina, teniendo una relación C/O de 12.5 [88]. Con el fin de facilitar las aplicaciones del material rGO hidrófobo, los tensoactivos que incluyen polímeros solubles [87] o amoníaco [90] se añaden a la dispersión para mantener su estado coloidal. La dispersión coloidal resultante de los materiales compuestos a base de hojas de rGO pueden filtrarse para formar películas compuestas basadas en rGO [90].

### 2.4.2 Reducción solvotermal

Otro método de reducción química emergente es la reducción solvotérmica [59,114,115]. Un proceso solvotérmico se realiza en un recipiente sellado, de modo que el disolvente puede ser llevado a una temperatura muy por encima de su punto de ebullición por el aumento de la presión resultante del calentamiento [116]. En un proceso hidrotérmico, el agua supercrítica sobrecalentada puede desempeñar el papel de agente reductor y ofrece una alternativa química verde a los disolventes orgánicos. Además, sus propiedades fisicoquímicas pueden ser ampliamente modificadas con cambios en la presión y temperatura, lo que permite la catálisis de una variedad de reacciones de clivaje de enlaces heterolíticos (iónicos) en agua.

Zhou et al. [59] propusieron una ruta de “solo agua” por tratamiento hidrotérmico de soluciones de GO. Los resultados muestran que el agua supercrítica no sólo elimina parcialmente los grupos funcionales en el GO, sino que también recupera las estructuras aromáticas en la red de carbono. La investigación de la dependencia del pH de la reacción hidrotérmica encontró que una solución básica (pH = 11) produce una solución de rGO estable mientras que una solución ácida (pH = 3) da como resultado la agregación de hojas de rGO que no pueden ser re-dispersadas incluso en una solución concentrada de amoníaco. Se cree que este proceso de reducción es análogo a la deshidratación catalizada por  $H^{\pm}$  del alcohol, donde el agua actúa como una fuente de  $H^+$  para la protonación de grupos hidroxilo.

Wang et al. [114] reportaron la reducción del GO por reducción solvotérmica usando N,N-dimetilformamida como disolvente. Esto es diferente de la reducción hidrotérmica en que se añadió una pequeña cantidad de hidracina como agente reductor. Después del tratamiento solvotérmico a 180 °C durante 12 h, la relación C/O del rGO (detectada por espectroscopia de electrones Auger) alcanzó 14.3, que es mucho mayor que la producida por la reducción de hidracina a presión normal. Sin embargo, la resistencia de la hoja del rGO está en el intervalo de  $10^5$ - $10^6 \Omega/sq$ , y la mala conductividad puede resultar del dopaje de nitrógeno causado por la reducción de la hidracina.

Dubin et al. [115] propusieron un método de reducción solvotérmica modificada utilizando N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente. Este tratamiento es diferente de la manera tradicional en que la reducción no se realiza en un recipiente sellado y la temperatura de calentamiento (200°C) es menor que el punto de ebullición de NMP (202°C, 1 atm). Como resultado, no hay presión adicional presente en el proceso de reducción. Se propuso que la desoxigenación de GO se realizara en combinación con el recocido térmico moderado y las propiedades de eliminación de oxígeno de NMP a alta temperatura. La conductividad eléctrica de las películas de rGO obtenidas mediante esta reducción solvotérmica y posterior filtración al vacío es de 3.74 S/cm, que es un orden de magnitud menor que el producido por la reducción de hidracina (82.8 S/cm). La relación C/O del GO reducido solvotérmicamente es sólo 5.15, mucho menor que los otros resultados mostrados anteriormente. Por lo tanto, este método de reducción moderada de NMP con reducción solvotérmica sólo puede lograr una reducción moderada del GO.

Además de las características anteriores de cada método, estos métodos de reducción solvotérmica tienen el mérito común de que todos pueden producir una dispersión estable de hojas de rGO, lo cual es valioso para aplicaciones.

## 2.5 Referencias

- [1] S. Park y R. Ruoff, *Chemical methods for the production of graphenes*, Nat. Nanotech., 4, 2009.
- [2] D. Dreyer, S. Park, C. Bielawski y R. Ruoff, *The chemistry of graphene oxide*, Chem. Soc. Rev., 39, 2010.
- [3] B. Brodie, *On the Atomic Weight of Graphite*, Phil. Trans. R. Soc. Lond., 149, 1859.
- [4] L. Staudenmaier, *Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure*, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 31, 1898.
- [5] L. Staudenmaier, *Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure*, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 32, 1899.
- [6] W. Hummers Jr. y R. Offeman, *Preparation of graphitic oxide*, J. Am. Chem. Soc., 80, 1958.
- [7] J. Johnson, C. Benmore, S. Stankovich y R. Ruoff, *A neutron diffraction study of nano-crystalline graphite oxide*, Carbon, 47, 2009.
- [8] N. Kovtyukhova, P. Ollivier, B. Martin, T. Mallouk, S. Chizhik, E. Buzaneva y A. Gorchinskiy, *Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations*, Chem. Mater., 11, 1999.
- [9] J. Chen, B. Yao, C. Li y G. Shi, *An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide*, Carbon, 64, 2013.
- [10] S. Gilje, S. Han, M. Wang, K. Wang y R. Kaner, *A chemical route to Graphene for device applications*, Nano Lett., 7, 2007.
- [11] D. Marcano, D. Kosynkin, J. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. Alemany, W. Lu y J. Tour, *Improved synthesis of Graphene oxide*, Am. Chem. Soc. Nano, 4, 2010.
- [12] Z.-L. Chen, F.-Y. Kam, R. Goh, J. Song, G.-K. Lim y L.-L. Chua, *Influence of graphite source on chemical oxidative reactivity*, Chem. Mater., 25, 2013.

- [13] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, P. Ares, F. Rodríguez-Reinoso y Rosa Menéndez, *The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide*, Carbon, 50, 2012.
- [14] J. Kim, T. Han, S. Lee, Ju. Kim, C. Ahn, J. Yun y S. Kim, *Graphene oxide liquid crystals*, Angew. Chem. Int. Ed., 50, 2011.
- [15] J. Luo, L. Cote, V. Tung, A. Tan, P. Goins, J. Wu y J. Huang, *Graphene oxide nanocolloids*, J. Am. Chem. Soc., 132, 2010.
- [16] I. Rosca, F. Watari, M. Uo y T. Akasaka, *Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid*, Carbon, 43, 2005.
- [17] L. Becker, R. Poreda y T. Bunch, *Fullerenes: An extraterrestrial carbon carrier phase for noble gases*, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 97, 2000.
- [18] F. Cotton y G. Wilkinson, *Advanced inorganic-chemistry*, Nat., 338, 1989.
- [19] K. Koch, *Oxidation by Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: An impressive demonstration of the powerful oxidizing property of dimanganeseheptoxide*, J. Chem. Educ., 59, 1982
- [20] A. Simon, R. Dronskowski, B. Krebs y B. Hettich, *The crystal structure of Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 26, 1987.
- [21] A. Higginbotham, D. Kosynkin, A. Sinitskii, Z. Sun y J. Tour, *Lower-defect graphene oxide nanoribbons from multiwalled carbon nanotubes*, Am. Chem. Soc. Nano, 4, 2010.
- [22] A. Dimiev, D. Kosynkin, L. Alemany, P. Chaguine y J. Tour, *Pristine Graphite Oxide*, J. Am. Chem. Soc., 134, 2012.
- [23] F. Kim, J. Luo, R. Cruz-Silva, L. Cote, K. Sohn y J. Huang, *Self-propagating domino-like reactions in oxidized graphite*, Adv. Funct. Mater., 20, 2010.
- [24] H. Boehm, A. Clauss, G. Fischer y U. Hofmann, *Das adsorptionsverhalten sehr dunner kohlenstoff – folien*, Anorg. Allg. Chem., 316, 1962.
- [25] S. Pei y H.-M. Cheng, *The reduction of graphene oxide*, Carbon, 50, 2012.
- [26] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, M. Gutiérrez, F. Rodríguez-Reinoso y R. Menéndez, *Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide*, Carbon, 52, 2013.
- [27] M. McAllister, J.-L. Li, D. Adamson, H. Schniepp, A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D. Milius, R. Car, R. Prud'homme y I. Aksay, *Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite*, Chem. Mater., 19, 2007.
- [28] W. Lv, D.-M. Tang, Y.-B. He, C.-H. You, Z.-Q. Shi, X.-C. Chen, C.-M. Chen, P.-X. Hou, C. Liu y Q.-H. Yang, *Low-temperature exfoliated Graphenes: Vacuum-promoted exfoliation and electrochemical energy storage*, Am. Chem. Soc. Nano, 3, 2009.
- [29] S. Stankovich, R. Piner, S. Nguyen y R. Ruoff, *Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets*, Carbon, 44, 2006.
- [30] S. Stankovich, R. Piner, X. Chen, N. Wu, S. Nguyen y R. Ruoff, *Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate)*, J. Mater. Chem., 16, 2006.
- [31] S. Stankovich, D. Dikin, G. Dommett, K. Kohlhaas, E. Zimney, E. Stach, R. Piner, S. Nguyen y R. Ruoff, *Graphene-based composite materials*, Nat. Lett., 442, 2006.
- [32] J. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso y J. Tascón, *Graphene oxide dispersions in organic solvents*, Langmuir, 24, 2008.
- [33] H. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. Stoltenberg, Z. Bao y Y. Chen, *Evaluation of solution-processed reduced Graphene oxide films as transparent conductors*, Am. Chem. Soc. Nano, 2, 2008.
- [34] Y. Zhu, M. Stoller, W. Cai, A. Velamakanni, R. Piner, D. Chen y R. Ruoff, *Exfoliation of graphite oxide in propylene carbonate and thermal reduction of the resulting graphene oxide platelets*, Am. Chem. Soc. Nano, 4, 2010.
- [35] D. Li, M. Müller, S. Gilje, R. Kaner y G. Wallace, *Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets*, Nat. Nanotech., 3, 2008.
- [36] W. Forsman, F. Vogel, D. Carl y J. Hoffman, *Chemistry of graphite intercalation by nitric acid*, Carbon, 16, 1978.
- [37] M. Inagaki, N. Iwashita y E. Kouno, *Potential change with intercalation of sulfuric acid into graphite by chemical oxidation*, Carbon, 28, 1990.
- [38] Y.-R. Shin, S.-M. Jung, I.-Y. Jeon y J.-B. Baek, *The oxidation mechanism of highly ordered pyrolytic graphite in a nitric acid/sulfuric acid mixture*, Carbon, 52, 2013.

- [39] X. Gao, D.-en Jiang, Y. Zhao, S. Nagase, S. Zhang y Z. Chen, *Theoretical insights into the structures of graphene oxide and its chemical conversions between Graphene*, J. Comp. Theor. Nanosci., 8, 2011.
- [40] N. Lu y Z. Li, *Graphene oxide: theoretical perspectives*. En: J. Zeng, R. Zhang y H. Treutlein, *Quantum Simulations of Materials and Biological Systems*, Springer, Dordrecht, 2012.
- [41] K. Sendt y B. Haynes, *Density functional study of the chemisorption of O<sub>2</sub> on the armchair surface of graphite*, Proc. Comb. Inst., 30, 2005.
- [42] Z. Zhu, J. Finnerty, G. Lu y R. Yang, *A comparative study of carbon gasification with O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> by Density Functional Theory calculations*, Energy Fuels, 16, 2002.
- [43] J. Carlsson, F. Hanke, S. Linic y M. Scheffler, *Two-step mechanism for low-temperature oxidation of vacancies in Graphene*, Phys. Rev. Lett., 102, 2009.
- [44] R. Lahaye, H. Jeong, C. Park y Y. Lee, *Density functional theory study of graphite oxide for different oxidation levels*, Phys. Rev. B, 79, 2009.
- [45] J.-L. Li, K. Kudin, M. McAllister, R. Prud'homme, I. Aksay y R. Car, *Oxygen-driven unzipping of graphitic materials*, Phys. Rev. Lett., 96, 2006.
- [46] Z. Luo, P. Vora, E. Mele, A. Johnson Jr. y J. Kikkawa, *Photoluminescence and band gap modulation in Graphene oxide*, App. Phys. Lett., 94, 2009.
- [47] S. Sarkar, S. Niyogi, E. Bekyarova y R. Haddon, *Organometallic chemistry of extended periodic p-electron systems: hexahapto-chromium complexes of graphene and single-walled carbon nanotubes*, Chem. Sci., 2, 2011.
- [48] V Georgakilas, M. Otyepka, A. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K. Kemp, P. Hobza, R. Zboril y K. Kim, *Functionalization of Graphene: Covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications*, Chem. Rev., 112, 2012.
- [49] S. Hertel, D. Waldmann, J. Jobst, A. Albert, M. Albrecht, S. Reshanov, A. Schöner, M. Krieger y H. Weber, *Tailoring the graphene/silicon carbide interface for monolithic wafer-scale electronics*, Nat. Comm., 3, 2012.
- [50] Z. Fan, J. Yan, L. Zhi, Q. Zhang, T. Wei, J. Feng, M. Zhang, W. Qian y F. Wei, *A three-dimensional carbon nanotube/Graphene sandwich and its application as electrode in supercapacitors*, Adv. Mater., 22, 2010.
- [51] C. He, F. Zhuge, X. Zhou, M. Li, G. Zhou, Y. Liu, J. Wang, B. Chen, W. Su, Z. Liu, Y. Wu, P. Cui y R.-W. Li, *Nonvolatile resistive switching in graphene oxide thin films*, App. Phys. Lett., 95, 2009.
- [52] G. Eda, Y.-Y. Lin, S. Miller, C.-W. Chen, W.-F. Su y M. Chhowalla, *Transparent and conducting electrodes for organic electronics from reduced graphene oxide*, App. Phys. Lett., 92, 2008.
- [53] C. Peng, W. Hu, Y. Zhou, C. Fan y Q. Huang, *Intracellular imaging with a Graphene-based fluorescent probe*, small, 6, 2010.
- [54] J. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. Bergin, P. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, S. De, R. Smith, I. Shvets, S. Arora, G. Stanton, H.-Y. Kim, K. Lee, G. Kim, G. Duesberg, T. Hallam, J. Boland, J. Wang, J. Donegan, J. Grunlan, G. Moriarty, A. Shmeliov, R. Nicholls, J. Perkins, E. Grievson, K. Theuwissen, D. McComb, P. Nellist, V. Nicolosi, *Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials*, Sci., 331, 2011.
- [55] M. Zhang y B.-C. Ye, *A reversible fluorescent DNA logic gate based on graphene oxide and its application for iodide sensing*, Chem. Commun., 48, 2012.
- [56] S. Grabowski,  *$\pi$ -H $\cdots$ O Hydrogen bonds: Multicenter covalent  $\pi$ -H interaction acts as the proton-donating system*, J. Phys. Chem. A, 111, 2007.
- [57] S. Gadipelli y Z. Guo, *Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation*, Progress in Materials Science, 69, 2015.
- [58] D. Dreyer, A. Todd y C. Bielawski, *Harnessing the chemistry of graphene oxide*, Chem. Soc. Rev., 43, 2014.
- [59] J. Rourke, P. Pandey, J. Moore, M. Bates, I. Kinloch, R. Young y N. Wilson, *The real Graphene oxide revealed: Stripping the oxidative debris from the Graphene-like sheets*, Angew. Chem. Int. Ed., 50, 2011.
- [60] J. Shen, B. Yan, M. Shi, H. Ma, N. Li y M. Ye, *Synthesis of graphene oxide-based biocomposites through diimide-activated amidation*, J. Coll. Int. Sci., 356, 2011.
- [61] Z. Jia\* y Y. Wang, *Covalently crosslinked graphene oxide membranes by esterification reactions for ions separation*, J. Mater. Chem. A, 3, 2015.

- [62] U. Saha, R. Jaiswal, J. Singh y T. Goswami, *Diisocyanate modified graphene oxide network structure: steric effect of diisocyanates on bimolecular cross-linking degree*, J Nanopart Res. 16, 2014.
- [63] J. Wintterlin y M.-L. Bocquet, *Graphene on metal surfaces*, Surf. Sci., 603, 2009.
- [64] K. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Lee, J. Kim, K. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi y B. Hong, *Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes*, Nat. Lett., 457, 2009.
- [65] L. Peng, F. YiYu, Z. XueQuan, L. Yu y F. Wei, *Recent progresses in application of functionalized graphene sheets*, Sci China Tech Sci, 53, 2010.
- [66] Y. Shao, J. Wang, M. Engelhard, C. Wang y Y. Lin, *Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications*, J. Mater. Chem., 20, 2010.
- [67] R. Larciprete, S. Fabris, T. Sun, P. Lacovig, A. Baraldi y S. Lizzit, *Dual path mechanism in the thermal reduction of Graphene oxide*, J. Am. Chem. Soc., 133, 2011.
- [68] P. Cui, J. Lee, E. Hwang y H. Lee, *One-pot reduction of graphene oxide at subzero temperatures*, Chem. Commun., 47, 2011.
- [69] X. Qi, K.-Y. Pu, H. Li, X. Zhou, S. Wu, Q.-L. Fan, B. Liu, F. Boey, W. Huang y H. Zhang, *Amphiphilic Graphene composites*, Angew. Chem. Int. Ed., 49, 2010.
- [70] H.-J. Shin, K. Kim, A. Benayad, S.-M. Yoon, H. Park, I.-S. Jung, M. Jin, H.-K. Jeong, J. Kim, J.-Y. Choi y Y. Lee, *Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance*, Adv. Funct. Mater., 19, 2009.
- [71] S. Pei, J. Zhao, J. Du, W. Ren y H.-M. Cheng, *Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids*, Carbon, 48, 2010.
- [72] S. Park, Y. Hu, J. Hwang, E.-S. Lee, L. Casabianca, W. Cai, J. Potts, H.-W. Ha, S. Chen, J. Oh, S. Kim, Y.-H. Kim, Y. Ishii y R. Ruoff, *Chemical structures of hydrazine-treated graphene oxide and generation of aromatic nitrogen doping*, Nat. Comm., 3, 2012.
- [73] R. Wang, Y. Wang, C. Xu, J. Sun y L. Gao, *Facile one-step hydrazine-assisted solvothermal synthesis of nitrogen-doped reduced graphene oxide: reduction effect and mechanisms*, RSC Adv., 3, 2013.
- [74] X. Gao, J. Jang y S. Nagase, *Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: Reaction mechanisms, product structures, and reaction design*, J. Phys. Chem. C, 114, 2010.
- [75] D. Pan, J. Zhang, Z. Li y M. Wu, *Hydrothermal route for cutting Graphene sheets into blue-luminescent Graphene quantum dots*, Adv. Mater., 22, 2010.
- [76] D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D. Field, C. Ventrice Jr y R. Ruoff, *Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy*, Carbon, 47, 2009.
- [77] M. McAllister, J.-L. Li, D. Adamson, H. Schniepp, A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D. Milius, R. Car, R. Prud'homme y I. Aksay, *Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite*, Chem. Mater., 19, 2007.
- [78] H. Schniepp, J.-L. Li, M. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. Adamson, R. Prud'homme, R. Car, D. Saville y I. Aksay, *Functionalized single Graphene sheets derived from splitting graphite oxide*, J. Phys. Chem. B, 110, 2006.
- [79] X. Wang, L. Zhi y K. Müllen, *Transparent, conductive Graphene electrodes for dye-sensitized solar cells*, Nano Lett., 8, 2008.
- [80] Z.-S. Wu, W. Ren, L. Gao, B. Liu, C. Jiang, H.-M. Cheng, *Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers*, Carbon, 47, 2009.
- [81] Z.-S. Wu, W. Ren, L. Gao, J. Zhao, Z. Chen, B. Liu, D. Tang, Bing Yu, C. Jiang, y H.-M. Cheng, *Synthesis of Graphene sheets with high electrical conductivity and good thermal stability by hydrogen arc discharge exfoliation*, Am. Chem. Soc. Nano, 3, 2009.
- [82] X. Li, H. Wang, J. Robinson, H. Sanchez, G. Diankov y H. Dai, *Simultaneous nitrogen doping and reduction of Graphene oxide*, J. Am. Chem. Soc., 131, 2009.
- [83] V. López, R. Sundaram, C. Gómez-Navarro, D. Olea, M. Burghard, J. Gómez-Herrero, F. Zamora y K. Kern, *Chemical vapor deposition repair of Graphene oxide: A route to highly conductive graphene monolayers*, Adv. Mater., 21, 2009.
- [84] R. Gengler, A. Veligura, A. Enotiadis, E. Diamanti, D. Gournis, C. Józsa, B. van Wees y P. Rudolf, *Large-yield preparation of high-electronic-quality Graphene by a Langmuir–Schaefer approach*, small, 6, 2010.
- [85] Q. Su, S. Pang, V. Alijani, C. Li, X. Feng y K. Müllen, *Composites of Graphene with large aromatic molecules*, Adv. Mater., 21, 2009.

- [86] S. Stankovich, D. Dikin, R. Piner, K. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. Nguyen y R. Ruoff, *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*, Carbon, 45, 2007.
- [87] S. Stankovich, R. Piner, X. Chen, N. Wu, S. Nguyen y R. Ruoff, *Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate)*, J. Mater. Chem., 16, 2006.
- [88] M. Fernández-Merino, L. Guardia, J. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso y J. Tascón, *Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of Graphene oxide suspensions*, J. Phys. Chem. C, 114, 2010.
- [89] Z. Yin, S. Wu, X. Zhou, X. Huang, Q. Zhang, F. Boey y H. Zhang, *Electrochemical deposition of ZnO nanorods on transparent reduced Graphene oxide electrodes for hybrid solar cells*, small, 6, 2010.
- [90] D. Li, M. Müller, S. Gilje, R. Kaner y G. Wallace, *Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets*, Nat. Nanotech., 3, 2008.

## Capítulo III: Metodología experimental, resultados y discusión

Los detalles experimentales, así como los resultados de las técnicas de caracterización usadas para la síntesis y el análisis del GO y el rGO son descritas en este capítulo.

### 3.1 Materiales

#### 3.1.1 Materiales utilizados para la síntesis del óxido de grafito

- Hojuelas de grafito en polvo (base metal), 99% de pureza y tamaño de partícula de 7-10 micrones, Alfa Aesar, Lote #H03X001.
- Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrado 95-98%, grado ACS, CAS: 7664-93-9, Alfa Aesar.
- Ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) concentración al 85% en peso, pureza 99% (metales traza), Sigma Aldrich.
- Permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ), grado ACS,  $\geq 99\%$ , CAS: 7722-64-7, Sigma Aldrich.
- Peróxido de hidrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) concentración al 30%, reactivo ACS, pureza  $\geq 99\%$ .
- Dietil éter ( $\text{C}_2\text{H}_5$ )<sub>2</sub>O, grado ACS,  $\geq 99\%$ , anhídrido, contiene BHT como inhibidor, CAS: 60-29-7, Sigma Aldrich.
- Ácido clorhídrico (HCl) concentrado al 37%, reactivo ACS, CAS: 7647-01-0, Sigma Aldrich.
- Alcohol etílico ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) grado ACS, CAS: 64-175, Fermont.

#### 3.1.2 Materiales utilizados para la reducción del óxido de grafito/grafeno

- Óxido de grafito, obtenido mediante el método de Hummers mejorado reportado por Marcano et. al. [1], a partir de hojuelas de grafito natural.
- Óxido de grafeno obtenido mediante la exfoliación de óxido de grafito.

- N,N-Dimetilformamida ( $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ ) grado ACS, CAS: 68-12-2, Fermont.
- Alcohol etílico ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) grado ACS, CAS: 64-175, Fermont.

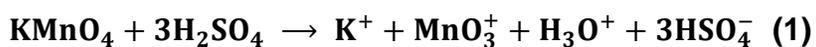
### **3.2 Metodología experimental**

Láminas de grafeno de una sola capa y de pocas capas han sido reportadas en la literatura. Primero por exfoliación mecánica (método de la “cinta scotch”) de grafito en bulto [2] y por depósito epitaxial de vapores químico (CVD) [3]. En el caso de exfoliación mecánica, las enormes fuerzas de van der Waals representan el principal obstáculo para lograr el grafeno individual o de pocas capas, mientras que el método de CVD requiere un substrato que, en general, es de cobre o de carburo de silicio. Sin embargo, estas rutas suelen ser utilizadas para un montaje preciso de algún dispositivo, ya que son menos efectivas para la fabricación de grafeno a gran escala, aunque la película de grafeno es de buena calidad. Los medios químicos son un enfoque práctico para los materiales de grafeno a gran escala [4]. A la fecha, los esfuerzos químicos en la exfoliación de grafito se centran en la intercalación, derivatización química, la expansión térmica, la oxidación-reducción, el uso de tensoactivos o alguna combinación de estas [5-13].

#### **3.2.1 Metodología experimental de la síntesis del óxido de grafito/grafeno**

En este trabajo se sintetizó óxido de grafito mediante el método de Hummers mejorado reportado por Marcano et. al. [1]. Este procedimiento consiste en oxidar la hojuela de grafito con el agente oxidante  $\text{KMnO}_4$  en una solución acida 9:1 en volumen de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : $\text{H}_3\text{PO}_4$  bajo agitación a una temperatura de  $50\text{ }^\circ\text{C}$  por un tiempo de 12 horas. Este método, a diferencia del método de Hummers tradicional, presenta las siguientes ventajas: (i) es un protocolo más simple, (ii) tiene mayor rendimiento, es decir que, se obtiene una mayor cantidad de óxido de grafito, (iii) existe una ausencia de gases tóxicos ( $\text{NO}_2$  o  $\text{N}_2\text{O}_4$ ) durante la preparación y (iv) el material presenta una conductividad equivalente, a la reportada en el método de Hummers tradicional, tras la reducción; esto lo hace atractivo para la preparación de material a gran escala.

En la metodología de la preparación de óxido de grafito, la mezcla entre el permanganato de potasio y el ácido sulfúrico es esencial. El permanganato de potasio al entrar en reacción con el ácido sulfúrico genera heptóxido de dimanganeso ( $Mn_2O_7$ ) que son las especies activas para la oxidación del grafito (Esquema 3.1). El  $Mn_2O_7$  es un óxido explosivo cuando se calienta a temperaturas mayores a 55 °C. El medio fuertemente ácido facilita el proceso de oxidación del grafito.



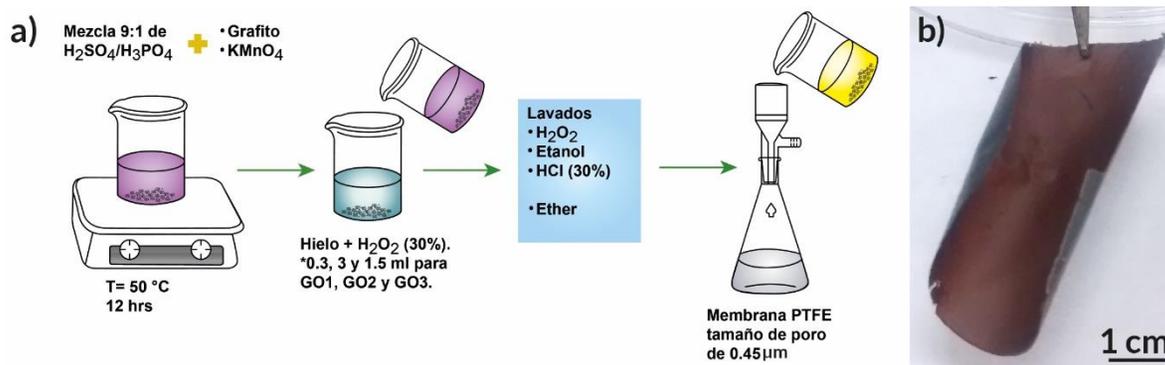
**Esquema 3.1.** Formación del heptóxido de dimanganeso ( $Mn_2O_7$ ) en presencia de un ácido fuerte [14].

Al término del tiempo de reacción, la solución contenedora de GO se deja enfriar hasta llegar a temperatura ambiente, completando el proceso de oxidación mediante la adición de peróxido de hidrogeno en hielo. Además, el  $H_2O_2$  se encarga de reducir el exceso de permanganato y dióxido de manganeso que no participaron en la reacción, obteniendo una solución de color amarillo.

Como ya se mencionó, a diferencia del método de Hummers tradicional, con este protocolo no se generan gases tóxicos y la temperatura necesaria para llevar a cabo la reacción es controlada fácilmente.

En un experimento típico de síntesis de óxido de grafito se preparó una solución 9:1 en volumen de  $H_2SO_4:H_3PO_4$  (360:40 mL) donde fueron añadidos hojuelas de grafito (3.0 g, equivalente a 1 % en peso) y  $KMnO_4$  (18 g, equivalente a 6 % en peso). La mezcla se llevó hasta una temperatura de 50 °C y fue agitada por 12 horas. Al termino del tiempo, la reacción se enfrió a temperatura ambiente y, entonces, fue vertida en hielo (400 mL) con 3.0 mL de  $H_2O_2$  al 30%. Esta solución se centrifugó (13000 rpm por 45 min) y el sobrenadante fue desechado. El material sólido restante fue lavado en sucesión con 200 mL de agua desionizada, 200 mL de HCl (concentrado al 30 %) y 200 mL de etanol (dos veces); entre cada lavado la muestra fue centrifugada (13000 rpm por 45 min) y el sobrenadante fue desechado. El material restante fue coagulado con 200 mL de éter y la suspensión resultante fue

filtrada en una membrana de PTFE con tamaño de poro de 0.45  $\mu\text{m}$ . La membrana se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 horas, obteniendo 5.3 g de material (Fig. 3.1). Para asegurarnos de eliminar el exceso de humedad, la XX de material obtenido se calentó a 80°C por 5 minutos.



**Fig. 3.1.** a) Esquema de la metodología utilizada para la síntesis de óxido de grafito, b) fotografía digital de una hojuela de GO obtenida al final del proceso.

El color del óxido de grafito cambia gradualmente de amarillo a marrón oscuro con los lavados realizados debido al cambio de pH (de ácido a alcalino) [15]. El óxido de grafeno se obtuvo a partir del óxido de grafito al dispersar el material en agua mediante agitación en baño ultrasónico a temperatura ambiente. La dispersión estable de grafeno oxidado en agua se debe al carácter hidrofílico que se confiere al material mediante la oxidación al introducir grupos funcionales (ácidos carboxílicos, hidroxilos, epoxi, entre otros) en el plano basal y en los bordes del mismo, y a su vez, a la repulsión electrostática entre éstos grupos oxigenados ionizables [16-20].

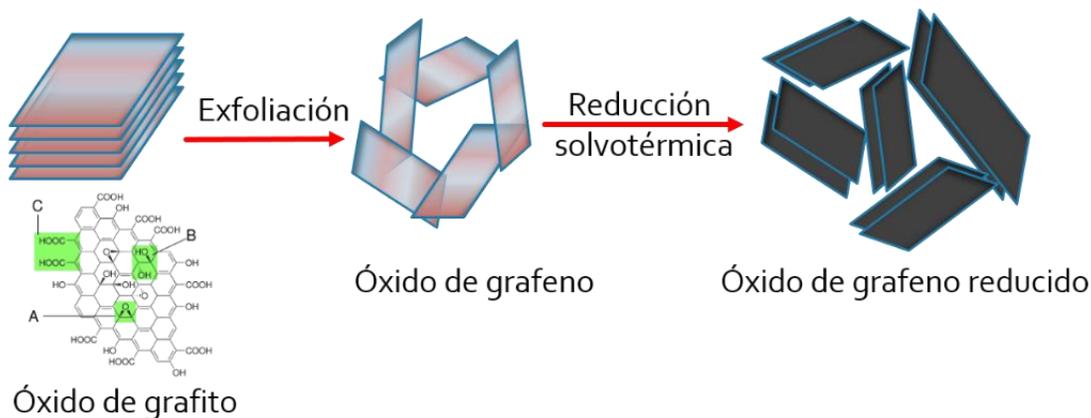
### 3.2.2 Metodología experimental de la reducción del óxido de grafeno

La conductividad del grafeno se basa principalmente en la red de largo alcance conjugado de la red de grafito [21, 22]. La funcionalización rompe la estructura conjugada y localiza los electrones  $\pi$ , lo cual resulta en una disminución de la movilidad, así como en la concentración de portadores. Aunque hay áreas conjugadas en el GO, es decir, con electrones deslocalizados, la conductividad de largo alcance ( $> \mu\text{m}$ ) es bloqueada por la ausencia de vías de percolación entre los clústeres de carbono  $\text{sp}^2$  para permitir el transporte clásico de los portadores de carga. Por lo tanto, las láminas o películas de GO sintetizadas son típicamente

aislantes, exhibiendo una resistencia de hoja de aproximadamente  $10^{12}$   $\Omega/\text{sq}$  o superior [23, 24]. Los grupos funcionales anclados sobre el plano basal y los defectos de red modifican la estructura electrónica del grafeno y sirven como fuertes centros de dispersión que afectan al transporte electrónico. Por lo tanto, la reducción de GO se refiere no sólo a la eliminación de los grupos que contienen oxígeno unidos al grafeno y la eliminación de otros defectos de red de escala atómica, sino que también está dirigida a recuperar la conjugación de la red gráfitica. Estos cambios estructurales resultan en la recuperación de la conductividad eléctrica y otras propiedades del grafeno.

Un método de reducción química emergente es la reducción solvotérmica [25-29]. Un proceso solvotérmico se lleva a cabo en un recipiente sellado, de modo que el disolvente puede llevarse a una temperatura muy por encima de su punto de ebullición, por el aumento de la presión resultante del calentamiento [30], sin que exista una evaporación del disolvente. En un proceso hidrotérmico, el agua supercrítica sobrecalentada puede desempeñar el papel de agente reductor y ofrece una alternativa química verde a los disolventes orgánicos.

En un experimento típico realizado: hojuelas de GO (1 mg/mL) fueron disueltas en una solución acuosa con N,N-dimetilformamida (DMF) en una relación H<sub>2</sub>O:DMF 3:1 en volumen, seguido de agitación por baño ultrasónico (40 kHz) durante 1 hora. La solución de GO fue reducida térmicamente en una autoclave a 160 °C por un tiempo de 3 horas; al finalizar se observa el asentamiento del material con coloración en negro (Fig. 3.2). El producto fue lavado con 50 mL de etanol (cuatro veces) y filtrado en una membrana de PTFE y se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 horas noche. Para asegurarnos de eliminar el exceso de humedad, la oblea de material obtenido se calentó a 80°C por 5 minutos.



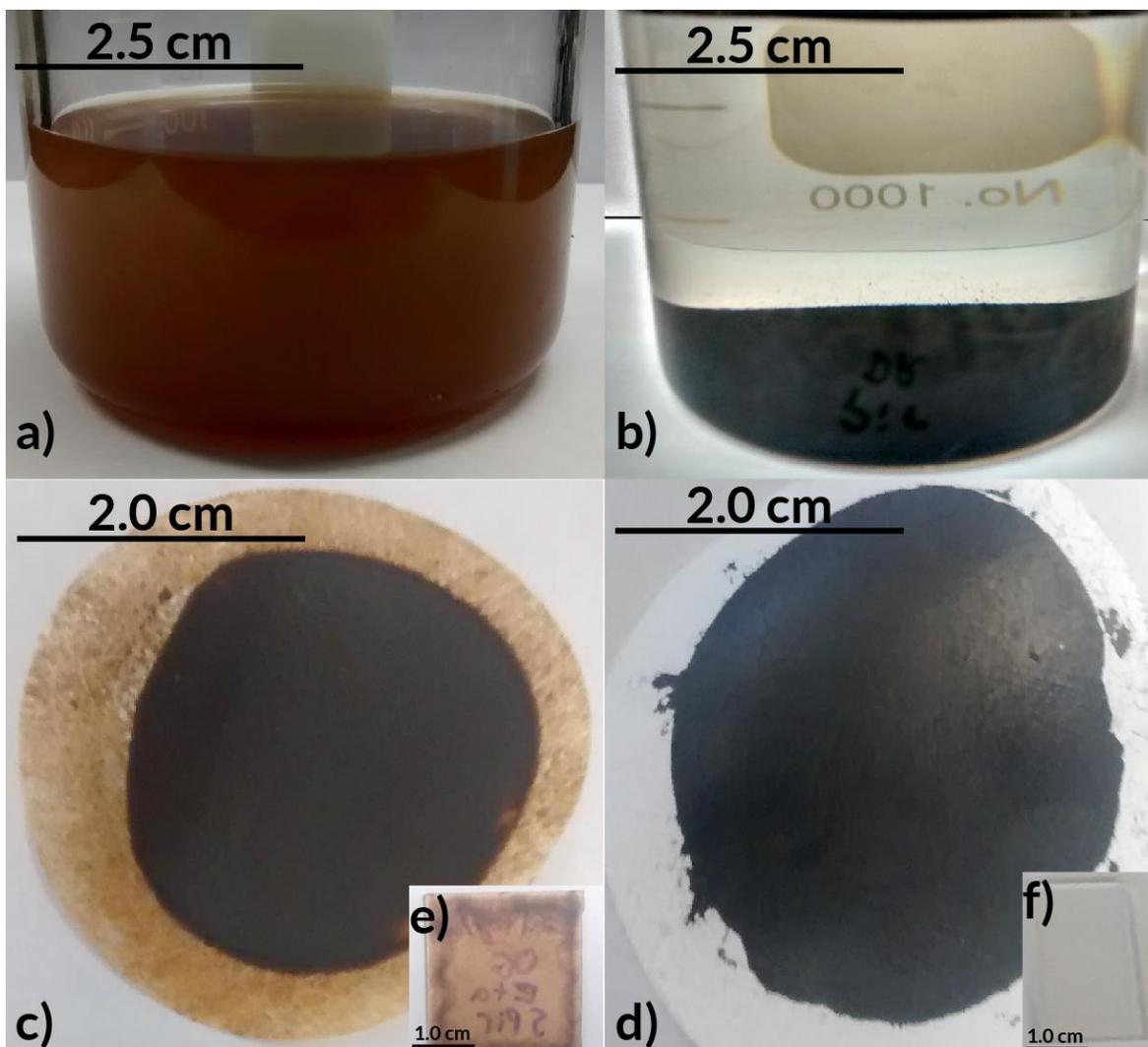
**Fig. 3.2.** Esquema del proceso para la formación del óxido de grafeno reducido.

### 3.3 Resultados y discusión de los materiales sintetizados

Debido a que el proceso de reducción hace un gran cambio en la microestructura y propiedades del GO, algunos cambios evidentes pueden ser directamente observados a simple vista o medidos para juzgar el efecto reductor de la metodología de reducción. Los materiales sintetizados fueron caracterizados por diferentes técnicas para la determinación de sus propiedades estructurales y eléctricas.

#### 3.3.1 Características visuales

Mediante observación óptica se pueden visualizar cambios de manera directa de los cambios del GO antes y después de su reducción. Debido a que el proceso de reducción puede mejorar drásticamente la conductividad eléctrica del GO, la mayor concentración de portadores de carga, así como el aumento en su movilidad mejorará la reflexión a la luz incidente (Fig. 3.3). La reducción química del GO, por lo general, resulta en una precipitación de material con coloración en negro de la suspensión amarillo-marrón original, lo cual es el resultado de un aumento en la hidrofobicidad del material causado por una disminución de la funcionalidad polar en la superficie de las hojas [10]. El cambio de color es una característica obvia visible del efecto de reducción, como se muestra en la Fig. 3.3b.

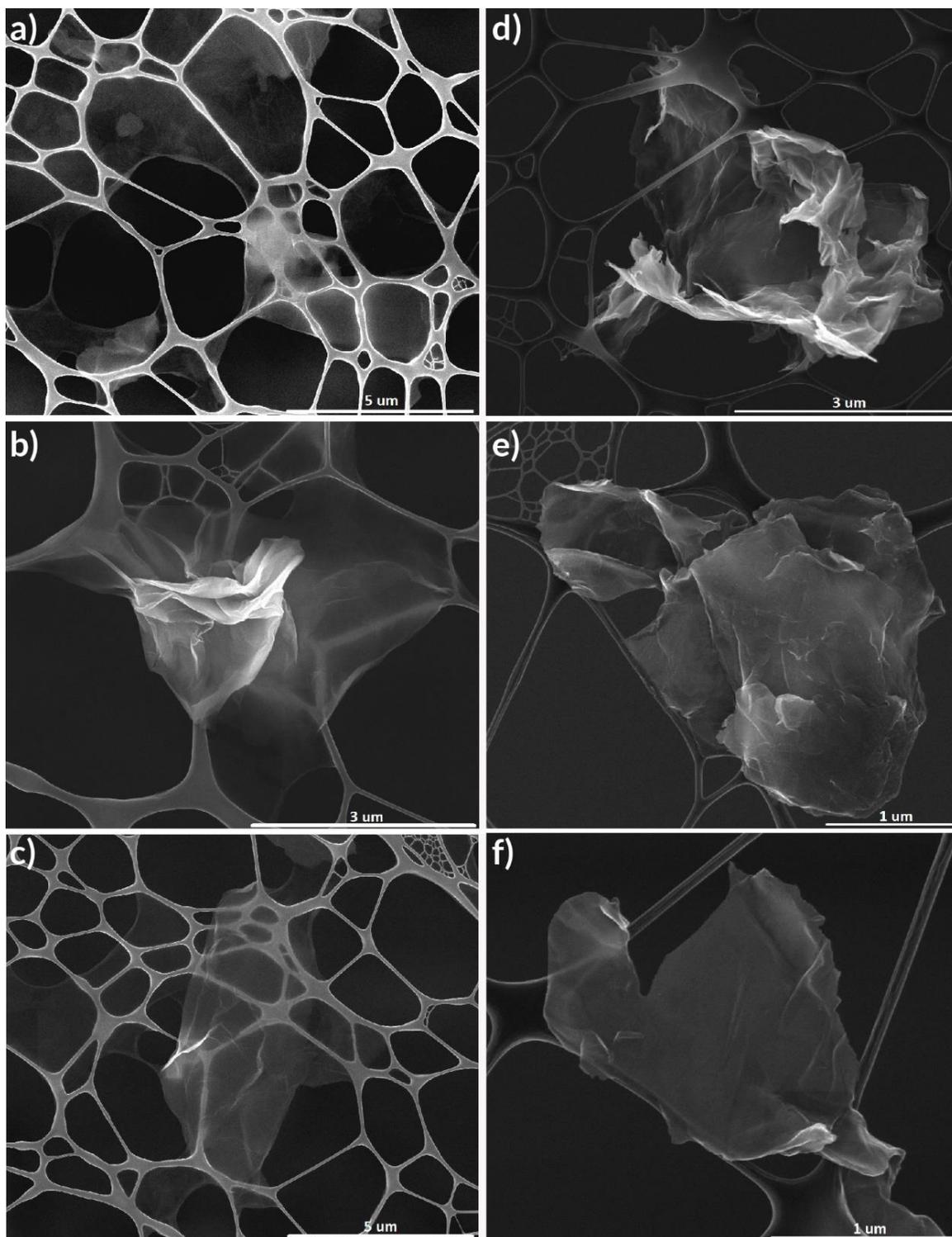


**Fig. 3.3.** Fotografías digitales de: a) Solución H<sub>2</sub>O:DMF 3:1 con concentración 1 mg/ml de GO posterior al proceso de exfoliación, b) rGO precipitado al fondo del vaso después del proceso de reducción, c) y d) Filtros con el GO y rGO, respectivamente, recuperado, e) y f) películas de GO y rGO depositadas sobre vidrio mediante goteo.

### 3.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido

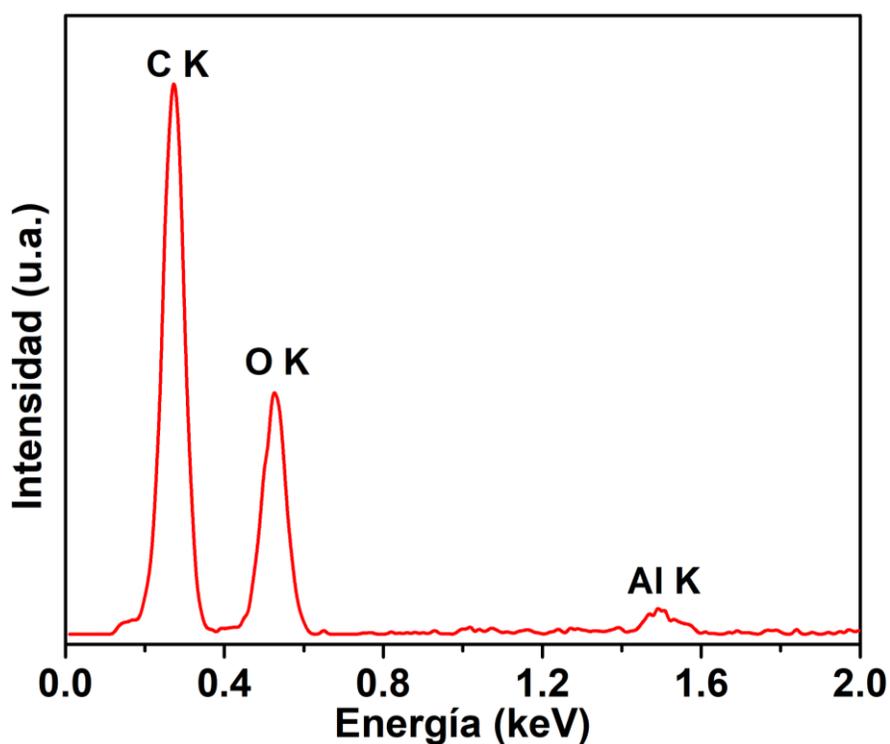
Mediante SEM se tomaron micrográficas del GO y el rGO, los cuales fueron montados sobre rejillas para TEM. Las muestras observadas no muestran una morfología definida, se logran visualizar estructuras arrugadas y onduladas resultado de la deformación en los procesos de exfoliación y reordenamiento (Fig. 3.4). Además, se observan hojuelas muy delgadas debido a que es posible

visualizar el polímero de la rejilla por detrás de algunas zonas, lo que sugiere que son de pocas capas.



**Fig. 3.4.** Micrografías SEM de: a), b) y c) GO sintetizado por un método de Hummers mejorado [1], d), e) y f) rGO mediante proceso de solvatación térmica.

La relación C/O se obtiene generalmente a través de medidas de análisis elementales por combustión del material. También por análisis de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X y espectroscopia de rayos X de energía dispersiva. Se ha demostrado que los datos obtenidos por análisis elemental son razonablemente coherentes con los datos por XPS y EDS, teniendo en cuenta el hecho de que el análisis elemental da la composición en masa, mientras que XPS y EDS son técnicas superficiales [6, 31]. En la fig. 3.5 se muestra un espectro EDS promedio del GO sintetizado; el pico asociado al Aluminio se debe a que las muestras sometidas a esta espectroscopía fueron montadas en pines de aluminio. Así como, en la tabla 3.1 se muestran los datos obtenidos por esta técnica.



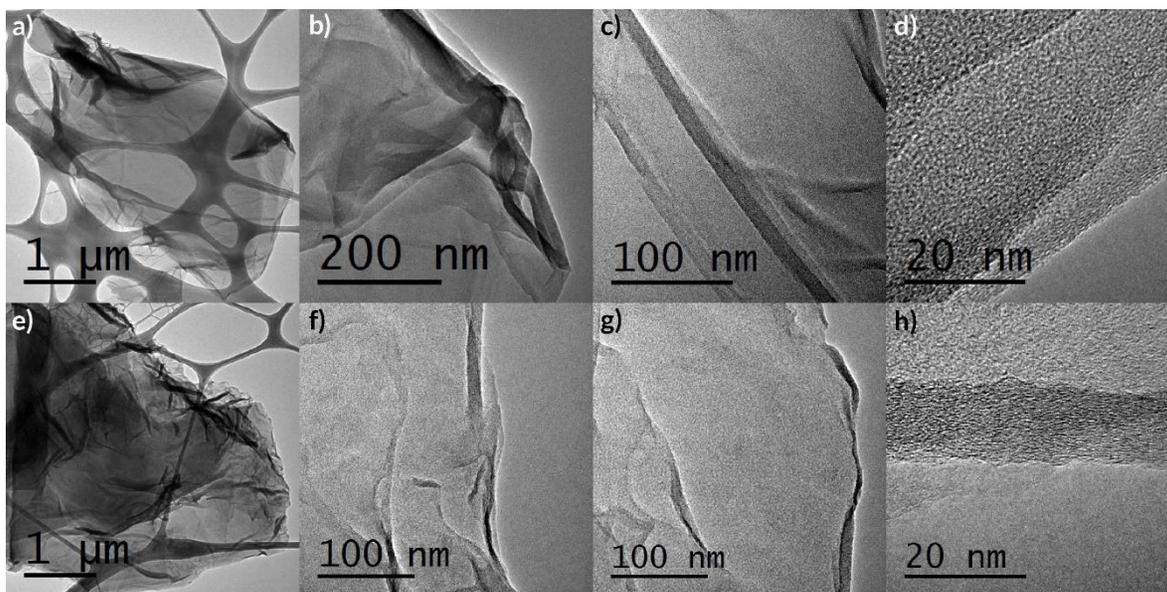
**Fig. 3.5.** Espectro EDS promedio del GO sintetizado.

**Tabla 3.1.** Composición elemental obtenida por EDS para el GO sintetizado.

Elemento	% en peso	% atómico	C/O
C	67.2	73.1	<b>2.75</b>
O	32.3	26.6	
Al	0.46	0.23	

### 3.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

Las muestras fueron analizadas por TEM en alta resolución el cual fue operado a 300 kV. En la figura 3.6 se muestran las imágenes de las nanohojuelas del óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido. Las imágenes TEM indican la intensidad de los electrones atenuados por las plaquetas de GO y rGO de diferentes grosores, mostrando una morfología similar en la hoja con diferentes transparencias del área investigada. En las imágenes de baja magnificación (Fig. 3.6 a y e) se observa homogeneidad de las muestras. Las áreas oscuras indican que la nanoestructura tiene varias capas de óxido de grafeno y/o grafeno con cierta cantidad de grupos funcionales de oxígeno. De manera significativa, el área de mayor superficie de transparencia de las capas de grafeno deslaminadas (aproximadamente uno a pocos espesores de capa) se pueden observar en ambas muestras, por lo que, hubo una correcta exfoliación de los materiales.



**Fig. 3.6.** Micrografías TEM de: a), b), c) y d) GO sintetizado por un método de Hummers mejorado [1], e), f), g) y h) rGO mediante proceso de solvatación térmica.

Se suele considerar a la espectroscopía EELS como complementaria a EDS, las cuales, generalmente, están incorporadas en microscopios electrónicos. Si bien, EDS sobresale por ser una técnica que identifica la composición atómica de un material, es sencilla de usar y es sensible, particularmente, a elementos más

pesados que EELS. Por otro lado, la espectroscopía EELS es una técnica de mayor complejidad. EELS, en principio, es capaz de medir la composición atómica, el enlace químico, las propiedades electrónicas de las bandas de valencia y de conducción y las funciones de distribución de distancias por par de elementos específicos [32]. La espectroscopía EELS funciona mejor en materiales constituidos por átomos con números atómicos relativamente bajos, donde los bordes de excitación EELS tienden a ser afilados, bien definidos y en pérdidas de energía, experimentalmente, accesibles [33]. Para el carbono, se puede identificar las diferencias entre el diamante, el grafito, el carbono amorfo y el carbono mineral.

Se realizó la obtención de imágenes de espectro EELS de muestras de rGO adquiriendo simultáneamente las regiones de baja pérdida de energía y las regiones de energía proveniente del nivel K de carbono, así como la del oxígeno. Los picos de pérdida cero en la región de baja pérdida se utilizaron para alinear en la escala de energía la señal del espectro C – K y O – K. La figura 3.7 muestra los espectros de baja pérdida de energía, los cuales confirman el carácter  $sp^2$  de las hojuelas de grafeno, como se detalla posteriormente. No se logró la visualización de algún pico característico del nitrógeno, esto puede ser asociado a la baja cantidad de este elemento en nuestro material. En el espectro de baja pérdida de energía (Fig. 3.7 a), el pico del plasmón  $\pi$  está en 6 eV, el cual es menor que el grafito (aprox. 7 eV) pero más alto que el grafeno de una sola capa (aprox. 4.7 eV). El pico del plasmón  $\pi+\sigma$  (combinación de excitaciones electrónicas  $\pi$  y  $\sigma$ ) se encuentra en 24.9 eV lo cual indicaría que existen hibridaciones  $sp^3$  inducidas por grupos funcionales de oxígeno remanentes. El FWHM del pico de pérdida cero es de 1.84 eV. Al analizar el espectro del EELS del rGO ( $C_{1s}$  y  $O_{1s}$ ) se ha calculado que la relación atómica C/O es 5.21, mayor a la relación del GO calculada por espectroscopía EDS. Estas diferencias pueden provenir del hecho de que EELS es una técnica superficial. En la tabla 3.2 se muestran los porcentajes atómicos del C y O obtenidos por EELS del rGO.

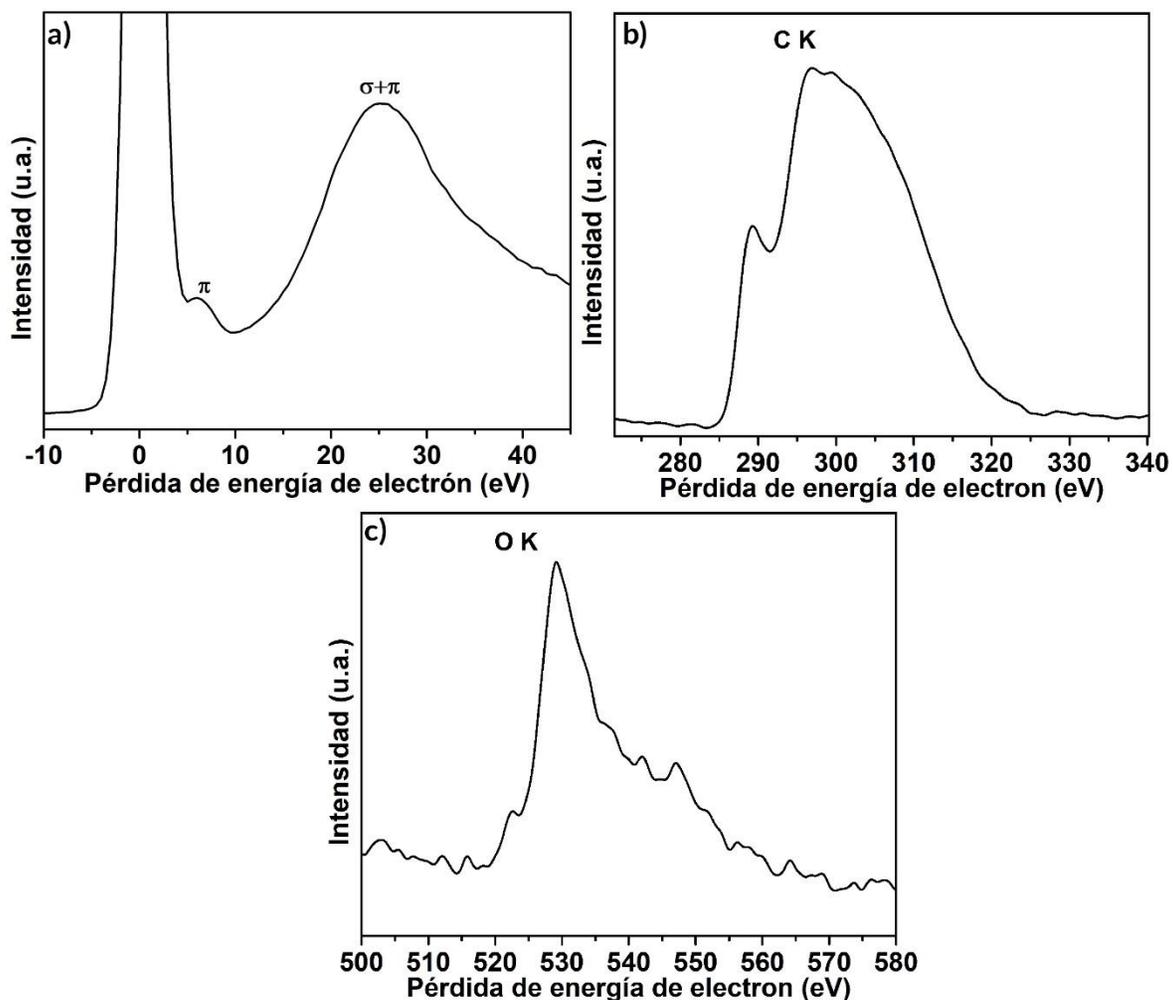


Fig. 3.7. Espectros EELS del rGO: a) pérdida baja, b) Carbono K y c) Oxígeno K.

Tabla 3.2. Porcentajes atómicos de carbono y oxígeno en el rGO sintetizado.

Elemento	% atómico	C/O
carbono	83.9	5.21
oxígeno	16.1	

### 3.3.4 Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

La diferencia entre la estructura del GO y la del rGO radica en la gran cantidad de grupos funcionales unidos al plano basal de carbono y los defectos estructurales dentro del plano, los cuales disminuyen drásticamente la conductividad eléctrica. Por lo tanto, se puede considerar que la reducción de GO está encaminada a lograr lo siguiente: a) la eliminación total/parcial de grupos funcionales; b) la remoción de defectos estructurales. Se deben considerar dos efectos principales para la eliminación de grupos funcionales: si los grupos que contienen oxígeno pueden ser

eliminados y si el área posterior a la remoción puede ser restaurada a una estructura conjugada de largo alcance, de manera que haya caminos percolativos para el transporte de portadores de carga dentro de la hoja del rGO. La remoción de defectos estructurales se puede realizar en un tratamiento posterior a la reducción, como: grafitización a alta temperatura y crecimiento epitaxial o deposición química de vapores con un suministro de átomos de carbono adicionales.

En el grafeno de una sola capa, la conductividad está basada, principalmente, en el transporte de portadores de carga dentro del plano basal del carbono, por lo tanto, los grupos funcionales unidos al plano basal son el factor principal que influye en su conductividad, mientras que los grupos funcionales unidos al borde de la hoja tienen una influencia menor. En consecuencia, la reducción del GO debe estar encaminada a la eliminación de grupos epoxi e hidroxilo en el plano basal, mientras otros grupos (carboxilo, carbonilo, éster) presentes en los bordes o áreas defectuosas solo tienen una influencia limitada sobre la conductividad del rGO.

Los análisis de espectros FTIR-ATR fueron llevados a cabo para investigar la estructura y los grupos funcionales de los materiales sintetizados, tal como se muestra en la Fig. 3.8. El GO muestra la presencia de las bandas localizadas en  $1045\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al modo de estiramiento alcoxy (C-O) [34-36] localizado sobre el plano basal del GO;  $1220\text{ cm}^{-1}$  corresponden al modo epoxi (C-O) [34-39]; la banda en  $1750\text{ cm}^{-1}$  son asignadas a los grupos funcionales carbonilos localizados en el borde de las hojas de óxido de grafeno (C=O) [1,35]; en  $1625\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la banda correspondiente a las vibraciones C=C [1,34-36,38,40] del esqueleto del grafeno; y por último, la banda en  $3340\text{ cm}^{-1}$  atribuida a las vibraciones de estiramiento de un grupo hidroxilo [1,34-41]. Estos picos no aparecieron en el espectro del grafito, indicando que el proceso de oxidación química introduce un gran número de grupos funcionales conteniendo oxígeno, y estos grupos deben incluir  $-\text{COOH}$  y C=O localizados en el borde de la hoja,  $-\text{OH}$  y epoxi C-O sobre los planos basales de la hoja de GO [36]. Después de la reducción, casi todos los picos característicos se debilitan o desaparecen. Principalmente, la intensidad de los

picos en 3340, 1750, 1220 y 1045  $\text{cm}^{-1}$  decrecen drásticamente, demostrando la remoción de grupos funcionales de oxígeno.

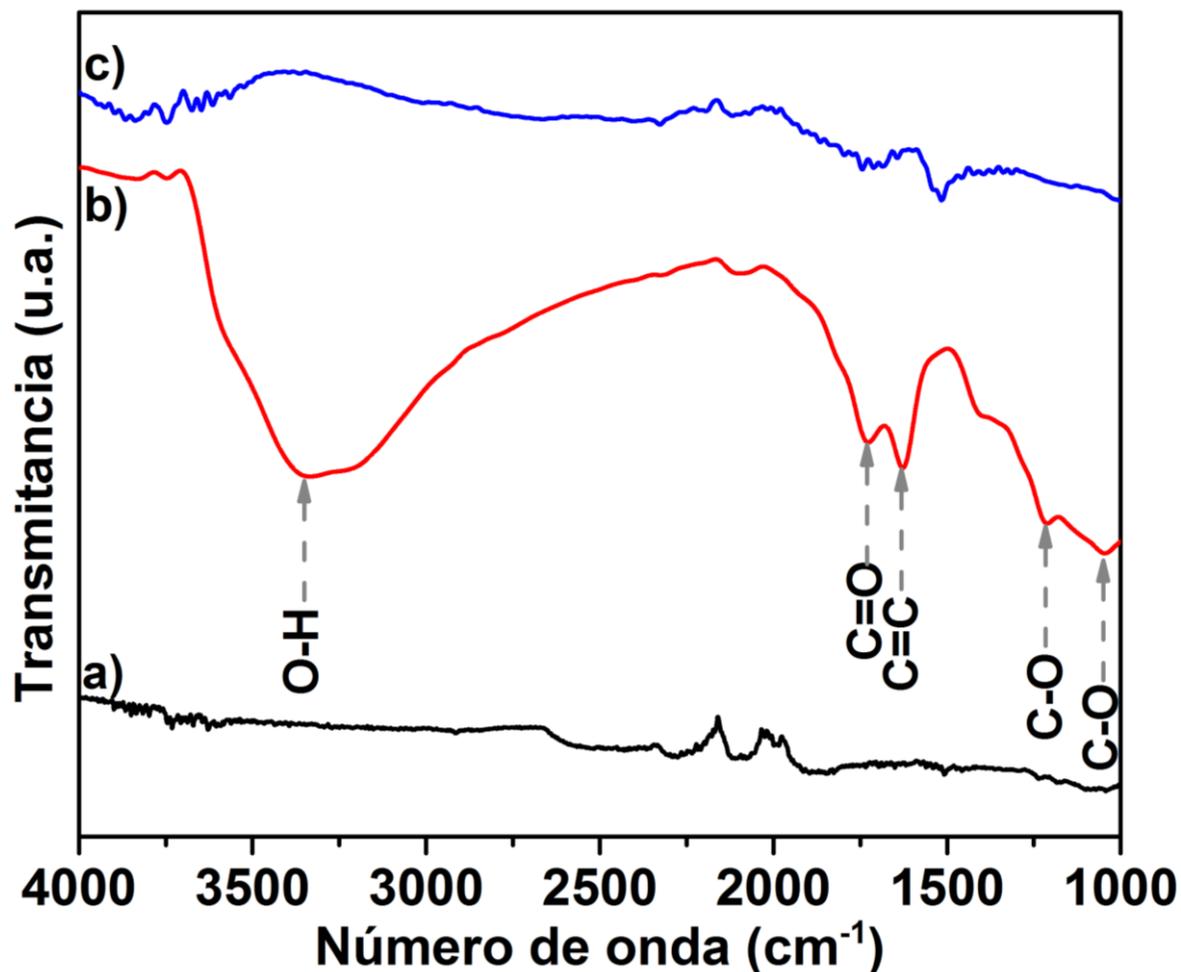
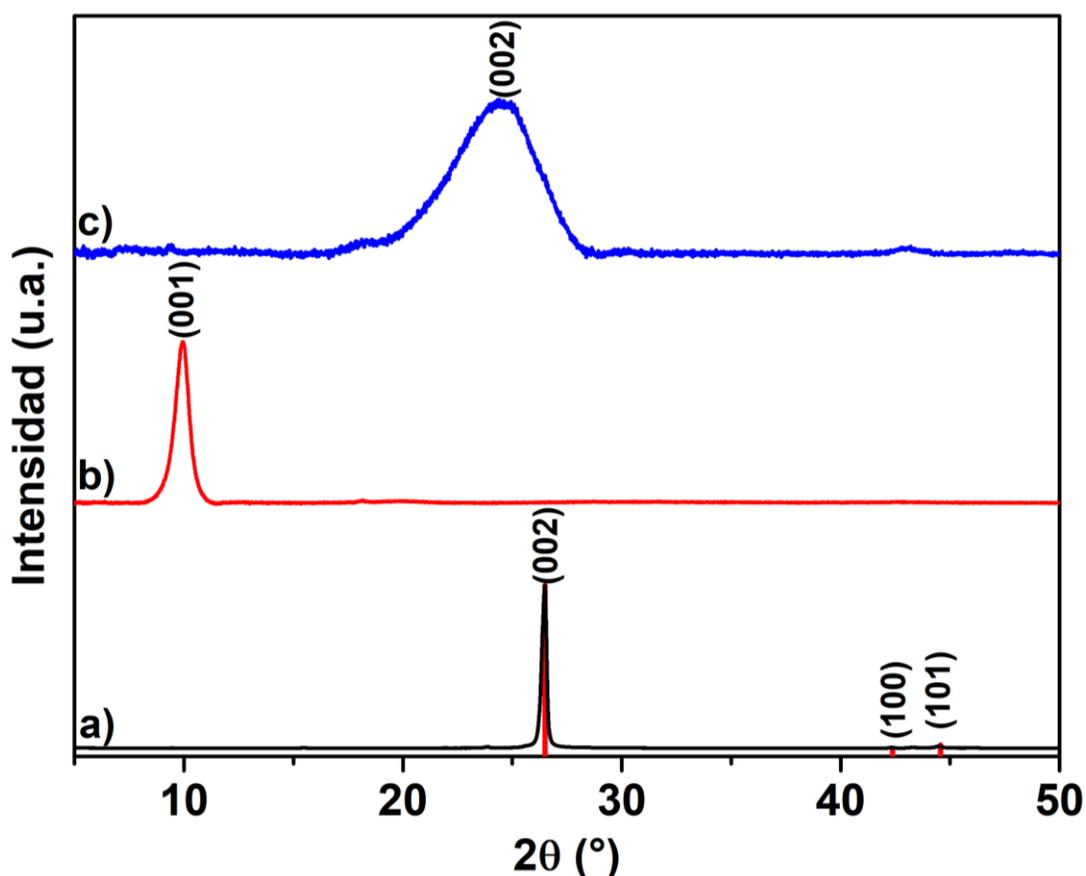


Fig. 3.8. Espectros FTIR de: a) grafito de partida, b) GO y c) rGO.

### 3.3.5 Difracción de Rayos X

Los materiales sintetizados fueron analizados usando difracción de rayos X para observar los picos principales de cada uno y, en consecuencia, el efecto de los diversos procesos sobre los materiales. El patrón de difracción de rayos X obtenido para el GO (Fig. 3.9b) muestra el pico de difracción (001) en  $9.93^\circ$  [42], indicando la gran distancia existente entre capas de grafeno e indicando que la oxidación del grafito fue realizada de manera exitosa. El pico (001) representa la existencia de una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  intercalada y un grupo funcional oxigenado que está fuertemente unido a él [43,44]. La variación en el espacio interplanar del GO resulta

de la variación en el grado de oxidación en el grafito y es proporcional al contenido de oxígeno [45]. La ecuación de Bragg fue aplicada a la reflexión (001) para estimar la distancia  $d_{001}$  promedio entre capas de grafeno (Tabla 3.3). La ecuación de Scherrer [46] con una constante de 0.94 [42,47-49] fue aplicada a la misma reflexión para calcular el tamaño promedio de las hojuelas debido al apilamiento de las capas  $L_{001}$ . El óxido de grafeno sintetizado consiste de un arreglo de entre 12 y 13 capas con un tamaño promedio de apilamiento de 11.3 nm. El mismo procedimiento de análisis se realizó para el grafito de partida, analizando el pico (002), obteniendo una altura promedio de apilamiento de 33.3 nm; por lo tanto, está conformado por 99 a 100 capas (Tabla 3.3).



**Fig. 3.9.** Patrones de difracción de rayos X obtenidos de: a) grafito de partida, b) GO y c) rGO. También se observa el grafico de barras de la carta cristalográfica del grafito [52].

El óxido de grafeno reducido fue preparado solvotérmicamente con una solución H<sub>2</sub>O:DMF 3:1 en relación volumen. En la Fig. 3.9c se observa el patrón de difracción

del material obtenido (el cual fue exfoliado en plaquetas de pocas capas y posteriormente se aglomeraron en forma de polvo), el pico mayor es observado en  $24.6^\circ$  (Tabla 3.3). Esto da una distancia interplanar de 0.362 nm. Esta distancia es mucho más pequeña que 0.89 nm del GO, y está más cerca del pico del grafito (002) de 0.336 nm, indicando el éxito de la reducción donde estamos recuperando las características gráficas. En el espectro se observa un hombro ancho en  $2\theta \approx 18.5^\circ$ , inducido por un carácter bimodal o multimodal del espacio interplanar del polvo de rGO [50]. La distancia interplanar es más grande para el GO respecto al grafito prístino debido a la intercalación de moléculas de agua y la formación de grupos funcionales que contienen oxígeno entre las capas de grafito. Sin embargo, después de la reducción, el espaciamiento entre capas del rGO se redujo considerablemente, lo que indica la eliminación de grupos funcionales de oxígeno [51].

**Tabla 3.3.** Comparación de parámetros estructurales del grafito, el GO y el rGO resultados de los patrones de difracción de rayos X. Notación: H.- altura promedio de los apilados de hojuelas de los distintos materiales, d.- distancia promedio entre cada capa de grafeno, n.- número promedio de capas de grafeno en los apilados de hojuelas.

Muestra	Pico (002)				
	$2\theta$ ( $^\circ$ )	FWHM ( $^\circ$ )	H (nm)	d (nm)	n
<b>Grafito</b>	26.5	0.25	33.3	0.336	99-100
<b>GO</b>	9.93	0.74	11.3	0.890	12-13
<b>rGO</b>	24.6	4.46	1.91	0.362	5-6

### 3.3.6 Espectroscopía Raman

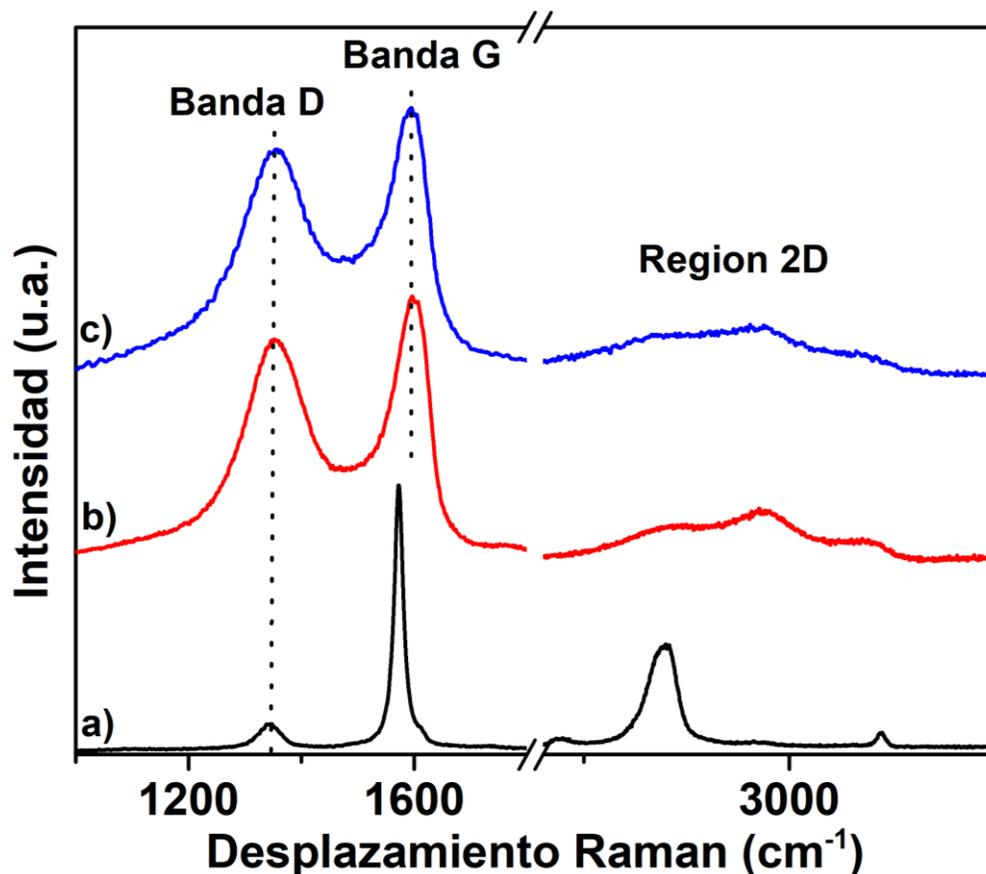
La espectroscopía Raman es una técnica de gran valor en los materiales de carbono, debido a que, en general, es no-destructiva y permite caracterizar la estructura y calidad de estos materiales. Esta técnica, en particular, ha sido usada para determinar los defectos, el orden y desorden de las estructuras y las capas de grafeno [53-56]. Las características prominentes de Raman en el grafeno son la banda G, involucrando fonones en el punto  $\Gamma$  ( $\approx 1584 \text{ cm}^{-1}$ ) y la banda 2D en  $2700 \text{ cm}^{-1}$  que implica fonones en los puntos  $K+\Delta k$  en la zona de Brillouin [53]. El valor de  $\Delta k$  depende de la energía de excitación del láser, debido a un proceso Raman

de doble resonancia y a la dispersión lineal de los fonones alrededor del punto K (57,58). La banda D es asociada con el orden/desorden del sistema y la banda G como un indicador de la estructura proveniente del apilamiento de hojas de grafeno en estructuras gráficas. La relación de las intensidades de estas dos bandas (D/G) es, usualmente, usado como un medio para determinar el número de capas apiladas en una muestra de grafeno y su comportamiento general de apilamiento; altas relaciones D/G indica un alto grado de exfoliación/desorden [59].

En la Fig. 3.10, se observan los espectros del grafito de partida, del GO y del rGO conteniendo dos picos prominentes, la banda D y la banda G, en un rango de 1344.0-1356.5  $\text{cm}^{-1}$  y 1572.0-1600.5  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente (observar Tabla 3.4). Para el GO, la banda D aparece en 1355.6  $\text{cm}^{-1}$  y la banda G en 1600.5  $\text{cm}^{-1}$ . Estos picos característicos representan los defectos en la red gráfica (banda D) y la dispersión del fonón  $E_{2g}$  de átomos de carbono  $sp^2$  (banda G) [60-62]. En general, un incremento en el número de defectos en la red gráfica resulta en un incremento en la intensidad del pico D con respecto al pico G, y el cociente de estas intensidades  $I_D/I_G$ , el cual ha sido utilizado para indicar el tamaño promedio del dominio  $sp^2$  en las hojas gráficas. La relación  $I_D/I_G$  del óxido de grafeno y el GO reducido con DMF:H<sub>2</sub>O es 0.85 y 0.90, respectivamente. Según estos resultados, el rGO con DMF:H<sub>2</sub>O tiene una relación más alta de defectos en las redes gráficas comparada al GO, debido posiblemente a defectos generados después de la remoción de grupos oxígeno y la introducción de grandes cantidades de dominios  $sp^2$  con pequeños tamaños promedio [10,63]. Por otro lado, la banda 2D del GO está posicionada en 2723.1  $\text{cm}^{-1}$ , mientras el rGO la presenta en 2695.0  $\text{cm}^{-1}$ . En consecuencia, el rGO presenta un corrimiento a un número de onda menor a la del GO, indicando que contiene menos capas de grafeno que éste [64].

**Tabla 3.4.** Características Raman obtenidas del grafito de partida, el GO y el rGO.

Muestra	Posición D	Posición G	Posición 2D	Posición D+G	Posición 2D'	$I_D/I_G$	$I_{2D}/I_G$	$I_{2D}/I_{D+G}$
<b>Grafito</b>	1344.0	1572.0	2699.6	-	-	0.08	0.41	-
<b>GO</b>	1355.6	1600.5	2723.1	2948.9	3164.0	0.85	0.09	0.78
<b>rGO</b>	1357.9	1595.18	2695.0	2930.0	3161.0	0.90	0.13	0.82

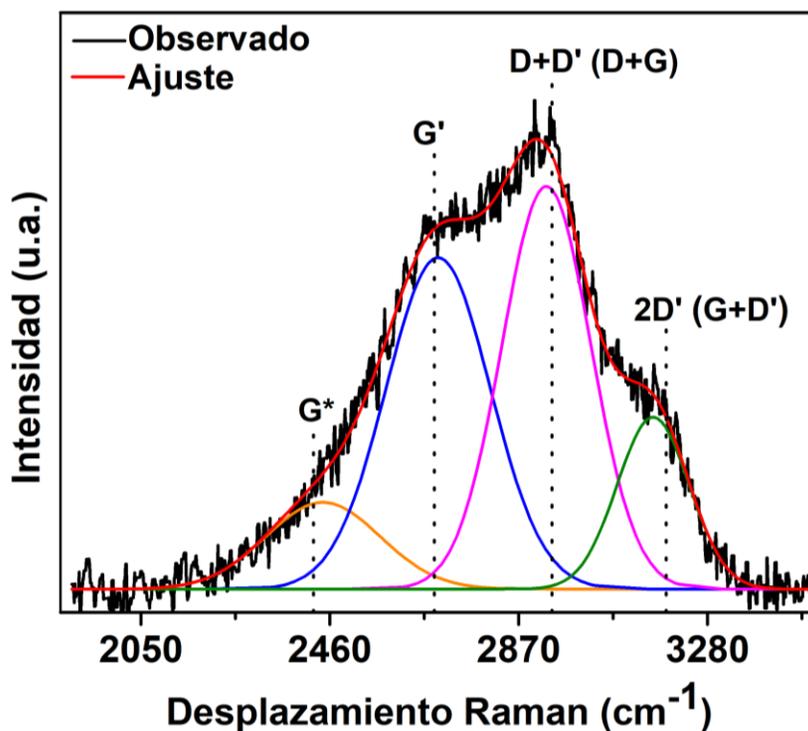


**Fig. 3.10.** Espectros Raman obtenidos de: a) grafito de partida, b) GO y c) rGO.

Recientemente se ha argumentado que el cociente  $I_D/I_G$  no puede ser considerado como un indicador del orden estructural entre materiales amorfos y grafiticos, sino que hay otros indicadores que pueden auxiliar en la descripción. Por ejemplo, la posición de la banda G que en el GO se encuentra en  $1600.5 \text{ cm}^{-1}$  mientras que en la del rGO está en  $1589.3 \text{ cm}^{-1}$ , la cual es muy similar a su posición en el grafito ( $1572 \text{ cm}^{-1}$ ). La intensidad de la banda D en el rGO proviene de un incremento en los anillos aromáticos en las estructuras grafiticas y, entonces, la intensidad de la banda D puede ser usada como indicador de la riqueza en anillos aromáticos y el decrecimiento de estructuras amorfas, debido a los procesos de remoción de los grupos funcionales oxígeno [65]. La banda G es causada por el estiramiento de los enlaces en el plano de pares de átomos de carbono  $sp^2$ , y esto ocurre en todos los sitios  $sp^2$ . Entonces, en un régimen de baja movilidad electrónica, el incremento en la relación  $I_D/I_G$  esta correlacionado con un incremento en el número de anillos aromáticos, así como con el incremento de la movilidad [66]. Similarmente, la

relación  $I_{2D}/I_G$  se incrementa con la movilidad electrónica en un régimen de baja movilidad. Por contraste, en un régimen de alta movilidad, donde la estructura de rGO es similar a la estructura del grafeno, la relación  $I_D/I_G$  decrece con la disminución del desorden en las estructuras gráficas y, en consecuencia, bajo valores de  $I_D/I_G$  indican un incremento de la movilidad electrónica. Por otro lado, en un régimen de alta movilidad la relación  $I_{2D}/I_G$  continúa incrementándose con la movilidad electrónica. Esto sugiere que la relación  $I_{2D}/I_G$ , es un buen indicador para correlacionar las propiedades eléctricas con las estructurales [66]. De la Fig. 3.10 y tabla 3.4, podemos suponer que la estructura del rGO presenta mayor conductividad con respecto a la estructura del GO.

En la figura 3.11 se muestra el ajuste de picos múltiples para la región 2D del rGO. Las posiciones de los picos son: 2445, 2695, 2930 y 3161  $\text{cm}^{-1}$ . Basándonos en la literatura de espectros Raman [53,67] las primeras dos señales en 2445  $\text{cm}^{-1}$  y 2695  $\text{cm}^{-1}$  pueden ser asignados a los modos Raman  $G^*$  y 2D ( $G'$ ), respectivamente. La banda en 2965  $\text{cm}^{-1}$  ha sido asignada al modo  $D+D'$  [68] en algunos artículos, mientras que en otros reportes se asigna al modo  $D+G$  [66,69,70]. Similarmente, el pico en 3160  $\text{cm}^{-1}$  ha sido asignado al modo  $2D'$  y  $G+D'$ .  $D+D'$  se debe a defectos activados y solo estará presente en muestras con suficientes defectos [68]. El modo  $2D'$  no se asigna a defectos activados debido a las restricciones en la conservación de momento [68]. La banda  $2D'$  está presente incluso en el grafito, pero tiene una intensidad muy baja.



**Fig. 3.11.** Ajuste de los múltiples picos para la región 2D en el rGO.

La combinación de modos descrita arriba envuelve a la banda D'. La deconvolución de las bandas D y G fue llevada a cabo como se muestra en la figura 3.12. Un total de cinco picos pudieron ser ajustados. Los picos centrados en  $1351.9 \text{ cm}^{-1}$  y  $1588.8 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a las bandas convencionales D y G. La ampliación en la banda G en el lado de mayor número de onda es debido a la presencia de la banda D' en  $1605.9 \text{ cm}^{-1}$ . Este pico no es sorprendente debido a que el rGO presenta una estructura altamente defectuosa y, por lo tanto, las bandas D' pueden existir. Además, dos picos adicionales pudieron ser ajustados en  $1186.3 \text{ cm}^{-1}$  y  $1505.4 \text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas son nombradas como D\* y D\*\*, respectivamente. Estos picos han sido encontrados en materiales carbonosos desordenados. Algunos reportes han atribuido el pico D\* a materiales en base de carbono desordenados con riqueza en fase  $\text{sp}^3$  [71,72]. El pico D\*\* puede ser atribuido a las contribuciones de la densidad de fonones de los estados en los cristales gráficos de tamaño finito o a vibraciones C-H en materiales de carbono hidrogenados [72]. Sin embargo, Ferrari y Robertson [65] han argumentado que estos dos picos son la suma y la diferencia de los modos de estiramiento C=C y agitación CH del trans-poliacetileno en diamante

nanocristalino y no debido a carbonos  $sp^3$ . Esto sugiere que estas bandas pueden no deberse a grupos funcionales remanente o carbonos  $sp^3$ , si no que más bien son debido al tamaño finito de los cristalitas y el consecuente incremento en los defectos.

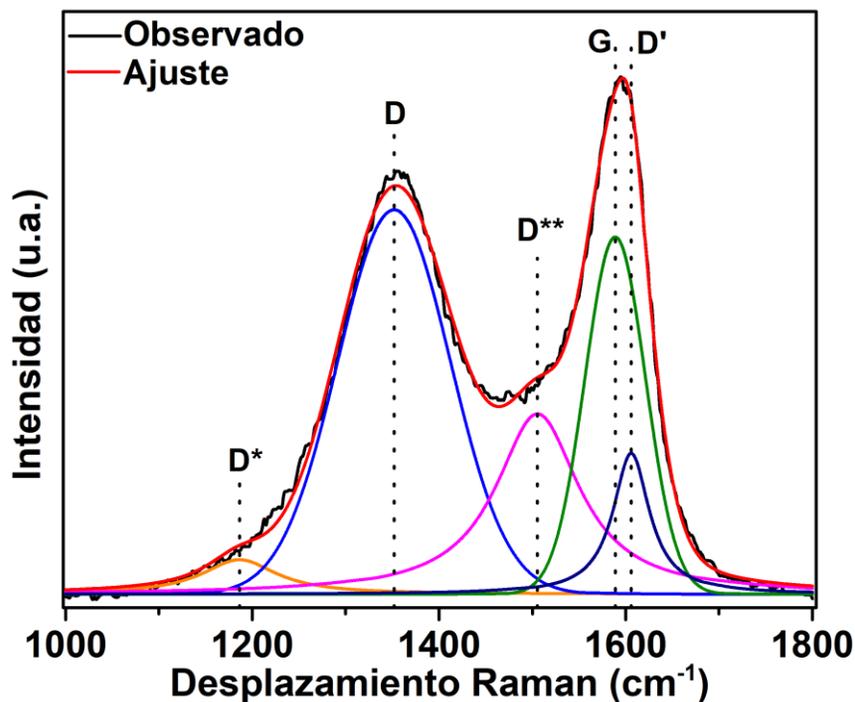


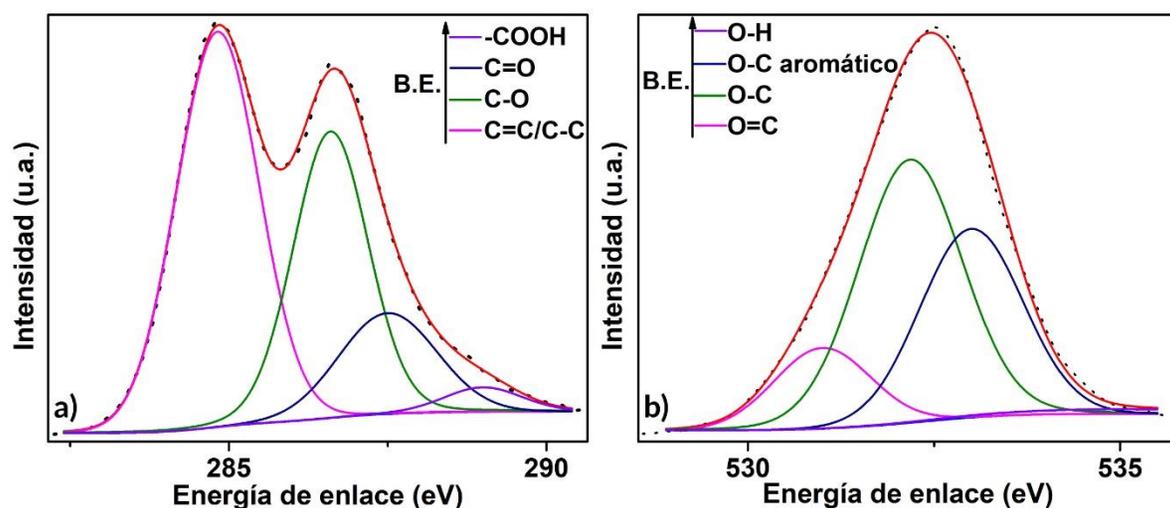
Fig. 3.12. Ajuste de los múltiples picos para la región D y G en el rGO.

### 3.3.7 Espectroscopía de electrones fotoemitidos por rayos X

XPS es una herramienta poderosa para identificar los estados químicos de los elementos en la superficie de los materiales [73]. Por análisis de los valores de energía de enlace, podemos confirmar la naturaleza de los enlaces entre carbono y oxígeno para el GO y entre carbono y nitrógeno para el RGO. Como se muestra en la fig. 3.13a, se hizo la deconvolución de cuatro picos para el espectro de carbono  $1s$  obtenido del GO correspondientes a los siguientes grupos funcionales: C=C/C-C en anillos aromáticos (284.6 eV), C epoxi (C-O en 286.6 eV), C carbonilo (C=O en 287.6 eV) y C carboxilo (-COOH en 289 eV) [73-75].

La asignación de picos en el espectro  $O_{1s}$  es de interés. La información proporcionada por el análisis de los espectros  $O_{1s}$  puede complementar la información proporcionada por el análisis de espectros  $C_{1s}$ . Debido a que las

energías cinéticas fotoeléctricas de  $O_{1s}$  son inferiores a las de los  $C_{1s}$ , la profundidad de muestreo de  $O_{1s}$  es menor, y por lo tanto los espectros de  $O_{1s}$  son ligeramente más específicos de la superficie. El espectro de XPS de oxígeno (Fig. 3.13b) puede ser reproducido usando cuatro contribuciones características, localizadas en 531, 532, 533 y 535 eV, debido a enlaces  $O=C$ ,  $O$  enlazado a un átomo de carbono (tanto hidroxilos como epóxidos en la superficie del GO),  $O$  enlazado a un átomo de carbono aromático (fenoles,  $OH$  en el borde) y enlaces  $O-H$ , respectivamente [76,77]. Las intensidades relativas (%) de los picos deconvolucionados para el espectro de carbono y oxígeno se encuentran en la tabla 3.5 y tabla 3.6, respectivamente.



**Fig. 3.13.** Espectros XPS obtenidos del GO para a)  $C_{1s}$  y b)  $O_{1s}$  con sus respectivas deconvoluciones.

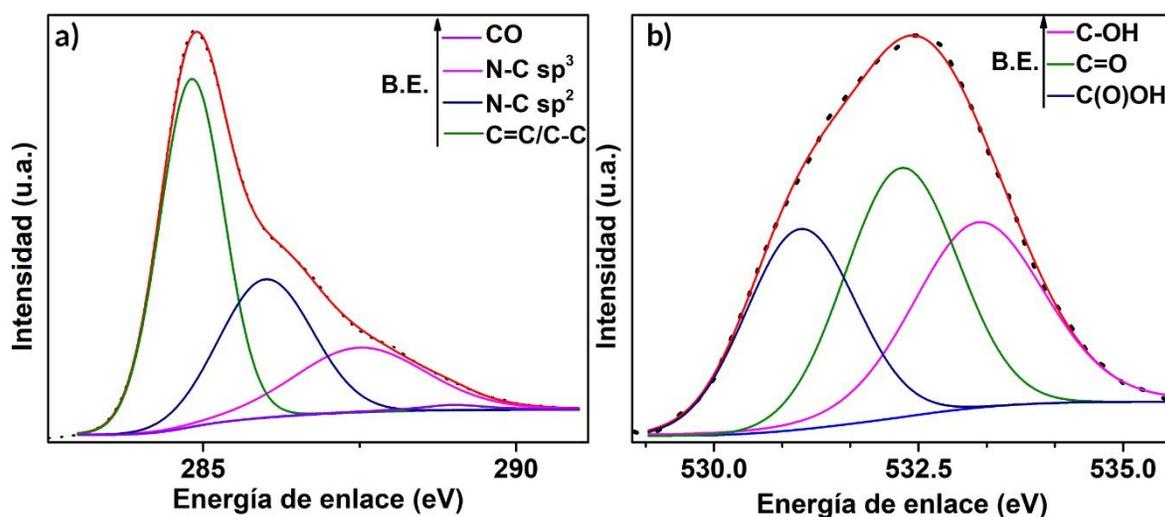
**Tabla 3.5.** Posiciones de picos e intensidades (calculados a partir del % de área) de las deconvoluciones de  $C_{1s}$  para GO.

Picos de $C_{1s}$	Posición (eV)	% Área GO
<b>C=C/C-C</b>	284.6	49.1
<b>C-O</b>	286.6	33.3
<b>C=O</b>	287.6	14.7
<b>-COOH</b>	289.0	2.9

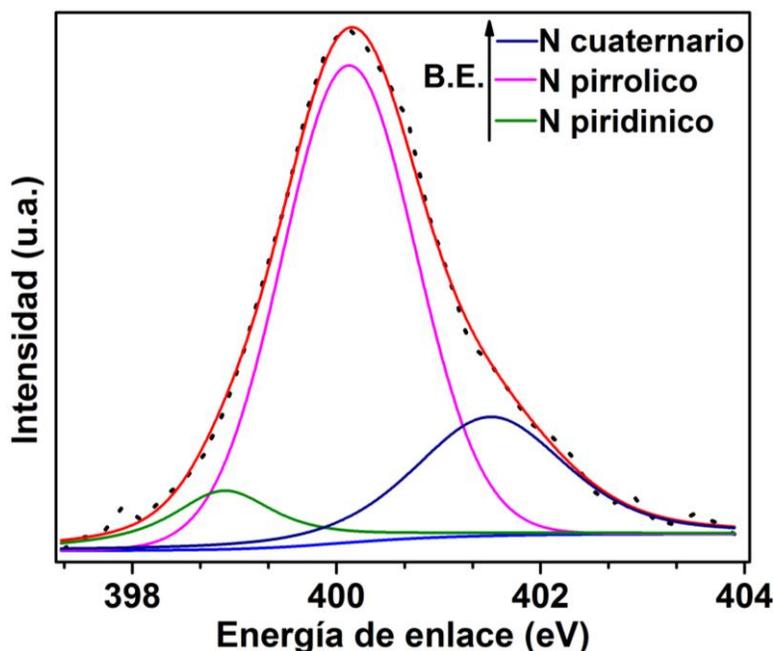
**Tabla 3.6.** Posiciones de picos e intensidades (calculados a partir del % de área) de las deconvoluciones de  $O_{1s}$  para GO.

Picos de $O_{1s}$	Posición (eV)	% Área GO
O=C	531.0	13.8
O-C	532.1	49.8
O-C aromático	533.0	34.5
O-H	535.0	1.9

El proceso de reducción llevado a cabo en este trabajo dio como resultado un dopaje exitoso en el rGO de nitrógeno (5.33 %). El espectro XPS de  $C_{1s}$  del rGO se muestra en la figura 3.14a. Generalmente, hay varios grupos de carbono diferentes en el grafeno químicamente sintetizado, los cuales se caracterizan por la aparición de varios picos espectrales: C=C/C-C en 284.8 eV, N-C  $sp^2$  en 286.0 eV, N-C  $sp^3$  en 287.5 eV y CO en 289.0 eV [78,79]. En el espectro  $N_{1s}$  (Fig. 3.15) se observaron picos de nitrógeno en energía de enlace 398.9 eV para N piridínico, 400.1 eV para N pirrólico y 401.5 eV para N cuaternario. La tabla 3.7 muestra las intensidades relativas (%) de los picos deconvolucionados para los espectros de carbono, nitrógeno y oxígeno. El espectro de XPS de  $O_{1s}$  es mostrado en la fig. 3.14b (C-OH en 533.5 eV, C = O en 532.3 eV y C(O)OH en 531.58eV [80]).



**Fig. 3.14.** Espectros XPS obtenidos del rGO para a)  $C_{1s}$ , b)  $O_{1s}$  con sus respectivas deconvoluciones.



**Fig. 3.15.** Espectros XPS obtenidos del rGO para N<sub>1s</sub> con sus respectivas deconvoluciones.

**Tabla 3.7.** Posiciones de picos e intensidades (calculados a partir del % de área) de las deconvoluciones de C<sub>1s</sub>, O<sub>1s</sub>, y N<sub>1s</sub> para rGO.

Picos de C <sub>1s</sub>	Posición (eV)	% Área rGO
C=C/C-C	284.8	19.8
N-C sp <sup>2</sup>	286.0	50.3
N-C sp <sup>3</sup>	287.5	28.7
CO	289.0	1.20
<b>Picos de O<sub>1s</sub></b>		
C(O)OH	531.5	28.9
C=O	532.3	36.8
C-OH	533.5	34.3
<b>Picos de N<sub>1s</sub></b>		
N piridinico	398.9	9.80
N pirrolico	400.1	67.6
N cuaternario	401.5	22.6

En el estudio XPS de los materiales de carbono, el FWHM del pico C=C suele estar relacionado negativamente a la conductividad de los materiales, entre más bajo sea

el FWHM de C=C esto corresponderá a una conductividad más alta [81]. La Tabla 3.8 muestra los valores de FWHM C=C de las muestras de GO y rGO. La disminución de FWHM C=C después de la reducción indicó el aumento de la conductividad de las muestras mediante la restauración de la red  $sp^2$ . Mientras tanto, la obvia disminución de la intensidad del pico C-O en los espectros de la muestra de rGO en la Fig. 3.14 también implicó el aumento de la conductividad. En la investigación XPS, el cambio de la relación atómica C/O de rGO sugiere el grado de reducción [82]. Como se muestra en la Tabla 3.8, la relación derivada de los datos de XPS mostró grado de aumento después de la reducción, lo que demuestra que la mayoría de los grupos funcionalizados con oxígeno se eliminaron durante el proceso de reducción. Algunos grupos de oxígeno que quedan en la superficie RGO pueden ser beneficiosos para la funcionalización química en la preparación de materiales compuestos.

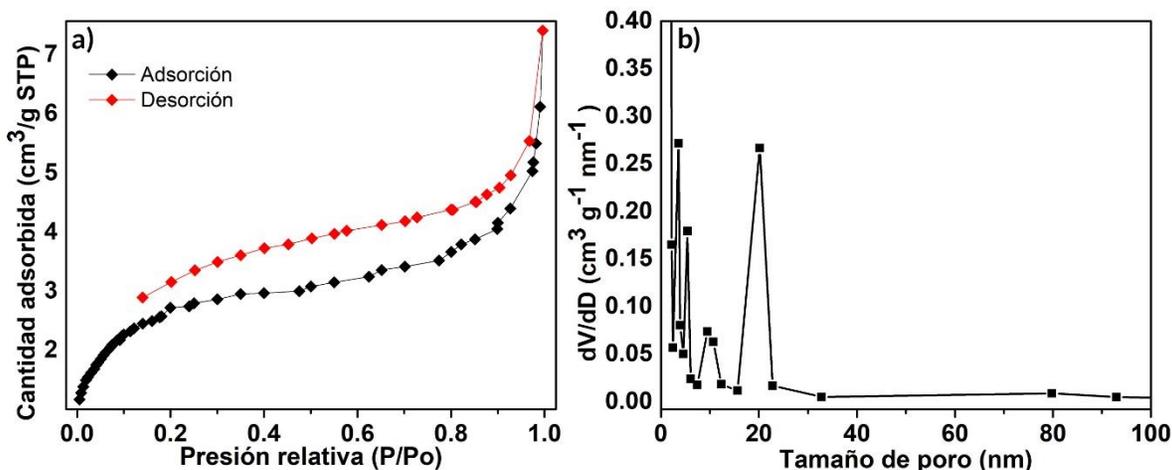
**Tabla 3.8.** Características XPS obtenidas del GO y el rGO.

Muestra	C <sub>1s</sub> (%)	N <sub>1s</sub> (%)	O <sub>1s</sub> (%)	C/O	FWHM C=C
GO	75.65	-	24.35	3.11	1.50
rGO	79.51	5.33	15.16	5.25	1.18

### 3.3.8 Análisis de área superficial

Las mediciones de área superficial BET y Langmuir para el rGO son 9.60 m<sup>2</sup>/g y 13.03 m<sup>2</sup>/g, respectivamente. El volumen promedio de poro y el tamaño obtenido del análisis BJH fue 0.008cm<sup>3</sup>/g y 9.47 nm, respectivamente. La isoterma de adsorción y desorción de gas N<sub>2</sub> sigue a la isoterma tipo IV de entre los tipos de clasificación BET I-VI (Fig. 3.16a); también exhibe una histéresis del tipo H3 el cual es característico de agregados de partículas en forma de placas que dan lugar a poros con forma de hendidura [83]. La curva de distribución del tamaño de poro (Fig. 3.16b) muestra que la mayoría de la distribución de poros están en un rango de 2 a 50 nm; por lo cual, según la clasificación de la IUPAC se encuentra en el rango de los materiales mesoporosos [84]. La superficie específica del rGO es muy baja si se compara con otros materiales de grafeno como el N-RGO (1007 m<sup>2</sup>/g) y el RGO

(794 m<sup>2</sup>/g) reportados por Youn et. al. [85]. El área superficial baja es un resultado combinado de una exfoliación parcial y el reordenamiento de grafeno individual (planos basales) del rGO a largo alcance. Sin embargo, Petnikota et. al. [64] han reportado grafeno de pocas capas (similar al sintetizado en este trabajo) obteniendo, en general, un rendimiento mejor que el de grafito para aplicaciones de almacenamiento de energía en baterías de iones de litio.



**Fig. 3.16.** a) Isothermas de adsorción y desorción de gas N<sub>2</sub> y b) Distribución de tamaño de poro del rGO.

### 3.3.9 Medición de conductividad eléctrica por método de cuatro puntas

Se realizó medición de resistividad por método de cuatro puntas al GO y el rGO fabricando pastillas de 8 mm de diámetro. En el GO, debido a la gran cantidad de grupos funcionales [86], la simetría del plano de la red hexagonal se rompe y muchos de los átomos de carbono de la red pasan de tener hibridaciones sp<sup>2</sup> a sp<sup>3</sup>; por lo tanto, el ancho de banda prohibida generado es tan grande que el material se vuelve aislante eléctrico. Sin embargo, el tratamiento de reducción recupera el carácter gráfitico del material, obteniendo lo que se conoce como láminas de óxido de grafeno reducido o grafeno derivado químicamente. La reducción química de GO, por ejemplo, puede restaurar parcialmente su conductividad [20,74,87]. En nuestro caso, el GO de grafeno sintetizado es un aislante eléctrico, mientras que al llevar a cabo el proceso de reducción hemos obtenido una conductividad de 3.7 S/m. Lo reportado en este trabajo es una conductividad baja con lo que se encuentra en la literatura, asociamos esto con nuestra metodología, ya que, el tiempo utilizado en

nuestro proceso es relativamente corto con lo reportado que va desde 12 a 48 horas, haciendo así una reducción menos eficaz y sin reestablecer totalmente la red grafitica para obtener conductividades más altas. En la tabla 3.9 se resumen algunos trabajos de grafeno reducido con sus respectivas conductividades reportadas.

**Tabla 3.9.** Resumen de conductividades eléctricas de grafenos obtenidos por distintos métodos [23,26,82].

	GO	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	NaOH	NaBH <sub>4</sub>	Solvotermal	Alta temperatura	Dos pasos
<b>Conductividad eléctrica (S/cm)</b>	Aislante	156.2	3.6	0.006	4.8 - 374	232.1 – 1000	267.8

### 3.4 Referencias

- [1] D. Marcano, D. Kosynkin, J. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. Alemany, W. Lu y J. Tour, *Improved synthesis of Graphene oxide*, Am. Chem. S. Nano, 4, 2010.
- [2] K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva y A. Firsov, *Electric field effect in atomically thin carbon films*, Sci., 306, 2004.
- [3] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. Marchenkov, E. Conrad, P. First y W. de Heer, *Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial Graphene*, Sci., 312, 2006.
- [4] R. Ruoff, *Graphene Calling all chemists*, Nat. Nanotech, 3, 2008.
- [5] S. Chakraborty, W. Guo, R. Hauge y W. Billups, *Reductive alkylation of fluorinated graphite*, Chem. Mater., 20, 2008.
- [6] H. Schniepp, J.-L. Li, M. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. Adamson, R. Prud'homme, R. Car, D. Saville y I. Aksay, *Functionalized single Graphene sheets derived from splitting graphite oxide*, J. Phys. Chem. B Lett., 110, 2006.
- [7] Y. Si y E. Samulski, *Synthesis of water soluble Graphene*, Am. Chem. S. Nano Lett., 8, 2008.
- [8] J. Lomeda, C. Doyle, D. Kosynkin, W.-F. Hwang y J. Tour, *Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted Graphene sheets*, J. Am. Chem. S., 130, 2008.
- [9] N. Behabtu, J. Lomeda, M. Green, A. Higginbotham, A. Sinitskii, D. Kosynkin, D. Tsentelovich, A. Parra-Vasquez, J. Schmidt, E. Kesselman, Y. Cohen, Y. Talmon, J. Tour y M. Pasquali, *Spontaneous high-concentration dispersions and liquid crystals of Graphene*, Nat. Nanotech., 5, 2010.
- [10] S. Stankovich, D. Dikin, R. Piner, K. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. Nguyen y R. Ruoff, *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*, Carbon, 45, 2007.
- [11] Y. Xu, H. Bai, G. Lu, C. Li, y G. Shi, *Flexible Graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized Graphene sheets*, J. Am. Chem. S., 130, 2008.
- [12] D. Li, M. Müller, S. Gilje, R. Kaner y G. Wallace, *Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets*, Nat. Nanotech., 3, 2008.
- [13] M. Lotya, Y. Hernandez, P. King, R. Smith, V. Nicolosi, L. Karlsson, F. Blighe, S. De, Z. Wang, I. McGovern, G. Duesberg y J. Coleman, *Liquid phase production of Graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions*, J. Am. Chem. S., 131, 2009.
- [14] K. Koch y P. Krause, *Oxidation by Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: An impressive demonstration of the powerful oxidizing property of dimanganeseheptoxide*, J. Chem. Ed., 59, 1982.
- [15] R. Whitby, A. Korobeinyk, V. Gun'ko, R. Busquets, A. Cundy, K. László, J. Skubiszewska-Zięba, R. Leboda, E. Tombacz, I. Toth, K. Kovacs y S. Mikhailovsky, *pH-driven physicochemical conformational changes of single-layer Graphene oxide*, Chem. Commun., 47, 2011.

- [16] D. Mhamane, W. Ramadan, M. Fawzy, A. Rana, M. Dubey, C. Rode, B. Lefez, B. Hannoyer y S. Ogale, *From graphite oxide to highly water dispersible functionalized graphene by single step plant extract-induced deoxygenation*, Green Chem., 13, 2011.
- [17] S. Gilje, S. Han, M. Wang, K. Wang y R. Kaner, *A chemical route to Graphene for device applications*, Am. Chem. S. Nano Lett., 7, 2007.
- [18] N. Kovtyukhova, P. Ollivier, B. Martin, T. Mallouk, S. Chizhik, E. Buzaneva y A. Gorchinskiy, *Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations*, Chem. Mater., 11, 1999.
- [19] A. Lerf, H. He, M. Forster y J. Klinowski, *Structure of graphite oxide revisited*, J. Phys. Chem. B, 102, 1998.
- [20] T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis y I. Dékány, *Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides*, Chem. Mater., 18, 2006.
- [21] A. Kaiser, *Electronic transport properties of conducting polymers and carbon nanotubes*, Rep. Prog. Phys., 64, 2001.
- [22] Y. Kopelevich y P. Esquinazi, *Graphene physics in graphite*, Adv. Mater., 19, 2007.
- [23] H. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. Stoltenberg, Z. Bao y Y. Chen, *Evaluation of solution-processed reduced Graphene oxide films as transparent conductors*, Am. Chem. S. Nano, 2, 2008.
- [24] J. Zhao, S. Pei, W. Ren, L. Gao y H.-M. Cheng, *Efficient preparation of large-area Graphene oxide sheets for transparent conductive films*, Am. Chem. S. Nano, 4, 2010.
- [25] S. Kim, K. Choi y S. Park, *Solvothermal reduction of Graphene oxide in dimethylformamide*, Solid State Sci., 61, 2016.
- [26] S. Dubin, S. Gilje, K. Wang, V. Tung, K. Cha, A. Hall, J. Farrar, R. Varshneya, Y. Yang y R. Kaner, *A one-step, solvothermal reduction method for producing reduced Graphene oxide dispersions in organic solvents*, Am. Chem. S. Nano, 4, 2010.
- [27] H. Wang, J. Robinson, X. Li y H. Dai, *Solvothermal reduction of chemically exfoliated Graphene sheets*, J. Am. Chem. Soc., 131, 2009.
- [28] Y. Zhang, H. Sun, W. Zhang, Z. Gao, P. Yang y J. Gu, *N, N-dimethylformamide solvothermal strategy: from fabrication of palladium nanoparticles supported on reduced graphene oxide nanosheets to their application in catalytic aminocarbonylation reactions*, Appl. Catal., A, 496, 2015.
- [29] Y. Zhou, Q. Bao, L. Tang, Y. Zhong y K. Loh, *Hydrothermal dehydration for the "Green" reduction of exfoliated Graphene oxide to Graphene and demonstration of tunable optical limiting properties*, Chem. Mater., 21, 2009.
- [30] G. Demazeau, *Solvothermal processes: a route to the stabilization of new materials*, J. Mater. Chem., 9, 1999.
- [31] J. Goldstein, C. Lyman, D. Newbury, E. Lifshin, P. Echlin, L. Sawyer, D. Joy y J. Michael, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, Kluwe Academic/Plenum Publishers, New York, 2003.
- [32] H. Tan, S. Turner, E. Yücelen, J. Verbeeck y G. Tendeloo, *2D atomic mapping of oxidation states in transition metal oxides by scanning transmission electron microscopy and electron energy-loss spectroscopy*, Phys. Rev. Lett., 107, 2011.
- [33] C. Ahn, *Transmission electron energy loss spectrometry in materials science and the EELS atlas*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, Germany, 2004.
- [34] J. Song, X. Wang y C.-T. Chang, *Preparation and characterization of Graphene oxide*, J. Nanomat., 2014, 2014.
- [35] T. Rattana, S. Chaiyakun, N. Witit-anun, N. Nuntawong, P. Chindaudom, S. Oaew, C. Kedkeaw y P. Limsuwan, *Preparation and characterization of Graphene oxide nanosheets*, Procedia Eng., 32, 2012.
- [36] S. Karkar, K. Raul, S. Pradhan, S. Basu y A. Nayak, *Magnetic properties of graphite oxide and reduced Graphene oxide*, Physica E, 64, 2014.
- [37] E.-Y. Choi, T. Han, J. Hong, J. Kim, S. Lee, H. Kima y S. Kim, *Noncovalent functionalization of Graphene with end-functional polymers*, J. Mater. Chem., 20, 2010.
- [38] M. Fernández-Merino, L. Guardia, J. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso y J. Tascón, *Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of Graphene oxide suspensions*, J. Phys. Chem. C, 114, 2010.

- [39] M. Fernández-Merino, S. Villar-Rodil, J. Paredes, P. Solís-Fernández, L. Guardia, R. García, A. Martínez-Alonso y J. Tascón, *Identifying efficient natural bioreductants for the preparation of graphene and graphene-metal nanoparticle hybrids with enhanced catalytic activity from graphite oxide*, Carbon, 63, 2013.
- [40] F. Ban, S. Majid, N. Huang y H. Lim, *Graphene oxide and its electrochemical performance*, Int. J. Electrochem. Sci., 7, 2012.
- [41] Sudesh, N. Kumar, S. Das, C. Bernhard y G. Varma, *Effect of Graphene oxide doping on superconducting properties of bulk MgB<sub>2</sub>*, Supercond. Sci. Technol., 26, 2013.
- [42] L. Stobinski, B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek y I. Bieloshapka, *Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods*, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom., 195, 2014.
- [43] S. Pradhan, B. Xiao, S. Mishra, A. Killam y A. Pradhan, *Resistive switching behavior of reduced graphene oxide memory cells for low power nonvolatile device application*, Nat. Sci. Rep., 6, 2016.
- [44] Z. Bo, X. Shuai, S. Mao, H. Yang, J. Qian, J. Chen, J. Yan y K. Cen, *Green preparation of reduced Graphene oxide for sensing and energy storage applications*, Nat. Sci. Rep., 4, 2014.
- [45] S. Drewniak, R. Muzyka, A. Stolarczyk, T. Pustelny, M. Kotyczka-Morańska y M. Setkiewicz, *Studies of reduced Graphene oxide and Graphite oxide in the aspect of their possible application in gas sensors*, Sensors, 16, 2016.
- [46] P. Scherrer, *Bestimmung der grosse und der inneren struktur von kolloidteilchen mittels rontgenstrahlen*, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Gottingen. Mathematisch-Physikalische Klasse, 2, 1918.
- [47] B. Andonovic, A. Grozdanov, P. Paunović y A. Dimitrov, *X-ray diffraction analysis on layers in graphene samples obtained by electrolysis in molten salts: a new perspective*, Micro & Nano Lett., 10, 2015.
- [48] M. Strankowski, D. Włodarczyk, A. Piszczyk y Justyna Strankowska, *Polyurethane nanocomposites containing reduced Graphene oxide, FTIR, Raman, and XRD studies*, J. Spectrosc., 2016, 2016.
- [49] B. Warren, *X-ray diffraction in random layer lattices*, Phys. Rev., 59, 1941.
- [50] S. Park, J. An, J. Potts, A. Velamakanni, S. Murali y R. Ruoff, *Hydrazine-reduction of graphite-and Graphene oxide*, Carbon, 49, 2011.
- [51] Y. Lei, Z. Tang, R. Liao y B. Guo, *Hydrolysable tannin as environmentally friendly reducer and stabilizer for graphene oxide*, Green Chem., 13, 2011.
- [52] J. Howe, C. Rawn, L. Jones y H. Ow, *Improved crystallographic data for graphite*, Powder Diffraction, 18, 2003.
- [53] A. Ferrari, J. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. Novoselov, S. Roth y A. K. Geim, *Raman spectrum of Graphene and Graphene layers*, Phys. Rev. Lett., 97, 2006.
- [54] S. Pisana, M. Lazzeri, C. Casiraghi, K. Novoselov, A. Geim, A. Ferrari y F. Mauri, *Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation in Graphene*, Nat. Mater. Lett., 6, 2007.
- [55] J. Yan, Y. Zhang, P. Kim y A. Pinczuk, *Electric field effect tuning of electron-phonon coupling in Graphene*, Phys. Rev. Lett., 98, 2007.
- [56] C. Casiraghi, S. Pisana, K. Novoselov, A. Geim y A. Ferrari, *Raman fingerprint of charged impurities in Graphene*, Appl. Phys. Lett., 91, 2007.
- [57] C. Thomsen y S. Reich, *Double resonant raman scattering in graphite*, Phys. Rev. Lett., 85, 2000.
- [58] S. Piscanec, M. Lazzeri, F. Mauri, A. Ferrari y J. Robertson, *Kohn anomalies and electron-phonon interactions in graphite*, Phys. Rev. Lett., 93, 2004.
- [59] A. Das, B. Chakraborty y A. Sood, *Raman spectroscopy of Graphene on different substrates and influence of defects*, Bull. Mater. Sci., 31, 2008.
- [60] S. Gurunathan, J. Han, A. Dayem, V. Eppakayala, M.-R. Park, D.-N. Kwon y J.-H. Kim, *Antibacterial activity of dithiothreitol reduced Graphene oxide*, J. Ind. Eng. Chem., 19, 2013.
- [61] M. Zainy, N. Huang, S. Kumar, H. Lim, C. Chia y I. Harrison, *Simple and scalable preparation of reduced Graphene oxide-silver nanocomposites via rapid thermal treatment*, Mater. Lett., 89, 2012.
- [62] C. Wang, Y. Zhou, L. Sun, Q. Zhao, X. Zhang, P. Wan y J. Qiu, *N/P-co-doped thermally reduced Graphene for high-performance supercapacitor applications*, J. Phys. Chem., 117, 2013.
- [63] Y. Chen, X. Zhang, D. Zhang, P. Yu y Y. Ma, *High performance supercapacitor based on reduced Graphene oxide in aqueous and ionic liquid electrolytes*, Carbon, 49, 2011.

- [64] S. Petnikota, N. Rotte, V. Srikanth, B. Kota, M. Reddy, K. Loh y B. Chowdari, *Electrochemical studies of few-layered graphene as an anode material for Li ion batteries*, J. Solid State Electrochem., 18, 2014.
- [65] A. Ferrari y J. Robertson, *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*, Phys. Rev. B, 61, 2000.
- [66] C.-Y. Su, Y. Xu, W. Zhang, J. Zhao, X. Tang, C.-H. Tsai y L.-J. Li, *Electrical and spectroscopic characterizations of ultra-large reduced Graphene oxide monolayers*, Chem. Mater., 21, 2009.
- [67] L. Malard, M. Pimenta, G. Dresselhaus y M. Dresselhaus, *Raman spectroscopy in Graphene*, Phys. Rep., 473, 2009.
- [68] L. Cançado, A. Jorio, E. Ferreira, F. Stavale, C. Achete, R. Capaz, M. Moutinho, A. Lombardo, T. Kulmala y A. Ferrari, *Quantifying defects in Graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies*, Am. Chem. S. Nano Lett., 11, 2011.
- [69] E. Ferreira, M. Moutinho, F. Stavale, M. Lucchese, R. Capaz, C. Achete y A. Jorio, *Evolution of the Raman spectra from single-, few-, and many-layer Graphene with increasing disorder*, Phys. Rev. B, 82, 2010.
- [70] Y. Kawashima y G. Katagiri, *Fundamentals, overtones, and combinations in the Raman spectrum of graphite*, Phys. Rev. B, 52, 1995.
- [71] J. Schwan, S. Ulrich, T. Theel, H. Roth, H. Ehrhardt, P. Becker y S. Silva, *Stress-induced formation of high-density amorphous carbon thin films*, J. Appl. Phys., 82, 1997.
- [72] R. Shroder, R. Nemanich y J. Glass, *Analysis of the composite structures in diamond thin films by Raman spectroscopy*, Phys. Rev. B, 41, 1990.
- [73] D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozuklu, S. Park, M. Stoller, R. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D. Field, C. Ventrice Jr. y R. Ruoff, *Chemical analysis of Graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and micro-Raman spectroscopy*, Carbon, 47, 2009.
- [74] S. Stankovich, R. Piner, X. Chen, N. Wu, S. Nguyen y R. Ruoff, *Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate)*, J. Mater. Chem., 16, 2006.
- [75] C. Xu, X. Shi, A. Ji, L. Shi, C. Zhou y Y. Cui, *Fabrication and characteristics of reduced Graphene oxide produced with different Green reductants*, PLoS ONE, 10, 2015.
- [76] A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou y J. Hamilton, *Probing the thermal deoxygenation of Graphene oxide using high-resolution in situ x-ray-based spectroscopies*, J. Phys. Chem. C, 115, 2011.
- [77] D. D'Angelo, C. Bongiorno, M. Amato, I. Deretzis, A. La Magna, E. Fazio y S. Scalese, *Oxygen functionalities evolution in thermally treated Graphene oxide featured by EELS and DFT calculations*, J. Phys. Chem. C, 121, 2017.
- [78] D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang y G. Yu, *Synthesis of N-doped Graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties*, Nano Lett., 9, 2009.
- [79] C. Zhang, L. Fu, N. Liu, M. Liu, Y. Wang y Z. Liu, *Synthesis of nitrogen-doped Graphene using embedded carbon and nitrogen sources*, Adv. Mater., 23, 2011.
- [80] E. Gracia-Espino, G. Hu, A. Shchukarev y T. Wågberg, *Understanding the interface of six-shell cuboctahedral and icosahedral palladium clusters on reduced Graphene oxide: experimental and theoretical study*, J. Am. Chem. Soc., 136, 2014.
- [81] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine y C. Roy, *Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of Surface chemistry and topology*, Appl. Surf. Sci., 217, 2003.
- [82] D. Luo, G. Zhang, J. Liu y X. Sun, *Evaluation criteria for reduced Graphene oxide*, J. Phys. Chem. C, 115, 2011.
- [83] K. Sing, *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of Surface area and porosity*, Pure & Appl. Chem., 54, 1982.
- [84] J. Rouquerol, D. Avnir, C. Fairbridge, D. Everett, J. Haynes, N. Pernicone, J. Ramsay, K. Sing y K. Unger, *Recommendations for the characterization of porous solids*, Pure & Appl. Chem., 66, 1994.
- [85] H.-C. Youn, S.-M. Bak, M.-S. Kim, C. Jaye, D. Fischer, C.-W. Lee, X.-Q. Yang, K. Roh y K.-B. Kim, *High-surface-area nitrogen-doped reduced Graphene oxide for electric double-layer supercapacitors*, Chem. Pub. Soc., 8, 2015.
- [86] G. Eda, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H. Kim y M. Chhowalla, *Insulator to semimetal transition in Graphene oxide*, J. Phys. Chem. C, 113, 2009.

[87] A. Bourlinos, D. Gournis, D. Petridis, T. Szabó, A. Szeri y I. Dékány, *Graphite oxide: chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids*, Langmuir, 19, 2003.

## Conclusiones

Esta tesis describe un método solvotérmico para la fabricación de óxido de grafeno reducido y la investigación de la estructura y composición química del material obtenido. La conductividad eléctrica del material obtenido también ha sido investigada, lo cual es pertinente para en un trabajo futuro poder aplicar el material en el área de almacenamiento de energía y fabricación de electrodos para supercapacitores.

La investigación en la estructura del GO y el rGO revela que estos exhiben una estructura bidimensional con grupos funcionales, conteniendo oxígeno, anclados; los cuales pueden ser removidos parcialmente para el mejoramiento de su conductividad eléctrica, comportamiento electroquímico y actividad química. Sin embargo, aún existe un largo camino por recorrer antes de realizar la fabricación de hojas de rGO que puedan satisfacer los requerimientos de aplicaciones industriales. Para lograr este objetivo, presentamos nuestro trabajo de investigación sobre un material rGO con propiedades electrónicas suficientes para la aplicación en almacenamiento de energía.

El rGO obtenido en este trabajo fue sintetizado utilizando una metodología sencilla. A pesar de obtener un material con área superficial específica y una conductividad eléctrica relativamente bajas, comparadas con otros materiales similares reportados; se han reportado trabajos de almacenamiento de energía en baterías de iones de litio con materiales que presentan datos menores a los que nosotros obtuvimos y se ha obtenido un comportamiento mejor que el que presenta el grafito. Por lo que, podemos asumir que nuestro material de igual manera presentará mejores resultados.

Además, de acuerdo a los resultados de XPS, tres tipos de dopaje de N se formaron en el rGO. Cada tipo es caracterizado por una energía de enlace específica. Dichos átomos de N dopados decorarían la hoja plana de grafeno e introducirían un cambio en el nivel de Fermi. Por lo tanto, el dopaje de N podría desempeñar un papel importante en la regulación de las propiedades electrónicas y en la mejora de la actividad electrocatalítica del grafeno en sistemas electroquímicos.

Sin embargo, análisis electroquímicos para observar el comportamiento del material y así poder determinar una aplicación real y su fabricación se dejan como trabajo para un posible doctorado.