



Tesis
Doctoral
2017

**DISEÑO Y OPTIMIZACIÓN DE LA
ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE
MATERIALES GRAFÉNICOS**

Ana Matilde Pérez Mas

**ANA MATILDE PÉREZ MAS
TESIS DOCTORAL
2017**



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Programa de Doctorado en Ciencia y Tecnología de Materiales



INSTITUTO NACIONAL DEL CARBÓN

DISEÑO Y OPTIMIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE
MATERIALES GRAFÉNICOS

TESIS DOCTORAL

Ana Matilde Pérez Mas

Junio 2017





UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Programa de Doctorado en Ciencia y Tecnología de Materiales



INSTITUTO NACIONAL DEL CARBÓN

DISEÑO Y OPTIMIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE
MATERIALES GRAFÉNICOS

TESIS DOCTORAL

Prof. Rosa Menéndez

Dr. Patricia Álvarez



No es dado a todos aventurarse en la selva y trazar, a fuerza de energía, un camino practicable, pero aún más los más humildes podemos aprovecharnos del sendero abierto por el genio, y arrancar, caminando por él, algún secreto a lo desconocido.

Reglas y consejos sobre investigación científica
Los tónicos de la voluntad

Santiago Ramón y Cajal

A mis padres

ÍNDICE

Agradecimientos	xi
Organización de la memoria	xii
Resumen	xv
Abstract	xvii
Listado de abreviaturas	xix
Listado de figuras	xxi
Listado de tablas	xxix
1. Introducción	3
1. 1. El átomo de carbono y los materiales de carbono	4
1.2. Material de carbono bidimensional: el grafeno. Estructura y propiedades	7
1. 2. 1. Métodos de obtención de grafeno	10
1.2.1.1. Depósito químico en fase vapor	11
1.2.1.2. Exfoliación en fase líquida	12
1.2.1.3. Vía química	13
1. 2. 2. Aplicaciones	14
1.3. Materiales de carbono bidimensionales: el óxido de grafeno	14
1.3.1. Métodos de obtención de óxido de grafeno	14
1.3.1.1. Reducción del óxido de grafeno	16
1.3.2. Propiedades y aplicaciones del GO	17
1.4. Materiales de carbono unidimensionales: los nanotubos de carbono y sus propiedades	18

1. 4. 1. Métodos de obtención y aplicaciones de los CNT	21
1. 5. Materiales de carbono cero-dimensionales: puntos cuánticos y sus propiedades	23
1. 5. 1. Métodos de obtención de GQDs	24
1.6. Arquitecturas 2D y 3D a partir de materiales de carbono	26
1.6.1. Arquitecturas 2D: films por electrodeposición (EPD)	26
1.6.2. Arquitecturas 3D: membranas por filtración	28
1.7. Caracterización por microscopía de fuerza atómica	29
1.8. Bibliografía	34
2. Objetivos	47
3. Experimental	51
3.1. Materiales de partida	51
3.1.1. Coques y grafitos	51
3.1.2. Carbón activado	52
3.1.3. Nanotubos de carbono	53
3.2. Preparación de materiales grafénicos	53
3.2.1. Preparación de material grafénico por vía química	54
3.2.1.1. Oxidación mediante un método Hummers modificado	54
3.2.1.2. Exfoliación térmica del óxido de grafito y de coque	54
3.2.1.3. Reducción térmica del óxido de grafeno	55
3.2.2. Exfoliación en fase líquida	56
3.2.2.1. Obtención de óxido de grafeno (GO) mediante exfoliación en fase líquida	56

3.2.2.2. <i>Exfoliación en fase líquida de carbón activado y grafito</i>	56
3.2.3. Obtención de quantum dots de óxido de grafeno (GQDs)	57
3.3. Funcionalización de los materiales grafénicos	58
3.4. Preparación de arquitecturas 2D y 3D: films y membranas	59
3.4.1. Preparación de arquitecturas 2D mediante drop-casting	59
3.4.2. Preparación de arquitecturas 2D mediante EPD	60
3.4.3. Preparación de arquitecturas 3D: filtración - reducción	60
3.4.3.1. Reducción térmica de las membranas de GO	61
3.4.3.2. Reducción química de las membranas de GO	62
3.5. Técnicas de caracterización	62
3.5.1. Técnicas microscópicas.	62
3.5.1.1. <i>Microscopía electrónica de barrido</i>	62
3.5.1.2. <i>Microscopía electrónica de transmisión</i>	63
3.5.1.3. <i>Microscopía de fuerza atómica</i>	63
3.5.2. Técnicas espectroscópicas	65
3.5.2.1. <i>Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier</i>	65
3.5.2.2. <i>Espectroscopía Raman</i>	66
3.5.2.3. <i>Espectroscopía de fotoemisión de rayos X</i>	68
3.5.2.4. <i>Acoplamiento por plasma inducido – espectrometría de masas</i>	70
3.5.2.5. <i>Difracción de rayos X</i>	70
3.5.3. Otras técnicas	71
3.5.3.1. <i>Análisis elemental.</i>	71
3.5.3.2. <i>Análisis termogravimétrico</i>	72
3.5.3.3. <i>Estudios de mojabilidad: medidas del ángulo de contacto</i>	73

3.5.3.4. <i>Medidas de conductividad eléctrica</i>	. . .	73
3.5.3.5. <i>Ensayos de tracción</i>	. . .	75
3.5.3.6. <i>Cromatografía de gases</i>	. . .	75
3.6. Caracterización electroquímica	. . .	76
3.6.1. Montaje de celdas en configuración de tres electrodos	. . .	76
3.6.1.1. Voltamperometría cíclica	. . .	76
3.6.1.2. Cronoamperometría	. . .	78
3.7. Ensayos de los materiales	. . .	78
3.7.1. Electrocatálisis del agua	. . .	79
3.7.2. Adhesión y crecimiento celular sobre membranas de grafeno	. . .	80
3.7.2.1. <i>Línea de epitelio pigmentario de retina (ARPE19)</i>	. . .	80
3.7.2.2. <i>Línea de epitelio corneal (HCE VS40)</i>	. . .	80
3.7.2.3. <i>Análisis del cultivo celular</i>	. . .	80
3.7.3. Sensores electroquimioluminiscentes	. . .	81
3.8. Bibliografía	. . .	81

4. AFM como herramienta para el estudio de materiales cero y bidimensionales 87

4.1. Influencia de la exposición a ultrasonidos en el tamaño de lámina de GO	89
4.2. Influencia de la etapa de centrifugación en el tamaño de lámina de GO	90
4.3. Influencia de la etapa de filtrado en el tamaño de lámina de GO	92
4.4. Obtención y caracterización de QGDs	95
4.5. Uso de los QGDs en sensores electroquimioluminiscentes	97
4.6. Conclusiones.	99

4.7. Bibliografía	99
5. Efecto del precursor de material grafénico en la reconstrucción de dominios aromáticos	103
5.1. Influencia del precursor en las características del óxido de grafito	104
5.2. Relación entre el material de partida y la estructura del material grafénico resultante	105
5.3. Conclusiones.	112
5.4. Bibliografía	113
6. Obtención de nuevos materiales grafénicos en fase líquida	117
6.1. Estudio de la exfoliación en fase líquida de un grafito comercial	117
6.1.1. Rendimiento de exfoliación del grafito comercial en NMP	117
6.1.2. Influencia de la forma de presentación del material grafénico	120
6.2. Exfoliación en fase líquida de mesofase activada	126
6.3. Conclusiones.	131
6.4. Bibliografía	131
7. Arquitecturas 2D: films de materiales grafénicos a partir de suspensiones acuosas de GO	137
7.1. Preparación de films de rGO mediante drop-casting.	138
7.2. Preparación de films de rGO mediante EPD.	141
7.2.1. Influencia de los parámetros de EPD en la morfología y tamaño de los films de grafeno	142
7.2.2. Estructura interna y composición química de los films formados	145

7.3. Uso de la metodología de drop-casting en la obtención de electrodos para la oxidación electrocatalítica del agua	149
7.4. Conclusiones	151
7.5. Bibliografía	152
8. Arquitecturas 3D: Optimización del método de obtención de membranas de materiales grafénicos	157
8.1. Formación de membranas en medio acuoso	157
8.2. Influencia del medio alcohólico en la formación de membranas	159
8.3. Influencia del pH del medio acuoso en la formación de membranas	162
8.4. Reducción térmica y química de las membranas. Uso en el crecimiento de células epiteliales oculares	169
8.5. Formación de membranas híbridas de CNT/GO	171
8.6. Conclusiones	175
8.7. Bibliografía	176
9. Conclusiones generales	181
10. Anexos	183
A: Artículos en revistas indexadas	185
B1: Publicaciones relacionadas con la memoria (I)	187
B2: Publicaciones relacionadas con la memoria (II)	207
C: Contribuciones a congresos nacionales e internacionales	221

Agradecimientos

Todo pasa y todo queda, pero lo nuestro es pasar, pasar haciendo caminos, caminos sobre la mar. No sé dónde estaremos dentro de unos años, *se hace camino al andar. Al andar se hace el camino*, pero haber llegado hasta aquí es el fruto de pequeños pasos. Es el fin de una etapa y considero necesario dejar escritas unas líneas para agradecer a todos los que me han ayudado a alcanzar mi objetivo. Al Catedrático Jesús Blanco por contribuir a mis primeros pasos en la investigación. A la Profesora Rosa Menéndez y a la Doctora. Patricia Álvarez, directoras de esta Tesis Doctoral por ofrecerme la oportunidad de seguir formándome y por su paciencia. Rosa, gracias además por tu cercanía. Al Profesor Jaime Viña por aceptar ser tutor de esta Tesis. A la secretaria del departamento, Ana, por su buen hacer. A los Doctores Clara Blanco, Marcos Granda y Ricardo Santamaría por su apoyo y disponibilidad.

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) por permitir el desarrollo de esta Tesis en el Instituto Nacional del Carbón (INCAR). Al Gobierno del Principado de Asturias, por la concesión de una beca Severo Ochoa para la realización de la Tesis doctoral y la ayuda para realizar una estancia predoctoral en la Universidad de Oxford.

I would like to thank Prof. Nicole Grobert from the University of Oxford for her guidance through my times at the University of Oxford, thanks to my mates there, Karwei, Shayan, Jindoui Lavina Natalia, Koen, Christian, Santamon Dominique Sam, Sunny Ceren Frank and Vitaliy for all the help in the lab and the great conversations during the lunch time. I also remember Nina and Ale, for all our adventures in Oxford.

A mis compañeros de laboratorio durante toda mi etapa predoctoral:

Cris, por ser mi mentora en el laboratorio, no sé qué hubiese hecho sin ti, muchas gracias. Noel, por sacar sonrisas (y/o carcajadas) en cualquier situación con tu agudeza. Nati, el UV-Vis siempre será tu sitio, eres una luchadora y supermamá. Patri D, por tus consejos en cualquier ámbito. Matías, gracias por tu bienvenida al INCAR quitándome años de vida, ¡qué lástima perderme tu tesis! Uriel, gracias por tus fotos y por dejarnos un trocito de México en el lab. Yusin, Piotr, Shinji y Paulo por compartir buenos momentos y acercarnos vuestra cultura. Flo, crazy german guy und unsere Pausen Raman zu diskutieren. Es war toll!

A mis primeros pupilos, a Pablo por ayudarme a los recuentos de láminas y a Gabriela, por sus ganas. A los últimos, a David y sus funcionalizaciones, a Cristian, sus hexágonos y su dedicación. A Adri y a Dani, gracias por echarme un cable con vuestras habilidades de ingeniero. A Mariela. A mis mosqueteros, Zoraida, por darme la oportunidad de aprender algo de electroquímica y de ti. Y gracias por todo tu tiempo, sobre todo en esta recta final. A Patri B, por creer en mí, por tus ánimos, por formar equipo, eres extraordinaria, un todoterreno de mujer. A Laura, porque tu llegada supuso un antes y

después, tu energía y naturalidad, nos contagia a todos. Y a Rubén, en pocos días te hiciste uno más del grupo con tu gran empatía, y completaste el pastel con tus ganas por aprender de todo. Mis últimos días no hubiesen sido, lo mismo sin vosotros. Gracias de corazón.

A todos los que se fueron y a los que os quedáis, cada uno de vosotros ha ido añadiendo más valor al grupo. Y a los que vendrán (quizás tengan que leer esta tesis). A vosotros, lectores, cuidad de los veteranos y aprended de ellos, son compañeros estupendos. También quiero agradecer a la gente de otros grupos por los días al sol/café/comidas Justyna, Sandra, María, Héctor y Luis Adrián, y en especial a Isa por nuestro sprint final y apoyo mutuo, eres un sol. A los técnicos, en especial a Áurea, Dolores y Silvia por aguantar mis inquietudes, a Luis por toda la bibliografía y su amabilidad. A Concha y a Teresa por darme la oportunidad de desarrollar mi vena docente y aproximarme a la divulgación científica. A Ángeles, por ayudarme a identificar hulla, lignito, antracita y mucho más.

Me llevo un gran recuerdo.

A mis *Somedanos*, por crecer juntos, textualmente, porque pasen muchos años más y sigamos conservando esta familia. A mis amigas de siempre, gracias por aguantar mi intermitente aparición/desaparición. A Natalia, porque siempre estás ahí dando en el clavo con tu humor, eres mi crack. A Lyla, que inunda una sala entera con un positivismo que contagia. A las y los Soldier por rejuvenecer con cada kilómetro, en especial a Noe.

To SUSYs crew Alex, Bozek, Leo, Curly, Alina, Edyta and Carlos. Definitely, DESY has changed our lives. Who knew then? It is an immense pleasure walk with you in a random city, no matter where, no matter when. I wish we can preserve this "little-world" and thank you for keeping it growing with the Alessandra, Krzystof, Mirek and Fede. You guys are awesome!

A Isabel, Felipe y Nano, por tratarme como a una más de los vuestros.

A mis Padres. A mi padre, Kike, a su memoria, porque no sé si alguna vez pensó en este momento. Gracias, ésto es producto de tu amor a la ciencia y hacia nosotras. A mamá, Luisa, gracias por seguir cuidándome con esa fortaleza, por educarme y enseñarme con tanto cariño. Siempre serás mi referente en la vida. Muchas gracias, a los dos, por toda la ilusión en guiar mis pasos. A mi hermana, Nuria, gracias. Nunca entenderás el regalo que supuso tu llegada a mi vida, no lo sabía ni yo misma. A mis abuelas, Sina Y Matilde, porque con ellas aprendí que la vida puede ser eterna. A Felipe, por sentarse conmigo a remar y convertirse en uno de mis pilares con su amor.

Os llevo a todos *en mi mochila*.

Ana Matilde Pérez Mas

Abril 2017

ORGANIZACIÓN DE LA MEMORIA

La presente memoria describe la preparación, caracterización y aplicación de materiales grafénicos obtenidos mediante diferentes metodologías de síntesis, organizándose el contenido como sigue:

En primer lugar, se presenta el resumen de la tesis en inglés y español. A continuación, se añaden tres listados con las abreviaturas, las figuras y las tablas que se encuentra a lo largo de la memoria.

En la **Introducción** se describe de forma general, el estado del arte de los nanomateriales de carbono, centrándose en materiales bidimensionales de monocapas de grafeno, sus formas de preparación y sus potenciales aplicaciones.

Tras dar a conocer las ideas generales sobre las que versa la presente Memoria, se especifican los **Objetivos**. En el apartado **Experimental** se resumen los procedimientos de preparación de estos materiales grafénicos, así como las técnicas analíticas y las metodologías seguidas para su caracterización y aplicación. La sección de Resultados se ha dividido en cuatro capítulos, en el primero se estudia en profundidad la utilización de **la microscopía de fuerza atómica (AFM) como herramienta para la caracterización de materiales 0D y 2D**, controlando la influencia de distintos parámetros en el tamaño de lámina. A continuación, se lleva a cabo la **preparación de materiales grafénicos** a partir de distintos precursores grafiticos. Se siguen dos metodologías diferentes: i) oxidación de grafito y posterior exfoliación/reducción y ii) exfoliación directa de grafito y otras formas de carbono en fase líquida. En el último caso se utiliza por primera vez mesofase activada químicamente como material de partida. Se completa el contenido de esta Memoria con el desarrollo de **arquitecturas basadas en óxido de grafeno (GO)**, en forma de films y membranas. Para los films se utiliza óxido de grafeno con distintos grados de reducción y dos vías de preparación. En el caso de las membranas, que también utilizan óxido de grafeno, se desarrollan nuevas metodologías para su elaboración.

Los materiales obtenidos en esta memoria abren vías para su uso en distintas aplicaciones: Quantum Dots como sensores electroquimioluminiscentes, complejos NHC-Rh soportados sobre material grafénico para hidrólisis del agua y membranas basadas en GO como soporte para crecimiento celular. Finalmente, en el apartado de **Conclusiones** se indican las principales aportaciones del trabajo realizado y expuesto en esta memoria.

Adicionalmente se ha añadido un **Anexo** donde se incluye un listado de artículos publicados durante la etapa doctoral, publicaciones derivadas de resultados obtenidos publicados en la memoria y contribuciones a congresos nacionales e internacionales.

ABSTRACT

In this thesis 0D, 1D and 2D graphene materials were synthesized and used to develop 2D and 3D architectures.

Two methodologies were applied to obtain 2D materials, a chemical route and liquid phase exfoliation using graphitic and pregraphitic materials to obtain graphene oxide and graphene materials. Carbon nanotubes (1D carbon materials) were synthesized using an aerosol assisted chemical vapor deposition method. Graphene quantum dots (0D carbon materials) were produced by a top-down methodology from graphene oxide treated with ultrasounds.

Graphene oxides were studied employing atomic force microscopy (AFM) to determinate the most significant parameters regarding the final size of the graphene oxide flakes during and after ultrasound treatments. GQDs were obtained by controlling the previously studied parameters and they were tested successfully as a chemicaluminescence sensors together with Drop Sense company.

Those graphene materials obtained from pregraphitic materials (coke) were employed to understand the influence of the raw material's nature by studying their electrical conductivity. Mesophase pitch (another type of pregraphitic material) was used for the first time as a raw material to obtain graphene materials.

2D architectures were formed onto Si, high oriented pyrolytic graphite (HOPG) and carbon fibers by two methodologies. Drop-casting was used to determine the effect of the thermal treatment of the graphene oxide flakes. This methodology allowed to modify graphite substrate electrodes with novel graphene materials supported rhodium N-Heterocyclic carbene complexes working as efficient water oxidation catalysts together with ICQSH -CSIC and the university of Zaragoza. While the EPD methodology allowed to control and study the parameters which were involved in the film growth mechanism.

3D architectures were obtained through layer-by-layer deposition methodology using GO and CNT suspensions. GO membranes were thermally treated and they were tested as cellular epithelial scaffolds together with Instituto Oftalmológico Fernández Vega. Hybrid membrane from GO and CNT were formed as sandwich-type structures and they displayed a higher elasticity than pure GO membranes.

RESUMEN

En esta tesis doctoral se utilizan tanto nanomateriales adimensionales (0D) como mono y bidimensionales (1D y 2D) para conformar arquitecturas 2D y tridimensionales (3D).

Para la formación de materiales grafénicos (2D) se emplearon dos metodologías: la oxidación de grafito y materiales pregrafíticos por vía química seguida de una etapa de exfoliación/reducción térmica y la exfoliación en fase líquida utilizando varios precursores grafíticos y pregrafíticos. Para la preparación de nanotubos de carbono se utilizó un procedimiento de síntesis depósito en fase vapor asistido por aerosol (AACVD). Los puntos cuánticos (quantum dots, 0D) se obtuvieron mediante una metodología top-down a partir de óxido de grafeno (GO), material 2D obtenido mediante la exfoliación en fase acuosa de óxido de grafito.

El óxido de grafeno fue caracterizado en detalle por microscopía de fuerza atómica (AFM) para establecer los parámetros que determinan el tamaño final de lámina. Los puntos cuánticos fueron empleados en ensayos de fotoquimioluminiscencia en colaboración con la empresa Drop Sense (Oviedo, España), obteniéndose excelentes resultados.

Los materiales grafénicos obtenidos a partir de materiales pregrafíticos como coques se emplearon para estudiar la influencia del material de partida en la conductividad eléctrica. Además, se prepararon por primera vez los nuevos materiales 2D a partir de carbones activados obtenidos mediante la activación química de breas de mesofase, siguiendo un método de exfoliación en fase líquida.

Se formaron arquitecturas 2D (denominadas films en la memoria), soportadas sobre diferentes sustratos: fibras de grafito, Si y HOPG siguiendo dos metodologías: drop-casting y depósito electroforético (EPD).

La metodología de drop-casting se utilizó para estudiar la reducción de materiales grafénicos sobre dos sustratos diferentes comprobándose el efecto de

dicha reducción sobre la morfología final de las láminas que forman el film. Además, sobre los materiales grafénicos obtenidos por reducción térmica se llevó a cabo una funcionalización con un complejo organometálico de Rh soportado, para ser usado posteriormente como material activo de electrodo en la oxidación electrocatalítica del agua en colaboración con ICQSH-CSIC y la universidad de Zaragoza. Mientras que a través de la metodología EPD, se investigaron los parámetros que controlan la morfología y espesor de los films y se conoció su mecanismo de formación

Para la formación de arquitecturas 3D se siguió un proceso de filtración a vacío de diferentes suspensiones de GO, tanto acuosas como alcohólicas. Algunas de ellas fueron reducidas térmicamente y se comprobó su viabilidad como sustratos de crecimiento de células de epitelio de retina y de córnea pigmentaria en colaboración con el Instituto Oftalmológico Fernández Vega (Oviedo, España)

Finalmente, con suspensiones de CNT en medio alcohólico, se diseñaron estructuras híbridas de CNT/GO que mostraron una mayor elasticidad que las membranas puras.

LISTADO DE ABREVIATURAS

AFM	Microscopía de fuerza atómica
ARPE 19	Células de epitelio pigmentario de retina
BuOH	Butanol
CA	Carbón activado
CK	Anticitoqueratina de alto peso molecular
CK18	Anticitoqueratina 18
CVD	Depósito químico en fase vapor
EPD	Depósito electroforético
EtOH	Etanol
FWHM	Anchura a mitad de altura
GO	Óxido de grafeno
GOBP	Membrana de GO
GQDs	Puntos cuánticos de grafeno
GrO	Óxido de grafito
HCE vs40	Células de epitelio corneal
HOPG	Grafito pirolítico altamente orientado
HPB	Membrana híbrida
MeOH	Metanol
NMP	N-metil-pirrolidona
NTBP	Membrana de nanotubos de carbono
PBS	Disolución tampón de fosfato
PrOH	Propanol
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TOF	Frecuencia de intercambio de especies
XRD	Difracción de rayos X
ZO-1	Zónula ocludens

LISTADO DE FIGURAS

1.1.	Estructura cristalina (a) del grafito hexagonal y (b) del grafito romboédrico	5
1.2.	Esquema del proceso de obtención de coque y grafito a partir de breas	6
1.3.	Hibridación sp^2 en el carbono del grafito [16]	7
1.4.	Grafeno como unidad estructural básica [21]	8
1.5.	Bandas electrónicas de metales, aislantes, semiconductores y grafeno [24]	9
1.6.	Precio de la producción a gran escala de grafenos frente a la calidad de las láminas [33]	11
1.7.	Esquema de la producción de grafeno por CVD y del proceso de transferencia	12
1.8.	Relación entre la energía presión y tiempo para sonoquímica y otras ramas de la química [45]	13
1.9.	Estructura esquemática de un GO con grupos oxigenados: A, epoxi en el interior de los dominios aromáticos; A', en el borde de los dominios aromáticos; B, hidroxilos localizados en los dominios aromáticos; B', en el borde de los dominios; C y D carbonilos y ácidos carboxílicos, respectivamente, en el borde de los dominios aromáticos [64]	16
1.10.	Tipos de nanotubos de carbono según el número de capas	19
1.11.	Tipos de CNT agrupados según su dirección de enrollamiento	20
1.12.	Dependencia del tamaño de la nanopartícula con la longitud de onda de emisión	24
1.13.	Láminas de GO obtenidas por EPD soportadas por fibras de un fieltro de grafito comercial [125]	27
1.14.	Membrana de GO sintetizada en el Instituto Nacional del Carbón, 2016	28
1.15.	Esquema de básico de un AFM a) láser, b) espejo, c) fotodetector, d) amplificador, e) registro, f) muestra, g) punta, h) sonda	31

1.16.	Comparativa de SEM (a) pocos aumentos y (b) detalle de la lámina, (c) identificación de la lámina mediante óptico de AFM y (d) topografía por AFM de la lámina identificada de GO sobre un sustrato de oro, INCAR-CSIC	33
3.1.	(a) Esquema de reactor y (b) reactor de flash pirólisis	55
3.2.	Esquema de síntesis de láminas nanométricas de óxido de grafeno	57
3.3.	Esquema general de los dos ligandos usados (a) CO y (b) COD	58
3.4.	Esquema de depósito por drop-casting	59
3.5.	Esquema del dispositivo de crecimiento de films por EPD	60
3.6.	Dispositivo utilizado en el tratamiento térmico de las membranas de GO	62
3.7.	Imágenes topográficas de AFM (b) Herramienta para eliminar el fondo, (c) Perfil de altura correspondiente a la línea azul y (d) histograma de alturas	64
3.8.	Espectro FTIR de un óxido de grafeno mostrando la posición de grupos funcionales oxigenados [10]	65
3.9.	Dependencia de la banda 2D con el número de capas (a) Deconvolución con 4 bandas [18] y (b) diferencia en la forma y posición [19]	67
3.10.	Espectro general de una muestra de grafeno (obtenido a partir de reducción térmica) (b) Espectro de alta resolución de C1s	69
3.11.	Medida del ángulo de contacto de un material hidrófobo ($>90^\circ$) y otro hidrófilo ($<90^\circ$) con una gota de agua [28]	73
3.12.	Esquema del montaje correspondiente a una celda de tres electrodos [30]	76
3.13.	Representación esquemática de un voltamperograma cíclico correspondiente a la activación de un catalizador de Rh	77
3.14.	(a) Esquema de pulsos de potenciales aplicados y (b) los cronoamperogramas registrados	78
4.1.	Esquema de obtención de GO a partir de GrO, con las variables de tratamiento a ultrasonidos, centrifugación y filtración	88
4.2.	Topografía, perfil de alturas y distribución del tamaño de láminas de óxido de grafeno natural obtenido a distintos tiempos de ultrasonidos (a-c) 2h, (d-f)) 8h y (g-i)) 16h y (m) tabla de valores medios y moda de cada muestra	89
4.3.	(a) Esquema de obtención de GO tras la etapa de exposición a ultrasonidos, (b) topografía por AFM tras la etapa de	91

	centrifugación GO-C y c) topografía de las láminas de GO-NC previo al proceso de centrifugación. Histograma con la distribución de tamaños laterales (d) GO-NC y (e) GO-C y(f) Tabla con valores de moda, media	
4.4.	Esquema del procedimiento experimental para la obtención de GOC3 2h y 8h filtrado y sin filtrar	92
4.5.	Topografía, perfil de alturas y distribución del tamaño de láminas de óxido de grafeno (a-c) GOC3-2h-NF, (d-f) GOC3-2h-F, (g-i) GOC3-8h-NF y (j-l) GOC3-8h-F y (m) Tabla con valores de moda y media de cada muestra	93
4.6.	Distribución de tamaños de lámina de óxidos de grafeno provenientes de dos grafitos, (a) GOS1-8h, (b) GOS2 con sus correspondientes topografías	96
4.7.	Comparativa de los valores de la cuarta etapa (SB4) para los dos tipos de QDs	97
4.8.	Respuesta electroquimioluminiscente de las diferentes superficies electródicas en función de la concentración de H ₂ O ₂	98
4.9.	Respuesta ECL para (a) GQDs comerciales y (b) GQDs-GOS1, imágenes cedidas por Dropsens	98
5.1	Conductividad de materiales grafénicos provenientes de coques y grafitos a distintas temperaturas	107
5.2	Representación del contenido de Csp ² frente a la conductividad eléctrica de GrOs y sus correspondientes materiales grafénicos obtenidos a diferentes temperaturas	108
5.3	Espectros de Raman de los GrO iniciales y los rGO de (a-e) GO-CL y (f-j) Gr deconvolucionados	109
5.4	Relación entre la conductividad y el contenido en Csp ² -FWHM (D) para muestras de rGO obtenidas por debajo de 1000°C	110
5.5	Imágenes de TEM de los materiales grafénicos obtenidos a partir de coques y de grafito a tratados térmicamente desde 300 °C-2000 °C: (a-d) RGO-CL, (e-h) rGO-CH y (i-l) rGO-G	112
6.1.	Variación del rendimiento de exfoliación con el tiempo de ultrasonidos y la concentración de la suspensión de partida. (Inset: suspensiones de grafeno en NMP en orden creciente de concentración de partida a) 0.1g·L ⁻¹ , b) 1g·L ⁻¹ , c) 10 g·L ⁻¹ y cada una de ellas en orden creciente de tiempo de ultrasonidos (de izquierda a derecha: 0.5, 1 y 2 h))	118

6.2.	(a) Topografía de la muestra de concentración inicial $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ tras 2h de tratamiento con ultrasonidos (b) láminas aisladas, (c) distribución de áreas (d) distribución de alturas de láminas	119
6.3.	(a) Topografía de un detalle de una bi-capa de grafeno y (b) su perfil de alturas	120
6.4.	Imágenes SEM de los dos tipos de materiales grafénicos obtenido a partir de las suspensiones de grafito en NMP: (a-d) en forma de film y (e-h) muestra en polvo	122
6.5.	(a) Espectros Raman representativos de los dos tipos de materiales grafénicos en forma de film (trazo rojo) y obtenidos por drop casting (trazo azul). Deconvolución de la banda 2D para (b) muestra en polvo y (c) el film formado por drop casting	123
6.6.	Espectro XPS de alta resolución de C1s de (a) muestra en polvo y (b) muestra en film	124
6.7.	(a) Difractograma XRD de grafito flake y el grafeno en polvo (inset: Reflexión (002) y tabla de valores de d_{002} (distancia interlamina) y L_c (tamaño de cristal) (b) Detalle de las cuatro reflexiones más intensas en el grafito y del grafeno	125
6.8.	Esquema representativo de un (a) carbón activado desordenado y (b) de un carbón activado procedente de una brea de mesofase	127
6.9.	Difractogramas de la muestra sintetizada CA antes y después de la adsorción de (a) nonano y (b) azul de metileno [17]	127
6.10.	Topografía mediante AFM de CA exfoliado en NMP (b) imagen ampliada para observar las imperfecciones en la superficie (c) construcción 3D de la lámina y (d) perfil de alturas correspondiente a un poro de la lámina	128
6.11.	Perfiles de altura correspondientes a las láminas indicadas en la imagen de AFM	129
6.12.	(a) Lámina de grafeno colocada en la superficie de material no exfoliado (b) Estructura detallada de una lámina “egg-like”. HRTEM (c) multicapas de 500 nm de tamaño lateral con porosidad, (d) detalle de la porosidad del material bidimensional	130
7.1.	Variaciones en la altura de la lámina de material grafénico vs. sustrato (HOPG, Si) en función de la temperatura del tratamiento térmico	139

7.2.	Perfil de alturas de los films depositados sobre los distintos sustratos en función de la temperatura de la etapa de reducción	140
7.3.	Espectros Raman de materiales de grafeno soportados sobre el sustrato de silicio	141
7.4.	Imágenes de SEM de los films de material grafénico obtenidos a partir de una suspensión de GO de 750 ppm aplicando un voltaje de 3V durante 3 min	142
7.5.	Imágenes SEM de los films de materiales grafénicos obtenidos a partir de una suspensión de GO de 1000 ppm aplicando un voltaje de 3V durante (a) 1 min (b) 2 min y (c) 3 min	144
7.6.	Imágenes SEM de los films de material grafénico obtenidos a partir de una suspensión de GO de 1500 ppm aplicando un voltaje de 3V durante (a) 1 min (b) 2 min y (c) 4 min	145
7.7.	Imágenes HRTEM de films de (a) GO y de films formados tras (b) 2 min y (c) 4 min de EPD a 3V a partir de una suspensión de 1500 ppm	146
7.8.	Espectros Raman del material de partida y de los films de material grafénico (rGO) formados a aplicar 3V durante 2 min y 4 min	147
7.9.	Propuesta de mecanismo de formación de films de materiales grafénicos (rGO) mediante depósito electroforético.	148
7.10.	Caracterización de TRGO-1-Rh (azul) y TRGO-2-Rh (naranja) (a) Voltamperogramas cíclicos y (b) Cronoamperogramas	149
7.11.	(a) Comparativa de los valores de TOF vs potencial para cada complejo y (b) evolución de OER para cada material, tomado puntos cada 3 min	150
8.1.	Representación de la masa final de la membrana en función del tiempo de ultrasonidos de la suspensión de partida	158
8.2.	(a) Aspecto y (b) imagen SEM de la sección transversal de la membrana free-standing	159
8.3.	Topografía por AFM y sus correspondientes perfiles de altura sobre dos láminas diferentes de GO en (a)-(c) MeOH, (d)-(e) EtOH, (g)-(i) PrOH	160
8.4.	Estado de las membranas de (a) GO-8h-MeOH y (b) GO-8h-EtOH tras separarse del filtro	161

8.5.	FTIR normalizado de 4 membranas (a) GO-8h-MeOH, (b) GO-8h-EtOH, (c) GO-8h-PrOH y (d) GO-8h-BuOH	162
8.6.	Topografía y perfiles de altura obtenidos a partir de suspensiones de GO de pH (a-b) ácido, H ₂ SO ₄ y (c-d) básico, NaOH	164
8.7.	a) Espectros Raman de las membranas obtenidas en medio acuoso con (a) pH=1, (b) pH=4, (c) pH=7, (d) pH=9 y (e) pH=11. b) Relación I _D /I _G frente a los valores de pH	165
8.8.	Espectros de infrarrojos de las membranas obtenidas en medio acuoso con (a) pH=11, (b) pH=9, (c) pH=7, (d) pH=4 y (e) pH= 1	166
8.9.	a) Difractogramas de las membranas obtenidas en medio acuoso con (a) pH=11, (b) pH=9, (c) pH=7, (d) pH=4 y (e) pH= 1. b) Desplazamiento de 2q con el pH)	167
8.10.	Relación entre la posición angular del difractograma con el cociente de intensidades I _D /I _G	167
8.11.	Módulo de Young de membranas a diferentes pH	168
8.12.	Aspecto de las membranas (a) reducidas térmicamente, colocadas en orden creciente desde 150-1000 °C y (b) reducida químicamente	170
8.13.	Ángulo de contacto del material de la membrana de GO inicial (verde), membranas con el tratamiento ácido con HI (naranja) y el tratamiento de reducción con temperatura (escala de azules)	170
8.14.	Crecimiento celular del epitelio corneal y pigmentario de retina sobre (a-b) muestra de cultivo control sin GO y sobre membranas reducidas térmicamente a (c-d) 150 °C, (e-f) 300 °C y (g-h) membranas reducidas químicamente	171
8.15.	Buckypapers (a) pure GO (GOBP) (b) hybrid GO/MWCNT (HBP) and (c) pure MWCNT (NTBP)	172
8.16.	Morphology of the as synthesised buckypapers (a) pure GO (GOBP) (b) hybrid GO/MWCNT (HBP) and (c) pure MWCNT (NTBP)	173
8.17.	(a) TGA of CNT, GO and the bilayer CNT-GO, (b) Raman spectra of GOBP (red), NTBP (blue) and HBP (black)	173
8.18.	TEM images (a) homogenous distribution (b) a MWCNT wrapped by GO, (c) discontinuous interaction and (d) continuous interaction of CNT and GO	175

LISTADO DE TABLAS

3.1.	Parámetros cristalinos de los grafitos de partida.	52
3.2.	Identificación de grupos funcionales oxigenados mediante XPS.	70
3.3.	Electrodos de trabajo depositado sobre electrodo de grafito.	79
4.1.	Valores de moda de láminas de GO variando las condiciones de ultrasonidos, centrifugación y filtración.	94
5.1.	Parámetros característicos de los grafitos y coques de partida y de sus óxidos resultantes.	104
5.2.	Datos de deconvolución del espectro de XPS C1s correspondientes a los óxidos de grafito GrO-X y materiales grafénicos obtenidos por reducción térmica a distintas temperaturas (rGO-X-T).	106
7.1.	Datos EDX para los films de material grafénico.	146
8.1.	Parameters of the mechanical behavior of the three types of BP.	176

1

INTRODUCCIÓN

En este capítulo se hace un pequeño recorrido por el nacimiento de la nanotecnología y surgimiento de los nanomateriales. A continuación, se presta especial atención a los nanomateriales de carbono, sus propiedades, métodos de obtención y aplicaciones presentes y futuras.

Contenido

- 1.1. El átomo de carbono y los materiales de carbono
 - 1.2. Material de carbono bidimensional: el grafeno. Estructura y propiedades
 - 1.3. Materiales de carbono bidimensionales: el óxido de grafeno
 - 1.4. Materiales de carbono unidimensionales: los nanotubos de carbono y sus propiedades
 - 1.5. Materiales de carbono cero-dimensionales
 - 1.6. Arquitecturas 2D y 3D a partir de materiales de carbono
 - 1.7. Caracterización por Microscopía de Fuerza Atómica
-

INTRODUCCIÓN

Muchos autores consideran que el discurso pronunciado por Richard Feynman (Caltech, 1965) titulado *There's Plenty of Room at the Bottom*, fue una de las fuentes de inspiración para el campo de la nanociencia y nanotecnología [1]. En ella mencionó la posibilidad de manipulación de átomos y moléculas gracias a potentes máquinas desarrolladas por el hombre, permitiendo grandes avances en electrónica y medicina. Tras las predicciones de este discurso, surge la nanotecnología como ciencia, en la década de 1980, con el desarrollo de la microscopía de efecto túnel [2] y el descubrimiento del fullereno [3]. Sin embargo, aún sin conocer los fundamentos de la estructura atómica y molecular de la materia, nuestros antepasados habían hecho uso de las propiedades de los nanomateriales siguiendo métodos de ensayo-error. Los egipcios añadían nanopartículas de plomo en los maquillajes, como bactericida. Los árabes desarrollaron espadas de excepcionales propiedades, como las espadas de Damasco, que forjaban y enfriaban intencionadamente en contenedores de carbón vegetal en los se generaban nanotubos de carbono que se incorporaban al hierro [4]. El ejemplo más curioso se observó en la copa de Licurgo, un objeto que data del siglo IV a.C, expuesta en el Museo Británico de Londres. Con el uso de pequeñas partículas metálicas de oro y plata, los artesanos de aquella época eran capaces de obtener vidrios de diferentes colores que se pueden observar también en vidrieras medievales de muchas catedrales europeas. Y es que no sólo “hay espacio ahí abajo”, el gran interés generado por los nanomateriales es debido a las diferencias que experimentan las propiedades al reducir el tamaño del material.

La pregunta natural que surge a continuación es la definición de nanomaterial. No hay una definición estándar, pero la ECHA (European Chemical Agency) los define como *materiales cuyas estructuras varían aproximadamente entre 1 y 100 nm en al menos una de sus direcciones*. Además, sus propiedades físico-químicas son altamente dependientes del tamaño y difieren significativamente de las propiedades del material a gran escala [5]. Los nanomateriales pueden clasificarse en función de su tamaño, forma, naturaleza química, etc. En esta memoria resulta conveniente hacer una clasificación atendiendo a su tamaño:

- Cero dimensionales (0D): son aquellos materiales cuyas estructuras tienen tamaño nanométrico en las tres dimensiones espaciales. Como ejemplo, fullerenos, puntos cuánticos, nanopartículas, átomos, moléculas.
- Uni-dimensionales (1D): son aquellos materiales cuyas estructuras conservan tamaño nanométrico en dos de las tres direcciones espaciales, como nanotubos, nanohilos, nanofibras, etc.
- Bi-dimensionales (2D): son aquellos materiales cuya estructura presenta tamaños nanométricos en alguna de sus direcciones espaciales, como, por ejemplo, las monocapas de grafeno, de WS_2 , poliméricas, etc...

En concreto, en esta memoria se hace un estudio sobre los métodos de obtención y/o posibles aplicaciones de materiales de carbono de los tres tipos de dimensionalidades: puntos cuánticos o quantum dots de grafeno (GQDs), nanotubos de carbono (CNT) y materiales grafénicos obtenidos a partir de diferentes precursores (GO, rGO, rGO-T). Como punto de partida, se hace una breve introducción a los materiales de carbono.

1. 1. EL ÁTOMO DE CARBONO Y LOS MATERIALES DE CARBONO

La configuración electrónica ($1s^2 2s^2 2p^2$) del átomo de carbono le permite unirse a otros átomos a través de distintos enlaces formando una gran variedad de estructuras alotrópicas. Los materiales grafiticos presentan una estructura cristalina hexagonal formando hibridaciones sp^2 . Una lámina de este material se denomina grafeno. Si las láminas se apilan por fuerzas de Van der Waals se forma una estructura grafitica. Dependiendo del apilamiento de las láminas existen diferentes formas alotrópicas: grafito hexagonal en el que las láminas se apilan A-B-A, mientras que en el grafito romboédrico se apilan A-B-C, siendo la más estable la primera [6].

Los materiales de carbono se clasifican según su grado de orden estructural en materiales grafiticos y no grafiticos. Se denominan materiales grafiticos aquellos en los que los átomos presentan una estructura periódica formando una red cristalina tridimensional próxima a la del grafito. Por otra parte, los materiales no grafiticos se

clasifican en dos grupos: grafitizables y no grafitizables [7]. De forma que un material de carbono grafitizable es aquel que es susceptible de ser un material grafitico mediante un tratamiento a altas temperaturas (2500 °C). Éste es el caso de breas y coques. Sin embargo, los materiales no grafitizables, no son capaces de alcanzar orden grafitico, aunque sean sometidos a altas temperaturas.

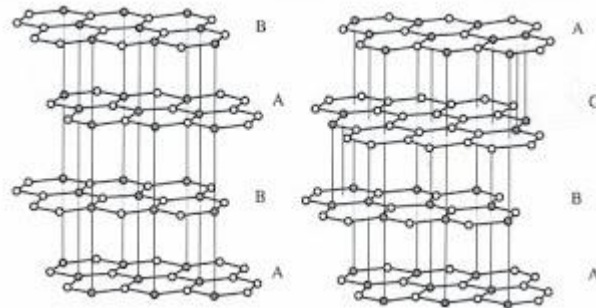


Figura 1.1. Estructura cristalina (a) del grafito hexagonal y (b) del grafito romboédrico.

Las breas son los precursores por excelencia de los materiales grafitizables y están integrados por ciento o incluso miles de hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPA). Las breas pueden proceder del carbón y del petróleo o sintetizarse a partir de HPA puros. Durante el tratamiento térmico en atmósfera inerte, denominado proceso de carbonización, se generan los radicales libres [8] que interaccionan entre sí dando lugar a moléculas de mayor tamaño (mesógenos). A 450 °C, estas moléculas alcanzan un tamaño crítico y dan lugar a lo que se conoce como mesofase. La mesofase tiene una estructura tipo cristal líquido. Con el tiempo y la temperatura, las esferas de mesofase coalescen y solidifican formando el coque a 600 °C (Figura 1.2.).

El coque de brea es un material no grafitico, pero sí grafitizable. Por tanto, al ser sometido a altas temperaturas, denominado proceso de grafitización, dará lugar a un material grafitico. La transformación en una estructura grafitica ordenada comienza a producirse lentamente cuando se superan los 2000 °C (Figura 1.2.).

El carbón activado puede ser un material grafitico o no, dependiendo del precursor y del tratamiento que se le haya aplicado. Prácticamente cualquier producto orgánico con proporciones relativamente altas de carbono es susceptible de ser transformado en carbón activado. Este precursor puede ser tanto de origen vegetal (madera, coco, etc.) como mineral (carbón, turba o lignitio). El carbón activado obtenido a partir de brea de mesofase presenta pequeños microcristales y estructuras internas porosas. Otras tesis desarrolladas en el grupo de investigación han centrado su estudio en la optimización de este material de partida para la obtención de carbones activados con porosidades controladas [9]. Así, se ha potenciado el uso de carbones activados a partir de breas de mesofase como electrodo para supercondensadores [10], almacenamiento de metano a alta presión [11], captura de CO₂ [12], adsorción de benceno y tolueno [13]. El carbón activado se puede obtener en uno o dos pasos, dependiendo del proceso de activación físico o químico [14,15]. El procedimiento de activación química se lleva a cabo en un único paso. En primer lugar, el material de partida se impregna o mezcla con el agente activante. A continuación, se piroliza en un horno en ausencia de aire a temperaturas comprendidas entre 500 y 800 °C. Y finalmente, cuando el producto carbonizado se enfría, se lava para eliminar el exceso de agente activante y los óxidos básicos que se forman durante la carbonización y que bloquean la estructura porosa desarrollada.

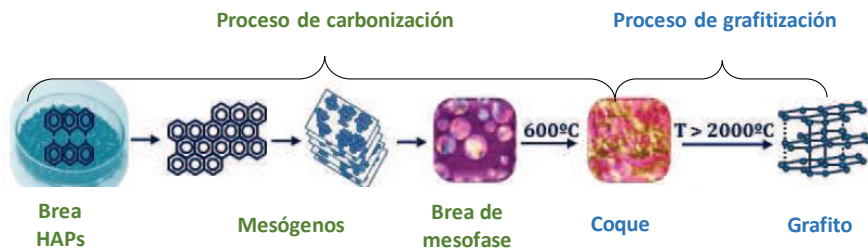


Figura 1.2. Esquema del proceso de obtención de coque y grafito a partir de breas.

1.2. MATERIAL DE CARBONO BIDIMENSIONAL: EL GRAFENO. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES

El grafeno se define como un hidrocarburo aromático policíclico infinitamente alternante de anillos de sólo seis átomos de carbono. Es un material bidimensional, ya que una de sus dimensiones, tiene el tamaño de un átomo carbono (340 pm). La estructura atómica consta de átomos de carbono unidos a otros tres vecinos mediante enlaces covalentes de tipo σ utilizando 3 orbitales híbridos sp^2 , y un enlace de tipo π con los orbitales $2p_z$, que son perpendiculares al plano de los orbitales sp^2 (Figura 1.3)

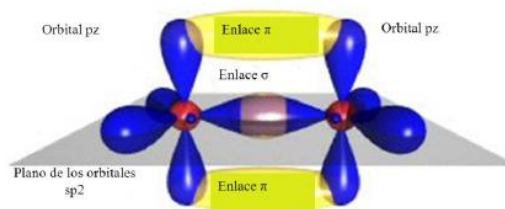


Figura 1.3. Hibridación sp^2 en el carbono del grafito [16].

Históricamente, el grafeno se había definido como una capa de grafito [17]. Sin embargo, diversos estudios habían llegado a la conclusión de la inviabilidad de poder aislar un material bidimensional, por suponerlo termodinámicamente inestable [18,19]. Sin embargo, en 2004 los investigadores, A. Geim y K. Novoselov de la Universidad de Manchester lograron aislarlo por primera vez. De hecho, la obtención y los primeros estudios sobre sus sobresalientes propiedades electrónicas [20] lograron que fuesen galardonados con el premio Nobel de Física en 2010. Previamente, en 2007, publicaron un trabajo en el que consideran al grafeno como unidad estructural básica de los materiales de carbono [21]. La lámina de grafeno se podría enrollar formando estructuras pentagonales permitiendo la adaptación a una forma esférica dando lugar a fullerenos, también se podría curvar en forma tubular para obtener nanotubos de carbono o bien, varias capas podrían apilarse y formar grafito.

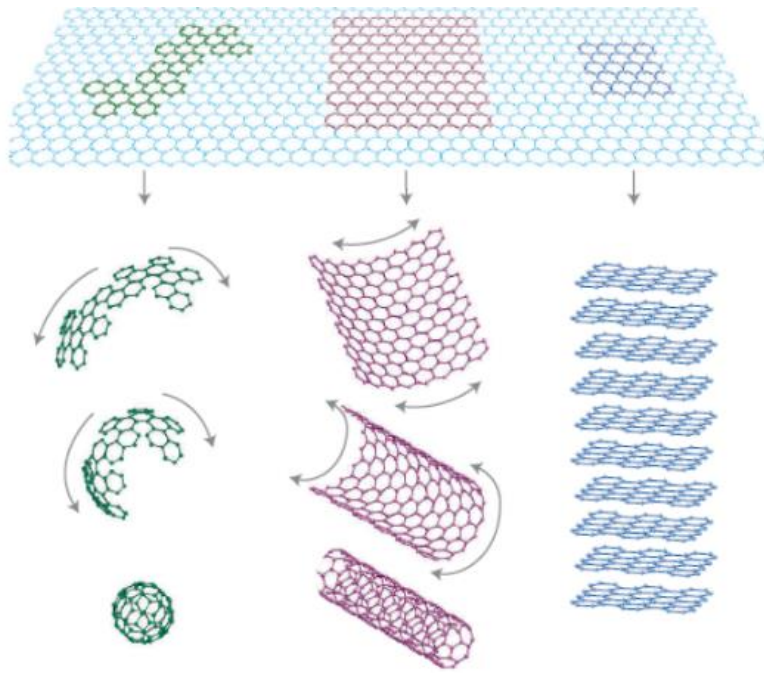


Figura 1.4. Grafeno como unidad estructural básica [21].

El grafeno es un material con propiedades únicas, que le hacen especialmente atractivo, tanto desde el punto de vista de la investigación fundamental como por sus posibles aplicaciones. Las propiedades metálicas o aislantes de un material vienen dadas por la posición del nivel de Fermi (ϵ_F) y su estructura de bandas electrónicas. La nube π de electrones está deslocalizada a lo largo del plano basal del grafeno (por encima y por debajo), presentando una elevada movilidad de cargas ($2.5 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y permitiendo soportar elevadas densidades de corriente eléctrica (un millón de veces superior al cobre).

El nivel de Fermi corresponde al nivel energético ocupado más alto ocupado. Los niveles energéticos desocupados conforman la banda de conducción (superior) y los de mayor energía conforman la banda de valencia (inferior). En los metales, la banda de conducción y la de valencia se solapan. En los no metales, aparece un gap energético que dificulta el paso de una banda a otra. Atendiendo a su estructura

electrónica, el grafeno es un caso especial de semimetal, ya que posee un gap cero, como los metales, con la peculiaridad de que la densidad de estados en el nivel de Fermi es nula, como ocurre en los semiconductores [20,22]. Hay autores que lo consideran un semiconductor de banda prohibida nulas[23].

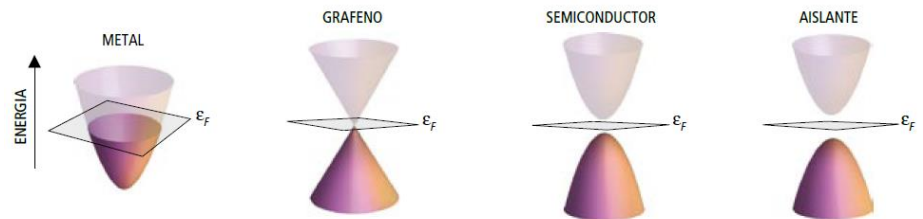


Figura 1.5. Bandas electrónicas de metales, aislantes, semiconductores y grafeno [24].

Debido a su estructura, una de las propiedades más estudiada y conocida es su alta velocidad de portadores de carga. Experimentalmente se ha logrado determinar una velocidad de $15000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, sin embargo, los valores teóricos predicen valores máximos hasta $200000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. No obstante, esta propiedad es altamente dependiente del sustrato, se han registrado velocidades de $40000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ cuando se encuentra suspendido sobre óxido de silicio [25]. Cabe destacar que estos valores superan con creces los encontrados para otros materiales como silicio a 300 K presenta una movilidad de electrones de $1500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ y movilidad de huecos de $475 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Además destaca en otros campos, debido a su conductividad térmica comprendida entre $3000\text{-}5000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ a temperatura ambiente [26] y elevada área superficial específica $2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [27], transparencia óptica del 97.3 % [28] y presenta valores de módulo de Young cercanos a 1TPa[29], muy superior al valor de otros materiales como acero (0.2 TPa) y silicio (0.15 TPa) [29].

1. 2. 1. Métodos de obtención de grafeno

Se han desarrollado un buen número de métodos para producir grafeno de calidad y a gran escala. Sin embargo, hasta la fecha, la metodología que produce grafeno de mejor calidad es la exfoliación mecánica. En 1999, se publicó por primera vez la posibilidad de controlar el número de capas de grafito llegando a obtener varias capas de grafeno y sugiriendo la posibilidad de alcanzar una única capa [30]. Esta metodología consiste en exfoliar de forma manual capas de grafito y fue empleado para estudiar por primera vez las propiedades y medir la topografía del grafeno [25]. Sin embargo, presenta una desventaja importante, la falta de control en el tamaño lateral de las láminas, ya que se trata de un método totalmente manual.

Por tanto, el reto es obtener grafeno a gran escala, pero preservando su calidad. Generalmente, los métodos que proporcionan láminas de alta calidad no permiten una producción elevada a un precio razonable. Y a su vez, los que sí permiten una elevada producción de monoláminas, dan lugar a grafeno con más defectos. Sin embargo, el desarrollo de estas metodologías ha añadido valor a estos materiales, ya que no todas las aplicaciones del grafeno requieren el mismo grado de perfección estructural. Las vías de producción se pueden dividir en dos grandes bloques:

- **Bottom-up.** Procedimientos basados en el crecimiento de la lámina a partir de la descomposición de unidades gráficas básicas como hidrocarburos, crecimiento epitaxial o precipitación.
- **Top-down.** Como material de partida se usan materiales consolidados como el grafito el cuál es sometido a diversos tratamientos físicos o químicos con el objetivo de vencer las interacciones presentes entre las láminas que lo constituyen ($43 \text{ mV} \cdot \text{atom}^{-1}$) [31,32].

El método más económico con el que se logra mayor calidad es la deposición química en fase vapor, seguido de la descomposición de carburo de silicio y la exfoliación en fase líquida (Figura 1.6.).

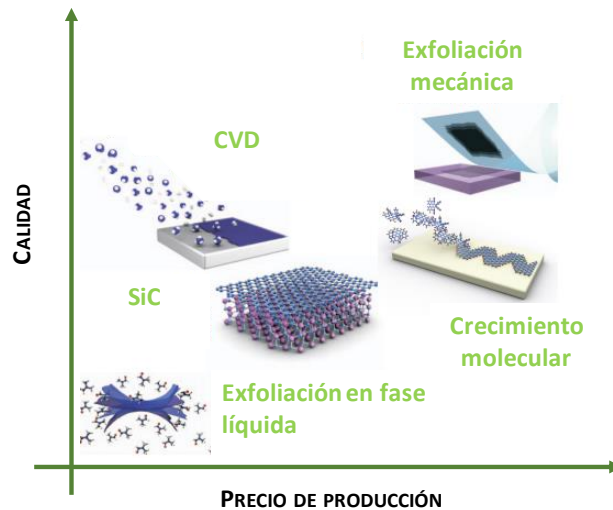


Figura 1.6. Precio de la producción a gran escala de grafenos frente a la calidad de las láminas [33].

1.2.1.1. Depósito químico en fase vapor

Dentro de las metodologías bottom-up, la deposición química en fase vapor o CVD es una de las más económicas y que a la vez produce grafeno de mejor calidad (Figura 1.6.) Este procedimiento se basa en la descomposición de un hidrocarburo en estado gaseoso a alta temperatura. Los átomos de carbono liberados, son adsorbidos por un catalizador y durante el proceso de enfriamiento, los átomos precipitan en la superficie formando una red hexagonal. El primer film uniforme a partir de CVD se obtuvo en 2009, explorando la posibilidad de la descomposición catalítica de metano a temperaturas de 900 °C en Cu, debido a la baja solubilidad de los átomos de carbono en este catalizador [34]. Previamente, se habían realizado estudios con Ir debido a su baja solubilidad de átomos de carbono, sin embargo, además de su alto coste, el Ir es un metal noble, por tanto, el proceso de transferencia era prácticamente inviable [35]. Otros metales usados son Co [36] y Ni [37], sin embargo, éstos generalmente dan lugar a grafeno multicapa.

A continuación, es necesario el uso de un sistema de transferencia para depositar la lámina de grafeno en el sustrato requerido para su estudio. En el año 2010 se consiguió fabricar láminas de grafeno de hasta 30 pulgadas siguiendo una metodología de transferencia “roll to roll” (Figura 1.7.).

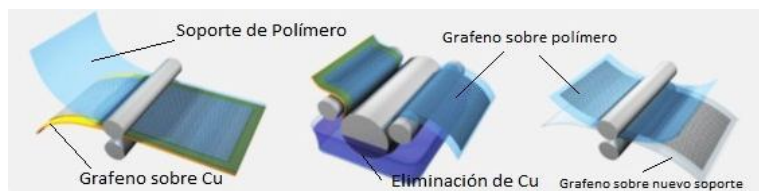


Figura 1.7. Esquema de la producción de grafeno por CVD y del proceso de transferencia.

1.2.1.2. Exfoliación en fase líquida

Dentro de las tecnologías *top-down*, la más estudiada es la exfoliación en fase líquida [38–43]. Es un proceso de exfoliación asistido por ultrasonidos en el que se hace uso de disolventes que mantengan una buena interacción con las láminas resultantes para conseguir dispersiones estables. El ultrasonidos es fruto del desarrollo de la sonoquímica [44]. Cuando las ondas de ultrasonido actúan sobre un líquido se genera un proceso de cavitación, descubierto por Alfred Loomis, en el cuál se producen pequeñas burbujas. En el interior de dichas burbujas se producen alteraciones de presión y temperatura. De hecho, la temperatura de los bordes de estas burbujas alcanza los 5000 °C. Aunque el proceso es muy rápido, es suficiente para provocar y acelerar reacciones químicas, y pueden llegar a cambiar radicalmente la estructura química del líquido. La combinación de la presión generada y la velocidad de reacción permiten que la sonoquímica alcance energías que otras técnicas no permiten (Figura 1.8).

Es interesante remarcar que el uso de la metodología en fase líquida todavía presenta bajos rendimientos de exfoliación [43].

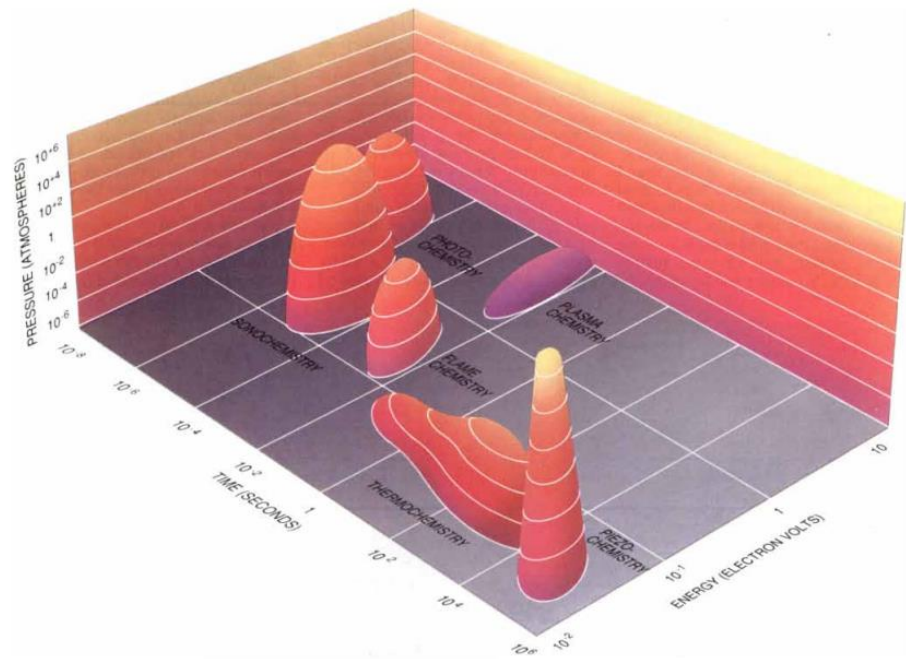


Figura 1.8. Relación entre la energía presión y tiempo para sonoquímica y otras ramas de la química[45].

1.2.1.3. Vía química

Otra de las vías más frecuentes dentro de las metodologías top-down, es el uso de la oxidación del material de partida para facilitar la exfoliación en fase líquida. Esta metodología da lugar a óxidos de grafito y óxidos de grafeno que si bien presentan defectos debidos al proceso de oxidación pueden considerarse materiales grafénicos por sí mismos susceptibles de utilización en un amplio campo de aplicaciones. Sin embargo, también es posible exfoliar y reducir el óxido de grafito para obtener un material grafénico con propiedades diferentes. Se desarrolla más ampliamente en el apartado 1.3.

1. 2. 2. Aplicaciones

Actualmente se están desarrollando prototipos de grafeno para informática, concretamente para transistores de microprocesadores. De hecho, se han conseguido transistores de efecto de campo de grafeno (G-FET, por sus siglas en inglés: Graphene Field-Effect Transistor) 10 veces más rápidos que los de silicio [46]. Estos chips alcanzan velocidades de hasta 1000 GHz. También se han diseñado discos duros del mismo tamaño de los de hoy día, pero capaces de almacenar 1000 veces más información. Estos prototipos son muy prometedores, pero al ser necesario emplear grafenos de alta calidad para su desarrollo, aún queda un largo camino para verlos en el mercado [33].

En electrónica se están produciendo tintas conductoras basadas en grafeno que pueden ser utilizadas para fabricar antenas de identificación por radiofrecuencia (RFID, del inglés: Radio Frequency Identification Device) y contactos eléctricos para pantallas flexibles [42,47–49].

1.3. MATERIALES DE CARBONO BIDIMENSIONALES: EL ÓXIDO DE GRAFENO

El óxido de grafeno (GO) es un material bidimensional con entidad propia ya que, aunque no presente la perfección del grafeno, sus defectos pueden suponer una ventaja para determinadas aplicaciones.

1.3.1. Métodos de obtención de óxido de grafeno

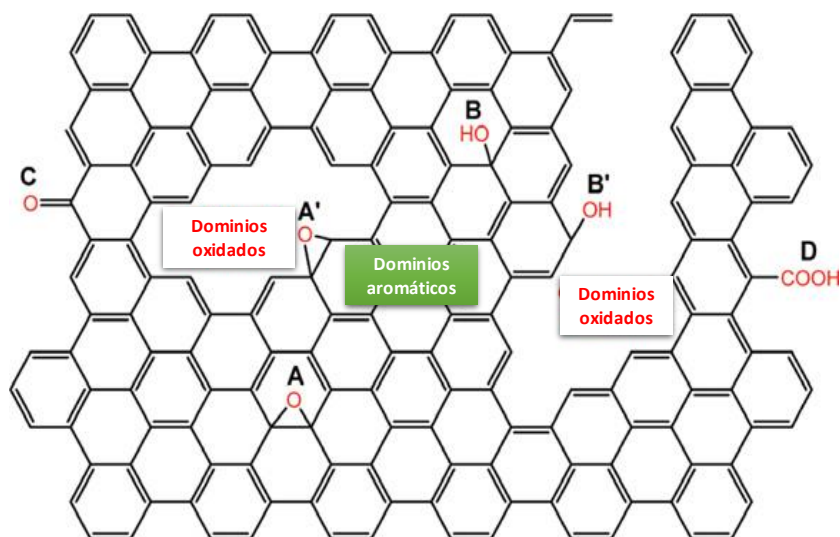
El proceso de obtención de GO consta de dos pasos, un proceso de oxidación del grafito seguido de un proceso de exfoliación en fase líquida del correspondiente óxido de grafito [50,51] o exfoliación térmica [52,53].

El grafito se oxida siguiendo distintos procedimientos, conocidos por el nombre de sus autores: Brodie (1859) [54], Staudenmaier (1900) [55,56], Hoffman (1937) [57] y Hummers (1958) [58], ordenadas en orden creciente de agresividad de tratamiento. Cada uno de ellos fue mejorando el proceso de síntesis y haciéndolo más agresivo. El primer método fue desarrollado por B.C. Brodie de manera

involuntaria en un intento de estudio de la estructura de grafito a través de su reactividad. Usó clorato potásico (KClO_3) en una suspensión de grafito y ácido nítrico fumante (HNO_3), al material obtenido lo denominó ácido grafitico y propuso una forma molecular $\text{C}_{2.19}\text{H}_{0.80}\text{O}_{1.00}$. A continuación, L. Staudenmaier realizó mejoras añadiendo ácido sulfúrico para aumentar la acidez de la reacción y modificando así la estequiometría propuesta por Brodie. Seguidamente, Hoffman, en un intento de mejora suscituyó el HNO_3 fumante por un HNO_3 concentrado, este método no tuvo mucho éxito. Sin embargo, en 1958, junto a S. Hummers, desarrolló un método alternativo que se sigue usando a día de hoy para la producción de óxidos de grafeno aunque con pequeñas modificaciones por lo que se añade el término “modificado” (Hummers modificado). El aumento del grado de oxidación mejora directamente su hidrofilia [50,59], y a la vez contribuye a la separación de láminas facilitando el segundo paso del proceso, su exfoliación en fase líquida.

La exfoliación en fase líquida generalmente se lleva a cabo mediante ultrasonidos (descrito anteriormente en el apartado 1.3.1) Existen otras posibilidades como agitación mecánica, aunque resulta menos eficaz. En todo caso, el tiempo de exposición a ultrasonidos es un parámetro crucial para controlar el tamaño de las láminas de GO [60]. A diferencia de la exfoliación directa de grafito, la introducción de grupos funcionales entre las capas de grafito facilita su separación. La presencia de dichos grupos funcionales aumenta la distancia laminar presente en la estructura inicial.

Cabe resaltar que las características finales del óxido de grafeno como las del grafeno se verán fuertemente influenciadas por diversas variables, como por ejemplo, el material de partida [61], el método de oxidación [62], la etapa de exfoliación [60]. Por tanto, resulta difícil modelizar una lámina de GO. Actualmente, el modelo más aceptado incluye grupos epoxi (1,2-éter), carbonilo e hidroxilo distribuidos al azar a través del plano basal de las láminas de GO y carboxilos, carbonilos y ácidos carboxílicos en el borde de las láminas (Figura 1.9.) [51,63].



*Dominios aromáticos: áreas de Csp^2
 *Dominios oxidados: áreas de Csp^3 , vacantes, etc.

Figura 1.9. Estructura esquemática de un GO con grupos oxigenados: A, epoxi en el interior de los dominios aromáticos; A', en el borde de los dominios aromáticos; B, hidroxilos localizados en los dominios aromáticos; B', en el borde de los dominios; C y D carbonilos y ácidos carboxílicos, respectivamente, en el borde de los dominios aromáticos [64].

1.3.1.1. Reducción del óxido de grafeno

La obtención de grafeno requiere un proceso de reducción o eliminación de los grupos oxigenados, introducidos durante la etapa de oxidación. Para ello se pueden utilizar diversos procedimientos.

La reducción química implica el uso de un agente de reducción, como ácido yodhídrico (HI) [65], la hidroquinona [66], la hidroxilamina [67], hidracina, glucosa, citrato sódico, monóxido de carbono, entre otros [68]. El más empleado es la hidracina, sin embargo, debido a su alta toxicidad se han buscado alternativas menos agresivas como el ácido ascórbico (vitamina C), ya que se obtienen grados de reducción similares a los obtenidos con hidracina y además no es un producto tóxico [69–72].

La reducción fotocatalítica donde los GOs se reducen mediante reacciones fotoquímica es otro método utilizado con frecuencia, estas reacciones hacen uso de un fotocatalizador. El más empleado es el TiO [73,74], aunque también se han empleado otros como el ZnO [75,76]. Este tipo de reducción tiene la ventaja de que se puede realizar en suspensión acuosa empleando luz ultravioleta.

Otra opción muy utilizada para eliminar los grupos oxigenados de las láminas de óxido de grafeno es a través de un tratamiento térmico a alta temperatura. Utilizando este método se puede producir una gran cantidad de láminas individuales de óxido de grafeno reducido (TRGO), sin embargo, se producen muchos defectos debido a la pérdida de hasta un 30% de la masa de las láminas y a su deformación consecuencia de la brusquedad del propio proceso [53,64,77,78].

También se propone el uso de técnica electroquímicas para llevar a cabo la reducción. Se trata de un procedimiento rápido, limpio y controlable, sin embargo, esta técnica da lugar a películas sólidas o films como producto final, lo que limita las aplicaciones del producto en casos en que se necesite disponer de materiales en dispersión. La reducción electroquímica de óxido de grafeno se lleva a cabo típicamente en el electrodo de trabajo de una celda convencional de tres electrodos. Es posible controlar la reacción in situ a partir del pico de reducción medido por voltametría cíclica [79–81].

1.3.2. Propiedades y aplicaciones del GO

La conductividad del GO depende de sus propiedades químicas y estructurales, especialmente del desorden producido por los grupos Csp³. En general es un aislante. Sin embargo, tras un proceso de reducción para obtener grafeno (u óxido de grafeno parcialmente reducido-rGO) sus propiedades cambian, por lo que puede llegar a ser un semiconductor, o incluso un semi-metal como el grafeno. Se han llegado a sintetizar rGOs con conductividades del orden de 2300 S·cm⁻¹ [82].

Se ha demostrado que las películas de GO son antibacterianas, por lo que podrían tener aplicaciones que van desde vendas a envases alimentarios [83–85]. Además, se ha comprobado que son impermeables a gases, por tanto, podrían

actuar como filtros de para gases y purificación de agua [86,87]. Los GOs son fácilmente funcionalizables, tanto covalente como no covalentemente, lo que abre una puerta a un sinfín de aplicaciones, entre las que se encuentra el campo de la catálisis. Un ejemplo es su aplicación en sistemas fotocatalíticos, para el cual generalmente el GO es decorado previamente con TiO_2 y, posteriormente, reducido[88,89].

Concretamente la electrólisis del agua se ha convertido en una alternativa competitiva que permite mitigar la creciente demanda de energía global mejorando la capacidad de almacenamiento de energía solar y eólica. La complejidad de la eliminación de los cuatro electrones y protones del agua [90] supone un reto en el desarrollo de nuevos catalizadores (denominados WOCs: Water Oxygen Catalists). Los WOCs basados en complejos homogéneos de Ru e Ir son los más comunes. De hecho, una de las estrategias desarrolladas para mejorar la eficiencia de los catalizadores consiste en su inmovilización en la interfaz de los electrodos. En especial, los WOCs basados en grafeno presentan ventajas adicionales debido principalmente a su alta conductividad [91,92].

1.4. MATERIALES DE CARBONO UNIDIMENSIONALES: LOS NANOTUBOS DE CARBONO Y SUS PROPIEDADES

Los nanotubos de carbono fueron descubiertos por Sumio Iijima en 1991 [93]. Se pueden describir como una lámina de grafeno enrollada sobre sí misma [33]. De manera que cada uno de estos planos forma un cilindro de diámetro nanométrico, y altura/longitud variable, desde unas decenas de nanómetros hasta varios milímetros. Cabe destacar que los extremos de los nanotubos de carbono no suelen presentarse abiertos, si no que sus puntas se cierran con una semiesfera, la cual suele corresponder a la mitad de un fullereno tipo C60. Por ello, se considera que los nanotubos de carbono pertenecen a la familia de los fullerenos [94]. Existe una

amplia variedad de nanotubos. A continuación, se clasifican en función del número de capas que presentan (Figura 1.10.):

- Nanotubos de carbono de pared sencilla (SWCNT de las siglas en inglés Single – Walled Carbon NanoTubes) constituidos por una única lámina de grafeno enrollada formando un cilindro.
- Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT de las siglas en inglés Multi – Walled Carbon NanoTubes) formados por capas concéntricas separadas una distancia aproximada a la distancia interplanar de las láminas de grafito.

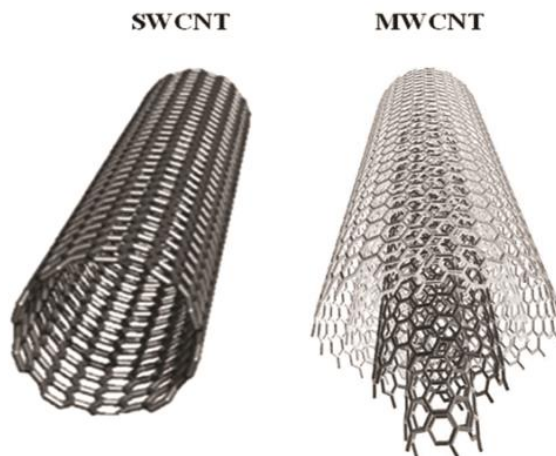


Figura 1. 10. Tipos de nanotubos de carbono según el número de capas.

El plegamiento de las láminas de grafeno condiciona la estructura electrónica del material [95]. Según la dirección de enrollamiento existen tres tipos de nanotubos de carbono de pared única (Figura 1.11.) [96]:

- Nanotubos de carbono tipo *armchair*, cuyos anillos hexagonales tienen un plano de simetría ortogonal al eje del cilindro, estando dispuestos de manera paralela al mismo. Son conductores y tienen carácter metálico.

- Nanotubos de carbono tipo *zigzag*, cuyos anillos hexagonales tienen un plano de simetría ortogonal al eje del cilindro. Se diferencian de los nanotubos *armchair* en que los anillos están dispuestos de manera perpendicular al eje. También son materiales conductores, pero con carácter semimetálico.
- Nanotubos de carbono tipo *chiral*, cuyos anillos hexagonales no tienen un plano de simetría ortogonal al eje del cilindro. El ángulo entre el eje del cilindro y el eje del patrón hexagonal está comprendido entre 0° y 30° . Estos nanotubos presentan propiedades de semiconductor.

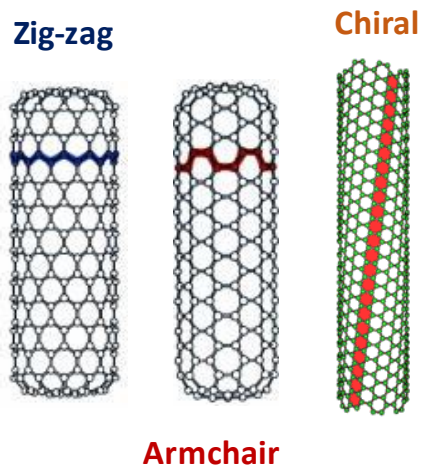


Figura 1. 11. Tipos de CNT agrupados según su dirección de enrollamiento.

En los nanotubos de carbono de pared múltiple es más complejo determinar las características electrónicas, ya que cada cilindro concéntrico puede tener su propio plegamiento. El caso más simple es que todas las capas fueran iguales, pero pueden existir casos donde haya capas con distinto plegamiento, de una manera ordenada o aleatoria.

1. 4. 1. Métodos de obtención y aplicaciones de los CNT

En la bibliografía se detallan numerosos métodos para la preparación de nanotubos de carbono, tanto de pared sencilla como múltiple [97]. A continuación, se describen algunos de los más empleados. En este caso, los métodos siempre son *bottom-up* al ya que no se ha encontrado material con estructuras gráficas tubulares.

El método de descarga de arco eléctrico entre electrodos de grafito fue el primero que se utilizó para sintetizar nanotubos de carbono, siendo además un método muy sencillo que aporta nanotubos con una cantidad moderada de defectos estructurales, y con un rendimiento entre un 30 y un 90%. Consiste en la generación de un arco eléctrico entre dos electrodos de grafito separados unos milímetros en atmósfera inerte. Al aplicar corriente, se produce una descarga de gran temperatura entre los electrodos que vaporiza el ánodo y se forma un depósito en el cátodo donde se encuentran los nanotubos de carbono. Para la producción de nanotubos de carbono de pared única, el ánodo se dopa con catalizadores metálicos, que generalmente son de níquel, hierro, molibdeno o cobalto, en proporciones inferiores del 5%. Por su parte, la producción de nanotubos de carbono de pared múltiple requiere electrodos de grafito puro [97,98].

El método de vaporización de un blanco de grafito por pulsos láser surgió después de la descarga de arco, y fue el primero en obtener nanotubos en la escala de gramos, con una alta calidad estructural, y con un rendimiento de hasta un 70 %. Consiste en la vaporización de un blanco de grafito con un láser en un horno a 1200°C en atmósfera inerte. Así, un pulso inicial vaporiza partículas de grafito, generando agregados que pasan a la fase vapor. Un segundo pulso rompe estos agregados, favoreciendo un mejor depósito sobre las partículas de catalizador que permitirán el crecimiento. Para la producción de nanotubos de carbono de pared única, el blanco se dopa con menos de un 5% de catalizador metálico, generalmente níquel y cobalto en relación 1:1. Los nanotubos de carbono de pared múltiple se sintetizan usando blancos de grafito puro.

El método CVD es uno de los métodos más en auge hoy en día para la síntesis de nanotubos de carbono al ser fácilmente escalable [99]. El procedimiento es el mismo que el empleado para la síntesis de grafenos comentada en el apartado 1.2. Sin embargo, como catalizador se usa hierro nanoparticulado, que permite producir nanotubos en lugar de grafeno. El método CVD permite obtener grandes cantidades de nanotubos de carbono, con rendimientos entre el 20 y el 100%, de manera sencilla, rápida y barata, siendo además fáciles de purificar y manejar. Hay variaciones como CVD asistido por aerosol [100] o CVD asistido por plasma [101,102]. Por otro lado, puede generar nanotubos de carbono de pared sencilla o múltiple en función de las condiciones de trabajo. Además, mediante CVD se pueden obtener nanotubos de carbono muy homogéneos en longitud, diámetro, agrupándose en estructuras tridimensionales organizadas (tipo bosque) o al azar (tipo ovillo) [103]. Los defectos en su estructura pueden ser controlados en función de las condiciones del método de síntesis, siendo los parámetros clave, el tamaño de las nanopartículas del catalizador, la fuente de carbono y las rampas de calentamiento y enfriamiento.

Es importante resaltar que, en general, los procesos de síntesis generan CNT contaminados, se pueden encontrar varios tipos de partículas como fullerenos, metales catalizadores de su crecimiento, carbono grafito y nanopartículas de carbono que no han adquirido forma definida durante el proceso de síntesis. De forma que, para poder emplear los nanotubos de carbono, es muy importante eliminar la contaminación generada. En la bibliografía se detallan diferentes métodos de purificación [95] como tratamiento térmico en atmósfera inerte u oxidante, purificación magnética, microfiltración y procesos electroquímicos [104]. De todos ellos, los métodos más aceptados y sencillos son tratamientos ácidos no oxidantes para la disolución de los metales, y tratamientos ácidos oxidantes para la disolución de las partículas de carbono que impurifican los nanotubos [105]. Sin embargo, este último tratamiento modifica superficialmente al nanotubo, ya que las paredes también están expuestas a la oxidación. No obstante, y también como en el caso del grafeno, la oxidación genera defectos estructurales ha resultado útiles para procesos de funcionalización llevadas a cabo con anterioridad en el grupo de investigación [106].

1.5. MATERIALES DE CARBONO CERO-DIMENSIONALES: PUNTOS CUÁNTICOS Y SUS PROPIEDADES

Los quantum dots de grafeno (GQDs) han sido sintetizados por primera vez en 2008 [107]. Se trata de un nanomaterial gráfitico 0D, ya que todas sus dimensiones son menores que 100 nm formados por una capa, doble capa o unas pocas capas (de 3 a 9). Son nanomateriales químicamente inertes, fáciles de producir, que presentan propiedades luminiscentes, baja toxicidad y excelente biocompatibilidad, así como una alta fotoestabilidad y resistencia a la pérdida de luminiscencia a comparación con los quantum dots semiconductores, que en función de su tamaño y forma, son capaces de emitir luz (Figura 1.12.) y, además, pueden ser electroquimioluminiscentes. La electroquimioluminiscencia o la quimioluminiscencia electrogenerada, ECL, es la luminiscencia provocada por una reacción electroquímica.

Al igual que el algunos materiales grafénicos [59], los GQDs presentan excelentes características como largas áreas superficiales, y que contienen en sus bordes grupos carboxílicos e hidroxílicos lo que les confiere una alta solubilidad en agua y una gran facilidad para la funcionalización de los mismos con especies de muy diverso origen, orgánicas, inorgánicas o biológicas.

Debido a estas propiedades especiales [108], los GQDs han generado un gran interés en la comunidad científica. Desde su descubrimiento, la investigación de este nuevo material se está centrando básicamente en el diseño de nuevas vías de síntesis, en la caracterización de los mismos y en el estudio de sus propiedades. Conforme avanza la investigación y se descubren nuevas propiedades, van apareciendo aplicaciones en diferentes campos de la ciencia, incluido el de los sensores. Así, en el último año han aparecido una serie de revisiones bibliográficas donde se recogen diferentes vías de síntesis así como aplicaciones en el campo de los sensores, tanto luminiscentes como electroquímicos [109–111]. En este último caso ya existen un sensor de glucosa [112], un inmunosensor para la detección de la leucosis aviar [113] y un genosensor [114] basado en el uso de estos GQDs. En ninguno de los casos mencionados se utiliza como plataforma para los sensores, electrodos serigrafiados.

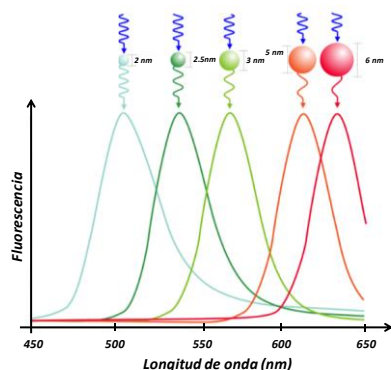


Figura 1. 12. Dependencia del tamaño de la nanopartícula con la longitud de onda de emisión.

En cuanto a sensores que aprovechen las propiedades electroquimioluminiscentes de estas nanopartículas se han publicado hasta la fecha dos trabajos, un sensor para la determinación de Cd(II) [109] y un aptasensor para la detección de adenina trifosfato [115].

1. 5. 1. Métodos de obtención de GQDs

Al igual que en el caso del grafeno, la preparación de GQDs se puede dividir en dos grandes grupos de métodos: *top-down* y *bottom-up*. La estrategia de los métodos *top-down* se basa en cortar láminas más grandes de grafeno, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono o grafito, en piezas más pequeñas de grafeno, mientras que en los métodos *bottom-up*, pequeñas moléculas actúan como iniciadores para construir las GQDs. Los métodos más usados hasta ahora son los primeros y comprenden desde el uso de técnicas nanolitográficas, oxidaciones ácidas, métodos hidrotérmicos o solvotérmicos, métodos basados en el uso del microondas y asistidos por la sonicación, electroquímicos, método basado en la reacción de foto-Fenton, exfoliación química y un largo etc. Mientras los métodos “bottom-up”, comprenden desde el uso de materiales bencénicos con métodos químicos, carbonización del ácido cítrico y otros. Una amplia revisión de estos métodos se encuentra recogida en los trabajos de Lin *et al.* [116] y Li *et al.* [111]. A continuación, se detallan algunos ejemplos:

- Métodos *top-down*:

Método electroquímico basado en la **exfoliación de un electrodo de grafito** bajo la oxidación en un medio con presencia de un líquido iónico [108,117]. Consiste en la oxidación del electrodo de grafito en una mezcla acuosa de líquido iónico, el 1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato, que se utiliza en diferentes concentraciones. La concentración del líquido iónico influye en la resistencia del electrolito, aumentando con su concentración, mientras que la composición de la superficie de los GQDs varía también con esta concentración. En esta disolución se aplica un potencial constante que puede variar desde + 2 V hasta +10 V en función de las características que se quieran obtener.

Método electroquímico basado en la **oxidación de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs)** utilizando como electrolito propilencarbonato conteniendo LiClO_4 [118]. Estos nanotubos sobre un electrodo de carbono vítreo se someten a un potencial de +1 V durante un tiempo variable que puede ir desde 7 horas a 11 horas. A continuación se aplica un potencial negativo de -1 V (vs. electrodo de referencia Ag/AgCl/KCl) durante dos horas. Una vez terminado el proceso se recupera el nanomaterial generado sonicando el electrodo en agua. Dependiendo de la temperatura y del tiempo de aplicación de los potenciales se obtienen partículas de diferentes tamaños.

Método químico basado en la **reacción de foto-Fenton** a partir de óxido de grafeno [119]. En este método se ataca óxido de grafeno con el reactivo Fenton (una mezcla de cloruro de hierro y peróxido de hidrógeno) y con la ayuda de una lámpara de mercurio (365 nm, 1000 W). En este caso es también muy importante el tiempo de exposición a la radiación UV, o lo que es lo mismo el tiempo de reacción, ya que en función de este tiempo se obtienen GQDs más o menos carboxilados en sus bordes, lo que puede ser importante a la hora de necesitar realizar una derivatización.

- Método *bottom-up*

El método de carbonización de ácido cítrico [120]. Este método consiste en que una cantidad de ácido cítrico es colocada dentro de un vaso de precipitados y se calienta a 200 °C hasta que cambie a color naranja lo que suele ocurrir a los 30 minutos. A continuación este líquido es añadido gota a gota a una disolución de hidróxido sódico con una agitación vigorosa. Después la disolución se neutraliza.

1.6. ARQUITECTURAS 2D Y 3D A PARTIR DE MATERIALES DE CARBONO

Es interesante notar, que algunos métodos “top-down” generan materiales en suspensión, de forma que es necesario añadir otro paso para poder hacer uso de materiales bidimensionales. Se trata de la formación de arquitecturas 2D, denominados films o películas, la cuál ha generado un gran interés debido a sus excelentes propiedades y aplicaciones [121,122]. Por ello, se han desarrollado numerosas metodologías encaminadas a la formación de tales películas, como dropcasting, dip-coating, layer-by-layer, spray-coating, spin-coating de suspensiones de GO. Sin embargo, todas ellas presentan un inconveniente: la falta de control en la homogeneidad y espesor de las películas depositadas. Éste puede ser un factor clave para determinadas aplicaciones, por tanto, es necesario el desarrollo de nuevas metodologías que permitan el control de estos parámetros.

1.6.1. Arquitecturas 2D: films por electrodeposición (EPD)

El depósito electroforético (EPD, Electrophoretic Deposition) es un proceso de dos pasos en el cual partículas cargadas en suspensión se mueven hacia un electrodo con carga opuesta, debido a la presencia de un campo externo, y se depositan sobre dicho electrodo formando un film homogéneo controlado [121,123,124]. Para asegurar la efectividad de la técnica es necesario producir una suspensión estable de partida, para que las partículas cargadas puedan moverse homogéneamente cuando se aplique el campo eléctrico. Una de las grandes ventajas de esta técnica es la versatilidad de formación, ya que puede ser aplicada a cualquier sólido pulverizado capaz de formar una suspensión estable. Además, es válida para un amplio rango de

tamaño de partícula inicial (nano y micro) y puede ser aplicada a cualquier sólido que pueda presentarse en forma de polvo o suspensión coloidal, desde metales hasta cerámica y vidrios, pasando por polímeros. Por tanto, se trata de una técnica en la que se consiguen láminas homogéneas, de tamaño y espesor controlado y además es una técnica simple y fácilmente escalable. Además, se considera un proceso de bajo coste, ya que sólo es necesario una fuente de voltaje con un tiempo de operación relativamente corto para producir depósitos uniformes, con alta homogeneidad estructural y espesor controlado (Figura 1.13.).

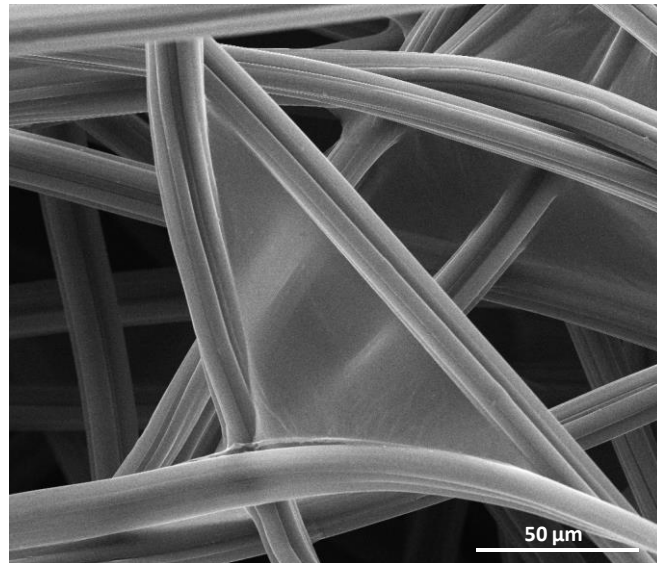


Figura 1. 13. Láminas de GO obtenidas por EPD soportadas por fibras de un fieltro de grafito comercial [125].

Una de las aplicaciones más relevantes es el recubrimiento de materiales cerámicos para mejorar sus propiedades iniciales, por ejemplo, en aplicaciones biomédicas para mejorar la resistencia frente a la oxidación [121]. Así mismo, en los últimos años se ha generado un gran interés en el uso de EPD para producir películas basadas en nanomateriales de carbono [126–129].

1.6.2. Arquitecturas 3D: membranas por filtración

En 2007, se desarrolló lo que se llamó papel de óxido de grafeno (Figura 1.14.) [122]. Consistía en filtrar una suspensión de GO y el material que se forma sobre el filtro se comenzó a estudiar. Recientemente, se están realizando numerosos estudios sobre el ensamblaje de láminas de grafeno en arquitecturas tridimensionales 3D [130–132], debido a que la construcción de estas arquitecturas es uno de las formas más efectivas para hacer uso de las propiedades del material bidimensional. Sin embargo, a día de hoy, se están investigando metodologías para controlar las morfologías y propiedades de las arquitecturas 3D [131,133]. Además, pueden ser funcionalizadas e integradas en dispositivos y de esta manera pueden ser procesadas con las metodologías existentes, basadas en estrategias de auto-ensamblaje, deposición directa o con ayuda de una plantilla para la generación de la estructura[134–136].

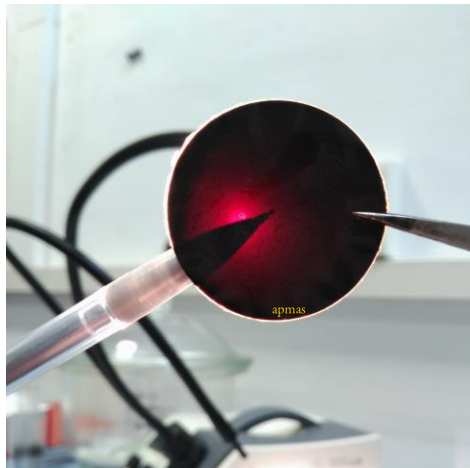


Figura 1.14. Membrana de GO sintetizada en el Instituto Nacional del Carbón, 2016.

Una de las aplicaciones más prometedoras de las membranas basadas en grafeno es su uso como sustrato para crecimiento celular[137], por lo que es necesario que presenten buena mojabilidad y resistencia mecánica en medios acuosos. En esta memoria se investiga el desarrollo de nuevas membranas a

partir de GO obtenidas mediante filtración a vacío [138,139] y tratadas posteriormente con diferentes procedimientos de reducción, química (con ácido yodhídrico o ascórbico) [140], térmica (a diferentes temperaturas) [141,142].

1.7. CARACTERIZACIÓN POR MISCROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

Existen diferentes técnicas para la detección y localización de láminas de material grafénico. Se hará un breve recorrido por las técnicas existentes de visualización y magnificación de imágenes. El procedimiento más inmediato es la inspección visual, sin embargo, el poder de resolución del ojo humano es la micra. Para lograr analizar objetos más pequeños se desarrolló la microscopia (de micro-, pequeño, y -scopio, observar). Con un par de lentes convergentes y un haz de luz, en 1690, Jensen construyó el primer microscopio óptico. A partir de ahí fueron surgiendo mejoras hasta los microscopios ópticos actuales, pasando por microscopios de inmersión. Sin embargo, estos microscopios también tienen un límite de resolución, pues utilizan luz.

En el siglo XX se desarrollan los microscopios electrónicos de transmisión (Transmisión Electron Microscope, TEM) y de barrido (Scanning Electron Microscope, SEM) que usan haces de electrones para focalizar la imagen [143]. La diferencia entre ellos es el poder de magnificación, pero sin embargo, tienen en común el tipo de imagen, *i.e.*, ofrecen una proyección de la planta de la muestra, aunque la diferencia de contraste de colores permite entender la estructura tridimensional (a escala nanométrica). Sin embargo, a finales del s.XX surge la microscopía de campo cercano (Scanning Probe Microscopy, SPM). La principal ventaja de estas técnicas es la posibilidad de obtener perfiles de altura, de tal forma que se pueden obtener imágenes tridimensionales.

El elemento común en este tipo de microscopías es una punta afilada que rastrea la superficie de la muestra a una distancia de decenas de nm hasta el Å. A este nivel ocurren diferentes interacciones entre la punta y la muestra, lo que permite realizar un mapeado de la muestra por toda la superficie y estudiar sus propiedades.

El primero de la familia es el microscopio de efecto túnel (Scanning Tunneling Microscope, STM) [144] basado en una consecuencia de la mecánica cuántica, la existencia de una corriente túnel entre dos superficies conductoras separadas por un aislante. Dicha corriente permite obtener información sobre la estructura electrónica de una superficie a partir de la dependencia de la corriente túnel con el voltaje aplicado.

En esta técnica, la pequeña punta metálica se aproxima a la superficie de la muestra hasta una distancia de aproximadamente 1\AA , de tal manera que si se aplica una diferencia de potencial del orden de 10^{-2} V se establece, por efecto túnel, una corriente eléctrica débil (1nA). Se obtienen así, imágenes topográficas de la superficie de la muestra sin utilizar campos eléctricos externos muy intensos. La muestra no tiene porqué ser metálica, aunque sí conductora.

El Microscopio de Fuerza Atómica (AFM: Atomic Force Microscope) [145] es la extensión más directa del microscopio de efecto túnel y es válido para muestras conductoras y no conductoras. En lugar de detectar la corriente túnel entre la punta y la muestra, controla la fuerza que experimenta la punta al aproximarse a la superficie del material (aislante o conductor). Además de obtener imágenes de a escala atómica es capaz de medir fuerzas aplicadas a una escala de nN. La fuerza entre la punta y la superficie de la muestra es muy pequeña, normalmente menos de 10^{-9} N . El sistema de detección no mide la fuerza directamente, lo que se detecta es la deflexión de la sonda o cantilever.

En el esquema básico del instrumento (Figura 1.15.) se representan la reflexiones del haz laser hasta llegar al fotodetector. En primer lugar, el haz (a) incide en la parte posterior del cantiléver (h), se refleja en un espejo (b) y llega al fotodetector, a continuación se amplía la señal (d). El sistema opera en lazo cerrado, de forma que una vez registrada e interpretada (e) la señal se corrige (o no) la posición de la muestra (f). Con esta disposición una pequeña deflexión del cantilever inclinará el haz reflejado y cambiará la posición del haz sobre el fotodetector.

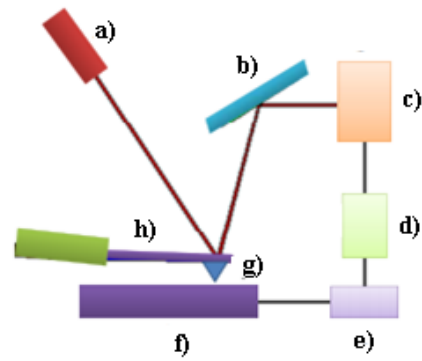


Figura 1.15. Esquema de básico de un AFM. a) láser, b) espejo, c) fotodetector, d) amplificador, e) registro, f) muestra, g) punta, h) sonda.

En función de la interacción entre la punta y la superficie de la muestra, se establecen principalmente dos modos de trabajo.

- **Modo de contacto:** Se utilizan puntas de nitruro de silicio. En determinadas muestras se puede alcanzar resolución atómica o molecular. En este modo se puede también obtener la imagen correspondiente, y simultáneamente, de fricción gracias al fotodetector de cuatro partes que lleva incorporado el AFM. También se tiene la posibilidad de efectuar medidas de modulación de fuerzas así como imágenes de "volumen de fuerzas" que pueden dar información sobre propiedades elásticas. Todos estos análisis se pueden llevar a cabo tanto en condiciones ambientales como en medio líquido. Esta última posibilidad es muy interesante ya que en las medidas en aire se producen fuertes fuerzas laterales durante la medida, las fuerzas aplicadas pueden ser de unos 10 nN, que pueden afectar a la estabilidad mecánica de la muestra si ésta es blanda (por ejemplo de naturaleza orgánica). En ambiente líquido estas fuerzas desaparecen llegándose a aplicar fuerzas en el rango de los 10 pN.
- **Modo de contacto intermitente (*tapping*):** Este modo se utiliza para analizar muestras cuyo estudio en el modo de contacto resulta problemático. Se emplean puntas de silicio y no es posible alcanzar resolución atómica. En este modo la punta no está en contacto continuo con la superficie de la muestra sino en contacto intermitente o discreto. De esta manera se reduce la interacción entre la punta y la muestra.

A modo de resumen, se hace una comparación entre AFM y el resto de técnicas microscópicas mencionadas.

- AFM vs STM

En algunos casos, la resolución del STM es mejor que la del AFM debido a la dependencia exponencial de la corriente túnel con la distancia. La dependencia fuerza-distancia en AFM es mucho más compleja teniendo en cuenta la influencia que tienen la forma de la punta y la fuerza de contacto. Sin embargo, el STM sólo es aplicable a muestras conductoras mientras que el AFM se utiliza tanto para aislantes como para conductores (más versátil). Además, el AFM ofrece la ventaja de que el voltaje de entrada y el espaciado entre la punta y la muestra se pueden controlar independientemente, mientras que en STM los dos parámetros están integralmente unidos.

- AFM vs SEM

El rango de aumentos de SEM es mucho mayor que AFM. Sin embargo, el AFM tiene un límite superior de ventana de barrido de $90 \times 90 \mu\text{m}^2$ (aproximadamente, depende del equipo) y provee un extraordinario contraste topográfico a partir de la medida directa de alturas sin oscurecer vistas de algunas características de la superficie como puede ocurrir en SEM. Además no es necesario realizar recubrimientos conductores en muestras que no son conductoras. En la figura 1.16 se comparan las dos técnicas sobre la misma lámina obtenida en durante la etapa doctoral y se aprecian las diferencias comentadas entre las dos técnicas.

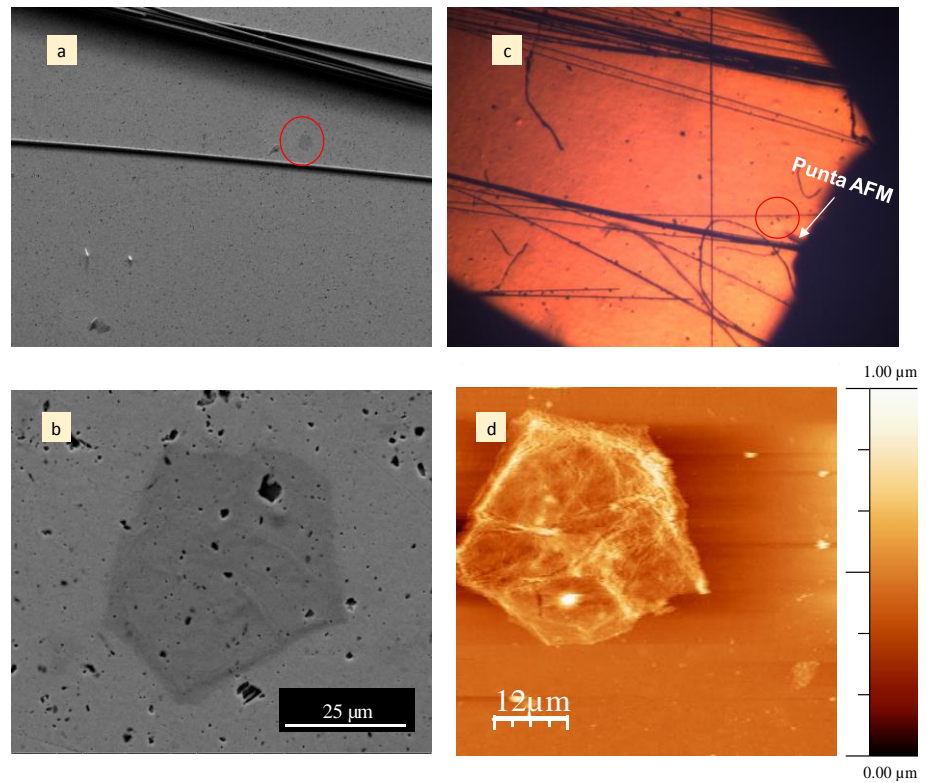


Figura 1. 16. Comparativa de SEM (a) pocos aumentos y (b) detalle de la lámina, (c) identificación de la lámina mediante óptico de AFM y (d) topografía por AFM de la lámina identificada de GO sobre un sustrato de oro, INCAR-CSIC.

Se observa claramente la misma geometría, pero en SEM parece que se trata de una lámina de pocos átomos de espesor, ya que permite observar las imperfecciones del sustrato, mientras que en AFM se puede observar una altura de 50 nm de material.

■ AFM vs TEM

En comparación con la microscopía electrónica de transmisión las imágenes tridimensionales de AFM se pueden obtener sin una preparación excesivamente cara de la muestra a observar y da lugar a una información más completa que las que se obtienen de dos dimensiones a partir de secciones transversales de muestras. No obstante con AFM no se pueden realizar análisis de difracción.

■ AFM vs microscopía óptica

En comparación con la microscopía óptica interferométrica (perfiles ópticos), el AFM provee medidas no ambiguas de alturas independientemente de las diferencias de reflectividad entre materiales.

1.8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] R.P. Feynman, There's plenty of room at the bottom, *J. Microelectromechanical Syst.* 1 (1992) 60–66. doi:10.1109/84.128057.
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Tunneling through a controllable vacuum gap, *Appl. Phys. Lett.* 40 (1982) 178–180. doi:10.1063/1.92999.
- [3] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, C60: Buckminsterfullerene, *Nature.* 318 (1985) 162–163.
- [4] M. Reibold, P. Paufler, A.A. Levin, W. Kochmann, N. Patzke, D.C. Meyer, Materials: Carbon nanotubes in an ancient Damascus sabre, *Nature.* 444 (2006) 286.
- [5] N.M. Rinaldi-Montes, Size effects and interface phenomena in the magnetism of transition metal and metal oxide nanoparticles embedded in insulating matrices, Universidad de Oviedo, 2016.
- [6] F. Fanjul Pasarin, Preparación de grafitos poligranulares de alta densidad a partir de mesofase carbonosa, Universidad de Oviedo, 2002.
- [7] R. Franklin, Crystallite Growth in Graphitizing and Non-Graphitizing Carbons, *Proc. R. Soc. London.* 209 (1951) 196–218.
- [8] F. Rodríguez-Reinoso, Comité internacional para la caracterización y la terminología del carbono, *Carbon N. Y.* 27 (1989) 305–312. doi:10.1016/0008-6223(89)90140-1.
- [9] N.G. Asenjo, Una nueva generación de carbones activados de altas prestaciones para aplicaciones medioambientales, Universidad de Oviedo, 2014.
- [10] E. Mora, V. Ruiz, R. Santamaría, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, et al.,

- Influence of mesophase activation conditions on the specific capacitance of the resulting carbons, *J. Power Sources*. 156 (2006) 719–724. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.06.025.
- [11] M.E. Casco, M. Martínez-Escandell, E. Gadea-Ramos, K. Kaneko, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, High-Pressure Methane Storage in Porous Materials: Are Carbon Materials in the Pole Position?, *Chem. Mater.* 27 (2015) 959–964. doi:10.1021/cm5042524.
- [12] M.E. Casco, M. Martínez-Escandell, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, Effect of the porous structure in carbon materials for CO₂ capture at atmospheric and high-pressure, *Carbon N. Y.* 67 (2014) 230–235. doi:10.1016/j.carbon.2013.09.086.
- [13] N.G. Asenjo, P. Álvarez, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaría, R. Menéndez, High performance activated carbon for benzene/toluene adsorption from industrial wastewater, *J. Hazard. Mater.* 192 (2011) 1525–1532. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.06.072.
- [14] R.I. Services, *The Economics of Activated Carbon*, Roskill Information Services, 1985.
- [15] C.J. van Oss, A review of: 'Active Carbon.' R.C. Bansal, J.B. Donnet and F. Stoeckli; Marcel Dekker, New York, 1988. pp. 482, \$135.00., *J. Dispers. Sci. Technol.* 11 (1990) 323. doi:10.1080/01932699008943255.
- [16] M. Ayán Varela, *Grafeno y otros materiales bidimensionales en dispersión coloidal: preparación, caracterización y formación de híbridos*, Universidad de Oviedo, 2016.
- [17] S. Mouras, A. Hamm, D. Djurado, J.-C. Cousseins, *Revue de chimie minérale. Revue für anorganische Chemie. Inorganic chemistry review.*, [Gauthier-Villars], 1967.
- [18] N.D. Mermin, Crystalline Order in Two Dimensions, *Phys. Rev.* 176 (1968) 250–254. doi:10.1103/PhysRev.176.250.
- [19] J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.J. Booth, S. Roth, The structure of suspended graphene sheets, *Nature*. 446 (2007) 60–63.
- [20] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, The electronic properties of graphene, *Rev. Mod. Phys.* 81 (2009) 109–162. doi:10.1103/RevModPhys.81.109.
- [21] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat Mater.* 6 (2007) 183–191.
- [22] P.R. WALLACE, the Band Theory of Graphite, *Phys. Rev.* 71 (1947) 476.
- [23] P. Solís Fernández, *Modificación superficial de materiales de carbono: grafito y grafeno*, Universidad de Oviedo, 2011.
- [24] J. González Carmona, M.Á. Hernández Vozmediano, F. Guinea, *Electronica del grafeno*, *Investig. Cienc.* Septiembre (2010) 42–50.
- [25] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, et al., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* (80-.). 306

- (2004) 666 LP-669.
- [26] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, et al., Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene, *Nano Lett.* 8 (2008) 902–907. doi:10.1021/nl0731872.
- [27] S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, et al., Graphene-based composite materials, *Nature.* 442 (2006) 282–286.
- [28] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, et al., Fine Structure Constant Defines Visual Transparency of Graphene, *Science* (80-.). 320 (2008) 1308 LP-1308.
- [29] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science* (80-.). 321 (2008) 385–388.
- [30] X. Lu, M. Yu, H. Huang, R.S. Ruoff, Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets, *Nanotechnology.* 10 (1999) 269.
- [31] R. Zacharia, H. Ulbricht, T. Hertel, Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons, *Phys. Rev. B.* 69 (2004) 155406. doi:10.1103/PhysRevB.69.155406.
- [32] S. Lebègue, J. Harl, T. Gould, J.G. Ángyán, G. Kresse, J.F. Dobson, Cohesive Properties and Asymptotics of the Dispersion Interaction in Graphite by the Random Phase Approximation, *Phys. Rev. Lett.* 105 (2010) 196401. doi:10.1103/PhysRevLett.105.196401.
- [33] K.S. Novoselov, V.I. Fal'ko, L. Colombo, P.R. Gellert, M.G. Schwab, K. Kim, A roadmap for graphene, *Nature.* 490 (2012) 192–200.
- [34] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, et al., Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils, *Science* (80-.). 324 (2009) 1312 LP-1314.
- [35] J. Coraux, A.T. N'Diaye, C. Busse, T. Michely, Structural Coherency of Graphene on Ir(111), *Nano Lett.* 8 (2008) 565–570. doi:10.1021/nl0728874.
- [36] M.E. Ramón, A. Gupta, C. Corbet, D.A. Ferrer, H.C.P. Movva, G. Carpenter, et al., CMOS-Compatible Synthesis of Large-Area, High-Mobility Graphene by Chemical Vapor Deposition of Acetylene on Cobalt Thin Films, *ACS Nano.* 5 (2011) 7198–7204. doi:10.1021/nn202012m.
- [37] A. Reina, X.T. Jia, J. Ho, D. Nezich, H.B. Son, V. Bulovic, et al., Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition, *Nano Lett.* 9 (2009) 30–35. doi:10.1021/nl801827v.
- [38] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. Blighe, Z. Sun, S. De, et al., High yield production of graphene by liquid phase exfoliation of graphite, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 563–8. doi:10.1038/nnano.2008.215.
- [39] X. Zhang, A.C. Coleman, N. Katsonis, W.R. Browne, B.J. van Wees, B.L. Feringa, Dispersion of graphene in ethanol using a simple solvent exchange method., *Chem. Commun. (Camb).* 46 (2010) 7539–41.

- doi:10.1039/c0cc02688c.
- [40] D.W. Johnson, B.P. Dobson, K.S. Coleman, A manufacturing perspective on graphene dispersions, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 20 (2015) 367–382. doi:10.1016/j.cocis.2015.11.004.
- [41] K.R. Paton, E. Varrla, C. Backes, R.J. Smith, U. Khan, A. O’Neill, et al., Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids, *Nat Mater.* 13 (2014) 624–630.
- [42] X. Han, Y. Chen, H. Zhu, C. Preston, J. Wan, Z. Fang, et al., Scalable, printable, surfactant-free graphene ink directly from graphite., *Nanotechnology.* 24 (2013) 205304. doi:10.1088/0957-4484/24/20/205304.
- [43] J. Li, F. Ye, S. Vaziri, M. Muhammed, M.C. Lemme, M. Östling, A simple route towards high-concentration surfactant-free graphene dispersions, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 3113–3116. doi:10.1016/j.carbon.2012.03.011.
- [44] K.S. Suslick, Sonochemistry, *Science* (80-.). 247 (1990) 1439–45.
- [45] K.S. Suslick, The Chemical Effects of Ultrasound, *Sci. Am.* (1989) 80–86.
- [46] H. Wang, D. Nezich, J. Kong, T. Palacios, Graphene frequency multipliers, *IEEE Electron Device Lett.* 30 (2009). doi:10.1109/LED.2009.2016443.
- [47] J. Li, M.C. Lemme, M. Östling, Inkjet printing of 2D layered materials, *ChemPhysChem.* 15 (2014) 3427–3434. doi:10.1002/cphc.201402103.
- [48] C.M. Gee, C.C. Tseng, F.Y. Wu, H.P. Chang, L.J. Li, Y.P. Hsieh, et al., Flexible transparent electrodes made of electrochemically exfoliated graphene sheets from low-cost graphite pieces, *Displays.* 34 (2013) 315–319. doi:10.1016/j.displa.2012.11.002.
- [49] D. Wei, H. Li, D. Han, Q. Zhang, L. Niu, H. Yang, et al., Properties of graphene inks stabilized by different functional groups., *Nanotechnology.* 22 (2011) 245702. doi:10.1088/0957-4484/22/24/245702.
- [50] S. Park, R.S. Ruoff, M. Engineering, Chemical methods for the production of graphenes., *Nat. Nanotechnol.* 4 (2009) 217–224. doi:10.1038/nnano.2009.58.
- [51] D. Chen, H. Feng, J. Li, Graphene oxide: Preparation, functionalization, and electrochemical applications, *Chem. Rev.* 112 (2012). doi:10.1021/cr300115g.
- [52] G. Eda, J. Ball, C. Mattevi, M. Acik, L. Artiglia, G. Granozzi, et al., Partially oxidized graphene as a precursor to graphene, *J. Mater. Chem.* 21 (2011). doi:10.1039/c1jm11266j.
- [53] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, M.D. Gutiérrez, et al., Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide, *Carbon N. Y.* 52 (2013) 476–485. doi:10.1016/j.carbon.2012.09.059.
- [54] B.C. Brodie, XXIII. - Researches on the atomic weight of graphite, *Q. J. Chem. Soc. London.* 12 (1860). doi:10.1039/QJ8601200261.
- [55] L. Staudenmaier, Untersuchungen über den Graphit, *Berichte Der Dtsch.*

- Chem. Gesellschaft. 32 (1899). doi:10.1002/cber.18990320340.
- [56] L. Staudenmaier, Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure, Berichte Der Dtsch. Chem. Gesellschaft. 32 (1899). doi:10.1002/cber.18990320208.
- [57] H.L. Poh, F. Šaněk, A. Ambrosi, G. Zhao, Z. Sofer, M. Pumera, Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties, *Nanoscale*. 4 (2012). doi:10.1039/c2nr30490b.
- [58] S. Mao, H. Pu, J. Chen, Graphene oxide and its reduction: Modeling and experimental progress, *RSC Adv*. 2 (2012). doi:10.1039/c2ra00663d.
- [59] W. Gao, The chemistry of graphene oxide, *Graphene Oxide Reduct. Recipes, Spectrosc. Appl.* (2015) 61–95. doi:10.1007/978-3-319-15500-5_3.
- [60] C. Botas, A.M. Pérez-Mas, P. Álvarez, R. Santamaría, M. Granda, C. Blanco, et al., Optimization of the size and yield of graphene oxide sheets in the exfoliation step, *Carbon N. Y.* 63 (2013). doi:10.1016/j.carbon.2013.06.096.
- [61] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, P. Ares, et al., The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide, *Carbon N. Y.* 50 (2012). doi:10.1016/j.carbon.2011.08.045.
- [62] C. Botas, P. Álvarez, P. Blanco, M. Granda, C. Blanco, R. Santamaría, et al., Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods, *Carbon N. Y.* 65 (2013) 156–164. doi:10.1016/j.carbon.2013.08.009.
- [63] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010). doi:10.1039/b917103g.
- [64] C. Botas, Síntesis y caracterización de materiales grafénicos. Aplicación en almacenamiento de energía., Universidad de Oviedo, 2013.
- [65] I.K. Moon, J. Lee, R.S. Ruoff, H. Lee, Reduced graphene oxide by chemical graphitization, *Nat. Commun.* 1 (2010) 73.
- [66] G. Wang, J. Yang, J. Park, X. Gou, B. Wang, H. Liu, et al., Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets, *J. Phys. Chem. C*. 112 (2008) 8192–8195. doi:10.1021/jp710931h.
- [67] X. Zhou, J. Zhang, H. Wu, H. Yang, J. Zhang, S. Guo, Reducing Graphene Oxide via Hydroxylamine: A Simple and Efficient Route to Graphene, *J. Phys. Chem. C*. 115 (2011) 11957–11961. doi:10.1021/jp202575j.
- [68] D. Luo, G. Zhang, J. Liu, X. Sun, Evaluation Criteria for Reduced Graphene Oxide, *J. Phys. Chem. C*. 115 (2011) 11327–11335. doi:10.1021/jp110001y.
- [69] J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, M.J. Fernández-Merino, L. Guardia, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Métodos respetuosos con el medio ambiente para la producción de grafeno a gran escala, *Boletín GEC*. Marzo (2011) 12.
- [70] X. Gao, J. Jang, S. Nagase, Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms, Product Structures, and Reaction Design, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 832–842. doi:10.1021/jp909284g.
- [71] S.J. An, Y. Zhu, S.H. Lee, M.D. Stoller, T. Emilsson, S. Park, et al., Thin Film

- Fabrication and Simultaneous Anodic Reduction of Deposited Graphene Oxide Platelets by Electrophoretic Deposition, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 1259–1263. doi:10.1021/jz100080c.
- [72] K.K.H. De Silva, H.-H. Huang, R.K. Joshi, M. Yoshimura, Chemical reduction of graphene oxide using green reductants, *Carbon N. Y.* 119 (2017) 190–199. doi:10.1016/j.carbon.2017.04.025.
- [73] R. Leary, A. Westwood, Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis, *Carbon N. Y.* 49 (2011) 741–772. doi:10.1016/j.carbon.2010.10.010.
- [74] D.K. Pallotti, F. Gesuele, M. Palomba, A. Longo, G. Carotenuto, P. Maddalena, et al., Photoluminescence-based real-time monitoring of graphene oxide photoreduction: Demonstrations and application to graphene oxide/titanium dioxide composites, *J. Lumin.* 188 (2017) 129–134. doi:10.1016/j.jlumin.2017.04.011.
- [75] G. Williams, P. V. Kamat, Graphene–Semiconductor Nanocomposites: Excited-State Interactions between ZnO Nanoparticles and Graphene Oxide, *Langmuir.* 25 (2009) 13869–13873. doi:10.1021/la900905h.
- [76] F. Hussin, H.O. Lintang, S.L. Lee, L. Yuliati, Photocatalytic synthesis of reduced graphene oxide-zinc oxide: Effects of light intensity and exposure time, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 340 (2017) 128–135. doi:10.1016/j.jphotochem.2017.03.016.
- [77] Z. González, C. Botas, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, P. Álvarez, et al., Thermally reduced graphite and graphene oxides in VRFBs, *Nano Energy.* 2 (2013) 1322–1328. doi:10.1016/j.nanoen.2013.06.014.
- [78] M. Tortello, S. Colonna, M. Bernal, J. Gomez, M. Pavese, C. Novara, et al., Effect of thermal annealing on the heat transfer properties of reduced graphite oxide flakes: A nanoscale characterization via scanning thermal microscopy, *Carbon N. Y.* 109 (2016) 390–401. doi:10.1016/j.carbon.2016.08.017.
- [79] A. Ambrosi, C.K. Chua, N.M. Latiff, A.H. Loo, C.H.A. Wong, A.Y.S. Eng, et al., Graphene and its electrochemistry-an update, *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016) 2458–2493. doi:10.1039/c6cs00136j.
- [80] G.K. Ramesha, S. Sampath, Electrochemical Reduction of Oriented Graphene Oxide Films: An in Situ Raman Spectroelectrochemical Study, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 7985–7989. doi:10.1021/jp811377n.
- [81] Z. Wang, X. Zhou, J. Zhang, F. Boey, H. Zhang, Direct Electrochemical Reduction of Single-Layer Graphene Oxide and Subsequent Functionalization with Glucose Oxidase, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 14071–14075. doi:10.1021/jp906348x.
- [82] S. Pei, H.-M. Cheng, The reduction of graphene oxide, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 3210–3228. doi:10.1016/j.carbon.2011.11.010.
- [83] Y.-M. Cao, Q.-K. Wu, Application progress of graphene, graphene derivatives

- and graphene composites in tissue engineering, *J. Shanghai Jiaotong Univ. (Medical Sci.* 37 (2017). doi:10.3969/j.issn.1674-8115.2017.01.024.
- [84] W. Hu, C. Peng, W. Luo, M. Lv, X. Li, D. Li, et al., Graphene-based antibacterial paper, *ACS Nano.* 4 (2010). doi:10.1021/nn101097v.
- [85] I. Barbolina, C.R. Woods, N. Lozano, K. Kostarelos, K.S. Novoselov, I.S. Roberts, Purity of graphene oxide determines its antibacterial activity, *2D Mater.* 3 (2016) 25025. doi:10.1088/2053-1583/3/2/025025.
- [86] H. Huang, Z. Song, N. Wei, L. Shi, Y. Mao, Y. Ying, et al., Ultrafast viscous water flow through nanostrand-channelled graphene oxide membranes., *Nat. Commun.* 4 (2013) 2979. doi:10.1038/ncomms3979.
- [87] R.K. Joshi, P. Carbone, F.C. Wang, V.G. Kravets, Y. Su, I. V Grigorieva, et al., Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes., *Science.* 343 (2014) 752–4. doi:10.1126/science.1245711.
- [88] N. Su, X. Hu, J. Zhang, H. Huang, J. Cheng, J. Yu, et al., Plasma-induced synthesis of Pt nanoparticles supported on TiO₂ nanotubes for enhanced methanol electro-oxidation, *Appl. Surf. Sci.* 399 (2017). doi:10.1016/j.apsusc.2016.12.095.
- [89] X. Niu, J. Yu, L. Wang, C. Fu, J. Wang, L. Wang, et al., Enhanced photocatalytic performance of TiO₂ nanotube based heterojunction photocatalyst via the coupling of graphene and FTO, *Appl. Surf. Sci.* 413 (2017). doi:10.1016/j.apsusc.2017.03.220.
- [90] A. Kudo, Y. Miseki, Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 253–278. doi:10.1039/B800489G.
- [91] Y.-R. Liu, X. Shang, W.-K. Gao, B. Dong, J.-Q. Chi, X. Li, et al., Ternary CoS₂/MoS₂/RGO electrocatalyst with CoMoS phase for efficient hydrogen evolution, *Appl. Surf. Sci.* 412 (2017). doi:10.1016/j.apsusc.2017.03.245.
- [92] D.K. Perivoliotis, N. Tagmatarchis, Recent advancements in metal-based hybrid electrocatalysts supported on graphene and related 2D materials for the oxygen reduction reaction, *Carbon N. Y.* 118 (2017). doi:10.1016/j.carbon.2017.03.073.
- [93] P.M. Ajayan, S. Iijima, Smallest carbon nanotube, *Nature.* 358 (1992).
- [94] T. Yamabe, K. Fukui, K. Tanaka, *The Science and Technology of Carbon Nanotubes*, Oxford, 1999.
- [95] A. Aqel, K.M.M.A. El-Nour, R.A.A. Ammar, A. Al-Warthan, Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation, *Arab. J. Chem.* 5 (2012) 1–23. doi:10.1016/j.arabjc.2010.08.022.
- [96] T. Belin, F. Epron, Characterization methods of carbon nanotubes: A review, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 119 (2005). doi:10.1016/j.mseb.2005.02.046.
- [97] U. Kumar, S. Sikarwar, R.K. Sonker, B.C. Yadav, Carbon Nanotube: Synthesis and Application in Solar Cell, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 26 (2016).

- doi:10.1007/s10904-016-0401-z.
- [98] K. Shimotani, K. Anazawa, H. Watanabe, M. Shimizu, New synthesis of multi-walled carbon nanotubes using an arc discharge technique under organic molecular atmospheres, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 73 (2001).
- [99] J. Zhang, M. Terrones, C.R. Park, R. Mukherjee, M. Monthieux, N. Koratkar, et al., Carbon science in 2016: Status, challenges and perspectives, *Carbon N. Y.* 98 (2016). doi:10.1016/j.carbon.2015.11.060.
- [100] S.S. Meysami, F. Dillon, A.A. Koós, Z. Aslam, N. Grobert, Aerosol-assisted chemical vapour deposition synthesis of multi-wall carbon nanotubes: I. Mapping the reactor, *Carbon N. Y.* 58 (2013) 151–158. doi:10.1016/j.carbon.2013.02.044.
- [101] A. Salar Elahi, M. Ghoranneviss, Growth and characterization of carbon nanotubes and zinc oxide nanocomposite with the PECVD technique, *Results Phys.* 7 (2017). doi:10.1016/j.rinp.2017.02.001.
- [102] R. Shoukat, M.I. Khan, Growth of nanotubes using IC-PECVD as benzene carbon carrier, *Microsyst. Technol.* (2017). doi:10.1007/s00542-017-3353-5.
- [103] P. Li, J. Zhang, Preparation of Horizontal Single-Walled Carbon Nanotubes Arrays, 2016. doi:10.1007/s41061-016-0085-4.
- [104] E. Unger, A. Graham, F. Kreupl, M. Liebau, W. Hoenlein, Electrochemical functionalization of multi-walled carbon nanotubes for solvation and purification, *Curr. Appl. Phys.* 2 (2002) 107–111. doi:10.1016/S1567-1739(01)00072-4.
- [105] F. Avilés, J.V. Cauich-Rodríguez, L. Moo-Tah, A. May-Pat, R. Vargas-Coronado, Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization, *Carbon N. Y.* 47 (2009) 2970–2975. doi:10.1016/j.carbon.2009.06.044.
- [106] M. Blanco, Funcionalización covalente de nanotubos de carbono y grafeno para su aplicación en catálisis, Universidad de Oviedo, 2015.
- [107] X. Sun, Z. Liu, K. Welsher, J.T. Robinson, A. Goodwin, S. Zaric, et al., Nano-Graphene Oxide for Cellular Imaging and Drug Delivery, *Nano Res.* 1 (2008) 203–212. doi:10.1007/s12274-008-8021-8.
- [108] X.T. Zheng, A. Ananthanarayanan, K.Q. Luo, P. Chen, Glowing Graphene Quantum Dots and Carbon Dots: Properties, Syntheses, and Biological Applications, *Small.* 11 (2015) 1620–1636. doi:10.1002/smll.201402648.
- [109] L.-L. Li, J. Ji, R. Fei, C.-Z. Wang, Q. Lu, J.-R. Zhang, et al., A Facile Microwave Avenue to Electrochemiluminescent Two-Color Graphene Quantum Dots, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 2971–2979. doi:10.1002/adfm.201200166.
- [110] H. Sun, L. Wu, W. Wei, X. Qu, Recent advances in graphene quantum dots for sensing, *Mater. Today.* 16 (2013) 433–442. doi:10.1016/j.mattod.2013.10.020.
- [111] L. Li, G. Wu, G. Yang, J. Peng, J. Zhao, J.-J. Zhu, Focusing on luminescent graphene quantum dots: current status and future perspectives, *Nanoscale.* 5 (2013) 4015–4039. doi:10.1039/C3NR33849E.

- [112] H. Razmi, R. Mohammad-Rezaei, Graphene quantum dots as a new substrate for immobilization and direct electrochemistry of glucose oxidase: Application to sensitive glucose determination, *Biosens. Bioelectron.* 41 (2013) 498–504. doi:10.1016/j.bios.2012.09.009.
- [113] X. Wang, L. Chen, X. Su, S. Ai, Electrochemical immunosensor with graphene quantum dots and apoferritin-encapsulated Cu nanoparticles double-assisted signal amplification for detection of avian leukosis virus subgroup J, *Biosens. Bioelectron.* 47 (2013) 171–177. doi:10.1016/j.bios.2013.03.021.
- [114] J. Zhao, G. Chen, L. Zhu, G. Li, Graphene quantum dots-based platform for the fabrication of electrochemical biosensors, 2011. doi:10.1016/j.elecom.2010.11.005.
- [115] J. Lu, M. Yan, L. Ge, S. Ge, S. Wang, J. Yan, et al., Electrochemiluminescence of blue-luminescent graphene quantum dots and its application in ultrasensitive aptasensor for adenosine triphosphate detection, *Biosens. Bioelectron.* 47 (2013) 271–277. doi:10.1016/j.bios.2013.03.039.
- [116] L. Lin, M. Rong, F. Luo, D. Chen, Y. Wang, X. Chen, Luminescent graphene quantum dots as new fluorescent materials for environmental and biological applications, *TrAC Trends Anal. Chem.* 54 (2014) 83–102. doi:10.1016/j.trac.2013.11.001.
- [117] J. Lu, J.-X. Yang, J. Wang, A. Lim, S. Wang, K.P. Loh, One-pot synthesis of fluorescent carbon nanoribbons, nanoparticles, and graphene by the exfoliation of graphite in ionic liquids, *ACS Nano.* 3 (2009). doi:10.1021/nn900546b.
- [118] D.B. Shinde, V.K. Pillai, Electrochemical Preparation of Luminescent Graphene Quantum Dots from Multiwalled Carbon Nanotubes, *Chem. – A Eur. J.* 18 (2012) 12522–12528. doi:10.1002/chem.201201043.
- [119] X. Zhou, Y. Zhang, C. Wang, X. Wu, Y. Yang, B. Zheng, et al., Photo-Fenton Reaction of Graphene Oxide: A New Strategy to Prepare Graphene Quantum Dots for DNA Cleavage, *ACS Nano.* 6 (2012) 6592–6599. doi:10.1021/nn301629v.
- [120] Y. Dong, J. Shao, C. Chen, H. Li, R. Wang, Y. Chi, et al., Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 4738–4743. doi:10.1016/j.carbon.2012.06.002.
- [121] L. Besra, M. Liu, A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD), *Prog. Mater. Sci.* 52 (2007). doi:10.1016/j.pmatsci.2006.07.001.
- [122] D.A. Dikin, S. Stankovich, E.J. Zimney, R.D. Piner, G.H.B. Dommett, G. Evmenenko, et al., Preparation and characterization of graphene oxide paper, *Nature.* 448 (2007) 457–460.
- [123] P. Sarkar, P.S. Nicholson, Electrophoretic Deposition (EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 1987–

2002. doi:10.1111/j.1151-2916.1996.tb08929.x.
- [124] K. Tada, M. Onoda, Electric current during electrophoretic deposition of conjugated polymer: A test with various electrode distances, *Phys. Procedia*. 14 (2011) 58–61. doi:10.1016/j.phpro.2011.05.013.
- [125] Z. González, C. Flox, C. Blanco, M. Granda, J.R. Morante, R. Menéndez, et al., Outstanding electrochemical performance of a graphene-modified graphite felt for vanadium redox flow battery application, *J. Power Sources*. 338 (2017). doi:10.1016/j.jpowsour.2016.10.069.
- [126] M. Diba, D.W.H. Fam, A.R. Boccaccini, M.S.P. Shaffer, Electrophoretic deposition of graphene-related materials: A review of the fundamentals, *Prog. Mater. Sci.* 82 (2016). doi:10.1016/j.pmatsci.2016.03.002.
- [127] S. Ghasemi, S.R. Hosseini, F. Mousavi, Electrophoretic deposition of graphene nanosheets: A suitable method for fabrication of silver-graphene counter electrode for dye-sensitized solar cell, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 520 (2017). doi:10.1016/j.colsurfa.2017.02.004.
- [128] M.A. Raza, Z.U. Rehman, F.A. Ghauri, A. Ahmad, R. Ahmad, M. Raffi, Corrosion study of electrophoretically deposited graphene oxide coatings on copper metal, *Thin Solid Films*. 620 (2016). doi:10.1016/j.tsf.2016.09.036.
- [129] Z. González, C. Flox, C. Blanco, M. Granda, J.R. Morante, R. Menéndez, et al., Outstanding electrochemical performance of a graphene-modified graphite felt for vanadium redox flow battery application, *J. Power Sources*. 338 (2017) 155–162. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.10.069.
- [130] P.-Y. Chen, M. Liu, Z. Wang, R.H. Hurt, I.Y. Wong, From Flatland to Spaceland: Higher Dimensional Patterning with Two-Dimensional Materials, *Adv. Mater.* (2017). doi:10.1002/adma.201605096.
- [131] K. Xia, Q. Li, L. Zheng, K. You, X. Tian, B. Han, et al., Controllable fabrication of 2D and 3D porous graphene architectures using identical thermally exfoliated graphene oxides as precursors and their application as supercapacitor electrodes, *Microporous Mesoporous Mater.* 237 (2017). doi:10.1016/j.micromeso.2016.09.015.
- [132] R. Cruz-Silva, M. Endo, M. Terrones, Graphene oxide films, fibers, and membranes, *Nanotechnol. Rev.* 5 (2016). doi:10.1515/ntrev-2015-0041.
- [133] C.W. Foster, M.P. Down, Y. Zhang, X. Ji, S.J. Rowley-Neale, G.C. Smith, et al., 3D Printed Graphene Based Energy Storage Devices, *Sci. Rep.* 7 (2017). doi:10.1038/srep42233.
- [134] H. Nguyen Bich, H. Nguyen Van, Promising applications of graphene and graphene-based nanostructures, *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* 7 (2016). doi:10.1088/2043-6262/7/2/023002.
- [135] X. Li, Y. Tao, F. Li, M. Huang, Efficient preparation and characterization of functional graphene with versatile applicability, *J. Harbin Inst. Technol. (New Ser.)* 23 (2016). doi:10.11916/j.issn.1005-9113.2016.03.001.
- [136] M. Kumar, Z. Gholamvand, A. Morrissey, K. Nolan, M. Ulbricht, J. Lawler,

- Preparation and characterization of low fouling novel hybrid ultrafiltration membranes based on the blends of GO-TiO₂ nanocomposite and polysulfone for humic acid removal, *J. Memb. Sci.* 506 (2016). doi:10.1016/j.memsci.2016.02.005.
- [137] O.N. Ruiz, K.A.S. Fernando, B. Wang, N.A. Brown, P.G. Luo, N.D. McNamara, et al., Graphene Oxide: A Nonspecific Enhancer of Cellular Growth, *ACS Nano*. 5 (2011) 8100–8107. doi:10.1021/nn202699t.
- [138] A. Aher, Y. Cai, M. Majumder, D. Bhattacharyya, Synthesis of graphene oxide membranes and their behavior in water and isopropanol, *Carbon N. Y.* 116 (2017). doi:10.1016/j.carbon.2017.01.086.
- [139] L.C. Cotet, K. Magyari, M. Todea, M.C. Dudescu, V. Danciu, L. Baia, Versatile self-assembled graphene oxide membranes obtained under ambient conditions by using a water-ethanol suspension, *J. Mater. Chem. A*. 5 (2017). doi:10.1039/C6TA08898H.
- [140] S. Pei, J. Zhao, J. Du, W. Ren, H.-M. Cheng, Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids, *Carbon N. Y.* 48 (2010) 4466–4474. doi:10.1016/j.carbon.2010.08.006.
- [141] B. Dinesh, V. Veeramani, S.-M. Chen, R. Saraswathi, In situ electrochemical synthesis of reduced graphene oxide-cobalt oxide nanocomposite modified electrode for selective sensing of depression biomarker in the presence of ascorbic acid and dopamine, *J. Electroanal. Chem.* 786 (2017). doi:10.1016/j.jelechem.2017.01.022.
- [142] Z. Cai, H. Xiong, Z. Zhu, H. Huang, L. Li, Y. Huang, et al., Electrochemical synthesis of graphene/polypyrrole nanotube composites for multifunctional applications, *Synth. Met.* 227 (2017). doi:10.1016/j.synthmet.2017.03.012.
- [143] M.P. Oxley, A.R. Lupini, S.J. Pennycook, Ultra-high resolution electron microscopy, *Reports Prog. Phys.* 80 (2017). doi:10.1088/1361-6633/80/2/026101.
- [144] Y. Yang, W. Zhao, Investigation of the nanoscale features fabricated on the HOPG surface induced by STM electric lithography under different voltage regions in ambient conditions, *Precis. Eng.* 37 (2013) 473–482. doi:10.1016/j.precisioneng.2012.12.004.
- [145] A. Force, M. Afm, Basic Theory, *Energy*. 67 (1948) 1–8. doi:10.1016/B978-0-12-386001-9.00002-7.

2

OBJETIVOS

OBJETIVOS

La presente Memoria tiene como objetivo general la obtención y caracterización de materiales grafénicos de distintas arquitecturas a partir de diferentes precursores y a través de distintas metodologías. Como telón de fondo, la microscopía de fuerza atómica se utiliza como herramienta fundamental de apoyo a todo el proceso.

Para cumplir este objetivo general se han planteado los objetivos específicos que se detallan a continuación:

- a) Utilizando grafito como material de partida, preparar materiales 2D siguiendo la vía química y, a partir de ellos, sentar las bases para generar materiales OD. Optimizar los parámetros más importantes de su procesado, analizar su tamaño por microscopía de fuerza atómica y orientar su uso.
- b) Profundizar en el estudio de la viabilidad del uso de materiales pregrafíticos (coques) para la obtención de materiales grafénicos con propiedades definidas evitando el proceso de grafitización.
- c) Determinar las variables que controlan las características de los materiales grafénicos obtenidos a través de la exfoliación en fase líquida de grafito y, por primera vez, explorar la viabilidad de la utilización de carbón activado como material de partida.
- d) Estudiar los aspectos determinantes en la preparación de films de materiales grafénicos a partir de óxidos de grafeno siguiendo distintas metodologías como drop casting o técnicas electroforéticas.
- e) Analizar el potencial de los quantum dots y films preparados a lo largo de esta tesis en sistemas de electroquimioluminiscencia y como electrodos de trabajo en procesos electrocatalíticos de hidrólisis de agua, respectivamente. Así como el uso de membranas de grafeno como soporte de crecimiento celular.

3

EXPERIMENTAL

En este capítulo se exponen los materiales utilizados, su obtención, caracterización y parámetros de las aplicaciones

Contenido

- 3.1. Materiales de partida
 - 3.2. Preparación de materiales grafénicos
 - 3.3. Funcionalización de los materiales grafénicos
 - 3.4. Preparación de arquitecturas 2D y 3D: films y membranas
 - 3.5. Técnicas de caracterización
 - 3.6. Caracterización electroquímica
 - 3.7. Ensayo de los materiales
-

EXPERIMENTAL

3.1. MATERIALES DE PARTIDA

En la realización de esta Memoria se han utilizado distintos materiales de carbono como productos de partida para la síntesis de materiales grafénicos y también como soportes para el crecimiento de films. Estos materiales incluyen grafitos, coques, filtros de grafito, carbones activados y nanotubos de carbono.

3.1.1. Coques y grafitos

Como materiales pre-grafíticos se usaron dos coques carboquímicos:

- CH: Coque High, tratado a 2000°C
- CL: Coque Low, tratado a 1000°C

El Coque High fue suministrado por Repsol y el Coque Low fue suministrado por Química del Nalón.

Los grafitos utilizados se dividen en grafitos sintetizados en el laboratorio y grafitos comerciales. Se detallan a continuación:

- GrS1: Grafito Sintético no comercial 1
- GrS2: Grafito Sintético no comercial 2
- GrS3: Grafito Sintético no comercial 3
- GrC1: Grafito Sintético comercial (Powder graphite, Sygma-Aldrich)
- GrC2: Grafito Natural comercial 1 (Flake graphite, Sygma-Aldrich)
- GrC3: Grafito Natural comercial 2 (Natural graphite, Sygma-Aldrich)

Los grafitos sintéticos no comerciales fueron específicamente preparados en el laboratorio a partir de coques facilitados por Industrial Química del Nalón. Los materiales proceden de distintos productos carboquímicos y muestran texturas ópticas muy distintas desde mosaicos hasta dominios fluidos [1,2].

Para asegurar un tamaño de partícula homogéneo y semejante en ambos grafitos, los coques fueron inicialmente molidos en un molino de bolas Retsch S100 a 450 rpm durante 1 h y tamizados ($< 75 \mu\text{m}$). La fracción del coque de tamaño de partícula inferior a $75 \mu\text{m}$ (10 g) se grafitizó en un horno Pyrox VI 150/25 bajo flujo de argón a $2800 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 45 min. Se utilizaron diferentes velocidades de calentamiento. De temperatura ambiente a $700 \text{ }^\circ\text{C}$: $50 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$: $100 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ a $2000 \text{ }^\circ\text{C}$, $25 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, de $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ a $2800 \text{ }^\circ\text{C}$: $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Se determinaron los parámetros cristalinos (L_c , en el eje Z y L_a , tamaño en el plano XY) mediante difracción de rayos X. El cálculo de los parámetros se desarrolla en el apartado 3.5.2.5.

Tabla 3.1. Parámetros cristalinos de los grafitos de partida.

Muestra	L_c , nm	L_a , nm
GrS1	26.20	65.41
GrS2	19.07	43.55
GrS3	51.00	34.89
GrC1	36.98	57.36
GrC2	102.00	228.49
GrC3	59.49	28.8

3.1.2. Carbón activado

El carbón activado (CA) fue preparado mediante activación química con KOH de una brea de mesofase proveniente de un residuo de vacío de petróleo siguiendo el proceso que se detalla a continuación:

La brea de mesofase fue molida y tamizada con un tamaño de partícula inferior a $400 \mu\text{m}$. Posteriormente, se mezcló con el agente activante (KOH) en proporción 1:6 (en peso), empleando para ello un molino de bolas de ágata (350 rpm, 15 minutos). A continuación, 30 g de la mezcla se colocaron en una navecilla de alúmina y se introdujeron en un horno horizontal (Carbolite CTF) para su activación temperatura de activación $700 \text{ }^\circ\text{C}$, tiempo de residencia 2 h, velocidad de

calentamiento $2,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y bajo atmósfera inerte de N_2 con un flujo de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). Se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y se procedió al lavado de dicho CA, para lo cual se añadió a una disolución de HCl 1,0M (1L) y se calentó, manteniéndola a reflujo con agitación durante 2h, para eliminar el agente activante. Por último, el producto resultante se lavó periódicamente con agua destilada caliente hasta alcanzar pH neutro ($\text{pH}\approx 6-7$). El sólido obtenido se secó a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ en una estufa de vacío (Heraeus vacutherm; Thermo Scientific) durante 24 h [3].

3.1.3. Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (CNT, carbon nanotube) fueron sintetizados en los laboratorios de Park Roads en la Universidad de Oxford, siguiendo un procedimiento de depósito químico en fase vapor mediante un aerosol (A-CVD, Aerosol Chemical deposition). Como precursor se utilizó ferroceno al 5% en tolueno. El horno tubular se llevó a 800°C bajo atmósfera inerte de N_2 con un flujo de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y una vez alcanzada la temperatura se generó el aerosol en un extremo del tubo y se dejó actuar durante 10 min. A continuación, el generador se apagó y se dejó enfriar. A partir de los $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ el tubo se dejó al aire libre. Finalmente se recogieron los CNT generados por toda la superficie[4].

3.2. PREPARACIÓN MATERIALES GRAFÉNICOS

Para la preparación de los materiales grafénicos se han seguido dos metodologías *top-down* de las mencionadas en la introducción y se han usado precursores de diferente naturaleza:

- i) vía química a través de la exfoliación/reducción de óxido de grafito y óxido de coque.
- ii) exfoliación directa de grafitos y mesofase activada en fase líquida.

3.2.1. Preparación de material grafénico por vía química

La preparación por vía química incluye una ruta de oxidación de los diferentes grafitos y coques de partida, seguida de una etapa de exfoliación-reducción, en la que el grafito funcionalizado y con las interacciones entre distintas capas ya debilitadas, se somete a tratamiento térmico para vencer las fuerzas de Van der Waals y obtener las láminas de material grafénico. Además, el tratamiento térmico en función de la temperatura permite una eliminación selectiva de los grupos funcionales, así como la restauración de las estructuras sp^2 en el plano.

3.2.1.1. Oxidación mediante un método Hummers modificado

Los grafitos y coques de partida fueron oxidados mediante un método de Hummers modificado [2], el cual hace uso de los mismos reactivos con cantidades adicionales de $NaNO_3$ y $KMnO_4$. En una primera etapa se añadió ácido sulfúrico concentrado H_2SO_4 (360 mL) a una mezcla de grafito (o coque) (7,5 g) y $NaNO_3$ (7,5 g), la mezcla total se enfrió hasta $0^\circ C$. Seguidamente, se añadió $KMnO_4$ (45 g) lentamente para mantener la temperatura de la reacción por debajo de $20^\circ C$. A continuación, la solución se calentó hasta los $35^\circ C$ mientras un imán la agitaba. A las 3 h se añadió lentamente H_2O_2 al 3% (1,5 L) dando lugar a un gran efecto exotérmico y alcanzando temperaturas de $98^\circ C$.

La mezcla final estuvo 30 min bajo agitación y finalmente fue centrifugada (3500 rpm, 30 min). El sólido remanente se lavó con 600 mL de agua desmineralizada y se centrifugó (Gyrozen 1580R) de nuevo hasta conseguir pH neutro. De esta forma se obtiene el óxido de grafito (GrO) u óxido de coque.

3.2.1.2. Exfoliación térmica del óxido de grafito y de coque

En un reactor de acero, diseñado por el grupo de investigación (Figura 3.1.), se llevó a cabo una pirolisis rápida o flash a $300^\circ C$ bajo atmósfera de N_2 [5], para dar lugar a un óxido de grafeno parcialmente reducido. Para ello, cuando el reactor alcanza la temperatura de trabajo, en este caso $300^\circ C$, se introduce el material de partida (óxido de grafito) por la válvula superior. Finalmente, el material exfoliado y

parcialmente reducido se recoge a través de la válvula de descarga. Este proceso permite el trabajo en continuo y la obtención de gran cantidad de material grafénico en un corto periodo de tiempo ($5\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$).

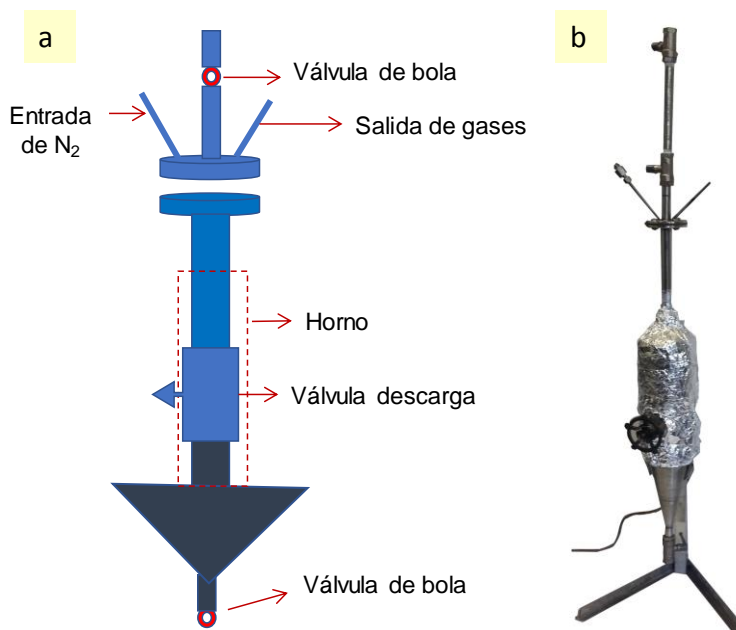


Figura 3.1. (a) Esquema de reactor y (b) reactor de flash pirólisis

3.2.1.3. Reducción térmica del óxido de grafeno

A continuación, la muestra se introdujo en un horno cerámico tubular horizontal, y se trató a diferentes temperaturas (T): 400, 700, 1000 y 2000 °C.

Durante todos los tratamientos las muestras se mantuvieron bajo atmósfera inerte (N₂, 100 mL min⁻¹), se usó una velocidad de calentamiento de 5 °C·min⁻¹, seguida de 1 h de residencia. En el caso del tratamiento a 2000 °C, se empleó un material previamente tratado a 300 °C en flash pirólisis, jo atmósfera inerte (N₂, 100 mL·min⁻¹), se usó una velocidad de calentamiento de 5 °C·min⁻¹, seguida de 1 h.

Los materiales grafénicos obtenidos se denominaron rGO-X T o donde X, se corresponde con el grafito de partida o con el coque inicial basándose en la nomenclatura establecida en el apartado 3.1.1 y T a la temperatura de reducción en °C. El rendimiento en peso de estos productos varía de 20 a 60% en función de la temperatura final.

3.2.2. Exfoliación en fase líquida

En este apartado se detalla otra vía de obtención de distintos materiales grafénicos a partir de grafitos, óxidos de grafito y carbón activado como material no grafítico. Para ello se hace uso de un baño de ultrasonidos (BS, bath sonicator: Bransonic Ultrasonic 5510-MTH, 135W, 42 kHz).

3.2.2.1. Obtención de óxido de grafeno (GO) mediante exfoliación en fase líquida

Se prepararon suspensiones de óxido grafito de los distintos grafitos de partida detallados en el apartado 3.1., de 5000 ppm en 250 mL de H₂O milliQ. El óxido de grafeno correspondiente (GOX) se obtuvo mediante exfoliación en fase líquida de dichos óxidos de grafito empleando tiempos de ultrasonidos (t) de 2, 8, 14 y 16 h en BS. A continuación, la mezcla resultante se centrifugó a 3500 rpm durante 30 min, reservando el sobrenadante y descartando la parte sedimentada correspondiente al óxido de grafito no exfoliado. Así, se obtuvo el GOX-t, en suspensión. Una fracción se llevó a sequedad (125 mL) para cuantificar el rendimiento de exfoliación y la otra se conservó para usar en suspensión. La molienda del material sólido se llevó a cabo con un molino Retsch MM2 a 60 rpm durante 10 min [6].

3.2.2.2. Exfoliación en fase líquida de carbón activado y grafito

Los materiales de partida se dispersaron en el disolvente orgánico N-metilpirrolidona (NMP) (sigma Aldrich). Para el GrC2 se usaron tres concentraciones de partida: 0.1 g·L⁻¹, 1 g·L⁻¹ y 10 g·L⁻¹, en 100 mL, las tres fueron sonicadas mediante baño de ultrasonidos durante 0.5, 1 y 2h. Para el CA se preparó una suspensión 5

$\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ en un matraz de fondo redondo de 200 mL. Finalmente, la dispersión fue sonicada en el baño de sonicación durante 15 minutos.

3.2.3. Obtención de quantum dots de óxido de grafeno (GQDs)

Aprovechando la doble funcionalidad de la sonicación, en esta etapa se ha buscado un rendimiento en rotura de las láminas de GO. Se usó un homogenizador (TS, tip sonicator: Bandelin SONOPULS Ultrasonic homogenizers HD 2200 con una punta de titanio, TT13) que permite el control de varios parámetros: el tiempo, periodo de la onda, que puede ser continua o discontinua, y la amplitud de la onda (%). Para ello, se partió de 1000 ppm de óxido de grafeno exfoliado durante 8h (GOX-8h). En primer lugar, se sometió a un proceso de ultrasonidos fuerte para romper las láminas: 15 minutos al 90% de amplitud y en continuo. A continuación, para evitar el apilamiento de las láminas, se siguió con una exfoliación suave: 15 minutos, pero a 25% de amplitud y con periodos de 0.1 s. A continuación, se siguió el proceso que se especifica en la figura 3.2. Se llevaron a cabo varios procesos de centrifugación, aumentando las revoluciones de 3500 rpm a 13000 rpm para disminuir el tamaño de lámina. En todos los casos, se almacenó una parte de sobrenadante para su caracterización y el precipitado se desechó.

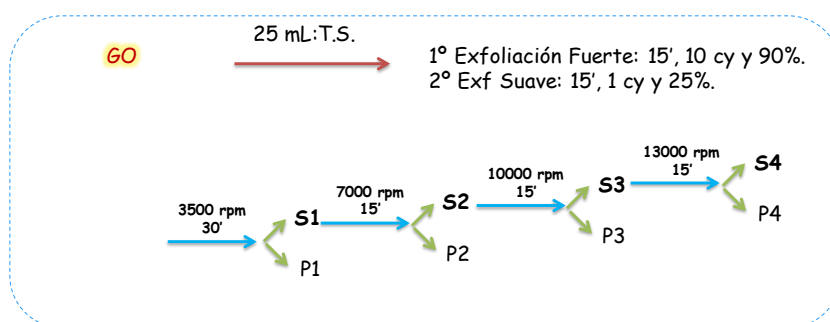


Figura 3.2. Esquema de síntesis de láminas nanométricas de óxido de grafeno.

3.3. FUNCIONALIZACIÓN DE LOS MATERIALES GRAFÉNICOS

La funcionalización se hizo en colaboración con el grupo de Catálisis y procesos catalíticos del Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH-CSI) y la Universidad de Zaragoza. Los materiales grafénico obtenidos a partir de GOS3 reducido térmicamente a 400 °C (TRGO) se funcionalizaron covalentemente con complejos carbeno NCH de Rh. Para llevar a cabo esta nueva síntesis se ha utilizado un ligando comercial (4-(1H-Imidazol-1-yl)aniline) que se ancla al TRGO a partir de sus estructuras Csp^2 . Mediante reacción con yoduro de metilo (1-Methyl-3-propylimidazolium iodide) y posterior reacción con dos complejos precursores de rodio. Se sintetizan haciendo uso de dos ligandos de diferente naturaleza que se anclan al centro metálico ($[RhI(CO)_2((CH_3)Im(C_6H_4))\text{-TRGO}]$ y $[RhI(COD)((CH_3)Im(C_6H_4))\text{-TRGO}]$ [7] y se denominan TRGO-1-Rh y TRGO-2-Rh, respectivamente (Figura 3.3.).

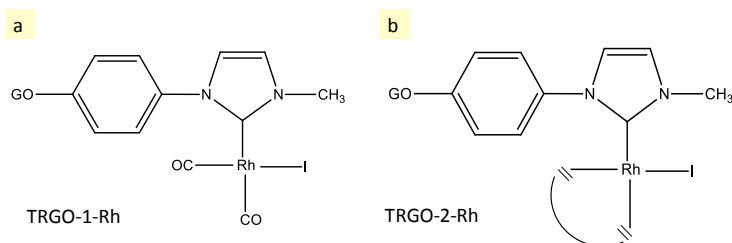


Figura 3.3. Esquema general de los dos ligandos usados (a) CO y (b) COD.

La síntesis se detalla a continuación. En un matraz de 500mL se mezclan 200 mg de GOS3-400 con 200mL de NMP y llevamos a ultrasonidos un mínimo de 10 minutos. A continuación, se añade 400 mg ligando comercial y se deja reaccionar a 99°C durante 8h con agitación y refrigeración. A 60 °C se observa burbujear nitrógeno. Se deja enfriar y se filtra en placa porosa del 4, lavando con DMF (3x50mL), MeOH (3x50mL), NH₃ 1M (3x50mL), H₂O destilada (2x50mL), MeOH (2x50mL), AcOEt (2x50mL), éter (1x50mL). A continuación, se añaden 10 mL de yoduro de metilo y se deja reaccionar a reflujo a 40 °C durante toda la noche. Al día siguiente, se destila el yoduro de metilo y se recupera el sólido. Al material obtenido

se le añaden 0.17 mg sal de Rh por mg material funcionalizado y 25mL de THF anhidro en un matraz inertizado. Se deja reaccionar a reflujo con agitación magnética durante 48h, 85 °C. Finalmente, se hacen lavados en ultracentrífuga con THF (X3) y el precipitado se recoge con acetona. La acetona se elimina en rotavapor y se seca en estufa hasta peso constante.

3.4. PREPARACIÓN DE ARQUITECTURAS 2D Y 3D: FILMS Y MEMBRANAS

3.4.1. Preparación de arquitecturas 2D mediante drop-casting

En esta memoria se ha aplicado la técnica de *drop casting* para la fabricación de electrodos que posteriormente serán usados en la oxidación del de agua. Para ello se prepararon suspensiones del material grafénico funcionalizado (ver apartado funcionalización 3.3) en etanol con una concentración de $1.3 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ y posteriormente fueron sometidas a un tratamiento de ultrasonidos durante 30 min. Se han usado discos de grafito circulares ($\phi 15 \text{ mm}$) pulidos como sustratos y una jeringa Ecoject® de 2mL con una punta Microlance™ 3 para modificar los sustratos con las suspensiones mencionadas. Los sustratos modificados se secaron durante 12 h a 60 °C antes de su uso (Figura 3.4.).

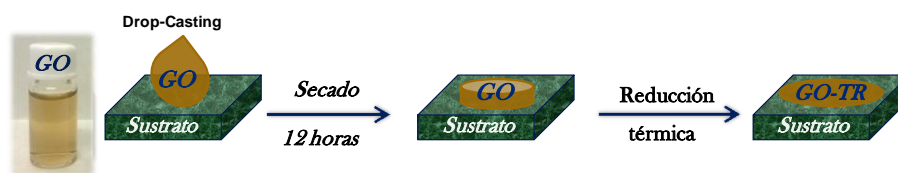


Figura 3.4. Esquema de depósito por *drop-casting*.

3.4.2. Preparación de arquitecturas 2D mediante EPD

Mediante este procedimiento se han sintetizado films de material grafénico a partir de suspensiones de GOC1-14h de diferentes concentraciones: 750, 1000 y 1500 ppm. Sobre un sustrato aislante de vidrio se fijaron dos hilos de oro separados 1 cm, los cuales actúan como conductores de corriente. Sobre cada hilo de oro se pegaron a su vez dos fibras de carbono provenientes de un fieltro de grafito comercial (RVG-2000, Mersen) entrecruzadas, las cuales funcionan como ánodo o cátodo en la celda electroforética. Se usó pintura de plata como contacto con el oro. Finalmente, se depositaron 0.5 mL de suspensión del GO correspondiente sobre el montaje anterior (Figura 3.5.).

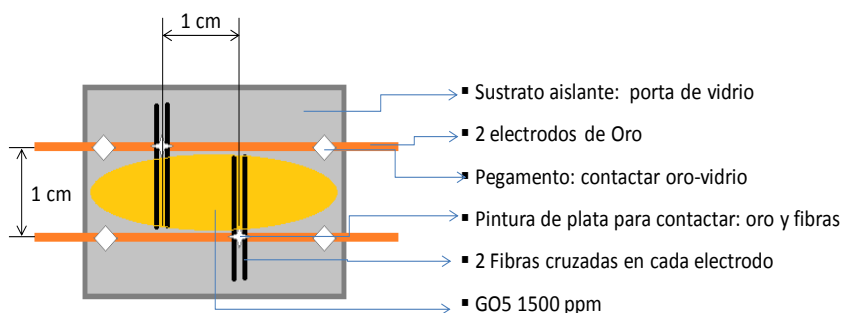


Figura 3.5. Esquema del dispositivo de crecimiento de films por EPD.

Se hizo un seguimiento del tamaño y forma de las láminas variando tanto las concentraciones de GO como los voltajes y tiempos de electroforesis: 750, 1000 y 1500 ppm. Se variaron los voltajes y tiempos de trabajo. Desde 1 V hasta 4 V y desde 2 min hasta 30 min.

3.4.3. Preparación de arquitecturas 3D: filtración - reducción

Las membranas fueron preparadas a partir GOC1 suspendido en medio acuoso y alcohólico. Inicialmente se usó GOC1 en medio acuoso sometido a diferentes tratamientos de ultrasonidos 2, 8 y 16 h para hacer un seguimiento del efecto en los

tiempos de filtración y en la membrana resultante. El resto de membranas discutidas en el apartado de resultados se preparó a partir de GOC1-8h. El pH de las suspensiones acuosas se modificó con ácido sulfúrico (H_2SO_4 concentrado) e hidróxido de sodio (NaOH, 1M) desde pH 3 hasta pH 1, 4, 7, 9 y 11. Como medios alcohólicos se usaron: metanol (MeOH), etanol (EtOH), 1-propanol (PrOH) y 1-Butanol (BuOH).

La concentración de las suspensiones fue $0.5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ en todos los casos. Se homogeneizó la muestra con ayuda de la punta de ultrasonidos durante 1 min en continuo y al 25 % de amplitud. A continuación, las suspensiones se filtraron a vacío sobre un filtro de policarbonato de Whatman® de 47mm de diámetro y $\phi 1 \mu\text{m}$ de tamaño de poro. El proceso de filtración duró entre 1 y 3 días dependiendo del material a filtrar. Las membranas formadas sobre el filtro se secaron durante 15-30 min a 50°C en estufa y se separaron fácilmente del filtro. Un grupo de membranas se conservó tal cual y el resto fue reducido siguiendo tratamientos químicos y térmicos.

Por otra parte, se prepararon suspensiones de CNT en EtOH con concentraciones de $0.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ que fueron tratadas por ultrasonidos durante 4 horas y centrifugadas. Se denominaron NTBP (nanotube buckypaper).

Con los dos tipos de suspensiones de GO de partida y CNT, se obtuvieron membranas híbridas denominadas HBP (Hybrid Buckypaper). Para ello se llevó a cabo una filtración capa a capa para formar una estructura tipo sándwich. En primer lugar, se añadió una capa de 25 mg GO, a continuación, se añadió una capa de 30 mg de CNT y finalmente, se completó con otra capa de 25 mg de GO.

3.4.3.1. Reducción térmica de las membranas de GO

La reducción térmica de las membranas se llevó a cabo en un horno tubular horizontal de 10 cm de diámetro. Para evitar arrugas superficiales, las membranas se colocaron entre dos piezas de grafito circulares pulidas ($\phi 6\text{cm}$ y 1,5 cm de espesor) (Figura 3.6). Durante todos los tratamientos las muestras se mantuvieron

bajo atmósfera inerte (N_2 , 100 mL min^{-1}), se usó una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, seguida de 10 min de residencia.



Figura 3.6. Dispositivo utilizado en el tratamiento térmico de las membranas de GO.

3.4.3.2. Reducción química de las membranas de GO

La reducción química de las membranas, se llevó a cabo con de ácido yodhídrico concentrado (HI), a dos tiempos diferentes, 30 min y 4 h, en sendas placas petri en ausencia de luz. Finalmente, las muestras fueron lavadas en una disolución tampón de fosfato (PBS, 1M).

3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.5.1. Técnicas microscópicas

3.5.1.1. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM: Scanning Electron Microscopy) facilita detalles de la morfología y la superficie externa de los materiales. Las micrografías SEM se obtuvieron empleando un equipo Merlin Zeiss (Carl Zeiss SMT) operando a 3.0 kV. Además, el equipo estaba acoplado a una sonda de rayos X (EDX,

Energy Dispersive X-ray spectroscopy) que permitió el análisis elemental de la superficie. La preparación de la muestra se llevó a cabo en sustratos de aluminio adecuados SEM, en algunos casos, directamente por drop casting, para evaluar la superficie el material se pega al sustrato de aluminio con ayuda de una cinta de doble cara.

3.5.1.2. Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, Transmisión Electron Microscopy) permitió la caracterización estructural de las muestras. Las medidas se hicieron en un equipo JEOL 2000 EX – II, trabajando con un voltaje de aceleración de electrones de 160 KV (poder de resolución 3.4 Å entre líneas). Las imágenes de alta resolución (HR-TEM, High Resolution- TEM) fueron obtenidas en un equipo JEOL JEM 2100-F, operando a un voltaje de 200 KV, que permite alcanzar una resolución de 1.9 Å entre puntos y 1.0 Å entre líneas. Además, el equipo, al igual que el SEM, cuenta con una microsonda de análisis de rayos X de energía dispersada (EDX) que permite identificar y cuantificar los elementos presentes en la región analizada.

La preparación de la muestra para realizar las medidas se realizó por depósito de varias gotas de una suspensión agitada de concentración $0.1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ en etanol sobre una rejilla de carbono. Esta rejilla se dejó secar al aire.

3.5.1.3. Microscopía de fuerza atómica

La microscopía de fuerza atómica (AFM, Atomic Force Microscopy) es una microscopía de punta que permite el estudio topográfico de la muestra llegando a determinar espesores del orden de los nanómetros. La topografía de la muestra se registra con un láser estático y con una punta en forma piramidal o cónica, que se acopla a un cantiléver de $10 \times 200 \mu\text{m}^2$. El cantiléver es flexible y tiene una superficie especular sobre la que incide el haz láser y se cumple la ley de la reflexión. De esta forma, durante la medida, los pequeños cambios en el módulo de la fuerza, suponen un cambio pequeño en la flexión del cantiléver y por tanto en los ángulos de

incidencia y de reflexión del haz láser. Estos cambios angulares son detectados en el fotodiodo.

Las medidas se realizaron en un equipo comercial Cervantes AFM, Nanotec Electrónica, utilizando un cantiléver de silicio de Nanosensor (PPP-NCH, PointProbe) en modo no contacto. La muestra se depositó sobre sustratos de mica y silicio que se fijaron a un soporte de acero adaptado para el equipo. Se utilizó el software WSxM 6.1. para la adquisición y el tratamiento de las imágenes (Figura 3.7.) [8,9]. El estudio de poblaciones se llevó a cabo con el programa imageJ.

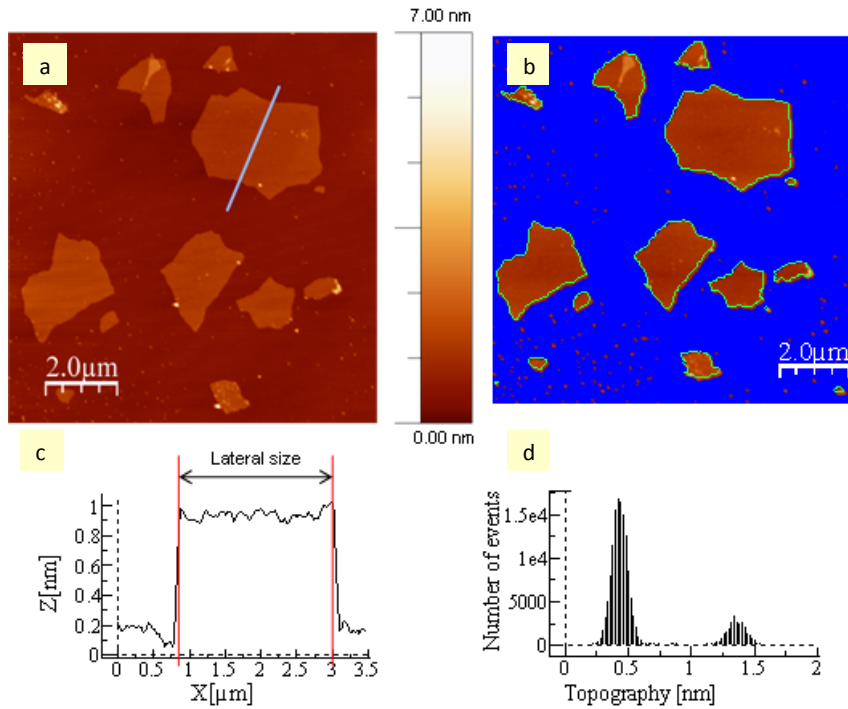


Figura 3.7. Imágenes topográficas de AFM (b) Herramienta para eliminar el fondo, (c) Perfil de altura correspondiente a la línea azul y (d) histograma de alturas.

3.5.2. Técnicas espectroscópicas

3.5.2.1. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

La espectroscopía infrarroja (FTIR, Fourier transform infrared spectroscopy) permite obtener información de los compuestos químicos y de la estructura de los mismos a través de las vibraciones moleculares asociadas a cada banda. En concreto en esta Memoria se empleó para el análisis cualitativo la presencia de grupos epoxi (en el rango $1050\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$), carbonilos y carboxilos (en el rango $1685\text{-}1725\text{ cm}^{-1}$) (Figura 3.8.). Al realizar las medidas de muestras de GO en condiciones ambiente ($\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\sim 30\%$ de humedad relativa) no es posible determinar la presencia de enlaces O-H, debido al carácter higroscópico de estas muestras, por lo que no es válida para identificar grupos hidroxilo ni para diferenciar carbonilos de carboxilos. Sin embargo, los resultados obtenidos para los GOs mediante esta técnica son muy útiles y complementarios a los de XPS ya que permite determinar la presencia (o no) de grupos epoxi, que mediante XPS no se diferencian de los carbonilos.

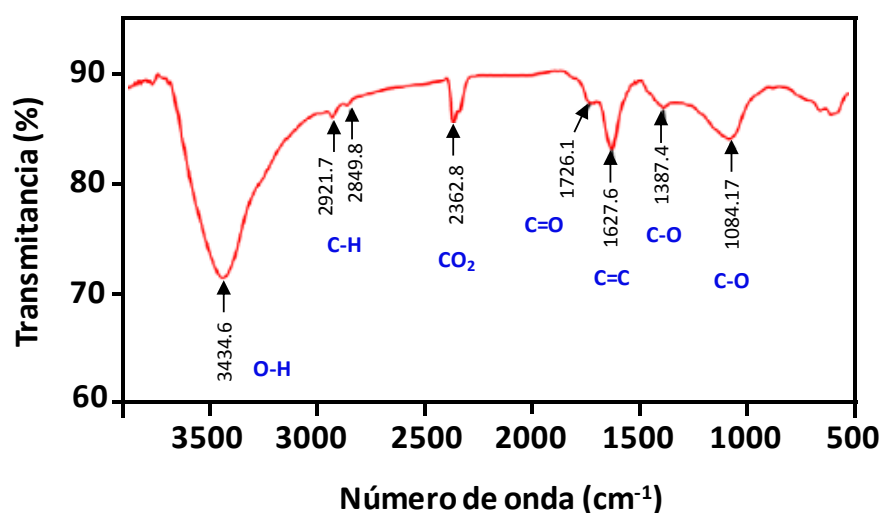


Figura 3.8. Espectro FTIR de un óxido de grafeno mostrando la posición de grupos funcionales oxigenados [10].

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron con un espectrómetro Nicolet 8700 FTIR, utilizando los accesorios de transmisión y de reflexión total atenuada, y un detector de sulfato de triglicina deuterada (Deuterated Triglycine sulfate, DFT). Los espectros se trataron eliminando el agua y el CO₂. Las medidas se realizaron en el rango espectral situado entre los números de onda 4000 y 700 cm⁻¹. Las muestras se midieron en polvo y en forma laminar.

3.5.2.2. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman proporciona información química y estructural del material a través del estudio de los modos vibracionales y rotacionales. La técnica se basa en la dispersión inelástica de la luz monocromática. El haz del láser modifica las excitaciones de la muestra y la energía resultante se recoge a través de un cromador. Las longitudes de onda cercanas a la línea láser, debidas a la dispersión elástica de Rayleigh, son filtradas mientras que, el resto de la luz recogida se dispersa en un detector. Para que la molécula exhiba el efecto Raman es necesario un desplazamiento en la polarizabilidad molecular, o cantidad de deformación de la nube de electrones con respecto a la coordenada vibracional.

Esta técnica es ampliamente utilizada para los materiales de carbono (Figura 3.9.). Los átomos con hibridación sp² muestran una señal de primer orden a 1575 cm⁻¹, conocida como banda G y está asignada a fonones de simetría E_{2g} y señales de segundo orden comprendidas entre 2400 y 3500 cm⁻¹, a 2690 cm⁻¹ aparece la banda 2D [11–15]. Con la presencia de defectos aparece otro pico de primer orden a 1350 cm⁻¹, denominada banda D, asignado al punto K de fonones de simetría A_{1g}, acompañado por un hombro a 1640 cm⁻¹, llamado D' [13]. La relación entre las intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) permite comparar el orden estructural entre diferentes muestras. Un grafito perfecto tendría una relación cercana a 0; mientras que un GO presenta una relación cercana a 1 ya que la oxidación genera defectos estructurales que hace que crezca la intensidad de la banda D. En muestras con alto orden estructural es posible determinar el número de capas mediante una deconvolución de la banda 2D [15–17], en grafito está compuesto por dos bandas 2D₁ and 2D₂ mientras que en el grafeno monocapa la banda es única. Para algunos

autores [16,18] la banda 2D de una bi capa de grafeno se puede subdividir en cuatro componentes $2D_{1B}$, $2D_{1A}$, $2D_{2A}$, $2D_{2B}$, de los cuales, dos de ellos $2D_{1A}$ and $2D_{2A}$, presentan una intensidad relativa superior a las otras dos en las bi-capas de grafeno (Figura 3.9.). En 2006, se demostró la enorme dependencia de la banda y se detectaron diferencias hasta para 19 láminas de grafeno [19].

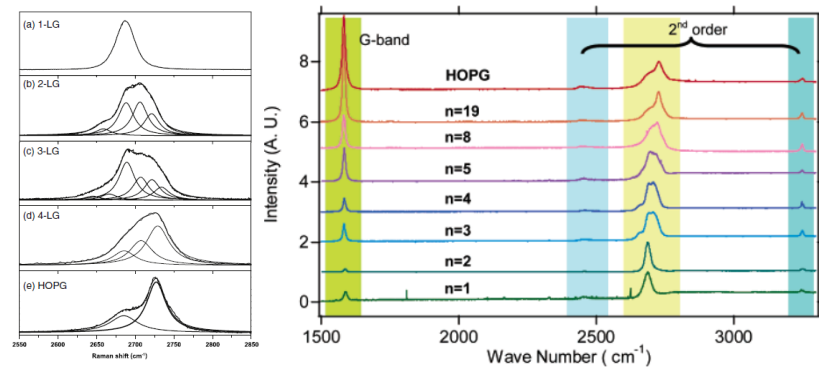


Figura 3.9. Dependencia de la banda 2D con el número de capas (a) Deconvolución con 4 bandas [18] y (b) diferencia en la forma y posición [19].

En muestras con mayor grado de desorden resulta efectivo llevar a cabo una deconvolución del espectro de primer orden [20,21]. Se suelen utilizar 4 ó 5 bandas I (1200 cm^{-1}), D (1350 cm^{-1}), D'' ($11450\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$) G (1590 cm^{-1}) y D' (1615 cm^{-1}) [21–24], las bandas I y D'' se activan en presencia de materiales desordenados [25]. Las deconvoluciones se realizaron mediante OriginPro 8.5. utilizando funciones gaussianas y lorentzianas.

Los espectros Raman fueron obtenidos en un espectrómetro Renishaw 2000 (Renishaw Instruments) acoplado a un microscopio confocal, empleando un ancho espectral desde 900 hasta 3500 cm^{-1} y usando como fuente de excitación un láser de argón de 514.5 nm , modelo Specra-Physics 265. La preparación de la medida es muy sencilla, ya que se realiza directamente sobre la muestra, sin ningún tipo de soporte especial, ni se requiere pretratamiento de la muestra.

3.5.2.3. Espectroscopía de fotoemisión de rayos X

La espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS, X-Ray Photoelectron Spectroscopy) es una técnica de análisis superficial (hasta 10 nm de profundidad de penetración en el material) que proporciona información sobre los entornos atómicos característicos de cada elemento.

La técnica se basa en el efecto fotoeléctrico, mediante el cual cuando un fotón se encuentra con un átomo pueden ocurrir tres fenómenos, que pueda atravesarlo sin interacción alguna, que sea dispersado por un electrón de un orbital atómico o que el fotón interactúe con un electrón de un orbital atómico (que haya una transferencia total de la energía del fotón hacia el electrón), ocurriendo la fotoemisión del electrón del átomo. El tercer fenómeno es el fundamento del XPS, en el proceso se detecta la velocidad con la que llega el electrón fotoemitido al detector. Finalmente, la técnica mide la diferencia de energía del fotón incidente ($h\nu$) y la energía cinética del electrón fotoemitido (E_k) para conocer la energía de ligadura (E_B):

$$E_B = h\nu - E_k \quad \text{Ec. 3.1.}$$

Los espectros se obtuvieron usando un equipo SPECS operando por debajo de los 10^{-7} Pa de presión. Como fuente de rayos X se usó la línea $K\alpha$ del magnesio a una potencia de 100 W. Los fotoelectrones emitidos por la muestra se detectaron mediante un analizador de electrones semiesférico. La preparación de muestra se realizó siguiendo el mismo procedimiento que el descrito en SEM. No obstante, para evitar cualquier influencia de la humedad y del CO_2 ambiental, las muestras fueron previamente al análisis en una estufa entre 80 y 100°C a una presión de 1 mBar.

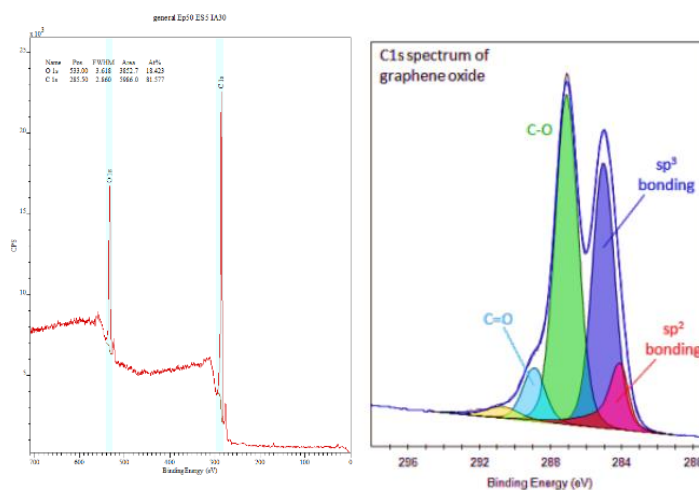


Figura 3.10. Espectro general de una muestra de grafeno (obtenido a partir de reducción térmica) (b) Espectro de alta resolución de C1s.

El espectro general (Figura 3.10.) se utilizó para la obtención de la relación C/O, además de la cuantificación superficial de otras especies presentes en las muestras, como nitrógeno, cloro y rodio. Se integraron las intensidades relativas de los picos correspondientes al carbono C1s, al oxígeno O1s, al nitrógeno N1s, al cloro Cl2p y al rodio 3d teniendo en cuenta sus respectivos factores de sensibilidad.

El espectro de alta resolución C1s sirvió para el análisis de los grupos funcionales superficiales. Se llevó a cabo mediante la deconvolución, en 5 picos, de la región del espectro correspondiente al pico del carbono C1s por medio de mezclas de funciones Gaussianas y Lorentzianas. Para llevar a cabo los ajustes, se fijó en todos los casos la energía de enlace de cada pico (eV) y su anchura a la semialtura, modificando el área del pico para ajustar los picos deconvolucionados a la curva correspondiente. En todos los casos el error cuadrático fue del orden de 10^{-5} . La tabla 3.2. muestra la identificación de los grupos funcionales y las energías aproximadas de los fotoelectrones emitidos.

TABLA 3.2. Identificación de grupos funcionales oxigenados mediante XPS.

Enlace	Energía (eV)
C-sp ²	284.4
C-sp ³	285.5
C-OH	286.5
>C=O	287.7
COOH	288.7

3.5.2.4. Acoplamiento por plasma inducido – espectrometría de masas

El espectrómetro de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-ms, Inductively Coupled Plasma - mass spectrometry) es una variedad del método instrumental de espectroscopia de absorción/emisión atómica, en el que la fuente de ionización y excitación de los átomos analizados es un plasma creado por corrientes eléctricas generadas por inducción electromagnética. El plasma puede alcanzar una temperatura de 10000 K, lo que supone una energía tan alta que existen altas concentraciones de iones, generalmente Ar⁺, y electrones libres, lo que permite ionizar gran cantidad de metales y no metales. El espectrómetro de masas separará estos iones completando el análisis, permitiendo detectar concentraciones muy bajas, del orden de una parte en 10¹⁵. En esta memoria, el ICP se empleó para la determinación del contenido de Rh usando un equipo Agilent 7700x.

3.5.2.5. Difracción de rayos X

Las medidas de difracción de rayos X (XRD, X-Ray Diffraction) se realizaron en un difractómetro XRD D8 Advance Bruker. La radiación empleada corresponde a la línea K α del cobre ($\lambda=0,154184$ nm), utilizándose un filtro de níquel. Se barrió un intervalo de ángulos (2θ) entre 5-90°. A partir de los difractogramas obtenidos se midió el espaciado interplanar, d_{00L} , de la familia de planos {00L}, característico del orden tridimensional, la altura en la dirección del eje c, L_c (00L) (donde L = 2 para los grafitos y material grafénico obtenido por reducción térmica) y L=1 para los óxidos de grafito y los GOs) y la anchura en la dirección del eje a, L_a (110) para ambos. Dichos parámetros se calcularon de acuerdo con el procedimiento estándar

publicado por Iwashita et al. [26] aplicando la expresión de Debye-Scherrer particularizada al caso de materiales de carbono por Warren [27]:

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{00L}} \quad L_c = \frac{0,9 \lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta_{00L}} \quad L_a = \frac{1.84 \lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta_{110}} \quad \text{Ec. 3.2.}$$

siendo:

θ ángulo de difracción correspondiente al máximo de la señal

$\beta_{1/2}$, la anchura a media altura de la reflexión correspondiente expresada en radianes y corregida para descontar el ensanchamiento propio del equipo corregido con un patrón de silicio (b) de acuerdo con la expresión:

$$\beta_{1/2} = (B^2 - b^2)^{1/2} \quad \text{Ec. 3.3.}$$

XRD es una herramienta muy útil para confirmar la oxidación total del grafito ya que esto conlleva la desaparición del pico (002) del grafito y la aparición de un nuevo pico (001), a 2θ a 10° . Del mismo modo, permite seguir la reducción de los GOs, ya que el pico (001) vuelve a desplazarse, estando más próximo al pico del grafito de partida ($26,5^\circ$) cuanto mayor sea su relación C/O.

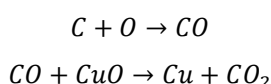
3.5.3. Otras técnicas

3.5.3.1. Análisis elemental

La determinación de la composición elemental de las muestras, en forma de contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, azufre y cenizas, es importante para el conocimiento del estado general de los materiales antes y después de los tratamientos aplicados, así como del estado de la estructura carbonosa de los materiales de carbono.

Para los análisis inmediato y elemental se utilizaron muestras con tamaño de partícula inferior a $200 \mu\text{m}$. El contenido en carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de las muestras se determinó mediante combustión de 1 mg de muestra a 1050°C en un equipo LECO-CHNS-932. En estas condiciones, el carbono se transformó en

CO₂, el hidrógeno en H₂O y el azufre en SO₂. Estos tres compuestos se detectaron y valoraron por su absorción mediante espectroscopia infrarroja. El nitrógeno formó NO_x que se redujo con Cu a nitrógeno elemental, cuantificándose esta especie a partir de la señal obtenida con un detector de conductividad térmica (TCD, Thermal Conductivity Detector). El contenido en oxígeno se determinó en un horno de grafito LEC VTF-900 acoplado al equipo anterior. La pirólisis de la muestra se realizó por calentamiento a 1350 °C, bajo un flujo de helio de 225 mL min⁻¹, utilizando CuO como oxidante. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



El CO₂ resultante se valoró como en el caso anterior, obteniéndose de forma directa el contenido en oxígeno de la muestra.

3.5.3.2 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA, del inglés thermogravimetric analysis) es una técnica de análisis térmico. En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de la muestra en función de la temperatura o del tiempo en una atmósfera controlada. Los análisis termogravimétricos se realizaron en una termobalanza TA Instruments SDT 2960. Mediante este tipo de ensayo se obtienen tanto las curvas de pérdida de peso (TG), como las correspondientes a su derivada respecto al tiempo (DTG), las cuales permiten determinar la cantidad de materia inorgánica presente en un material (porcentaje de cenizas en grafitos), realizar un estudio de su estabilidad térmica, conocer la temperatura de deflagración de un material o la temperatura a la que se van desorbiendo los distintos grupos funcionales.

Los ensayos se realizaron con 5 mg de muestra que se colocaron en un crisol de platino. Se utilizó una velocidad de calentamiento de 5 °C·min⁻¹, desde una temperatura inicial de 40 °C hasta una temperatura final de 1000 °C y bajo un flujo de nitrógeno o de una mezcla de nitrógeno/aire (1:1) de 100 o 200 mL·min⁻¹, respectivamente.

3.5.3.3. Estudios de mojabilidad: medidas del ángulo de contacto

Con el fin de determinar la afinidad de una superficie con el agua líquida se llevan a cabo medidas del ángulo de contacto que forma la interfase de una gota de agua con la superficie del material. De forma que, si el material presenta afinidad por el agua, la gota tenderá a esparcirse sobre la superficie aumentando el contacto entre ambas fases. En estos materiales, se forman ángulos de contacto de entre 0 y 90 ° y se denominan materiales hidrófilos. Si por el contrario, el material no presenta afinidad por el agua, la gota tenderá a minimizar la superficie de contacto. Estos materiales forman ángulos de contacto entre 90 y 180 ° y se nominan hidrófobos (Figura 3.11.).

Para llevar a cabo este análisis, sobre la superficie lisa de las membranas, se depositó con ayuda de una jeringuilla de vidrio una gota de agua (aproximadamente 6 mm de diámetro). La determinación del ángulo de contacto se llevó a cabo con un tensiómetro óptico comercial de la casa Krüss 62/G40.



Figura 3.11. Medida del ángulo de contacto de un material hidrófobo (>90 °) y otro hidrófilo (<90 °) con una gota de agua [28].

3.5.3.4. Medidas de conductividad eléctrica

La espectroscopia dieléctrica se basa en el estudio de la respuesta de los materiales cuando se les aplica un campo electromagnético externo. La presencia de la muestra modifica la amplitud y la fase del campo debidas a las dispersiones y absorciones que tienen lugar en el material. La caracterización dieléctrica se puede subdividir en dos rangos de medida, caracterización a bajas frecuencias (0.1 Hz – 35 MHz) y a altas frecuencias (1 MHz – 3GHz). En esta memoria se hace uso de la

impedancia a bajas frecuencias, de forma que la longitud de onda es superior al tamaño de los constituyentes del material que se desea medir, por tanto se habla de propagación instantánea y se puede definir un circuito RC equivalente de impedancia compleja \hat{Z} [29].

$$\hat{Z} \equiv Z_r + jZ_i \quad \text{Ec. 3.4.}$$

Donde Z_r es la parte real y Z_i es la parte imaginaria de la impedancia. La impedancia compleja de una muestra de superficie S y longitud transversal l es:

$$\hat{Z} = \hat{\rho} \frac{l}{S} \quad \text{Ec. 3.5.}$$

Donde ρ es la resistividad y es inversamente proporcional a la conductividad ($\hat{\rho} = \hat{\sigma}^{-1}$). A través de las medidas de la parte real e imaginaria se caracteriza dieléctricamente el material. Se conoce como espectroscopia de impedancia y se modelizan en base a circuitos RC. La impedancia de un circuito RC vendrá dada por la suma de impedancias en paralelo de la resistencia (Z_R) y del condensador (Z_C):

$$\frac{1}{\hat{Z}} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} = \frac{1}{R} + j\omega C \quad \text{Ec. 3.6.}$$

Desarrollando las ecuaciones, se puede obtener en valor de R en función de la conductividad real (Ec. 3.7.), así como el valor de C en función y la permitividad efectiva real.

$$\left. \begin{aligned} R &= \frac{Z_r^2 + Z_i^2}{Z_r} \\ R &= (\sigma')^{-1} \frac{l}{S} \end{aligned} \right\} \sigma' = \left(\frac{Z_r^2 + Z_i^2}{Z_r} \right)^{-1} \frac{l}{S} \quad \text{Ec. 3.7.}$$

Para la caracterización de muestras se empleó el analizador de impedancias Newtons4th PSM1735 NumetriQ acoplado a un interfaz analizador de impedancias. El equipo mide valores de impedancia compleja a partir de la relación entre tensión compleja aplicada, \hat{V} , y la corriente que atraviesa la muestra, \hat{I} . Durante el barrido de frecuencias obtiene los valores del circuito RC, proporcionando directamente los valores de la parte real e imaginaria de la impedancia compleja. De esta forma se pueden extraer los valores de conductividad (Ec 3.7.)

3.5.3.5. Ensayos de tracción

Una probeta de dimensiones conocidas se sitúa entre dos mandíbulas de un aparato de tracción. Se ejercen dos fuerzas iguales y opuestas, y coaxiales con el eje de la probeta, de forma que la pieza esté sometida a un esfuerzo de tracción simple, con ausencia de toda flexión. En el proceso la probeta sufre una elongación (ϵ) y se registra la tensión aplicada por unidad de área (σ). Se representan las dos variables, obteniéndose la ecuación de Hooke:

$$\sigma = E\epsilon \quad \text{Ec. 3.8.}$$

el coeficiente de proporcionalidad E se denomina módulo de elasticidad longitudinal o módulo de Young, cuyas unidades se miden en Pa.

Las propiedades mecánicas de las muestras se midieron en un equipo INSTRON a temperatura ambiente con una célula de carga de 50 N y una velocidad de estiramiento de 1 mm/min. Se usaron un mínimo de cinco probetas de cada muestra para asegurar la reproducibilidad de la medida. Las probetas son de tipo halterio, con longitud de 35 mm y ancho de 4mm.

3.5.3.6. Cromatografía de gases

El análisis cromatográfico se ha realizado en un cromatógrafo Hewlett Packard 5890, con detector de Conductividad Térmica (TCD) y provisto de una columna de relleno Tamiz Molecular 13 (x 0.90 m x1.8"). La identificación del oxígeno presente en la muestra se realiza por comparación de los tiempos de retención de los picos cromatográficos de los de patrones de N₂ y O₂. La temperatura del detector se mantiene a 300 °C, el gas portador es He, y se hacen inyecciones de 15 µL.

3.6. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

El comportamiento electroquímico de los diferentes materiales activos de electrodo investigados se evaluó a través de la realización de experimentos de voltamperometría cíclica y cronoamperometría. Para ello se hizo uso de un

potenciostato VMP3 BioLogic (science Instruments), acoplado a un software de control y medición (EC-Lab v10.40).

3.6.1. Montaje de celdas en configuración de tres electrodos

Los diferentes experimentos se realizaron en celdas de teflón de tres electrodos diseñadas en nuestro laboratorio (Figura 3.12.) empleando como electrodo de referencia un electrodo Ag/AgCl/KCl 3,5 M (0.205 V vs NHE), como electrodo auxiliar una barra de grafito y como electrodo de trabajo un disco de grafito modificado con los diferentes materiales investigados mediante drop casting.

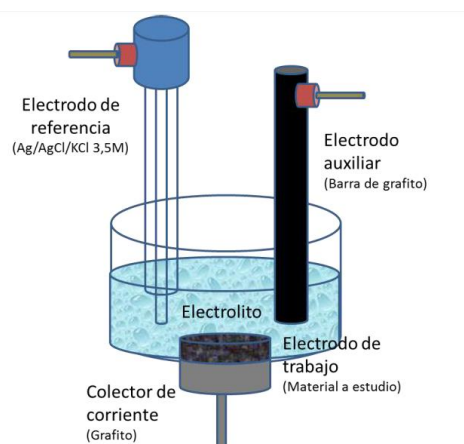


Figura 3.12. Esquema del montaje correspondiente a una celda de tres electrodos [30].

3.6.1.1. Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica potenciostática basada en la medida de la intensidad de corriente (I) generada sobre un electrodo estacionario al realizar un barrido lineal de potencial (E). La representación gráfica de la corriente frente al potencial se denomina voltamperograma cíclico. Esta técnica permite conocer cualitativamente los mecanismos y la cinética de reacciones electroquímicas a partir de las corrientes asociadas a los picos de oxidación ($I_{p,a}$),

reducción ($I_{p,c}$) y a la diferencia entre los valores de potencial de dichos picos ($\Delta E_p = E_{p,a} - E_{p,c}$) [30] (Figura 3.13.). En esta Memoria, mediante esta técnica, se es observaron procesos electro catalíticos. Para ello se registraron los CVs sobre los diferentes electrodos fabricados, variándose el rango de potencial entre 0V y 1.5 V. La velocidad de potencial (V_{scan}) seleccionada fue $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Otro parámetro a tener en cuenta es el sobrepotencial, potencial al que se empieza a tener la reacción de oxidación.

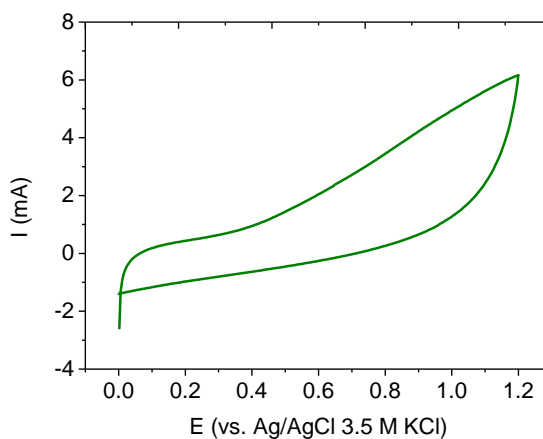


Figura 3.13. Representación esquemática de un voltamperograma cíclico correspondiente a la activación de un catalizador de Rh.

Es importante destacar que previo a todos los experimentos realizados, y para asegurar el correcto ensamblaje de las celdas electroquímicas realizamos una medida de impedancia o ZIR para estimar la resistencia global de la celda. Aceptando como valor válido de resistencia 5Ω .

Ésta técnica es usada en el proceso de activación del catalizador para llevar a cabo el proceso electrocatalítico.

3.6.1.2. Cronoamperometría

La cronoamperometría (CA) es también una técnica electroquímica potenciostática que registra la intensidad de corriente (I) generada con el tiempo (t) sobre un electrodo estacionario al aplicar un pulso de potencial (E).

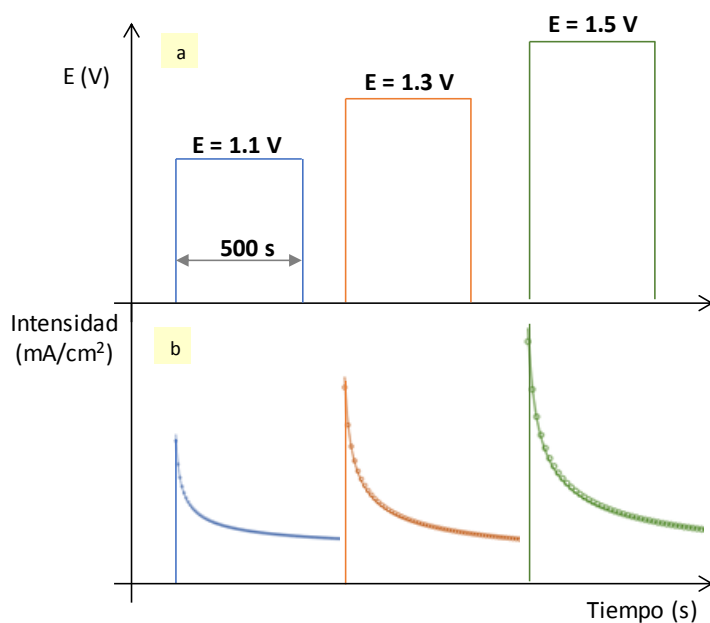


Figura 3.14. (a) Esquema de pulsos de potenciales aplicados y (b) los cronoamperogramas registrados.

En esta Memoria se llevaron a cabo estos experimentos empleando la celda de tres electrodos, descrita anteriormente, aplicándose valores de potencial desde 1.1V hasta 1.5V (Ag/AgCl 3.5M) con pulsos de 500 s como se muestra en la figura 3.14.

3.7. ENSAYOS DE LOS MATERIALES

En este apartado se detallarán los ensayos de los materiales seguidos para el electrocatalisis del agua, el crecimiento celular epitalial y el uso de sensores fotoluminiscentes.

3.7.1. Electrocatálisis del agua

Para llevar a cabo los ensayos de utilizaron los materiales grafénicos funcionalizados con Rh: TRGO-1-Rh, TRGO-2-Rh (ver apartado 3.3.). Se usó una celda de 3 electrodos (ver apartado 3.6.1). Como electrodo de trabajo se usó un disco de grafito en el que se depositaron (ver apartado 3.4.1.) 3mg de material, con un contenido en Rh 5.76 % y 3.52 % determinado por ICP (Tabla 3.3.) Como electrolito se usó una disolución tampón de fosfato (PBS, phosphate buffer solution) de pH≈7.

Tabla 3.3. Electroodos de trabajo depositado sobre electrodo de grafito.

Material	Masa total, mg	% catalizador
TRGO-1-Rh	3	5.76
TRGO-2-Rh	3	3.25

Se realizaron voltamperometrías cíclicas sobre cada uno de los materiales para activar el catalizador a 1.2V (vs Ag/AgCl 3.5M) y cronamperometrías durante 400 s para calcular el rendimiento de la reacción electrocatalítica a través del TOF (Turnover Frequency). El TOF es un parámetro característico de procesos catalíticos y electrocatalíticos, se utiliza para referirse al recambio de las especies estudiadas por unidad de tiempo, su unidad es [s⁻¹] y se calcula con la ecuación 3.1 [31]:

$$\text{TOF} = \frac{1}{4} \frac{Q_c - Q_p}{tF\Gamma_0} \quad \text{Ec. 3.9.}$$

Donde F es la constante de Faraday, Q_c es el área del WOC y Q_p es el área del grafito (es casi despreciable) y t es el tiempo de integración, en este caso se ha elegido 360s. Además, se evaluó el contenido en O (%) mediante cromatografía (ver apartado 3.5.3.6.), se representó la relación de áreas de O (%) y N(%) de alícuotas generadas cada 3 minutos.

3.7.2. Adhesión y crecimiento celular sobre membranas de grafeno

Los datos de este estudio han sido obtenidos en colaboración con el Instituto Oftalmológico Fernández-Vega. Se hizo uso de membranas reducidas térmicamente a 150 y 300 °C, obtenidas a partir de suspensiones de GOC1-8h, así como membranas obtenidas por reducción química en HI.

3.7.2.1. Línea de epitelio pigmentario de retina (ARPE19).

Las células se cultivan en medio Dulbecco's Modified Eagle's Medium/Nutrient Mixture F-12 (DMEM/F12) (Sigma-Aldrich MO, USA) suplementado con 10% v/v FBS (Sigma-Aldrich MO, USA), 100 U/ml penicilina (Sigma-Aldrich MO, USA) y 0.1 mg/ml estreptomycin (Sigma-Aldrich MO, USA) a 37°C en una atmósfera con 5% CO₂. Una vez confluyente, las células se desprenden utilizando 0.25% de tripsina/EDTA y se siembran sobre la superficie de las diferentes membranas de grafeno a una densidad de 40.000 células/cm². El cultivo se mantiene durante 48-72 horas a 37°C en una atmósfera con 5% CO₂.

3.7.2.2. Línea de epitelio corneal (HCE VS40).

Las células se cultivan en medio Dulbecco's Modified Eagle's Medium/Nutrient Mixture F-12 (DMEM/F12) (Sigma-Aldrich MO, USA) suplementado con 10% v/v FBS, 100 U/ml penicilina, 0.1 mg/ml estreptomycin, 5µg/ml insulina (Sigma-Aldrich MO, USA) y 5ng/ml factor de crecimiento epidermal (EGF) (Austral Biologicals CA, USA) a 37 °C en una atmósfera con 5% CO₂. Una vez confluyente, las células se desprenden utilizando 0.25% de tripsina/EDTA y se siembran sobre la superficie de las diferentes membranas de grafeno a una densidad de 40.000 células/cm². El cultivo se mantiene durante 48-72 horas a 37°C en una atmósfera con 5% CO₂.

3.7.2.3. Análisis del cultivo celular

Para el análisis de fluorescencia de los cultivos se utiliza un microscopio de contraste de fases Leica DMIL LED (Leica, Wetzlar, Germany). Las fotos se realizan con una cámara EC3 (Leica, Wetzlar, Germany). Para ello las células se fijan en

metanol frío durante 10 minutos y se permeabiliza la membrana celular en 0.3% Triton-X100 durante 5 minutos. Las muestras se lavan con PBS y se incuban durante toda la noche a 4°C con soluciones que contienen 10% de suero de cabra (Abcam, Cambridge, UK) y los anticuerpos primarios correspondientes: anti-citoqueratina 18 (CK18) (1:100) (Abcam, Cambridge, England) para señalar el citoesqueleto y anti-zónula ocludens-1 (ZO-1) (1:100) (Life Technologies, CA, USA) para señalar las zonas de unión intercelular en ARPE19 y anti-citoqueratina de alto peso molecular (CK) (1:40) (Glostrup, Denmark) para el citoesqueleto en HCE VS40.

3.7.3. Sensores electroquimioluminiscentes

La respuesta electroquimioluminiscente se evaluó a partir de experimentos realizados por la empresa Drop Sens.

Para llevar a cabo estos ensayos se han modificado electrodos serigrafiados de carbono (C110, Dropsens) con dos tipos de GQDs (GQDs-GOS1 y GQDs-GOS2) mediante el método drop-casting. A continuación, se ha llevado a cabo un barrido lineal catódico de potenciales desde -0.5 V a -3.0 V (50 mV/s) en disolución tampón 0.1 M de fosfato pH 7.4. para la obtención de rectas de calibrado de peróxido de hidrógeno (correactante del sensor de ácido úrico). Con fines meramente comparativos, se repitieron los experimentos modificando los electrodos con GQDs obtenidos mediante metodologías bottom-up.

3.8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] U. Sierra, Optimización de la preparación de materiales grafénicos a través de las condiciones de procesado y el precursor, Universidad de Oviedo, 2015.
- [2] C. Botas, Síntesis y caracterización de materiales grafénicos. Aplicación en almacenamiento de energía., Universidad de Oviedo, 2013.
- [3] D. Barreda, A.M. Pérez-Mas, A. Silvestre-Albero, M.E. Casco, S. Rudić, C. Herdes, et al., Unusual flexibility of mesophase pitch-derived carbon materials: An approach to the synthesis of graphene, Carbon N. Y. 115 (2017) 539–545. doi:10.1016/j.carbon.2017.01.046.
- [4] S.S. Meysami, F. Dillon, A.A. Koós, Z. Aslam, N. Grobert, Aerosol-assisted chemical vapour deposition synthesis of multi-wall carbon nanotubes: I.

- Mapping the reactor, *Carbon N. Y.* 58 (2013) 151–158. doi:10.1016/j.carbon.2013.02.044.
- [5] P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, P. Blanco, Z. González, L. Fernández-García, et al., Tuning graphene properties by a multi-step thermal reduction process, *Carbon N. Y.* 90 (2015) 160–163. doi:10.1016/j.carbon.2015.04.022.
- [6] C. Botas, A.M. Pérez-Mas, P. Álvarez, R. Santamaría, M. Granda, C. Blanco, et al., Optimization of the size and yield of graphene oxide sheets in the exfoliation step, *Carbon N. Y.* 63 (2013). doi:10.1016/j.carbon.2013.06.096.
- [7] S. Wolf, H. Plenio, Synthesis of (NHC)Rh(cod)Cl and (NHC)RhCl(CO)₂ complexes – Translation of the Rh- into the Ir-scale for the electronic properties of NHC ligands, *J. Organomet. Chem.* 694 (2009) 1487–1492. doi:10.1016/j.jorganchem.2008.12.047.
- [8] I. Horcas, R. Fernández, J.M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A.M. Baro, WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology, *Rev. Sci. Instrum.* 78 (2007). doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.2432410.
- [9] C. Botas, A.M. Pérez-Mas, P. Álvarez, R. Santamaría, M. Granda, C. Blanco, et al., Optimization of the size and yield of graphene oxide sheets in the exfoliation step, *Carbon N. Y.* 63 (2013) 576–578. doi:10.1016/j.carbon.2013.06.096.
- [10] Sudesh, N. Kumar, S. Das, C. Bernhard, G.D. Varma, Effect of graphene oxide doping on superconducting properties of bulk MgB₂, *Supercond. Sci. Technol.* 26 (2013) 95008.
- [11] R.J. Nemanich, S.A. Solin, First- and second-order Raman scattering from finite-size crystals of graphite, *Phys. Rev. B.* 20 (1979) 392–401. doi:10.1103/PhysRevB.20.392.
- [12] S. Reich, C. Thomsen, Raman spectroscopy of graphite., *Philos. Trans. A. Math. Phys. Eng. Sci.* 362 (2004) 2271–2288. doi:10.1098/rsta.2004.1454.
- [13] T.M.G. Mohiuddin, A. Lombardo, R.R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, et al., Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 79 (2009). doi:10.1103/PhysRevB.79.205433.
- [14] I. Childres, L. Jauregui, W. Park, H. Cao, Y. Chen, Raman Spectroscopy of Graphene and Related Materials, *New Dev. Phot. Mater. Res.* (2013) 1–20. doi:10.1016/B978-0-444-53175-9.00016-7.
- [15] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, et al., Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 187401. doi:10.1103/PhysRevLett.97.187401.
- [16] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Commun.* 143 (2007) 47–57. doi:10.1016/j.ssc.2007.03.052.
- [17] A.C. Ferrari, D.M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying

- the properties of graphene., *Nat. Nanotechnol.* 8 (2013) 235–46. doi:10.1038/nnano.2013.46.
- [18] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, *Phys. Rep.* 473 (2009) 51–87. doi:10.1016/j.physrep.2009.02.003.
- [19] A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa, P.C. Eklund, Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films, *Nano Lett.* 6 (2006) 2667–2673. doi:10.1021/nl061420a.
- [20] F. Reichert, A.M. Pérez-Mas, D. Barreda, C. Blanco, R. Santamaria, C. Kuttner, et al., Influence of the carbonization temperature on the mechanical properties of thermoplastic polymer derived C/C-SiC composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 523–529. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2016.09.005.
- [21] X. Diez-Betriu, S. Alvarez-Garcia, C. Botas, P. Alvarez, J. Sanchez-Marcos, C. Prieto, et al., Raman spectroscopy for the study of reduction mechanisms and optimization of conductivity in graphene oxide thin films, *J. Mater. Chem. C* 1 (2013) 6905–6912. doi:10.1039/C3TC31124D.
- [22] A. Cuesta, P. Dhamelincourt, J. Laureyns, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Raman microprobe studies on carbon materials, *Carbon N. Y.* 32 (1994) 1523–1532. doi:10.1016/0008-6223(94)90148-1.
- [23] S. Yamauchi, Y. Kurimoto, Raman spectroscopic study on pyrolyzed wood and bark of Japanese cedar: temperature dependence of Raman parameters, *J. Wood Sci.* 49 (2003) 235–240. doi:10.1007/s10086-002-0462-1.
- [24] M. Pawlyta, J.-N. Rouzaud, S. Duber, Raman microspectroscopy characterization of carbon blacks: Spectral analysis and structural information, *Carbon N. Y.* 84 (2015) 479–490. doi:10.1016/j.carbon.2014.12.030.
- [25] R. Saito, A. Jorio, A.G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, M.A. Pimenta, Probing Phonon Dispersion Relations of Graphite by Double Resonance Raman Scattering, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2001) 27401. doi:10.1103/PhysRevLett.88.027401.
- [26] N. Iwashita, C.R. Park, H. Fujimoto, M. Shiraishi, M. Inagaki, Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials, *Carbon N. Y.* 42 (2004) 701–714. doi:10.1016/j.carbon.2004.02.008.
- [27] J. Biscoe, B.E. Warren, An X-Ray Study of Carbon Black, *J. Appl. Phys.* 13 (1942) 364–371. doi:10.1063/1.1714879.
- [28] I. Díaz Alonso-Buenaposada, Xerogeles resorcinol-formaldehído: porosidad y química superficial a medida, Universidad de Oviedo, 2017.
- [29] P. Hollins, Impedance spectroscopy: Emphasizing solid materials and systems, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.* 44 (1988) 853. doi:10.1016/0584-8539(88)80155-7.
- [30] P. Diaz Baizan, Supercondensadores híbridos asimétricos con especies redox

- inorgánicas, Universidad de Oviedo, 2016.
- [31] L. Tong, M. Gothelid, L. Sun, Oxygen evolution at functionalized carbon surfaces: a strategy for immobilization of molecular water oxidation catalysts, *Chem. Commun.* 48 (2012) 10025–10027. doi:10.1039/C2CC35379B.

4

AFM COMO HERRAMIENTA PARA EL ESTUDIO DE MATERIALES CERO Y BIDIMENSIONALES

En este capítulo se expone la caracterización de los materiales de óxido de grafeno variando las etapas de ultrasonidos, centrifugación y filtración para la visualización de quantum dots de grafeno (GQDs).

Contenido

-
- 4.1. Influencia del tiempo de exposición a ultrasonidos en el tamaño de lámina del GO
 - 4.2. Influencia de la etapa de centrifugación en el tamaño de lámina del GO
 - 4.3. Influencia de la etapa de filtrado en el tamaño de lámina del GO
 - 4.4. Obtención y caracterización de GQDS
 - 4.5. Uso de los GQDs en sensores electroquimioluminiscentes
 - 4.6. Conclusiones
-

AFM COMO HERRAMIENTA PARA EL ESTUDIO DE MATERIALES CERO Y BIDIMENSIONALES

La microscopía de barrido por sondeo o de punta (SPM, Scanning Probe Microscopy) fue desarrollada como consecuencia de la necesidad de la manipulación y visualización atómica. A su vez, el microscopio de fuerza atómica (AFM, Atomic Force Microscopy) se desarrolló en respuesta a las necesidades planteadas por los materiales no conductores y en la actualidad se ha convertido en una herramienta imprescindible para la caracterización de materiales bidimensionales [1,2].

En este capítulo se han optimizado las condiciones de caracterización de la topografía de materiales grafénicos, óxido de grafeno (GOs) y quantum dots de grafeno (GQDs) obtenidos a muy diversas condiciones haciendo uso de la vía química. Como se describió en el apartado 3.2., en el proceso de preparación, tras el tratamiento en ultrasonidos del óxido de grafito, se procede a la centrifugación y filtración del producto para obtener GO. El procedimiento de obtención de óxido de grafeno a partir de óxido de grafito se representa en la figura 4.1. El material de partida es una suspensión acuosa de óxido de grafito (GrO) que se expone a un tratamiento de *ultrasonidos*. Tras este proceso, en la suspensión resultante coexiste una fracción de óxido de grafito que no ha sido exfoliado y de óxido de grafeno (GO). Con el fin de separar las dos fases, se procede a su *centrifugación*, de forma que el precipitado, que consta principalmente de GrO, se desecha, mientras que el sobrenadante constituido mayoritariamente por láminas de GO aisladas, se *filtra* y se obtiene GO filtrado.

El tratamiento a ultrasonidos permite la exfoliación y obtención de monoláminas de óxido de grafeno. La centrifugación tiene como objetivo principal la eliminación de material no exfoliado que forma parte del precipitado, aunque también influye, al igual que el filtrado subsiguiente, en la distribución de tamaño de lámina del óxido de grafeno. Cada una de las etapas influye en la morfología del GO resultante, por tanto, en este capítulo se discute el parámetro más limitante en el

tamaño final de lámina de GO atendiendo a la moda del tamaño lateral de cada muestra.

Como material de estudio se eligió el GrOC3, ya que presenta un gran tamaño lateral de lámina [3,4], así como un alto rendimiento de oxidación y exfoliación. De modo que se facilita la visualización de los efectos de cada parte. Una vez identificado el efecto de cada una de las variables en las características de las láminas, se procedió a la preparación de materiales 0D concretamente puntos cuánticos a partir de dos óxidos de grafito sintetizados en el laboratorio: GrS1 y GrS2, siguiendo una metodología *top-down*. El tratamiento por ultrasonidos ha sido usado en la bibliografía para controlar el tamaño de lámina y formar los puntos cuánticos [5]. Sin embargo, se había estudiado por el grupo de investigación que los parámetros cristalinos del grafito de partida tenían influencia en las características de las láminas de óxido de grafeno obtenidas, si bien a largos tiempos de tratamiento por ultrasonidos la láminas de GO se igualaban en tamaño [6]. Por ello, en este apartado se pretende evaluar la influencia del grafito de partida en la formación de QGDs.

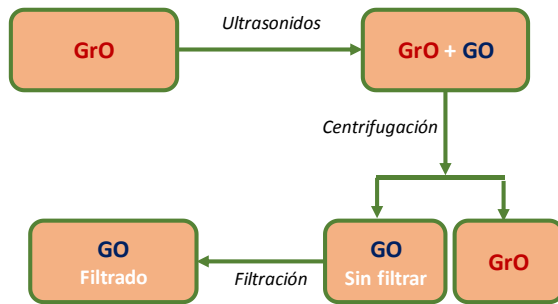


Figura 4.1. Esquema de obtención de GO a partir de GrO, con las variables de tratamiento a ultrasonidos, centrifugación y filtración.

Por último, y en colaboración con la empresa DROPSSENS, se evaluó el comportamiento electroquimioluminiscente de los QGDs preparados por una metodología *top-down* y se comparó con un tipo de QGDs procedente de una metodología *bottom-up*.

4.1. INFLUENCIA DE LA EXPOSICIÓN A ULTRASONIDOS EN EL TAMAÑO DE LÁMINA DE GO

En primer lugar, se comprobó el efecto del tiempo de ultrasonidos utilizado en el óxido de grafeno de mayor tamaño inicial obtenido en las condiciones habitualmente utilizadas por el grupo de investigación de filtración y centrifugación [6]. Como consecuencia del tiempo del tratamiento por ultrasonidos se observó un decrecimiento de la distribución del tamaño de lámina del material exfoliado (Figura 4.2.).

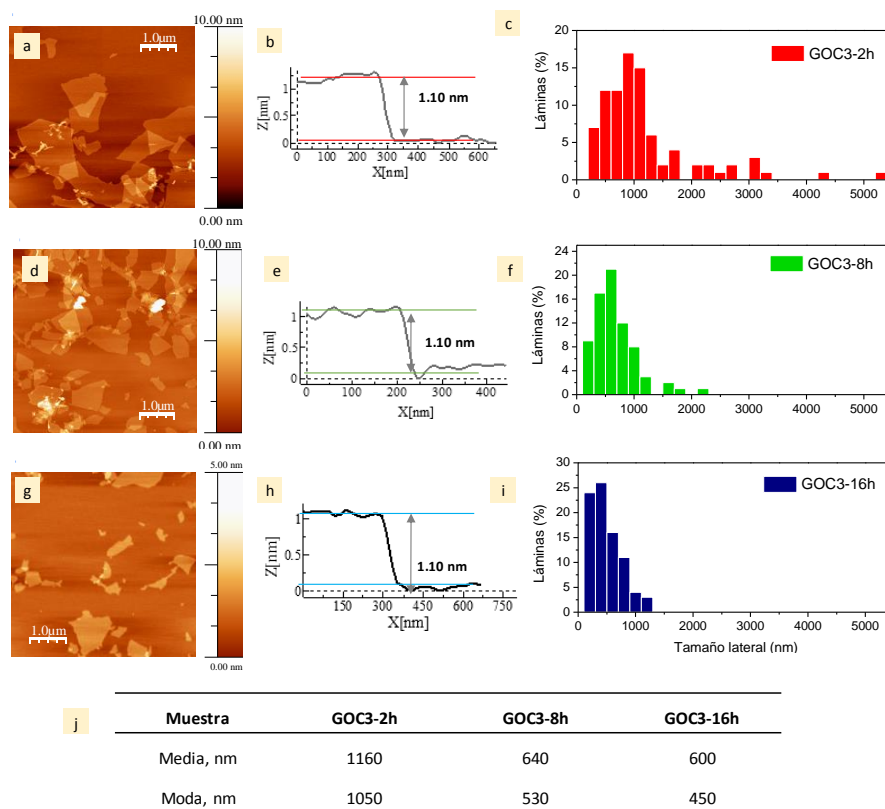


Figura 4.2. Topografía, perfil de alturas y distribución del tamaño de láminas de óxido de grafeno natural obtenido a distintos tiempos de ultrasonidos (a-c) 2h, (d-f) 8h y (g-i) 16h y (j) tabla de valores medios y moda de cada muestra.

En todos los casos las alturas registradas para las láminas presentan un tamaño de altura similar $1.10 \pm 0,10$ nm (Figura 4.2.b, e, h), en el rango de las esperadas para un óxido de grafeno [4,7,8]. El 50 % de las láminas *GOC3-2h* se sitúa a valores inferiores a la micra, mientras que a las 8 h de tratamiento un 85% de las láminas se encuentra en esa región y a las 16 h un 90%. (Figura 4.2.c, f, i) La variación del rango de distribución de láminas varía significativamente. El máximo valor medido para *GOC3-2h* es 5500 nm, mientras que a las 8 h es 2150 nm y 16 h los 1350 nm.

La moda de tamaños laterales para *GOC3-2h* se sitúa a valores de 1000 nm. Mientras que para *GOC3-8h* y *GOC3-16h* se sitúa a valores cercanos a los 600 nm. De forma que la moda decrece un 50 % al aumentar el tiempo de exposición a ultrasonidos desde 2 h hasta 8 h. Sin embargo, desde las 8 h hasta las 16 h sólo varía un 15% (Figura 4.2.j).

4.2. INFLUENCIA DE LA ETAPA DE CENTRIFUGACIÓN EN EL TAMAÑO DE LÁMINA DE GO

En este apartado se estudia la influencia de la etapa de centrifugación de la mezcla de GrO y GO, en el tamaño de lámina del óxido de grafeno a partir de GrOC3[9]. Para ello, se tomó una alícuota de la muestra GrO+GO sin centrifugar que se denominó *GO-NC*. Se tomó otra muestra que se centrifugó a 3500 rpm durante 30 min y se denominó *GO-C* (Figura 4.3.a.). Es preciso remarcar que se evitó la etapa de filtración final, para observar los cambios directos, ya que dicha etapa tiende a homogeneizar los valores.

En la muestra *GOC3-NC* (Figura 4.3.c.) se observa material aislado exfoliado, así como, agrupaciones de material sin exfoliar. Además, en las láminas de GO se encuentran impurezas situadas principalmente en los bordes de lámina, el máximo tamaño de lámina observado es 1716 nm (Figura 4.4.). A partir de *GO-C*, se observó que la centrifugación elimina defectos en los bordes y además, provoca una disminución del tamaño lateral máximo medido de las láminas (<1500 nm). Concretamente, atendiendo a la tabla se puede observar que la moda decae un 13% tras el proceso de centrifugación, debido a que las láminas de mayor tamaño de GO también tienden a precipitar. Además, la media y la moda presentan valores similares, lo que implica homogeneidad en la muestra.

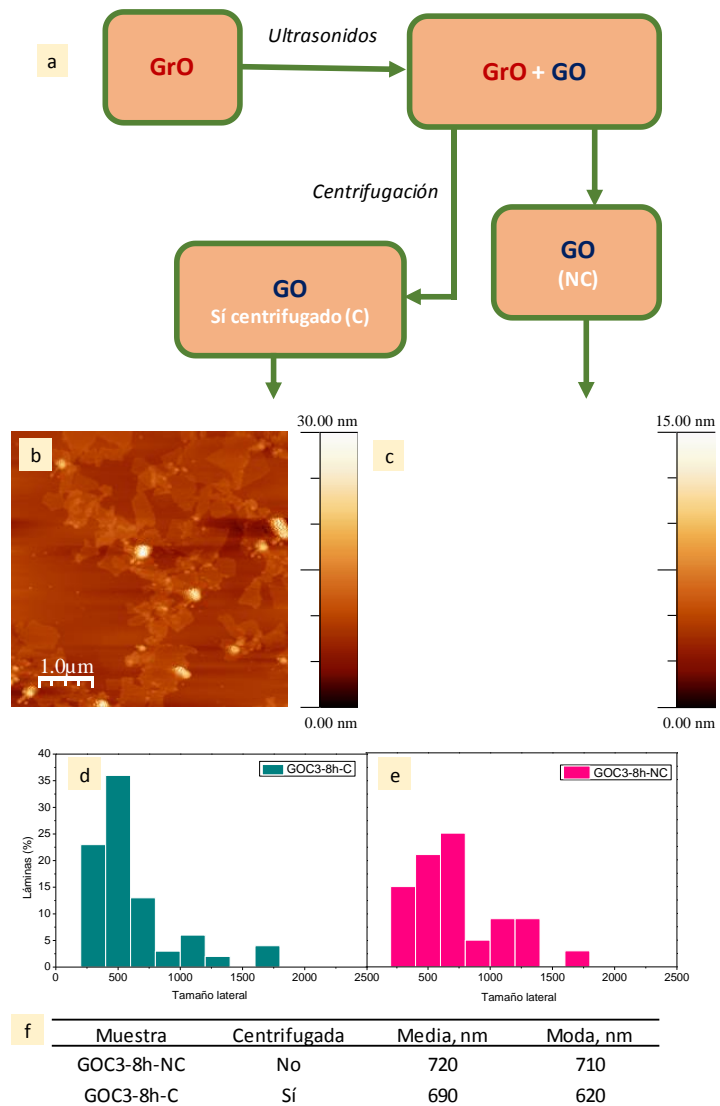


Figura 4.3. (a) Esquema de obtención de GO tras la etapa de exposición a ultrasonidos, (b) topografía por AFM tras la etapa de centrifugación GO-C y c) topografía de las láminas de GO-NC previo al proceso de centrifugación. Histograma con la distribución de tamaños laterales (d) GO-NC y (e) GO-C y(f) Tabla con valores de moda y media de cada muestra.

Los datos indican que la centrifugación efectivamente elimina la presencia de óxido de grafito sin exfoliar. Además, las láminas obtenidas por centrifugación son ligeramente de menor tamaño. Esto es debido a que las láminas de mayor tamaño de la suspensión de GO precipitan junto con el material no exfoliado.

4.3. INFLUENCIA DEL FILTRADO EN EL TAMAÑO DE LÁMINA DE GO

En este apartado se estudió la influencia del filtrado en términos de tamaño lateral. Para ello hemos usado las suspensiones de óxido de grafeno de mayor tamaño: GOC3-2h y GOC3-8h. De forma que tras la etapa de ultrasonidos y centrifugación una alícuota ha sido filtrada *GOC3-X-F* la otra no *GOC3-X-NF* como muestra el esquema de la figura 4.4.

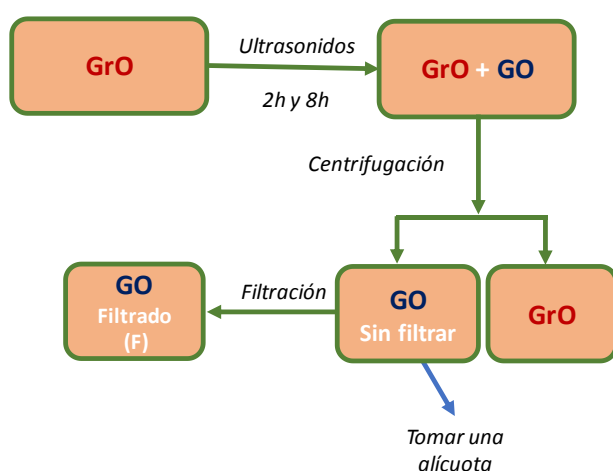


Figura 4.4. Esquema del procedimiento experimental para la obtención de GOC3 2h y 8h filtrado y sin filtrar.

La muestra no filtrada, *GOC3-2h-NF*, presenta una distribución de tamaños heterogénea (Figura 4.5 a-c) en el rango de tamaños de 360-5900 nm, el valor medio es 2320 nm y solamente el 5% de las láminas registradas tienen valores inferiores a 1000 nm. Sin embargo, tras el proceso de filtración, en *GOC3-2h-F* (Figura 4.5. d-f) se observa que se han eliminado las láminas por encima de 2800 nm y el valor medio

decrece significativamente hasta 1160 nm y en este caso, el 55% de las láminas presentan valores inferiores a 1000 nm. Aunque el valor medio de las láminas no presenta cambios significativos tras la filtración, la moda decrece un 40% (Figura 4.5.m)

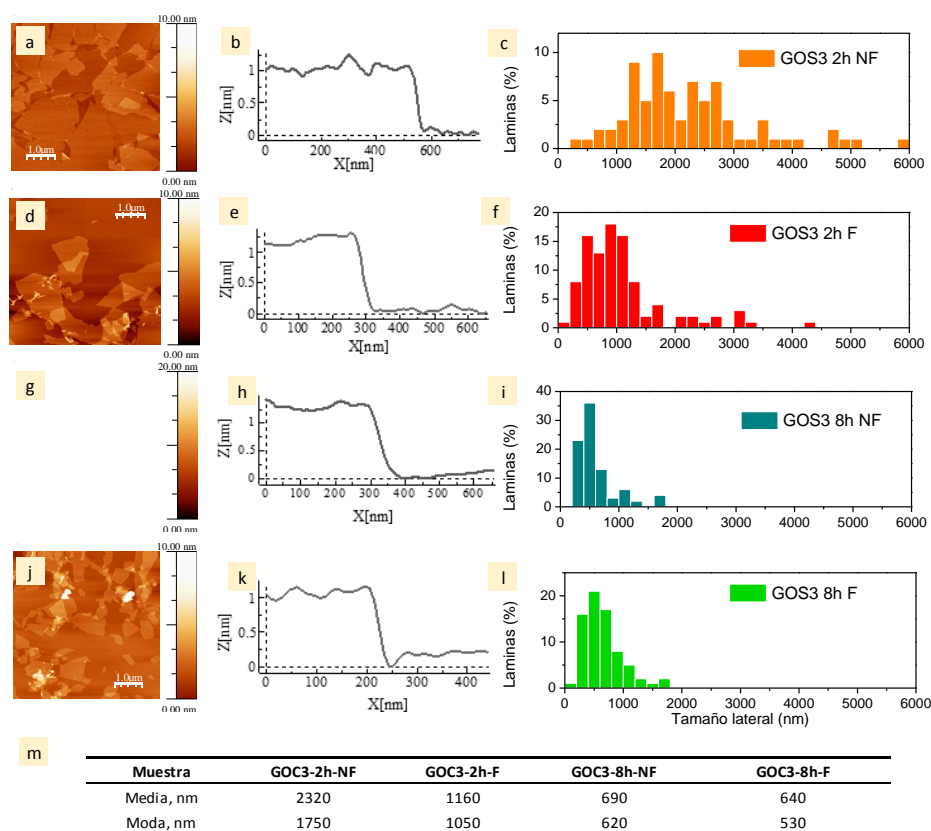


Figura 4.5. Topografía, perfil de alturas y distribución del tamaño de láminas de óxido de grafeno (a-c) GOC3-2h-NF, (d-f) GOC3-2h-F, (g-i) GOC3-8h-NF y (j-l) GOC3-8h-F y (m) Tabla con valores de moda y media de cada muestra.

A las 8 h de tratamiento por ultrasonidos, en GOC3-8h-NF (Figura 4.5. g-i) la distribución es más homogénea, sólo un 14 % de las láminas presenta valores por encima de 1000 nm y el tamaño medio de media y moda oscila entre 690-620 nm.

No obstante, tras el proceso de filtración, en *GON-8h-F* (Figura 4.5.j-l) el valor medio no varía, se mantiene en 640 nm y el porcentaje de láminas con tamaño inferior a 1000 nm sigue siendo 86 %. La moda varía sólo un 15% respecto a la muestra sin filtrar (Figura 4.5.m). A las 2 h, la diferencia entre el tamaño lateral medio y la moda de la muestra filtrado y sin filtrar es significativa (2320 vs 1160 nm y 1710 vs 1050nm). Sin embargo, a las 8 h apenas existe diferencia entre las muestras filtradas y sin filtrar. La etapa de filtración produce una caída de la moda de 40% del tamaño inicial en las muestras de GO obtenidas a bajos tiempos de ultrasonidos (2h) y un 15% para las obtenidas a 8h.

En este punto es conveniente resumir la influencia de cada uno de los parámetros en términos de la variación de la moda de los tamaños de las láminas de GO (Tabla 4.1.). A tiempos cortos, es decir, a las 2h, la etapa más restrictiva resultó ser la filtración, ya que, la moda decae hasta un 40% de la muestra sin filtrar. A tiempos más largos, es decir, 8h, la etapa de filtración varía un 15%. La etapa de centrifugación produce una pérdida de 13 % del valor inicial, mientras que la etapa de ultrasonidos afecta significativamente a las láminas obtenidas entre las 2 y 8h de tratamiento con una pérdida entre ambas de un 50% de tamaño lateral, mientras que de 8 h a 16 h se observa una pérdida de 15% de tamaño.

Tabla 4.1. Valores de moda de láminas de GO variando las condiciones de ultrasonidos, centrifugación y filtración.

Material	Moda, nm	Pérdida(%)
GO 2h CF	1050	-
GO 8h CF	530	50
GO 8h CF	450	15
GO 8h NC NF	710	-
GO 8h C NF	620	13
2h NF	1750	-
2h F	1050	40
8h NF	620	-
8h F	530	15

4.4. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE GQDs

Con estos parámetros en mente, y siguiendo una metodología *top-down*, se obtuvieron y compararon dos óxidos de grafeno procedentes de grafitos sintéticos (GOS1-8h y GOS2-8h) (Figura 4.8). Con fines comparativos se incluyen en este apartado GQDs sintetizados mediante proceso *bottom-up*. Previamente, se había estudiado por el grupo de investigación la influencia de los parámetros cristalinos en el tamaño de lámina de óxido de grafeno. En este caso GrS1 presenta un mayor tamaño de cristal que GrS2 (con un L_a de 65.41 y 43.55 nm, respectivamente y un L_c de 26.20 y 19.07 respectivamente) [10], por tanto se espera que el GOS1 presente un mayor tamaño de lámina que GOS2. Si bien, cabe resaltar que a largos tiempos de tratamiento por ultrasonidos las láminas igualaban sus tamaños, en este apartado se pretende confirmar si éste hecho puede repercutir en la formación de quantum dots de grafeno (GQDs).

Se observó una distribución diferente para cada GO (Figura 4.6.). El porcentaje de láminas con valores por debajo de 500 nm es de 14% y 75%, para GOS1-8h y GOS2-8h, respectivamente. El sintético de mayor tamaño de moda fue GOS1-8h, con 550 ± 25 nm, mientras GOS2-8h presentó una moda de tamaños de 250 ± 25 nm. Por otra parte, cabe resaltar que en todos los casos ninguno de los valores registrados supera las 1500 nm de tamaño lateral. Nuevamente, las alturas registradas para las láminas están comprendidas entre 1.10 ± 0.10 nm, valor que corresponde a una monolámina de óxido de grafeno.

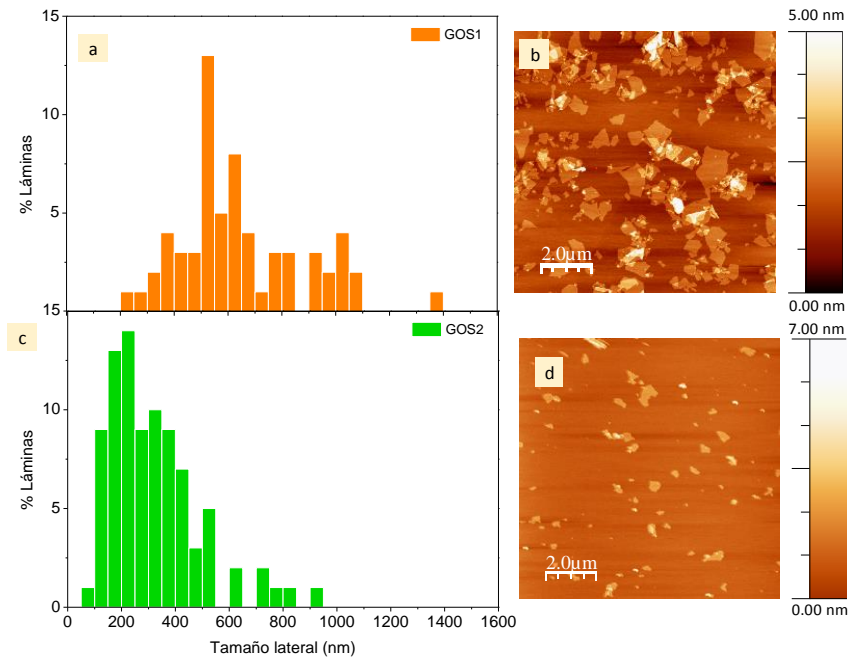
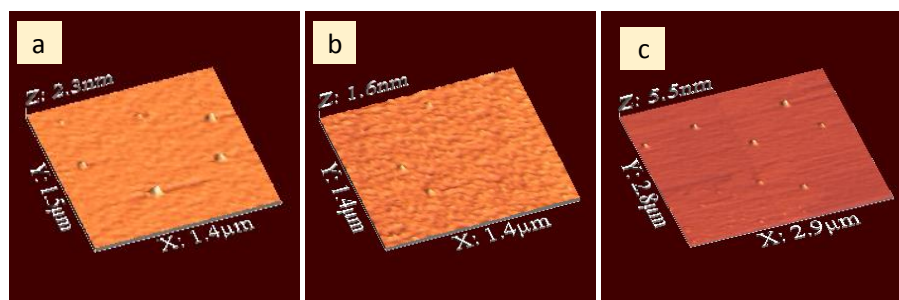


Figura 4.6. Distribución de tamaños de lámina de óxidos de grafeno provenientes de dos grafitos, (a) GOS1-8h, (b) GOS2 con sus correspondientes topografías.

Tras el seguimiento de las etapas de ultrasonidos combinado con las etapas de centrifugación se observó que los GQDs de mayor tamaño medio, se corresponden con las láminas de GO provenientes del grafito de partida de mayor tamaño cristalino (GOS1 con 85 ± 10 nm y GOS2 con 65 ± 10 nm). Sin embargo, el valor de moda más pequeño se encontró para los GQDs (35 ± 10 nm) provenientes de GOS1 con mayor tamaño de lámina y además, en éstas se detectaron los tamaños más pequeños (25 nm) (Figura 4.7.).



Muestra	Media, nm	Moda, nm	Min, nm	Máx, nm
GQDs-GOS1	85	35	25	150
GQDs-GOS2	65	75	35	130
GQDs-bottom-up	50	30	30	74

Figura 4.7. Comparativa de los valores de la cuarta etapa (SB4) para los dos tipos de QDs.

Parece claro que el tamaño de los GQDs, depende del material de partida, aunque el uso prolongado de ultrasonidos tiende a homogeneizar los valores de los dos tipos de GO provenientes de dos grafitos de diferente naturaleza y los cambios existentes son muy sutiles.

4.5. USO DE LOS GQDs EN SENSORES ELECTROQUIMIOLUMINISCENTES

Se usaron GQDs provenientes de GOS1 y GOS2 y se estudió su comportamiento electroquimioluminiscente (ECL) para su posterior uso en aplicaciones clínicas (detección de ácido úrico como analito modelo). Para ello dichos nanomateriales se inmovilizaron mediante drop-casting sobre la superficie de electrodos serigrafados. Las superficies electródicas así obtenidas se excitaron anódica y catódicamente en presencia de co-reactantes como el H_2O_2 . Se puede observar que los GQDs-GOS2 no presentan respuesta ECL frente a ninguna de las concentraciones de agua oxigenada ensayadas (Figura 4.9.). Aunque ambos tipos de GQDs se habían homogeneizado en lo que respecta a su tamaño, es evidente que la naturaleza del material de partida influye en la respuesta ECL. Sin embargo, los GQDs obtenidos a partir del óxido de grafeno GOS1 tienen una buena respuesta lineal frente a las concentraciones de

agua oxigenada ensayadas (Figura 4.11), mayor incluso que las obtenidas con los GQDs obtenidos mediante procesos bottom-up. Los calibrados de agua oxigenada para ambos transductores ECL se muestran en la figura 4.9.

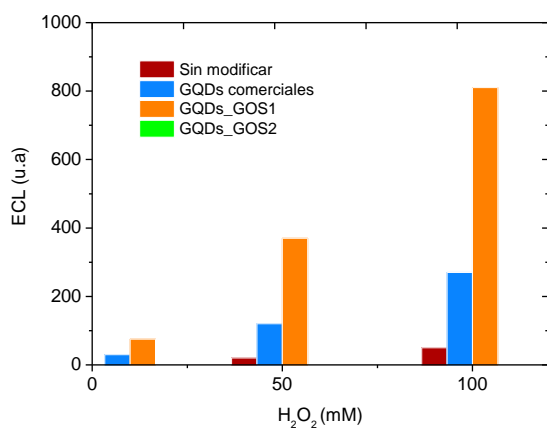


Figura 4.8. Respuesta electroquimioluminiscente de las diferentes superficies electrónicas en función de la concentración de H₂O₂.

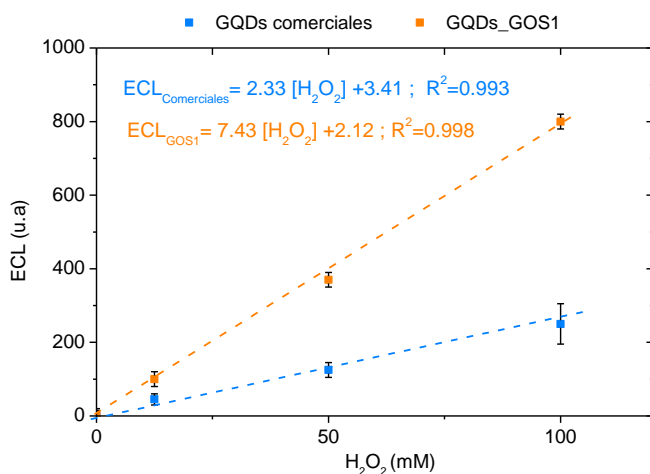


Figura 4.9. Respuesta ECL para (a) GQDs comerciales y (b) GQDs-GOS1, imágenes cedidas por Drop Sens.

En conclusión, se tienen dos transductores ECL modificados con los QDs obtenidos mediante procedimientos *top-down* y *bottom-up*. De los dos, la respuesta lineal frente al agua oxigenada, en el rango de 0 a 100 mM, obtenida con los QDs-GOS1 tiene una pendiente 3 veces mayor lo que lo convierte en una mejor superficie electródica para la aplicación clínica final.

4.6. CONCLUSIONES

Se ha evaluado la influencia del tiempo de exposición a ultrasonidos, centrifugado y filtración en el tamaño de las láminas de GO. Se han obtenido QDs a partir de dos tipos de GrOs sintéticos y se han comparado con unos comerciales. Mediante AFM se han identificado diámetros de 25 nm de tamaño mínimo en los sintetizados en esta memoria. Además, estos QDs fueron ensayados como sensores obteniéndose una excelente respuesta electroquimioluminiscente.

4.7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Surface studies by scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982) 57–61.
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Tunneling through a controllable vacuum gap, *Appl. Phys. Lett.* 40 (1982) 178–180.
- [3] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, P. Ares, et al., The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide, *Carbon N. Y.* 50 (2012).
- [4] C. Botas, A.M. Pérez-Mas, P. Álvarez, R. Santamaría, M. Granda, C. Blanco, et al., Optimization of the size and yield of graphene oxide sheets in the exfoliation step, *Carbon N. Y.* 63 (2013).
- [5] X.T. Zheng, A. Ananthanarayanan, K.Q. Luo, P. Chen, Glowing Graphene Quantum Dots and Carbon Dots: Properties, Syntheses, and Biological Applications, *Small.* 11 (2015) 1620–1636.
- [6] C. Botas, A.M. Pérez-Mas, P. Álvarez, R. Santamaría, M. Granda, C. Blanco, et al., Optimization of the size and yield of graphene oxide sheets in the exfoliation step, *Carbon N. Y.* 63 (2013) 576–578.
- [7] R.S. Hidalgo, D. López-Díaz, M.M. Velázquez, Graphene Oxide Thin Films: Influence of Chemical Structure and Deposition Methodology, *Langmuir.* 31 (2015) 2697–2705.
- [8] L. Fernández-García, P. Álvarez, A.M. Pérez-Mas, C. Blanco, R. Santamaría, R.

- Menéndez, et al., Peculiarities of the production of graphene oxides with controlled properties from industrial coal liquids, *Fuel*. 203 (2017) 253–260.
- [9] U. Khan, A. O'Neill, H. Porwal, P. May, K. Nawaz, J.N. Coleman, Size selection of dispersed, exfoliated graphene flakes by controlled centrifugation, *Carbon* N. Y. 50 (2012) 470–475.
- [10] C. Botas, Síntesis y caracterización de materiales grafénicos. Aplicación en almacenamiento de energía., Universidad de Oviedo, 2013.

5

EFFECTO DEL PRECURSOR DE MATERIAL GRAFÉNICO EN LA RECONSTRUCCIÓN DE DOMINIOS AROMÁTICOS

En este capítulo se lleva a cabo un estudio de la influencia del material de partida en los materiales grafénicos obtenidos por reducción térmica.

Contenido

-
- 5.1. Influencia del precursor en las características del óxido de grafito
 - 5.2. Relación entre el material de partida y la estructura del material grafénico resultante
 - 5.3. Conclusiones
-

EFFECTO DEL PRECURSOR DE MATERIAL GRAFÉNICO EN LA RECONSTRUCCIÓN DE DOMINIOS AROMÁTICOS

En anteriores trabajos llevados a cabo en el grupo de investigación, se estudió la posibilidad de obtener materiales grafénicos directamente a partir de materiales pregrafíticos como son los coques [1,2]. Estos materiales, precursores usualmente de grafitos sintéticos, se obtienen a temperaturas en torno a 1000 °C, inferiores a las temperaturas requeridas para su grafitización (3000 °C)[3]. Por ello, su utilización como precursores de materiales grafénicos constituye una alternativa que reduce significativamente los costes de producción con respecto a la utilización de grafito sintético.

Los resultados previos obtenidos en el grupo muestran que es posible preparar óxidos de grafeno monocapa a partir de determinados coques mediante la utilización de la vía química. Sin embargo, la estructura parcialmente aromática de los coques hace que las características de los materiales grafénicos obtenidos a partir de ellos difiera respecto de la obtenida a partir del correspondiente grafito. De esta manera las láminas de GO preparadas a partir de coque están menos oxidadas y se aprecia en ellas un mayor número de grupos ácidos localizados en los bordes de lámina que las correspondientes obtenidas a partir de grafito [2]. Por otro lado, cabe mencionar que la reconstrucción de las láminas de GO mediante reducción térmica a 1000 °C minimiza las diferencias estructurales de los correspondientes materiales grafénicos obtenidos a partir de coques y de grafitos. No se ha estudiado sin embargo el efecto de la temperatura en la reducción de los materiales grafénicos partir de coque. Más aun, no se han referido hasta el momento datos de los valores de conductividad de materiales grafénicos a partir de coques, una propiedad importante para determinar su utilización en aplicaciones diversas (como por ejemplo en almacenamiento de energía [4]).

Tomando como base los resultados anteriores, en este capítulo se estudia el efecto del grado de ordenamiento cristalino del material de partida en las propiedades estructurales y de conductividad de los materiales grafénicos obtenidos

mediante el método Hummers modificado (preparación de GO) y la consiguiente reducción térmica a distintas temperaturas (preparación de óxidos de grafeno parcialmente reducidos, rGO)

5.1. INFLUENCIA DEL PRECURSOR EN LAS CARACTERÍSTICAS DEL ÓXIDO DE GRAFITO

Como materiales de partida en este trabajo se utilizaron dos coques obtenidos a distintas temperaturas (1000 °C –CL- y 1500 °C –CH-) y un grafito (sintético comercial, GrS1 abreviado como Gr en este capítulo).

Tabla 5.1. Parámetros característicos de los grafitos y coques de partida y de sus óxidos resultantes.

Muestra	Análisis elemental		XRD (Å)	
	C (%)	C/O	Lc	d_{002}
CL	98.8	-	26.30	3.49
CH	99.2	-	141.00	3.38
Gr	99.6	-	369.80	3.36
GrO-CL	48.1	1.4	55.30	8.63
GrO-CH	31.1	0.8	72.80	8.60
GrO-Gr	46.2	1.2	81.40	8.67

Aunque el contenido de carbono atómico de los coques y grafitos es semejante ($\approx 99\%$ en todos los casos, Tabla 5.1.) se observan, mediante XRD, diferencias estructurales según el tratamiento térmico al que fueron sometidos los materiales durante su preparación (Tabla 5.1.). Por una parte, el coque obtenido a más alta temperatura, CH, presenta una distancia interlaminar de 3.38 Å muy próxima a la del grafito Gr (3.36 Å), mientras que en el coque obtenido a más baja temperatura, CL, es ligeramente superior (3.49 Å) (Tabla 5.1.), como cabe esperar para un material con menor orden estructural.

Haciendo uso del método Hummer's modificado (sección experimental 3.2.) los coques y el grafito se oxidaron satisfactoriamente para dar lugar a los óxidos de coque y grafito correspondientes (GrO-X). Los rendimientos de GrO obtenidos se incrementan con la temperatura de tratamiento del material de partida, variando desde el 69 % para el CL, el 75 % para el CH hasta el 90 % para el grafito. La composición atómica de los mismos, calculada mediante análisis elemental (Tabla 5.1.), muestra también diferencias significativas con respecto al material de partida. GrO-CL presenta el menor contenido en oxígeno (mayor C/O, 1.4), hecho que puede ser explicado teniendo en cuenta la alta reactividad de los precursores menos ordenados con el oxidante durante la reacción de oxidación y que da lugar a la eliminación del oxígeno como material de carbono altamente oxidado (disminuyendo de esta manera el rendimiento de oxidación). Sin embargo, el mayor contenido en oxígeno se obtiene para GrO-CH (menor C/O, 0.8), mientras que el GrO-Gr tiene un contenido en oxígeno intermedio (valor C/O intermedio, 1.2). Esto parece indicar que el grado de orden del material pregrafítico no sólo afecta a la capacidad de oxidación del material sino también a la subsiguiente eliminación de zonas oxidadas de bajo orden estructural [2].

Esta hipótesis se ve reforzada por el análisis de los GrO-X mediante XPS. Los resultados de la deconvolución del espectro de alta resolución C1s muestran un mayor número de grupos ácidos (localizados en los bordes de la estructura cristalina) en el óxido de grafito obtenido a partir del coque de menor orden estructural (CL, Tabla 5.2.). Por otro lado, se observa que la distancia interlaminar de los GrOs (d_{002} , Tabla 5.1.), a pesar de ser mayor que la correspondiente al material sin oxidar, no tiene un comportamiento lineal con el grado de grafitización. La menor distancia interlaminar se obtiene para GrO-CH, lo que parece indicar que este parámetro está más relacionado con la distribución de grupos funcionales en cada lámina.

5.2. RELACIÓN ENTRE EL MATERIAL DE PARTIDA Y LA ESTRUCTURA DEL MATERIAL GRAFÉNICO RESULTANTE

Cada uno de los GrOs se trataron térmicamente en un rango de temperaturas desde 300 °C hasta 2000 °C para obtener los óxidos de grafeno parcialmente

reducidos correspondientes (rGO-X-T). La conductividad de cada material se estudió mediante medidas impedancia de baja frecuencia [5,6].

Tabla 5.2. Datos de deconvolución del espectro de XPS C1s correspondientes a los óxidos de grafito GrO-X y materiales gráfenicos obtenidos por reducción térmica a distintas temperaturas (rGO-X-T).

Muestra	XPS				
	Csp ² (%)	Csp ³ (%)	C-O(%)	C=O(%)	COO(%)
GrO-CL	46.4	12	19.1	13.9	8.4
rGO-CL-300	61.4	19.2	8.3	3.2	7.9
rGO-CL-700	76.6	12	8.3	1.4	1.7
rGO-CL-1000	79.9	13.6	5.6	0	0.9
rGO-CL-2000	82.8	13.3	3.9	0	0
GrO-CH	53.7	12.3	15.9	8.4	9.6
rGO-CH-300	68.4	12.9	10.8	4.8	3.1
rGO-CH-700	79.4	10.3	8	1.7	0.6
rGO-CH-1000	81.8	13.9	4	0	0.3
rGO-CH-2000	83.2	13.4	3.4	0	0
GrO-Gr	49.2	12.7	15.8	16.2	6.1
rGO-Gr-300	70.2	16.3	8.3	2.0	3.1
rGO-Gr-700	73.4	15.4	8.6	1.6	0.9
rGO-Gr-1000	81.5	15.2	2.2	1.1	0
rGO-Gr-2000	84.7	13.8	1.4	0	0

Los resultados de conductividad obtenidos mediante extrapolación del plató que presentan a baja frecuencia se han representado frente a la temperatura de reducción (Figura 5.1.). Como cabía esperar, en todos los casos, los óxidos de grafito y coque presentan los menores valores de conductividad, comprendidos entre 10^{-7} y $10^{-5} S \cdot cm^{-1}$. A medida que aumenta la temperatura de tratamiento de los GrOs, los

valores de conductividad crecen hasta alcanzar los $10 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ para los GrOs tratados térmicamente a $2000 \text{ }^\circ\text{C}$. Es importante resaltar que el aumento de conductividad no es lineal con la temperatura, con una pendiente más pronunciada en el rango de temperaturas inferiores a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Este hecho está de acuerdo con una mayor eliminación de grupos funcionales oxigenados lábiles a temperaturas más bajas [7].

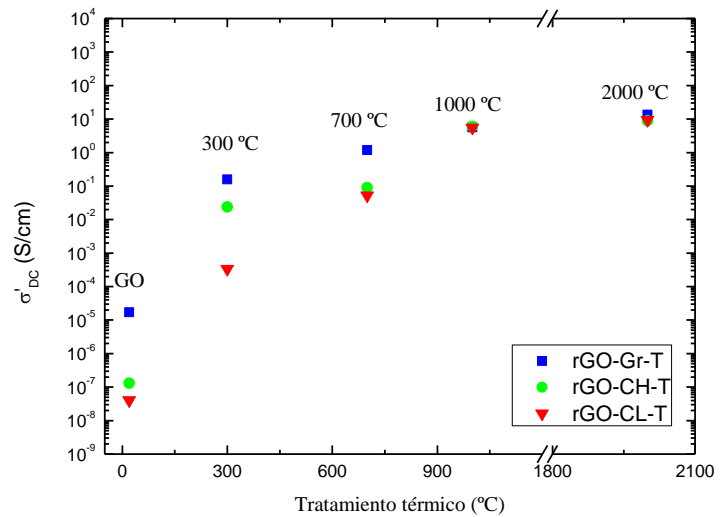


Figura 5.1 Conductividad de materiales grafénicos provenientes de coques y grafitos a distintas temperaturas.

Los resultados obtenidos también indican que los valores de conductividad de las tres muestras obtenidas a partir de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ son muy similares entre sí. Sin embargo, la conductividad de las muestras obtenidas a bajas temperaturas es diferente según su precursor, siendo mayores para las muestras obtenidas a partir de un precursor con mayor grado de grafitización, siguiendo por tanto el orden que se muestra a continuación:

$$\sigma'(rGO - CL) < \sigma'(rGO - CH) < \sigma'(rGO - Gr); \{T < 1000 \text{ }^\circ\text{C}\}$$

Se ha descrito previamente que la reducción térmica de materiales grafénicos va acompañada de un incremento de enlaces Csp^2 [7,8]. Por ello se ha analizado el

porcentaje de este tipo de enlaces de carbono en cada muestra mediante la deconvolución del espectro de XPS de alta resolución de carbono C1s (Tabla 5.2.). Como era de esperar, el contenido en Csp^2 para todas las muestras, aumenta con la temperatura final alcanzada variando desde 46.6 hasta 56.7% para los GrOs y desde 82.8 - 84.7 % para las muestras obtenidas a 2000 °C. La relación entre la conductividad de cada muestra y su contenido en Csp^2 se representa en la figura 5.2.

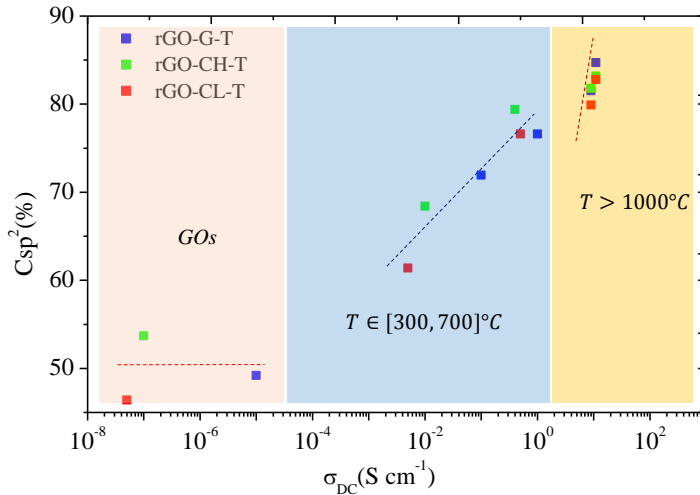


Figura 5.2. Representación del contenido de Csp^2 frente a la conductividad eléctrica de GrOs y sus correspondientes materiales grafénicos obtenidos a diferentes temperaturas.

Los resultados muestran que no hay una relación directa entre ambos parámetros en todo el rango de temperaturas. Así, para tratamientos térmicos entre 1000 °C-2000 °C los valores de conductividad parecen relacionarse linealmente con el contenido de enlaces Csp^2 en la muestra (Figura 5.2., zona amarilla) con una recta de pendiente ascendente pronunciada. Para las muestras obtenidas entre 300 y 700°C, este ajuste se hace menos preciso (Figura 5.2., zona azul) disminuyendo incluso en los GrOs (Figura 5.2. zona naranja). Estos datos parecen indicar que para explicar las diferencias de conductividad de los materiales obtenidos a partir de coques y grafitos a bajas temperaturas (<1000 °C) el contenido en Csp^2 no es suficiente. Este efecto podría ser debido a la presencia, a esas temperaturas, de pequeños defectos en la

estructura aromática (Csp^2), que ejercen un gran impacto en propiedades tales como la conductividad de lámina.

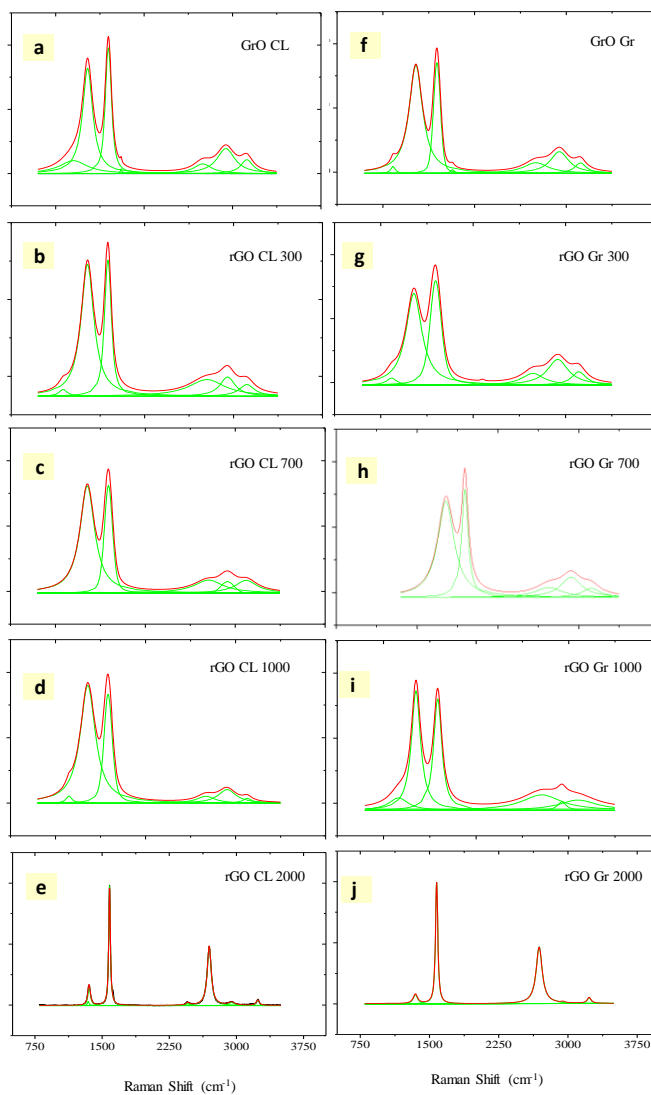


Figura 5.3. Espectros de Raman de los GrO iniciales y los rGO de (a-e) GO-CL y (f-j) Gr deconvolucionados.

Con el fin de confirmar esta hipótesis y detectar de los defectos presentes en las láminas de los materiales gráfenicos, se llevó a cabo un análisis mediante espectroscopía Raman de los mismos [9](Figura 5.3.).

Las curvas obtenidas muestran los picos característicos de materiales carbonosos. El espectro de primer orden consta de una banda intensa adscrita al orden gráfenico (G) a 1590 cm^{-1} y una banda de defectos (D) de intensidad variable a 1350 cm^{-1} , que se descomponen en 4 bandas añadiendo I (1100 cm^{-1}), D'(1620 cm^{-1}). En el espectro de segundo orden se pueden distinguir las bandas características denominadas 2D (2690 cm^{-1}), D+G (2900 cm^{-1}) y 2G (3200 cm^{-1}). La cuantificación de estas bandas se realizó mediante la deconvolución usando funciones lorentzianas (y Pseudovoigt en el caso de la banda G) [9].

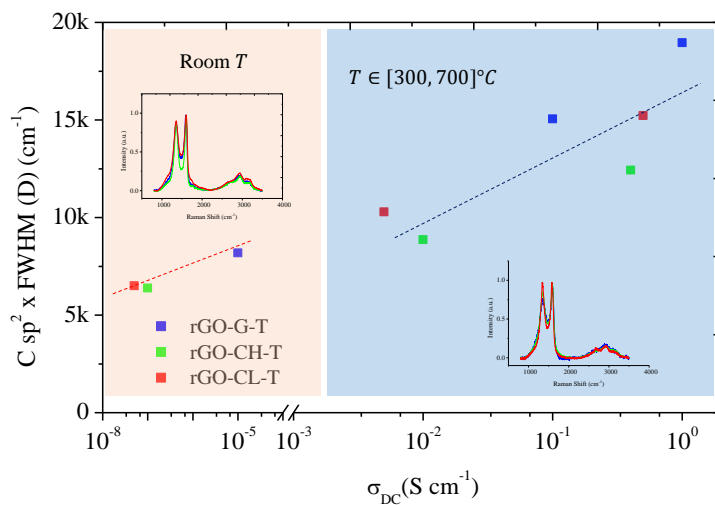


Figura 5.4. Relación entre la conductividad y el contenido en $C_{sp^2} \cdot \text{FWHM}(D)$ para muestras de rGO obtenidas por debajo de 1000°C .

Tomando como base trabajos previos se seleccionó la anchura de banda a media altura (FWHM) de la banda D como parámetro representativo de los defectos de cada muestra [10,9]. El efecto combinado del FWHM (D) con el contenido en C_{sp^2} en la conductividad, para muestras de materiales gráfenicos obtenidos de diferentes

precursores por debajo de 1000°C, se representa en la figura 5.4. Como se puede observar, la combinación de ambos parámetros define de manera inequívoca la conductividad eléctrica de los GrOs obtenidos a partir de los coques y grafitos (ajuste lineal, figura 5.4., zona naranja). En el rango de temperaturas de 300 a 700 °C el ajuste lineal no está tan definido. Teniendo en cuenta que por encima de los 1000 °C la conductividad depende casi exclusivamente del contenido en Csp^2 (Figura 5.4.) se podría concluir que el efecto sobre la conductividad de la presencia de defectos en la lámina disminuye con la temperatura, siendo imperceptible para muestras obtenidas por encima de 1000 °C debido a la reconstrucción Csp^2 y al crecimiento de dominios aromáticos que minimizan la FWHM (D).

De forma complementaria, se observaron las muestras de rGO-X-T mediante TEM (Figura 5.5). Las imágenes evidencian la exfoliación de los GrOs a todas las temperaturas estudiadas. Las láminas obtenidas a 300 °C a partir de coques presentan una morfología distinta a las obtenidas a la misma temperatura a partir de grafito, con bordes y planos basales menos definidos (Figura 5.c-d, g-h) lo que podría estar de acuerdo con la presencia de defectos en láminas. Lo mismo ocurre con la muestra obtenida a 700 °C a partir del coque con menor orden estructural (rGO-700-CL, figura 5.b-d). Más aún, todas las muestras obtenidas por encima de los 1000 °C presentan una morfología similar lo que está de acuerdo con los datos obtenidos anteriormente[7,11].

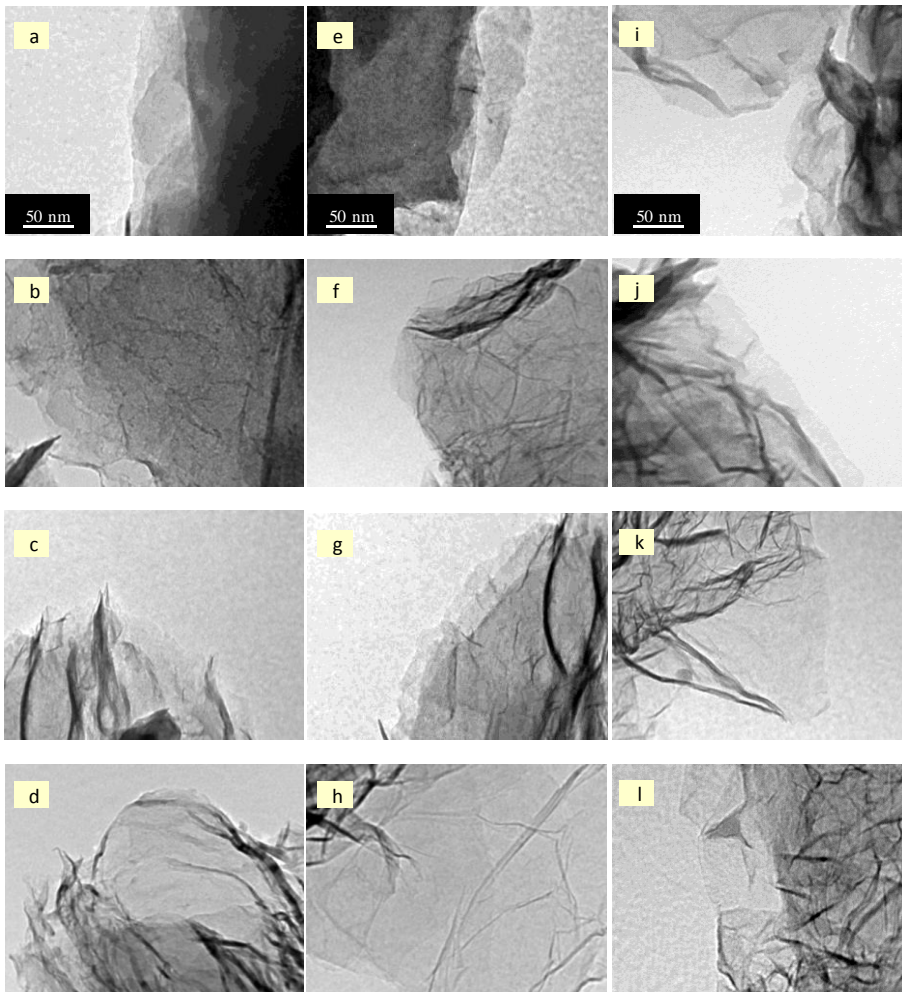


Figura 5.5. Imágenes de TEM de los materiales grafénicos obtenidos a partir de coques y de grafito a tratados térmicamente desde 300 °C-2000 °C: (a-d) RGO-CL, (e-h) rGO-CH y (i-l) rGO-G.

5.3. CONCLUSIONES

En este capítulo se ha demostrado la posibilidad de obtener materiales grafénicos (óxidos de grafeno parcialmente reducidos) con altos valores de

conductividad, hasta $10 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, a partir de materiales con diferente orden grafitico (coques y grafitos). Se ha comprobado que, dependiendo de la temperatura de obtención de los rGOs, los valores de conductividad de las láminas varían según el precursor utilizado. Para los rGOs obtenidos por debajo de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, los precursores con mayor orden cristalino dan lugar a láminas de rGOs con mayores conductividades. Además, los valores de conductividad están intrínsecamente relacionados con una combinación del contenido en Csp^2 de la muestra y de la presencia de defectos en lámina. Esta combinación de factores es más relevante a temperaturas bajas ($> 700 \text{ }^\circ\text{C}$). Sin embargo, la conductividad de los materiales grafénicos obtenidos a altas temperaturas ($>1000 \text{ }^\circ\text{C}$) es independiente del tipo de precursor utilizado y está gobernada casi exclusivamente por el contenido en Csp^2 de los materiales obtenidos.

5.4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] U. Sierra, P. Álvarez, C. Blanco, M. Granda, R. Santamaría, R. Menéndez, Cokes of different origin as precursors of graphene oxide, *Fuel*. 166 (2016) 400–403. doi:10.1016/j.fuel.2015.10.112.
- [2] U. Sierra, P. Álvarez, C. Blanco, M. Granda, R. Santamaría, R. Menéndez, New alternatives to graphite for producing graphene materials, *Carbon N. Y.* 93 (2015) 812–818. doi:10.1016/j.carbon.2015.05.105.
- [3] A. Oberlin, Carbonization and graphitization, *Carbon N. Y.* 22 (1984) 521–541. doi:10.1016/0008-6223(84)90086-1.
- [4] Z. González, C. Botas, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, P. Álvarez, et al., Thermally reduced graphite and graphene oxides in VRFBs, *Nano Energy*. 2 (2013) 1322–1328. doi:10.1016/j.nanoen.2013.06.014.
- [5] X. Gao, J. Jang, S. Nagase, Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms, Product Structures, and Reaction Design, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 832–842. doi:10.1021/jp909284g.
- [6] H.C. Schniepp, J.-L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D.H. Adamson, et al., Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide, *J. Phys. Chem. B*. 110 (2006) 8535–8539. doi:10.1021/jp060936f.
- [7] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, M.D. Gutiérrez, et al., Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide, *Carbon N. Y.* 52 (2013) 476–485. doi:10.1016/j.carbon.2012.09.059.
- [8] P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, P. Blanco, Z. González, L. Fernández-

- García, et al., Tuning graphene properties by a multi-step thermal reduction process, *Carbon N. Y.* 90 (2015) 160–163. doi:10.1016/j.carbon.2015.04.022.
- [9] X. Diez-Betriu, S. Alvarez-Garcia, C. Botas, P. Alvarez, J. Sanchez-Marcos, C. Prieto, et al., Raman spectroscopy for the study of reduction mechanisms and optimization of conductivity in graphene oxide thin films, *J. Mater. Chem. C.* 1 (2013) 6905–6912. doi:10.1039/C3TC31124D.
- [10] F. Reichert, A.M. Pérez-Mas, D. Barreda, C. Blanco, R. Santamaria, C. Kuttner, et al., Influence of the carbonization temperature on the mechanical properties of thermoplastic polymer derived C/C-SiC composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 523–529. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2016.09.005.
- [11] S. Pei, H.-M. Cheng, The reduction of graphene oxide, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 3210–3228. doi:10.1016/j.carbon.2011.11.010.

6

OBTENCIÓN DE NUEVOS MATERIALES GRAFÉNICOS EN FASE LÍQUIDA

En este capítulo se hace uso de la metodología de exfoliación en fase líquida para la obtención materiales grafénicos a partir del uso de diferentes precursores.

Contenido

-
- 6.1. Estudio de la exfoliación en fase líquida de un grafito comercial
 - 6.2. Exfoliación en fase líquida de mesofase activada
 - 6.3. Conclusiones
-

OBTENCIÓN DE NUEVOS MATERIALES GRAFÉNICOS EN FASE LÍQUIDA

La exfoliación en fase líquida es un procedimiento muy extendido para la obtención de materiales grafénicos en suspensión. Como se mencionó en la Introducción, uno de los objetivos es la obtención de grafeno a escala industrial, si bien los rendimientos obtenidos son bajos. Además, uno de los principales problemas que presenta el grafeno obtenido por esta vía es su baja estabilidad coloidal en disolventes comunes como alcoholes y agua [1]. Para lograr una suspensión estable es necesario mantener una barrera de energía entre el área del material grafénico y la tensión superficial del disolvente [2], por lo que se hace necesario el uso de disolventes orgánicos muy agresivos.

En este Capítulo se emplea la metodología de exfoliación en fase líquida para obtener materiales grafénicos a partir de un grafito comercial flake y por primera vez, a partir de un carbón activado (CA). En primer lugar, se exponen los resultados más destacados de los materiales grafénicos derivados de grafito: los rendimientos de exfoliación y la influencia en la forma en la que se presenta el material grafénico, en film o polvo. Finalmente, se presentan las primeras evidencias de la obtención de materiales bidimensionales, a partir de un carbón activado obtenido por activación química de una brea de mesofase.

6.1. ESTUDIO DE LA EXFOLIACIÓN EN FASE LÍQUIDA DE UN GRAFITO COMERCIAL

6.1.1. Rendimiento de exfoliación del grafito comercial en NMP

Como se ha descrito en el apartado experimental (apartado 3.2.2.), se ha empleado el grafito GrC2 que es un grafito comercial en escamas (denominado flake, en inglés) y se ha seleccionado como disolvente orgánico n-metil-pirrolidona (NMP). Es el disolvente más utilizado en el proceso de exfoliación de grafito en fase líquida, debido a la fuerte interacción del material obtenido y el disolvente [3,4]. Aunque la metodología de exfoliación en fase líquida sea una de las claves para la obtención de grafeno a gran escala, y como se ha dicho anteriormente, el

rendimiento del proceso de exfoliación por ultrasonidos depende de ciertos factores como la concentración inicial y el tiempo de exposición. En este apartado se prepararon suspensiones de grafito en NMP con distintas concentraciones (0.1, 1 y 10 g/L) y se sometieron a diferentes tiempos de ultrasonidos (Figura 6.1.).

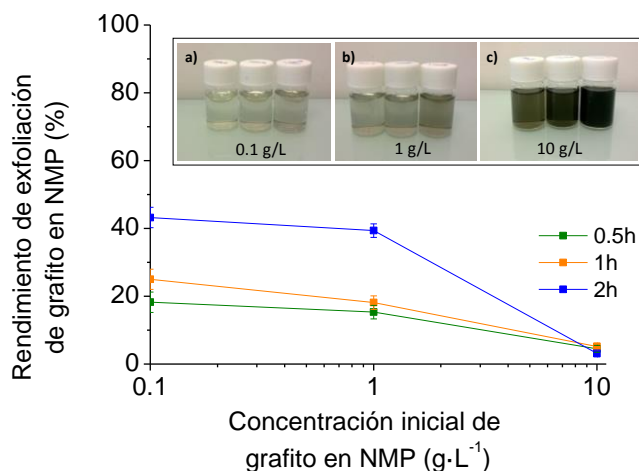


Figura 6.1. Variación del rendimiento de exfoliación con el tiempo de ultrasonidos y la concentración de la suspensión de partida. (Inset: suspensiones de grafito en NMP en orden creciente de concentración de partida a) 0.1 gL⁻¹, b) 1gL⁻¹, c) 10 gL⁻¹ y cada una de ellas en orden creciente de tiempo de ultrasonidos (de izquierda a derecha: 0.5, 1 y 2 h)).

El tratamiento mediante ultrasonidos presenta un mayor rendimiento de exfoliación a valores de concentración bajos (0.1 g·L⁻¹) y además aumenta a medida que aumenta el tiempo de exposición, desde un 18 % para 0.5h hasta un 42 % a las 2h (Figura 6.1.). Con el fin de estudiar la topografía de las láminas de grafito obtenido tras el proceso, la muestra de 1 g·L⁻¹ expuesta a ultrasonidos durante 2h fue medida mediante AFM (Figura 6.2).

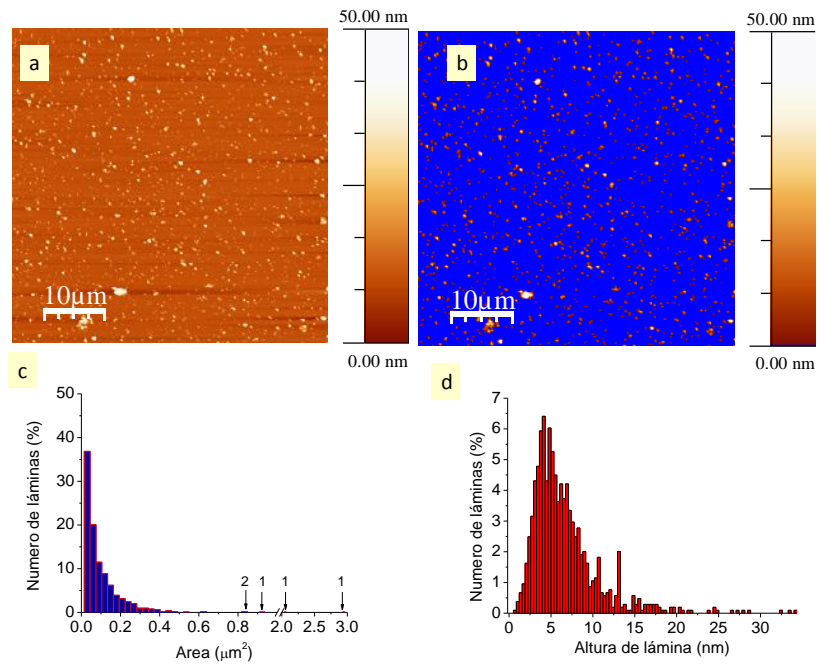


Figura 6.2. (a) Topografía mediante AFM de la muestra de concentración inicial $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ tras 2h de tratamiento con ultrasonidos (b) Láminas aisladas, (c) distribución de áreas (d) Distribución de alturas de láminas.

Como puede observarse, la muestra tiene una distribución de tamaño de lámina muy heterogéneo. Se observa que el 75% de la muestra se corresponde a valores de área por debajo de las $0.2 \mu\text{m}^2$. Por otro lado, la distribución de alturas de láminas es también muy homogénea, si bien la población mayoritaria está alrededor de los 5 nm de altura, que teóricamente corresponde a un material con 10 capas, aproximadamente. Dicha altura podría explicarse atendiendo a un proceso de exfoliación ineficiente o a una reagrupación de láminas, como se observa el apartado 6.1. Igualmente, se analizaron láminas de menor tamaño (Figura 6.3.) y espesor $1.0 \pm 0.1 \text{ nm}$, correspondiente a una bi-capa de grafeno.

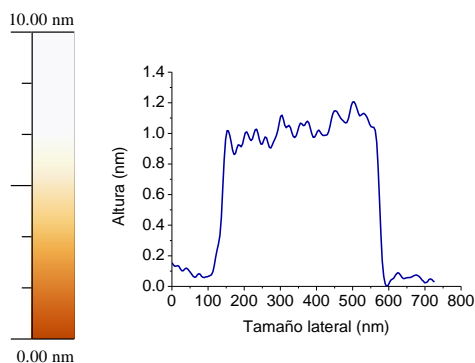


Figura 6.3. (a) Topografía mediante AFM de un detalle de una bi-capa de grafeno y (b) su perfil de alturas.

Teniendo en cuenta que se trabaja con volúmenes de 100mL, es necesario alcanzar un compromiso entre tiempo y concentración inicial para obtener mayor cantidad de material. Se usó una concentración de $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ y 2h de tratamiento por ultrasonidos, ya que a tiempos superiores aunque se favorecen los rendimientos también se favorece la aparición de defectos [5].

6.1.2. Influencia de la forma de presentación del material grafénico

Como paso siguiente a la selección de la concentración, se procede a estudiar el efecto de la forma de presentación del grafeno depositado por drop casting, en forma de película y en polvo.

Brevemente, la muestra de material grafénico en forma de films se preparó por drop casting de la suspensión correspondiente ($1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 2h) sobre un sustrato de aluminio. La muestra en polvo se llevó a sequedad y el sólido resultante se depositó sobre un sustrato de aluminio. Las muestras fueron analizadas por SEM, XPS, espectroscopía Raman y XRD para estudiar las diferencias en la topografía, el orden estructural y la presencia de defectos.

Los materiales grafénicos en forma de film (Figura 6.4.a-d) tienen una morfología diferente a los depositados en polvo (Figura 6.4.e-h) de acuerdo a la observación por SEM.

Por un lado, en la muestra en film el material grafénico presenta bordes suavizados. Con ayuda de un borde de grano del sustrato de aluminio se observa la unión de las láminas del material grafénico formando un film de mayor tamaño (Figura 6.4.a.) debido a la interacción lateral de las láminas y además, los contornos que no han llegado a interactuar lateralmente tienden a doblarse (Figura 6.4.b-c). Es interesante destacar que las láminas del material depositado en forma de film son transparentes y a bajos aumentos apenas se aprecia las láminas (Figura 6.4.d.).

La muestra de material grafénico en polvo, a diferencia del material en forma de film, presenta una geometría angular, similar a la del grafito de partida [6] (Figura 6.4.e-f). Sin embargo, y a diferencia del grafito, los bordes de lámina se pliegan formando corrugaciones similares a las observadas en los materiales grafénicos (Figura 6.4.g-h) [7].

Por tanto, se puede concluir que se trata de una acumulación de un reducido número de láminas de material grafénico, lo que está de acuerdo con el esperado apilamiento tras la eliminación del disolvente. En ningún caso se observan interacciones laterales como en el caso del material en forma de film.

Se observaron diferencias significativas en el grado de orden de cada uno de los materiales mediante espectroscopía Raman (Figura 6.5.). Aparecen las bandas características de materiales de carbono cristalinos (Figura 6.5.a): G (1580 cm^{-1}) y 2D ($\sim 2690\text{ cm}^{-1}$). Es importante señalar la presencia de la banda D (1350 cm^{-1}), acompañada de la banda D' (1620 cm^{-1}) en la película formada por drop casting, que corresponde a carbono sp^3 correspondiente a los bordes de las láminas, mucho más desordenados que el resto del film [8–10].

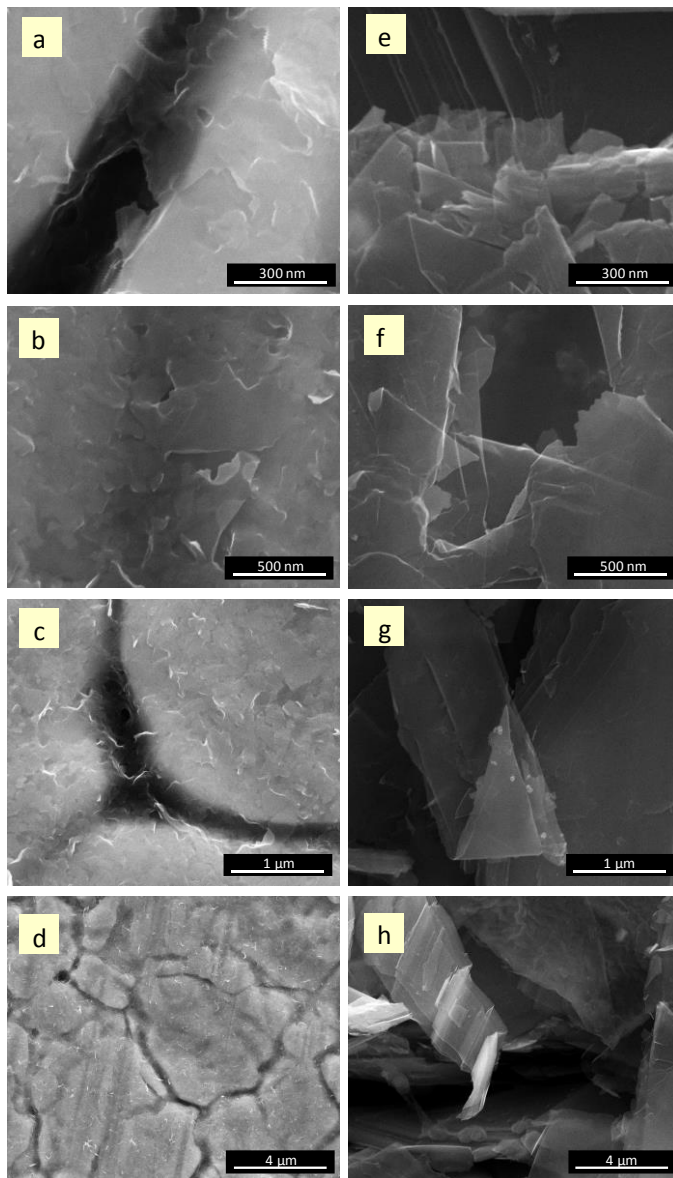


Figura 6.4. Imágenes SEM de los dos tipos de materiales grafénicos obtenido a partir de las suspensiones de grafito en NMP: (a-d) en forma de film y (e-h) muestra en polvo.

Por tanto, el material grafénico en forma de film presenta un aspecto de material desordenado, probablemente debido a la exposición a ultrasonidos en la suspensión de partida de partida. Es interesante observar que la banda de defectos no aparece en el caso del material en polvo, ya que presenta mayor orden. Por otra parte, en ambos materiales, se observa el espectro de segundo orden, ambos presentan una banda 2D (2690-2710 cm^{-1}) correspondiente a materiales con orden cristalino. Es importante resaltar que, en la muestra en polvo, la posición del máximo está desplazada a valores superiores a 2700 cm^{-1} , mientras que en el film depositado se encuentra a 2690 cm^{-1} .

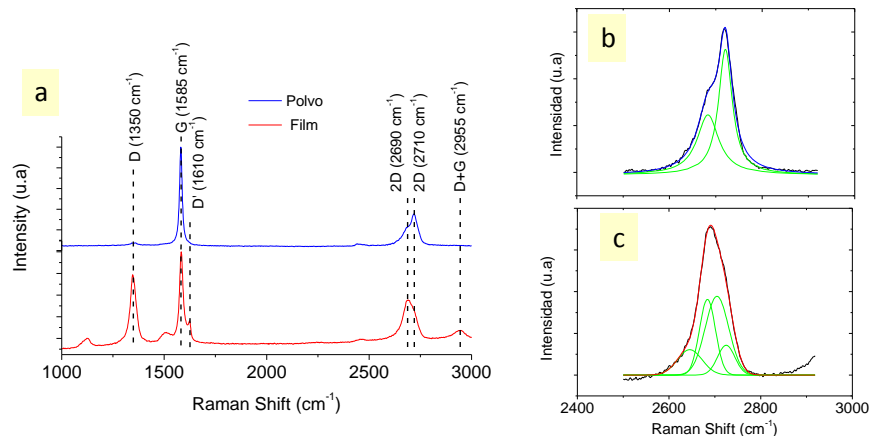


Figura 6.5. (a) Espectros Raman representativos de los dos tipos de materiales grafénicos en forma de film (trazo rojo) y obtenido por drop-casting (trazo azul). deconvolución de la banda 2D para (b) muestra en polvo y (c) el film formado por drop casting.

Por tanto, el espectro Raman del material en polvo presenta una estructura cristalina, semejante al espectro Raman del grafito inicial [11]. El pico 2D en grafito está compuesto por dos bandas $2D_1$ and $2D_2$ [36,38], cuya intensidad es $1/4$ y $1/2$ de la altura del pico G.

Con el objeto de cuantificar el número de capas de cada material se llevó a cabo una deconvolución de la banda 2D [3,12] [12] (Figura 6.5.b y 6.5.c). En el caso de la muestra en forma de film, se hizo uso de cuatro bandas (gaussianas) para el

ajuste. Las intensidades relativas $2D_{xA}$ son mucho mayores que las bandas $2D_{xB}$ [11]. Por tanto, se puede establecer que son materiales grafénicos de dos capas de grafeno, como se observó en los análisis AFM de las láminas aisladas de material grafénico (Figura 6.3.). La muestra en polvo se ajustó a dos bandas, $2D_1$ y $2D_2$, equivalentes a las del grafito, corroborando los resultados de las imágenes de SEM, donde se observó que como consecuencia de la eliminación del disolvente las láminas de material grafénico tienden a apilarse de nuevo.

El contenido en sp^2 y sp^3 se cuantificó mediante el análisis del espectro de alta resolución de C1s de XPS con corrección Shirley para línea base (Figura 6.6.). Si bien el contenido en Csp^2 del material grafénico en film es ligeramente inferior al material en polvo (66.4% vs 62.3%), el contenido en Csp^3 es significativamente superior (30.0% vs 23.0%). Esto está de acuerdo con el aumento de los defectos de borde de lámina observados en SEM y en la banda D' del espectro Raman del film. En cuanto a grupos funcionales (C-OH), ambas muestras presentan un contenido similar (6.2 % y 5.6%), debido principalmente a la humedad ambiental que también se observa en el grafito [13]. Es interesante resaltar la aparición de la banda $\pi-\pi^*$, más relevante en el material en polvo, como en el caso del grafito debida a su alta aromaticidad.

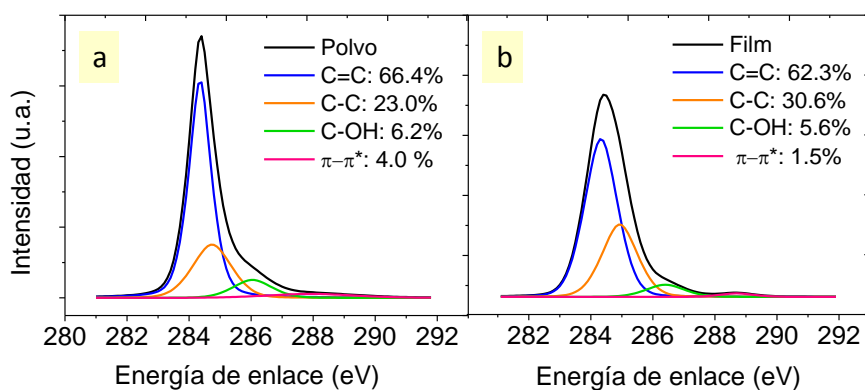


Figura 6.6. Espectro XPS de alta resolución de C1s para (a) muestra en polvo y (b) muestra en film.

Por todo ello es evidente que el material en polvo se forma por apilamiento de láminas de grafeno durante el secado. Con la idea de determinar este grado de apilamiento y compararlo con el que presenta el grafito de partida se realizó un análisis comparativo de ambas por difracción de rayos X (Figura 6.7). En el difractograma del grafito de partida se observan las intensidades de las tres reflexiones en el eje Z: (002) (004) y (006) con una intensidad decreciente. El grafeno en polvo obtenido no conserva todas las reflexiones observadas en el grafito, tan sólo (002), (100) y (004) (Figura 6.7,b), lo cual se explica debido a la exposición a tratamiento por ultrasonidos que altera la red cristalina del eje Z.

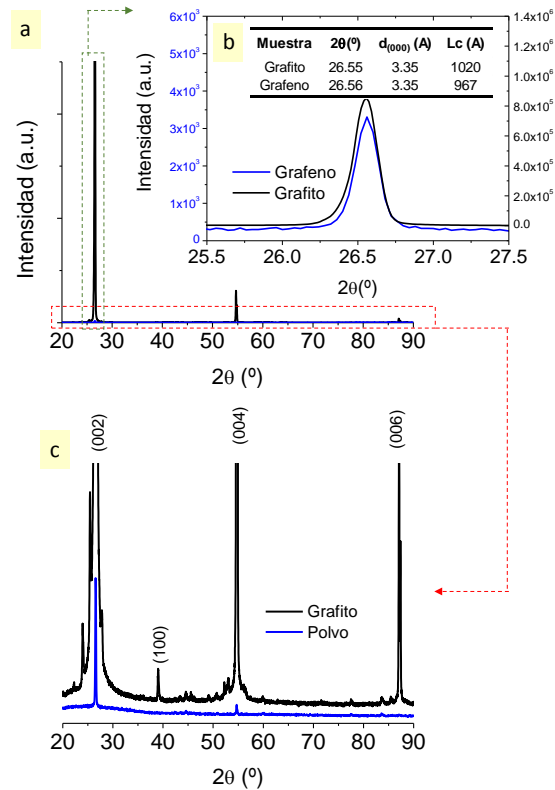


Figura 6.7. (a) Difractograma XRD de grafito flake y el grafeno en polvo (inset: Reflexión (002) y tabla de valores de d (distancia interlamina) y L_c (tamaño de cristal)). (b) Detalle de las cuatro reflexiones más intensas en el grafito y del grafeno.

A partir de la reflexión (002) se calcula la distancia interlaminar y la altura del cristal de grafito y material grafénico (Figura 6.7.). En los dos casos, la distancia interlaminar calculada fue 3.35 Å. Sin embargo, la altura del cristal (L_c) en el grafito es 102.2 nm, mientras que, tras el proceso de exfoliación, el apilamiento de las láminas da lugar a un cristal de menor tamaño que el grafito (96.7 nm). Se concluye por tanto que el secado del grafeno obtenido en polvo mediante exfoliación en NMP da lugar al apilamiento de las láminas, pero en orden menor a las que presenta el grafito de partida.

6.2. EXFOLIACIÓN EN FASE LÍQUIDA DE MESOFASE ACTIVADA

En este apartado se estudia el comportamiento durante la exfoliación en fase líquida de un CA obtenido por activación química con KOH de una brea de mesofase.

Recientemente se han publicado estudios en los que este tipo de carbones activados han demostrado unas propiedades excelentes para un gran número de aplicaciones [14–16], superando los valores alcanzados hasta la fecha con otros carbones activados. Estas propiedades tan excepcionales, son en parte debidas a la alta porosidad del material. Sin embargo, estos valores no pueden explicarse considerando únicamente su orden estructural (Figura 6.8.). La mesofase activada presenta un mayor orden estructural (Figura 6.8.b) frente a otros carbones activados provenientes de otros precursores.

Estudios posteriores evalúan los cambios estructurales de CAs a consecuencia de procesos de adsorción de diferentes moléculas orgánicas [17]. Aunque el difractograma del CA no sea muy intenso (Figura 6.9.), ya que, probablemente ha perdido el orden estructural debido al proceso de activación, se observa que el hecho adsorber ciertas moléculas (azul de metileno y nonano) provoca un cambio significativo en los difractogramas, provocando un desplazamiento de la reflexión (002) del grafito. Este desplazamiento tiende a posiciones angulares más pequeños a medida que el tamaño de molécula adsorbida aumenta. El CA que ha adsorbido azul de metileno presenta la reflexión de la familia de planos (002) a 25.3°, mientras que el CA que ha adsorbido la molécula de mayor tamaño (nonano) sufre un desplazamiento de la reflexión hasta 20.2°. Además, con el uso del nonano aparece

la reflexión (101) del grafito, lo que significa una reconstrucción de la red. Se puede concluir que la adsorción de moléculas contribuye al reordenamiento en el material de carbono que no había sido observado antes con otros carbonos activados.

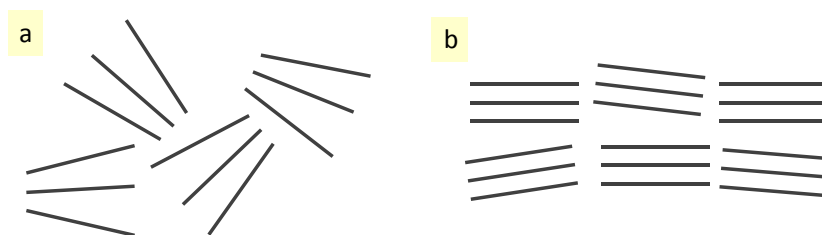


Figura 6.8. Esquema representativo de un (a) carbón activado desordenado y (b) de un carbón activado procedente de una brea de mesofase.

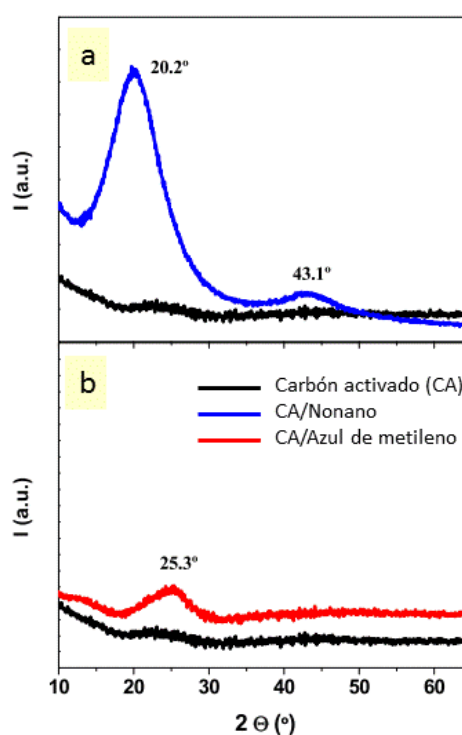


Figura 6.9. Difractogramas de la muestra sintetizada CA antes y después de la adsorción de (a) nonano y (b) azul de metileno [17].

Teniendo en cuenta la alta flexibilidad demostrada y el orden observado de los carbones activados a partir de breas de mesofase, se plantea el uso de la exfoliación en fase líquida para obtener materiales bidimensionales [5]. Para ello, se preparó una suspensión de concentración $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ de CA en NMP. El proceso de exfoliación en fase líquida en presencia de NMP (descrito en el apartado 6.1.) dio lugar a láminas de material grafénico del orden de las μm (Figura 6.10.). Sin embargo, al observar con detenimiento la imagen se detecta la presencia de imperfecciones o poros en la superficie.

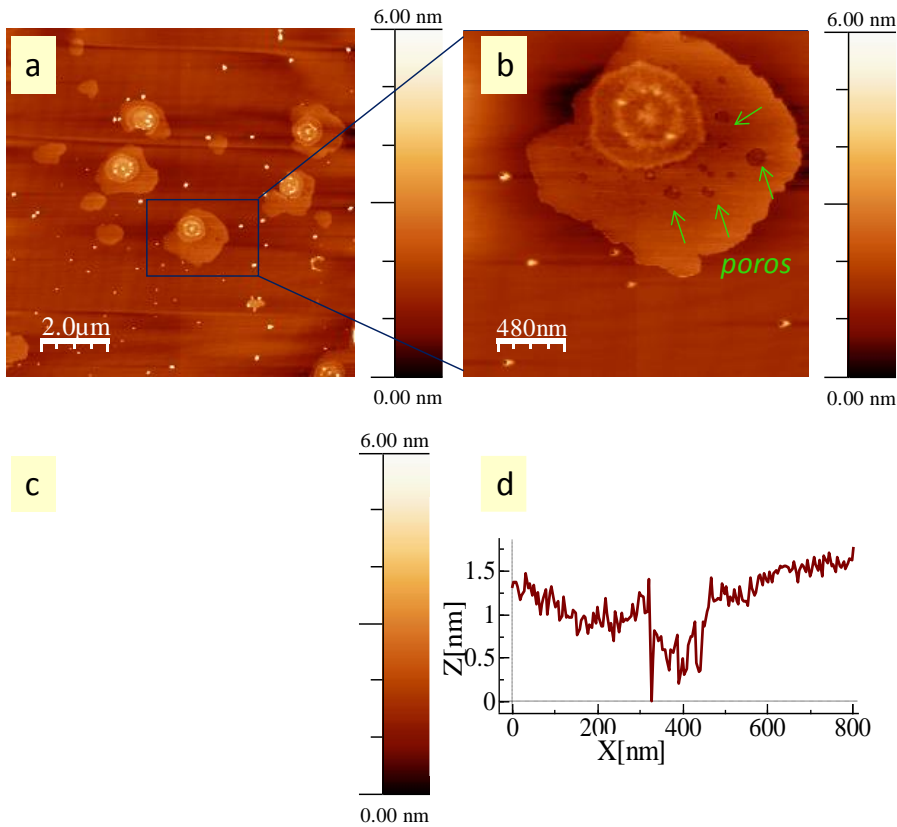


Figura 6.10. Topografía mediante AFM de CA exfoliado en NMP (b) imagen ampliada para observar las imperfecciones en la superficie. (c) construcción 3D de la lámina y (d) perfil de alturas correspondiente a un poro de la lámina.

Las alturas de las láminas de grafeno obtenidas por CA se estudian en la figura 6.11. El tamaño lateral de las láminas de material grafénico oscila entre los 250-2500 nm de diámetro, los poros observados en la superficie presentan tamaño entre 40-80 nm, las láminas de grafeno exhiben contornos redondeados y desiguales y análisis topográfico revela una altura de cada acumulación muestra que cada dos-tres láminas miden menos de 1nm, es decir ca 0.6 ± 0.1 nm, que se corresponde con monoláminas de grafeno.

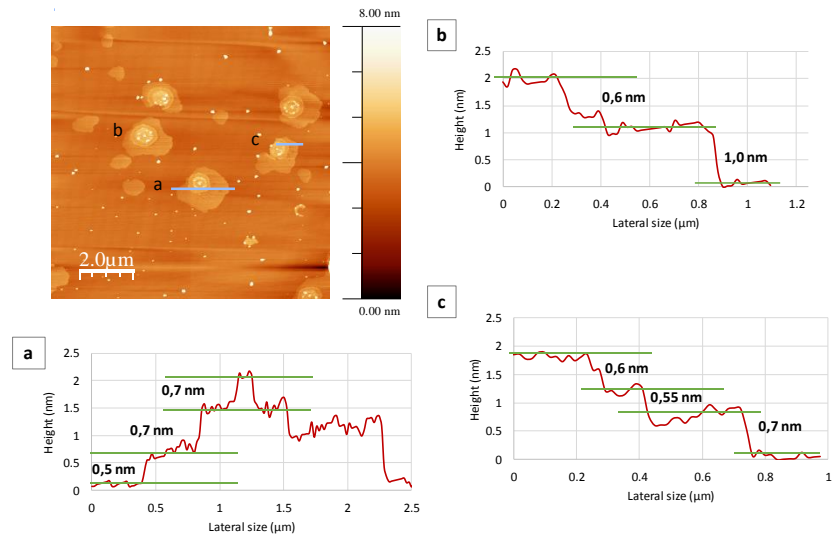


Figura 6.11. Perfiles de altura correspondientes a las láminas indicadas en la imagen de AFM.

Estos resultados sugieren que el proceso de activación con KOH probablemente empieza en la periferia de las láminas hacia el centro originando así el ataque a las láminas individuales observadas con AFM. La estructura “egg-like” de las muestras se corrobora en el SEM (Figura 6.12 (a-b)). Además, mediante HRTEM se observan varias zonas con alto desorden estructural, esperado en un material bidimensional de un carbón activado. Se confirman los poros de tamaños comprendidos entre 40-80 nm (Figura 6.12 (c-d)).

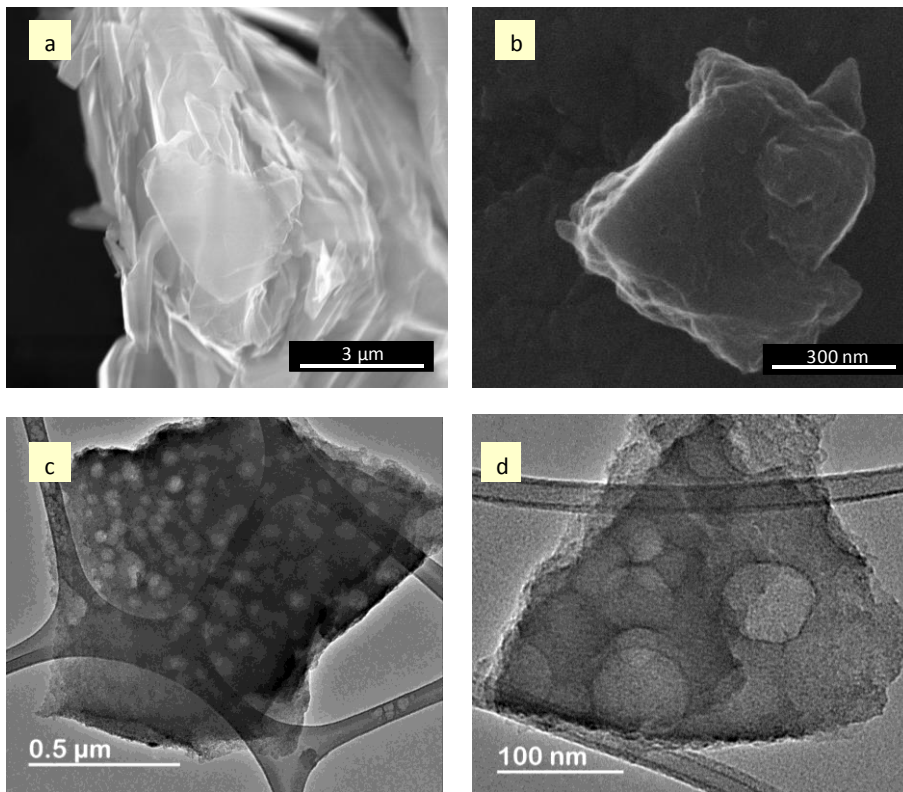


Figura 6.12. (a) Lámina de grafeno colocada en la superficie de material no exfoliado (b) Estructura detallada de una lámina “egg-like”. HRTEM (c) multicapas de 500 nm de tamaño lateral con porosidad, (d) detalle de la porosidad del material bidimensional.

6.3. CONCLUSIONES

Se ha obtenido material grafénico mediante la exfoliación de grafito utilizando NMP como disolvente. Se ha observado que el rendimiento de exfoliación es inversamente proporcional a la concentración inicial. Una vez seleccionadas las condiciones óptimas se evaluó la influencia de la forma de presentación del material grafénico (polvo o en suspensión) en las propiedades del material grafénico, se observó un apilamiento después del proceso de eliminación del disolvente, en el que

el grafeno se reapila y sólo por el tamaño de cristal se puede distinguir del grafito de partida, así como algunas estructuras arrugadas de láminas apiladas de grafeno mediante SEM. El material en forma film resultó ser una acumulación de bi-capas de material grafénico que se corroboró por AFM y espectroscopía Raman. Por último, se mostraron las primeras evidencias de materiales bidimensionales sintetizados por exfoliación en fase líquida a partir de carbones activados de mesofase, añadiendo más valor a este material.

6.4. BIBLIOGRAFÍA

- [1] M. Ayán-Varela, J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, R. Rozada, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, A quantitative analysis of the dispersion behavior of reduced graphene oxide in solvents, *Carbon N. Y.* 75 (2014) 390–400. doi:10.1016/j.carbon.2014.04.018.
- [2] D.H. Everett, *Basic Principles of Colloid Science*, The Royal Society of Chemistry, 1988. doi:10.1039/9781847550200.
- [3] Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. Blighe, Z. Sun, S. De, et al., High yield production of graphene by liquid phase exfoliation of graphite, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 563–8. doi:10.1038/nnano.2008.215.
- [4] Y. Hernandez, M. Lotya, D. Rickard, S.D. Bergin, J.N. Coleman, Measurement of multicomponent solubility parameters for graphene facilitates solvent discovery, *Langmuir.* 26 (2010) 3208–3213. doi:10.1021/la903188a.
- [5] D.W. Johnson, B.P. Dobson, K.S. Coleman, A manufacturing perspective on graphene dispersions, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 20 (2015) 367–382. doi:10.1016/j.cocis.2015.11.004.
- [6] M. Saharudin, R. Atif, F. Inam, Effect of Short-Term Water Exposure on the Mechanical Properties of Halloysite Nanotube-Multi Layer Graphene Reinforced Polyester Nanocomposites, *Polymers (Basel).* 9 (2017) 27. doi:10.3390/polym9010027.
- [7] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, M.D. Gutiérrez, et al., Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide, *Carbon N. Y.* 52 (2013) 476–485. doi:10.1016/j.carbon.2012.09.059.

- [8] S. Claramunt, A. Varea, D. López-Díaz, M.M. Velázquez, A. Cornet, A. Cirera, The Importance of Interbands on the Interpretation of the Raman Spectrum of Graphene Oxide, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 10123–10129. doi:10.1021/acs.jpcc.5b01590.
- [9] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B.* 61 (2000) 14095–14107. doi:10.1103/PhysRevB.61.14095.
- [10] a. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B.* 61 (2000) 14095–14107. doi:10.1103/PhysRevB.61.14095.
- [11] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Commun.* 143 (2007) 47–57. doi:10.1016/j.ssc.2007.03.052.
- [12] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, et al., Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 187401. doi:10.1103/PhysRevLett.97.187401.
- [13] A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou, J. Hamilton, Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 17009–17019. doi:10.1021/jp203741y.
- [14] M.E. Casco, M. Martínez-Escandell, E. Gadea-Ramos, K. Kaneko, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, High-Pressure Methane Storage in Porous Materials: Are Carbon Materials in the Pole Position?, *Chem. Mater.* 27 (2015) 959–964. doi:10.1021/cm5042524.
- [15] M.E. Casco, M. Martínez-Escandell, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, Effect of the porous structure in carbon materials for CO₂ capture at atmospheric and high-pressure, *Carbon N. Y.* 67 (2014) 230–235. doi:10.1016/j.carbon.2013.09.086.
- [16] E. Mora, V. Ruiz, R. Santamaría, C. Blanco, M. Granda, R. Menéndez, et al., Influence of mesophase activation conditions on the specific capacitance of the resulting carbons, *J. Power Sources.* 156 (2006) 719–724. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.06.025.

- [17] D. Barreda, A.M. Pérez-Mas, A. Silvestre-Albero, M.E. Casco, S. Rudić, C. Herdes, et al., Unusual flexibility of mesophase pitch-derived carbon materials: An approach to the synthesis of graphene, *Carbon N. Y.* 115 (2017) 539–545. doi:10.1016/j.carbon.2017.01.046.

7

ARQUITECTURAS 2D: FILMS DE MATERIALES GRAFÉNICOS A PARTIR DE SUSPENSIONES ACUOSAS DE GO

En este capítulo se utilizaron dos metodologías de formación de films junto con una etapa de reducción de los mismos en uno o dos pasos.

Contenido

- 7.1. Preparación de films de rGO mediante drop-casting
 - 7.2. Preparación de films de rGO mediante EPD
 - 7.3. Uso de la metodología drop-casting en la obtención de electrodos para la oxidación electrocatalítica del agua
 - 7.4. Conclusiones
-

ARQUITECTURAS 2D: FILMS DE MATERIALES GRAFÉNICOS A PARTIR DE SUSPENSIONES ACUOSAS DE GO

Para poder emplear los materiales bidimensionales en múltiples aplicaciones es necesario depositarlos [1], transferirlos [2] y/o crecerlos [3] sobre un sustrato que actúe de soporte.

En este capítulo, se han preparado dos tipos de films soportados sobre distintos materiales. Por una parte, mediante drop-casting se prepararon films de GOC1-8h sobre sustratos de Si y de HOPG. Posteriormente, se llevó a cabo un tratamiento térmico de reducción de dichos films directamente sobre los sustratos, denominada reducción *in situ* (de aquí en adelante). Por otra parte, mediante una técnica electroquímica denominada depósito electroforético (EPD) se ha investigado el mecanismo de crecimiento de films de materiales grafénicos soportados sobre fibras de fieltros de grafito comerciales. Es importante destacar que la principal diferencia entre ambas metodologías es el número de pasos seguidos para la obtención de los materiales finales. Por un lado, el primer procedimiento propuesto implica dos pasos, ya que en primer lugar se forma el film de GO por drop-casting y en segundo lugar se reduce *in situ* dicho film mediante un tratamiento térmico a diferentes temperaturas. Sin embargo, la técnica de EPD da lugar a films de óxido de grafeno parcialmente reducido (rGO) en un único paso [4].

Finalmente, la metodología de drop-casting se ha utilizado en la preparación de electrodos para estudiar la reacción evolución electrocatalítica de oxígeno durante la división del agua que como se mencionó en la introducción, se ha convertido en una alternativa competitiva que permite mitigar la creciente demanda de energía global mejorando la capacidad de almacenamiento de energía solar y eólica.

7.1. PREPARACIÓN DE FILMS DE RGO MEDIANTE DROP-CASTING

Este apartado persigue un doble objetivo: *i)* optimizar las condiciones de preparación de films de materiales grafénicos variando el grado de reducción del óxido de grafeno depositado y *ii)* encontrar una vía alternativa de caracterización de este tipo de materiales mediante AFM, debido a que rugosidad dificulta la medida.

En primer lugar, se obtuvieron films de óxido de grafeno mediante drop-casting de suspensiones de óxido de grafeno obtenidas por tratamiento a ultrasonidos durante 8 h (GOC1-8h) sobre sustratos de Si y HOPG. A continuación, se redujeron siguiendo un tratamiento térmico, denominados GOC1-500, GOC1-700 y GOC1-1000, respectivamente.

Mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) se estudió la topografía de dichos films reducidos sobre HOPG y Si (Figura 7.1.). De acuerdo con las imágenes obtenidas, a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico, las láminas de material grafénico que constituyen el film no son tan angulares, sino que sus bordes se suavizan notablemente, así como su superficie (Figura 7.1.). Esto podría ser explicarse atendiendo a la eliminación de grupos funcionales durante el tratamiento térmico la cual tendría lugar preferentemente en los bordes de plano [5,6].

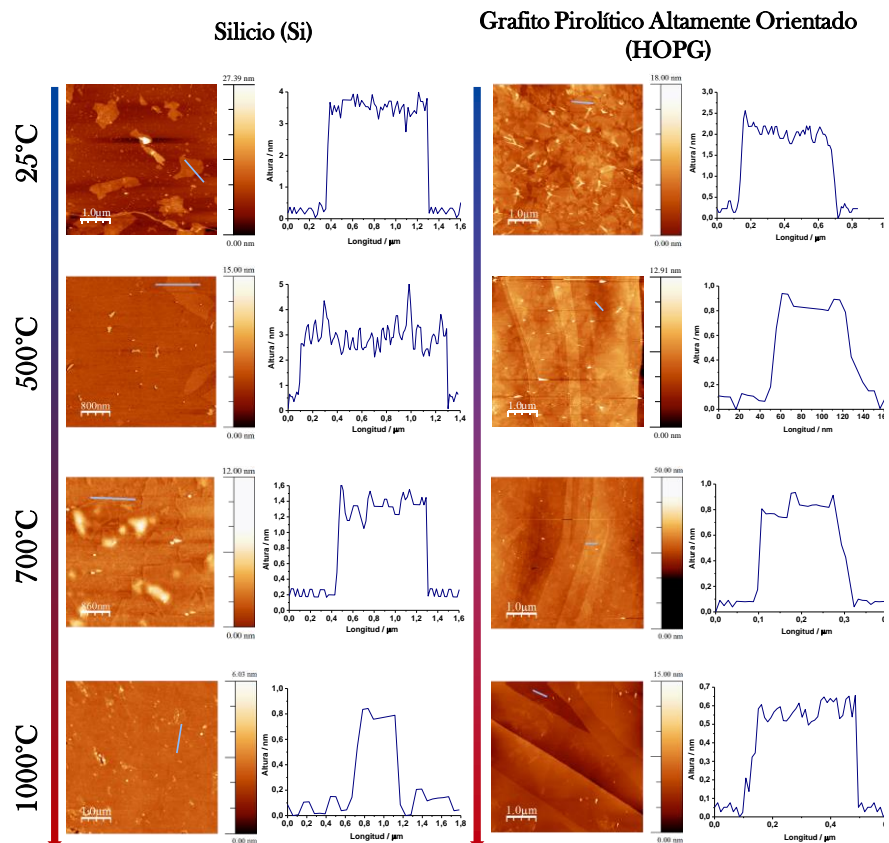


Figura 7.1. Variaciones en la altura de la lámina de material gráfenico vs. sustrato (HOPG, Si) en función de la temperatura del tratamiento térmico.

Un análisis detallado de las alturas obtenidas en cada film en función de la temperatura se esquematiza en la Figura 7.2. Es evidente el distinto grado de adhesión de dichos films en función del sustrato utilizado ya que, por ejemplo, el perfil de alturas a 25 °C es mayor para el film depositado sobre Si. Por otro lado, también se corrobora la reducción de los films de GO de partida con la temperatura, ya que la eliminación de parte de los grupos funcionales oxigenados disminuye la distancia entre las láminas de material gráfenico y el sustrato (Figura 7.2.)

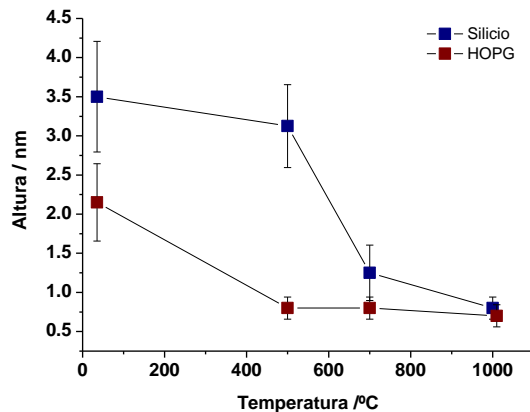


Figura 7.2. Perfil de alturas de los films depositados sobre los distintos sustratos en función de la temperatura de la etapa de reducción.

La reducción experimentada por los films de GOC1 iniciales, dando lugar a los films etiquetados como rGO, se corrobora también mediante espectroscopía Raman (Figura 7.3.). Así, en los espectros de primer orden se observan las dos bandas características de materiales de carbono (banda D a 1350 cm^{-1} y banda G a $1580\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$). En primer lugar, se observa un aumento del cociente I_D/I_G desde 0.86 para el film de GOC1 de partida hasta 1.09 para GOC1-1000, pasando por 0.77 para GOC1-500 y 0.94 para GOC1-700, lo cual se corresponde con una disminución en el tamaño medio de los dominios aromáticos a medida que aumenta la temperatura de la etapa de reducción [6].

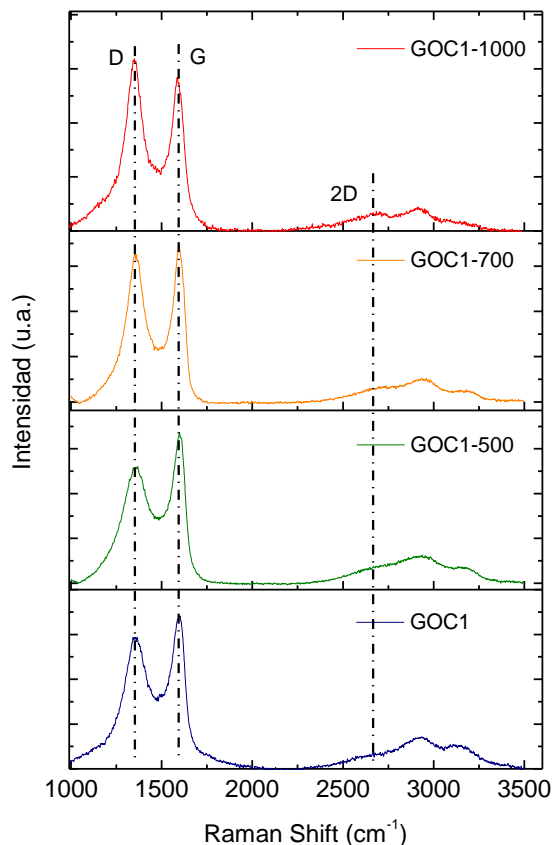


Figura 7.3. Espectros Raman de materiales de grafeno soportados sobre sustratos de silicio.

7.2. PREPARACIÓN DE FILMS DE RGO MEDIANTE EPD

La formación de films de material grafénico siguiendo la tecnología de depósito electroforético (EPD) ha sido previamente investigada a nivel macroscópico por nuestro grupo de investigación para mejorar las propiedades electroquímicas de filtros de grafito comerciales [3]. Sin embargo, y con objeto de conocer en profundidad el mecanismo de formación de estos films, en la presente memoria se llevó a cabo un estudio a nivel miniaturizado, para lo cual se diseñó un nuevo protocolo de trabajo.

El dispositivo utilizado en esta memoria hace uso de dos fibras de fieltro de grafito comercial actuando como ánodo y cátodo, respectivamente, conectados a dos hilos de oro (apartado 3.4.2.). Sobre dicho diseño se han ido modificando la concentración de la suspensión de GOC1-16h de partida (C_{GO}) (denominada GO en este apartado), el voltaje aplicado (V_{EPD}) y el tiempo de crecimiento (t_{EPD}), que son los parámetros clave de la técnica.

7.2.1. Influencia de los parámetros de EPD en la morfología y tamaño de los films de grafeno.

Con objeto de estudiar la influencia de los distintos parámetros de la técnica en las características del film de material grafénico depositado sobre o entre las fibras, en primer lugar, se usó una suspensión acuosa de GO de 750 ppm y se varió el V_{EPD} desde 1 hasta 3 V, modificando a su vez el tiempo de depósito entre 1 y 3 min (Figura 7.4.).

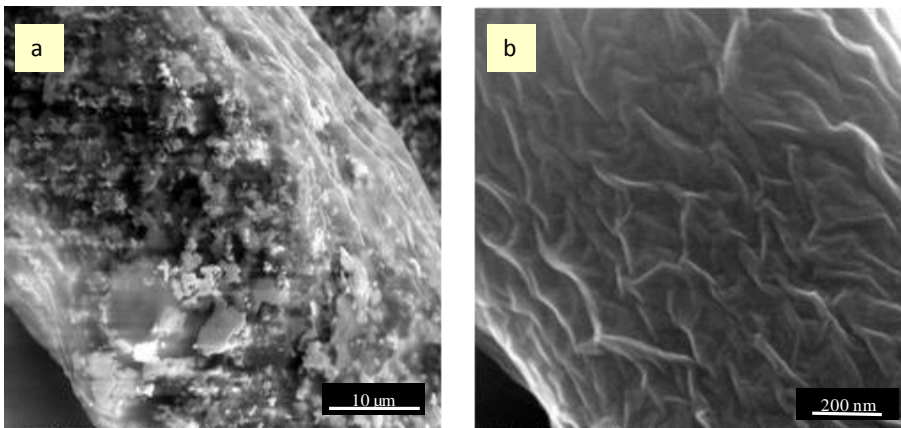


Figura 7.4. Imágenes de SEM de los films de material grafénico obtenidos a partir de una suspensión de GO de 750 ppm aplicando un voltaje de 3V durante 3 min.

De acuerdo con los resultados obtenidos a esta C_{GO} , es necesario aplicar al menos 3 V durante 3 min para observar la formación de films de material grafénico sobre la superficie de las fibras de ánodo (o electrodo positivo). Este voltaje es el

valor mínimo necesario para superar las interacciones repulsivas entre las láminas de GO (carga parcial negativa) y conducir las hacia el electrodo que tiene carga de signo opuesto. Es importante destacar que por debajo de dicho valor de V_{EPD} , manteniendo el valor de C_{GO} , no se observó la formación de ningún tipo de estructura de material grafénico. Las imágenes de SEM (Figura 7.4.) muestran una morfología de láminas arrugadas típica de films de materiales grafénicos depositados sobre sustratos conductores [3]. Una vez fijado el valor de V_{EPD} , se aumentó la C_{GO} hasta 1000 ppm (Figura 7.5.).

La presencia de un número mayor de láminas de GO en suspensión dio lugar, tras la aplicación del campo eléctrico, a un nuevo tipo de estructuras de material grafénico que, al contrario que las anteriores, estaban ancladas entre las fibras dando lugar a films suspendidos. En este caso, resultó también determinante el t_{EPD} aplicado.

A tiempos cortos (1 min, Figura 7.5.a) se observaron pequeños films dispuestos perpendicularmente a la fibra, los cuales aumentan en tamaño y espesor a tiempos mayores (2 min, Figura 7.5.b). No obstante, no fue hasta t_{EPD} 3 min cuando se observó la formación de un film completo y anclado entre dos fibras (Figura 7.5.c)

Para estudiar el efecto de la concentración de GO sobre el tamaño de los films formados se aumentó de nuevo su concentración hasta 1500 ppm, manteniendo un V_{EPD} de 3 V y aplicando dicho voltaje durante t_{EPD} crecientes (Figura 7.6.). De acuerdo con las imágenes SEM y con tan sólo 2 min de aplicación de campo eléctrico se observó la formación de films de material grafénico (Figura 7.6.a) con tamaños de aproximadamente $45 \pm 5 \mu\text{m}$ (Figura 7.6.b).

Estos resultados pueden explicarse atendiendo a una mayor concentración de láminas de GO en la suspensión inicial. Cuando se duplicó el t_{EPD} se pudieron observar láminas de gran tamaño ($230 \mu\text{m}$) ancladas entre las fibras del ánodo (Figura 7.6.c). Así se demostró la influencia de t_{EPD} no sólo en el tamaño lateral, sino también en el espesor de los films.

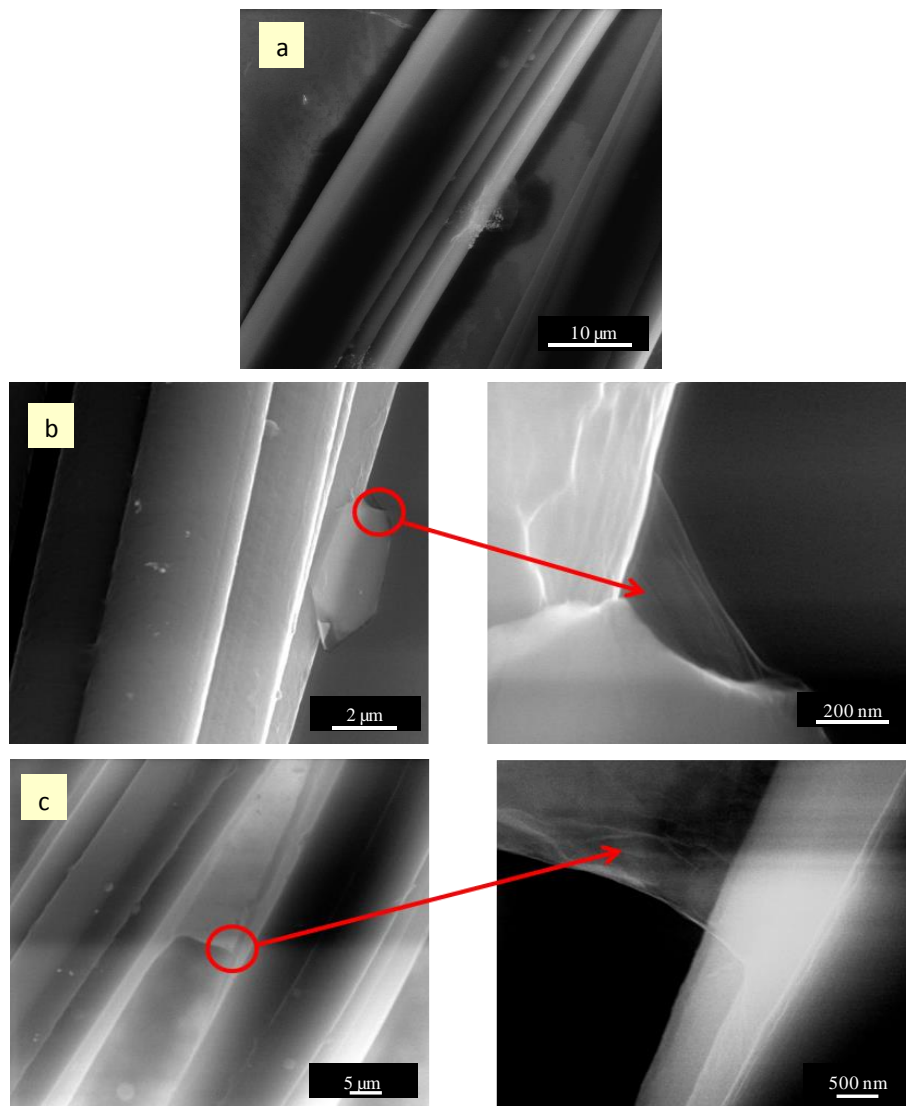


Figura 7.5. Imágenes SEM de los films de materiales grafénicos obtenidos partir de una suspensión de GO de 1000 ppm aplicando un voltaje de 3V durante (a) 1 min (b) 2min y (c) 3 min.

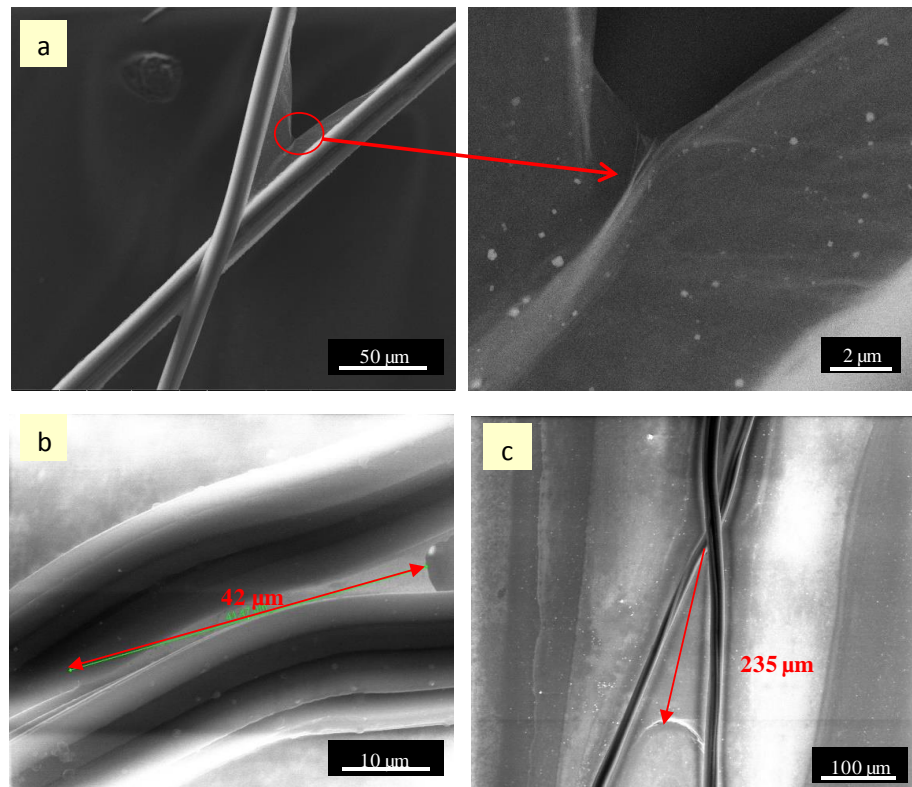


Figura 7. 6. Imágenes SEM de los films de material grafénico obtenidos a partir de una suspensión de GO de 1500 ppm aplicando un voltaje de 3V durante (a) 1 min (b) 2 min y (c) 4 min.

7.2.2. Estructura interna y composición química de los films formados

Como se ha mencionado anteriormente, los films de material grafénico obtenidos mediante esta técnica suponen una ventaja adicional al resto de técnicas de formación de films y, en concreto, con la estudiada en el apartado anterior de este mismo capítulo. Las láminas de material grafénico de mayor tamaño producidas ($C_{GO} = 1500$ ppm, $V_{EPD} = 3V$) fueron analizadas en primer lugar, mediante HRTEM para investigar su estructura y composición química (Figura 7.7.).

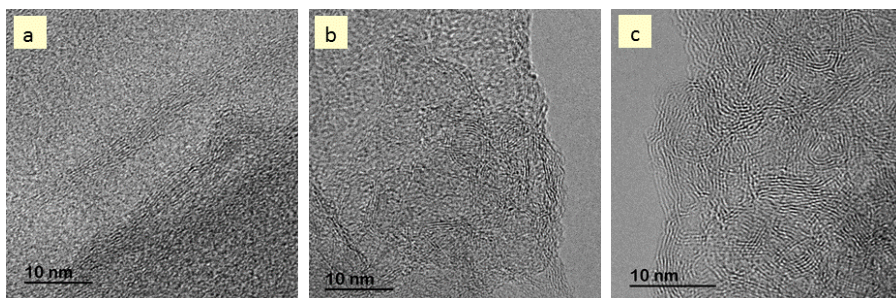


Figura 7.7. Imágenes HRTEM de films de (a) GO y de films formados tras (b) 2 min y (c) 4 min de EPD a 3V a partir de una suspensión de 1500 ppm.

Como se observa en la Figura 7.7.a, las láminas de GO de partida presentan una estructura mayoritariamente desordenada debida a la presencia de material amorfo o defectos superficiales. Sin embargo, tras el proceso de EPD el porcentaje de área con orden gráfico aumenta en los films formados, principalmente, tras 4 min de aplicación de campo eléctrico. La aparición de estos dominios aromáticos está de acuerdo con la formación de estructuras grafénicas en las que se produce una alta restauración de enlaces sp^2 , corroborando el proceso de reducción de GO (rGO).

De forma simultánea, la composición de las estructuras grafénicas fue evaluada mediante EDAX acoplado al microscopio de transmisión (Tabla 7.1.).

Tabla 7. 1. Datos EDX para los films de material grafénico.

Muestra	C (at %)	O (at %)
GO	86.77	13.23
3V, 2 min	97.95	2.05
3V, 4 min	99.79	0.21

De acuerdo con los resultados obtenido se observa una reducción parcial a medida que aumenta el t_{EPD} , puesto que el contenido en oxígeno disminuye desde el 13.23 at % del GO de partida hasta 2.05 y 0.21 at % para los films formados tras 2 y 4 minutos de voltaje aplicado respectivamente.

Con objeto de comprobar el orden estructural de los films formados se llevó a cabo también un análisis de espectrometría Raman de los mismos. Con fines comparativos, se incluye el espectro correspondiente al GO de partida (Figura 7.8.).

En todos los casos se observaron las bandas de primer orden características de materiales carbonosos G (1580 cm^{-1}) correspondiente a estructuras ordenadas y D (1345 cm^{-1}) correspondiente a regiones desordenadas. Sin embargo, en el caso del film obtenido a 3 V y 4 min, se observó también la presencia de bandas de segundo orden 2D (2684 cm^{-1}) y D+G (2927 cm^{-1}), las cuales son características de materiales con un grado de orden [10,11]. Este resultado corrobora la restauración de los dominios aromáticos en dicho film, representando una prueba adicional del mecanismo descrito.

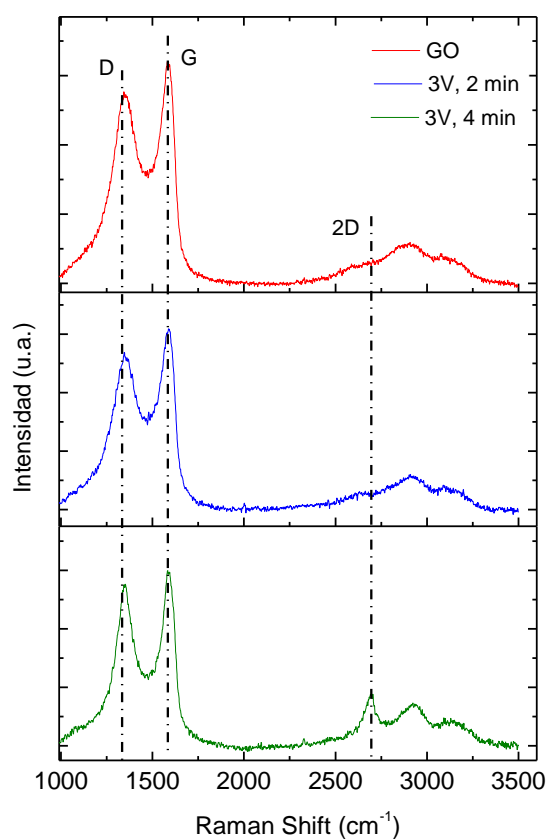


Figura 7.8. Espectros Raman del material de partida y de los films de material grafénico (rGO) formados al aplicar 3V durante 2 min y 4 min.

Es importante señalar que las condiciones de medida en ultra alto vacío requeridas para HRTEM, dan lugar a porcentajes atómicos diferentes a los obtenidos por otras técnicas. Por tanto, los datos de composición atómica se usan con fines comparativos, pero no como valores absolutos. A partir de los datos se propone el siguiente esquema de mecanismo de formación de los films de rGO (Figura 7.9.). En primer lugar, durante la aplicación del campo eléctrico se produce un movimiento de láminas de GO cargadas negativamente hacia el ánodo con el fin de neutralizar dichas cargas [4]. Además, la pérdida de grupos funcionales oxigenados observada está de acuerdo con el proceso de reducción anódica asociado a técnicas electroforéticas el cual contribuye al proceso de formación del film. Se puede asumir que los grupos funcionales carboxílicos situados principalmente en los bordes de las láminas de GO [12] son los responsables del crecimiento de films debido a la descarboxilación oxidativa [4]. Por tanto, el t_{EPD} no sólo condiciona el espesor de la lámina, sino que también contribuye significativamente al proceso de reducción.

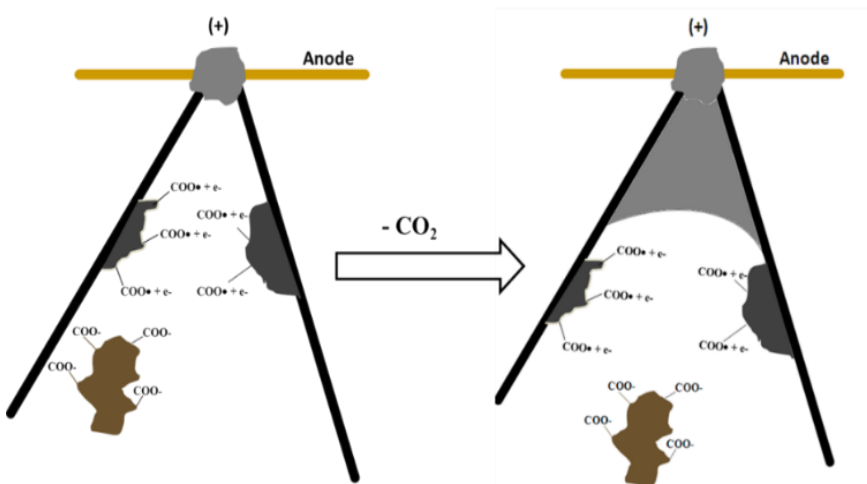


Figura 7.9. Propuesta de mecanismo de formación de films de materiales grafénicos (rGO) mediante depósito electroforético.

7.3. USO DE LA METODOLOGÍA DE DROP-CASTING EN LA OBTENCIÓN DE ELECTRODOS PARA LA OXIDACIÓN ELECTROCATALÍTICA DEL AGUA

Con objeto de aplicar los films de materiales grafénicos formados mediante drop-casting se realizaron experimentos que permitieron evaluar de forma preliminar su uso como materiales activos de electrodo frente a la electrocatálisis del H_2O . Es importante recordar que si bien la cantidad de material depositado en la fabricación de los distintos electrodos investigados fue la misma (3 mg del sólido correspondiente), la cantidad de Rh determinada por ICP-masas (electrocatalizador) era de 3.64 % para TRGO-1 y 5.46 % para TRGO-2 (ver apartado experimental 3.6.1.).

Así, tanto la actividad electrocatalítica de los electrodos investigados, tras la activación del catalizador descrita en el apartado experimental mediante voltamperometría cíclica (Figura 7.10.a.), como su estabilidad fueron evaluados a partir de ensayos cronoamperométricos (Figura 7.10.b.).

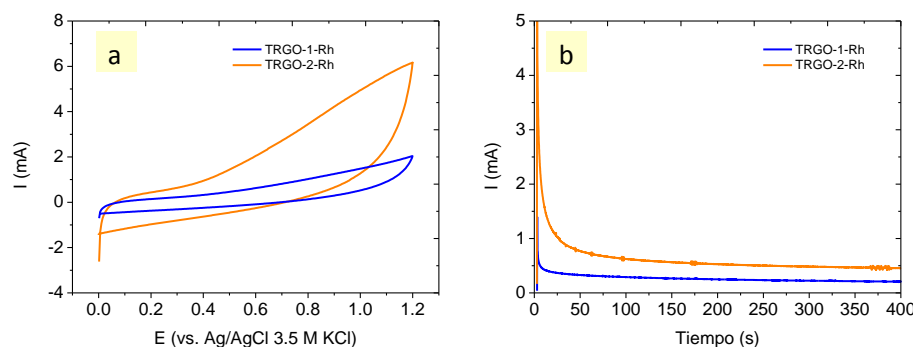


Figura 7. 10. Caracterización de TRGO-1-Rh (azul) y TRGO-2-Rh (naranja) (a) Voltamperogramas cíclicos y (b) Cronoamperogramas.

De manera similar a lo descrito en la bibliografía para complejos similares de Rh, la actividad electrocatalítica fue evaluada por medio del turnover frequency (TOF), valor calculado a partir de cada medida de cronoamperometría. Los valores obtenidos sobre los electrodos se representaron frente al potencial en la Figura 7.10.

Como cabía esperar, ambas muestras mostraron actividad electrocatalítica frente a la reacción de evolución de oxígeno (OER) con valores de TOF entre 0.37 s^{-1}

y 1.75 s^{-1} para TRGO-1-Rh y entre 0.44 y 3.52 s^{-1} para TRGO-2-Rh (Figura 7.11.a.), los cuales reflejan la generación electrocatalítica de O_2 . En la figura 7.11.b. se relaciona ratio de O_2/N_2 con el tiempo de electrocatalisis. Se observa un aumento de la cantidad de O_2 con el tiempo y así como con el aumento del potencial empleado para la cronoamperometría. El hecho de que dicha actividad sea mayor para TRGO-2-Rh puede explicarse atendiendo al tipo de anclaje de dicho Rh al soporte grafénico (a través de COD vs. CO en TRGO-1-Rh).

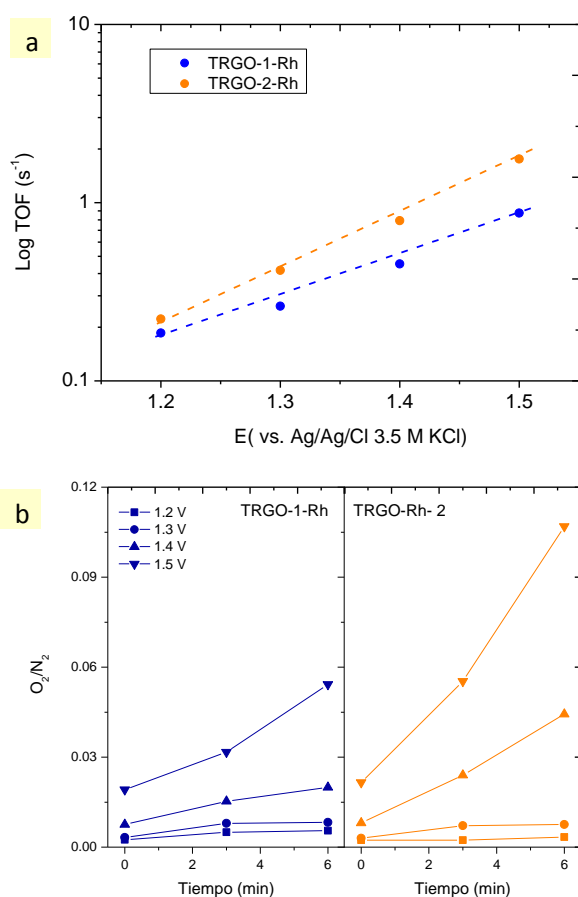


Figura 7. 11. (a) Comparativa de los valores de TOF vs potencial para cada complejo de Rh y (b) evolución de OER para cada material, tomado puntos cada 3 min.

Se observa que a medida que aumenta el tiempo en la cronoamperometría se produce un aumento del contenido en oxígeno, así como, a medida que aumenta el voltaje aplicado.

7.4. CONCLUSIONES

Se ha llevado a cabo la obtención de films de materiales grafénicos a partir de suspensiones acuosas de GO empleando procedimientos en dos pasos (drop casting y reducción *in situ*) y en un único paso (depósito electroforético).

En el primer caso se han utilizado dos sustratos como soportes de los films (Si y HOPG) y se ha constatado la influencia de los mismos en la adhesión de los films depositados siendo mayor en el caso del disco de HOPG, si bien, los valores se igualaron cuando el depositado sobre sustrato de Si alcanzó los 700 °C en el tratamiento térmico. Por otro lado, se ha demostrado la reducción térmica *in situ* de los films de GO a partir de los perfiles de altura derivados del análisis topográfico de los mismos mediante AFM y también, a partir de las imágenes obtenidas en dichos análisis, la forma redondeada de los films obtenidos a altas temperaturas debido a la pérdida de grupos funcionales.

Por otra parte, se ha podido comprobar que el depósito electroforético a partir de suspensiones acuosas de GO es una metodología adecuada para formación de films de material grafénico (rGO). Los parámetros experimentales de la técnica (C_{GO} , V_{EPD} y t_{EPD}) influyen no sólo en el tamaño y espesor de las membranas, sino que son determinantes en su estructura y propiedades químicas. Por un lado, C_{GO} y V_{EPD} condicionan principalmente el tipo de film, pudiendo situarse sobre la superficie de la fibra o anclarse entre fibras. Por otro lado, el t_{EPD} afecta principalmente al tamaño y a la composición química de los films, determinando su grado de reducción no sólo por el contenido en oxígeno, sino también por la restauración de dominios aromáticos tras el proceso de reducción anódico propuesto.

Por último, se ha demostrado que el proceso de drop-casting resulta adecuado para la preparación de electrodos material grafénico/Rh activos frente a la oxidación electrocatalítica del agua.

7.5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] R.S. Hidalgo, D. López-Díaz, M.M. Velázquez, Graphene oxide thin films: Influence of chemical structure and deposition methodology, *Langmuir*. 31 (2015) 2697–2705. doi:10.1021/la5029178.
- [2] A.M. Pérez-Mas, P. Álvarez, N. Campos, D. Gómez, R. Menéndez, Graphene patterning by nanosecond laser ablation: The effect of the substrate interaction with graphene, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 49 (2016). doi:10.1088/0022-3727/49/30/305301.
- [3] Z. González, C. Flox, C. Blanco, M. Granda, J.R. Morante, R. Menéndez, et al., Outstanding electrochemical performance of a graphene-modified graphite felt for vanadium redox flow battery application, *J. Power Sources*. 338 (2017) 155–162. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.10.069.
- [4] S.J. An, Y. Zhu, S.H. Lee, M.D. Stoller, T. Emilsson, S. Park, et al., Thin Film Fabrication and Simultaneous Anodic Reduction of Deposited Graphene Oxide Platelets by Electrophoretic Deposition, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 1259–1263. doi:10.1021/jz100080c.
- [5] X. Gao, J. Jang, S. Nagase, Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms, Product Structures, and Reaction Design, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 832–842. doi:10.1021/jp909284g.
- [6] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, M.D. Gutiérrez, et al., Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide, *Carbon N. Y.* 52 (2013) 476–485. doi:10.1016/j.carbon.2012.09.059.
- [7] F. Reichert, A.M. Pérez-Mas, D. Barreda, C. Blanco, R. Santamaria, C. Kuttner, et al., Influence of the carbonization temperature on the mechanical properties of thermoplastic polymer derived C/C-SiC composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 523–529. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2016.09.005.
- [8] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information, *Carbon N. Y.* 43 (2005) 1731–1742. doi:10.1016/j.carbon.2005.02.018.
- [9] S. Claramunt, A. Varea, D. López-Díaz, M.M. Velázquez, A. Cornet, A. Cirera, The Importance of Interbands on the Interpretation of the Raman Spectrum of Graphene Oxide, *J. Phys. Chem. C*. 119 (2015) 10123–10129. doi:10.1021/acs.jpcc.5b01590.
- [10] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, et al., Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 187401.

- doi:10.1103/PhysRevLett.97.187401.
- [11] R. Saito, A. Jorio, A.G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, M.A. Pimenta, Probing Phonon Dispersion Relations of Graphite by Double Resonance Raman Scattering, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2001) 27401. doi:10.1103/PhysRevLett.88.027401.
- [12] R.S. Hidalgo, D. López-Díaz, M.M. Velázquez, Graphene Oxide Thin Films: Influence of Chemical Structure and Deposition Methodology, *Langmuir*. 31 (2015) 2697–2705. doi:10.1021/la5029178.

8

ARQUITECTURAS 3D: OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO DE OBTENCIÓN DE MEMBRANAS DE MATERIALES GRAFÉNICOS

En este capítulo se evalúa cómo el uso de diferentes disolventes, y tratamientos de reducción mejoran el proceso de formación y estabilidad de membranas free-standing

Contenido

- 8.1. Formación de membranas en medio acuoso
 - 8.2. Influencia del medio alcohólico en la formación de membranas
 - 8.3. Influencia del pH del medio acuoso en la formación de membranas
 - 8.4. Reducción térmica y química de las membranas. Uso en el crecimiento de células epiteliales oculares
 - 8.5. Formación de membranas híbridas estructuradas por capas
 - 8.6. Conclusiones
-

ARQUITECTURAS 3D: OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO DE OBTENCIÓN DE MEMBRANAS DE MATERIALES GRAFÉNICOS

La filtración a vacío es una de las técnicas comúnmente empleadas en la formación de membranas de GO a partir de suspensiones acuosas, si bien los tiempos de procesado pueden resultar prolongados como consecuencia de ciertas características de las suspensiones, como su viscosidad. Además, en la literatura está ampliamente descrito el uso de filtros de alúmina porosa (AOO) como soportes de dicho proceso de filtrado. Este hecho no sólo encarece el precio de obtención de las membranas, sino que puede dar lugar a la generación de impurezas de aluminio (en forma de Al^{3+}) en las mismas, ya que el carácter ácido de las suspensiones de GO empleadas puede provocar la disociación de dicha alúmina durante el filtrado [1].

En este contexto, en este capítulo se aborda el estudio de diferentes mejoras encaminadas tanto a recortar los tiempos de formación de las membranas como a la eliminación de las impurezas citadas anteriormente. Para ello, se describe y estudia el uso de disolventes orgánicos y alcohólicos en la conformación de las membranas, así como diferentes tratamientos de reducción para mejorar la estabilidad de las mismas. Con las membranas más estables se lleva a cabo un ensayo de crecimiento celular in vitro de células del epitelio pigmentario de retina y del epitelio corneal, ARPE 19 [2] y HCE-VS40 [3], respectivamente.

Finalmente, se describe el diseño de membranas híbridas en las que se combinan los materiales grafénicos con nanotubos de carbono, desarrollado durante la estancia predoctoral realizada en la Universidad de Oxford.

8.1. FORMACIÓN DE MEMBRANAS EN MEDIO ACUOSO

Partiendo de un óxido de grafito elaborado a partir del grafito comercial (como se explicó en el Capítulo 3.4.3) se preparó una suspensión acuosa de GrOC1 la cual fue sometida a tiempos crecientes de ultrasonidos/centrifugación dando lugar a suspensiones de óxido de grafeno etiquetadas como GOC1-2h, GOC1-8h y GOC1-

16h, respectivamente. A continuación, se tomó una fracción de las suspensiones así preparadas (500 ppm, 60 mL, agua Milli Q) para llevar a cabo el proceso de filtración sobre el filtro anteriormente descrito. Se determinó el tiempo necesario para filtrar cada suspensión y crear la membrana así como la masa de las membranas finales obtenidas a distintos tiempos de filtrado respecto a la masa de GOC1-t en la suspensión inicial (Figura 8.1)

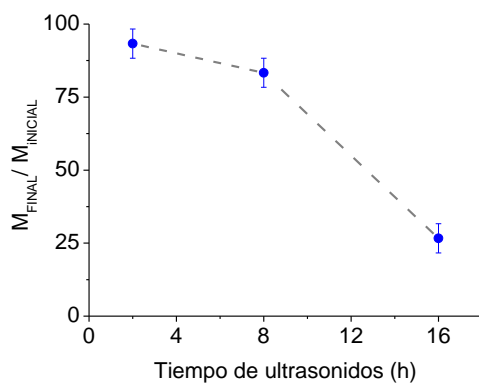


Figura 8. 1. Representación de la masa final de la membrana en función del tiempo de ultrasonidos de la suspensión de partida.

Así para GOC1-2h los tiempos de procesado resultaron mayores que para GOC1-16h (72h para GOC1-2h frente a 4h para GOC1-16h), si bien en este último caso la mayor parte del material grafénico se perdió a través de los poros del filtro. De acuerdo con la literatura [4], el tamaño de las láminas de GO es inversamente proporcional al tiempo de ultrasonidos, lo cual es determinante a la hora de evaluar el filtrado. Esto justifica la pérdida de material durante el filtrado y debido a la escasez de material grafénico (pérdida de 75%), la membrana resultante no presentó una buena estabilidad mecánica. Teniendo esto en cuenta se eligió como suspensión de partida la de GOC1-8h alcanzándose así un compromiso entre los tiempos de filtrado/evaporación de la suspensión acuosa (no superiores a 3 días) y la masa de material grafénico que forma la membrana final (al menos 20 mg, 80 % del GO-8h en suspensión).

Las membranas obtenidas ($\varnothing \approx 40$ mm, espesor $\approx 3.5 \pm 1.0$ μm) presentaban el color marrón típico de las suspensiones de GO, si bien resultaban traslúcidas a la luz (Figura 8.2.). Adicionalmente los análisis de EDX confirmaron la ausencia de impurezas (no se detectó contenido alguno en Al) lo que podría contribuir a su aplicación en el campo biomédico.

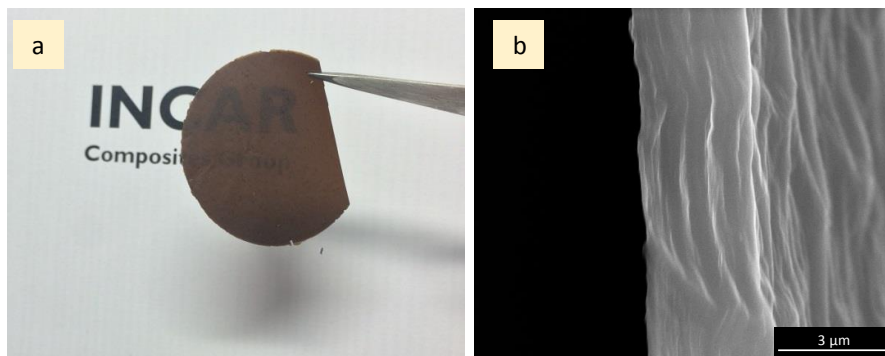


Figura 8.2. (a) Aspecto de la membrana *free-standing* y (b) imagen SEM de su sección transversal

8.2. INFLUENCIA DEL MEDIO ALCOHÓLICO EN LA FORMACIÓN DE MEMBRANAS

En este apartado se propone el uso de suspensiones alcohólicas de GO con objeto de reducir los altos tiempos de procesado descritos anteriormente. Para ello se seleccionaron como disolventes tres alcoholes: MeOH, EtOH y PrOH. Un cuarto alcohol, BuOH, se seleccionó con fines meramente comparativos. Estos alcoholes deberían garantizar la estabilidad de las suspensiones de GO formadas ya que, al igual que el H_2O , son disolventes polares próticos. Sin embargo, dicha estabilidad se verá determinada por el tamaño de la cadena carbonosa del alcohol. Adicionalmente, al presentar un menor punto de ebullición deberían reducir los tiempos de filtrado y se favorece la evaporación, ya que, a largos tiempos de procesado, ocurren los dos fenómenos: filtración y evaporación.

Así, al igual que en el caso anterior, se partió de suspensiones de GOC1-8h (500 ppm, 60 mL) en los diferentes alcoholes propuestos. Las suspensiones se

caracterizaron mediante AFM (Figura 8.3.). Se encontraron distribuciones de lámina semejantes al GO de partida (Figura 8.3.a-f), sin embargo, a partir de PrOH las láminas tienden a plegarse sobre sí mismas dando lugar a un perfil de alturas rugoso (Figura 8.3.g-i.).

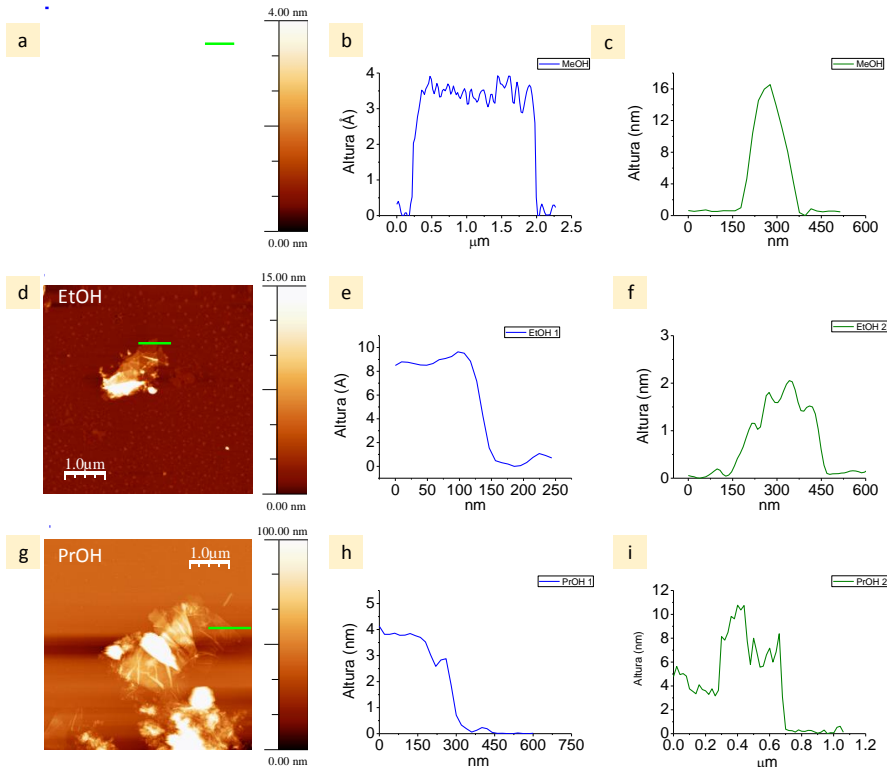


Figura 8.3. Topografía por AFM de las láminas de GO en medios alcohólico y sus correspondientes perfiles de altura (a)-(c) MeOH, (d)-(e) EtOH, (g)-(i) PrOH.

Los tiempos de procesamiento se redujeron aproximadamente un 25% y un 40% para suspensiones de PrOH. A la vista de las imágenes (Figura 8.4.), tras el filtrado, existen diferencias significativas en las topografías de las membranas resultantes de cada suspensión. A partir de GO-8h-MeOH y GO-8h-EtOH se obtuvieron membranas con relieve granular que las hace mecánicamente más inestables que las obtenidas en el apartado anterior. Al mismo tiempo no fue posible conseguir estructuras free-

standing a partir de las otras dos suspensiones. Este resultado estaría de acuerdo con la presencia de cadenas carbonosas más largas. Éstas contribuirían al plegamiento de las láminas de GO dificultando la interacción de los ácidos carboxilos (situados mayoritariamente en los bordes de lámina) responsable de la formación de las membranas. Con el fin de comprobar este hecho se llevaron a cabo análisis de espectroscopía FTIR (Figura 8.5.).

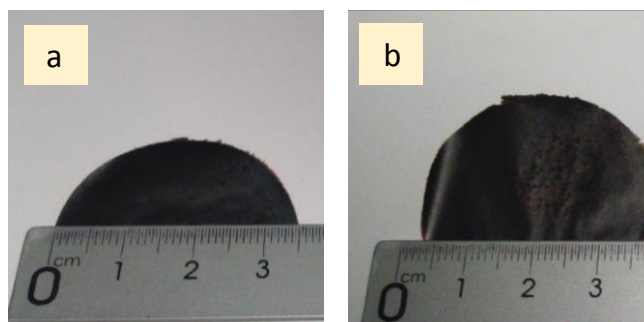


Figura 8.4. Estado de las membranas de (a) GO-8h-MeOH y (b) GO-8h-EtOH tras separarlas del filtro

Se observan diferencias significativas tanto en el contenido de enlaces C=C (banda 1610 cm^{-1}) como en el de grupos carbonilo/carboxilo (C=O, 1725 cm^{-1}). Así las membranas formadas a partir de GO-8h-MeOH y GO-8h-EtOH presentan mayor aromaticidad y menor contenido en los citados grupos funcionales corroborando el hecho de que son éstos últimos los principales responsables de la formación de las membranas. Por otro lado en las membranas derivadas de las suspensiones alcohólicas de cadena más larga los grupos mayoritarios son los fenoles (C-OH, 1225 cm^{-1}).

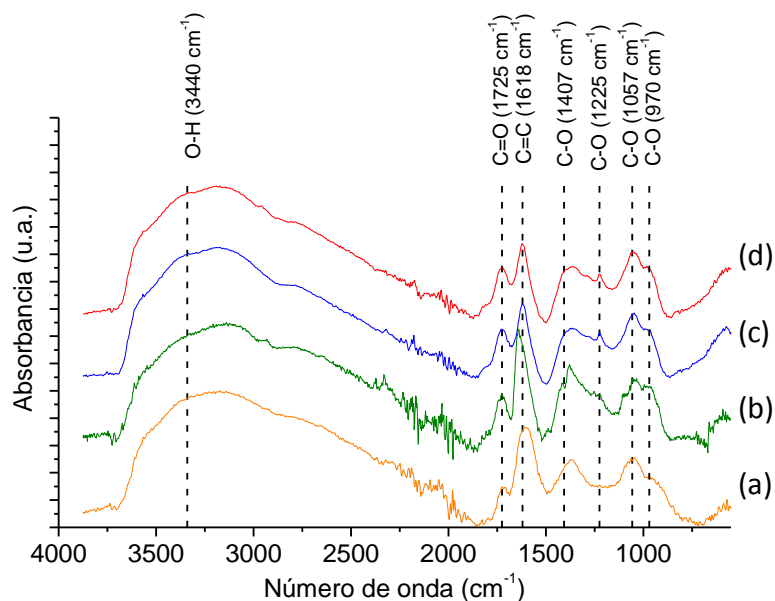


Figura 8.5. FTIR normalizado de las membranas (a) GO-8h-MeOH, (b) GO-8h-EtOH, (c) GO-8h-PrOH y (d) GO-8h-BuOH.

Por lo tanto, es posible concluir que, si bien el empleo de suspensiones alcohólicas de GO reduce el tiempo de obtención de membranas (debido fundamentalmente al menor punto de ebullición de los disolventes usados) éstas presentan peores prestaciones que las anteriores llegando incluso a no formarse en determinados casos.

8.3. INFLUENCIA DEL pH DEL MEDIO ACUOSO EN LA FORMACIÓN DE MEMBRANAS

De acuerdo con el apartado anterior la presencia/ausencia de determinados grupos funcionales oxigenados es determinante a la hora de evaluar la formación de membranas de GO. Por ello, y volviendo al medio acuoso, el pH de las suspensiones de GO (marcado carácter ácido) también fue investigado como parámetro de interés a la hora de entender el mecanismo de formación de tales membranas.

Shih et al. [5] han descrito que a valores de pH ácidos los grupos carboxilo están protonados disminuyendo el carácter hidrofílico de las suspensiones de GO, lo cual podría contribuir de forma negativa en la subsecuente formación de membranas. Sin embargo, este problema se solucionaría a pH básicos. En este contexto, este capítulo investiga el efecto del pH de la suspensión acuosa de GO-8h sobre la formación de las correspondientes membranas. Para ello y haciendo uso de NaOH y H₂SO₄ se modificó el pH de dicha suspensión en el rango 1-11.

En primer lugar, se observó que la velocidad de filtración de las suspensiones de GO de partida disminuía un 10 % cuando sus valores de pH eran o muy ácidos o muy básicos, a valores intermedios apenas existen variaciones. El estudio de la topografía de dichas suspensiones mediante AFM (Figura 8.6.) manifestó diferencias significativas, mostrando la suspensión con el pH más ácido una mayor población de láminas pequeñas de material grafénico. Por otro lado, los perfiles de alturas medidos en ambos casos resultaron ser comparables (1.20 ± 0.10 nm). No obstante, algunos autores esperan que la protonación de grupos ácidos contribuya a aumentar la altura de las láminas [6]. Debido a la reducción de la carga negativa de las láminas, se disminuye la repulsión entre ellas provocando la aglomeración. Sin embargo, en este caso, las alturas de las láminas expuestas a suspensiones acuosas con pH extremos presentan una ligera diferencia. Se comprobó que la altura correspondiente a medios ácidos es menor que la de medios alcalinos (1.20 ± 0.10 y 1.30 ± 0.10 nm, respectivamente), corroborando que la repulsión electrostática decrece también entre lámina y sustrato.

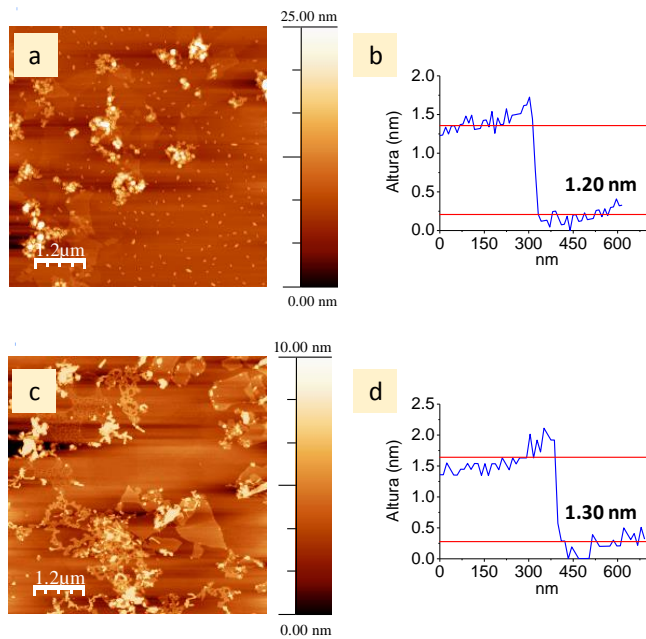


Figura 8.6. Topografía y perfiles de altura obtenidos a partir de suspensiones de GO de pH (a-b) ácido, H₂SO₄ y (c-d) básico, NaOH.

Una vez filtradas las suspensiones y con objeto de estudiar la estructura de los tipos de membranas resultantes se llevaron a cabo medidas de espectroscopía Raman (Figura 8.7.a.). Si bien tanto las membranas procedentes de suspensiones ácidas (Figura 8.7.a-b.) como básicas (Figura 8.7.d-e.) presentan espectros de primer orden característicos de materiales carbonosos (aparición de las típicas bandas D y G) sólo en las segundas (valores de pH superiores a 7) el espectro de segundo orden aparece más claramente definido. Este hecho, junto con los menores valores de I_D/I_G calculados (Figura 8.7.b), es indicativo de la existencia de una mayor orden estructural en las membranas de pH básico. En el caso de las membranas de pH ácido la mayor concentración de H⁺ podría ser la causante del desorden del material.

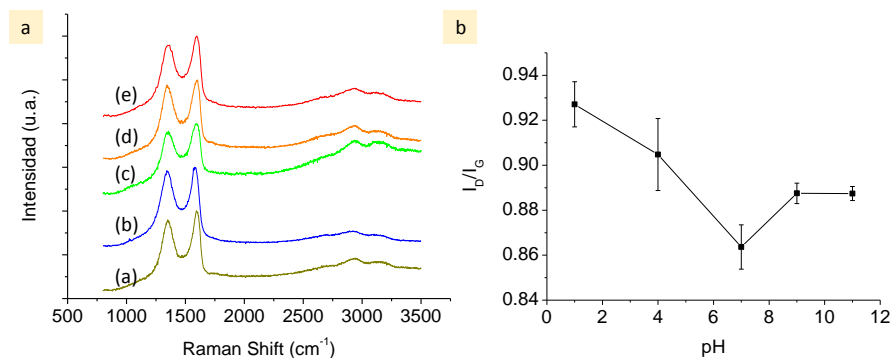


Figura 8. 7. a) Espectros Raman de las membranas obtenidas en medio acuoso con diferentes pH: (a) pH=1, (b) pH=4, (c) pH=7, (d) pH=9 y (e) pH=11. b) Relación I_D/I_G frente a los valores de pH.

El análisis FTIR de dichas membranas básicas (Figura 8.8.) pone de manifiesto la marcada desaparición de la banda correspondiente a los grupos hidroxilo, así como el descenso de las bandas asociadas a los grupos carbonilo/carboxilo (1715 cm⁻¹) y epoxi (1170 cm⁻¹) lo cual podría explicarse atendiendo a un proceso de reducción experimentado por las membranas debido al agente reductor (medio básico) y al incremento de temperatura consecuencia de la reacción de neutralización del ácido. Dicha reducción estaría de acuerdo con el aumento del orden estructural en estas membranas (restauración de la red aromática).

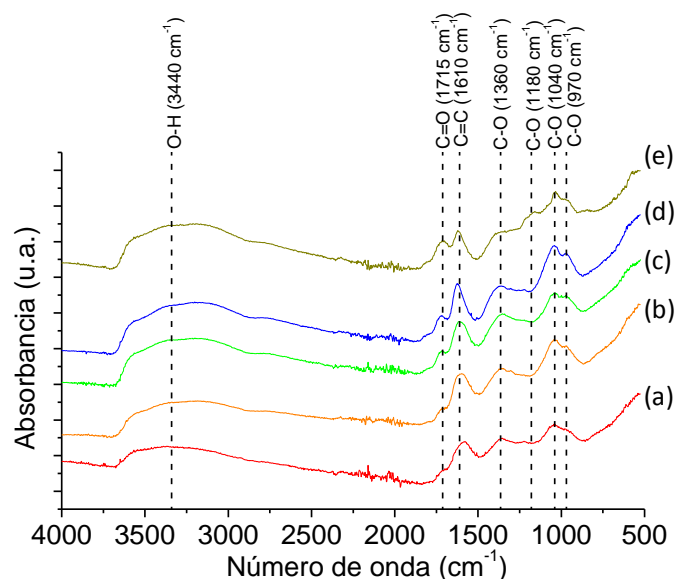


Figura 8. 8. Espectros de infrarrojo de las membranas obtenidas en medio acuoso con diferentes pH: (a) pH=11, (b) pH=9, (c) pH=7, (d) pH=4 y (e) pH= 1.

Las medidas de XRD realizadas (Figura 8.9.a) también confirman este hecho, produciéndose un desplazamiento de la familia de planos (001). Así la distancia interlaminar calculada a partir de la ley de Bragg (ec. 3. 2.) disminuyó desde 8.93 Å (medida sobre membranas procedentes de pH ácidos) hasta 7.98 Å para pH=7. La representación de la posición angular 2θ frente al valor del pH de la suspensión inicial (Figura 8.9. b) da lugar a una relación semejante a la obtenida con los cocientes de intensidades de los espectros de Raman (Figura 8.7.b.).

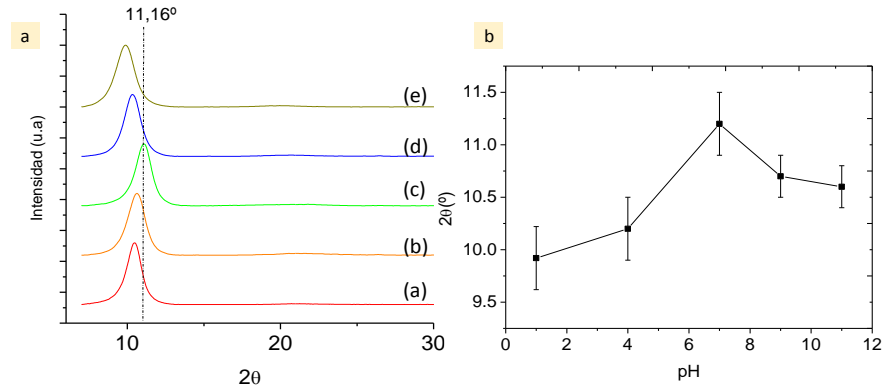


Figura 8. 9. a) Difractogramas de las membranas obtenidas en medio acuoso con diferentes pH: (a) pH=11, (b) pH=9, (c) pH=7, (d) pH=4 y (e) pH= 1. b) desplazamiento de 2θ con el pH).

Con la idea de corroborar la idea anterior, la representación de la intensidad del pico 2θ frente al valor I_D/I_G (Figura 8.10.) permitió establecer una relación lineal entre los datos de XRD y Raman (Ecuación insertada en Figura 8.10.). Así el orden cristalino en la dirección Z (L_c) está íntimamente ligado a la posición angular del pico (002) de difracción y al cociente de intensidades de bandas de los espectros Raman.

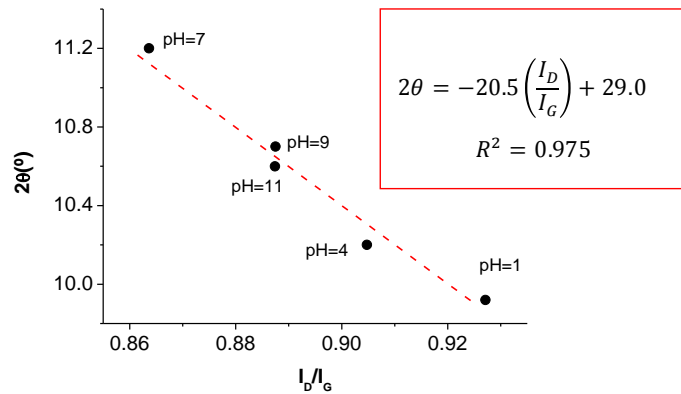


Figura 8. 10. Relación entre la posición angular del difractograma con el cociente de intensidades I_D/I_G .

En la gráfica se observa la relación lineal entre el cociente de intensidades D y G y la posición angular de los difractogramas. El valor correspondiente a mayor orden cristalino debe presentar una relación I_D/I_G tendente a cero y a la vez un pico cristalino cercano a 26° . Por tanto, se observa claramente que este comportamiento se observa para las membranas a pH neutro.

Por último, todos los tipos de membranas fueron sometidos a ensayos mecánicos de tracción encontrándose diferencias significativas en los módulos de Young correspondientes (Figura 8.11.). A la vista de los resultados, las membranas obtenidas a partir de suspensiones básicas son más resistentes que las derivadas de suspensiones ácidas con módulos de Young que alcanzan los 38 ± 3 GPa (frente a los 7 ± 3 GPa de las otras membranas) valores más elevados que los encontrados en la literatura [7]. Estos excelentes resultados podrían explicarse atendiendo al mayor orden estructural presente en dichas membranas.

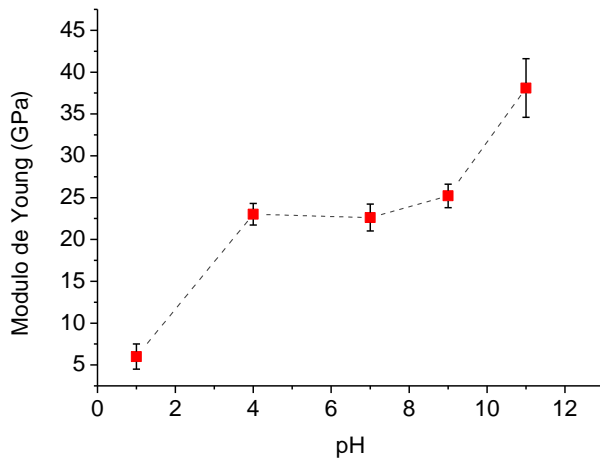


Figura 8. 11. Módulo de Young de membranas a diferentes pH.

8.4. REDUCCIÓN TÉRMICA Y QUÍMICA DE LAS MEMBRANAS. USO EN EL CRECIMIENTO DE CÉLULAS EPITELIALES OCULARES

Como se comentó anteriormente, las membranas obtenidas a partir de suspensiones ácidas de GO carecen de la estabilidad necesaria para ciertas aplicaciones. Si bien Yeh y colaboradores [1] demostraron que tales membranas eran estables en medio acuoso, dicha estabilidad se debía a las impurezas de Al^{3+} derivadas del empleo de los filtros de AAO. Sin embargo, y como ha quedado demostrado, las membranas obtenidas en esta memoria carecen de tales impurezas por lo que es necesario buscar métodos alternativos que permitan aumentar su estabilidad sin necesidad de modificar los valores de pH de la suspensión de partida. En este contexto se propone someter a las membranas (pH=3) a dos tratamientos de reducción, uno térmico y otro químico (apartado 3.4.3.1.).

De acuerdo con la Figura 8.11., el tratamiento térmico (entre 150 y 1000 °C) produce cambios significativos en las membranas, apreciables a simple vista ya que el color de las mismas cambia del marrón original a un gris típico de materiales grafénicos reducidos [8,9]. En paralelo el contenido en oxígeno de las membranas medido por análisis elemental disminuye a medida que aumenta la T del tratamiento térmico (desde 45 % para el inicial, 43 % para TR150, 25 % para TR300, 12 % para TR700 y 1 % para TR1000), lo cual está de acuerdo con la reducción parcial de las mismas a consecuencia de la eliminación de grupos funcionales oxigenados. Por otra parte, el tratamiento químico (empleando HI) también originó un cambio en el color de las membranas y el contenido en oxígeno se redujo al 37 %.

Con objeto de comprobar la mejora de estabilidad en agua de las membranas así reducidas se llevó a cabo un ensayo de mojabilidad sobre las mismas (Figura 8.12.). De acuerdo con los resultados obtenidos la membrana pasa a tener un comportamiento más próximo a un material hidrófobo por encima de 300 °C de tratamiento térmico, siendo 85 ° el ángulo de contacto de la gota con la membrana tratada a 1000 °C.

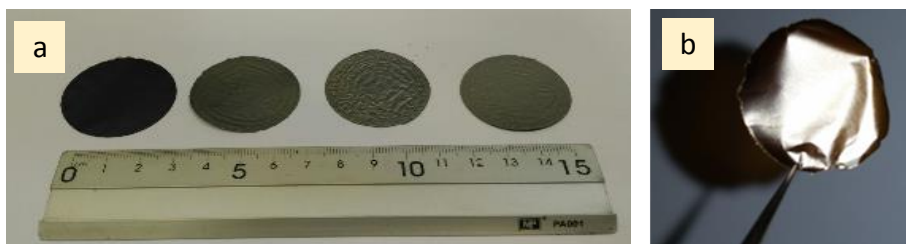


Figura 8. 12. Aspecto de las membranas (a) reducidas térmicamente, colocadas en orden creciente desde 150-1000 °C y (b) reducida químicamente.

Aunque el GO no presenta la estructura perfecta que confiere propiedades excelentes en campos como la electrónica, las impurezas presentes en el GO suponen una ventaja para otro tipo de aplicaciones, desde filtración de gases hasta aplicaciones biológicas y biomédicas [11–13].

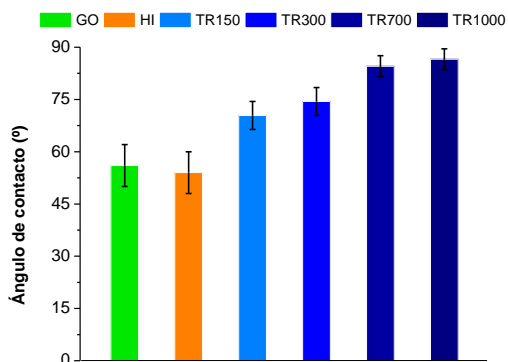


Figura 8. 13. Ángulo de contacto del material de la membrana de GO inicial (verde), membranas con el tratamiento ácido con HI (naranja) y el tratamiento de reducción con temperatura (escala de azules).

Con estas propiedades en mente, se llevó a cabo un estudio de la inmunofluorescencia en colaboración con el Instituto Fernández Vega (Oviedo) para las membranas resistentes y con bajo ángulo de contacto (Figura 8.14.). Por tanto, se han seleccionado las temperaturas más bajas de tratamiento (150 y 300 °C), puesto que a altas temperaturas la membrana no presentaba mojabilidad adecuada

y se comparó con el tratamiento químico, que es más utilizado en literatura (HI) [14]. Estas membranas han sido descritas en el apartado (8.5.) y el procedimiento de crecimiento celular ha sido descrito en el Capítulo 3, apartado 3.6.2.

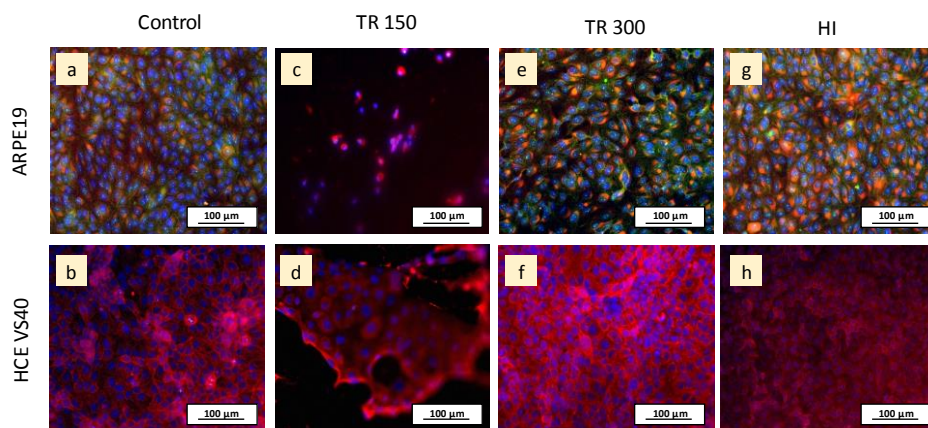


Figura 8. 14. Crecimiento celular del epitelio corneal y pigmentario de retina sobre (a-b) muestra de cultivo control sin GO y sobre membranas reducidas térmicamente a (c-d) 150 °C, (e-f) 300 °C y (g-h) membranas reducidas químicamente.

Como se puede observar se expresan claramente los marcadores característicos de cada tipo celular en todos los casos. En las ARPE 19 se observa claramente el citoesqueleto celular y las uniones intercelulares, regiones roja y verde, respectivamente. En las HCE VS40 se observa también el citoesqueleto marcado en rojo por CK. Por tanto, ambas líneas celulares son capaces de adherirse y proliferar sobre la superficie de las diferentes membranas de materiales grafénicos, tanto las obtenidas por reducción térmica a 150 °C y 300 °C (Figura 8.14.c-f) como por reducción química con HI (Figura 8.14.g-h).

8.5. FORMACIÓN DE MEMBRANAS HÍBRIDAS DE CNT/GO

Hybrid buckypapers (HBPs) consisting of a selection of nanomaterials can be tailored towards performance requirements of applications, such as gas sensors,

catalyst supports, and drug delivery [14]. Applications such structural components in aeronautics, often consisting of complex parts, require lightweight but strong materials in order to reduce of fuel consumption. Hybrid BPs can offer both features. Traditionally, BPs were made using single-wall carbon nanotubes (SWCNTs) and only few attempts were reported on multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs)-based BPs which turned out to be much less stable and hence required functionalisation of the MWCNTs or additives [15]. To address this challenge hybrid buckypapers were prepared using graphene materials. The methodology involves a layer-by-layer deposition of various carbon materials in suspension in order to develop structures that give rise to a wide range of functional designs. Layer-by-layer hybrid structures with diameters of 4 cm were generated using a filtration system connected to a vacuum pump. Three types of BPs were produced: pure GO (GOBP) and a hybrid of GO/CNT (HBP) and pure CNT (NTBP) (Figura 8.15.).

BPGO presents a shiny surface due to the footprints of the filter and the other face was similar to that of the GO in the HBP. However, the MWCNT in the roughness is more visual in both HBP and NTBP.

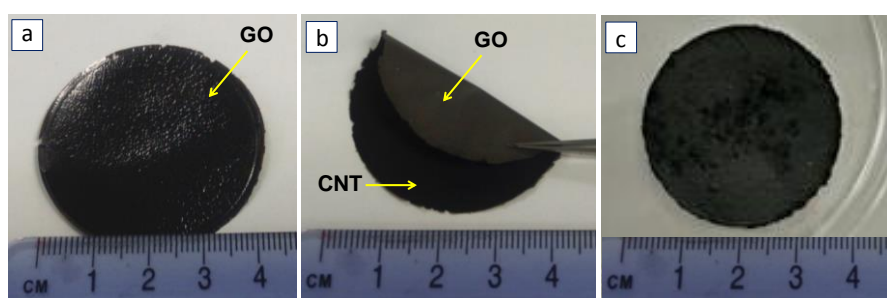


Figure 8. 15. Buckypapers (a) pure GO (GOBP) (b) hybrid GO/MWCNT (HBP) and (c) pure MWCNT (NTBP).

The GOBP (20mg) and the HBP (12 mg) were $7.0\pm 1.9 \mu\text{m}$ and $4.4\pm 0.7 \mu\text{m}$ thick respectively (Figure 8.16.). The distribution of GO in the GOBP was better compared to the distribution of nanomaterials in GO-CNT, where layers of CNTs appeared out of the plane. The NTBP was two orders thicker, in order to prevent from breaking it was necessary to increase the thickness (Figure 8.16.).

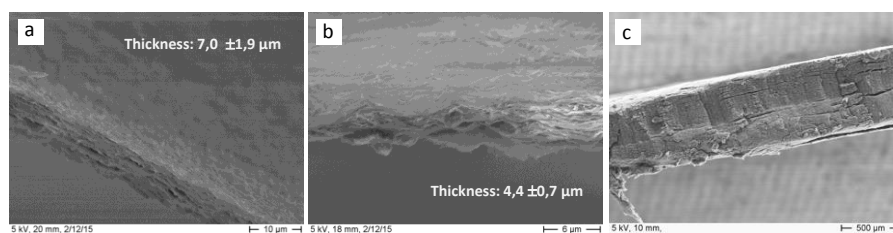


Figure 8.16. Morphology of the as synthesised buckypapers (a) pure GO (GOBP) (b) hybrid GO/MWCNT (HBP) and (c) pure MWCNT (NTBP).

The difference in the thickness is related to the quantity of material used; in the case of GO the entire sample was retained by the filter, whilst in the case of GO-CNT loss of material was observed during filtration, which explains also the difference in mass. Both BPs exhibited similar densities and calculated values were ca. $2.20 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$, similar to the density of aluminum. It was found that the hybrid BP was composed of 70 % of CNT and of 30% GO (Figure 8.17.).

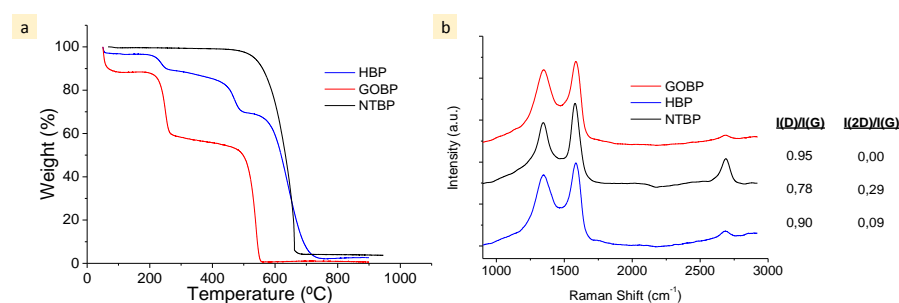


Figure 8.17. (a) TGA of CNT, GO and the bilayer CNT-GO, (b) Raman spectra of GOBP (red), NTBP (blue) and HBP (black).

The sp^2 -bonded carbon atoms in graphene materials exhibit a first-order signal at $\text{ca.} 1575 \text{ cm}^{-1}$ (G peak) assigned to zone center phonons with E_{2g} symmetry, and second-order signals between 2400 and 3500 cm^{-1} , the most important appears at 2690 cm^{-1} , (2D peak). The appearance of disorders, results in a second peak at around 1350 cm^{-1} (D peak), assigned to K-point phonons with A_{1g} symmetry, accompanied by another peak at 1610 cm^{-1} , which is called D'-peak [16]. Accordingly, Raman spectra of GO present a disordered structure since the second

order is missing in all the spectra (Figure 4.b). However, a slight difference could be observed, the I_D/I_G ratio decreased from 0.95 to 0.90 after adding the CNT to GO which implies an increase in the order although the 2D band is soft. The I_D/I_G is *ca.* 0.80 for CNT. The 2D peak is only strong in the case of CNT due to the high order in CNT.

TEM images of the HP hybrid interface allowed to determine punctual interactions between CNT and GO. Their electrostatic interaction (Figure 8.18.) contributes to increase the interaction energy between GO and CNT and it is shown areas where the interaction is continuous and some other where the behavior is sharper.

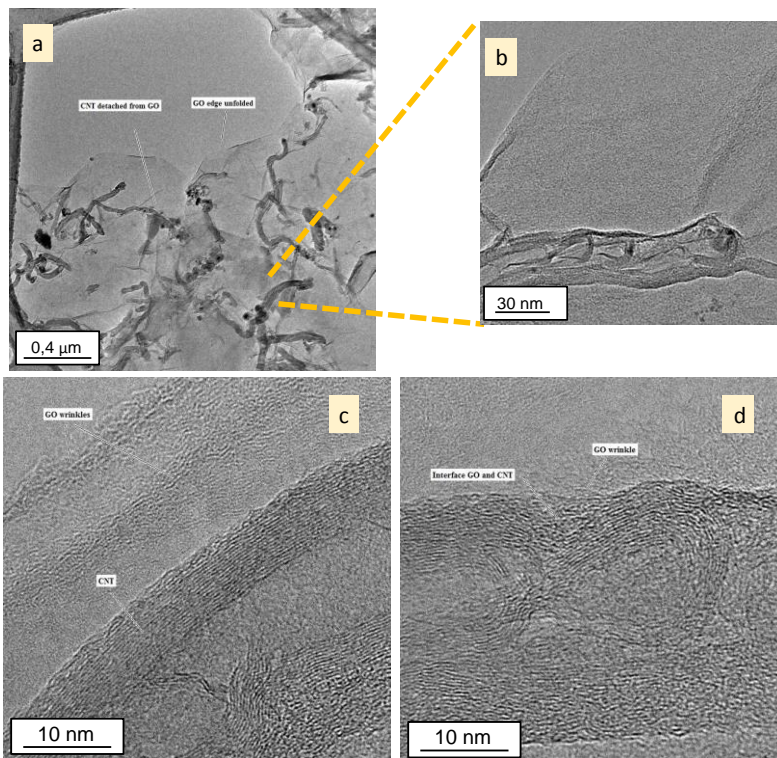


Figure 8.18. TEM images (a) homogenous distribution (b) a MWCNT wrapped by GO, (c) discontinuous interaction and (d) continuous interaction of CNT and GO.

The values calculated for the Young's Modulus were 14,3 GPa for GOBP, 2GPa for HBP and 0.7 GPa for CNT [23] (Table 8.1.). However, HBP exhibit the highest ductility (nearly twice that of the BP GO), this could be due to the increase of the interaction energy between GO and CNT improves the ductility.

Table 8.1. Parameters of the mechanical behavior of the three types of BP.

BP	Young's Modulus (GPa)	Strain(%)
NTBP	0.7	1.7
HBP	2.0	6.7
GOBP	14.3	3.3

These preliminary results show that despite having high disorder in the GOBP compared with NTNB and HBP, GO BP exhibited the highest stiffness fragility. The addition of CNT improved the ductility of these buckypapers. These features together with their lightweight nature make hybrid BPs an ideal candidate for applications that require strong and lightweight materials.

8.6. CONCLUSIONES

En este capítulo se han formado arquitecturas 3D a partir de suspensiones de óxidos de grafeno. Con los nuevos filtros propuestos se lograron obtener membranas de GO en medio acuoso que no presentaron contaminación. El uso de medios alcohólicos en las suspensiones de GO permitieron acortar los tiempos de filtración y se observó que la formación de membranas está directamente relacionada con la polaridad del disolvente en el que se encuentra el GO, de forma que alcoholes de cadena corta contribuyen positivamente a la formación de membranas. El cambio del pH, además de acortar los tiempos de formación, permitió estudiar y mejorar las propiedades mecánicas a tracción de las membranas. El uso de membranas híbridas (combinaciones GO/CNT), favorecen la ductilidad de la membrana resultante, debido a las interacciones GO-CNT. Finalmente, las membranas obtenidas a partir de medio acuoso fueron testadas exitosamente como sustratos de crecimiento celular.

8.7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] C.-N. Yeh, K. Raidongia, J. Shao, Q.-H. Yang, J. Huang, On the origin of the stability of graphene oxide membranes in water., *Nat. Chem.* 7 (2014) 166–70. doi:10.1038/nchem.2145.
- [2] K.C. Dunn, A.E. Aotaki-Keen, F.R. Putkey, L.M. Hjelmeland, ARPE-19, A Human Retinal Pigment Epithelial Cell Line with Differentiated Properties, *Exp. Eye Res.* 62 (1996) 155–170. doi:10.1006/exer.1996.0020.
- [3] K. Araki-Sasaki, Y. Ohashi, T. Sasabe, K. Hayashi, H. Watanabe, Y. Tano, et al., An SV40-immortalized human corneal epithelial cell line and its characterization., *Invest. Ophthalmol. Vis. Sci.* 36 (1995) 614.
- [4] C. Botas, A.M. Pérez-Mas, P. Álvarez, R. Santamaría, M. Granda, C. Blanco, et al., Optimization of the size and yield of graphene oxide sheets in the exfoliation step, *Carbon N. Y.* 63 (2013) 576–578. doi:10.1016/j.carbon.2013.06.096.
- [5] C.-J. Shih, S. Lin, R. Sharma, M.S. Strano, D. Blankschtein, Understanding the pH-Dependent Behavior of Graphene Oxide Aqueous Solutions: A Comparative Experimental and Molecular Dynamics Simulation Study, *Langmuir.* 28 (2012) 235–241. doi:10.1021/la203607w.
- [6] S. Kashyap, S. Mishra, S.K. Behera, Aqueous Colloidal Stability of Graphene Oxide and Chemically Converted Graphene, *J. Nanoparticles.* 2014 (2014) 6. doi:10.1155/2014/640281.
- [7] D.A. Dikin, S. Stankovich, E.J. Zimney, R.D. Piner, G.H.B. Dommett, G. Evmenenko, et al., Preparation and characterization of graphene oxide paper, *Nature.* 448 (2007) 457–460.
- [8] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010). doi:10.1039/b917103g.
- [9] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, M.D. Gutiérrez, et al., Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide, *Carbon N. Y.* 52 (2013) 476–485. doi:10.1016/j.carbon.2012.09.059.
- [10] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, The electronic properties of graphene, *Rev. Mod. Phys.* 81 (2009) 109–162. doi:10.1103/RevModPhys.81.109.
- [11] R.K. Joshi, P. Carbone, F.C. Wang, V.G. Kravets, Y. Su, I. V Grigorieva, et al., Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes., *Science.* 343 (2014) 752–4. doi:10.1126/science.1245711.

- [12] J.-T. Jeong, M.-K. Choi, Y. Sim, J.-T. Lim, G.-S. Kim, M.-J. Seong, et al., Effect of graphene oxide ratio on the cell adhesion and growth behavior on a graphene oxide-coated silicon substrate, *Sci. Rep.* 6 (2016) 33835. doi:10.1038/srep33835.
- [13] C. Chung, Y.K. Kim, D. Shin, S.R. Ryoo, B.H. Hong, D.H. Min, Biomedical applications of graphene and graphene oxide, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 2211–2224. doi:10.1021/ar300159f.
- [14] A. Schwengber, H.J. Prado, D.A. Zilli, P.R. Bonelli, A.L. Cukierman, Carbon nanotubes buckypapers for potential transdermal drug delivery., *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.* 57 (2015) 7–13. doi:10.1016/j.msec.2015.07.030.
- [15] E. Moaseri, B. Bazubandi, M. Karimi, M. Baniadam, M. Maghrebi, Fabrication of robust multiwalled carbon nanotube buckypapers through crosslinking reaction of epoxy chains with its curing agent, *Polym. Compos.* (2015) n/a-n/a. doi:10.1002/pc.23870.
- [16] C. JOHNSON, J. PATRICK, K. MARKTHOMAS, Characterization of coal chars by Raman spectroscopy, X-ray diffraction and reflectance measurements, *Fuel.* 65 (1986) 1284–1290. doi:10.1016/0016-2361(86)90243-7.
- [17] F. Reichert, A.M. Pérez-Mas, D. Barreda, C. Blanco, R. Santamaria, C. Kuttner, et al., Influence of the carbonization temperature on the mechanical properties of thermoplastic polymer derived C/C-SiC composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 523–529. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2016.09.005.
- [18] A. Cuesta, P. Dhmelincourt, J. Laureyns, A. Mart??nez-Alonso, J.M.D. Tasc??n, Raman microprobe studies on carbon materials, *Carbon N. Y.* 32 (1994) 1523–1532. doi:10.1016/0008-6223(94)90148-1.
- [19] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl, Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information, *Carbon N. Y.* 43 (2005) 1731–1742. doi:10.1016/j.carbon.2005.02.018.
- [20] S. Yamauchi, Y. Kurimoto, Raman spectroscopic study on pyrolyzed wood and bark of Japanese cedar: temperature dependence of Raman parameters, *J. Wood Sci.* 49 (2003) 235–240. doi:10.1007/s10086-002-0462-1.
- [21] R. Saito, A. Jorio, A.G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, M.A. Pimenta, Probing Phonon Dispersion Relations of Graphite by Double Resonance Raman Scattering, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2001) 27401. doi:10.1103/PhysRevLett.88.027401.
- [22] M.S. Dresselhaus, A. Jorio, R. Saito, Characterizing Graphene, Graphite, and Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 1 (2010) 89–108. doi:10.1146/annurev-conmatphys-070909-103919.

- [23] N.G. Karwei So, Benoit Grosjean, Seyyed Shayan Meysami, Frank Dillon, Toru Maekawa, Designing magnetic buckypaper towards application, in: Carbon Conf., 2016.

9

CONCLUSIONES GENERALES

CONCLUSIONS

The main conclusions obtained from the results of this work on the Design of Graphene Materials with Optimized Characteristics and Properties are as follows:

- The sizes of the graphene oxide flakes are controlled by three main parameters: the duration of the sonication process and the use of centrifugation and filtration.
- Pure graphene oxide quantum dots (QDs) with an average size of 25 nm were obtained by using a top-down methodology without extra reagents. These QDs showed excellent behavior as electrochemiluminescence sensors.
- The electrical conductivity of graphene materials obtained from different graphitic precursors by thermal exfoliation/reduction are governed by a combination of factors which include the degree of in-plane restoration of the Csp^2 structures and the presence of defects in the graphene flakes. This applies to the materials obtained at temperatures below 1000 °C, while above this temperature the conductivity values tend to converge.
- The liquid phase exfoliation of a mesophase-based activated carbon was successfully achieved for the first time. This opens up a new way for the use of these versatile materials with a great structural flexibility upon adsorption and excellent capacitance performance.
- The preparation of 2D architectures of graphene films by means of two different methodologies permitted the study of the chemical and morphological changes that occurred during the thermal and electrophoretic (EPD) processes. The *in situ* reduction which follows a

two-step methodology (film formation by drop casting and reduction over a substrate) modifies the adhesion forces operating between the substrate and the morphology of the flakes caused by the loss of oxygen functional groups. The EPD which involves simultaneous growth and partial reduction allows full perfect control of the changes involved.

- The drop casting methodology has been applied to modify graphite substrates with novel graphene materials-supported Rh(I) NHC carbene complexes which were found to be suitable as water oxidation electrocatalysts.
- Membrane 3D architectures of GO were efficiently prepared by means of a filtration methodology with a significant reduction in the time required. This was achieved from the study of different solvents and precursors.
- Hybrid membrane 3D architectures made of carbon nanotubes and GO show an improved ductility. The thermally reduced membranes were successfully tested as scaffolds for epithelial cell growth.

10

ANEXOS

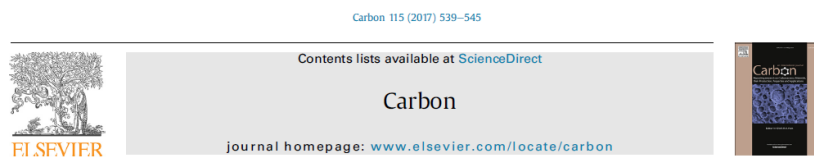
Contenido

-
- A. Artículos en revistas indexadas
 - B. Publicaciones relacionadas con la tesis
 - C. Contribuciones a congresos nacionales e internacionales
-

ARTÍCULOS EN REVISTAS INDEXADAS

- | | | |
|-----|---|-------------|
| [1] | L. Fernández-García, P. Álvarez, A.M. Perez-Mas, C. Blanco, R. Santamaría, R. Menéndez, et al., Role of quinoline insoluble particles during processin of coal tars to produce graphene materials, <i>Fuel</i> . En prensa (2017). | Q1
3.611 |
| [2] | L. Fernández-García, P. Álvarez, A.M. Pérez-Mas, C. Blanco, R. Santamaría, R. Menéndez, et al., Peculiarities of the production of graphene oxides with controlled properties from industrial coal liquids, <i>Fuel</i> 203 (2017) 253–260. | Q1
3.611 |
| [3] | D. Barreda, A.M. Pérez-Mas, A. Silvestre-Albero, M.E. Casco, S. Rudić, C. Herdes, et al., Unusual flexibility of mesophase pitch-derived carbon materials: An approach to the synthesis of graphene, <i>Carbon</i> 115 (2017) 539–545. | Q1
6.198 |
| [4] | F. Reichert, A.M. Pérez-Mas, D. Barreda, C. Blanco, R. Santamaria, C. Kuttner, et al., Influence of the carbonization temperature on the mechanical properties of thermoplastic polymer derived C/C-SiC composites, <i>J. Eur. Ceram. Soc.</i> 37 (2017) 523–529. | Q1
2.933 |
| [5] | A.M. Pérez-Mas, P. Álvarez, N. Campos, D. Gómez, R. Menéndez, Graphene patterning by nanosecond laser ablation: The effect of the substrate interaction with graphene, <i>J. Phys. D. Appl. Phys.</i> 49 (2016) 305301. | Q2
3.611 |
| [6] | N. Campos, A.M. Perez-Mas, P. Alvarez, R. Menéndez, D. Gómez, Surface treatment of polyimide substrates for the transfer and multitransfer of graphene films, <i>Appl. Surf. Sci.</i> 349 (2015) 101–107. | Q1
2.101 |
| [7] | C. Botas, A.M. Pérez-Mas, P. Álvarez, R. Santamaría, M. Granda, C. Blanco, et al., Optimization of the size and yield of graphene oxide sheets in the exfoliation step, <i>Carbon</i> 63 (2013) 576–578. | Q1
6.198 |

B1. Publicaciones relacionadas con la tesis



Unusual flexibility of mesophase pitch-derived carbon materials: An approach to the synthesis of graphene



D. Barreda ^a, A.M. Pérez-Mas ^a, A. Silvestre-Albero ^b, M.E. Casco ^b, S. Rudić ^c, C. Herdes ^{d,e}, E.A. Müller ^d, C. Blanco ^a, R. Santamaria ^{a,**}, J. Silvestre-Albero ^{b,*}, F. Rodríguez-Reinoso ^b

^a Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC), Apdo. 73, 33080, Oviedo, Spain

^b Laboratorio de Materiales Avanzados, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, E-03090, San Vicente del Raspeig, Spain

^c ESR Facility, Rutherford Appleton Laboratory, Chilton, Didcot, OX11 0QX, UK

^d Department of Chemical Engineering, Imperial College London, South Kensington Campus, London, SW7 2AZ, UK

^e Department of Chemical Engineering, University of Bath, Claverton Down, Bath, Somerset, BA2 7AY, UK

ARTICLE INFO

Article history:

Received 7 October 2016

Received in revised form

30 December 2016

Accepted 15 January 2017

Available online 16 January 2017

ABSTRACT

Structural flexibility in a petroleum pitch-derived carbon material has been indirectly evaluated using X-ray diffraction (XRD), immersion calorimetry and inelastic neutron scattering (INS) measurements. Exposure of the carbon material to an organic solvent (e.g., n-nonane) gives rise to a large internal rearrangement, associated with a drastic re-ordering of the graphitic microdomains. These structural changes are also associated with a high flexibility of the internal porous network, as observed by inelastic neutron scattering measurements. The internal rearrangement and the structural flexibility could be responsible for the excellent performance of this kind of activated carbons in a wide variety of adsorption processes. Last but not least, the structural characteristics of these carbon materials composed of graphitic microdomains has been used to synthesize graphene "egg-like" flakes following a simple procedure based on exfoliation with organic solvents.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. INTRODUCTION

Nanoporous materials with a well-developed porous structure and surface chemistry constitute one of the main pillars in nanotechnology. These solids include zeolites, activated carbons, ordered-mesoporous silicas (OMS), metal-organic frameworks (MOF), among others. One of the main concerns in the design and synthesis of these nanoporous materials is the knowledge of their porous structure, since the size and the shape of the pore cavities will define their performance in a given application (for instance in gas adsorption/separation processes, as a sensor,

in drug delivery processes, as a catalyst, etc.). Traditionally, the porous structure of nanoporous solids has been evaluated by gas adsorption at cryogenic temperatures (e.g., N₂ at 77 K and Ar at 87 K) [1,2]. Assuming a rigid structure for the porous solid, the monolayer formation in the surface can be used to estimate the “apparent” surface of the material after application of the corresponding mathematical equations (e.g., BET equation). However, it is well known that this assumption is not always accurate for certain nanoporous solids due to the presence of adsorption-induced deformation phenomena upon an external stimuli (e.g., pressure and/or temperature changes, exposure to a certain probe molecule, etc.). Whereas this phenomenon has been widely established for MOFs (for instance the gate-opening effect in ZIF-8 or MIL-53) [3,4], it is sometimes neglected in the evaluation and understanding of other porous solids. These structural changes are due to the substantial stress that takes place in the inner cavities of the solid upon adsorption (in the order of GPa), thus giving rise to contractions, swelling and morphological transitions. For instance, Monte Carlo simulations for methane adsorption in slit-shaped carbon narrow micropores (0.315 nm in size) provided an *adsorption stress* or *solvation pressure* ca. 1.8 GPa at 19 MPa [5]. Similar studies of argon in carbon-slit nanopores suggest an enhancement of the tangential pressure of ~ 20 000 times the normal bulk pressure [6]. Interestingly, these phenomena are not exceptional and have been identified for a wide range of materials including activated carbons [5-10], mesoporous silicas [11], zeolites [12], etc. Despite the relevance of these adsorption-induced phenomena defining the final porous structure under *operando* conditions and consequently, the final performance of the nanoporous system, their presence has been traditionally neglected due to the difficulty in assessing these structural changes, particularly in amorphous systems such as carbon materials. For instance, *in-situ* dilatometry measurements performed in mesoporous silicas and carbon materials upon adsorption suggest that these structural characteristics depends on the adsorbate used, the adsorption temperature and the pore size, these changes being rather small (swelling not exceeding 1%) [9,13]. These findings have been corroborated by mathematical calculations using density functional theory (DFT) and Monte Carlo simulations.

Recent reports described in the literature point to activated carbons derived from petroleum residues as being among the highest performing materials to date for a wide range of applications ranging from high-pressure methane storage, CO₂ capture, benzene and toluene adsorption, energy storage in electric double layer capacitors, etc., surpassing conventional activated carbon materials [14-16]. This

outstanding performance has been rationalized by the presence of a highly developed porous structure (narrow micropore volume above $1 \text{ cm}^3/\text{g}$) and a BET surface exceeding $3200 \text{ m}^2/\text{g}$. The crux of the matter is that these metrics obtained for a carbon derived from a graphitizable residue cannot be exclusively justified considering a perfectly rigid arrangement of graphitic crystallites. Furthermore, the large BET surface area achieved exceeds the theoretical value for a single graphene layer ($2630 \text{ m}^2/\text{g}$), shedding a shadow on the above-mentioned results.

The main goal of the present work is to evaluate the presence of structural changes in petroleum-pitch derived activated carbons upon adsorption of different organic molecules (including crystallite reorientation and swelling/contraction phenomena) and to determine if it is this aspect of the material that accounts for the exceptionally high adsorption performance. As an ancillary result, the unexpectedly high flexibility in these materials will be exploited to synthesize graphene. Compared to conventional processes for graphene production, e.g., via oxidation followed by exfoliation/thermal reduction of graphite, the present proposed method, based on an exfoliation treatment with N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), constitutes a simple and expedite approach.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Preparation of the carbon sample

The activated carbon evaluated in this study was prepared from a petroleum mesophase pitch (PP) obtained from a vacuum residue (VR). The mesophase pitch and the KOH (KOH:precursor ratio of 6:1 (w/w)) were initially mixed in a ball mill for 30 min, and subsequently submitted to an activation treatment in a horizontal furnace at 1073 K for 2h, under a nitrogen flow (100 mL/min). The as-synthesized material was washed with 10% HCl solution and distilled water until complete removal of the chloride ions.

2.2. X-ray diffraction measurements

X-ray diffraction measurements of the activated carbon before and after chemical treatment with n-nonane and methylene blue were performed using a Bruker D8-Advanced equipment with a KRISTALLOFLEX K 760-80F X-ray generator

and a copper anode ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Pre-impregnation with n-nonane was performed using an excess of the liquid to saturate the sample, followed by an overnight outgassing treatment at 298 K to selectively remove the excess of n-nonane from large pores, as described elsewhere [17]. Under these conditions only narrow micropores (those below 1 nm) remain filled with n-nonane. Methylene blue (MB) pre-impregnation was performed in aqueous phase using the standard ASTM method.

2.3. Immersion calorimetry measurements

Immersion calorimetry measurements were performed in a Tian-Calved C-80D calorimeter at 303 K. A full description of the experimental set-up can be found elsewhere [18]. Before the immersion calorimetry measurements with benzene and alpha-pinene, activated carbons were outgassed at 523 K for 4h.

2.4. INS measurements

Inelastic neutron scattering (INS) experiments were performed using the TOSCA spectrometer at the ISIS Neutron and Muon Pulsed Source, Rutherford Appleton Laboratory in the UK [19]. Before the experiment, 1.0 g of activated carbon was pre-adsorbed with the appropriate amount of liquid n-nonane to completely fill the pore cavities (total pore volume was obtained from the N_2 adsorption isotherms at 77 K). The pre-impregnated sample was wrapped in Al-foil and loaded into the high-pressure stainless steel cell supplied by ISIS. INS measurements were done at 4 K. After the first experiment with the saturated sample, the system was pumped under vacuum at 298 K for 4h to remove n-nonane from large cavities [17]. To end up, the sample was pressurized with methane gas (6 MPa) at 275 K for 3h before cooling down to 4 K using a closed cycle refrigerator (CCR).

Computational analysis of INS data was done using the mixed Monte Carlo multiple minimization and Large Scale low mode method, as implemented in the MacroModel software (Schrödinger), until no additional new structures were obtained. All conformations of n-nonane with relative energies $\leq 7.8 \text{ kJ/mol}$ were subsequently submitted for geometry optimization using the Gaussian 09 suite of programs [20] and density functional theory (DFT) at the B3LYP/6-311++G(d,p) level. This led to a new set of relative energies (corrected to zero point energies), molecular structures and (harmonic) vibrational spectra, which could then be compared with

experiment. More accurate energies were calculated for the optimized DFT structures, at the MP2/6-311++G(d,p) level of theory. All energies were corrected for zero point energy using the un-scaled DFT harmonic frequencies. The theoretical inelastic neutron scattering (INS) transition intensities were derived from the calculated normal mode eigenvectors, and the corresponding spectra were simulated using the aCLIMAX program [21].

2.5. Molecular simulations

Classical Molecular Dynamics simulations were performed using the coarse-grained SAFT forcefield [22,23]. An empty rigid graphitic pore of 1 nm was exposed to an excess of nonane molecules at 275 K until pore filling was achieved. The resulting system was then exposed to a reservoir of methane molecules and the pressure increased by compressing the bulk volume until a pressure of 6 MPa was achieved. More information can be found in the Supporting Information.

2.6. Preparation of graphene from PP-AC

PP-AC carbon was dispersed using two different organic solvents, N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, spectroscopic grade, Aldrich) and N,N-dimethylformamide (DMF), at a concentration of 5 mg/ml (200 mL, round-bottomed flask). The dispersion was then sonicated (Branson Ultrasonic 5510-MTH, 135 W-42 kHz) for 15 min.

2.6. Atomic force microscopy

The lateral size and the height of the synthesized graphene was measured using AFM imaging and profiling by depositing a drop of a water suspension of each sample onto a surface of mica. The graphene sheets were imaged using a Dulcinea atomic force microscope from Nanotec ElectronicaTM operating under ambient conditions.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Complete characterization of the PP-AC sample has been described elsewhere [14,15]. Briefly, the petroleum-pitch derived activated carbon (PP-AC) selected for this study exhibits a BET surface area of 3425 m²/g and a total pore volume of 2.44

cm³/g. The pore size distribution obtained from the N₂ adsorption data at 77 K and mercury porosimetry show the presence of a highly developed porous structure containing micropores, mesopores and macropores. The elemental analysis of the VR residue shows preferentially hydrogen (10.4%) and sulfur (3.8%) as the main components besides carbon (85.2%).

In a first step, the PP-AC has been evaluated in the adsorption of an aromatic molecule such as methylene blue. To this end, the ASTM standard and the equilibrium adsorption isotherm have been performed. The amount of MB adsorbed after application of the ASTM method gives a final value for MB on PP-AC of 724 mg/g, and in the equilibrium process the value goes up to 950 mg/g. To our knowledge, these values are far exceeding those reported in the literature for conventional activated carbons (100-500 mg/g), thus confirming the exceptional performance of these unique petroleum-pitch derived carbons [24-27]. Interestingly, these adsorption values for MB give rise to an estimated surface area of 2300 m²/g (considering that each molecule of MB covers an area of 1.3 nm²). Taking into account that MB is a large molecule with a kinetic diameter around 1.3-1.4 nm, the aforementioned observation clearly denotes an unexpected behavior in the PP-AC. For instance, taking into account that the surface area calculated for pores above 1.3 nm is around 1200 m²/g, these results anticipate that, unexpectedly, MB is able to access pores below 1.3 nm.

To fully understand the adsorption behavior in PP-AC upon exposure to methylene blue, Figure 1 shows the XRD pattern before and after the exposure. The original PP-AC exhibits a rather flat profile with a small shoulder at 25° corresponding to the reflection of the (002) plane from graphite microdomains, in close agreement with the graphitizable nature of the petroleum residue. However, the low crystallinity of this sample clearly denotes the destruction of the structural order after KOH activation, probably due to the intercalation of K into the lamellar structure. Contrary to our expectation, the incorporation of methylene blue into the porous structure gives rise to substantial changes. Methylene blue adsorbed in the PP-AC gives rise to an increase in the intensity in the 25.3° XRD line.

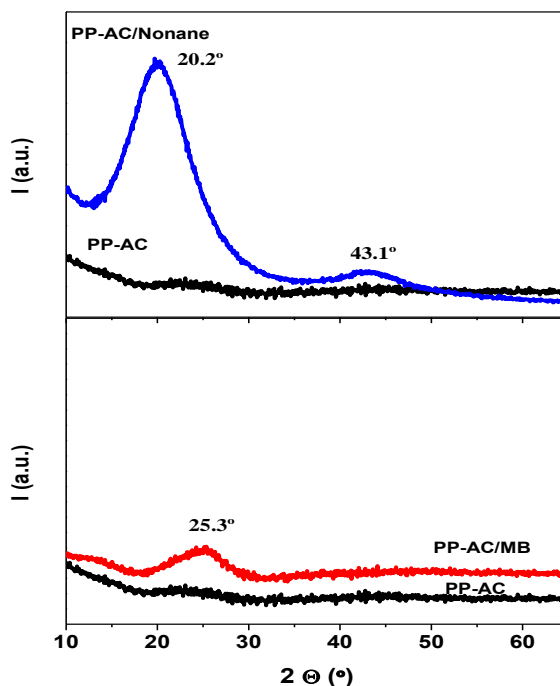


Figure 1. XRD pattern for the synthesized PP-AC sample before and after adsorption of methylene blue (MB) using and n-nonane following the procedure described in the experimental section.

These results can be explained either due to an epitaxial adsorption of MB in the graphitic crystallites of the micropore/mesopore wall or to the reorientation of the graphitic carbon domains upon adsorption. Although this observation is rare for activated carbons, similar changes in the XRD pattern were described by Suzuki *et al.* upon benzene adsorption on activated carbon fibers [28]. To discard any effect due to the epitaxial adsorption of the aromatic ring on the graphitic walls, the XRD analysis have been extended to a non-planar and larger organic molecule, as n-nonane. As it can be observed in Figure 1, adsorption of n-nonane in the carbon structure gives rise to a more drastic effect compared to MB. Adsorption of n-nonane gives rise to a very significant increase in the intensity of the (002) diffraction peak and a shift to lower 2θ values (20.2°). Furthermore, the XRD pattern also shows a

broad peak at 43.1° that can be unambiguously attributed to the overlap reflections from (100) and (101) in graphite.

These results clearly anticipate that MB and n-nonane pre-adsorption give rise to a rearrangement of the carbon structure with the interlayer spacing ranging from 0.356 nm to 0.420 nm after MB and n-nonane incorporation, respectively. At this point it is important to highlight that these results are unique for petroleum-derived activated carbons and clearly reflect the presence of reorientation processes for the graphite domains. Presumably, the carbon is able to adapt its skeleton to accommodate the guest molecule upon adsorption. At this point it is important to highlight that similar experiments in lignocellulose-derived activated carbons (e.g., olive stones derived activated carbons) did not give rise to any appreciable change in the XRD profile upon MB or n-nonane adsorption. The macroscopic effect of this internal reorientation and the associated flexibility can be appreciated in Figure S1, with a clear contraction of the PP-AC carbon after incorporation of an aqueous solution containing MB.

Further evidence of the anomalous adsorption performance in petroleum-pitch activated carbon can be obtained after application of immersion calorimetry. In the absence of specific interactions at the solid-liquid interface, the heat of immersion ($-\Delta H_{imm}$) into a certain liquid can be correlated with solid surface area available for this molecule [18]. To exclude any possibility of specific interaction with the solid surface, two hydrocarbon molecules have been selected for the calorimetric measurements: benzene (kinetic diameter of 0.37 nm) and alpha-pinene (kinetic diameter of 0.7 nm). Table 1 shows a comparison of the enthalpy values for the PP-AC and a conventional activated carbon (AC) obtained from olive stones (using chemical activation with $ZnCl_2$ followed by physical activation with CO_2).

Table 1. Enthalpy of immersion (J/g) for sample PP-AC and a conventional activated carbon from olive stones.

Sample	Bz $-\Delta H_{imm}$ (J/g)	α -pinene $-\Delta H_{imm}$ (J/g)
PP-AC	278	292
AC	177	167

In the specific case of the conventional activated carbon (sample AC) the enthalpy of immersion for both hydrocarbons remains in between 160-180 J/g, these

values being very similar to those reported by our research group for carbide-derived carbons and physically activated carbon derived from olive stones [29,30]. On the contrary, the values achieved for the PP-AC sample are somehow unexpectedly high. The values obtained for the petroleum-pitch carbons using both hydrocarbons approach 300 J/g, these values being even larger than those reported for materials like zeolites with a rich surface chemistry [18]. Consequently, calorimetric results suggest that the exposure of this type of petroleum-derived carbon materials to liquid hydrocarbons (either aromatic and non-aromatic) does not only imply simple wettability processes. Other phenomena must be taken into consideration to explain the high calorimetric values (for instance structural changes or graphite domain reorientation).

To gain further insight into the nature of the structural flexibility in carbon materials and the adsorption state of n-nonane in the inner cavities of the carbon sample, PP-AC has been evaluated using inelastic neutron scattering (INS) upon exposure to n-nonane and after a subsequent exposure to high-pressure methane. INS spectra were measured at TOSCA beamline at the Rutherford Appleton Laboratory (UK). INS is especially sensitive to the dynamics of hydrogen and hydrogen-bearing groups due to the relatively large incoherent neutron cross-section of hydrogen compared to other atomic nuclei. Consequently, it is a powerful tool for the evaluation of the vibrational and rotational modes of hydrocarbons confined in nanoporous materials, upon external stimuli. Figure S2 shows the INS spectra corresponding to the sample saturated with n-nonane, i.e. PP-AC containing n-nonane in all cavities.

As it can be observed in the experimental profile, n-nonane adsorbed in the cavities of the carbon material shows the characteristic peaks of the un-confined hydrocarbon with the high longitudinal acoustic modes (LAM), that is the lowest frequency molecular vibrations involving extension of the alkane chains, above 200 cm^{-1} , and the transverse acoustic modes (TAM), lower frequency LAM's and the external modes, below 200 cm^{-1} [31,32]. Figure S2 also includes the calculated spectra for n-nonane obtained using the mixed Monte Carlo multiple minimization and Large Scale Low mode method, as implemented in the MacroModel software. Structural assignments were based primarily on the level of correspondence between the experimental and computed wavenumbers, and on their calculated relative energies. As observed in Figure S2, the agreement between experiment and theory is very good, and this was obtained for the calculated minimum energy

structure, i.e., even the single molecule *ab initio* calculations of the vibrational frequencies provides an excellent agreement with the INS spectrum. Theoretical calculations perfectly predict the strong peak at 240 cm^{-1} , due to the methyl torsion, and peaks at 290 , 396 , 455 and 497 cm^{-1} , attributed to in-plane longitudinal acoustic modes. Only out-of-plane transverse acoustic modes below 200 cm^{-1} exhibit a worse fitting with the experimental data. The optimized geometry and harmonic vibrational frequencies for the lowest energy structure are given as Electronic Supplementary Information (Table S1, S2).

Figure 2 describes the INS spectrum for the activated carbon PP-AC after an outgassing treatment at 298 K for 4 h .

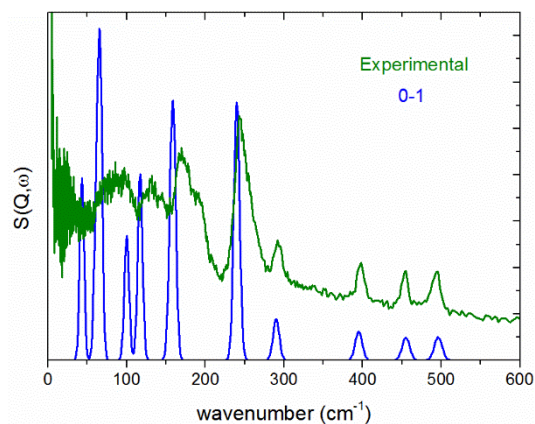


Figure 2. Experimental INS spectrum (green trace) of nanoporous activated carbon pre-impregnated with n-nonane and outgassed at RT for 4h. Theoretical INS spectrum (blue trace) of the fundamental modes (0-1) of the lowest energy conformer of n-nonane molecule.

Previous studies from our research group have shown that an outgassing treatment under these conditions allows the removal of n-nonane from the whole porosity, except from narrow micropores (below 1 nm) [33]. As it can be observed in the experimental spectra, n-nonane molecules confined in the narrow micropores of the activated carbon retain the longitudinal acoustic modes (LAM), while all contributions below 200 cm^{-1} are mainly wash-out. These results show that the methyl torsional and in-plane acoustic modes of n-nonane confined in narrow micropores remain intact, while out-of-plane contributions are somewhat

broadened (due to the slight disorder of the confined n-nonane molecules). To evaluate any possible structural flexibility in sample PP-AC upon an external stimuli, INS analysis of confined n-nonane were evaluated after a pressurization step with CH_4 up to 6 MPa. Figure 3 shows the INS spectra of n-nonane confined in narrow micropores, before and after exposure to high-pressure methane. Interestingly, the application of high-pressure methane has no effect in the LAM acoustic modes (above 200 cm^{-1}). However, a closer look to the low wavenumber region (see highlighted area) clearly shows that an external pressurization in the reaction chamber allows sharpening of the out-of-plane acoustic modes, preferentially those at 194 , 176 , 165 and 133 cm^{-1} . These results unambiguously denote a certain ordering of the confined n-nonane molecules towards the crystalline phase.

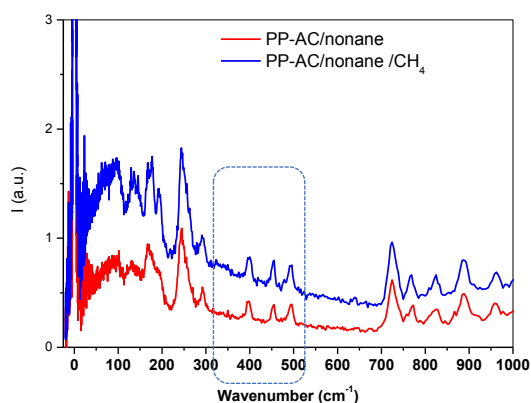


Figure 3. INS spectra of n-nonane adsorbed in narrow micropores before and after pressurization with 6 MPa CH_4 .

In summary, INS results show that the bands corresponding to the out-of-plane acoustic modes of n-nonane become broader upon confinement in narrow micropores. However, the application of an external high-pressure stimulus allows the sharpening of these acoustic modes. The ordering of confined n-nonane upon pressure can be explained either due to the partial displacement of n-nonane from narrow micropores to wider pores or due to the partial swelling of the carbon structure. To evaluate these two hypotheses, MD simulations were performed in a model carbon material after incorporation of n-nonane in narrow micropores and high-pressure methane in the larger cavities and/or the external surface.

MD simulations predict a double layer for n-nonane adsorbed in narrow micropores (1 nm) with a packing density rather closed to the solid state. Under these conditions, vibrational and rotational modes for n-nonane will be limited in close agreement with INS measurements. Incorporation of high-pressure methane (6 MPa) into the large carbon cavities (simulated mesopores \approx 8 nm) gives rise to some methane dissolution in n-nonane, but associated with a full preservation of the solid n-nonane stability in narrow micropores (see snapshot in Figure 4; see Supporting information for further details), i.e. MD simulation does not predict any change in the n-nonane adsorbed in narrow micropores neither in the carbon porous structure (a rigid pore model was chosen to avoid ambiguity in terms of potential and the simulation). Consequently, these calculations suggest that the sharpening of the acoustic modes after application of a high-pressure stimulus must be undoubtedly attributed to the structural flexibility (swelling) of the PP-AC activated carbon, which allows somewhat disordered structure of n-nonane within micropores to rearrange further towards the crystalline phase.

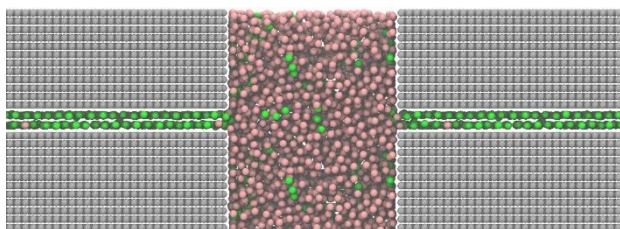


Figure 4. Snapshot of the MD simulations for a model carbon material containing n-nonane (green) in small cavities (1 nm) and high-pressure methane (brown) in large cavities (8 nm).

To conclude the characterization, sample PP-AC has been evaluated using TEM after MB adsorption. One of the main drawbacks for the observation of these samples after pre-impregnation with MB concerns the high vacuum in the TEM chamber and high energy of the electron beam, preferentially at high magnification. Figure 5 shows TEM images from different areas of the carbon surface immediately after focusing (upper pictures) and after a few seconds bombardment with the electron beam (lower pictures). TEM images clearly show the detrimental effect of the electron beam in the pre-impregnated sample. Whereas the initial pictures allows observing the carbon skeleton (MB adsorbed can not be appreciated), the surface structure changes drastically after a few seconds exposure. All pictures show

the presence of defective areas due to the presence of “explosion-like” processes. We assume that these crater formation must be associated with the abrupt desorption of MB from the inner cavities of the PP-AC carbon assisted by the electron beam.

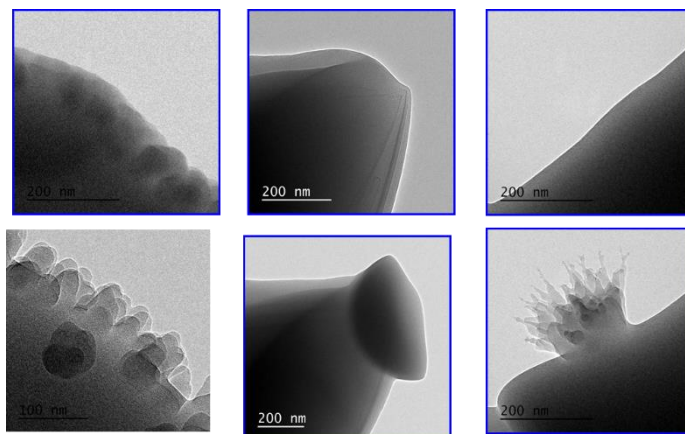


Figure 5. TEM images of the PP-AC sample pre-impregnated with an aqueous solution of methylene blue right after focusing (upper section) and after a few seconds under the electron beam (lower section).

Interestingly, after the explosion phenomenon TEM images show the formation of a new solid structure emerging from the carbon core, most probably attributed to the exfoliation of graphite micro-domains or graphene layers (Figure 5). This hypothesis will be in close agreement with structural flexibility described above for these petroleum-pitch activated carbons and it anticipates the possibility to use these carbon materials for the preparation of graphene flakes. However, the presence of some amorphous domains coming from the decomposition of the MB molecules after irradiation cannot be ruled out.

To demonstrate the structural flexibility and the weakness of the interaction of the lamellae in PP-AC observed with TEM, the carbon sample has been submitted to an exfoliation process using two different organic solvents, N,N-dimethylformamide (DMF) and N-methyl-2-pyrrolidone (NMP). For the exfoliation process, the impregnated sample was sonicated for 15 min and subsequently diluted in ethanol before their evaluation using atomic force microscopy (AFM). Figure 6 shows the

AFM images corresponding to the PP-AC sample exfoliated using NMP. As it can be observed, exfoliation gives rise to μm size graphene flakes (see Figure 6 upper panel). A closer look to these graphene flakes (amplification in the middle image) shows the presence of surface imperfections or pore cavities around 50-100 nm in size. A topological analysis of these flakes along the vertical axes (blue line) reflects that they are indeed constituted by 1-3 stacked graphene layers with a height around 1.5 nm. At this point it is important to highlight that similar exfoliation experiments using DMF did not succeed to produce graphene.

The morphology of the synthesized graphene samples can be more clearly appreciated in Figure S5. AFM pictures clearly show that upon exfoliation i) the graphene particles exhibit an average size around 500 nm-1000 nm in diameter, ii) graphene planes contain pores with an average size around 50-100 nm, iii) graphene flakes exhibit rough and rounded boundaries and iv) topological analysis of these flakes along the vertical axes following the blue lines (a-c) show that each of the two-three layers is less than 1 nm height (*ca.* 0.6 ± 0.1 nm), i.e. these are single graphene monolayers.

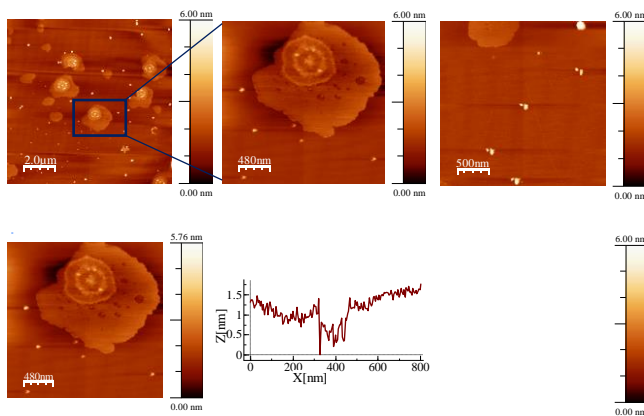


Figure 6. AFM pictures and height profiles corresponding to the exfoliated PP-AC activated carbon.

These results suggest that the KOH activation process in these anisotropic samples must proceed via potassium intercalation between the graphitic domains followed by an activation reaction, i.e. the reaction of KOH with the pitch starting from the periphery of the flakes to the core giving rise to the evolution of CO , CO_2

and H₂ (see ref. [34] for further details), thus providing the rough and heterogeneous “egg-like” flake graphene structure, as observed with AFM. The “egg-like” flake morphology of these samples is supported by SEM images after exfoliation and drying. Figure 7 clearly shows the compilation of micron-size graphene layers.

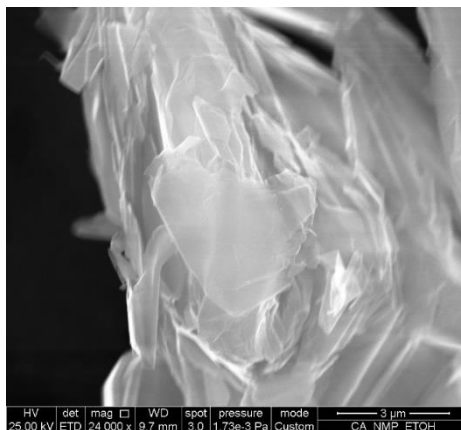


Figure 7. SEM image of the petroleum-pitch activated carbon after exfoliation and drying.

To end up, it is important to highlight that this exfoliation approach was applied to other petroleum-pitch derived carbon materials with similar results in terms of final graphene-flakes structure and morphology.

4. Conclusions

This study clearly shows that petroleum-pitch derived carbons are excellent candidates for the preparation of graphene through a simple exfoliation process, avoiding the drawbacks associated with the conventional routes from graphite based on an initial oxidation, followed by a dangerous thermal reduction step. The large versatility of these activated carbon samples must be associated to the increased structural flexibility upon adsorption, i.e. the ability of the material to adapt to the guest molecule, via an internal rearrangement/reordering of the graphite microdomains, as described by XRD. These internal structural changes can be

responsible for the excellent performance of these materials in applications dealing with adsorption and capacitance.

ACKNOWLEDGEMENTS

J.S.A. and M.E.C. acknowledge the UK Science and Technology Facilities council for the provision of beam time on the TOSCA spectrometer (Project RB1410624) and financial support from the European Commission under the 7th Framework Programme through the “Research Infrastructures” action of the “Capacities” Programme (NMI3-II Grant number 283883). J.S.A. acknowledge financial support from MINECO Projects: MAT2013-45008-p and CONCERT Project – NASEMS (PCIN-2013-057) and from Generalitat Valenciana (PROMETEO2009/002). SR would like to thank Dr. Stewart F. Parker for helpful discussions.

APPENDIX A. SUPPLEMENTARY DATA

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2017.01.046>.

REFERENCES

- [1] Rouquerol J, Rouquerol F, Llewellyn P, Maurin G, Sing KSW, *Adsorption by powders and porous solids*, 2nd Ed., Elsevier, 2012.
- [2] Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodríguez-Reinoso F, Rouquerol F, Sing KSW. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem* 2015; 87: 1051-69.
- [3] Casco ME, Cheng YQ, Daemen LL, Fairén-Jimenez D, Ramos-Fernández EV, Ramirez-Cuesta AJ, et al. Gate-opening effect in ZIF-8: the first experimental proof using inelastic neutron scattering. *Chem Commun* 2016; 52: 3639-42.
- [4] Neimark AV, Coudert FX, Boutin A, Fuchs AH. Stress-based model for the breathing of metal-organic frameworks. *Chem Letter* 2010; 1: 445-9.
- [5] Kowalczyk P, Furmaniak S, Gauden PA, Terzyk AP. Methane-induced deformation of porous carbons: From normal to high-pressure operating

- conditions. *J Phys Chem C* 2012; 116: 1740-47.
- [6] Long Y, Palmer JC, Coasne B, Sliwinska-Bartkowiak M, Jackson G, Müller EA, et al. On the molecular origin of high-pressure effects in nanoconfinement: The role of surface chemistry and roughness. *J Chem Phys* 2013; 139: 144701.
- [7] Balzer C, Wildhage T, Braxmeier S, Reichenauer G, Olivier JP. Deformation of porous carbons upon adsorption. *Langmuir* 2011; 27: 2553-60.
- [8] Kowalczyk P, Ciah A, Neimark A. Adsorption-induced deformation of microporous carbons: Pore size distribution effect. *Langmuir* 2008; 24: 6603-08.
- [9] Balzer C, Braxmeier S, Neimark AV, Reichenauer G. Deformation of microporous carbon during adsorption of nitrogen, argon, carbon dioxide, and water studied by in situ dilatometry. *Langmuir* 2015; 31: 12512-19.
- [10] Do DD, Nicholson D, Do HD. Effects of adsorbent deformation on the adsorption of gases in slitlike graphitic pores: A computer simulation study. *J Phys Chem C* 2008; 112: 14075-89.
- [11] Gor GY, Paris O, Prass J, Russo PA, Ribeiro Carrott MML, Neimark A. Adsorption of n-pentane on mesoporous silica and adsorbent deformation. *Langmuir* 2013; 29: 8601-08.
- [12] Ravikovich PI, Neimark A. Density functional theory model of adsorption deformation. *Langmuir* 2006; 22: 10864-68.
- [13] Reichenauer G, Scherer GW. Extracting the pore size distribution of compliant materials from nitrogen adsorption. *Colloids Surf A: Phys Eng Aspects* 2011; 187: 41-50.
- [14] Casco ME, Martínez-Escandell M, Gadea-Ramos E, Kaneko K, Silvestre-Albero J, Rodríguez-Reinoso F. High-pressure methane storage in porous materials: Are carbon materials in the pole position?. *Chem Mater* 2015; 27: 959-64.
- [15] Casco ME, Martínez-Escandell M, Silvestre-Albero J, Rodríguez-Reinoso F. Effect of the porous structure in carbon materials for CO₂ capture at atmospheric and high-pressure. *Carbon* 2014; 67: 230-5.
- [16] Mora E, Ruiz V, Santamaria R, Blanco C, Granda M, Menéndez R, et al. Influence of mesophase activation conditions on the specific capacitance of

- the resulting carbons. *J Power Sources* 2006; 156: 719-24.
- [17] Silvestre-Albero A, Gonçalves M, Itoh T, Kaneko K, Endo M, Thommes M, et al. Well-defined mesoporosity on lignocellulosic-derived activated carbons. *Carbon* 2012; 50: 66-72.
- [18] Silvestre-Albero J, Gómez de Salazar C, Sepúlveda-Escribano A, Rodríguez-Reinoso F. Characterization of microporous solids by immersion calorimetry. *Colloids Surf A: Phys Eng Aspects* 2001; 187-188: 151-65.
- [19] Parker SF, Fernandez-Alonso F, Ramirez-Cuesta AF, Tomkinson J, Rudic S, Pinna RS, et al. Recent and future developments on TOSCA at ISIS. *J Physics: Conference Series* 2014; 554: 012003.
- [20] Frisch MJ, Trucks GW, Schegel HB, et al. *Gaussian 09, Revision B.01*, Gaussian, Inc., Wallinford, CT, 2010.
- [21] Ramirez-Cuesta AJ. aCLIMAX 4.0.1, The new version of the software for analysing and interpreting INS spectra. *Computer Physics Communications* 2004; 157: 226-38.
- [22] Herdes C, Totton TS, Müller EA. Coarse grained force field for the molecular simulation of natural gases and condensates. *Fluid Phase Equilibria* 2015; 406: 91-100.
- [23] Müller EA, Jackson G. Force-field parameters from the SAFT- γ equation of state for use in coarse-grained molecular simulations. *Annual Rev Chem & Biomol Eng* 2014; 5: 405-27.
- [24] He X, Male KB, Nesterenko PN, Brabazon D, Paull B, Luong JHT. Adsorption and desorption of methylene blue on porous carbon monoliths and nanocrystalline cellulose. *ACS Appl Mater Interf* 2013; 5: 8796-804.
- [25] Rodríguez A, García J, Ovejero G, Mestanza M. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: equilibrium and kinetics. *J Haz Mater* 2009; 172: 1311-20.
- [26] Pezoti O, Cazetta AL, Souza IPAF, Bedin KC, Martins AC, Silva TL, et al. Adsorption studies of methylene blue on ZnCl₂-activated carbon produced from buriti shells. *J Indus & Eng Chem* 2014; 20:4401-4407.
- [27] Foo KY, Hameed BH. Utilization of rice husks as a feedstock for preparation of activated carbon by microwave induced KOH and K₂CO₃ activation.

- Bioresource Techn 2011; 102:9814-9817.
- [28] Suzuki T, Kaneko K. Structural change of activated carbon fibers with desorption by in situ X-ray diffraction. *Carbon* 1988; 26: 743-5.
- [29] Silvestre-Albero A, Rico-Francés S, Rodríguez-Reinoso F, Kern AM, Klumpp M, Etzold BJM, et al. High selectivity of TiC-CDC for CO₂/N₂ separation. *Carbon* 2013; 59: 221-8.
- [30] Silvestre-Albero J, Silvestre-Albero A, Rodríguez-Reinoso F, Thommes M. Physical characterization of activated carbons with narrow microporosity by nitrogen (77.4 K), carbon dioxide (273 K) and argon (87.3 K) adsorption in combination with immersion calorimetry. *Carbon* 2012; 50: 3128-33.
- [31] Braden DA, Parker SF, Tomkinson J, Hudson BS. Inelastic neutron scattering spectra of the longitudinal acoustic modes of the normal alkanes from pentane to pentacosane. *J Chem Phys* 1999; 111: 429.
- [32] Tomkinson J, Parker SF, Braden DA, Hudson BS. Inelastic neutron scattering spectra of the transverse acoustic modes of the normal alkanes. *Phys Chem Chem Phys* 2002; 4: 716-21.
- [33] Oschatz M, Borchardt L, Rico-Francés S, Rodríguez-Reinoso F, Kaskel S, Silvestre-Albero J. Textural characterization of micro- and mesoporous carbons using combined gas adsorption and n-nonane preadsorption. *Langmuir* 2013; 29: 8133-39.
- [34] Martínez-Escandell M, Monteiro de Castro M, Molina-Sabio M, Rodríguez-Reinoso F. KOH activation of carbon materials obtained from the pyrolysis of ethylene tar at different temperatures. *Fuel Proc Techn* 2013; 106: 402-7.

B2. PUBLICACIONES RELACIONADAS CON LA TESIS

576

CARBON 63 (2013) 562–592

Optimization of the size and yield of graphene oxide sheets in the exfoliation step

Cristina Botas, Ana M. Pérez-Mas, Patricia Álvarez, Ricardo Santamaría, Marcos Granda, Clara Blanco, Rosa Menéndez ·

Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:
Received 26 April 2013
Accepted 30 June 2013
Available online 4 July
2013

ABSTRACT

In this paper we demonstrate that the yield and size of the graphene oxide sheets (GO) obtained by sonication of graphite oxide (GrO) can be optimized not only by selecting the appropriate exfoliation conditions but also as a function of the crystalline structure of the parent graphite. A larger crystal size in the parent graphite favors GrO exfoliation and yields larger sheets in shorter sonication times, independently of the oxygen content of the GrO. A maximum yield of GO is obtained in all cases, after which no further improvement is achieved and the size of the sheets decreases.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

The preparation of graphene by chemical methods, such as the graphite oxide route, offers the possibility of producing it on a large scale and, at the same time, of controlling its quality, depending on: (i) the characteristics of the parent graphite [1], (ii) the oxidation method used [2], and (iii) the final reduction of graphene oxide (GO) to graphene [3]. GO and partially reduced graphene oxides are graphene derivatives that have a structure marked by defects produced during the oxidation and/or reduction processes [4,5]. However, the complexity of the reactions involved in the overall process, in addition to the numerous variables that may affect the bonding of the carbon atoms in the parent graphite, make it very difficult to control the yield and quality of the products (sheet size and defects). Both the size of the sheets and the defects present in the graphene material will determine its final application in fields such as electronics and composites [6].

Exfoliation of the GrO, where there is still interaction between the graphite basal planes, is necessary to obtain GOs [6]. The application of ultrasounds and the mechanical shaking of water dispersed GrO are the procedures most commonly used [6,7] for this purpose. It has been reported [7–11] that long mechanical shaking or sonication times propitiate the break-up of the sheets. It has also been claimed that although the severity of the oxidation process facilitates exfoliation it has a negative effect on the size of the GO sheets, as a high content of oxygen functional groups leads to more defects and bonding weakness [9]. However, to our knowledge, no studies concerning the effect of the sonication process on graphite oxides from graphites with different crystalline structure have been reported.

The aim of the present paper is to determine whether the yield and size of the GO sheets can be optimized for a specific graphite oxide by selecting appropriate exfoliation conditions. We report on: (i) the use of two graphites of different crystalline structure, a natural (NG) and a synthetic graphite (SG) as raw materials; (ii) the preparation of their respective GrOs; (iii) the exfoliation of the two GrOs by subjecting them to ultrasounds for different periods of time to obtain the GOs and (iv) the quantification and characterization of the GOs produced.

The X-ray diffraction results show that NG is more crystalline (La, 82.8 nm and Lc, 59.5 nm) than SG (La, 65.4 nm and Lc, 26.2 nm). The GrOs prepared from both graphites by a modified Hummers method [1,12] show similar C/O ratios, as determined by XPS (≈ 2). However, the oxide obtained from the natural graphite of larger crystal size (NGrO) has a larger amount sp³ C–C bonds (12.8% in NGrO and 4.9% in SGrO) and C–OH bonds that are probably located in the interior of the basal planes of the GrO (36.2% in NGrO and 1.8% in SGrO). In contrast, SGrO contains a larger amount of C–O–C bonds (39.4% in SGrO and 14.3% in NGrO) and carboxylic groups located at the edges of the sheets (10.7% in SGrO and 4.4% in NGrO). The GrOs were dispersed in purified water and subjected to ultrasounds for the following periods of time: 0.5 h, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 10 h and 24 h (see Supporting information, S.I.). The concentration of GO sheets after each sonication period was quantitatively determined in both samples by UV–Vis to measure the exfoliation yield (see S.I.) and the sheets were imaged using an atomic force microscope (AFM, see S.I.).

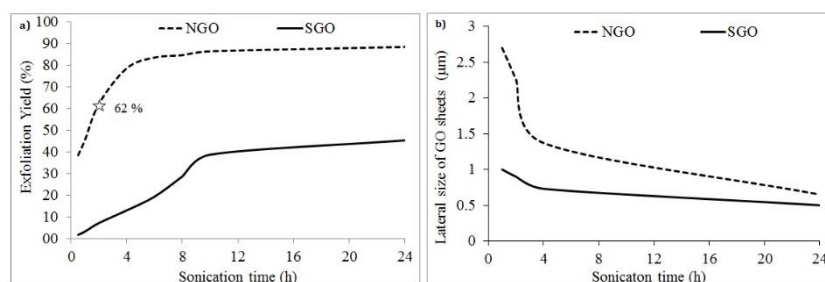


Fig. 1 – (a) Exfoliation Yield of GO and (b) Lateral size of GO sheets, vs sonication time.

It was found that, although the amount of GO sheets increases with increasing sonication time for both samples, the trend in each case is quite different (Fig. 1a). NGrO exfoliates much rapidly from the very beginning and reaches a maximum yield of graphene oxide (NGO) in about 6 h (84%), but with no further improvement after that. In the case of SGrO there is a substantial increase during the first 10 h and then a more gradual increase for up to 24 h. At this point it exhibits an exfoliation yield of 43% which is nearly half that of NGO.

The lateral size of the GO sheets as determined by AFM (Fig. 1b), undergoes a sharp decrease in NGO in the first 4 h of sonication (from 2.8 µm to 1.4 µm), after which it continues to decrease but more gradually. In the case of SGO, there is also a sharp decrease in the first 4 h of sonication (but less pronounced), after which no further reduction in size is observed. The SGO sheets are considerably smaller at short sonication times (below 4 h) than those of NGO. However, as sonication proceeds, the differences between the lateral size of the GOs decrease. After 6 h, the sheets of both GOs are similar in size, indicating that the duration of the sonication treatment has a more pronounced effect on large sheets. The AFM images clearly illustrate the yield and size of the sheets in the two GO samples (Fig. 2). For short sonication times, NGO shows a higher population of large sheets (monolayers) than SGO. As the sonication time increases, the size of the sheets is similar in both samples although the size of the population is still significantly lower in the case of SGO. Our findings suggest that each GrO requires a specific sonication time to reach its maximum yield of GO. If this limit is exceeded, instead of improving the exfoliation yield, it has a deleterious effect on the size of the sheets. Moreover, the larger crystal size in the parent graphite favours GrO exfoliation and yields larger GO sheets with shorter sonication times, regardless of the C/O ratio of the GrO. The better behavior of NGrO

can be attributed to the larger amount of hydroxyl groups (36.2% versus 1.8% in SGrO), preferentially located in the interior of the basal plane, with a longer bonding distance than epoxy groups (more abundant in SGrO), which facilitates the exfoliation process. In addition, the larger amount of oxygen functional groups (hydroxyl and epoxy) in the basal plane creates areas of weakness that contribute to the break-up of the sheets when sonicated for longer times [9] (see mechanism proposed in S.I.). These results provide a guidance for the selection of the parent graphite and the exfoliation conditions depending on the size of the graphene sheets required for a specific application (i.e. microelectronics or catalysis).

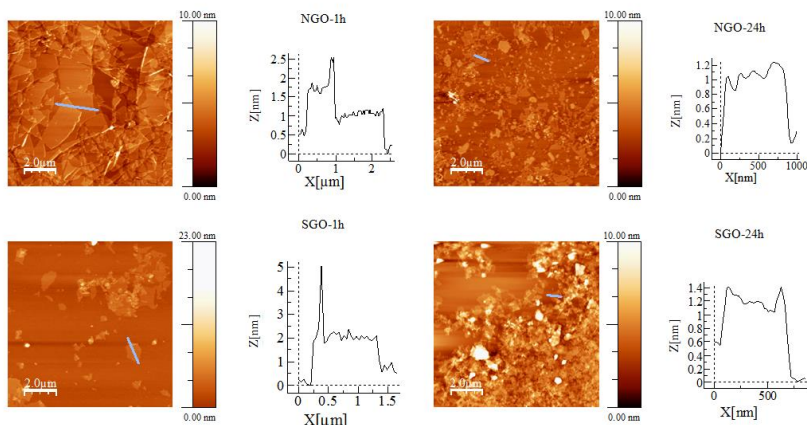


Fig. 2 – AFM images of the GO sheets after 1 h and 24 h of sonication and height profiles corresponding to the sections indicated by the blue lines. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank MICINN (CONSOLIDER INGENIO 2010, Ref. CSD2009-00050, MAT2010-16194) for their financial support. Dr. Patricia Alvarez thanks MICINN for her Ramon y Cajal contract.

APPENDIX A. SUPPLEMENTARY DATA

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.06.096>.

REFERENCES

- [1] Botas C, Álvarez P, Blanco C, Santamaría R, Granda M, Ares P, et al. The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. *Carbon* 2012;50:275–82.
- [2] Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, Ruoff RS. The chemistry of graphene oxide. *Chem Soc Rev* 2010;39:228–40.
- [3] Pei S, Cheng H. The reduction of graphene oxide. *Carbon* 2012;50:3210–28.
- [4] Mao S, Pu H, Chen J. Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress. *RSC Adv* 2012;2:2643–62.
- [5] Botas C, Álvarez P, Blanco C, Gutiérrez MD, Ares P, Zamani R, et al. Tailored graphene materials by chemical reduction of graphene oxides of different atomic structure. *RSC Adv* 2012;2:9643–50.
- [6] Inagaki M, Kim YA, Endo M. Graphene: preparation and structural perfection. *J Mater Chem* 2011;21:3280–94.
- [7] Cai M, Thorpe D, Adamson DH, Schniepp HC. Methods of graphite exfoliation. *J Mater Chem* 2012;22:24992–5002.
- [8] Zhao JPS, Ren W, Gao L, Chen HM. Efficient preparation of large-area graphene oxide sheets for transparent conductive films. *ACS Nano* 2010;4:5245–52.
- [9] Pan S, Aksay IA. Factors controlling the size of graphene oxide sheets produced via the graphite oxide route. *ACS Nano* 2011;5(5):4073–83.
- [10] Qi GQ, Cao J, Bao RY, Liu ZY, Yang W, Xie BH, et al. Tuning the structure of graphene oxide and the properties of poly(vinyl alcohol)/graphene oxide nanocomposites by ultrasonication. *J Mater Chem A* 2013;1:3163–70.
- [11] McAllister MJ, Li JL, Adamson DH, Schniepp HC, Abdala AA, Liu J, Milius DL, Car R, Prud'homme RK, Aksay IA. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chem Mater* 2007;19:4396–404.
- [12] Hummers WS, Offeman RE. Preparation of graphitic oxide. *J Am Chem Soc*

1958;80:1339–40.

SUPPORTING INFORMATION

CHARACTERIZATION OF GRAPHITES

X-ray diffraction (XRD): The crystal size of the graphites was determined from the XRD diffractograms obtained on a Bruker D8 Advance diffractometer. The radiation frequency was the $K\alpha_1$ line from Cu (1.5406 \AA), using a power supply of 40 KV and 40 mA. The crystallite size along the c-axis (L_c) and a-axis (L_a) was obtained from the (002) and (100) reflections, respectively, of the XRD patterns by means of the Scherrer equation.

PREPARATION OF GRAPHITE OXIDES (GrOs) AND GRAPHENE OXIDES (GOs)

The GrOs were prepared from the two graphites (natural-N-, and synthetic-S-), by a modified Hummers method [1, 2]. Hummers' reagents with additional amounts of NaNO_3 and KMnO_4 were employed. Concentrated H_2SO_4 (360 mL) was added to a mixture of graphite (7.5 g) and NaNO_3 (7.5 g), and the resulting mixture was cooled down to $0 \text{ }^\circ\text{C}$ using an ice bath. KMnO_4 (45 g) was added slowly in small doses to keep the reaction temperature below $20 \text{ }^\circ\text{C}$. The solution was heated to $35 \text{ }^\circ\text{C}$ and stirred for 3 h, then 3 % of H_2O_2 (1.5 L) was slowly added, giving rise to a pronounced exothermal effect up to $98 \text{ }^\circ\text{C}$. The reaction mixture was stirred for 30 min and then centrifuged. The remaining solid material was then washed with 600 mL of water and centrifuged again, this process being repeated until the pH was neutral. The obtained solids were labeled NGrO and SGrO, depending on the parent graphite (natural or synthetic respectively).

A colloidal suspension of GrOs in purified water (1 mg mL^{-1}) was prepared in 1-L batches, and subjected to ultrasounds (Bransonic Ultrasonic 5510-MTH, 135 W- 42 KHz) for different times ($t= 0.5, 1, 2, 4, 8, 10$ and 24 h) (Figure S1). During the whole experiment the temperature of the bath was maintained below $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Sealed containers were used in order to prevent the temperature of the solution from rising and the water from evaporating during sonication.

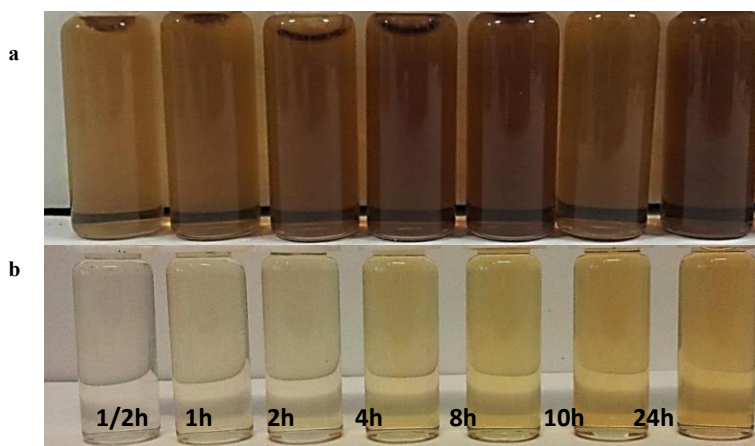


Figure S1. Images of a) NGO and b) SGO at the different sonication times (0.5, 1, 2, 4, 8, 10 and 24 h).

The suspension was then centrifuged (3500 rpm, 30 min), after which any remaining solid was discarded. The supernatant was filtered over cellulose to yield XGO-t (where X is N or S depending on the parent graphite and t is the duration of sonication).

Analysis of the discarded solid by AFM and SEM (Figure S2) revealed that under these conditions a small fraction of the GO sample, similar in size to the supernatant samples had precipitated. No GOs of larger size were detected in the precipitate, although they could be present in a small proportion.

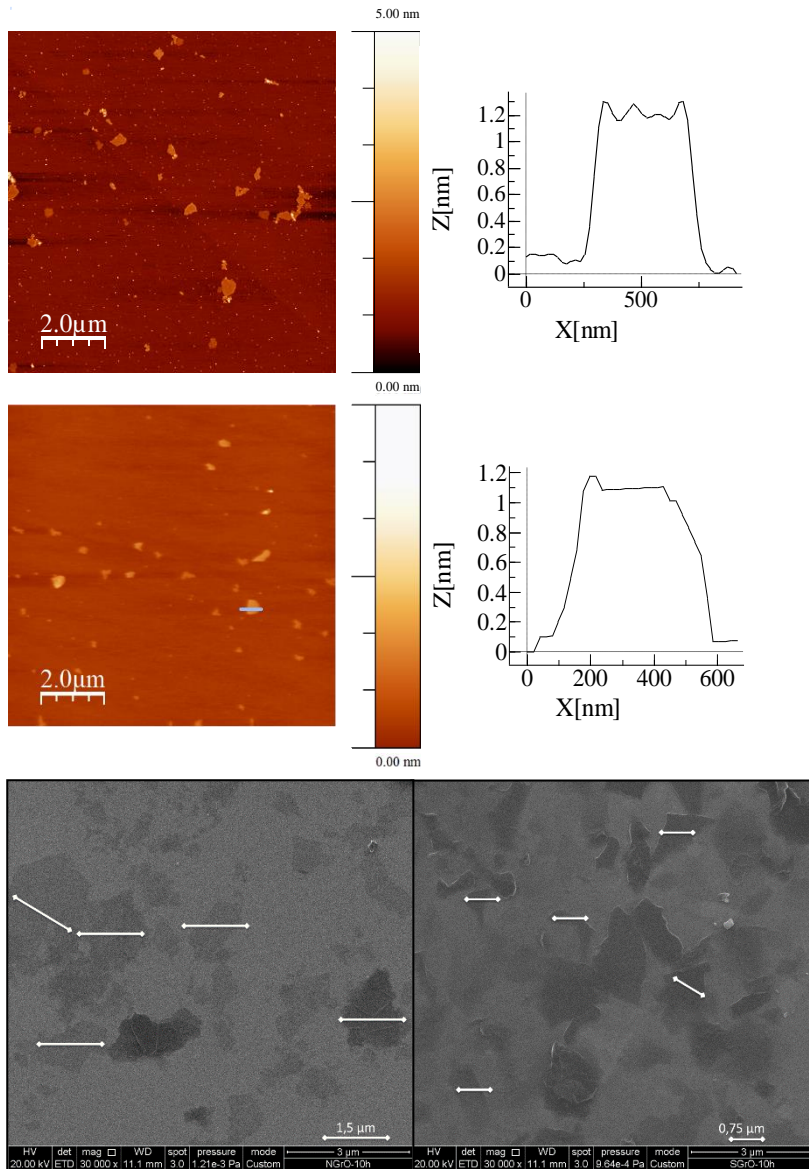


Figure S2. AFM topography of a) NGO-10h precipitate and c) SGO-10h precipitate and b) and d) height profiles corresponding to the sections indicated by the blue lines in a) and c). SEM images of e) NGO-10h precipitate and f) SGO-10h precipitate. The average lateral size of the GOs sheets is shown in white.

EXFOLIATION YIELD

The exfoliation yield (Y_{exf}) in weight was calculated by means of the GO concentration (ppm) using equation Eq.S1. The initial GrO concentration was 1 mg mL⁻¹. The volume (V) was 1L for both GrOs.

$$Y_{exf}(\%) = \frac{g\ GO}{g\ GrO} \times 100 = \frac{[GO] \times V}{[GrO] \times V} \times 100 = \frac{[GO]}{1000} \times 100 = \frac{[GO]}{10} \quad \text{Eq. S1}$$

GOs concentration: Calibration lines

The concentration of GOs at the different sonication times was determined from the UV-Vis spectra (Figure S3). A calibration line for each GO was constructed and validated using a UV-1800, Shimadzu spectrometer.

Measurements of the sample suspensions were recorded between 190 and 500 nm. The peak of maximum absorbance was obtained at 230 nm and is ascribed to the $\pi \rightarrow \pi^*$ transition of aromatic C-C bonds (Figure S3). This peak was used to construct the calibration lines. The other peak at 300 nm is attributed to the $n \rightarrow \pi^*$ transition of the C=O bonds [3].

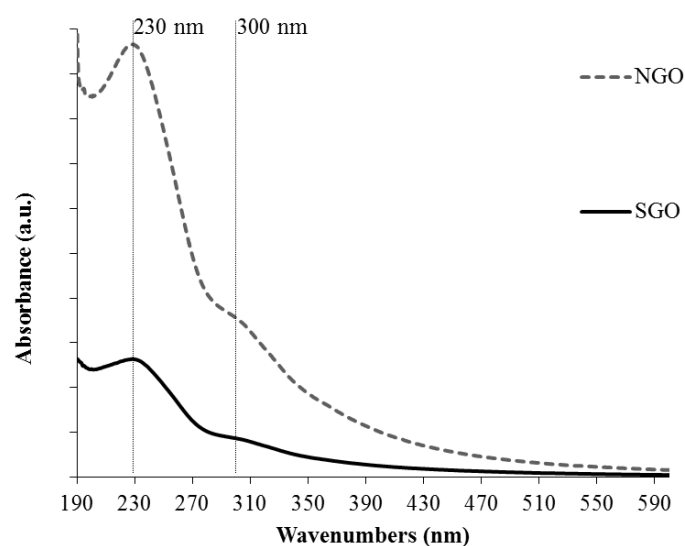


Figure S3. UV-Vis spectra of XGO-10h suspensions of 20 ppm.

Calibration lines were constructed by means of a nine-point analysis. The resulting plots were linear in the 0.5 mg L^{-1} to 25 mg L^{-1} concentration range for NGO-10h and SGO-10h (Figure S4). The analyses were carried out in triplicate. The calibration lines corresponding to the GOs fit well to a linear model between absorptivity at 230 nm and the GO concentrations. The regression coefficients were greater than 0.999 in both cases, which confirms that they are accurate.

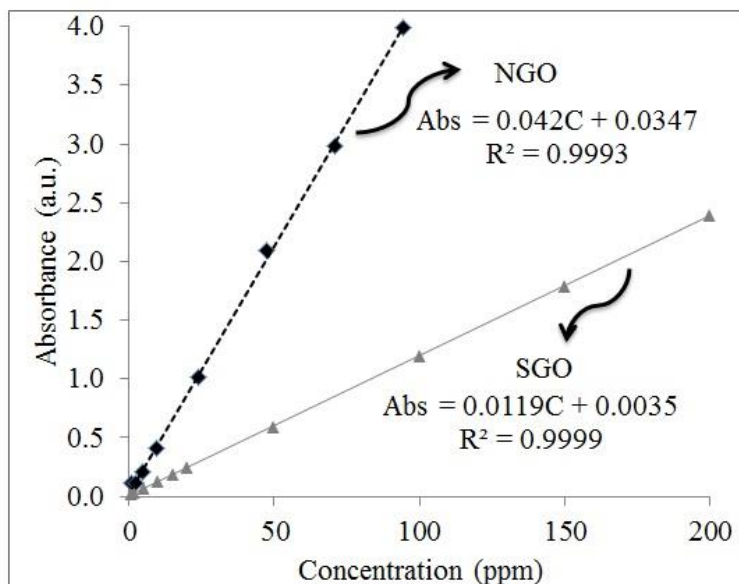


Figure S4. Calibration Lines of NGO-10h and SGO-10h.

CHARACTERIZATION OF THE GROs AND GOs

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS):

Analyses of the GrOs by means of XPS (Figure S5) were carried out on a SPECS system operating under 10^{-7} Pa with a Mg $K\alpha$ X-ray source (100 W). A Shirley background-function was used to adjust the background of the spectra. To estimate the functional groups of the samples, the XPS C1s peaks were curve-fitted by combining the components and by minimizing the total square-error fit. Curve fitting of the C1s spectra was performed using a Gaussian-Lorentzian peak shape after a

Shirley background correction [4]. The resulting spectra show the binding energy of the C–C (sp^2) at 284.5 eV. The chemical shifts of +0.5, +1.5, +2.5 and +4.0 eV were assigned to the C (sp^3) hybridization, C-OH, C-O-C, and C(O)OH functional groups, respectively [2].

Atomic force microscopy (AFM):

The GO sheets were imaged using a Cervantes atomic force microscope (AFM) operating under ambient conditions. The data were processed using WSxM software. AFM samples were prepared by placing two drops of XGO-t on a mica substrate and leaving them to dry for one day. They were imaged (Figure S5a) under exactly the same conditions for all samples (≈ 20 °C temperature and ≈ 80 % relative humidity). Nanosensor™ PPP-NCH PointProbe®Plus microcantilevers were used to image the GO sheets via attractive regime amplitude-modulated imaging mode to ensure that the sheets would not be deformed by the microcantilever tip.

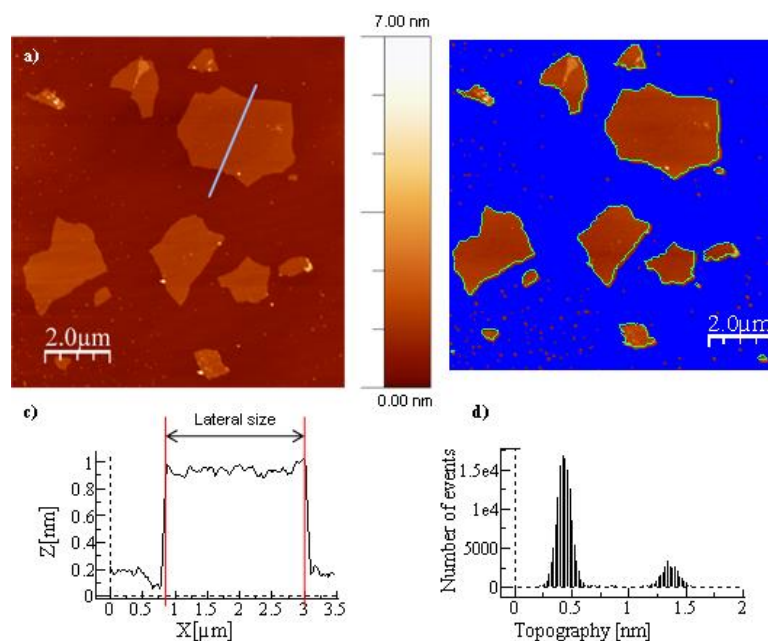


Figure S5. a) AFM topography of NGO-2h. b) Illustration of *Flooding* option to measure the areas. c) Height and lateral size of a sheet. d) Histogram showing the height distribution of the sheets.

The *Flooding* option from WSxM software [5] was employed to visualize the sheets (Figure S5b). The areas of the samples were obtained by measuring the lateral size in two planar directions (Figure S5c) and assuming that each sheet had either a quadrilateral or triangular shape.

Scanning Electron Microscopy (SEM):

SEM images were obtained using a field emission gun scanning electron microscope (QUANTAN FEG 650, FEI) operating at 20 kV.

EXFOLIATION MECHANISM:

Functional Groups:

ChemBioDraw from CambridgeSoft[®] was used to calculate the bond lengths of the epoxy and hydroxyl groups in the graphite oxide sheets (Figure S6).

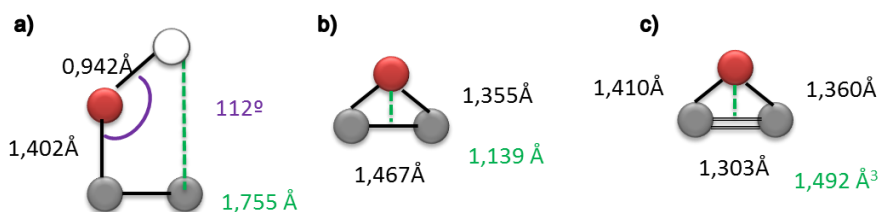
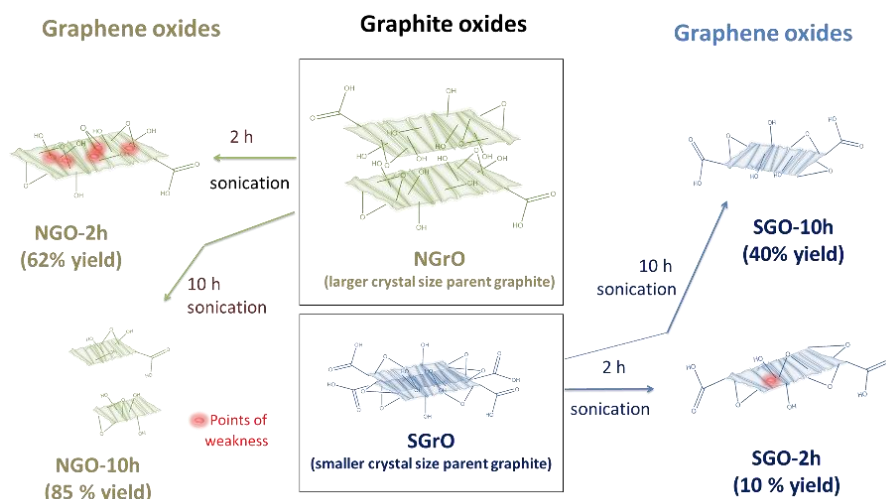


Figure S6. Heights of the atom groups that stand out. a) hydroxyl groups in the sheet, b) epoxy groups in the plane and c) epoxy groups in the basal plane and at the edge of the sheet.

Mechanism (Scheme S1). The NGrO from the graphite of larger crystal size (top) has more hydroxyl groups in the basal planes, which occupy more space than the other functional groups (such as the epoxy groups) present in the SGrO from the graphite of smaller crystal size, (Figure S6), and this facilitates the exfoliation. In addition, the preferential location of the oxygen functional groups in the interior of the basal planes constitutes a point of weakness which contributes to the break-up of the graphene sheets during exfoliation when they are subjected to longer sonication times.



Scheme S1. Mechanism proposed for the exfoliation of NGrO and SGrO when subjected to sonication.

References

- [1] Hummers WS, Offeman RE. Preparation of Graphitic Oxide. *J Am Chem Soc* 1958; 80: 1339-40.
- [2] Botas C, Álvarez P, Blanco C, Santamaría R, Granda M, Ares P, et al. The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. *Carbon* 2012; 50: 275–82.
- [3] Cuong TV, Pham VH, Tran QT, Hahn S H, Chung J S, Shin EW, Kim EJ. Solution-processed ZnO-chemically converted graphene gas sensor. *Mater Lett* 2010; 64: 399-401.
- [4] Yang D, Velamakanni A, Bozoklu G, Park S, Stoller M, Piner RD, et al. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and micro-Raman spectroscopy. *Carbon* 2009; 47: 145–52.
- [5] Horcas I, Fernández R, Gómez-Rodríguez JM, Colchero J, Gómez-Herrero J, Baro AM. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev Sci Instrum* 2007; 78: 013705-13

C. CONTRIBUCIONES A CONGRESOS NACIONALES E INTERNACIONALES

- [2017] **XIV Meeting of the Spanish Carbon Group.**
 October 22-25th, Málaga, Spain
 Poster: *Complejos N-Heterociclicos de rodio soportados en grafeno para electrocatálisis*
- [2017] **XIV Meeting of the Spanish Carbon Group.**
 October 22-25th, Málaga, Spain
 Oral: *Mejora del procesado de membranas basadas en grafenos*
- [2017] **Carbon conference**
 July 23-28th, Melbourne, Australia
 Oral: *A new route to produce free standing graphene-based films*
- [2017] **Carbon conference**
 July 23-28th, Melbourne, Australia
 Poster: *Graphene supported rhodium N-Heterocyclic carbene complexes as water oxidation catalysts*
- [2017] **SECAT17**
 June 26-28th, Oviedo, Spain
 Poster: *Novel graphene supported rhodium N-Heterocyclic carbene complexes as efficient water oxidation catalysts*
- [2017] **SECAT17**
 June 26-28th, Oviedo, Spain
 Poster: *Improving the catalytic activity of hybrid carbon nanotube/iridium carbene complexes towards water oxidation by the introduction of sulphonate ligands*
- [2016] **XIV Congreso Nacional de materiales**
 June 8-10th, Gijon, Spain
 Oral: *Control de la estructura y propiedades de buckypapers híbridos.*
- [2016] **XIV Congreso Nacional de materiales**
 June 8-10th, Gijon, Spain
 Poster: *Efecto de la etapa de sputtering de material magnético sobre estructuras de grafeno-níquel.*

- [2015] **4th Nanotoday Conference**
 December 6-10th, Dubai, UAE
 Poster: *On the formation of graphene-based films by electrophoretical deposition*
- [2015] **XIII Meeting of the Spanish Carbon Group.**
 October 18-21st, Alicante, Spain
 Poster: *Cambios en la morfología de materiales grafénicos en disolventes orgánicos*
- [2015] **XIII Meeting of the Spanish Carbon Group.**
 October 18-21st, Alicante, Spain
 Poster: *Efecto del sustrato en la reducción térmica del óxido de grafeno*
- [2015] **Nanotec15 Conference**
 September 14-17th, Oxford, UK
 Oral: *Solvents properties induce changes in the roughness of graphene materials*
- [2015] **CARBON.**
 July 12-17th, Dresden, Germany.
 Poster: *Changes in the morphology of graphene materials caused by solvents*
- [2015] **CARBON.**
 July 12-17th, Dresden, Germany.
 Poster: *AFM monitorization of thermally reduced graphene oxides*
- [2015] **ImagineNano.**
 March, 10-13th, Bilbao, Spain.
 Poster: *Graphene modified graphite felts as effective electrodes in the positive half-cell of vanadium redox flow batteries.*
- [2015] **ImagineNano.**
 March, 10-13th, Bilbao, Spain.
 Poster: *Thermal reduction of thin graphene films on different substrates monitored by AFM*
- [2014] **Graphene School.**
 July, 14-18th, Patras, Greece.

- Poster: *Improving the monitorization of thermally reduced graphenes by AFM.*
- [2014] **Summer School/ Workshop on Graphene**
July, 14-18th, Patras, Greece.
Poster: *Searching for a proper solvent for the preparation of graphene colloidal suspension.*
- [2014] **Asociación Nacional de Químicos españoles (ANQUE).**
July, 1st-4th, Complutense University of Madrid, Pharmacy Faculty, Spain.
Poster: *Improving the monitorization of thermally reduced graphenes by AFM.*
- [2014] **Asociación Nacional de Químicos españoles (ANQUE).**
July, 1st-4th, Complutense University of Madrid, Pharmacy Faculty, Spain.
Poster: *Searching for a proper solvent for the preparation of graphene colloidal suspension.*
- [2014] **International Society of Electrochemistry (ISE).**
August 31st - September 5th, Lausanne, Switzerland.
Poster: *Graphene modified graphite felts as effective electrodes in the positive half-cell of vanadium redox flow batteries.*
- [2014] **CARBON.**
June 30th-July 4th, Seoul, South Korea.
Poster: *Graphene modified graphite felts as effective electrodes for redox flow batteries.*
- [2013] **XII Meeting of the Spanish Carbon Group.**
Polytechnic University of Madrid, Mine Engineering department, Spain. Poster: *Influencia del grafito de partida y del tiempo de exfoliación en el la etapa de exfoliación en el óxido de grafeno.*
- [2013] **CARBON.**
Rio de Janeiro, Brasil.
Poster: *Influence of ultrasounds treatment on graphite oxide exfoliation.*
- [2013] **Graphene week.**
Chemintz, Germany.

Poster: *A comparison of the performance of micro- and nanosecond laser in micropatterning of graphene films.*

[2013]

ImagineNano.

Bilbao, Spain.

Poster: *Selective removal of graphene by means of micro and nanosecond laser irradiation.*

