



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

**POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

**“Síntesis de Grafeno Derivado Químicamente mediante la  
Reducción Química de Óxido de Grafeno”**

Tesis que presenta  
**Rosa Mayela Romero Gómez**

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

**Director de la Tesis:**  
**Dr. Román López Sandoval**

San Luis Potosí, S.L.P., a 22 de Septiembre de 2015



## Constancia de aprobación de la tesis

La tesis ***“Síntesis de Grafeno Derivado Químicamente mediante la Reducción Química de Óxido de Grafeno”*** presentada para obtener el Grado de Maestra en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Rosa Mayela Romero Gómez** y aprobada el **veintidós de septiembre del dos mil quince** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

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

**Dr. José Luis Sánchez Llamazares**  
Miembro del Comité Tutorial

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

**Dra. Marisol Reyes Reyes**  
Director de la tesis



## **Créditos Institucionales**

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de El LORO de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Román López Sandoval.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (No. de registro 233125) y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



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

## Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 012 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 22 días del mes de septiembre del año 2015, se reunió a las 10:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

<b>Dr. José Luis Sánchez Llamazares</b>	<b>Presidente</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. José Luis Rodríguez López</b>	<b>Secretario</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dra. Marisol Reyes Reyes</b>	<b>Sinodal externo</b>	<b>IICO</b>
<b>Dr. Román López Sandoval</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>

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

**MAESTRA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

sustentó la C.

**Rosa Mayela Romero Gómez**

sobre la Tesis intitulada:

*Síntesis de Grafeno Derivado Químicamente mediante la Reducción Química de Óxido de Grafeno*

que se desarrolló bajo la dirección de

**Dr. Román López Sandoval**

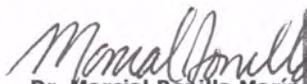
El Jurado, después de deliberar, determinó

**APROBARLA**

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

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 22 días del mes de septiembre de 2015.

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

  
**Dr. Marcial Bonilla Marín**  
Secretario Académico



## Agradecimientos

Agradezco a la Dra. Marisol Reyes Reyes por el acceso al equipo y materiales de su laboratorio en el IICO para incursionar en los experimentos realizados en la primera parte del trabajo, equipo y materiales que se obtuvieron gracias al proyecto SEP-PROMEP/103.5/15/3228; agradezco también a sus estudiantes Daniel y Emmanuel por el apoyo en la caracterización de los materiales sintetizados en los mismos.

Agradezco a la Dra. Nadia Valentina Martínez Villegas por permitirme el acceso al equipo en el laboratorio de Hidrogeoquímica en el IPICYT, que fue fundamental para la obtención de los materiales sintetizados en este proyecto.

Quiero agradecer al IPICYT por el acceso a las instalaciones para el desarrollo del presente proyecto de tesis, a la División de Materiales Avanzados por la beca de apoyo otorgada para compra de material y participación en congresos, así como al departamento del Linan por el acceso a los equipos de caracterización, en particular a sus técnicos M. en C. Beatriz Adriana Rivera Escoto, M. en C. Ana Iris Peña Maldonado, Dra. Gladis Judith Labrada Delgado y Dr. Héctor Gabriel Silva Loera. Así mismo, quiero agradecer al la División de Ciencias Ambientales por el acceso al Espectrofotómetro de Infrarrojo en el Laboratorio Analítico, en particular a la técnico M. en C. Dulce Isela de Fátima Partida Gutiérrez por su apoyo en el manejo de este equipo de caracterización.

Agradezco a CONACYT por la beca de maestría otorgada para manutención, con número de registro 233125.

Igualmente quiero agradecer a mis sinodales y a mi asesor de tesis, por sus aportaciones y consejos para el mejoramiento de mi trabajo: Dra. Marisol Reyes Reyes, Dr. José Luis Rodríguez López, Dr. José Luis Sánchez Llamazares y Dr. Román López Sandoval.

# Contenido

Constancia de aprobación de la tesis	ii
Créditos institucionales	iii
Acta de examen	iv
Agradecimientos	v
Lista de tablas	viii
Lista de figuras	ix
Resumen	xii
Abstract	xiii
1. Introducción	1
1.1. El grafeno: propiedades y aplicaciones	3
1.1.1. Propiedades electrónicas	3
1.1.2. Propiedades ópticas	7
1.1.3. Propiedades térmicas	8
1.1.4. Propiedades mecánicas	9
1.2. Grafeno de doble y pocas capas	10
1.3. Métodos de obtención del grafeno	13
1.3.1. Métodos “bottom up”	13
1.3.1.1. Deposición de vapores químicos (CVD)	14
1.3.1.2. Descomposición térmica sobre SiC y otros sustratos	15
1.3.1.3. Síntesis orgánica total	17
1.3.2. Métodos “top down”	18
1.3.2.1. Exfoliación y separación	18
1.3.2.1.1. Exfoliación micromecánica	19
1.3.2.1.2. Exfoliación en solución	19
1.3.2.2. Descompresión de nanotubos de carbono	20
1.3.2.3. Grafeno derivado químicamente	20
1.3.2.3.1. Síntesis y reducción de óxido de grafeno (GO)	21
1.3.2.3.2. Funcionalización superficial de GO	26
2. Técnicas de Caracterización	28
2.1. Difracción de rayos X	28
2.2. Espectroscopía de infrarrojo	30
2.3. Espectroscopía Raman	32
2.4. Microscopía electrónica de barrido	36
2.5. Microscopía de fuerza atómica	38
3. Metodología Experimental, Resultados y Discusión	41
3.1. Reactivos	41

3.2. Síntesis de óxido de grafito/grafeno	42
3.2.1. Metodología experimental de la síntesis de óxido de grafito/grafeno	42
3.2.2. Resultados y discusión de la síntesis de óxido de grafito/grafeno	44
3.3. Reducción química de óxido de grafito/grafeno	51
3.3.1. Metodología experimental de la reducción de óxido de grafito/grafeno	51
3.3.1.1. Reducción mediante monohidrato de hidracina	52
3.3.1.2. Reducción mediante ácido ascórbico levógiro	53
3.3.2. Resultados y discusión de la reducción química de óxido de grafito/grafeno	55
4. Conclusiones	66
Referencias	67

## Lista de tablas

1. Propiedades térmicas de materiales basados en grafeno y óxido de grafeno.	9
2. Razón de intensidades D/G para muestras de óxido de grafito sintetizado a diferentes concentraciones de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , obtenidas a partir de sus espectros Raman.	45
3. Distancias interplanares obtenidas para los materiales de óxido de grafito sintetizados y grafito de partida.	47
4. Porcentajes en peso de los elementos presentes en los materiales de GO1, GO2 y GO3, obtenidos mediante la técnica de EDS.	48
5. Distancias interplanares obtenidas para los materiales de GO sintetizados con 1.5 ml de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	49
6. Razón de intensidades D/G para muestras de óxido de grafito reducido con MHH siguiendo la metodología del protocolo 1, obtenidas a partir de sus espectros Raman.	58
7. Razón de intensidades D/G para muestras de óxido de grafito y GO reducidos mediante MHH siguiendo la metodología del protocolo 2, obtenidas a partir de sus espectros Raman.	59
8. Razón de intensidades D/G para muestras de óxido de grafito y GO reducidos mediante LAA, obtenidas a partir de sus espectros Raman.	60
9. Espesores de películas de GO reducido químicamente con MHH, obtenidos a partir del perfil de altura de sus imágenes de AFM.	64
10. Espesores de películas de GO reducido químicamente con LAA, obtenidos a partir del perfil de altura de sus imágenes de AFM.	65

## Lista de figuras

1.1. Estructura cristalina del grafeno.	1
1.2. Grafeno como el bloque de construcción de otros alótropos del carbono.	3
1.3. Las dos subredes (rojo y azul) y celda unitaria del grafeno (a), y la representación esquemática de los enlaces $\sigma$ en el plano y los orbitales $\pi$ perpendiculares al plano de las hojas de grafeno (b).	4
1.4. Estructura de bandas cerca del nivel de Fermi en el grafeno (a) y aproximación de la estructura de bandas en el grafeno para bajas energías (b). La primer zona de Brillouin se ilustra en el plano horizontal, determinada por los puntos K y K'.	5
1.5. Muestra de grafeno de una sola capa y grafeno de doble capa suspendidos sobre una membrana porosa. La absorbancia óptica es medida en un 2.3% por capa. El inset muestra el diseño de la muestra con varias aperturas.	7
1.6. Ejemplificación de los tres tipos de secuencias de apilamiento comunes en el grafeno.	11
1.7. Diagramas de la estructura de bandas de grafeno de doble capa, en el régimen de baja energía (izquierda) y su modificación al aplicar un campo eléctrico externo perpendicular a la doble capa del grafeno (derecha). El tamaño del band gap $\Delta$ es sintonizable con el campo eléctrico.	12
1.8. Clasificación de los métodos de obtención de grafeno de acuerdo a los precursores utilizados.	14
1.9. Representación esquemática del proceso de deposición de vapores químicos (CVD) para la obtención de láminas de grafeno.	15
1.10. Representación esquemática del método de descomposición térmica de SiC (izquierda) e ilustración de grafeno obtenido dependiendo de la cara del substrato expuesta al proceso de descomposición (derecha).	16
1.11. Método de fabricación <i>bottom up</i> de GNRs con precisión atómica.	18
1.12. Exfoliación mecánica de grafeno mediante la técnica de la cinta Scotch (izquierda) y solución de grafeno obtenido en fase líquida (derecha). Los frascos contienen soluciones después de pasos de centrifugación a diferentes frecuencias.	19
1.13. Representación esquemática del proceso de conversión de grafito a grafeno derivado químicamente mediante los pasos intermedios de oxidación y reducción química.	21
1.14. Modelo Lerf-Klinowski de GO con la omisión de grupos presentes en menor cantidad (carboxilos, carbonilos, ésteres, etc) en la periferia del plano.	21
1.15. (a) Procesos de oxidación de grafito a óxido de grafeno y reducción	24

a óxido de grafeno reducido, y (b) camino de reacción propuesto para la reducción de grupos epóxidos con hidracina.	
1.16. Representación del tratamiento de GO con isocianato, donde el isocianato reacciona con los grupos carboxilo e hidroxilo de las hojas de grafeno oxidado.	26
2.1. Esquema representativo de la difracción de rayos X de una estructura cristalina.	28
2.2. Patrones de difracción de rayos X de grafito pristino (negro) y grafeno oxidado antes (rojo) y después de la oxidación con <i>ácido ascórbico levógiro</i> .	30
2.3. Cambio en el momento dipolar de una molécula diatómica heteronuclear.	31
2.4. Espectro FTIR de GO antes (1) y después de su reducción con LAA por 12 (2), 24 (3) y 48 (4) horas.	32
2.5. Diagrama de los procesos de dispersión Rayleigh y Raman.	34
2.6. Comparación de espectros Raman obtenidos a 514 nm para (a) grafeno y grafito en bulto, evolución del espectro con el número de capas de grafeno a 514 nm (b) y a 633 nm (c); y (d) espectros Raman obtenidos para grafito (arriba), óxido de grafito (en medio) y óxido de grafito reducido mediante hidracina (abajo).	35
2.7. Representación esquemática de los eventos de emisión generados en el SEM.	37
2.8. Imágenes típicas de SEM de un agregado (izquierda) y una hojuela (derecha) de grafeno derivado químicamente mediante hidracina.	37
2.9. Ejemplo de imágenes de de diferentes tipos de puntas y cantilevers empleadas en la técnica de AFM, obtenidas mediante SEM: punta piramidal (A), punta cónica de relación de alto aspecto para análisis de alta resolución (B), cantiléver en forma de V empleados en modo contacto (C) y chip con una serie de palancas en forma de haz de diferentes longitudes sin puntas, usadas para el montaje de partículas de interés para mediciones de fuerza (D).	38
2.10. Configuración básica del AFM. Una punta se monta en el extremo de un cantilever flexible, la cual se encarga de barrer la muestra, y al haber interacciones de tipo repulsivas o atractivas el cantiléver sufre una deflexión. La deflexión es monitoreada por el cambio en el camino del haz de luz laser por un fotodetector.	39
2.11. Imagen de AFM obtenida en modo intermitente para hojuelas de óxido de grafito exfoliado (izquierda) y perfiles de altura obtenidos en tres ubicaciones diferentes (derecha).	40
3.1. Pasos seguidos en la preparación del óxido de grafito.	43
3.2. Aspecto observado del material de óxido de grafito obtenido: (a) solución amarillo brillante que indica que la de oxidación de grafito fue completada, (b) material recuperado después de los pasos de purificación.	43
3.3. Espectros Raman obtenidos para muestras de óxido de grafito sintetizado a diferentes concentraciones de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , y grafito de partida de los materiales.	45

3.4. Espectros FTIR obtenidos para muestras de óxido de grafito sintetizado a diferentes concentraciones de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , y grafito de partida.	46
3.5. Difractogramas obtenidos para grafito de partida (gris) y óxido de grafito sintetizado a distintas concentraciones de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 0.3, 3 y 1.5 ml para <b>GO1</b> (amarillo), <b>GO2</b> (verde) y <b>GO3</b> (negro), respectivamente.	46
3.6. Espectros EDS para materiales de GO1, GO2 y GO3 sintetizados a 0.3, 3.0 y 1.5 ml de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , respectivamente.	47
3.7. Difractogramas obtenidos para materiales de GO sintetizados con 1.5 ml de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .	49
3.8. Imágenes de SEM obtenidas para grafito de partida (a) y agregados de materiales de oxido de grafito sintetizados <b>GO1</b> , <b>GO2</b> y <b>GO3</b> (b, c y d, respectivamente).	50
3.9. Imágenes típicas de SEM obtenidas para materiales exfoliados de óxido de grafito <b>GO1</b> , <b>GO2</b> y <b>GO3</b> (a, b y c, respectivamente).	50
3.10. Esquema representativo de los pasos de preparación de óxido de grafeno y óxido de grafito reducido mediante monohidrato de hidracina ( <b>MHH</b> ).	53
3.11. Esquema representativo de los pasos de preparación de óxido de grafeno y óxido de grafito reducido mediante ácido ascórbico ( <b>LAA</b> ).	54
3.12. Difractogramas obtenidos para materiales de óxido de grafito y óxido de grafeno reducidos químicamente mediante <b>MHH</b> siguiendo las metodologías de los protocolos 1 (a) y 2 (b y c).	55
3.13. Difractogramas obtenidos para materiales de óxido de grafito (izquierda) y óxido de grafeno (derecha) reducidos químicamente mediante <b>LAA</b> .	56
3.14. Espectros de FTIR obtenidos para grafito, GO y GO reducido químicamente con MHH siguiendo el protocolo 1 (extremo izquierdo) y el protocolo 2 (centro), y GO reducido con LAA (extremo derecho).	57
3.15. Espectros Raman de óxido de grafito reducido mediante <b>MHH</b> siguiendo la metodología del protocolo 1.	58
3.16. Espectros Raman de óxido de grafito (izquierda) y <b>GO</b> (derecha) reducido mediante <b>MHH</b> siguiendo la metodología del protocolo 2.	59
3.17. Espectros Raman de óxido de grafito (izquierda) y <b>GO</b> (derecha), reducidos mediante <b>LAA</b> .	59
3.18. Imágenes de SEM obtenidas para <b>GO</b> reducido mediante <b>MHH</b> siguiendo la metodología del protocolo 1.	61
3.19. Imágenes de SEM obtenidas para óxido de grafito reducido mediante <b>MHH</b> siguiendo la metodología del protocolo 2.	61
3.20. Imágenes de SEM obtenidas para <b>GO</b> (óxido de grafito exfoliado previamente) reducido mediante <b>MHH</b> siguiendo la metodología del protocolo 2.	62
3.21. Imágenes de SEM obtenidas para óxido de grafito reducido mediante <b>LAA</b> .	62

# Resumen

## Síntesis Química de Grafeno

### Oxidación, reducción, grafito

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

La sección experimental se divide en dos partes: la síntesis de óxido de grafito mediante el método de Hummers mejorado, variando la concentración de peróxido de hidrógeno, que es el paso final en el proceso de oxidación; y la reducción química de óxido de grafito y óxido de grafeno mediante los agentes reductores monohidrato de hidracina y ácido ascórbico levógiro, éste último empleado para verificar su eficacia en el proceso de reducción con respecto a la hidracina que es el agente comúnmente utilizado en el proceso, pero que es altamente tóxico. La efectividad en los procesos de oxidación y reducción se determinó caracterizando los materiales sintetizados mediante técnicas básicas de espectroscopía y microscopía, así como difracción de rayos x.

De acuerdo con los resultados obtenidos en la caracterización, se encuentra que para el proceso de oxidación, aunque el peróxido de hidrógeno no juega un papel significativo como agente oxidante, sí favorece la exfoliación del material de óxido de grafito.

En cuanto a los procesos de reducción, se encuentra que los materiales de óxido de grafeno reducidos mediante los dos agentes reductores presentan características similares, y poseen una mayor eliminación de las funcionalidades oxigenadas introducidas durante la oxidación, con respecto a la reducción de materiales de óxido de grafito. Sin embargo, una ventaja importante de utilizar ácido ascórbico como agente reductor es que el grafeno derivado químicamente es altamente estable en agua, hasta por doce días después de la reducción, aspecto que favorece la deposición del material para aplicaciones específicas.

# Abstract

## Chemical Synthesis of Graphene

Oxidation, reduction, graphite

The aim of the present thesis project is the comprehensive study in the chemically derived graphene obtention, by the chemical reduction of graphite and graphene oxides. This is one of the most promising techniques used nowadays, because it allows the high scale material obtention at low cost, where the quality of the obtained graphene depends on the optimal conditions of the oxidation and reduction processes, which has been evaluated in this work.

The experimental section is divided in two parts: the graphite oxide synthesis by the improved Hummers method with different hydrogen peroxide concentrations, which is used in the final step of the oxidation process; and the chemical reduction of graphite and graphene oxides by hydrazine monohydrate and L-ascorbic acid, the latter used to verify its effectiveness in the reduction process with respect to hydrazine, which is the commonly employed agent, though it is highly toxic. The effectivity in the oxidation and reduction processes was determined by basic spectroscopy and microscopy characterization techniques, as well as x-ray diffraction.

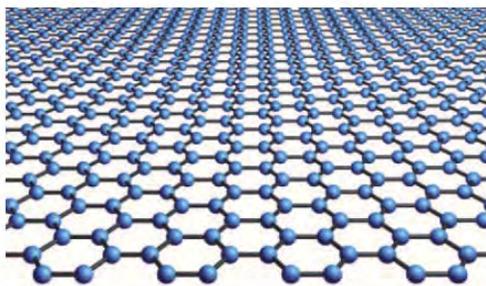
According to the obtained results with the characterization techniques, in the oxidation process it was found that even though the hydrogen peroxide does not play an important role as oxidant agent, it favors the exfoliation of graphite oxide materials.

Regarding to the reduction process, it was found that the graphene oxide materials reduced with both reducing agents, own highly similar characteristics, and also they present a better elimination of the oxygen functionalities introduced during the oxidation. However, an important advantage in the use of ascorbic acid over hydrazine is that the chemically derived graphene is highly stable in water, up to twelve days after the reduction, aspect that favours the material deposition for specific applications.

# 1. Introducción

El Carbono es el elemento primordial para la vida y la base de la química orgánica. Dada la flexibilidad de sus enlaces, los sistemas basados en carbono se arreglan en un número ilimitado de estructuras con una inmensa variedad de propiedades físicas, que son, en gran parte, el resultado de la dimensionalidad de esas estructuras y de los tipos de enlaces químicos involucrados.

Entre los sistemas compuestos sólo de átomos de carbono, el estudio del grafeno, un alótropo bidimensional (2D) del carbono que consiste de una monocapa de átomos de carbono unidos mediante enlaces  $sp^2$ , ordenados en un arreglo hexagonal (figura 1.1), es de gran importancia, tanto a nivel básico como a nivel de aplicaciones tecnológicas, dadas las excelentes propiedades físicas y químicas que presenta, las cuales incluyen altas conductividades eléctrica y térmica, transporte balístico, transmitancia óptica, alta resistencia mecánica, e inercia química.



**Figura 1.1.** Estructura cristalina del grafeno.

Este material ha sido estudiado por la comunidad teórica desde antes de los años 50 y se ha utilizado ampliamente para describir propiedades de varios materiales basados en carbono [1, 2, 3]. Aunque se conocía al grafeno como bloque constructor de un material tridimensional (3D) como el grafito, en aquella época se pensaba que no sería posible encontrarlo en estado libre debido a que, de acuerdo con Landau y Peierls, estrictamente, los cristales bidimensionales son termodinámicamente inestables, y por lo tanto, no podían existir [4, 5].

La teoría de Landau y Peierls señala que una contribución divergente de fluctuaciones térmicas en redes cristalinas de baja dimensionalidad daría lugar a desplazamientos de átomos de orden comparable a distancias interatómicas a temperaturas finitas [6]. Este argumento fue extendido por Mermin [7], y está fuertemente fundamentado por un conjunto de observaciones experimentales. Por ejemplo, se ha observado que la temperatura de fusión de películas delgadas disminuye rápidamente al disminuir su espesor, volviéndose inestables (se

segregan en pequeños cúmulos o se descomponen), para espesores típicos de docenas de capas atómicas [8, 9]. Por esta razón, las monocapas atómicas eran conocidas sólo como parte integral de estructuras tridimensionales más grandes, crecidas epitaxialmente en la cara superior de monocristales con redes cristalinas equivalentes. Sin tales bases 3D, se presumía que los materiales 2D no podían existir. Hasta el año de 2004, se puso en duda esta teoría con la obtención experimental del grafeno [10] y otros cristales atómicos bidimensionales, como el nitruro de boro y el disulfuro de molibdeno [11]. Se encontró, que estos cristales bidimensionales no solo eran continuos, sino que también mostraban alta calidad cristalina [10, 11, 12, 13,14, 15]. Esto último siendo más evidente en el caso del grafeno, en el cuál los portadores de carga pueden viajar libremente en la superficie del material miles de distancias interatómicas sin sufrir dispersión [10, 11, 12, 13].

Para reconciliar la existencia de cristales bidimensionales con la teoría, se argumenta que, debido que son extraídos de materiales 3D, se “congelan” en un estado metaestable, mientras que su pequeño tamaño ( $\ll 1\text{mm}$ ) y sus fuertes enlaces interatómicos aseguran que las fluctuaciones térmicas no generen dislocaciones u otros defectos cristalinos, incluso a altas temperaturas [6,7,16]. Otra forma de entenderlo es que, los cristales bidimensionales extraídos se vuelven estables intrínsecamente mediante un arrugamiento suavemente (es decir la generación de wrinkles) en la tercera dimensión en una escala lateral de  $\sim 10\text{ nm}$  [15,17]. Dicha deformación tridimensional observada experimentalmente [15] y da origen a un incremento en la energía elástica del material pero suprime las vibraciones térmicas (anormalmente grandes en 2D), lo que, sobre cierta temperatura, puede minimizar la energía libre total [17].

El grafeno, de una y pocas capas, fue obtenido experimentalmente por primera vez por los físicos Andre Geim y Konstantin Novoselov, en la Universidad de Manchester, Inglaterra, mediante el método de exfoliación micro-mecánica (coloquialmente conocido como “método de la cinta Scotch”), el cual consiste en la separación repetida de las capas de una muestra de grafito pirolítico altamente orientado [10]. A partir de los experimentos realizados por Geim y Novoselov, se han desarrollado distintas técnicas para la obtención de grafeno, como deposición de vapores químicos (CVD), descomposición de materiales basados en SiC y reducción química de grafito oxidado (**GO**); dentro de las cuales, la correspondiente a la reducción química de **GO** presenta una mayor versatilidad ya que permite obtener láminas de grafeno a gran escala a bajo costo, y con baja densidad de defectos dependiendo de los procesos de oxidación y reducción utilizados.

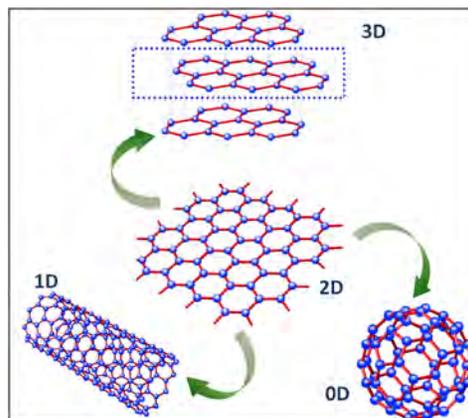
En el presente trabajo de investigación se estudia la síntesis de grafeno mediante la reducción química de **GO**, utilizando distintos agentes reductores. En particular, se evalúa la optimización de los procesos de oxidación de grafito y la

reducción de **GO**. Antes de entrar en materia, en el presente capítulo se describen los conceptos básicos sobre el grafeno, las aplicaciones y métodos de obtención de éste material.

## 1.1. El grafeno: propiedades y aplicaciones

### 1.1.1. *Propiedades Electrónicas*

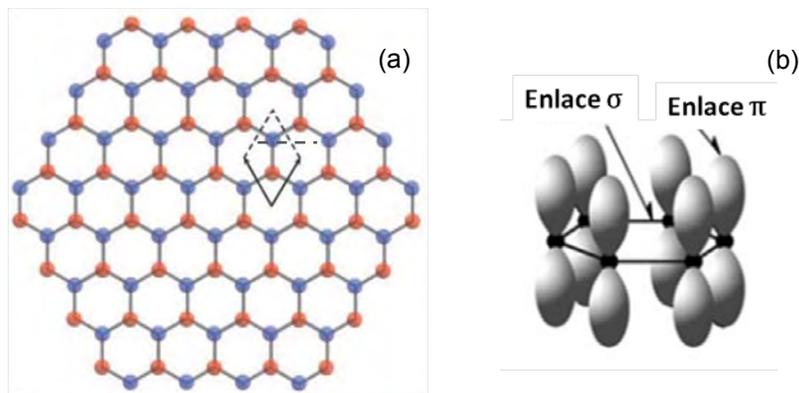
El grafeno, como se describió al inicio del capítulo, es un alótropo bidimensional del carbono (de un átomo de espesor), formado por átomos de carbono unidos mediante enlaces covalentes fuertes de hibridaciones  $sp^2$ , ordenados en un arreglo hexagonal. A este material se le considera el bloque básico de construcción de materiales gráfiticos de todas dimensiones (figura 1.2); se puede envolver para formar fullerenos que son moléculas cero dimensionales (0D), puede enrollarse para formar nanotubos unidimensionales (1D) o apilarse para formar grafito tridimensional (3D), por lo que su estudio es también la base para entender las propiedades electrónicas de estos alótropos del carbono.



**Figura 1.2.** Grafeno como el bloque de construcción de otros alótropos del carbono.

La flexibilidad estructural del grafeno se refleja en sus propiedades electrónicas. Cada átomo de carbono en el grafeno contribuye con tres de sus cuatro electrones de valencia en la formación de hibridaciones  $sp^2$ , las cuales se dan entre un orbital  $s$  y dos orbitales  $p$  ( $p_x$ ,  $p_y$ ), estas hibridaciones entre los átomos de la red conducen a una estructura trigonal plana (estados de coordinación tres) con la formación de un enlace  $\sigma$  entre átomos de carbono separados por una distancia de  $1.42 \text{ \AA}$ , y los ángulos  $C-C-C$  son de  $120^\circ$ , la energía de enlace es aproximadamente  $5.9 \text{ eV}$  (ligeramente más grande que la energía de enlace  $sp^3$  en diamante) [42]. Además los enlaces  $\sigma$  son fuertemente

direccionados y actúan como el esqueleto rígido que determina la estructura hexagonal en el grafeno. Por otro lado, el electrón de valencia restante se encuentra en un orbital  $p$  ( $p_z$ ), el cual es perpendicular al plano, y puede traslaparse con orbitales de átomos vecinos, llevando a la formación de enlaces tipo  $\pi$ , en los que los electrones se encuentran deslocalizados con respecto al plano de la red. La red hexagonal del grafeno se compone de dos subredes triangulares equivalentes, como se muestra en la Figura 1.3.a, el parámetro de red de la celda unitaria es  $a = 2.46 \text{ \AA}$ . Los enlaces  $\sigma$  en el plano son responsables de la robustez de la estructura de red en todos los alótopos del carbono. Debido al principio de Pauli, esos enlaces tienen una capa llena, y por lo tanto, forman una banda de valencia muy profunda. Por otra parte, la conjugación  $\pi$  de largo alcance en el grafeno regula las propiedades electrónicas del material, debido a que la deslocalización electrónica produce elevadas movilidades de carga [25]. Los enlaces presentes en la estructura del grafeno se ejemplifican en la Figura 1.3.b.

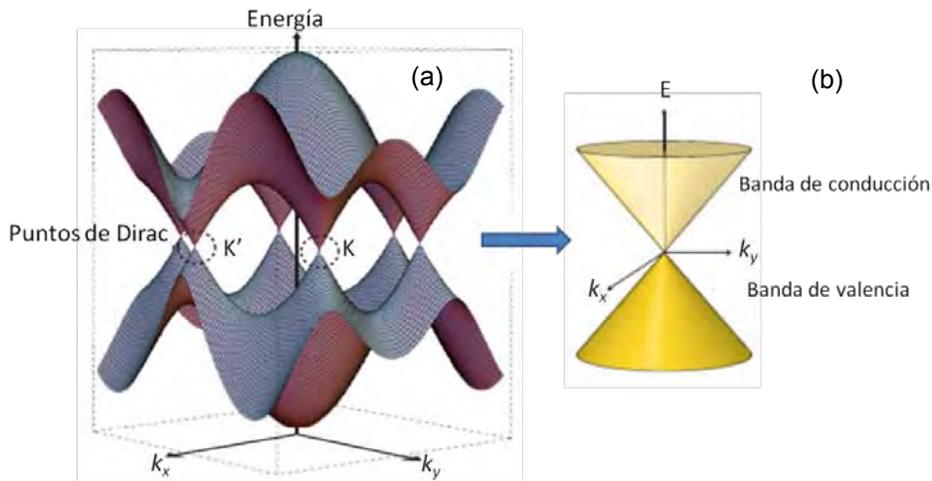


**Figura 1.3.** Las dos subredes (rojo y azul) y celda unitaria del grafeno (a), y la representación esquemática de los enlaces  $\sigma$  en el plano y los orbitales  $\pi$  perpendiculares al plano de las hojas de grafeno (b), [26].

Los primeros cálculos sobre la estructura de bandas del grafeno fueron realizados por P. R. Wallace, en 1947, donde describía el comportamiento semimetálico inusual de este material [1]. En la Figura 1.4.a se muestra la estructura de bandas obtenida para grafeno de una sola capa. La banda de valencia se forma por estados  $\pi$  enlazados (bonding), mientras que la banda de conducción se forma por estados  $\pi^*$  no enlazados (anti-bonding). Esos estados son ortogonales; no hay cruce evitado, y las bandas de valencia y conducción se tocan en seis puntos, llamados *puntos de Dirac*. Dos de esos puntos son independientes ( $\mathbf{K}$  y  $\mathbf{K}'$ , indicados en la figura 1.4), y determinan la zona de Brillouin. Para energías menores a 1 eV, la estructura de bandas puede ser aproximada por dos conos simétricos representando las bandas de valencia y conducción tocándose en un punto de Dirac, lo que le atribuye al material la

característica de semimetal o semiconductor de gap cero para tamaños de capa del orden de micrones a cientos de nanómetros. Para aplicaciones prácticas, en general es importante controlar la conducción de portadores de carga, el band gap puede ser modificado al disminuir la dimensión de las hojas de grafeno (síntesis de nanocintas de grafeno de configuraciones *armchair* o *zigzag*) o al aumentar el número de capas [27]. Las nanocintas de grafeno de configuración *zigzag* son metálicas, mientras que las *armchair* pueden ser metálicas o semiconductoras; por otra parte, en el grafeno de doble-capa se puede inducir un bandgap semiconductor en presencia de un voltaje de entrada [19, 29], mientras que el análisis de la estructura de bandas de grafeno de pocas capas (menos de 10) muestra que el material se vuelve más metálico al aumentar el número de capas en éste.

Los portadores de carga en el grafeno imitan a partículas relativistas, y se describen más fácil y naturalmente por las ecuaciones de Dirac, en lugar de las de Schrödinger. La interacción de los electrones con el potencial periódico de la red hexagonal da lugar a nuevas cuasipartículas que a bajas energías  $E$  son descritas exactamente por la ecuación de Dirac de dimensión (2+1) con una velocidad de la luz efectiva de  $v_f \sim 10^6$  m/s. Esas cuasipartículas son conocidas como fermiones de Dirac sin masa, y pueden visualizarse como electrones que han perdido su masa en reposo,  $m_0$  [25]. A partir de esto, se espera que el grafeno de una sola capa muestre propiedades inusuales, comparado con metales o semiconductores. A continuación se señalan algunas de ellas:



**Figura 1.4.** Estructura de bandas cerca del nivel de Fermi en el grafeno (a) y aproximación de la estructura de bandas en el grafeno para bajas energías (b). La primer zona de Brillouin se ilustra en el plano horizontal, determinada por los puntos  $K$  y  $K'$ .

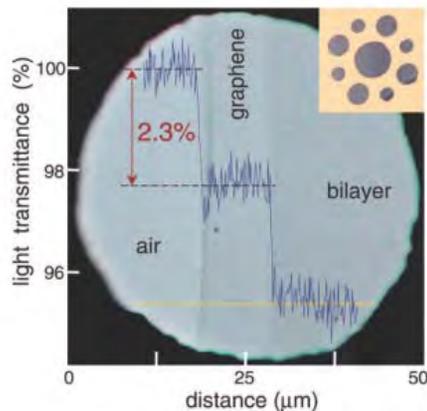
- Se ha observado en el grafeno de una sola capa (**SLG**, por sus siglas en inglés) el efecto de campo eléctrico ambipolar [10], es decir, los portadores de carga pueden alternarse entre huecos y electrones, dependiendo del voltaje de entrada, en una concentración  $n$  de hasta  $10^3 \text{ cm}^{-2}$ .
- Se ha reportado que la movilidad  $\mu$  de los portadores de carga excede los  $15,000 \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ , aún bajo condiciones ambientales [10,11,12]; los valores observados de  $\mu$  dependen débilmente de la temperatura  $T$  y permanecen altos aún para grandes concentraciones de portadores de carga  $n$  ( $>10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ) en dispositivos dopados tanto eléctrica como químicamente [28], lo que se traduce en transporte balístico de los electrones en la escala de sub-micrómetros (hasta  $0.3 \mu\text{m}$  a  $300\text{K}$ ).
- La resistividad correspondiente a una hoja de grafeno sería  $\sim 10^{-6} \Omega\text{-cm}$ , que es menor a la resistividad de la plata, sustancia de menor resistividad medida a temperatura ambiente [16].
- El grafeno presenta bajo ruido de Johnson, que es el ruido electrónico generado por la agitación térmica de los portadores de carga dentro de un conductor eléctrico en equilibrio, sin importar el voltaje aplicado.
- Una consecuencia del tipo de portadores de carga en el grafeno, es que se presenta en este material el efecto Hall cuántico (QHE) anómalo a bajas temperaturas y a temperatura ambiente [13,19,20,21,22,23]. El efecto Hall es la aparición de una diferencia de potencial eléctrico (voltaje Hall) en un conductor por el que circula una corriente, en presencia de un campo magnético perpendicular al movimiento de las cargas. El campo eléctrico generado en el interior del conductor (campo Hall) es perpendicular al movimiento de las cargas y al campo magnético aplicado. El efecto Hall cuántico se produce en sistemas electrónicos bidimensionales sometidos a campos magnéticos fuertes y bajas temperaturas y consiste en la cuantización del voltaje Hall. En el caso del grafeno, si un campo electromagnético atraviesa perpendicularmente una lámina y se induce una corriente a lo largo del eje  $x$  de dicha lámina, en la dirección del eje  $y$  aparecerá una conductividad cuantizada en semienteros ( $n/2$ , con  $n$ = números enteros), en lugar de en enteros como ocurre en el efecto Hall cuántico. Por ello, estos electrones se comportan como cuasipartículas con carga fraccionada, no entera.

Estas y otras excelentes propiedades han generado un enorme interés en la implementación del grafeno en diversos dispositivos. En particular, en el área de la electrónica, el grafeno ha ganado apreciable atención para ser utilizado en el desarrollo de dispositivos de nueva generación (era post-silicio), tales como transistores balísticos, transistores de efecto de campo (FET), emisores de campo

y electrodos conductores. La combinación de las excelentes propiedades eléctricas y el bajo ruido hace al grafeno un excelente sensor. Su volumen entero está expuesto a los alrededores debido a su estructura bidimensional, haciéndolo muy eficiente para detectar moléculas adsorbidas.

### 1.1.2. Propiedades Ópticas

A pesar de que es de sólo un átomo de espesor, el grafeno absorbe una fracción bastante grande de luz. En el límite infrarrojo el coeficiente de absorción es exactamente  $\pi\alpha=2.3\%$  (donde  $\alpha=e^2/\hbar c$  es la constante de estructura fina, con  $e$  la carga eléctrica del electrón), y las correcciones a éste número en el rango visible del espectro electromagnético es menos de 3% [30,31].



**Figura 1.5.** Muestra de grafeno de una sola capa y grafeno de doble capa suspendidos sobre una membrana porosa. La absorbancia óptica es medida en un 2.3% por capa. El inset muestra el diseño de la muestra con varias aperturas [30,31].

La absorbancia presenta un máximo a  $\sim 270$  nm en la región ultravioleta, lo que se atribuye a transiciones electrónicas entre estados  $\pi$  y  $\pi^*$  y es esencialmente constante entre 300 y 2500 nm. Además, las transiciones ópticas se pueden modular considerablemente por medio del uso de un voltaje de entrada. Dicha ajustabilidad puede servir para el desarrollo de dispositivos ópticos y optoelectrónicos basados en grafeno.

Otra propiedad interesante de materiales derivados del grafeno es la fotoluminiscencia. Es posible conseguir derivados fotoluminiscentes de grafeno mediante la inducción de un gap de banda adecuado [32,33]. En el grafeno el ancho de banda prohibida (band gap) es cero, lo que por un lado es una propiedad interesante ya que favorece su conductividad eléctrica en comparación con materiales semiconductores con gap de banda finito, pero por otra parte esto representa un gran inconveniente en ciertas aplicaciones en electrónica, debido a la imposibilidad de interrumpir la conducción de electrones cuando se desea.

Estudios recientes han demostrado que el band gap cero en el grafeno es una consecuencia del entorno idéntico que poseen las dos subredes atómicas que lo componen, lo que sugiere que rompiendo esta simetría lateral en el plano, ya sea de forma estructural o por modificaciones químicas, podría crearse un gap definido en el grafeno. Hasta ahora, los métodos más utilizados han sido los siguientes:

- Producción de puntos cuánticos o síntesis de nanocintas de grafeno de dimensiones laterales menores a 20 nm, las cuales exhiben un fuerte confinamiento cuántico y por lo tanto un band gap finito [33].
- Introducción de grupos funcionales en el grafeno. Un ejemplo radical es el óxido de grafeno [34], en donde la simetría del plano de la red hexagonal se rompe y muchos de los átomos de carbono de la red pasan de tener hibridaciones  $sp^2$  a  $sp^3$ . En éste caso el band gap producido es tan grande que el material se vuelve un aislante eléctrico.

La alta conductividad eléctrica y la alta transparencia óptica promueven al grafeno como candidato para la producción de electrodos transparentes, requeridos para aplicaciones en pantallas táctiles, pantallas de cristal líquido, celdas solares fotovoltaicas y diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs) [16].

### **1.1.3. Propiedades Térmicas**

El grafeno ha sido considerado para emplearse en dispositivos electrónicos, en donde la disipación de calor juega un papel importante en orden de que dichos dispositivos tengan una mejor fiabilidad y funcionamiento. En general, los alótropos de carbono tales como grafito, diamante y nanotubos de carbono han mostrado altas conductividades térmicas debido a los enlaces covalentes fuertes C-C y la dispersión de fonones acústicos. Hasta hace poco, se conocía que los nanotubos de carbono tenían la conductividad más alta medida con valores a temperatura ambiente de  $\sim 3000$  W/mK para nanotubos de carbono multicapa (MWCNT) [35] y  $\sim 3500$  W/mK para nanotubos de carbono de una sola capa (SWCNT) [36], que es incluso mucho mayor a la reportada para el diamante,  $\sim 2200$  W/mK [37]. Sin embargo, en 2008 se reportó la conductividad térmica más alta medida a temperatura ambiente, para grafeno, con valores en el plano mayores a 5000 W/mK para muestras de grafeno suspendido libremente libre de defectos [38]. En contraste, el flujo de calor en la dirección transversal (dirección del eje z) del grafeno está fuertemente limitado por las interacciones débiles de van der Waals con substratos adyacentes. Para grafeno soportado, la conductividad térmica medida es de 600 W/mK. La tabla 1 muestra valores de

conductividad térmica reportados para grafeno obtenido mediante distintas técnicas.

Tabla 1. Propiedades térmicas de materiales basados en grafeno y óxido de grafeno.

Método de Medición	Material Sintetizado	Conductividad térmica a temperatura ambiente (W/mK)
Espectroscopía micro-Raman Confocal	Grafeno de una sola capa ( <b>SLG</b> )	4840-5300 [38]
Espectroscopía micro-Raman Confoca	Hojuela de grafeno suspendida	4100-4800 [39]
Medición térmica	<b>SLG</b> (suspendido)	3000-5000 [40]
Medición térmica	<b>SLG</b> (en soporte de SiO <sub>2</sub> )	600 [40]
Medición eléctrica mediante cuatro puntas	Hojuela de óxido de grafeno reducido	0.14-0.87 [41]

#### 1.1.4. Propiedades mecánicas

Los enlaces covalentes  $\sigma$  entre átomos adyacentes de carbono en el plano del grafeno son de los más fuertes en la naturaleza [42], son incluso más fuertes que los enlaces formados entre átomos de carbono en el diamante, que es el material de mayor dureza conocido. A partir de esto, se predijo que una capa de grafeno libre de defectos presentaría propiedades mecánicas superiores a cualquier material. De hecho, después de los nanotubos de carbono, se ha reportado que el grafeno posee el más alto módulo elástico y resistencia.

Las propiedades mecánicas del grafeno de una sola capa, incluyendo el módulo de Young y la resistencia de fractura, han sido investigadas mediante simulaciones numéricas como dinámica molecular [43,44,45], y también mediante técnicas experimentales, como la técnica de nano-indentación (mediciones mediante microscopía de fuerza atómica) [46,47]. Se reportó que monocapas de grafeno suspendidas, libres de defectos, tienen un módulo de Young ( $E$ ) de 1.0 TPa y una resistencia a fracturas ( $\sigma_R$ ) de 130 GPa, la más alta jamás medida. Estos valores son consistentes con los obtenidos mediante simulaciones teóricas, las cuales mostraron valores de  $E = 1.05$  TPa y  $\sigma_R = 110$  GPa. Para el caso de grafeno químicamente modificado (CMG), obtenido mediante la reducción de óxido de grafeno con un plasma de hidrogeno, medido mediante una técnica de indentación similar, se reportó que exhibe un módulo elástico medio de  $E = 0.25$  TPa con una desviación estándar de 0.15 TPa [51]. Se estimó la deformación por compresión y extensión en capas de grafeno usando espectroscopía Raman,

mediante el monitoreo del cambio en las bandas G y 2D en el grafeno. Para muestras obtenidas mediante la técnica de exfoliación micromecánica, se observó un desdoblamiento y corrimiento al rojo en el pico G con el incremento de el esfuerzo aplicado, y solo corrimiento al rojo para el pico 2D para pequeñas deformaciones  $\sim 0.8\%$  [48]. Por otra parte, para muestras de grafeno obtenidas mediante crecimiento epitaxial sobre sustratos de SiC se observó el comportamiento opuesto; todas las bandas Raman en el grafeno presentaron corrimiento al azul como resultado de la aplicación de un esfuerzo de compresión [49].

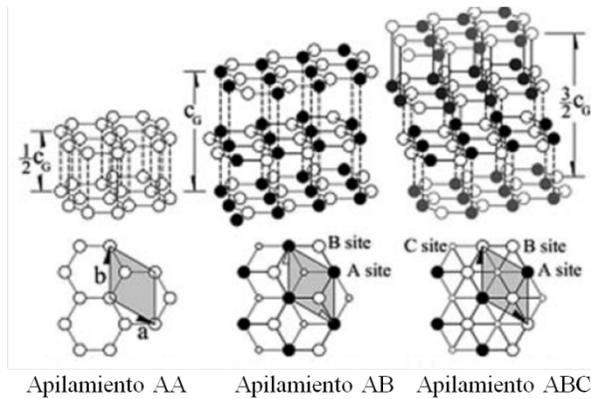
Generalmente, la aplicación de un esfuerzo externo en materiales cristalinos genera una alteración en las distancias interatómicas, propiciando a su vez una redistribución en la carga electrónica local del material, lo que puede a su vez modificar las propiedades de transporte electrónico significativamente. La deformación en el grafeno puede modificar la estructura de bandas, lo que indica que se puede “sintonizar” un band gap mediante la aplicación de un esfuerzo de deformación controlado. Recientemente se reportó la sintonización de un band gap bajo deformación uniaxial [50]. Una capa de grafeno se depositó sobre tereftalato de polietileno (PET) flexible, de modo tal que se aplica una deformación de tensión (hasta 0.8%) a lo largo de una dirección al estirar el PET. Se detectó un band gap de 0.25 eV para una deformación de 0.78% en grafeno de una sola capa. Estas excelentes propiedades mecánicas son de gran importancia en las aplicaciones del grafeno. Los valores de  $E$  y  $\sigma_R$  son extremadamente altos, lo que hace al grafeno muy atractivo para aplicaciones estructurales, por ejemplo en el mejoramiento de la resistencia de fractura y tenacidad de materiales compuestos. Al mismo tiempo, el grafeno es muy flexible, característica que puede ser altamente explotada en la práctica.

En cuanto a las aplicaciones en electrónica, las deformaciones no deseadas en dispositivos electrónicos, que se producen al aplicar diferentes esfuerzos (golpes, caídas, rayones), pueden afectar el rendimiento y el tiempo de vida de dichos dispositivos. Por otro lado, deformar grafeno de manera controlada favorece su uso en aplicaciones como transistores o LEDs ya que se puede introducir un band gap, de manera alternativa a la funcionalización del material.

## **1.2. Grafeno de doble y pocas capas.**

El grafeno de doble y pocas capas tiene 2 y de 3 a 10 capas de grafeno apiladas, respectivamente. Estructuras de grafeno consistentes en más de 10 capas son consideradas como hojas gruesas de grafeno y son de menor interés científico [62]. En estas estructuras, los átomos de carbono pueden apilarse de maneras distintas, generando apilamientos de tipo hexagonal (apilamiento AA),

Bernal (apilamiento AB) o rombohedral (apilamiento ABC), como se muestra en la Figura 1.6.

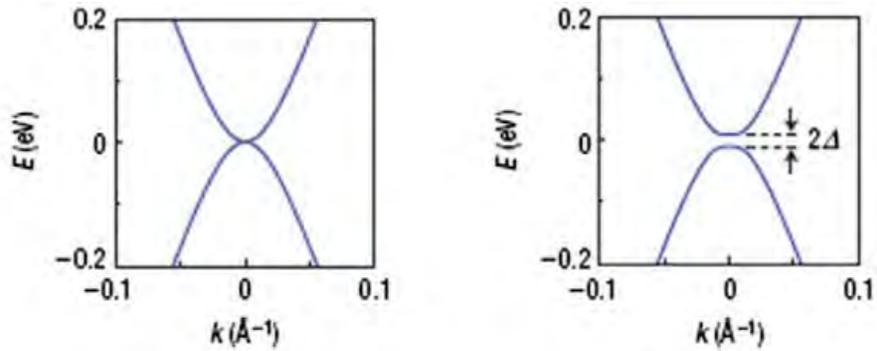


**Figura 1.6.** Ejemplificación de los tres tipos de secuencias de apilamiento comunes en el grafeno [63].

Las propiedades del grafeno de doble y pocas capas son considerablemente distintas a las del grafeno de una sola capa, pero no por ello menos importantes. Tales propiedades se resumen a continuación.

**\* Grafeno de doble capa**

El grafeno de doble capa muestra un estado sin gap, con bandas parabólicas tocándose en los puntos  $K$  y  $K'$ , en contraste con las bandas cónicas de **SLG**. Debido a esto se considera al grafeno de doble capa como un semiconductor sin gap. En este material, los portadores de carga poseen masa finita y son llamados fermiones de Dirac masivos. Esta estructura también presenta el efecto Hall cuántico (QHE) anómalo, pero este es diferente al del grafeno de una sola capa y como resultado éste permanece metálico en los puntos de neutralidad [19]. Al aplicar un voltaje de entrada, se puede cambiar la concentración de portadores de carga e introducir asimetría entre las bandas de valencia y de conducción, lo que resulta en la formación de un gap de semiconductor y en la restauración del QHE normal [29]. En la siguiente figura se muestra la estructura de bandas para grafeno de doble capa, y la modificación de la misma al aplicar un campo eléctrico externo.



**Figura 1.7.** Diagramas de la estructura de bandas de grafeno de doble capa, en el régimen de baja energía (izquierda) y su modificación al aplicar un campo eléctrico externo perpendicular a la doble capa del grafeno. El tamaño del band gap ( $2\Delta$ ) es sintonizable con el campo eléctrico [58].

Sin embargo, Zhou *et. al.* han demostrado que un band gap de energía de  $\sim 0.26$  eV se induce en el grafeno cuando éste es crecido epitaxialmente sobre substratos de SiC [54], y su valor se decrece al incrementar el número de capas, aproximándose a cero para más de cuatro capas. Tal estructura de gap finito, hace al grafeno más apropiado para su utilización en la industria de la electrónica. Se propuso que la apertura de band gap era inducida por el substrato; causada por la interacción entre el grafeno y el substrato, provocando una ruptura en la simetría de las subredes en el grafeno. En un estudio relacionado, se observó que el grafeno, crecido epitaxialmente sobre la superficie terminada en **átomos de carbono de 4H-SiC**, tenía una secuencia de apilamiento distinta [55]. Como resultado, sin importar el número de capas de grafeno depositadas (hasta 10 capas de espesor), el material mostraba una estructura electrónica similar a la del grafeno de una sola capa, y tenía el mismo comportamiento. Es decir, el método de síntesis juega un papel importante en la determinación de la estructura y propiedades del grafeno. Por otra parte, al igual que el grafeno de una sola capa, el grafeno de doble capa presenta una alta transparencia óptica, en los rangos del ultravioleta al infrarrojo, haciéndolo apropiado para aplicaciones como electrodos transparentes en celdas solares.

#### \* **Grafeno de pocas capas**

El análisis de la estructura de bandas de grafeno de pocas capas (**FLG**, por sus siglas en inglés) no muestra ningún gap. La estructura se vuelve altamente metálica al incrementar el número de capas [56]. El **FLG** muestra una alta área superficial, casi comparable a la de **SLG**, por lo que posee buenas propiedades de absorción de gas, lo que fue verificado para moléculas de  $H_2$  and  $CO_2$  [57]. El

grafeno de pocas capas también presenta buena capacidad para ser funcionalizado mediante diferentes modificaciones covalentes y no covalentes, en orden de solubilizar el material en una variedad de disolventes y facilitar su deposición para aplicaciones específicas. Las funcionalizaciones de tipo covalente demostraron una afectación en la estructura electrónica y por tanto en las propiedades del grafeno de pocas capas [69,70], mientras que la funcionalización no-covalente realizada efectivamente al envolver el material con *polietilenglicol* (PEG) para solubilizarlo en agua no modifica la estructura electrónica de **FLG** [70]. Otra manera de facilitar el uso del grafeno de pocas capas en aplicaciones relacionadas con la electrónica, óptica y biotecnología es decorando la estructura con nanopartículas metálicas. Se reportó que el grafeno de pocas capas puede ser decorado fácilmente con nanopartículas de platino (Pt), plata (Ag) y oro (Au) en un proceso químico de un solo paso [71,72]. Tal decoración mejora su aplicación en optoelectrónica.

Este material se ha empleado efectivamente en el desarrollo de electrodos compuestos para baterías de iones de litio (Li) de nueva generación, dada su habilidad para tomar parte en reacciones electroquímicas [73,74], mostrando cinéticas mejores o similares, en muchos sistemas electroquímicos, comparado con grafito o carbón activado, este último usado ampliamente en éste tipo de aplicaciones.

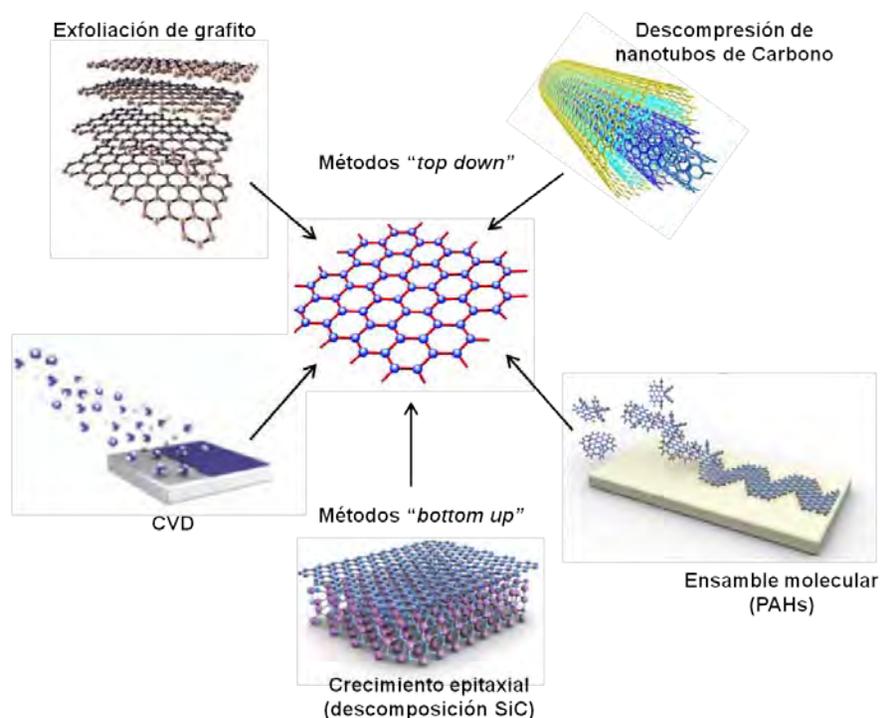
### **1.3. Métodos de obtención del grafeno**

El aislamiento de grafeno de una sola capa, primero y ante todo, dio acceso a una gran cantidad de física interesante [16,18]. Sin embargo, aunque mediante la técnica de exfoliación micro-mecánica se puede obtener grafeno de alta calidad de una y pocas capas, no es posible la producción a gran escala. Es por esto que en los últimos años se han explorado nuevos enfoques para la obtención de grafeno de alta calidad estructural y/o propiedades controladas, mediante procedimientos económicamente viables, y a gran escala. Estos enfoques se clasifican en dos estrategias distintas: exfoliación de grafito para obtener grafeno (métodos *top down*, o descendentes) y construcción de grafeno a partir de bloques de construcción moleculares (métodos *bottom up*, o ascendentes), los cuales se ejemplifican en la Figura 1.8. A continuación se describen las técnicas más utilizadas.

#### **1.3.1. Métodos “bottom up”**

Estos métodos se basan en la descomposición de precursores orgánicos o moleculares, generalmente utilizando altas temperaturas. Incluyen el crecimiento

epitaxial sobre sustratos metálicos mediante la técnica de deposición de vapores químicos (CVD), descomposición térmica de sustratos de SiC y síntesis orgánica.



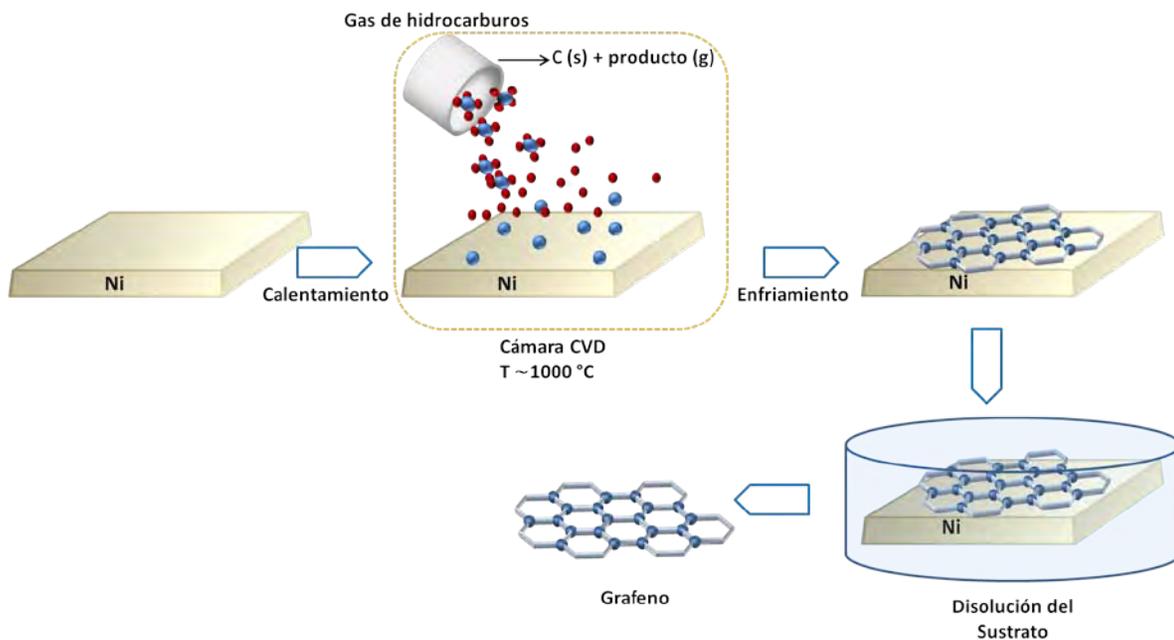
**Figura 1.8.** Clasificación de los métodos de obtención de grafeno de acuerdo a los precursores utilizados.

### 1.3.1.1. Deposición de Vapores Químicos (CVD)

La técnica de deposición de vapores (CVD) químicos es un proceso en el cual un sustrato metálico (usualmente metales de transición como Ni o Cu) es expuesto a un compuesto carbonoso (un hidrocarburo o un alcohol). El compuesto se descompone en la superficie del sustrato para crecer una película delgada, mientras que el subproducto se evapora. Finalmente, la lámina de grafeno se separa del sustrato metálico generalmente mediante la disolución del mismo (Figura 1.9). Un proceso típico de CVD (usando Ni como sustrato) envuelve la disolución de carbono en el sustrato de níquel, seguido de la precipitación del carbono en el sustrato mediante el enfriamiento del níquel. El sustrato de níquel se coloca en una cámara CVD, a vacíos de  $10^{-3}$  Torr y temperaturas por debajo de  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  con un gas de hidrocarburo diluido. El proceso de deposición comienza con una cantidad limitada de átomos de C en el sustrato de Ni a temperaturas relativamente bajas. El rápido enfriamiento subsecuente del sustrato causa que los átomos de carbono incorporados se difundan sobre la superficie del sustrato de Ni formando la capa de grafeno. Por lo tanto, el espesor y el ordenamiento

cristalino del carbono precipitado, son controlados por la velocidad de enfriamiento y la concentración del carbono disuelto en el níquel, la cual está determinada por el tipo y la concentración del gas carbonoso en el CVD y el espesor de la capa de níquel [27].

Una característica importante de éste método es que permite el dopado sustitucional de grafeno al introducir gases de distinta especie, tales como amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) durante el crecimiento [59,60,61]. Los átomos de nitrógeno pueden dopar al grafeno en diversas formas tales como las formas “piridínicas”, “pirrólicas” y “grafíticas”. Tales estructuras dopadas mostraron excelentes propiedades para ser utilizadas como electrodos en celdas de combustible para la reducción de oxígeno [60] y baterías de iones de litio [61].



**Figura 1.9.** Representación esquemática del proceso de deposición de vapores químicos (CVD) para la obtención de láminas de grafeno.

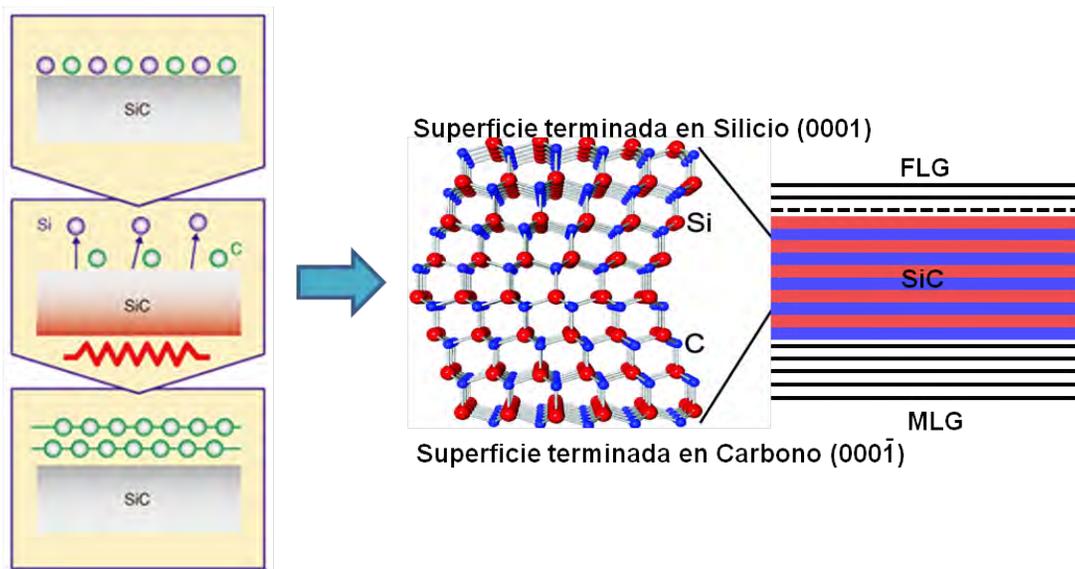
La técnica de CVD permite obtener láminas de grafeno de muy alta calidad y de buenas dimensiones, sin embargo, el uso de altas temperaturas, el alto costo de la técnica y la precaución que se debe tomar en las condiciones de crecimiento son una limitante para su empleo en la producción a gran escala para aplicaciones en la industria.

### 1.3.1.2. Descomposición térmica sobre SiC y otros sustratos

Una de las técnicas más populares de crecimiento de grafeno es la de descomposición térmica a ultra alto vacío (UHV) de superficies de SiC, la cual es

atractiva en la industria de semiconductores ya que los productos se obtienen en sustratos de SiC y no requieren de transferencia alguna para la producción de dispositivos [27,62]. El proceso consiste en calentar un sustrato de SiC a UHV, para que los átomos de Si se sublimen y sean removidos del sustrato, dejando únicamente átomos de carbono en la superficie, los cuales se re-arreglan en capas de grafeno. El espesor de las capas de grafeno depende del tiempo y temperatura de calentamiento. Por ejemplo, para obtener láminas de grafeno de 1 a 3 capas de espesor sobre sustratos de 6H-SiC se usaron temperaturas de 1250 a 1450 °C, y tiempos de 1 a 20 minutos [63]; por otra parte, para obtener grafeno de pocas capas sobre sustratos de SiC se requiere calentar a temperaturas de 1200 °C por pocos minutos [64]. Una variante de ésta técnica es usar calentamiento en fase vapor para producir pocas capas sobre sustratos de SiC, con temperaturas de calentamiento de 1600 °C; las capas obtenidas mostraron un mejoramiento en la homogeneidad del espesor [65,66].

Aunque el proceso de crecimiento de grafeno sobre superficies de SiC parece atractivo, existen varios obstáculos que impiden sus aplicaciones reales, entre ellos, el control en el espesor del grafeno crecido, la reproducibilidad en la producción de grafeno de alta área superficial y los diferentes patrones de crecimiento en las distintas caras del sustrato de SiC (**cara de Si o cara de C**). Este proceso se ejemplifica en la siguiente figura.



**Figura 1.10.** Representación esquemática del método de descomposición térmica de SiC (izquierda) e ilustración de grafeno obtenido dependiendo de la cara del sustrato expuesta al proceso de descomposición (derecha).

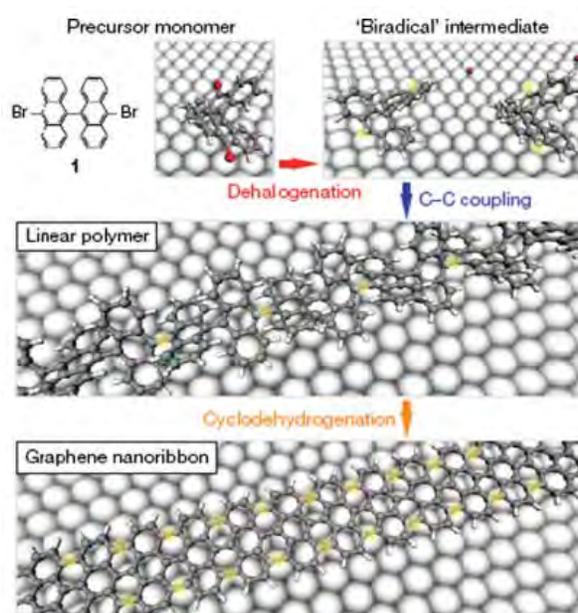
En una aproximación similar, se emplearon otros sustratos metálicos para el crecimiento de capas de grafeno. Las caras (0001) de cristales de Rutenio (Ru)

se usaron en condiciones de ultra alto vacío ( $4 \times 10^{-11}$  Torr) para producir monocapas de grafeno, formadas por descomposición térmica de etileno (pre-adsorbido en la superficie del cristal a temperatura ambiente) a 1000 K, o por segregación controlada de carbono sobre la superficie [67]. El grafeno de una sola capa obtenido presentó alta pureza, buen tamaño (más de varios micrones) y mostraba ondulaciones periódicas. En otro estudio reportado por Sutter *et. al.*, se logró la formación de dominios macroscópicos de un solo cristal (más de 200 $\mu$ m) de grafeno de una y pocas capas, mediante la descomposición térmica de átomos de C pre-adsorbidos sobre Ru (0001) [68].

### **1.3.1.3. Síntesis orgánica total**

La síntesis total de hidrocarburos poli-acíclicos tipo-grafeno (PAHs) ha sido explorada por décadas y se ha considerado como una ruta alternativa para sintetizar grafeno. Aunque éstos materiales tienen algunas ventajas como la versatilidad de síntesis y la capacidad de injertar cadenas alifáticas en los bordes para controlar la solubilidad, aún representa un reto preservar la dispersabilidad y una geometría plana para grandes PAHs. El grupo de Mullen ha hecho un gran avance en la síntesis de nanotiras de grafeno con tamaño de 12 nm mediante el acoplamiento Suzuki-Miyaura de 1,4-diyodo-2,3,5,6-tetra fenil benceno con ácido 4-bromo fenil bórico [78]. El mismo grupo reportó recientemente un método *bottom up* para fabricar nanotiras de grafeno (GNRs) sobre superficies de oro de monómeros precursores 10,10'-dibromo-9,9'-bianthryl [79]. En el proceso de fabricación, la deposición térmica de los monómeros sobre la superficie de oro remueve los sustituyentes halógenos de los precursores, y provee los bloques de construcción molecular para las tiras de grafeno deseadas (con un ancho de siete moléculas de benceno) en forma de especies birradicales de superficie estabilizada. Durante un primer paso de activación térmica, las especies birradicales se difunden a través de la superficie y experimentan reacciones de adición de radicales para formar cadenas poliméricas lineales como si fueran impresas por el patrón específico de funcionalidades químicas de los monómeros. En un segundo paso de activación térmica, una ciclo-deshidrogenación de superficie asistida establece un sistema aromático completamente extendido. En la Figura 1.10 se muestran los pasos básicos de este proceso, ilustrados con un modelo de esferas y bastones. En gris se representan átomos de carbono, en blanco átomos de hidrógeno, en rojo halógenos; los átomos de la superficie se muestran con esferas más grandes. El producto de cada reacción se monitoreó mediante microscopía de barrido de efecto túnel (STM) y las nanocintas de grafeno (GNRs) se caracterizaron con espectroscopía Raman. Los resultados demostraron que la reacción produce GNRs con precisión atómica de  $N=7$ , con bordes tipo *armchair* terminados en hidrógeno. Además, los autores también

demonstraron la fabricación de GNRs de  $N=7$  rectas, así como el crecimiento secuencial de GNRs de tipo *chevron* de  $N=6/N=9$  sobre una superficie (111) de Plata.



**Figura 1.11.** Método de fabricación *bottom up* de GNRs con precisión atómica [79]. Arriba: deshalogenación durante la adsorción de los monómeros precursores funcionalizados con di-halógenos. En medio, formación de polímeros lineales mediante entrelazamiento covalente de los intermediarios deshalogenados. Abajo, formación de GNRs completamente aromáticas por ciclodeshidrogenación.

Esos resultados sugieren que la síntesis orgánica total es una aproximación versátil para construir GNRs con un control preciso de la composición y estructura.

### 1.3.2. Métodos “top down”

En estos métodos, la obtención de grafeno se lleva a cabo mediante procesos químicos o mecánicos aplicados a materiales grafiticos que tienen como unidad estructural básica al grafeno. Éstos métodos incluyen típicamente la exfoliación mecánica de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), la exfoliación de grafito con compuestos de intercalación en solución y la oxidación/exfoliación química de grafito seguida por la reducción de óxido de grafeno (GO). Estos métodos se describen a continuación.

#### 1.3.2.1. Exfoliación y separación (clivaje)

El grafito se compone de muchas hojas de grafeno apiladas, enlazadas mediante enlaces “débiles” de van der Waals. La técnica de exfoliación emplea

energía mecánica o química para romper esos enlaces, y separar las capas individuales de grafeno, partiendo de grafito u otros materiales grafiticos, en polvo o solución.

#### **1.3.2.1.1. Exfoliación micromecánica.**

La exfoliación micromecánica es básicamente un proceso de clivaje (separación) repetido. En el estudio de Novoselov *et. al.*, una hojuela de 1 mm de espesor de grafito pirolítico comercial altamente orientado (HOPG) fue sometida a grabado en seco en plasma de oxígeno para hacer muchas *mesas* de 5  $\mu\text{m}$  de profundidad (con área de 0.4 a 4  $\text{mm}^2$ ). La hojuela fue después depositada en un fotoresistor y calentada, para adherir las mesas al fotoresistor. En seguida, se usó una cinta scotch repetidamente para despegar las capas de la hojuela de grafito. Finalmente las delgadas hojas adheridas a la superficie del fotoresistor se liberan en acetona y se transfieren a un substrato de silicio para su análisis [10]. Aunque éste método dio paso a un gran número de descubrimientos en las propiedades electrónicas y mecánicas del grafeno, está limitado por su baja producción.



**Figura 1.12.** Exfoliación mecánica de grafeno mediante la técnica de la cinta Scotch (izquierda) y solución de grafeno obtenido en fase líquida (derecha). Los frascos contienen soluciones después de pasos de centrifugación a diferentes frecuencias.

#### **1.3.2.1.2. Exfoliación en solución.**

Como alternativa a la exfoliación micro-mecánica para la obtención de grafeno, se desarrolló la exfoliación de grafito en medio líquido, que permite la producción a gran escala de éste material. El método consiste en dispersar grafito en un solvente orgánico con energía de superficie similar a la del grafito, de modo tal que la energía de barrera se reduce facilitando la separación de las capas de grafeno del cristal [52,53]. La solución es sonicada en un baño ultrasónico, y se realizan centrifugaciones para obtener las láminas de grafeno. Las desventajas de éste proceso es el alto costo y el alto punto de ebullición del solvente, que dificulta la deposición de las hojas de grafeno.

### **1.3.2.2. Descompresión de nanotubos de carbono**

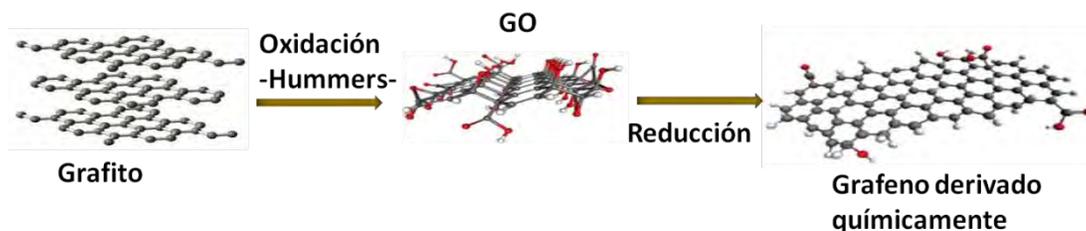
Uno de los principales objetivos en el estudio del grafeno es el de introducir un band gap de energía que permita su aplicación en dispositivos semiconductores, lo que se logra mediante la oxidación controlada de unas pocas capas de grafeno, o mediante la síntesis de nanocintas de grafeno (GNR, por sus siglas en inglés). Basándose en el concepto de que los nanotubos de carbono (CNTs) son considerados como GNRs enrolladas en forma de tubos sin “costura”, y el hecho de que el tamaño de los CNTs ha sido bien controlado, tres distintos grupos de investigación trabajaron en el desarrollo de la síntesis de grafeno mediante la descompresión de nanotubos multicapa, reportando sus resultados casi en el mismo periodo de tiempo. En el primero de ellos, se afirmó que los nanotubos de carbono multicapa (MWCNTs) pueden abrirse longitudinalmente usando intercalación de Li y amoníaco, seguido por exfoliación en ácido y calentamiento abrupto [75]. El producto, entre nanocintas y MWCNTs parcialmente abiertos, también contenía hojuelas de grafeno. En otro estudio, se produjeron nanocintas de grafeno mediante grabado por plasma de MWCNTs, parcialmente incrustados en una película de polímero [76]. El tratamiento de grabado básicamente abrió los nanotubos multicapa para formar grafeno. En una aproximación diferente, se descomprimieron nanotubos de carbono multicapa mediante un tratamiento químico multi-etapas, incluyendo exfoliación mediante  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ , oxidación por etapas usando  $\text{KMnO}_4$  y finalmente reducción con hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) y monohidrato de hidracina en solución ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) [77].

La ventaja de ésta técnica es que permite sintetizar grafeno en una forma libre de sustratos.

### **1.3.2.3. Grafeno derivado químicamente**

El principio de este enfoque se basa en la modificación química de grafito para producir un material altamente dispersable en medio líquido (en particular agua), el óxido de grafito, el cual puede ser completamente exfoliado con la aplicación de energía mecánica para obtener óxido de grafeno (**GO**). Durante el proceso de oxidación se introducen grupos funcionales ricos en oxígeno (como epóxidos e hidroxilos) en el plano basal del material, que interaccionan con las moléculas de agua, favoreciendo así la exfoliación. La hidrofiliidad permite que el agua se intercale fácilmente entre las hojas y las disperse individualmente. Aunque el **GO** es no conductor, la red gráffica puede ser restaurada sustancialmente mediante tratamientos térmicos o mediante la aplicación de agentes químicos reductores (Figura 1.13). Aparte de la reducción de **GO**, térmica

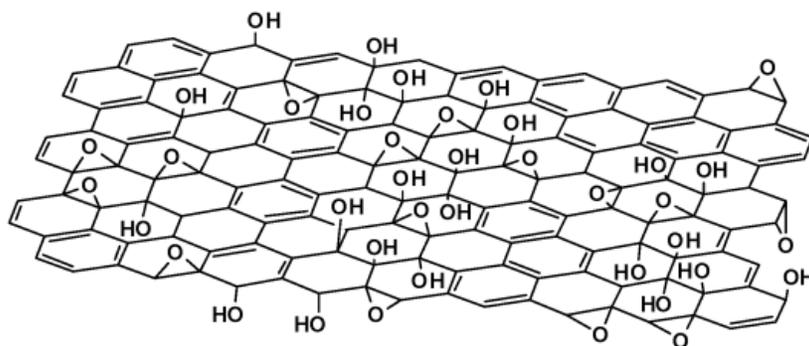
o química, la funcionalización de **GO** juega un papel importante en la aplicación de éste material.



**Figura 1.13.** Representación esquemática del proceso de conversión de grafito a grafeno derivado químicamente mediante los pasos intermedios de oxidación y reducción química.

### 1.3.2.3.1. Síntesis y reducción de óxido de grafeno

Aunque el óxido de grafito era un material ampliamente conocido desde mediados del siglo XIX, no fue hasta 2006 que el grupo de Ruoff propuso por primera vez el uso de éste material como precursor en un proceso en solución para producir grafeno de una sola capa derivado químicamente [14]. El método más utilizado para sintetizar óxido de grafito, desde que se reportó en 1958, es el método de Hummers, en el que se emplean agentes altamente oxidantes como ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), nitrato de sodio ( $\text{NaNO}_3$ ) y permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ) [80]. Durante éste proceso se introducen en el material grupos funcionales ricos en oxígeno de cuatro tipos: **epóxidos** (-O-), **hidroxilos** (-OH), **carbonilos** (-C=O) y **carboxilos** (-COOH). Los **epóxidos** e **hidroxilos** se localizan en el **plano basal** unidos a átomos de carbono con hibridaciones  $\text{sp}^3$ , mientras que los grupos **carbonilos** y **carboxilos** se encuentran en los **bordes** unidos a átomos de carbono con hibridaciones  $\text{sp}^2$  de acuerdo al modelo Lerf-Klinowski [81,82].



**Figura 1.14.** Modelo Lerf-Klinowski de GO con la omisión de grupos presentes en menor cantidad (carboxilos, carbonilos, ésteres, etc) en la periferia del plano [81,82].

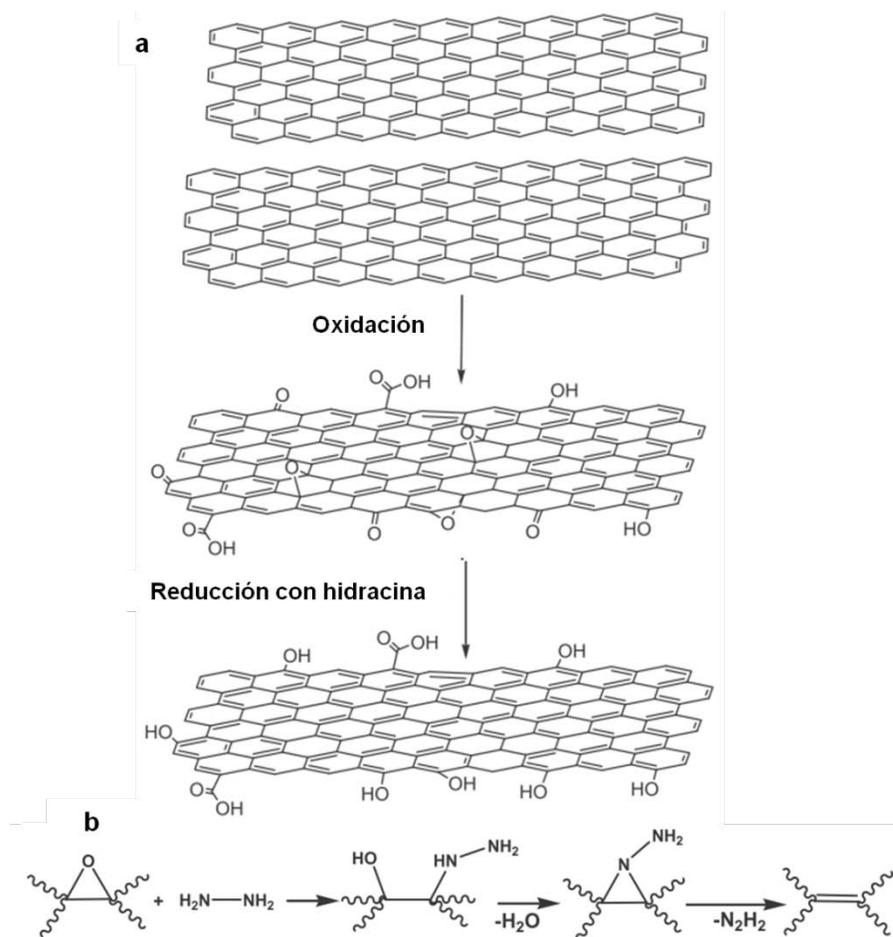
Estos grupos funcionales favorecen la exfoliación del óxido de grafito, ya que, al introducirse en el plano basal, la estructura laminar del grafito se ve modificada por un aumento en la distancia interplanar de 3.35 Å en el grafito a más de 6.25 Å en el óxido de grafito, debido a las hibridaciones  $sp^3$ , además de que confieren un carácter hidrofílico y polar a las láminas que componen al óxido de grafito. Algo no muy favorable en este proceso de oxidación es que, como productos de la reacción se generan gases tóxicos como lo son el  $NO_2$  y  $N_2O_4$ . Recientemente Marcano *et. al.*, reportaron un método de Hummers mejorado para la síntesis de grafeno altamente oxidado, preservando planos basales de la red grafitica con menos cantidad de defectos, además de que durante la reacción se obtiene mayor cantidad de producto y no se producen gases tóxicos [98]. En este procedimiento se sustituye el nitrato de sodio por ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), usando una mezcla 9:1 de ácidos concentrados ( $H_2SO_4/H_3PO_4$ ) además de  $KMnO_4$ . El óxido de grafito obtenido presentó una distancia interplanar de hasta 9.5 Å, como consecuencia en el mejoramiento de la exfoliación química.

La exfoliación completa de óxido de grafito en agua u otros disolventes polares se logra mediante aplicación de ultrasonidos o agitación prolongada, dando como resultado láminas de una sola capa de óxido de grafito, o mejor dicho, láminas de óxido de grafeno en solución estable. Las suspensiones coloidales suficientemente diluídas de óxido de grafeno preparadas mediante sonicación son claras, homogéneas e indefinidamente estables. Imágenes de AFM de soluciones acuosas de **GO** exfoliado a concentraciones de 1 mg/ml revelan la presencia de láminas de grafeno con espesores uniformes de ~1nm. Mientras que las láminas de grafeno pristino son atómicamente planas y poseen un espesor de Van der Waals bien conocido de ~0.34 nm, las láminas de GO son más gruesas debido a que los átomos de carbono con hibridaciones  $sp^3$  se desplazan ligeramente hacia arriba y abajo con respecto al plano original, además de la presencia de átomos de oxígeno unidos covalentemente. El grupo de Li demostró, mediante mediciones de potencial zeta, que las cargas superficiales del **GO** son altamente negativas cuando éste se dispersa en agua debido a la ionización de los grupos carboxilos e hidroxilos [83]. Por lo tanto, la formación de dispersiones acuosas estables de óxido de grafeno se debe no solo a su hidrofiliidad, sino también a la repulsión electrostática entre las láminas.

La estructura química del óxido de grafeno ha sido estudiada usando resonancia magnética nuclear (NMR) etiquetando isotopos de átomos de Carbono, encontrándose que el plano basal de la hoja de **GO** está decorado con grupos funcionales hidroxilos y epóxidos, con una mínima cantidad de funcionalidades carbonil ketona, caboxilos, lactoles y esterres en los bordes [84,85]. Estos resultados concuerdan con el modelo propuestos por Lerf-Klinowski [81,82] y Dékány [86]. Esos grupos funcionales proveen sitios reactivos para una gran variedad de reacciones de modificación de superficie que permite el desarrollo de

**GO** funcionalizado y materiales basados en grafeno. Por otra parte, debido a la **interrupción en la conjugación** de la estructura electrónica causada por la introducción de dichas funcionalidades, el **GO es un aislante eléctrico** y posee una gran cantidad de defectos, sin embargo, mediante **tratamientos químicos y/o térmicos** es posible eliminar gran parte de los grupos funcionales, **recuperando el carácter grafitico** del material, obteniendo lo que se conoce como láminas de **óxido de grafeno reducido (RGO)** o grafeno derivado químicamente (CDG). La reducción química de **GO**, por ejemplo, puede restaurar parcialmente su conductividad a valores de órdenes de magnitud por debajo del grafeno pristino [87,88,89]. Las reacciones de reducción química, por lo general se llevan a cabo a temperaturas ambiente o moderada (<100°C), en solución acuosa. Los primeros trabajos realizados en la reducción química de óxido de grafeno se llevaron a cabo utilizando **hidracina** como agente reductor [14,88,89,90,98,99] bajo distintas condiciones de síntesis, en cada caso. Hasta la fecha, la hidracina ha mostrado **mayor eficiencia** (relación atómica **O/C~0.1**) comparado con otros agentes reductores fuertes, pues al no reaccionar con el agua, no se hidroliza durante el proceso de reducción. Durante el proceso de reducción la dispersión acuosa color café de **GO** utilizada se tornó color negro, y después estas hojuelas reducidas se precipitan [88,89,98,99], debido a que se remueven los átomos de oxígeno y el **RGO** se vuelve menos hidrofílico. El restablecimiento de la red conjugada del grafeno se puede atribuir a la ruta de reacción propuesta por Stankovich et. al. [89], la cual se muestra en la Figura 1.15. La hidracina toma parte en una reacción de apertura de anillo con los grupos epóxidos y forma alcoholes hidrazinos. Este derivado inicial reacciona enseguida mediante la formación de una fracción de aminoaziridina que se somete a la eliminación de una diimida para formar un doble enlace.

Como se mencionó anteriormente, al remover los grupos funcionales oxigenados mediante la reducción del grafeno oxidado, el material se vuelve hidrofóbico causando que las láminas se agreguen rápidamente en la solución. Para superar éste problema, Dan Li y colaboradores lograron la preparación de suspensiones acuosas estables de nanohojas de **RGO** al **ajustar el pH** de la solución (con amoníaco), durante la reducción con hidracina [83]. El ajuste de pH con la solución de amoníaco causa una **deprotonación** de los grupos de ácido carboxílico, que prevalecen en el material después de la reducción, propiciando una repulsión electrostática entre los grupos cargados del óxido de grafeno reducido, permitiendo así la formación de coloides de grafeno bien dispersados en agua.



**Figura 1.15.** (a) Procesos de oxidación de grafito a óxido de grafeno y reducción a óxido de grafeno reducido, y (b) camino de reacción propuesto para la reducción de grupos epóxidos con hidracina [89].

Otros agentes reductores que han sido explorados aparte de la hidracina y sus derivados son el borohidruro de sodio [91], hidroquinona [92], fenilediamina [93] e hidroxilamina [94], presentando en todos los casos menor eficiencia que la hidracina, pues las láminas de **RGO** suelen conservar una cantidad considerable de átomos de oxígeno y defectos estructurales, además que, al igual que la hidracina, son dañinos para la salud y medio ambiente. Es por esto que es de gran importancia el estudio de agentes reductores a emplear que favorezcan la calidad del **RGO** obtenido y a su vez que sean ambientalmente amigables y no dañinos para la salud. En este sentido, se ha reportado como **agente reductor alternativo** el uso de **ácido ascórbico levógiro (LAA)** o **vitamina C**, ya que no es tóxico, la reducción se puede llevar a temperatura ambiente, y el grado en que el **GO** es reducido es comparable con la hidracina o monohidrato de hidracina [95,96,97]. Las ventajas más destacadas de éste método de obtención de grafeno son el bajo costo de la técnica y la escalabilidad del material obtenido, y también la

hidrofilicidad del **GO** intermedio facilita el ensamble de estructuras macroscópicas en procesos en solución simples y baratos, lo que es muy importante para el uso a gran escala del grafeno. Por lo tanto, el estudio en la síntesis de **GO** y **RGO** es un tema clave, distintos procesos de oxidación y reducción darán como resultado óxido de grafeno reducido de distintas propiedades que afectarán el desempeño de los materiales o dispositivos compuestos por **RGO**.

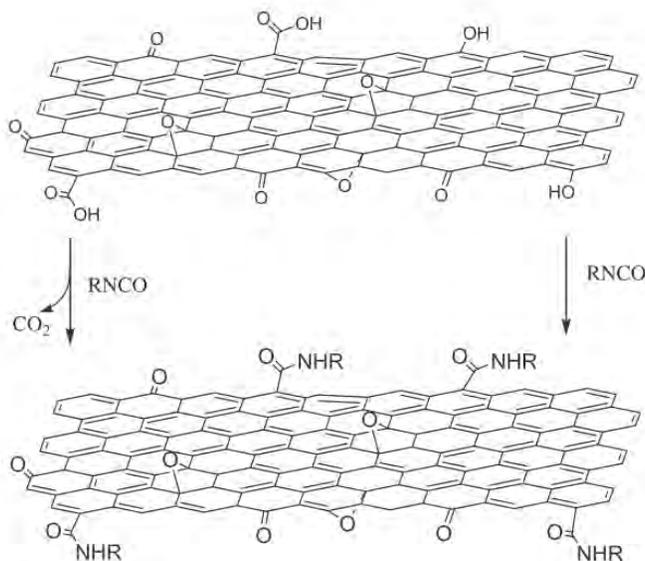
El presente trabajo de tesis se dirige en dirección del estudio de los procesos de oxidación de grafito y reducción química de grafito/grafeno oxidado, con la intención de definir las condiciones óptimas de síntesis de los materiales. El proceso de oxidación se basa en el trabajo reportado por Marcano et. al., ya que, de acuerdo con sus resultados, el **GO** sintetizado conserva un mejor carácter grafitico, en comparación a otros métodos empleados, y a la vez, es altamente oxidado; la distancia interplanar modificada es de las más altas reportadas en la literatura (hasta 9.5Å) [98]. Para la reducción del material de **GO** se emplearon dos agentes reductores: monohidrato de hidracina y ácido ascórbico levógiro, para comparar la eficiencia en la reducción final de los materiales, y evaluar si el proceso de oxidación mejorado aplicado juega un papel importante en la síntesis de grafeno derivado químicamente. Los protocolos utilizados para los procesos de reducción se basan en el trabajo de Marcano et. al. [98], y Park et. al. [99], para el monohidrato de hidracina, y en el de Zhang [95] y colaboradores para el ácido ascórbico, respectivamente. Dichos protocolos se describen ampliamente en la sección experimental en el siguiente capítulo.

Un método alternativo y/o complementario a la reducción química de **GO** es la reducción mediante tratamiento térmico. El grupo de Aksay reportó la exfoliación y reducción de **GO** apilado mediante calentamiento a 1050 °C, donde los grupos funcionales oxigenados fueron extruidos como dióxido de carbono [100,101]. Los autores reportaron que la exfoliación tuvo lugar cuando la velocidad de descomposición de los sitios epóxido e hidroxilo del óxido de grafito excedía la velocidad de difusión de los gases desprendidos, generando presiones que excedían las fuerzas de Van der Waals que mantenían las hojas de grafeno unidas. Se calculó numéricamente, mediante la evaluación de la constante de Hamaker, que la presión requerida para separar las hojas de **GO** era de 2.5 MPa, mientras que la presión generada durante la exfoliación era de 1 a 2 órdenes de magnitud mayor. Aunque la reducción/exfoliación térmica puede producir grafeno oxidado reducido de una sola capa en un 80% de acuerdo con los estudios realizados con AFM, la remoción de los grupos oxigenados causa alrededor de 30% de pérdida en masa, dejando vacancias y defectos estructurales que pueden afectar las propiedades mecánicas y eléctricas del **RGO**. No obstante, las conductividades medidas de los materiales en bulto se encontraron entre 1000 y 2300 S/m, lo que sugiere una reducción efectiva y restauración de la estructura electrónica del **GO** [100]. Otra forma de realizar el tratamiento térmico es mediante

la técnica de reducción solvotérmica, método de reducción de un solo paso, que consiste en producir una dispersión de **RGO** en un solvente orgánico [102]. La desoxigenación de **GO** resulta tanto de una desoxigenación térmica a 200 °C mediante un reflujo de **GO** en N-metil-2-pirrolidinona (NMP), como de una reacción concomitante de **GO** con moléculas de NMP. El material de grafeno obtenido después de la reacción permanece en una dispersión estable.

### 1.3.2.3.2. Funcionalización superficial de óxido de grafeno (GO)

La funcionalización superficial, en general, se lleva a cabo mediante dos enfoques o alternativas: funcionalización covalente y funcionalización no covalente. En la funcionalización covalente, las funcionalidades de oxígeno, incluyendo grupos carboxilos en los bordes, y epóxidos e hidroxilos en el plano basal, pueden ser utilizados para cambiar la funcionalidad superficial del óxido de grafeno. El **GO** se ha tratado con isocianatos orgánicos para obtener una variedad de **GO** modificado químicamente. Este tratamiento reduce la hidrofiliidad del **GO** mediante la formación de amidas y ésteres carbamatos de los grupos carboxilos e hidroxilos en el **GO**, respectivamente, y como consecuencia es posible formar una dispersión estable en disolventes apróticos polares, dando como resultado hojas de grafeno de una sola capa completamente exfoliadas con espesores de ~1 nm (figura 1.16).



**Figura 1.16.** Representación del tratamiento de GO con isocianato, donde el isocianato reacciona con los grupos carboxilo e hidroxilo de las hojas de óxido grafeno oxidado.

Esta dispersión también facilita la mezcla de hojas de óxido de grafeno con matrices poliméricas, proveyendo una nueva ruta de síntesis para preparar

nanocompuestos de grafeno-polímeros. Más aún, el óxido de grafeno modificado en solución puede ser reducido químicamente en presencia de un polímero “huésped” para producir una corriente eléctrica en el nanocompuesto [103].

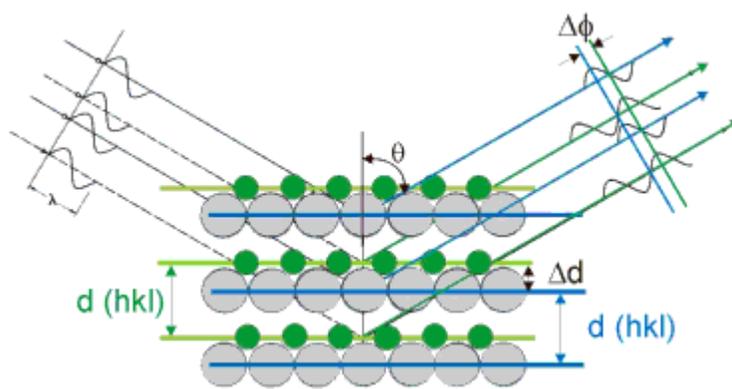
La funcionalización no covalente de grafeno utiliza las interacciones débiles (como lo son interacciones  $\pi-\pi$ , interacciones de Van de Waals e interacciones electrostáticas) entre el óxido de grafeno y moléculas blanco. La red  $sp^2$  en el óxido de grafeno provee interacciones  $\pi-\pi$  con polímeros conjugados y compuestos aromáticos, que pueden estabilizar el óxido de grafeno reducido, resultado de la reacción química y producir materiales compuestos funcionales. Los polímeros conjugados y los compuestos aromáticos incluyen poli (sodio 4-estirensulfonato) (PSS) [88], polianilina sulfonatada [104], polielectrolitos conjugados [105], sal de tetrasulfonato de ftalocianina de cobre (TSCuPc) [106], derivados de celulosa [107], entre otros. Durante la reducción química del óxido de grafeno, las nanohojas de **RGO** son estabilizadas mediante la interacción  $\pi-\pi$  entre moléculas aromáticas y nanohojas de óxido de grafeno reducido. Las moléculas aromáticas poseen un plano aromático grande y pueden anclarse a la superficie del **RGO** sin interrumpir su conjugación electrónica proveyendo estabilidad a la solución de **RGO**. Por ejemplo, los grupos sulfonatados en el TSCuPc introducen cargas negativas a las hojas de **RGO**, y estabilizan la dispersión, produciendo hojas individuales de **RGO** funcionalizado con TSCuPc para la fabricación de dispositivos.

## 2. Técnicas de Caracterización

En el presente capítulo se describe el principio de funcionamiento de las técnicas de caracterización utilizadas para el análisis de los materiales sintetizados en este trabajo de tesis, así como su relevancia en el estudio del grafeno derivado químicamente.

### 2.1. Difracción de Rayos X

Las técnicas de dispersión y espectroscopía de rayos X pueden proveer una gran cantidad de información referente a la estructura física y electrónica de materiales cristalinos y no cristalinos en una gran variedad de condiciones y ambientes externos. En particular, la técnica de difracción de polvos de rayos X es utilizada ampliamente para la identificación de materiales cristalinos desconocidos al determinar las fases presentes en el material, la estructura atómica (dimensiones de la celda unitaria), además de ser una herramienta empleada para identificar transformaciones de fase y pérdida de cristalinidad en los materiales [109]. En 1912, Max von Laue descubrió que las sustancias cristalinas actúan como rejillas de difracción tridimensionales para longitudes de onda de rayos X similares a las distancias interplanares de un cristal [110]. La difracción de rayos X se basa en la interferencia constructiva de un haz de rayos x difractado por una muestra cristalina. La Figura 2.1 muestra las difracciones de rayos X de una estructura cristalina. Cuando un rayo X interacciona con un átomo del material, éste será dispersado en todas direcciones, principalmente por la interacción del rayo con los electrones de los átomos.



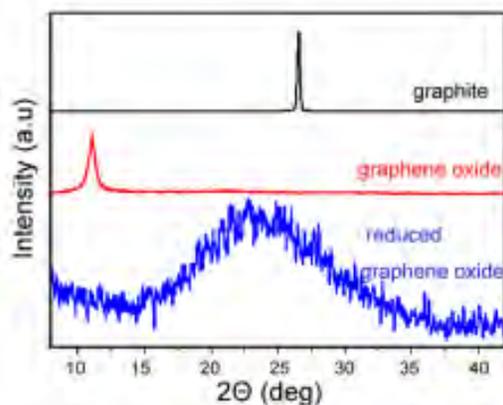
**Figura 2.1.** Esquema representativo de la difracción de rayos X de una estructura cristalina.

Si el haz se encuentra con un arreglo periódico de átomos (cristalino), las ondas dispersadas por cada átomo se sumarán en ciertas direcciones y se cancelarán en otras. Si la longitud de onda de los rayos difractados no cambia durante la colisión, se dice que es un proceso de dispersión elástica, en donde únicamente se modifica la dirección de propagación. Los rayos X dispersados son capaces de portar información relacionada con la distribución electrónica en los cristales. Además, como la distribución electrónica está fuertemente relacionada con la localización de los átomos en el cristal, se puede estimar la estructura cristalina mediante el análisis del patrón de difracción. En la Figura 2.1, la longitud de onda de las ondas incidentes, el espaciamiento interplanar, y el ángulo de incidencia de las ondas de rayos X se denotan por  $\lambda$ ,  $d$ , y  $\theta$ , respectivamente. Si la diferencia en el camino óptico de las ondas difractadas llega a ser de un múltiplo entero de su longitud de onda, entonces se satisface la conocida *Ley de Bragg* (ecuación 1), y las ondas difractadas no sólo interfieren entre ellas, sino que se intensifican unas con otras.

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

En esta fórmula,  $n$  indica el orden de difracción. La ley de Bragg fue introducida por el físico William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg en 1913; ha sido una de las leyes más significativas para la interpretación de datos de difracción. La interferencia de rayos X ha sido una evidencia directa de la estructura atómica periódica de los cristales. Si los átomos en un cristal están arreglados regularmente a largo alcance, el patrón de difracción contendrá picos finos de interferencia, mismos que se verán modificados si varían la composición y la tensión interna del cristal. Por lo tanto, los patrones de difracción nos permiten hacer deducciones acerca de la estructura cristalina, el tamaño de cristal, la tensión interna y la composición de un material. En particular para el estudio de la síntesis química de grafeno, ésta técnica permite observar la modificación en la distancia interplanar en la estructura del grafito, al aplicar los procesos de oxidación y reducción, como se observa en la Figura 2.2.

Todos los métodos de difracción se basan en la generación de rayos X, los cuales son producidos, en general, en un tubo de rayos X. o mediante radiación de sincrotrón (éste empleado en aceleradores para obtener radiación de más alta energía). Algunos blancos metálicos comunes usados en los tubos de rayos X son cobre (Cu) y molibdeno (Mo), los cuales pueden emitir, mediante colisiones de termoelectrones de alta energía con éstos blancos, rayos X de longitudes de onda de 1.54 y 0.71 Å, respectivamente.

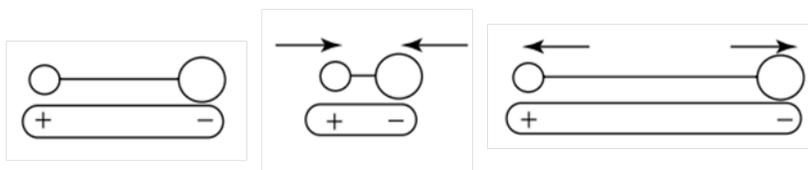


**Figura 2.2.** Patrones de difracción de rayos X de grafito pristino (negro) y grafeno oxidado antes (rojo) y después de la oxidación con ácido ascórbico levógiro [95].

Para la caracterización de los materiales obtenidos en los experimentos se empleó un difractómetro D8 Advance marca Bruker, con una longitud de onda de  $1.54 \text{ \AA}$  (Cu,  $\alpha_1$ ). Todas las muestras se midieron en polvo, utilizando porta - muestras de base silicio o acrílico.

## 2.2. Espectroscopía de Infrarrojo

La espectroscopía de infrarrojo (IR) es una herramienta eficaz que puede ser empleada para identificar componentes conocidos (grupos funcionales) en una muestra desconocida mediante la comparación de espectros de IR, para estudiar la formación de nuevos enlaces químicos o la sustitución (o modificación) de enlaces existentes, y para realizar análisis cuantitativo para algún componente de interés [110]. La espectroscopía de infrarrojo es una técnica basada en la excitación de los modos normales de vibración de las moléculas que componen una muestra, mediante la absorción de radiación electromagnética contenida en el rango infrarrojo. Cuando las moléculas son irradiadas con luz infrarroja (IR, cuya longitud de onda es mayor a  $1 \text{ mm}$  y menor a  $1 \text{ m}$ ) de longitud de onda continua, la longitud IR con la misma longitud de onda (o número de onda) que la frecuencia de vibración intrínseca (u otros modos) de los enlaces moleculares será absorbida, y un pico de absorción aparecerá en esa longitud de onda. El tipo de vibraciones atómicas detectables mediante ésta técnica son las correspondientes a cambios en el momento dipolar de las moléculas, asociado con vibraciones y rotaciones [111]. La Figura 2.3 ilustra un ejemplo de una molécula diatómica heteronuclear “activa en el infrarrojo”. El momento dipolar de esa molécula cambia cuando el enlace se expande y se contrae.



**Figura 2.3.** Cambio en el momento dipolar de una molécula diatómica heteronuclear [111].

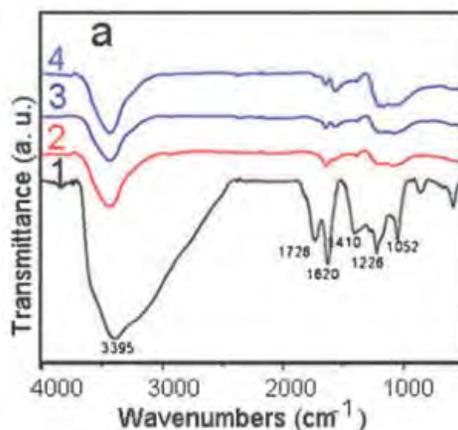
Un espectro de infrarrojo se obtiene comúnmente haciendo pasar radiación infrarroja a través de una muestra y determinando qué fracción de la radiación incidente es absorbida a una energía particular. La energía a la cual aparece cualquier pico en el espectro de infrarrojo corresponde a la frecuencia de vibración característica de enlaces de moléculas en la muestra. Esta información se grafica como porcentaje de luz infrarroja absorbida (o transmitida) contra número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), que es la unidad de frecuencia típica empleada en ésta técnica. Las bandas de absorción no son infinitamente delgadas, ya que hay varios factores que contribuyen al ensanchamiento de las mismas, como las colisiones entre moléculas, el tiempo de vida finito de los estados envueltos en la transición y el traslape de bandas. En número de bandas presentes dependerá del número de átomos y de la simetría del sólido, mientras que su posición e intensidad, de la naturaleza química del mismo.

Entre los distintos tipos de espectrómetros de infrarrojo desarrollados, el más utilizado es el *espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier* (FTIR, por sus siglas en inglés), que no graba la intensidad espectral directamente como función de la longitud de onda, sino que utiliza un interferómetro en su lugar, lo que permite realizar la adquisición de datos de forma rápida y con una señal a ruido alta.

Dependiendo de la naturaleza de la muestra, se emplean técnicas de transmitancia o reflectancia, para la medición de la espectroscopía de infrarrojo. La espectroscopía mediante reflectancia total atenuada (ATR) utiliza el fenómeno de reflexión total interna de la radiación infrarroja en un cristal con alto índice de refracción, la cual crea una onda evanescente en la superficie del cristal; el haz penetra una fracción de una longitud de onda fuera de la superficie reflectora, y cuando un material que absorbe radiación selectivamente está en contacto con la superficie, el haz pierde energía a la longitud de onda que absorbe el material. La radiación atenuada resultante se mide y se grafica como función de la longitud de onda por el espectrómetro, dando lugar a el espectro de absorción característico de la muestra. Esta técnica es apropiada para realizar mediciones de muestras en polvo y de películas delgadas, aunque dependiendo del diseño de la celda de ATR, es posible también realizar análisis en muestras líquidas.

La Figura 2.4 se muestra un espectro de infrarrojo de transmitancia, típico para óxido de grafeno, y grafeno reducido químicamente con LAA a distintos tiempos de reacción [95].

En este trabajo se utilizó un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), marca Thermo Nicolet, para obtener los espectros de infrarrojo de los materiales sintetizados con la técnica de *reflectancia total atenuada* (ATR) con un cristal de diamante, usando muestras en polvo.



**Figura 2.4.** Espectro FTIR de GO antes (1) y después de su reducción con LAA por 12 (2), 24 (3) y 48 (4) horas [95].

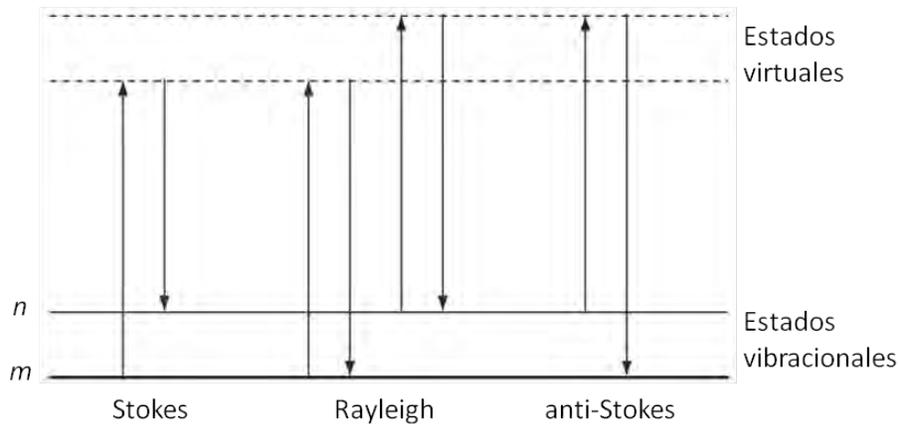
### 2.3. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica analítica basada en la dispersión inelástica de luz por materia, y permite estudiar gases, líquidos y sólidos, tanto amorfos como cristalinos. Junto con la absorción de infrarrojo (IR), la dispersión Raman se usa para obtener información sobre la estructura y propiedades de las moléculas que conforman un material, de sus transiciones vibracionales. La dispersión Raman resulta de las transiciones inducidas en átomos y moléculas que componen el medio dispersor, resultantes de la radiación incidente. Las transiciones pueden ser rotacionales, vibracionales, electrónicas o una combinación, aunque en la mayoría de los casos de análisis de sólidos, las transiciones observadas son vibracionales [109]. En un experimento Raman, la muestra es irradiada con radiación monocromática (un laser, por ejemplo). Si la muestra es transparente, la mayoría de la radiación será transmitida, una fracción pequeña será dispersada elásticamente (dispersión Rayleigh), y una fracción muy pequeña será dispersada inelásticamente (dispersión Raman). La dispersión Raman es inherentemente un proceso débil, en el que sólo uno entre cada  $10^6$ – $10^8$  fotones dispersados, sufre dispersión Raman. En la dispersión Raman, la luz

interactúa con la molécula y distorsiona (polariza) la nube electrónica alrededor del núcleo para formar un estado de vida corta, llamado estado virtual. Este estado es no-estable y el fotón es re-irradiado rápidamente.

La Figura 2.5 muestra los procesos básicos que ocurren para una vibración. A temperatura ambiente, la mayoría de las moléculas, se encuentran en su estado vibracional de menor energía. Como los estados virtuales son creados cuando un laser interactúa con los electrones causando una polarización, la energía de esos estados está determinada por la frecuencia de la fuente de luz utilizada [112]. El proceso de dispersión Rayleigh será el más intenso, ya que no envuelve ningún cambio de energía (los fotones serán dispersados elásticamente). Por otro lado, el proceso de dispersión Raman del estado base vibracional  $m$  a un estado de mayor energía  $n$ , requiere de la absorción de energía de la molécula. A este proceso se llama dispersión Stokes. Sin embargo, debido a la energía térmica, algunas moléculas pueden encontrarse en un estado vibracional de energía mayor  $n$ , las cuales pueden regresar a su estado base  $m$ . A esa dispersión se le conoce como anti-Stokes y envuelven transferencia de energía a los fotones dispersados.

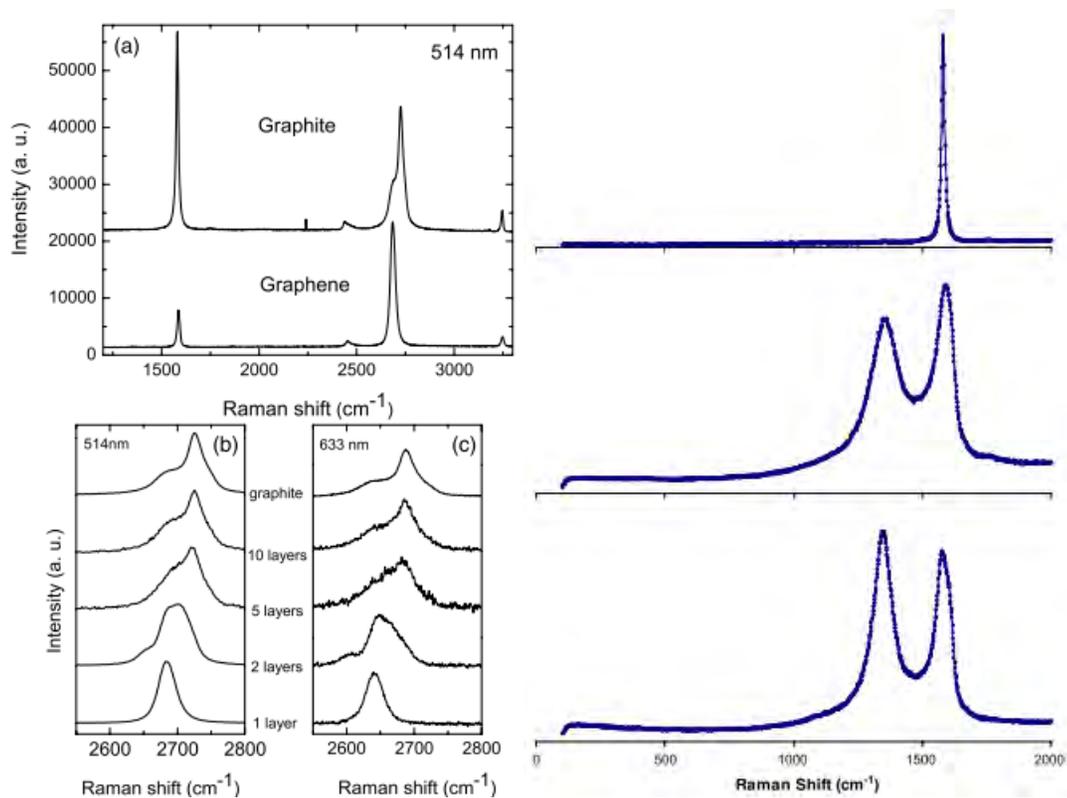
La dispersión Raman es colectada y dispersa, y los resultados se presentan como un espectro Raman, el cual grafica la intensidad de la luz dispersada inelásticamente como una función del corrimiento de la radiación incidente (corrimiento Raman) en unidades de número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). Cada banda en el espectro corresponde a uno o más modos vibracionales del sólido. El número total de bandas en el espectro Raman se relaciona con el número de modos Raman-activos simétricamente permitidos. Los usos prácticos de la espectroscopía Raman residen ampliamente en el hecho de que el espectro Raman sirve como una huella dactilar del material de dispersión. De hecho, la actividad Raman es una función de la simetría del grupo puntual de una molécula y de la simetría del grupo espacial de sólidos cristalinos; puede proveer una cantidad de información, incluyendo la fuerza de enlaces interatómicos e intermoleculares, la resistencia mecánica presente en un sólido, la composición de materia multicomponente, el grado de cristalinidad de un sólido, y los efectos de presión y temperatura en transformaciones de fase [109]. Otra ventaja importante de ésta técnica es que se puede utilizar para analizar pequeñas cantidades de material (como por ejemplo partículas que están en el límite de  $\sim 1 \mu\text{m}$ ), así como muestras expuestas a una variedad de condiciones tales como altas temperaturas y alta presión, así como muestras embebidas en otras fases, siempre que el medio circundante sea ópticamente transparente.



**Figura 2.5.** Diagrama de los procesos de dispersión Rayleigh y Raman.

En la figura 2.6 se ilustran dos ejemplos de espectros Raman obtenidos para materiales gráfiticos. En las figuras 2.6.(a), 2.6.(b) y 2.6.(c) se muestra la comparación de espectros obtenidos de grafeno y grafito en bulto por el grupo de André Geim y colaboradores en 2006 [113]. Las dos características más intensas en la figura 2.6.(a) son la banda G en  $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$  y una banda en  $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$  históricamente llamada G', desde que es la segunda banda más prominente observada en muestras de grafito. La banda G se debe a la zona central doblemente degenerada del modo  $E_{2g}$  [114], y representa la configuración plana de los átomos de carbono enlazados mediante enlaces  $sp^2$ , que constituye al grafeno. Por otro lado, la banda G' resulta de la vibración de segundo orden de los fonones de las fronteras de la zona de Brillouin, que no son observables en grafito libre de defectos, y que para grafito con defectos se localizan en  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ , llamada banda D (modo de asimetría  $A_{g1}$ ) [114]. Es por esto que la banda G' es llamada comúnmente banda 2D. En la figura 2.6 (a) se observa una ausencia de la banda D, lo que prueba la ausencia de defectos significativos en la red. También se observa un cambio significativo en la intensidad y la forma de la banda 2D del grafeno, comparado con grafito en bulto. La banda 2D en grafito consiste de dos componentes,  $2D_1$  y  $2D_2$ , aproximadamente en  $1/4$  y  $1/2$  de la altura de la banda G, respectivamente. En contraste, para grafeno midieron una banda única 2D, muy definida, aproximadamente cuatro veces más intensa que la banda G. Notar que la intensidad de la banda G en grafeno de una sola capa y grafito en bulto es similar (están rescaldados los espectros) y la posición es de  $3\text{-}5 \text{ cm}^{-1}$  mayor en grafeno, debido a un efecto de dopado químico. Las Figuras 2.6.(b) y 2.6.(c) grafican la evolución de la banda 2D como función del número de capas de grafeno para excitaciones de 514.5 y 633 nm. De estas figuras se observa que el incremento en el número de capas de grafeno lleva a un decremento significativo de la intensidad relativa de la banda de baja frecuencia  $2D_1$ . Para más de 5 capas el espectro Raman se vuelve difícilmente distinguible del de grafito en bulto.

La Figura 2.6 (d), por su parte, muestra los espectros Raman obtenidos por Sasha Stankovich y colaboradores en 2007 [89], para grafito, óxido de grafito y óxido de grafito reducido mediante hidracina. La estructura de los materiales se modifica con respecto a la evolución de los experimentos, de grafito pirolítico cuya única banda característica en  $1581\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la dispersión de los modos  $E_{2g}$ , a la disrupción de la red al disminuir el tamaño promedio de los dominios  $sp^2$  debido a la oxidación y reducción química, en este caso se observa la prominencia de la banda D correspondiente a defectos en la red gráffica de los materiales [89].



**Figura 2.6.** Comparación de espectros Raman obtenidos a 514 nm para: (a) grafeno y grafito en bulto, evolución del espectro con el número de capas de grafeno a 514 nm (b) y a 633 nm (c) [113]; y (d) espectros Raman obtenidos para grafito (arriba), óxido de grafito (en medio) y óxido de grafito reducido mediante hidracina (abajo) [7289].

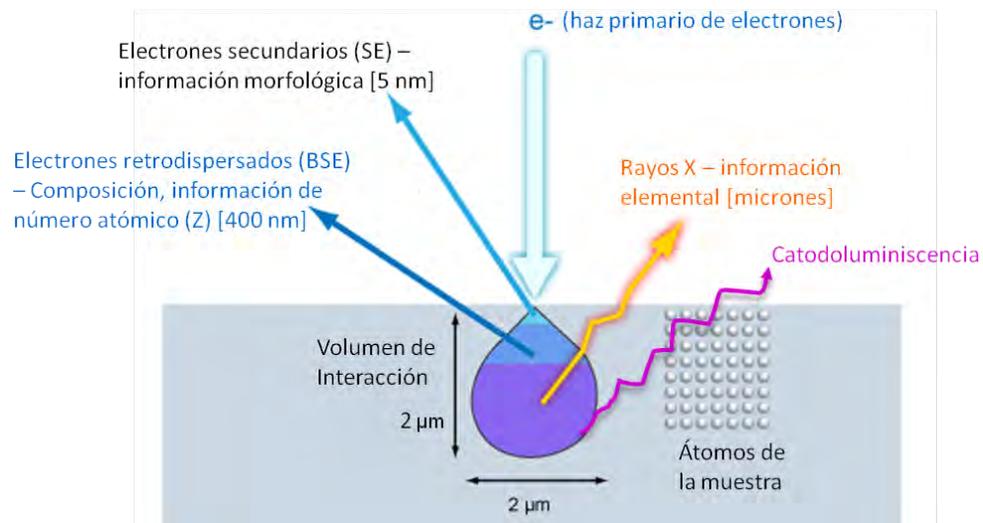
En el presente trabajo se empleó un espectrómetro micro-Raman marca Renishaw, con una fuente de luz laser de longitud de onda de 514 nm (luz verde). Las muestras se dispersaron en un disolvente (agua desionizada ó isopropanol), y se depositaron sobre una superficie de aluminio para su caracterización.

## **2.4. Microscopía Electrónica de Barrido**

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es una herramienta central en el análisis microestructural de materiales. Esta técnica usa un haz enfocado de electrones de alta energía para escanear la superficie de una muestra y proveer información relacionada con las características topográficas, la morfología, la distribución de fases, diferencias composicionales, estructura y orientación cristalinas, y la presencia y localización de defectos eléctricos del material. Además, el SEM es capaz de determinar la composición elemental de microvolúmenes con la adición de un espectrómetro electrónico o de rayos X, y también de identificar fases mediante el análisis de patrones de difracción [109]. Su versatilidad se debe a las múltiples señales generadas, el proceso simple de formación de imágenes, el amplio rango de magnificación (de 10x hasta 400000x) y la excelente profundidad de campo (más de 300 veces que un microscopio normal), y el análisis de muestras se puede llevar a cabo en modos ambientales, y en bajo y alto vacío [109]. Los electrones son generados en una pistola de electrones, que puede ser de composición variable dependiendo de la cantidad de corriente aplicada y la eficiencia resultante, las más utilizadas son de tungsteno o pistolas de electrones termoiónicas de hexaboruro de lantano ( $\text{LaB}_6$ ) y las pistolas de electrones de emisión de campo [110]. Las lentes en el SEM no son parte de la formación de las imágenes, sino que se usan para demagnificar y enfocar el haz de electrones en la superficie de la muestra, lo que da lugar a dos de los beneficios mayores, la magnificación y profundidad de campo.

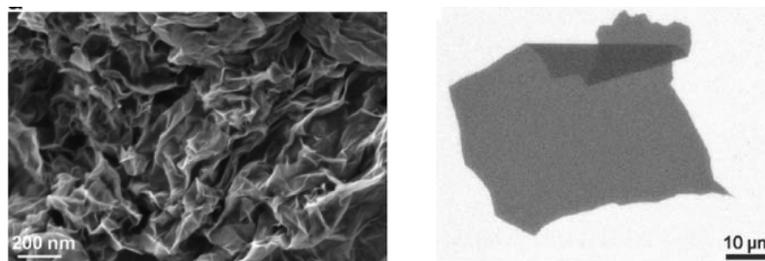
El haz de electrones es una sonda enfocada de electrones acelerados a una energía moderadamente alta, el cual es posicionado sobre la muestra por campos electromagnéticos. Cuando el haz de electrones golpea la superficie de la muestra se emiten diferentes señales en términos de electrones y otras radiaciones, resultantes del volumen de interacción bajo la superficie de la muestra, las cuales son distinguidas usando detectores especiales que revelan información relacionada a la topografía de superficie, la composición química y otras propiedades energéticas de la muestra. Los eventos de emisión generados del SEM se presentan en la Figura 2.7. Los electrones retrodispersados resultan de interacciones de dispersión elástica del haz con la muestra, y son electrones del haz primario, deflectados por colisiones con los átomos de la muestra. Estos son usados principalmente para obtener imágenes de SEM de contraste y realizar análisis de composición elemental. Por otra parte, la interacción de dispersión inelástica del haz primario causa la eyección de electrones enlazados débilmente en la muestra (menos que 50 eV), a los que se conocen como electrones secundarios (SE). Estos electrones son usados para producir imágenes topográficas de muy alta resolución de la muestra ya que son generados de una región cercana al punto de contacto entre el haz de electrones. Durante la

dispersión inelástica del haz de electrones, se producen vacancias en las capas internas de los átomos de la muestra cuando un electrón es removido de la capa y eyectado del átomo a causa del bombardeo del haz. La vacancia resultante puede ser llenada con un electrón de una capa externa y la diferencia de energía entre las dos capas, equivalente a la energía del electrón exterior, es radiada como un fotón de energía de rayos X característica, cuya radiación depende exclusivamente del átomo que la produce, permitiendo así el análisis de identificación química en el SEM. Las técnicas utilizadas para la identificación de señales de rayos X son: espectroscopía dispersiva de longitud de onda y espectroscopía de energía dispersiva (EDS).



**Figura 2.7.** Representación esquemática de los eventos de emisión generados en el SEM.

Elementos con bajo número atómico exhiben pocos picos de radiación característica de rayos X debido a que tienen una cantidad baja de capas externas para el llenado y emisión de electrones [110]. En la siguiente figura se observan algunas micrográficas de SEM obtenidas para grafeno derivado químicamente.

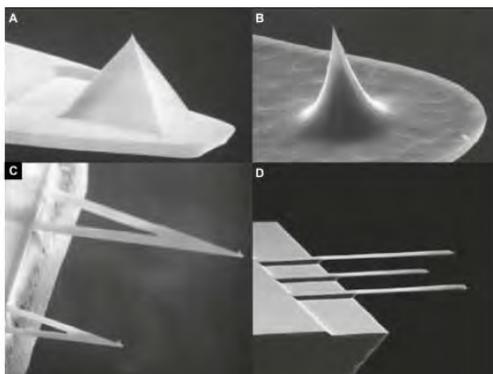


**Figura 2.8.** Imágenes típicas de SEM de un agregado (izquierda) y una hojuela (derecha) de grafeno derivado químicamente mediante hidracina [89, 98].

En este trabajo se utilizaron los microscopios electrónicos de barrido FEI ESEM Quanta 200, Phillips XL 30 SFEG y FEI Dual Beam Helios Nanolab 600, disponibles en el laboratorio del Linan del IPICYT. Las muestras de los materiales previamente diluidos (en agua o isopropanol) se montaron en rejillas de difracción, excepto en el caso del análisis EDS de el material de óxido de grafito, que se montó también sobre un pin de aluminio.

## 2.5. Microscopía de Fuerza Atómica

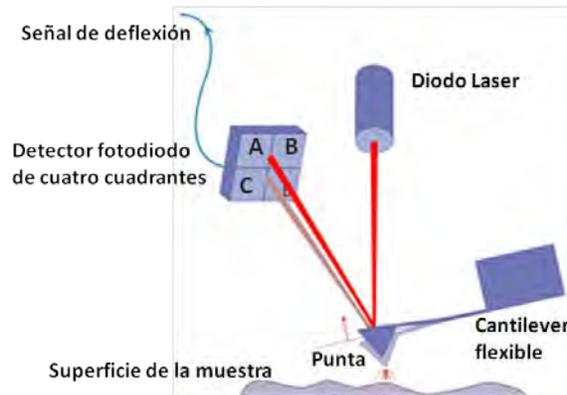
El microscopio de fuerza atómica (AFM), también denominado microscopio de barrido de fuerza (SFM), forma parte de la gran familia de instrumentos llamados microscopios de sonda de barrido (SPM), que incluyen el microscopio de barrido por tunelaje (STM) y el microscopio óptico de barrido de campo cercano (SNOM), entre otros. El factor común en todas las técnicas de SPM es el uso de una sonda muy fina, la cual se barre a través de la superficie de interés; las interacciones entre la sonda y la superficie son usadas para reproducir una imagen de muy alta resolución de la muestra, potencialmente a la escala de sub-nanómetros, dependiendo de la técnica y de la fineza de la sonda [115]. En el caso del AFM, el estilo de la sonda es del tipo que interacciona con la superficie, y consiste de una punta muy fina unida al extremo de un brazo microcantiléver flexible, como se muestra en la Figura 2.9.



**Figura 2.9.** Ejemplo de imágenes de de diferentes tipos de puntas y cantilevers empleadas en la técnica de AFM, obtenidas mediante SEM: punta piramidal (A), punta cónica de relación de alto aspecto para análisis de alta resolución (B), cantiléver en forma de V empleados en modo contacto (C) y chip con una serie de palancas en forma de haz de diferentes longitudes sin puntas, usadas para el montaje de partículas de interés para mediciones de fuerza (D).

La técnica se basa en la detección mecánica de las fuerzas de Van der Waals (fuerzas atractivas y repulsivas) que existen entre los átomos de la punta y los átomos de la superficie de la muestra que está siendo escaneada, al monitorear simultáneamente la deflexión del brazo cantiléver cada vez que la

punta “toca” la superficie, para producir una imagen topográfica tridimensional de alta resolución de la misma. Esta deflexión se mide usando un haz laser cuando la muestra es escaneada. El barrido en las posiciones  $x$ ,  $y$  y  $z$  se realiza por un escáner piezoeléctrico. El sistema computacional controla las traslaciones  $xyz$  y graba la señal reflejada del haz laser. Un software específico construye esos datos en una ilustración topográfica de la muestra. Las muestras usualmente se analizan en aire, pero se pueden analizar también en un ambiente líquido, y en algunos casos, en vacío.



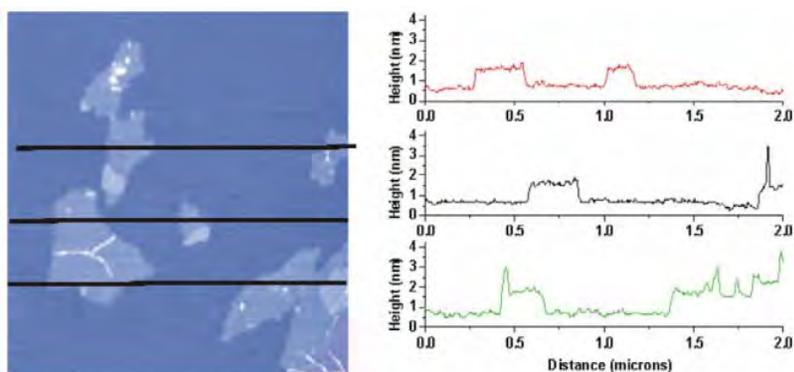
**Figura 2.10.** Configuración básica del AFM. Una punta se monta en el extremo de un cantilever flexible, la cual se encarga de barrer la muestra, y al haber interacciones de tipo repulsivas o atractivas el cantiláver sufre una deflexión. La deflexión es monitoreada por el cambio en el camino del haz de luz laser por un fotodetector [115].

Dependiendo de las propiedades de la muestra y del tipo de información que se desea obtener, se han desarrollado variaciones del principio de operación básico del AFM, que incluyen técnicas “estáticas”, como el modo de contacto donde la punta permanece en contacto constante con la muestra, y modos “dinámicos” como el modo de no-contacto y el modo intermitente (*tapping mode*), en donde el cantiláver es oscilado.

En el modo intermitente, el cantiláver se encuentra oscilando, actuando por un piezoeléctrico externo, mientras la punta se encuentra en la proximidad de la superficie de la muestra. La oscilación es detectada por un sensor de deflexión. La unidad de control ajusta al cantiláver para oscilar a su frecuencia de resonancia con una amplitud predeterminada por un circuito de retroalimentación negativa. La interacción débil entre la punta y la muestra causa un pequeño corrimiento en la frecuencia de resonancia, el cual es convertido a una señal analógica, misma que es usada en analogía a la corriente de tunelaje en el STM. Finalmente, la imagen topográfica a fuerza constante es obtenida.

La técnica de AFM es de gran importancia para la caracterización de grafeno derivado químicamente, pues no solo permite obtener información sobre la topografía y tamaño del material sintetizado, sino que también permite realizar

mediciones de espesor de las películas, lo que a su vez permite deducir el número de capas de grafeno al analizar el perfil de altura. En la Figura 2.11 se muestra una imagen de AFM obtenida para óxido de grafito exfoliado, en el modo intermitente [89]. Mientras que una hoja de grafeno pristino es atómicamente plana, con un espesor de Van der Waals de  $\sim 0.34$  nm (como se discutió en el capítulo anterior), se espera que las hojas de óxido de grafeno sean más gruesas debido a la presencia de oxígenos enlazados covalentemente y al desplazamiento de los átomos de carbono con hibridaciones  $sp^3$  ligeramente por encima y por debajo del plano original del grafeno [89].



**Figura 2.11.** Imagen de AFM obtenida en modo intermitente para hojuelas de óxido de grafito exfoliado (izquierda) y perfiles de altura obtenidos en tres ubicaciones diferentes (derecha) [89].

También, en el trabajo reportado por Geim y Novoselov en 2004, ellos encuentran que el espesor medido mediante AFM, para hojuelas de una y pocas capas de grafeno obtenido por la técnica de exfoliación micromecánica es de 10 a 16 Å, conteniendo máximo tres capas de grafeno (la distancia “muerta” entre la hojuela de grafeno y la superficie de la mica de silicio es de 5 a 10 Å) [10].

En el presente trabajo se empleó el un AFM Jeol modelo JSPM-5200 en modo intermitente con un cantiléver rectangular de Silicio con una constante de fuerza de  $\sim 48$  N/m y una frecuencia de resonancia de  $\sim 330$  kHz. Las muestras se prepararon depositando gotas de una disolución del material sobre mica.

### 3. Metodología experimental, resultados y discusión

En la presente sección se detallan los materiales y métodos utilizados para la síntesis de grafeno derivado químicamente, así como los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización descritas en la sección anterior y la discusión de los mismos.

#### 3.1. Reactivos

##### 3.1.1. Síntesis de óxido de grafito

- Hojuelas de grafito en polvo (base metal), 99% de pureza y tamaño de partícula de 7-10 micrones, Alfa Aesar, Lote #H03X001
- Ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) concentrado 95-98%, grado ACS, CAS: 7664-93-9, Alfa Aesar
- Ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) concentración al 85 % wt, pureza 99% (metales traza), Sigma Aldrich
- Permanganato de potasio ( $KMnO_4$ ), grado ACS,  $\geq 99.0\%$ , CAS: 7722-64-7, Sigma Aldrich
- Peróxido de hidrogeno ( $H_2O_2$ ) concentración al 30%, reactivo ACS, pureza  $\geq 99\%$
- Dietil éter ( $C_2H_5$ )<sub>2</sub>O, grado ACS,  $\geq 99.0\%$ , anhídrido, contiene BHT como inhibidor, CAS: 60-29-7, Sigma Aldrich
- Ácido clorhídrico (HCl) concentrado al 37%, reactivo ACS, CAS: 7647-01-0, Sigma Aldrich
- Alcohol etílico ( $CH_3CH_2OH$ ) grado ACS, CAS: 64-175, Fermont

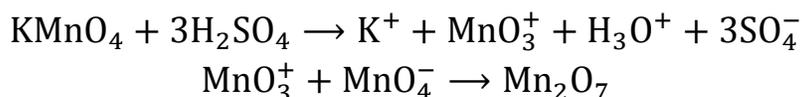
##### 3.1.2. Reducción química de grafito/grafeno oxidado

- Oxido de grafito, obtenido mediante el método de Hummers mejorado [98], a partir de hojuelas de grafito natural
- Oxido de grafeno obtenido mediante la exfoliación de óxido de grafito
- Monohidrato de hidracina ( $N_2H_4 \cdot H_2O$ ), concentración 64-65% de  $N_2H_4$ , grado reactivo 98%, CAS: 7803-57-8, Sigma Aldrich
- Ácido Ascórbico Levógiro ( $C_6H_8O_6$ ), grado reactivo, CAS: 50-81-7, Sigma Aldrich
- Alcohol etílico ( $CH_3CH_2OH$ ) grado ACS, CAS: 64-175, Fermont
- Metanol ( $CH_3OH$ ) grado ACS, CAS: 67-56-1, Fermont
- Alcohol Iso-propílico ( $CH_3CHOHCH_3$ ), grado ACS, CAS: 67-63-00, Fermont

## 3.2. Síntesis de óxido de grafito/grafeno

### 3.2.1. Metodología experimental de la síntesis de óxido de grafito/grafeno

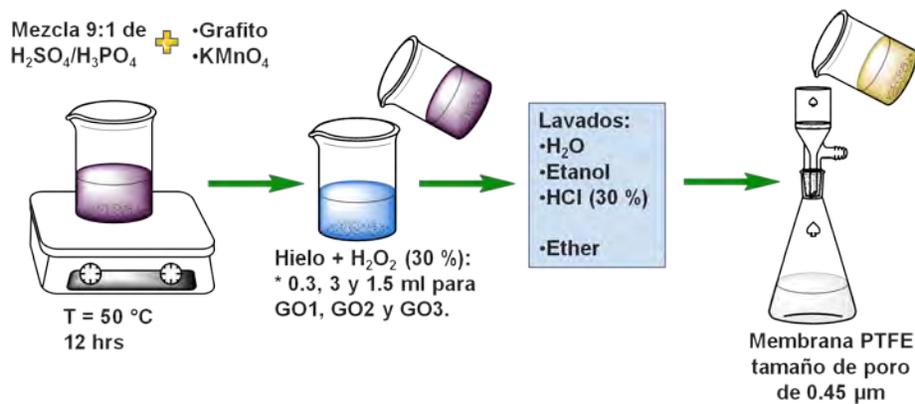
El óxido de grafito se sintetizó mediante el **método de Hummers mejorado** [98], el cual consiste en oxidar hojuelas de grafito natural con  $\text{KMnO}_4$  y una mezcla 9:1 de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  bajo agitación a una temperatura de  $50\text{ }^\circ\text{C}$  por 12 horas. Este protocolo, a diferencia del método de Hummers tradicional no genera gases tóxicos como el  $\text{NO}_2$  o  $\text{N}_2\text{O}_4$ , además de permite una mayor obtención de material. Aunque el permanganato de potasio es un oxidante usado comúnmente, las especies activas son de hecho el heptóxido de dimanganeso ( $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ), el cual se forma de la reacción del permanganato de potasio con el ácido sulfúrico (ver esquema 1). El heptóxido bimetálico es mucho más reactivo que su contraparte tetraóxido monometálico, y se conoce que explota cuando se calienta a temperaturas mayores que  $55\text{ }^\circ\text{C}$ , o cuando se pone en contacto con compuestos orgánicos. El medio fuertemente ácido facilita el proceso de oxidación.



**Esquema 1.** Formación del heptóxido de dimanganeso ( $\text{Mn}_2\text{O}_7$ ) en presencia de un ácido fuerte [108].

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla se deja enfriar a temperatura ambiente, y el proceso de oxidación se completa mediante la adición de peróxido de hidrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en hielo, reactivo que se encarga de reducir el exceso de permanganato y dióxido de manganeso que no han participado en la reacción, obteniendo una solución de color amarillo brillante. Sin embargo, dado que el peróxido de hidrógeno es empleado también como un agente oxidante, se realizaron experimentos con distintas concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para corroborar si éste reactivo participa también en el proceso de oxidación del grafito. Como se mencionó anteriormente, a diferencia del método de Hummers tradicional, con este procedimiento no se general gases tóxicos y la temperatura necesaria para llevar a cabo la reacción es controlada fácilmente.

En un experimento típico de síntesis de óxido de grafito se mezclaron 40 ml de una mezcla 9:1 de  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$  concentrados con 0.3 g de hojuelas de grafito (1 % wt equiv) y 1.8 g de  $\text{KMnO}_4$  (1.8 g, 6% wt equiv). La mezcla se lleva a una temperatura de  $50\text{ }^\circ\text{C}$  y se mantiene bajo agitación moderada (350 rpm) por 12 hrs. Transcurrido el tiempo, se deja enfriar la reacción a temperatura ambiente y se vierte en hielo (40 ml) con 0.3, 3 y 1.5 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , para los experimentos **GO1**, **GO2** y **GO3**, respectivamente (Figura 3.1).



**Figura 3.1.** Pasos seguidos en la preparación del óxido de grafito.

La solución se centrifugó a una velocidad de 8000 revoluciones por minuto, durante 45 minutos, y el sobrenadante fue desechado. El material obtenido se purificó realizando pasos de lavado subsecuentes con 20 ml de agua desionizada, 20 ml de etanol y 20 ml de ácido clorhídrico (concentrado al 30%), realizando centrifugaciones (8000 rpm por 45 minutos) en cada paso, y desechando el sobrenadante. Finalmente, el material fue coagulado con 20 ml de éter, y la suspensión resultante se filtró en una membrana de PTFE con tamaño de poro de  $0.45\text{ }\mu\text{m}$  y se dejó secar a temperatura ambiente durante una noche. Para asegurarnos de eliminar el exceso de humedad, la oblea de material obtenido se calentó a  $100^\circ\text{C}$  por 5 minutos, se dejó enfriar y se trituró para obtener un polvo fino que permitiera su caracterización y su fácil suspensión en agua.



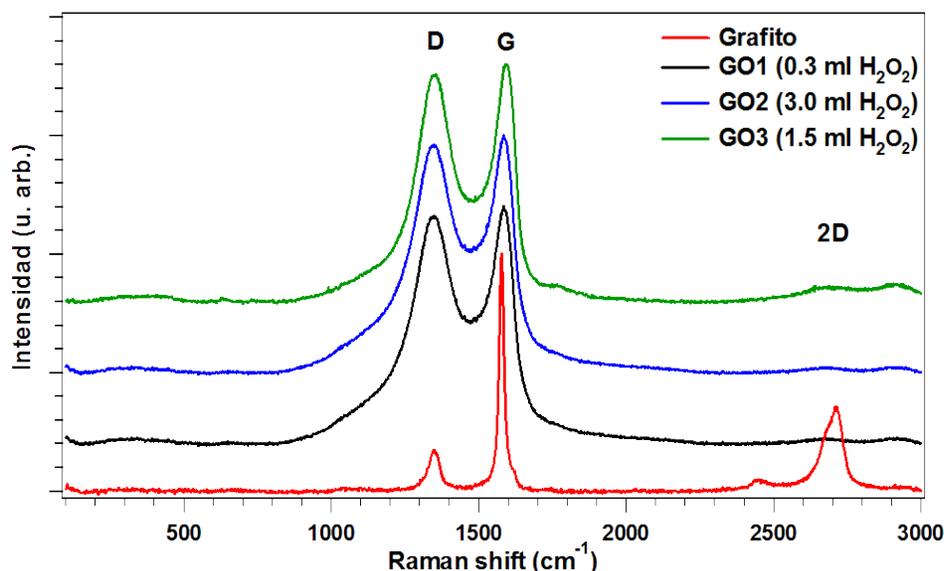
**Figura 3.2.** Aspecto observado del material de óxido de grafito obtenido: (a) solución amarilla brillante que indica que la de oxidación de grafito fue completada, (b) material recuperado después de los pasos de purificación.

La estructura del óxido de grafito permanece laminar, pero es mucho más clara al grafito en color debido a la pérdida de conjugación electrónica inducida por la oxidación. El óxido de grafeno se obtuvo a partir del óxido de grafito al dispersar el material en agua mediante agitación mecánica o mediante sonicación en un

baño ultrasónico a temperatura ambiente, dependiendo de los protocolos de reducción, como se detalla en la siguiente sección. La dispersión estable de grafeno oxidado en agua se debe al carácter hidrofílico que se confiere al material mediante la oxidación al introducir grupos funcionales oxigenados en el plano basal y en los bordes del mismo, y a su vez, a la repulsión electrostática entre éstos grupos oxigenados ionizables.

### **3.2.2. Resultados y discusión de la síntesis de óxido de grafito/grafeno**

Los materiales de óxido de grafito sintetizados a diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) fueron caracterizados mediante las técnicas de análisis estructural de difracción de rayos X (XRD), espectroscopía Raman y espectroscopía de infrarrojo (IR) para comparar y determinar si la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  jugaba un papel importante en el proceso de oxidación. En los tres casos, la medición de los materiales se llevó a cabo bajo las mismas condiciones en cada técnica. Los análisis realizados mediante las técnicas de espectroscopía Raman e infrarrojo muestran que los tres materiales sintetizados poseen características similares. El espectro Raman del grafito, presentado en la Figura 3.3, como era de esperarse, muestra un pico prominente en  $\sim 1582 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la dispersión de primer orden de los modos  $E_{2g}$  (debido a las vibraciones de los enlaces  $\text{sp}^2$ ), y un pico de baja intensidad en la banda D ( $\sim 1353 \text{ cm}^{-1}$ ) que representa defectos de tipo  $\text{sp}^3$  (recordemos que el grafito, el cual sirvió como base para la síntesis del óxido de grafeno, es de alta pureza según las especificaciones del proveedor Alfa Aesar). En la figura 3.3 se observa también un incremento en la intensidad de la banda D ( $\sim 1353 \text{ cm}^{-1}$ ) para las muestras de óxido de grafito, sintetizado a diferentes concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (**GO1**, **GO2** y **GO3**), con respecto al grafito de partida, lo que se debe a la distorsión del plano basal causado por los defectos introducidos con la oxidación, esto indica una reducción en los dominios  $\text{sp}^2$  en el plano basal.



**Figura 3.3.** Espectros Raman obtenidos para muestras de óxido de grafito sintetizado a diferentes concentraciones de  $H_2O_2$ , y grafito de partida de los materiales.

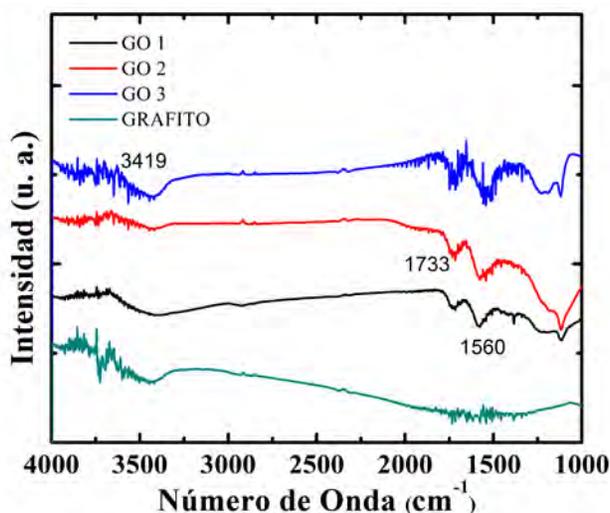
Otra característica de los espectros Raman del óxido de grafito es el ensanchamiento de la banda G ( $\sim 1593\text{ cm}^{-1}$ ) y su corrimiento con respecto a la observada en el grafito, como consecuencia de la introducción de grupos epoxi e hidroxilos en el material [116]. Calculando la razón D/G encontramos que la muestra que conserva un mejor carácter gráfitico es la correspondiente a **GO3** (tabla 2).

**Tabla 2.** Razón de intensidades D/G para muestras de óxido de grafito sintetizado a diferentes concentraciones de  $H_2O_2$ , obtenidas a partir de sus espectros Raman.

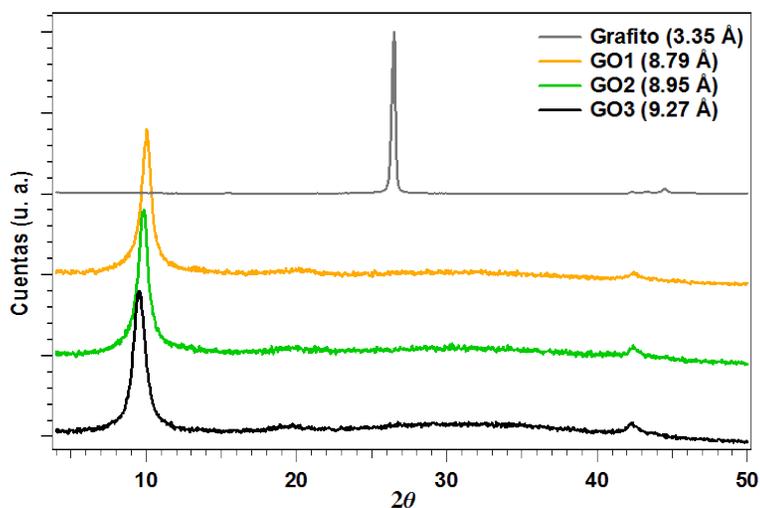
Muestra	D ( $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ )	G ( $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$ )	D/G
GO1	0.96	1.00	0.96
GO2	0.98	1.00	0.98
GO3	0.94	1.00	0.94
Grafito	0.17	1.00	0.17

Por otra parte, la técnica de FT-IR permitió determinar las funcionalidades introducidas en la red gráfitica de los materiales de **GO1**, **GO2** y **GO3** debido al proceso de oxidación. En la Figura 3.4 se identifican, en las tres muestras, los siguientes grupos funcionales: vibraciones de estiramiento de grupos **hidroxilos** (O-H) en  $\sim 3420\text{ cm}^{-1}$ , vibraciones de estiramientos del grupo **carbonilo** (C=O) de  $1670$  a  $1820\text{ cm}^{-1}$ , vibraciones de estiramiento de grupos **aromáticos** (C=C)

correspondientes a los enlaces  $sp^2$  que no fueron oxidados de  $1400$  a  $1600\text{ cm}^{-1}$ , y vibraciones de estiramiento de los grupos **epoxi** y **alcoxi** (C-O) entre  $1000$  y  $1300\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 3.4.** Espectros FTIR obtenidos para muestras de óxido de grafito sintetizado a diferentes concentraciones de  $H_2O_2$ , y grafito de partida.



**Figura 3.5.** Difractogramas obtenidos para grafito de partida (gris) y óxido de grafito sintetizado a distintas concentraciones de  $H_2O_2$ : 0.3, 3 y 1.5 ml para **GO1** (amarillo), **GO2** (verde) y **GO3** (negro), respectivamente.

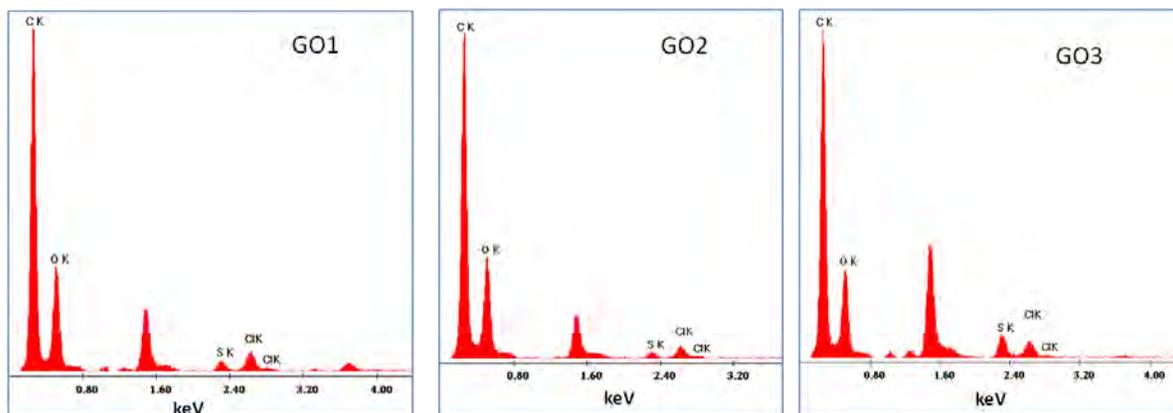
Mediante XRD fue posible determinar el aumento en la distancia interplanar del **óxido de grafito** sintetizado con respecto a las hojuelas de grafito de partida, los difractogramas obtenidos se muestran en la Figura 3.5. La distancia interplanar se calculó usando la ley de difracción de Bragg ( $2d \sin \theta = n\lambda$ ), para la difracción de primer orden ( $n = 1$ ), donde  $\theta$  es el ángulo de incidencia del haz de rayos X

sobre la muestra,  $\lambda$  la longitud de onda de los mismos (1.54 Å), y  $d$  la distancia interplanar de los planos difractados en la muestra. En particular, los planos difractados en las muestras son los (0001). La tabla 3 muestra los resultados obtenidos para cada muestra. De acuerdo a éste análisis, la mayor distancia interplanar medida pertenece al material de **GO3** (9.27 Å), que corresponde al óxido de grafito sintetizado con una concentración de 1.5 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, comparada con la distancia interplanar del grafito de partida (3.35 Å).

**Tabla 3.** Distancias interplanares obtenidas para los materiales de óxido de grafito sintetizados y grafito de partida.

Muestra	2 $\theta$ (deg)	$\theta$ (deg)	d (Å)
<b>GO1</b>	10.04	5.02	8.79
<b>GO2</b>	9.86	4.93	8.95
<b>GO3</b>	9.52	4.76	9.27
<b>Grafito</b>	26.50	13.25	3.35

Éste resultado, junto con el de espectroscopía Raman, sugiere que la oxidación de **GO3** pudo llevarse a cabo de una manera más efectiva, pues el aumento en la distancia interplanar debido a un incremento en los grupos funcionales introducidos en la red, facilitará la exfoliación total de las hojuelas de **GO** para la obtención de grafeno derivado químicamente, y a su vez, los materiales de **GO3** conservan un mejor carácter gráfítico de la red. Sin embargo, para verificar si la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> empleada causaba un cambio significativo en la eliminación de impurezas de Manganese (Mn) o si jugaba un papel en el proceso de oxidación se realizó un análisis químico elemental, mediante la técnica de espectroscopia energía dispersiva de rayos X (EDS), de los



**Figura 3.6.** Espectros EDS para materiales de GO1, GO2 y GO3 sintetizados a 0.3, 3.0 y 1.5 ml de H<sub>2</sub> O<sub>2</sub>, respectivamente.

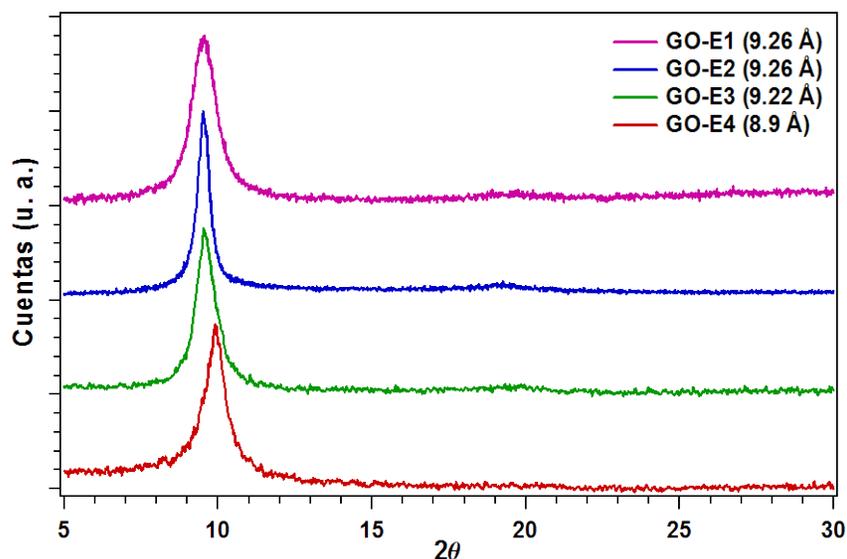
materiales sintetizados; los perfiles representativos para cada muestra se presentan en la Figura 6.

En general, en las tres muestras se encontró Carbono (C) y Oxígeno (O) principalmente, con una pequeña cantidad de impurezas de Azufre (S) y Cloro (Cl). En ninguno de los casos se detectó restos de Manganeseo (Mn), lo que puede sugerir que incluso la cantidad más pequeña utilizada de (0.3 ml en **GO1**) es suficiente para eliminar los remanentes de Mn; así mismo, el porcentaje de O en los tres casos de **óxido de grafito** sintetizados es muy similar, lo que indica que el peróxido de hidrógeno no juega un papel como oxidante en la reacción de síntesis del óxido de grafito, sin embargo podría contribuir en la distribución de las funcionalidades de oxígeno en el plano basal o los bordes de la red grafitica. Los porcentajes en peso de los elementos detectados en cada caso se muestran en la siguiente tabla.

**Tabla 4.** Porcentajes en peso de los elementos presentes en los materiales de **GO1**, **GO2** y **GO3**, obtenidos mediante la técnica de EDS.

Muestra	% Wt Ck	% Wt Ok	% Wt Sk	% Wt Clk
<b>GO1</b>	68.016	29.206	0.8	1.97
<b>GO2</b>	67.687	29.887	0.626	1.8
<b>GO3</b>	68.503	27.437	2.023	2.03

El material seleccionado para continuar con el proceso de obtención de grafeno derivado químicamente fue el **GO3** de acuerdo con los resultados obtenidos hasta éste punto. El siguiente paso consistió en verificar la reproducibilidad en la obtención de **GO3**, cuya notación en adelante es **GO**. Para verificar la reproducibilidad en los experimentos se utilizó la técnica de XRD, los difractogramas obtenidos para cuatro experimentos se presentan en la Figura 3.7. La diferencia en la fineza de los difractogramas es un efecto atribuido al tamaño de partícula (tamaño de cristal). Entre más ancho es el pico, más pequeño es el tamaño promedio de la partícula cristalina.



**Figura 3.7.** Difractogramas obtenidos para materiales de GO sintetizados con 1.5 ml de H<sub>2</sub> O<sub>2</sub>.

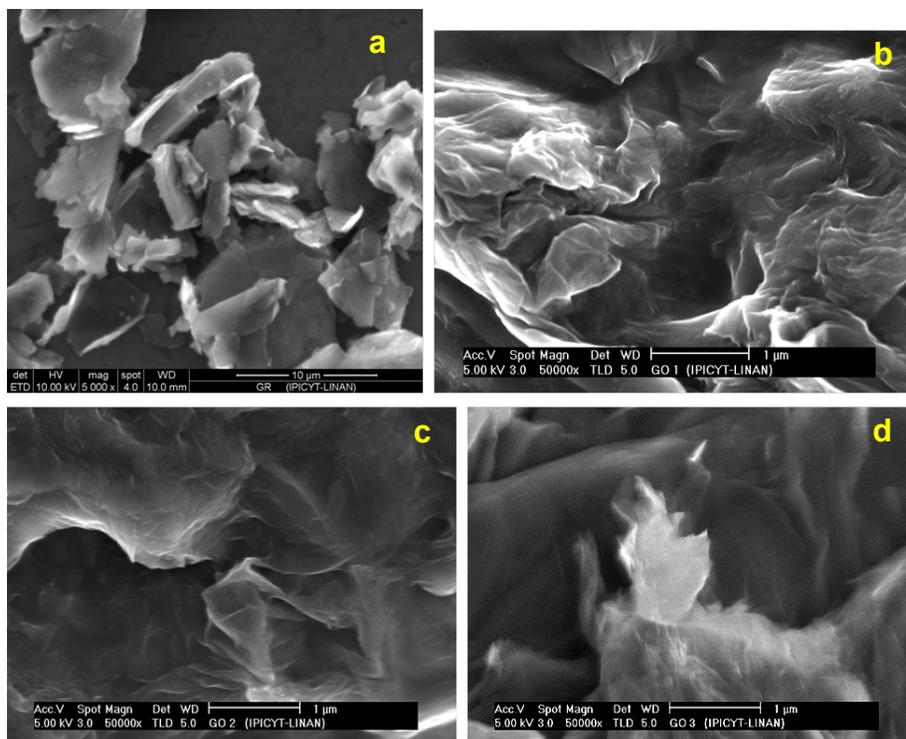
Los valores calculados de las distancias interplanares asociadas a cada uno de los difractogramas se muestran en la tabla 5. De estos datos se calcula que el valor promedio de la distancia interplanar en los experimentos es  $\bar{d} = 9.18 \text{ \AA}$  con una dispersión (desviación estándar) de  $s = 0.16 \text{ \AA}$ . De aquí se concluye que la síntesis de **GO** con una concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 1.5 ml es reproducible, y son éstos materiales los utilizados en la reducción química.

**Tabla 5.** Distancias interplanares obtenidas para los materiales de GO sintetizados con 1.5 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

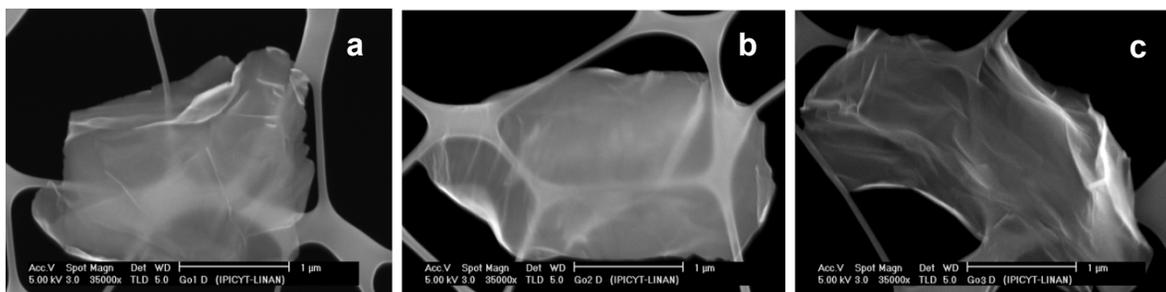
Muestra	2θ (grad)	θ (grad)	d (Å)
GO-E1	9.52	4.76	9.28
GO-E2	9.54	4.77	9.26
GO-E3	9.54	4.77	9.26
GO-E4	9.88	4.94	8.94

La morfología de las hojuelas de grafito de partida y de los materiales de óxido de grafito sintetizados se estudió mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Figura 3.8 se muestran imágenes típicas obtenidas para hojuelas del grafito de partida utilizado para los experimentos de oxidación (a), e imágenes de agregados de hojuelas de **GO** de los materiales sintetizados, **GO1** (b), **GO2** (c) y **GO3** (d), para 0.3, 3 y 1.5 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, respectivamente, y en la Figura 3.9 se presentan las micrografías obtenidas para los materiales de **GO** exfoliados. La

Figura 3.8.(a) revela la estructura laminar del grafito. Por su parte, las Figuras 3.8.(b), (c) y (d), y Figura 3.9, revelan la morfología arrugada de las láminas de **GO** obtenidas, resultado esperado con lo reportado en la literatura, pues la red grafitica se distorsiona por la presencia de los grupos funcionales unidos en el plano basal, de modo que se alcanza el estado de mínima energía del sistema en el **GO**.



**Figura 3.8.** Imágenes de SEM obtenidas para grafito de partida (a) y agregados de materiales de óxido de grafito sintetizados **GO1**, **GO2** y **GO3** (b, c y d, respectivamente).



**Figura 3.9.** Imágenes típicas de SEM obtenidas para materiales exfoliados de óxido de grafito **GO1**, **GO2** y **GO3** (a, b y c, respectivamente).

Otra característica notable en las micrografías de SEM de los materiales de **GO** son las partes brillantes en la topografía superficial de la muestra, lo que se debe a efectos de carga (exceso de carga negativa en la superficie), ya que, como se discutió anteriormente, el óxido de grafito es un material no conductor como

consecuencia de la interrupción en la conjugación electrónica de la red grafitica a causa de la introducción de grupos funcionales oxigenados durante la oxidación. En las micrografías de la Figura 3.9 se observa además transparencia de las hojuelas de **GO** con respecto al fondo y las rejillas sobre las que están montadas, lo que sugiere una disminución en el número de capas grafiticas en el material.

### 3.3. Reducción química de óxido de grafito/grafeno

#### 3.3.1. Metodología experimental de la reducción química de óxido de grafito/grafeno

Como se describió en el capítulo anterior, el óxido de grafeno, a diferencia del grafeno, es un aislante eléctrico como consecuencia de la pérdida de conjugación electrónica, además de que la introducción de funcionalidades en la red vuelve al **GO** térmicamente inestable, ya que sufre pirolisis a temperaturas elevadas. Para restaurar la red grafitica y así recuperar las propiedades deseadas del grafeno, es necesario aplicar agentes químicos reductores que permitan la eliminación de los grupos oxigenados, y obtener de ésta manera grafeno derivado químicamente. Los agentes reductores seleccionados son el monohidrato de hidracina (**MHH**) y el ácido ascórbico levógiro (**LAA**) también conocido como **vitamina C**. El **MHH** es el agente químico reductor que ha demostrado mayor eficiencia para la obtención de grafeno derivado químicamente y existen diversos protocolos reportados en la literatura para dicho procedimiento, entre los cuales difieren parámetros como la concentración de **MHH**, la temperatura y el tiempo de reacción, y la forma de dispersión de hojuelas de **GO** en solución. Para éste trabajo nos basamos en los protocolos reportados por **D. Marcano et. al.** [98] y por **S. Park et. al.** [99]., que describen condiciones completamente distintas y ambos grupos obtienen grafeno derivado químicamente con características similares.

Por su parte, el **LAA** es un agente reductor suave, de uso común en el laboratorio, y su implementación para la reducción de óxido de grafeno es reciente. El grupo de **Jiali Zhang** y colaboradores encontraron que a una concentración de 1 mg/mL de ácido ascórbico en dispersión acuosa de **GO** (0.1 mg/mL) a temperatura ambiente, con un tiempo mínimo de reacción de 24 h, se logra obtener grafeno derivado químicamente con características comparables a las reportadas al reducir con monohidrato de hidracina [95]. Además de que las hojas de **GO** reducido pueden ser suspendidas en agua por varios días sin formar aglomerados, que ha sido uno de los problemas claves en la preparación de grafeno derivado químicamente. Los productos obtenidos con éste método son ambientalmente amigables. El objetivo al realizar éstos experimentos es el de comparar los resultados y verificar la reproducibilidad en el laboratorio, así como

evaluar la eficiencia de reducción de los mismos. Los protocolos empleados para la reducción química con cada uno de los agentes se describen a continuación.

### **3.3.1.1. Reducción mediante monohidrato de hidracina**

- **Protocolo 1** (Daniela Marcano *et. al.*)

En un experimento típico se emplearon 60 mL de una solución acuosa de óxido de grafito a una concentración de 1 mg/ml, la cual se agitó rigurosamente por 30 minutos para lograr una dispersión homogénea de las hojas de **GO**, y se agregan en seguida 600  $\mu$ L de monohidrato de hidracina. La mezcla se calienta a 95°C usando un baño de etilenglicol por 45 minutos; de acuerdo con el trabajo de Marcano *et. al.*, un sólido negro debía precipitarse de la reacción de la mezcla, sin embargo en los tres experimentos realizados en el laboratorio observamos que la mayor parte del **GO** no logró reducirse pues transcurrido el tiempo de reacción, se observaba una dispersión homogénea del material con solo poco material precipitado. La solución se centrifugó a una velocidad de 9500 revoluciones por minuto (rpm), por 35 min, y el sobrenadante fue desechado. El material recuperado se purificó mediante pasos de lavado con agua desionizada y metanol, realizando centrifugaciones en cada paso (9500 rpm, por 35 minutos) y desechando el sobrenadante. Finalmente, el grafeno derivado químicamente se obtuvo al secar el material recuperado a 30 °C hasta que se eliminó el exceso de agua (4-6 días).

- **Protocolo 2.** (Sungjin Park *et. al.*)

Empleando éste protocolo se realizaron en total seis experimentos; tres correspondientes a la reducción química de una solución acuosa de óxido de grafeno, y tres correspondientes a la reducción química de una solución de óxido de grafito. Tales experimentos se describen a continuación, y los pasos seguidos son ejemplificados en la Figura 3.10.

#### **a) Reducción de óxido de grafito con MHH.**

Se preparan 40 mL de solución acuosa de óxido de grafito (3 mg/mL) y se adiciona 1  $\mu$ L de **MHH** por cada 3 mg de óxido de grafito. La mezcla se calienta a 80 °C en un baño de etilenglicol, y se deja a esta temperatura bajo agitación moderada por 12 hrs. Transcurrido el tiempo, se observa un sólido negro precipitado, lo que indica que llevó a cabo el proceso de reducción. Se deja enfriar la mezcla a temperatura ambiente y se recupera el material mediante filtración.

## b) Reducción de óxido de grafeno con MHH

Se preparan 40 mL de solución acuosa de óxido de grafeno (3 mg/mL), la cual se coloca en un baño ultrasónico Branson 2800, con una frecuencia de 40 kHz, por una hora a temperatura ambiente, para realizar la exfoliación total de las hojuelas de **GO** en el óxido de grafeno. En seguida se agregan 40  $\mu\text{L}$  de **MHH** y la mezcla se lleva a una temperatura de 80°C en un baño de etilenglicol, bajo agitación moderada por 12 hrs. Tras finalizar el tiempo de reacción se observa la precipitación de un sólido negro que corresponde al **GO** reducido. La reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y el material se recuperó mediante filtración.



**Figura 3.10.** Esquema representativo de los pasos de preparación de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido mediante monohidrato de hidracina (**MHH**) [99].

### 3.3.1.2. Reducción mediante ácido ascórbico levógiro

De forma similar al protocolo anterior, para la reducción química con ácido ascórbico se realizaron ocho experimentos, cuatro para la reducción de óxido de grafeno y cuatro para la reducción de óxido de grafeno (GO), respectivamente, los cuales se ilustran en la Figura 3.11.

El presente protocolo se basa en el trabajo reportado por Jiali Zhang *et. al.* [95].

## a) Reducción de óxido de grafeno con LAA

Para cada uno de los experimentos se prepararon 200 mL de una solución acuosa de óxido de grafeno (1 mg/mL) y se agregan 200 mg de **LAA**. La mezcla se deja bajo agitación rigurosa por 36 horas a temperatura ambiente. La solución se centrifugó a 9500 rpm durante 40 minutos, y el sobrenadante fue desechado. En seguida se realizaron pasos de lavado subsecuentes con 20 ml agua desionizada, 20 mL de etanol y 20 mL de agua desionizada, en ese orden, centrifugando en

cada paso y desechando el sobrenadante. Finalmente, el material reducido se recuperó dejando secar a 30 °C hasta que se eliminó el exceso de agua (4-6 días).

### b) Reducción de óxido de grafeno con LAA

Se prepararon 200 mL de una solución acuosa de óxido de grafeno (1 mg/mL), la cual se colocó en un baño ultrasónico Branson 2800, con una frecuencia de 40 kHz, por una hora a temperatura ambiente, para realizar la exfoliación total de las hojuelas de **GO** en el óxido de grafeno, y se agregan 200 mg de **LAA**. La mezcla se deja bajo agitación rigurosa por 36 horas a temperatura ambiente. La solución se centrifugó a 9500 rpm durante 40 minutos, y el sobrenadante fue desechado. En seguida se realizaron pasos de lavado subsecuentes con 20 ml agua desionizada, 20 mL de etanol y 20 mL de agua desionizada, en ese orden, centrifugando en cada paso y desechando el sobrenadante. Finalmente, el material reducido se recuperó dejando secar a 30 °C hasta que se eliminó el exceso de agua (4-6 días).



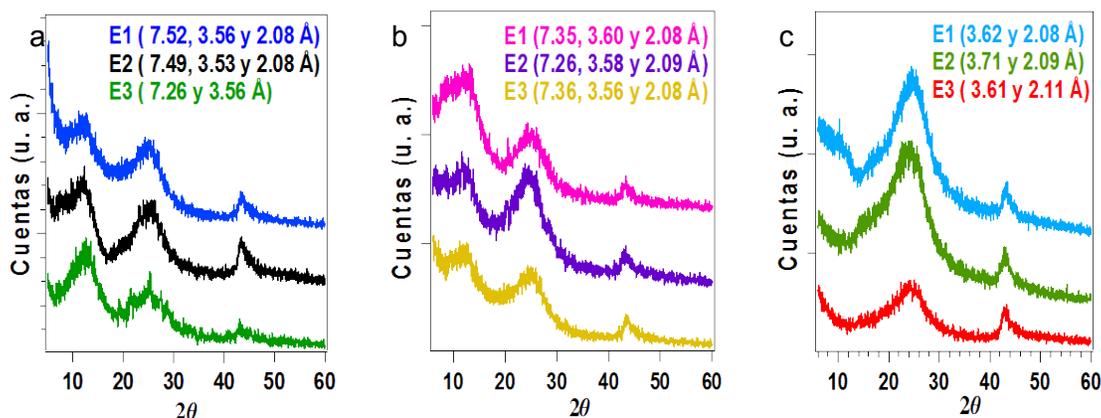
**Figura 3.11.** Esquema representativo de los pasos de preparación de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido mediante ácido ascórbico (**LAA**) [95].

En ambos casos, pasado el tiempo de reacción se observa un cambio en la coloración de la solución de café a negro, lo que indica que se llevó a cabo la reducción. En contraste a la reducción con **MHH**, el material reducido con **LAA** no se aglomera, y puede permanecer en dispersión estable por varios días (se verificó hasta 12 días y apenas comenzaba a sedimentarse en el fondo del recipiente donde se llevó a cabo la reacción).

### 3.3.2. Resultados y discusión de la reducción química de óxido de grafito/grafeno

El estudio de la reducción química de óxido de grafito y óxido de grafeno comenzó con el análisis estructural mediante la técnica de XRD. Al realizar la reducción se espera que la distancia interplanar de las hojas de grafeno apiladas disminuya como consecuencia de la eliminación de las funcionalidades de oxígeno, incluso hasta una distancia de separación de 3.35 Å, como en el caso del grafito, pero sin conservar la cristalinidad por causa de la ruptura en la simetría de la red. Los difractogramas obtenidos para los materiales de óxido de grafito y óxido de grafeno reducidos mediante **MHH** y **LAA** se muestran en las Figuras 3.12 y 3.13, respectivamente.

Los materiales en la Figura 3.12.(a) corresponden a óxido de grafito reducido siguiendo la metodología del protocolo 1 (D. Marcano *et. al.*), en el que, previo al paso de reducción, se agita rigurosamente por 30 min la solución acuosa de óxido de grafeno, este paso de agitación debería contribuir a la exfoliación total de las láminas de óxido de grafeno, sin embargo el tiempo podría no ser suficiente pues el resultado obtenido es muy similar al de la figura 3.12.(b), que corresponde al óxido de grafito reducido químicamente con **MHH** sin exfoliar previamente (protocolo 2, S. Park *et. al.*), y en ambos se observa que, aunque sí hubo una pérdida en la cristalinidad de los materiales, éstos pudieron reducirse sólo parcialmente pues se detectan dos señales principales en distancias interplanares de  $\sim 7.5$  y  $\sim 3.5$  Å.

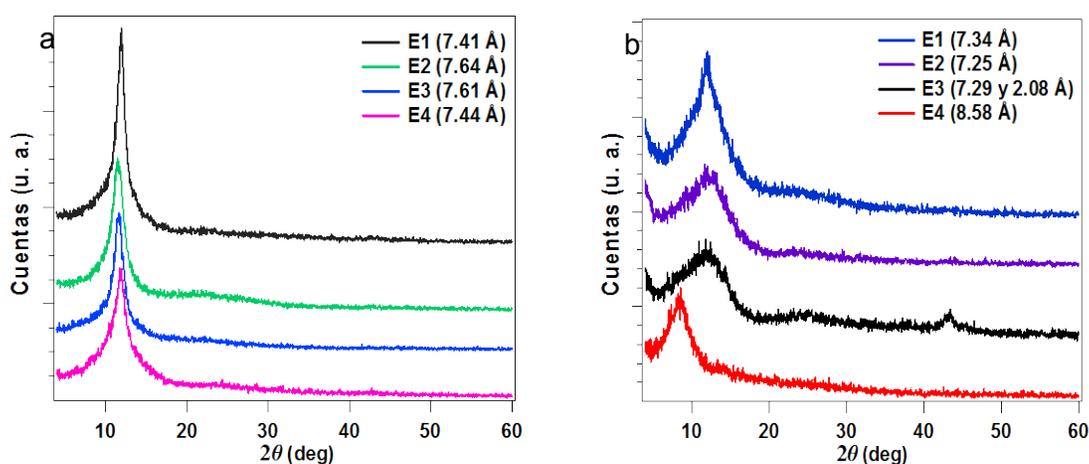


**Figura 3.12.** Difractogramas obtenidos para materiales de óxido de grafito y óxido de grafeno reducidos químicamente mediante **MHH** siguiendo las metodologías de los protocolos 1 (a) y 2 (b y c).

Por su parte, en el caso de la reducción química de óxido de grafeno con **MHH** siguiendo la metodología del protocolo 2 (Figura 3.12.(c)), se observa una señal

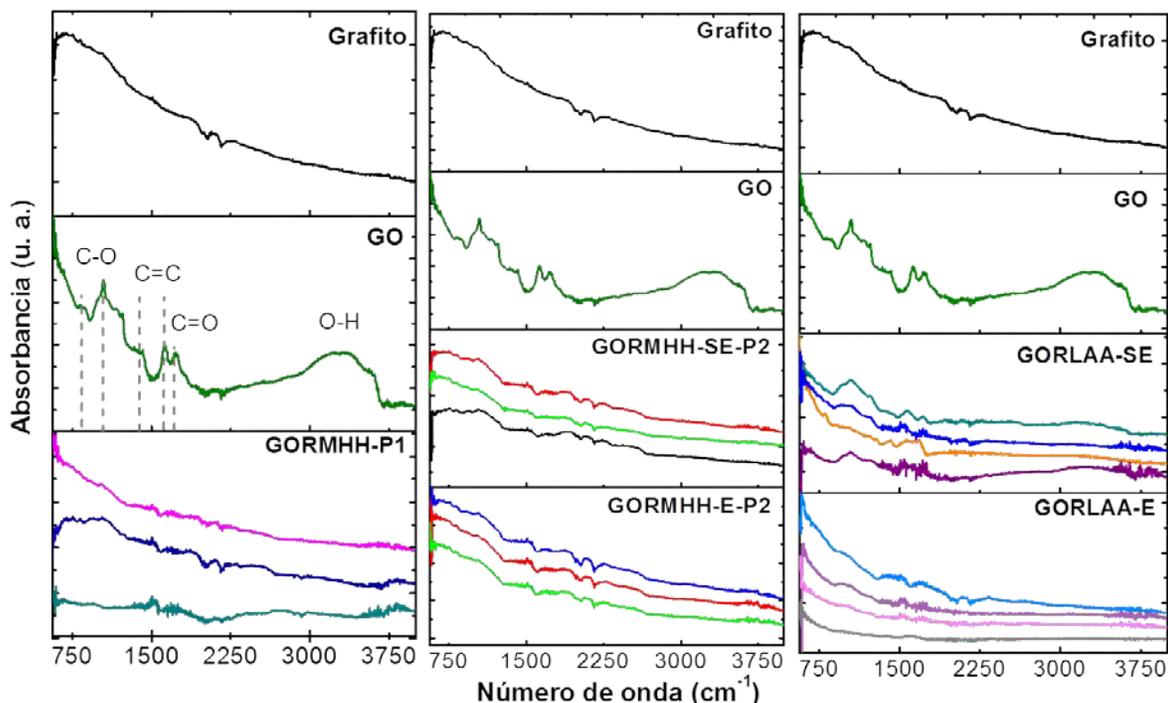
principal correspondiente a una distancia interplanar de  $\sim 3.6$  Å, además de una pérdida de la cristalinidad, con lo que se concluye que éstas condiciones pueden ser las óptimas para la reducción química de **GO** con **MHH**.

Por otro lado, la Figura 3.13 sugiere que la reducción química llevada a cabo con **LAA** para materiales de óxido de grafito y óxido de grafeno fue de baja eficiencia, pues en ambos casos la distancia interplanar de los planos difractados en los materiales se desplazó menos de 2 Å, cuando se esperaba que cambiara de 9.18 Å (valor promedio obtenido en los experimentos de **GO**) hasta 3.35 Å, en el caso de una eliminación total de las funcionalidades de oxígeno. Sólo para el caso de la reducción de **GO** (figura 3.13.b) se observó una disminución en la cristalinidad del material.



**Figura 3.13.** Difractogramas obtenidos para materiales de óxido de grafito (izquierda) y óxido de grafeno (derecha) reducidos químicamente mediante **LAA**.

Mediante FTIR se observa la modificación del espectro al pasar de grafito puro, a la oxidación y posteriormente a la reducción del material (ver Figura 3.14). Las funcionalidades de oxígeno presentes en el espectro de **GO** como el pico de vibración de estiramiento del grupo carbonilo (C=O) en  $1784$  y  $1699$   $\text{cm}^{-1}$ , el pico de vibración de estiramiento de ácido carboxílico del grupo hidroxilo (O-H) entre  $2700$  y  $3350$   $\text{cm}^{-1}$ , el pico de vibración de extensión epoxi (C-O) en  $1223$   $\text{cm}^{-1}$  y el pico de extensión alcoxi (C-O) en  $1053$   $\text{cm}^{-1}$ , disminuyen dramáticamente en intensidad debido a los procesos de reducción, y en algunos casos desaparecen completamente, en particular para la reducción con **MHH** y para la reducción de **GO** (óxido de grafito exfoliado previamente) con **LAA**. En el extremo izquierdo de la Figura 3.8 se presentan los materiales de óxido de grafito reducido con **MHH** siguiendo el protocolo 1 (muestras denotadas como **GORMHH-P1**), mientras que los espectros correspondientes a los materiales de óxido de grafito y óxido de grafeno reducidos con **MHH** siguiendo el protocolo 2 (denotados **GORMHH-SE-P2** y **GORMHH-E-P2**, respectivamente) se muestran en el centro de la Figura 3.14.



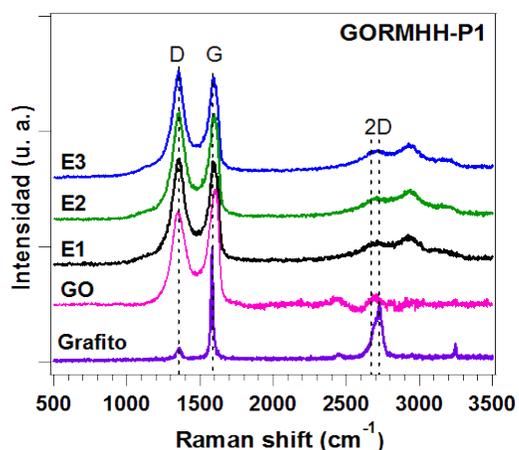
**Figura 3.14.** Espectros de FTIR obtenidos para grafito, GO y GO reducido químicamente con MHH siguiendo el protocolo 1 (extremo izquierdo) y el protocolo 2 (centro), y GO reducido con LAA (extremo derecho).

En general, en el proceso de reducción llevado a cabo con **MHH** (para ambos protocolos) se observa una disminución similar en la intensidad de las funcionalidades oxigenadas tanto para el óxido de grafeno, como para el óxido de grafito, lo que sugiere que la distancia interplanar en el óxido de grafito es suficiente para permitir la intercalación de las moléculas de **MHH** y eliminar así los grupos funcionales presentes en el plano basal de las láminas de **GO**.

Por su parte, la reducción de los materiales grafiticos con **LAA** se llevó a cabo de forma efectiva únicamente para el caso de reducción de óxido de grafeno (denotado como **GORLAA-E** en el extremo derecho de la Figura 3.14), cuyos espectros muestran una disminución en la intensidad y desaparición de algunos grupos funcionales. En el caso de la reducción de óxido de grafito con **LAA** (denotado como **GORLAA-SE**), se observa una ligera disminución en la intensidad de los grupos funcionales.

Estas observaciones confirman que la mayoría de las funcionalidades de oxígeno presentes en **GO** han sido removidas con ambos agentes reductores, como se esperaba de acuerdo con los resultados reportados previamente en la literatura, aunque para el caso de la reducción con **LAA** es necesario realizar la exfoliación de **GO** previo al paso de reducción para garantizar que ésta se lleve a cabo de forma efectiva.

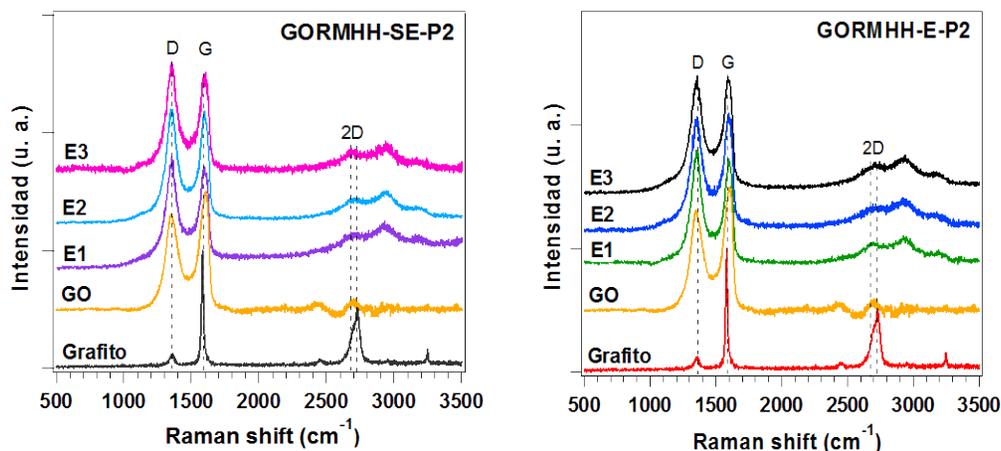
Como se discutió en el capítulo 2, en los análisis realizados con espectroscopía Raman, la variación de las intensidades relativas de las bandas G ( $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$ , modo de vibración de los átomos de carbono  $sp^2$ ) y D ( $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ , modo de simetría  $A_{1g}$ ) en la reducción de **GO** usualmente revela el cambio en la conjugación de estados electrónicos, así como la aparición de la banda 2D ( $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ , resultado de un proceso de vibración de red de dos fonones, y a diferencia de la banda D, no necesita ser activada por la proximidad a un defecto), que es característica del grafeno y el grafito. Los espectros Raman obtenidos para los materiales de óxido de grafito y **GO** reducidos con MHH se muestran en la Figura 3.15 para los experimentos realizados mediante el protocolo 1, y en la Figura 3.16 para los realizados con el protocolo 2, mientras que los obtenidos para los materiales reducidos con **LAA** se muestran en la Figura 3.17. En estas figuras observamos que los espectros de los materiales reducidos contienen también las bandas D y G; sin embargo, a diferencia de los espectros de **GO** y óxido de grafito reducido, la razón de intensidades D/G se incrementa (ver los datos asociados a los espectros en las tablas 6, 7 y 8, para los materiales reducidos con **MHH** mediante el protocolo 1, mediante el protocolo 2 y para los materiales reducidos con **LAA**, respectivamente). Este cambio sugiere un decremento en el tamaño promedio de los dominios  $sp^2$  debido a la reducción del **GO** exfoliado [114] y se explica si nuevos dominios grafiticos fueron creados, menores en tamaño con respecto a los presentes en el **GO** previo a la reducción, pero mayores en número.



**Figura 3.15.** Espectros Raman de óxido de grafito reducido mediante **MHH** siguiendo la metodología del protocolo 1.

**Tabla 6.** Razón de intensidades D/G para muestras de óxido de grafito reducido con **MHH** siguiendo la metodología del protocolo 1, obtenidas a partir de sus espectros Raman.

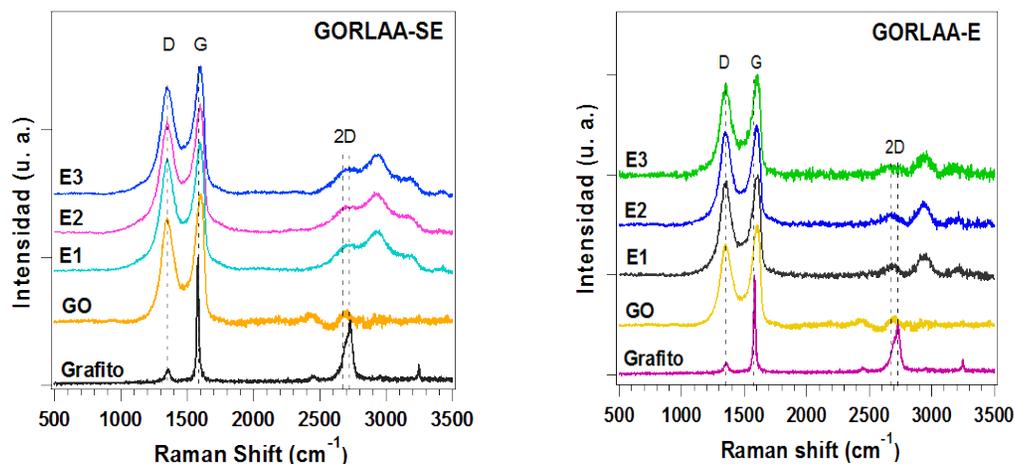
Muestra	D	G	D/G
Grafito	0.17	1.00	0.17
GO	0.80	0.98	.81
GORH-M-E1	0.97	0.92	1.05
GORH-M-E2	0.96	0.92	1.04
GORH-M-E3	0.96	0.92	1.04



**Figura 3.16.** Espectros Raman de óxido de grafito (izquierda) y **GO** (derecha) reducido mediante **MHH** siguiendo la metodología del protocolo 2.

**Tabla 7.** Razón de intensidades D/G para muestras de óxido de grafito y **GO** reducidos mediante **MHH** siguiendo la metodología del protocolo 2, obtenidas a partir de sus espectros Raman.

Muestra	D	G	D/G
Grafito	0.17	1.00	0.17
GO	0.80	0.98	.81
GORMHH-P2-SE-E1	1.00	0.90	1.11
GORMHH-P2-SE-E2	0.98	0.97	1.01
GORMHH-P2-SE-E3	1.00	0.90	1.11
GORMHH-P2-E-E1	1.00	0.91	1.10
GORMHH-P2-E-E2	0.95	0.96	0.99
GORMHH-P2-E-E3	0.95	0.94	1.01



**Figura 3.17.** Espectros Raman de óxido de grafito (izquierda) y **GO** (derecha), reducidos mediante **LAA**.

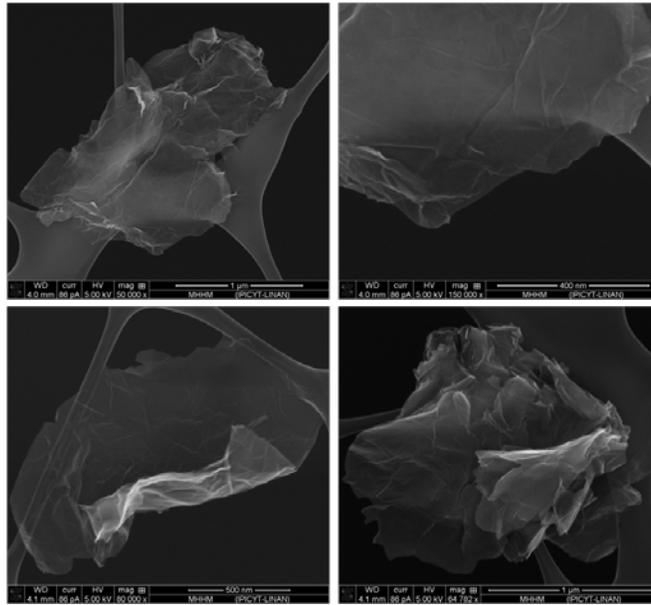
**Tabla 8.** Razón de intensidades D/G para muestras de óxido de grafito y **GO** reducidos mediante **LAA**, obtenidas a partir de sus espectros Raman.

Muestra	D	G	D/G
Grafito	0.17	1.00	0.17
GO	0.80	0.98	.81
GORLAA-SE-E1	0.85	0.98	0.86
GORLAA-SE-E2	0.84	0.96	0.88
GORLAA-SE-E3	0.82	0.96	0.85
GORLAA-E-E1	0.92	0.98	0.94
GORLAA-E-E2	0.92	1.00	0.92
GORLAA-E-E3	0.90	0.99	0.91

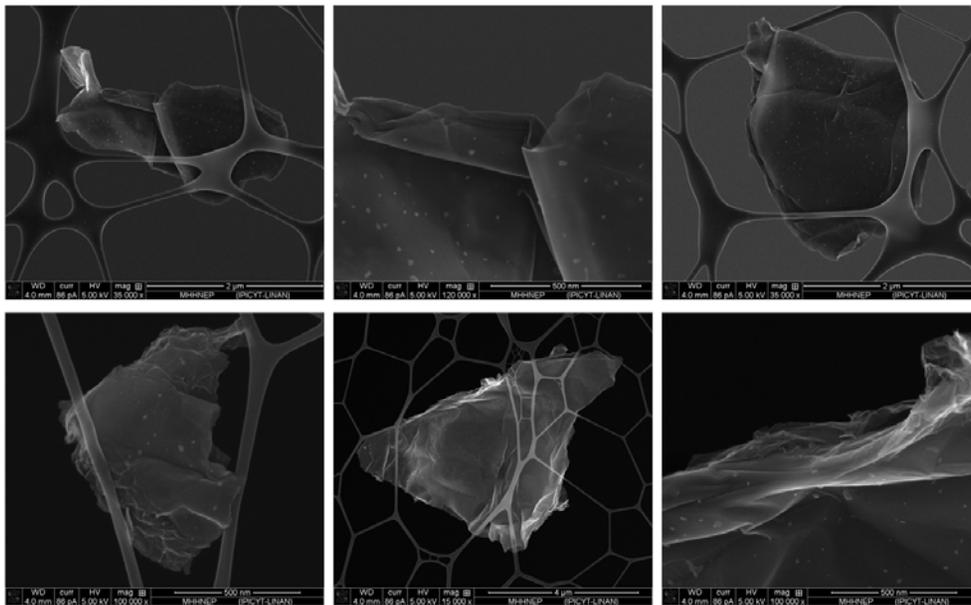
En general el consiente de las bandas D y G obtenido para los materiales de **GO** reducido con ambos agentes reductores es comparable entre ellos, y en todos los casos resultó mayor al obtenido para **GO**, con excepción del óxido de grafito reducido con ácido ascórbico en el que no se observa un cambio considerable por lo que se concluye que este fue el único material que no se redujo eficientemente. Una observación importante es que, para el caso de la reducción de **GO** con **LAA**, la razón D/G es menos a los resultados con **MHH**, lo que puede significar que, aunque se llevó a cabo la reducción, se preserva mejor la simetría de la red grafitica.

Las micrografías obtenidas mediante SEM de los materiales de óxido de grafito y **GO** reducidos químicamente se muestran en las Figuras 3.18 (protocolo 1), 3.19 y 3.20 (protocolo 2, sin exfoliación y con exfoliación previa) para monohidrato de hidracina, y, 3.21 y 3.22 para ácido ascórbico (sin exfoliación y con exfoliación previa).

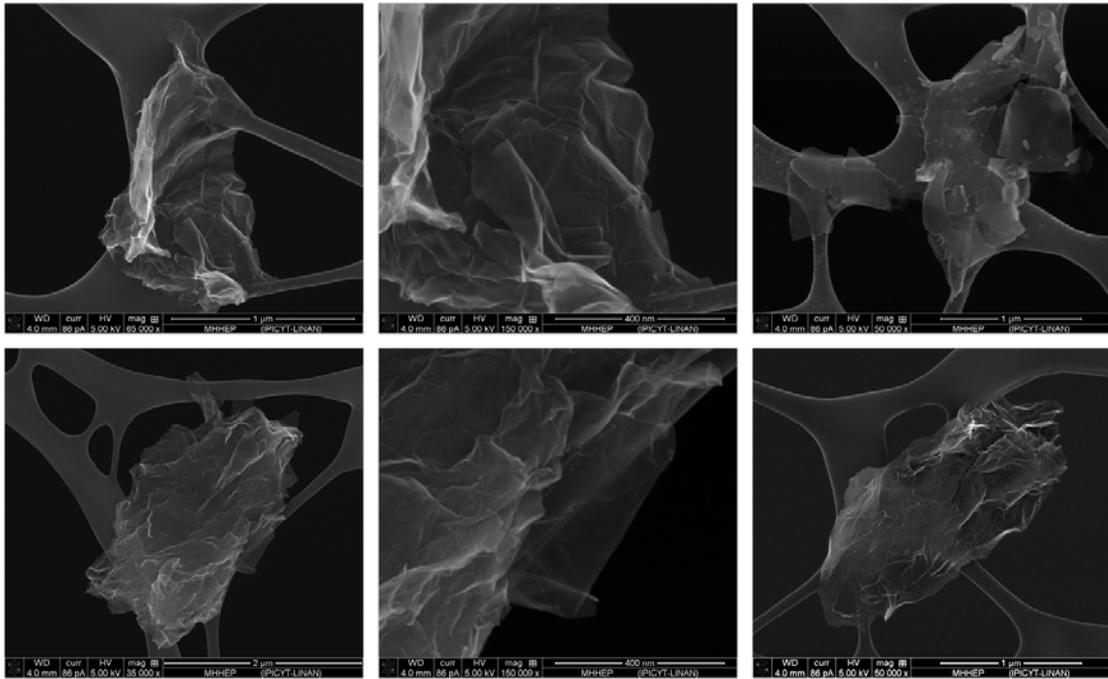
En general estas micrografías revelan hojas delgadas arrugadas de **GO**, y agregados al azar debido a la hidrofobicidad de las monocapas de GO generada con la eliminación de los grupos funcionales durante la reducción. La formación de agregados es mucho más evidente para los casos de reducción de óxido de grafito (figuras 3.19 y 3.21), en algunos casos conservado una estructura laminar. Mientras que en las muestras analizadas de **GO** reducido con **LAA** (figura 3.22) se encontraron en general hojas muy delgadas, lo que sugiere que son de pocas capas y que éste método ha sido el más eficiente para la obtención de grafeno derivado químicamente, considerando en conjunto los resultados obtenidos con las anteriores técnicas de caracterización, y el hecho de que tras la reducción es posible mantener en solución acuosa estable al material de **GO** reducido hasta por 12 días, mecanismo que se atribuye a los productos oxidados del **LAA**.



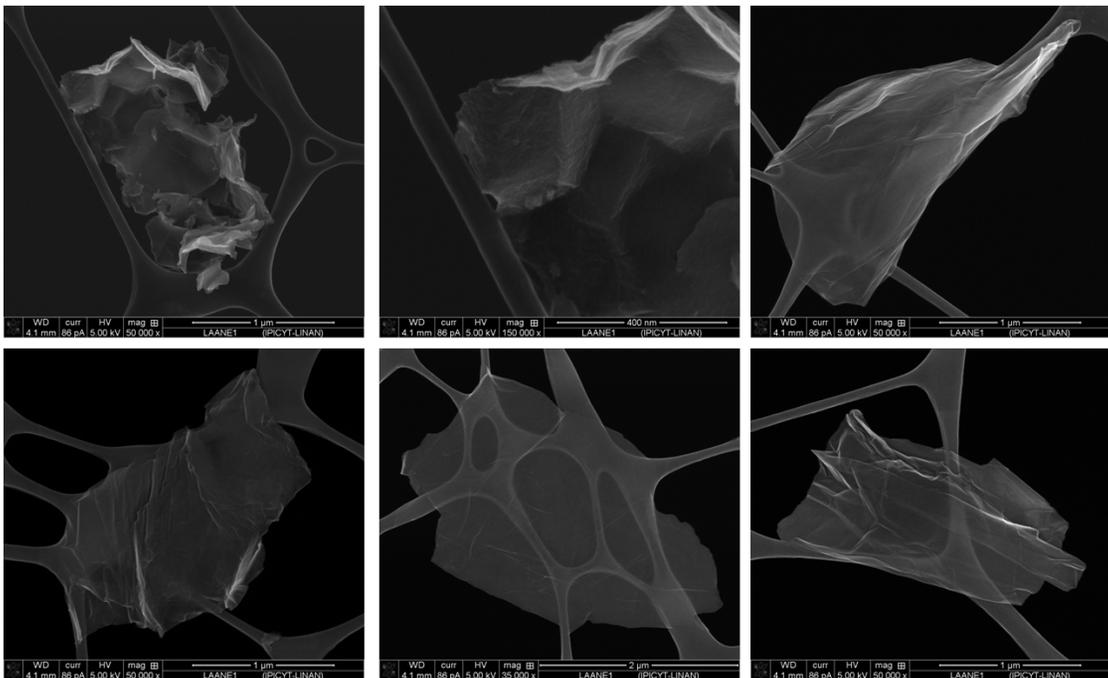
**Figura 3.18.** Imágenes de SEM obtenidas para **GO** reducido mediante **MHH** siguiendo la metodología del protocolo 1.



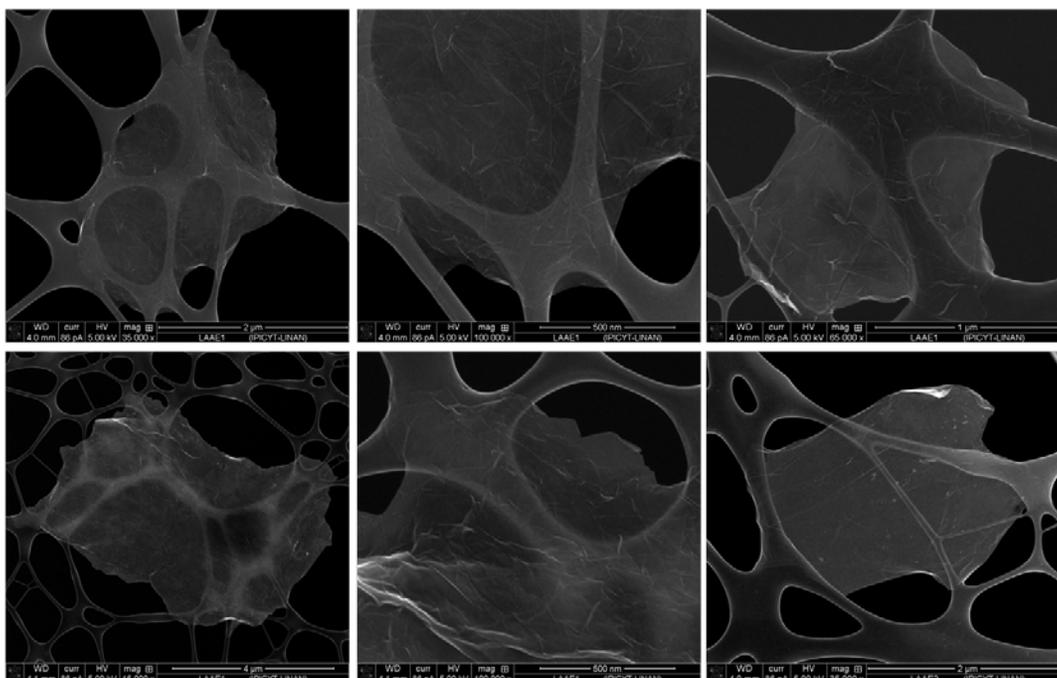
**Figura 3.19.** Imágenes de SEM obtenidas para óxido de grafito reducido mediante **MHH** siguiendo la metodología del protocolo 2.



**Figura 3.20.** Imágenes de SEM obtenidas para GO (óxido de grafito exfoliado previamente) reducido mediante **MHH** siguiendo la metodología del protocolo 2.



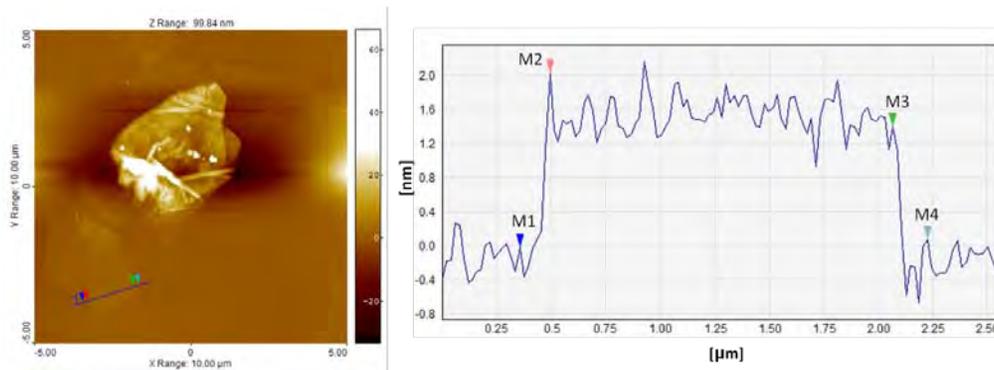
**Figura 3.21.** Imágenes de SEM obtenidas para óxido de grafito reducido mediante **LAA**.



**Figura 3.22.** Imágenes de SEM obtenidas para **GO** (óxido de grafito exfoliado previamente) reducido mediante **LAA**.

Es bien conocido que cada molécula de **LAA** puede liberar dos protones (deprotonación) para formar ácido dehidroascórbico [117]. Los protones tienen comúnmente altas energías de afinidad a grupos oxigenados, tales como hidroxilos y epóxidos, formando así moléculas de agua. El ácido dehidroascórbico puede ser convertido en ácidos oxálicos y gulurónicos. En el **GO** reducido pueden quedar remanentes de las funcionalidades oxigenadas, tales como grupos carboxilos en los bordes de la red con los que los ácidos oxálicos y gulurónicos pueden formar enlaces de hidrógeno, cuyas interacciones pueden causar una disrupción en el apilamiento entre las hojas de **GO** reducidas, y prevenir así la aglomeración [95]. La ausencia de efectos de carga en las imágenes de SEM de los materiales reducidos indica que las hojas basadas en grafito y las hojuelas individuales son conductoras eléctricas, es decir, se restauró la conjugación electrónica durante la reducción.

Finalmente, mediante AFM fue posible determinar el espesor de las hojas de **GO** reducido mediante **MHH** (protocolo 2) y **LAA**. Las imágenes de topografía obtenidas y los perfiles de altura se muestran en las Figuras 3.23 y 3.24. Los valores numéricos asociados a los perfiles de altura del material con respecto a la superficie de la mica sobre la cual se depositó para su análisis se muestran en las tablas 9 y 10, respectivamente.



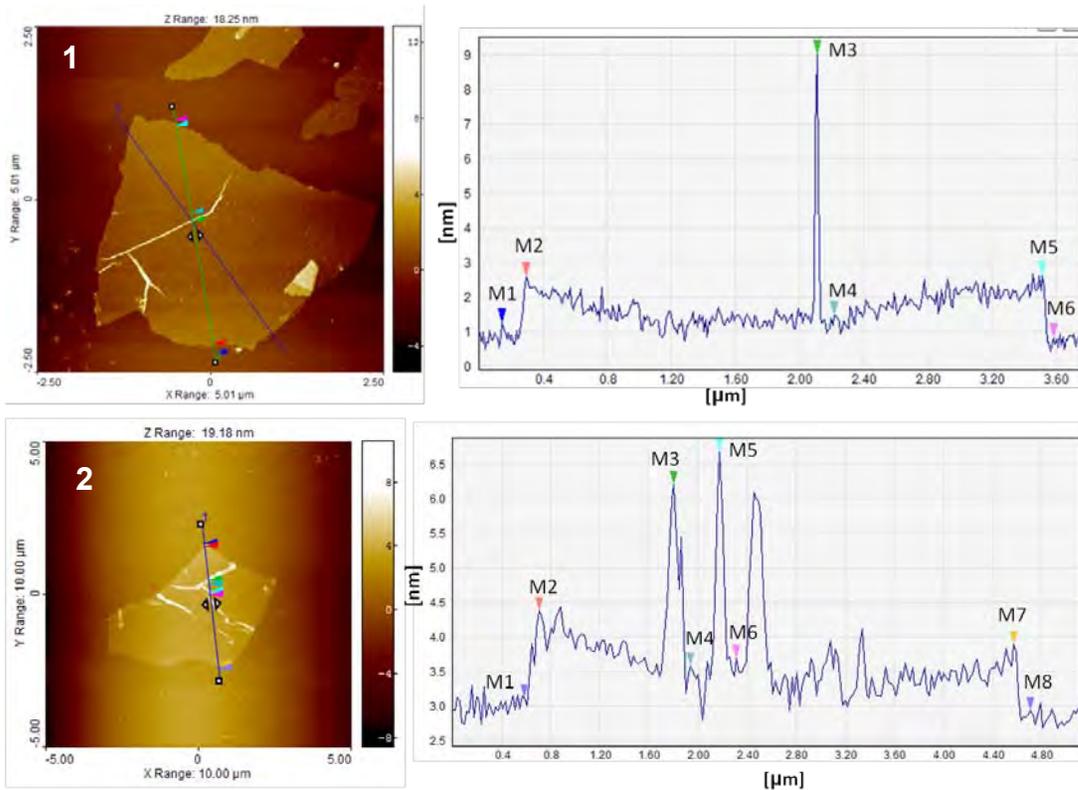
**Figura 3.23.** Imagen de topografía obtenida mediante la técnica de AFM en modo intermitente, y perfil de altura asociado para hojuelas de **GO** (óxido de grafito exfoliado previamente) reducido mediante **MHH**, siguiendo el protocolo 2.

**Tabla 9.** Espesores de películas de **GO** reducido químicamente con **MHH**, obtenidos a partir del perfil de altura de sus imágenes de AFM.

Pares de cursores	X [ $\mu\text{m}$ ]	Y[nm]
M2-M1	0.13797	2.049
M4-M3	0.15768	1.328

Los espesores reportados en la literatura para hojas de grafeno de una sola capa, obtenidos mediante esta técnica se encuentran en el rango de 1.0 a 1.2 nm (considerando una distancia “muerta” entre la hoja de grafeno y la superficie sobre la que está depositada de 5 a 10 Å), y el espesor promedio de Van der Waals conocido para el grafeno es de 0.34 nm. A partir de esto se encuentra que, las hojuelas de grafeno derivado químicamente mediante la reducción de **GO** con **MHH** son de unas pocas capas (máximo 4), de acuerdo con la tabla 9, pues la hojuela analizada en la imagen 3.23 presenta un espesor de entre 1.328 y 2.049 nm, la diferencia en el espesor de ambos extremos del perfil de altura puede deberse a la adición de pequeñas monocapas de grafeno sobre uno de los extremos, o bien a irregularidades en la superficie de la mica.

Por otro lado, las hojuelas de grafeno derivado químicamente mediante la reducción de **GO** con **LAA** son de mayor calidad, pues sus espesores, en ambos extremos son iguales o menor a 1.329 nm, lo que sugiere que a lo mucho cada hoja de grafeno está compuesta por a lo más dos monocapas. De acuerdo con los resultados obtenidos en cada técnica empleada para la caracterización de los materiales, el grafeno derivado químicamente de mayor calidad corresponde al obtenido mediante la reducción química de **GO** con **LAA**, pues, con los resultados de infrarrojo observamos que logra eliminar las funcionalidades de oxígeno tan eficientemente como la hidracina, y a su vez, al no ser un agente reductor agresivo la red conserva un mejor carácter gráfitico, como se observa de los espectros Raman.



**Figura 3.24.** Imágenes de fase obtenidas mediante la técnica de AFM en modo intermitente, y perfiles de altura asociados para hojuelas de **GO** (óxido de grafito exfoliado previamente) reducido mediante **LAA**.

**Tabla 10.** Espesores de películas de **GO** reducido químicamente con **LAA**, obtenidos a partir del perfil de altura de sus imágenes de AFM.

	Pares de cursores	X [ $\mu\text{m}$ ]	Y[nm]
Imagen 1	M2-M1	0.14720	1.329
	M4-M3	0.10795	-7.538
	M6-M5	0.68696	-1.804
Imagen 2	M2-M1	0.11773	1.262
	M4-M3	0.13735	-2.626
	M6-M5	0.13735	-2.985
	M8-M7	0.13735	-0.9611

Estas observaciones son sustentadas con las micrografías SEM, pues son las imágenes que muestran una estructura más regular y de pocas capas, resultado confirmado mediante la técnica de AFM con la que se encuentra que a lo más se compone de dos monocapas.

## 4. Conclusiones

De los resultados discutidos en el presente trabajo de tesis se obtienen las siguientes conclusiones, en general:

- Para la síntesis de óxido de grafito a diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) se encontró que el material que presenta una mayor oxidación, conservando un mejor carácter grafitico fue el **GO3**, sintetizado con una concentración de 1.5 ml de  $H_2O_2$ .
- De los análisis químicos obtenidos mediante EDS para los materiales de óxido de grafito sintetizados se concluye que el peróxido de hidrogeno no juega un papel como oxidante, y que es suficiente la concentración de 0.3 ml en el proceso de oxidación para eliminar los posibles remanentes de Manganeseo que no participa en la reacción.
- Los materiales de óxido de grafito y óxido de grafeno reducidos químicamente con monohidrato de hidracina, mediante los protocolos 1 y 2, poseen características similares, sin embargo, considerando el impacto ambiental, el protocolo 2 es más apropiado ya que la concentración empleada de **MHH** es mucho menor comparada con el protocolo 1.
- La reducción química de materiales de **GO** mediante ácido ascórbico levógiro se lleva a cabo de manera tan eficiente como con **MHH**, sin embargo, es necesario aplicar un proceso de exfoliación para garantizar una mayor eliminación de los grupos funcionales presentes en el material.
- Una de las ventajas de los materiales de **GO** reducidos con **LAA** sobre **MHH** es que, después de los pasos de lavado, el grafeno derivado químicamente con **LAA** es altamente estable en agua hasta por 12 días, lo que es muy importante para la deposición del material en aplicaciones específicas, además de que, las hojas de grafeno obtenidas son de aproximadamente 2 capas, comparadas con las obtenidas de **MHH**, que son aproximadamente de 4 capas.
- Ambos agentes reductores permiten obtener grafeno de buena calidad que puede ser aplicable en áreas como la electrónica.

## Referencias

1. P. R. Wallace, The band theory of graphite, *Phys. Rev.* 71, 622, **1947**
2. J.W. McClure, Diamagnetism of graphite. *Phys. Rev.* 104, 666, **1956**
3. J.C. Slonczewski, P. R. Weiss, Band structure of graphite. *Phys. Rev.* 109, 272, **1958**
4. R. E. Peierls, Quelques proprietes typiques des corps solides. *Ann. I. H. Poincare* 5, 177, **1935**
5. L. D. Landau, Zur Theorie der Phasenumwandlungen II. *Phys. Z. Sowjetunion*, 11, 26, **1937**
6. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Statistical Physics, Part I. *Pergamon Press*, Oxford, **1980**
7. N. D. Mermin, Crystalline order in two dimensions. *Phys. Rev.* 176, 250, **1968**
8. J.A. Venables, G.D.T. Spiller, M. Hanbucken, Nucleation and growth of thin films. *Rep. Prog. Phys.* 47, 399, **1984**
9. J.W. Evans, P.A. Thiel, M.C. Bartelt, Morphological evolution during epitaxial thin film growth: Formation of 2D islands and 3D mounds. *Sur. Sci. Rep.* 61, 1, **2006**
10. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 306, 666, **2004**
11. K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, Two-dimensional atomic crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 102, 10451, **2005**
12. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos and A. A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* 438, 197, **2005**
13. Y. Zhang, J. W. Tan, H. L. Stormer and P. Kim, Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, 438, 201 **2005**
14. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommet, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, Graphene-based composite materials, *Nature*, 442, 282, **2006**
15. J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, T. J. Booth and S. Roth. The structure of suspended graphene sheets. *Nature* (in press), **2007**
16. A. K. Geim, K. S. Novoselov. The rise of graphene, *Nat. Mater.* 6, 183, **2007**
17. D. R. Nelson, T. Piran and S. Weinberg, Statistical Mechanics of Membranes and Surfaces. *World Scientific*, Singapore, **2004**
18. M. I. Katsnelson, Graphene: carbon in two dimensions, *Mater. Today*, 10, 20, **2006**

19. K. S. Novoselov, E. McCann, S. V. Morozov, V. I. Fal'ko, M. I. Katsnelson, U. Zeitler, D. Jiang, F. Schedin and A. K. Geim, Unconventional quantum Hall effect and Berrys phase of  $2\pi$  in bilayer graphene, *Nat. Phys.* 2, 177, **2006**
20. Z. Jiang, Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer and P. Kim, Quantum Hall effect in graphene, *Solid State Commun.* 143, 14, **2007**
21. Z. Jiang, Y. Zhang, H. L. Stormer and P. Kim, Quantum Hall states near the charge neutral Dirac point in graphene, *Phys. Rev. Lett.* 99, 106802, **2007**
22. K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim, and A. K. Geim, Room-temperature quantum Hall effect in graphene, *Science*, 315, 1379, **2007**
23. B. Ozyilmaz, P. Jarillo-Herrero, D. Efetov, D. A. Abanin, L. S. Levitov and P. Kim, Electronic Transport and Quantum Hall Effect in Bipolar Graphene p-n-p Junctions, *Phys. Rev. Lett.* 99, 186804, **2007**
24. K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim and H. L. Stormer, *Solid State Commun.*, 146, 351, **2008**
25. A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov and A. K. Geim, The electronic properties of graphene, *Rev. Mod. Phys.* 81, 109, **2009**
26. J. Hass, W. A. de Heer, and E. H. Conrad, The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene, *J. Phys. Cond. Matter*, 20, 323202, **2008**
27. V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, and S. Seal, "Graphene based materials: Past, present and future", *Prog. Mater. Sci.* 56, 1178, **2011**
28. F. Schedin, K. S. Novoselov, S. V. Morosov, D. Jiang, E. H. Hill, P. Blake and A. K. Geim, Detection of individual gas molecules by graphene sensors, (cond-mat/0610809)
29. E. McCann, Asymmetry gap in the electronic band structure of bilayer graphene, *Phys. Rev. B*, 74, 161403, **2006**
30. A. B. Kuzmenko, E. van Heumen, F. Carbone, and D. van der Marel, Universal optical conductance of graphite, *Phys. Rev. Lett.* 100, 117401, **2008**
31. K.F. Mak, M.Y. Sfeir, Y. Wu, C.H. Lui, J.A. Misewich, and T.F. Heinz, Measurement of the optical conductivity of graphene, *Phys. Rev. Lett.* 101, 196405, **2008**
32. T. Gokus, R. R. Nair, A. Bonetti, M. Böhmler, A. Lombardo, K. S. Novoselov, A. K. Geim, A. C. Ferrari and A. Hartschuh; Making graphene luminescent by oxygen plasma treatment. *ACS Nano*, 3, 3963, **2009**
33. Y. Li, Y. Zhao, H. Cheng, Y. Hu, G. Shi, L. Dai and L. Qu, Nitrogen-doped graphene quantum dots with oxygen-rich functional groups. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 15, **2011**
34. G. Eda, C. Mattevi, H. Yamaguchi, H. Kim, M. Chhowalla. Insulator to semimetal transition in graphene oxide. *J. Phys. Chem. C* 113, 15768, **2009**

35. P. Kim, L. Shi, A. Majumdar and P. L. McEuen, Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 215502, **2001**
36. E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson and H. Dai, Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature. *Nano Lett.* **6**, 96, **2005**
37. R. Berman, Thermal conductivity of isotopically enriched diamonds, *Phys. Rev. B*, **45**, 5726, **1992**
38. A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao and C. N. Lau, Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett.* **8**, 902, **2008**
39. S. Ghosh, I. Calizo, D. Teweldebrhan, E. P. Pokatilov, D. L. Nika, Balandin AA, et al. Extremely high thermal conductivity of graphene: prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 151911, **2008**
40. J. H. Seol, I. Jo, A. L. Moore, L. Lindsay, Z. H. Aitken, M. T. Pettes, X. Li, Z. Yao, R. Huang, D. Broido, N. Mingo, R. S. Ruoff and L. Shi, Two-dimensional phonon transport in supported graphene, *Science* **328**, 213, **2010**
41. S. Timo, B. R. Burg, N. C. Schirmer, D. Poulikakos, An electrical method for the measurement of the thermal and electrical conductivity of reduced graphene oxide nanostructures. *Nanotechnology*, **20**, 405704, **2009**
42. . M.C. Schabel and J.L. Martins, Energetics of interplanar binding in graphite, *Phys. Rev. B* **46**, 7185, **1992**
43. G. Van Lier, C. Van Alsenoy, V. Van Doren and P. Geerlings, Ab initio study of the elastic properties of single-wall carbon nanotubes and graphene, *Chem. Phys. Lett.* **326**, 181, **2000**
44. C. D. Reddy, S. Rajendran and K. M. Liew, Equilibrium configuration and continuum elastic properties of finite sized graphene, *Nanotechnology*, **17**, 864, **2006**
45. K. N. Kudin, G. E. Scuseria and B. I. Yakobson, C<sub>2</sub>F, BN and C nanoshell elasticity from ab initio computations, *Phys. Rev. B*, **64**, 235406, **2001**
46. C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science*, **321**, 385 **2008**
47. A. Sakhaee-Pour; Elastic properties of single-layered graphene sheet, *Solid State Commun.* **149**, 91, **2009**
48. T. M. G. Mohiuddin, A. Lombardo, R. R. Nair, A. Bonetti, G. Savini, R. Jalil, N. Bonini, D. M. Basko, C. Galotiz, N. Marzari, K. S. Novoselov, A. K. Geim and A. C. Ferrari, Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Gruneisen parameters, and sample orientation, *Phys. Rev. B*, **79**, 205433, **2009**

49. Z. H. Ni, W. Chen, X. F. Fan, J. L. Kuo, T. Yu, A. T. S. Wee and Z. X. Shen, Raman spectroscopy of epitaxial graphene on a SiC substrate, *Phys. Rev. B* 77, 115416, **2008**
50. Z. H. Ni, T. Yu, Y. H. Lu, Y. Y. Wang, Y. P. Feng, Z. X. Shen, Uniaxial strain on graphene: Raman spectroscopy study and band-gap opening, *ACS Nano* 2, 2301, **2008**
51. C. Gomez Navarro, M. Burghard, K. Kern, Elastic properties of chemically derived single graphene sheets, *Nano Lett.* 8, 2045, **2008**
52. P. Blake, P.D. Brimicombe, R. R. Nair, T. J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, et al. Graphene-based liquid crystal device. *Nano Lett.* 8, 1704, **2008**
53. Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya, F. M. Blighe, Z. Sun, S. De, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite, *Nat. Nanotechnol.* 3, 563, **2008**
54. S. Y. Zhou, G. H. Gweon, A. V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, D. H. Lee, F. Guinea, A. H. Castro Neto and A. Lanzara, Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene, *Nature Materials*, 6, 770, **2007**
55. J. Hass, F. Varchon, J. E. Mill'an-Otoya, M. Sprinkle, N. Sharma, W. A. de Heer, C. Berger, P. N. First, L. Magaud and E. H. Conrad, Why multilayer graphene on 4H-SiC(0001) behaves like a single sheet of graphene, *Phys. Rev. Lett.* 100, 125504, **2008**
56. S. V. Morozov, K. S. Novoselov, F. Schedin, D. Jiang, A. A. Firsov and A. K. Geim, Two-dimensional electron and hole gases at the surface of graphite, *Phys. Rev. B*, 72, 201401, **2005**
57. A. Ghosh, K. S. Subramanyam, K. S. Krishna, S. Datta, A. Govindaraj, S. K. Pati, and C. N. R. Rao, Uptake of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> by graphene, *J. Phys. Chem. C*, 112, 15704, **2008**
58. J.B. Oostinga, H.B. Heersche, X. Liu, A.F. Morpurgo, L. M. K. Vandersypen, Gate-induced insulating state in bilayer graphenedevices, *Nat. Mater*, 7, 151, **2008**
59. D. Wei, Y. Liu, Y. Wang, H. Zhang, L. Huang and G. Yu, Synthesis of N-doped graphene by chemical vapor deposition and its electrical properties *Nano Lett.* 9, 1752, **2009**
60. L. Qu, Y. Liu, J. B. Baek and L. Dai, Nitrogen-doped graphene as efficient metal-free electrocatalyst for oxygen reduction in fuel cells. *ACS Nano* 4, 1321, **2010**
61. A. L. M. Reddy, A. Srivastava, S. R. Gowda, H. Gullapalli, M. Dubey, P. M. Ajayan, Synthesis of nitrogen-doped graphene films forlithium battery applications. *ACS Nano* 4, 6337, **2010**
62. W. Choi, I. Lahiri, R. Seelaboyina and Y. S. Kang; Synthesis of graphene and its applications: a review, *Crit. Rev. Solid State*, 35, 52, **2010**

63. J. Hass, W. A. de Heer and E. H. Conrad; The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene, *J. Phys. Cond. Matter*, 20, 323202, **2008**
64. Z. Wu, W. Ren, L. Gao, B. Liu, C. Jiang, and H. Cheng, Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers, *Carbon*, 47, 493 **2009**
65. J. Penuelas, A. Ouerghi, D. Lucot, C. David, J. Gierak, H. Estrade-Szwarczkopt and C. Andreazza-Vignolle, Surface morphology and characterization of thin graphene films on SiC vicinal substrate, *Phys. Rev. B*, 79, 033408, **2009**
66. J. T. Tedesco, G. G. Jernigan, J. C. Culbertson, J. K. Hite, Y. Yang, K. M. Daniels, R. L. Myers-Ward, C. R. Eddy Jr., J. A. Robinson, K. A. Trumbull, M. T. Wetherington, P. M. Campbell and D. K. Gaskill; Morphology characterization of argon-mediated epitaxial graphene on C-face SiC, *Appl. Phys. Lett.*, 96, 222103, **2010**
67. K. V. Emtsev, A. Bostwick, K. Horn, J. Jobst, G. L. Kellogg, L. Ley, J. L. McChesney, T. Ohta, S. A. Reshanov, J. Röhrl, E. Rotenberg, A. K. Schmid, D. Waldmann, H. B. Weber and T. Seyller; Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide, *Nat. Mater*, 8, 203, **2009**
68. A. L. Vázquez de Parga, F. Calleja, B. Borca, M. C. G. Passeggi Jr., J. J. Hinarejos, F. Guinea, and R. Miranda; Periodically rippled graphene: Growth and spatially resolved electronic structure, *Phys. Rev. Lett.* 100, 056807, **2008**
69. P. W. Sutter, J. Flege, E. A. Sutter; Epitaxial graphene on ruthenium, *Nat. Mater*, 7, 406, **2008**
70. S. Niyogi, E. Bekyarova, M. E. Itkis, J. L. McWilliams, M. A. Hamon, and R. C. Haddon; Solution properties of graphite and graphene, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 7720, **2006**
71. K. S. Subrahmanyam, S. R. C. Vivekchand, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao; A study of graphenes prepared by different methods: characterization, properties and solubilization, *J. Materials Chem.*, 18, 1517, **2008**
72. C. N. R. Rao, K. Biawas, K. S. Subramanyam, and A. Govindaraj; Graphene, the new nanocarbon, *J. Mater. Chem.*, 19, 2457, **2009**
73. R. Muszynski, B. Seger, and P. V. Kamat, Decorating graphene sheets with gold nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, 112, 5263, **2008**
74. S.-M. Paek, E. J. Yoo, and I. Honma, Enhanced cyclic performance and lithium storage capacity of SnO/graphene nanoporous electrodes with three-dimensionally delaminated flexible structure, *Nano Lett.*, 9, 72, **2009**
75. D. Wang, D. Choi, J. Li, Z. Yang, Z. Nie, R. Kou, D. Hu, et al., Self-assembled TiO<sub>2</sub>-graphene hybrid nanostructures for enhanced Li-ion insertion, *ACS Nano*, 3, 907, **2009**

76. A. G. Cano-Márquez, F. J. Rodríguez-Macías, J. Campos-Delgado, C. G. Espinosa-González, F. Tristán-López, D. Ramíre-González, D. A. Cullen, David J. Smith, Mauricio Terrones and Yadira I. Vega-Cantú, Ex-MWNTs: graphene sheets and ribbons produced by lithium intercalation and exfoliation of carbon nanotubes, *Nano Lett.*, 9, 1527, **2009**
77. L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, and H. Dai; Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes, *Nature*, 458, 877, **2009**
78. D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, and J. M. Tour; Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons, *Nature*, 458,872, **2009**
79. X. Yang, X. Dou, A. Rouhanipour, L. Zhi, H. J. Rader and K. Mullen; Two-dimensional graphene nanoribbons. *J Am Chem Soc*, 130, 4216, **2008**
80. J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen and R. Fasel; Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons, *Nature*, 466, 470, **2010**
81. W. S. Hummers and R. E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 1339, **1958**
82. A. Lerf, H. He, M. Forster and J. Klinowski; Structure of graphite oxide revisited, *J. Phys. Chem. B*, 102, 4477, **1998**
83. H. He, J. Klinowski, M. Forster and A. Lerf; A new structural model for graphite oxide, *Chem. Phys. Lett.*, 287, 53, **1998**
84. D. Li, M. B. Muller, S. Gilje, R. B. Kaner and G. G. Wallace; Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets, *Nat. Nanotechnol.*, 3, 101, **2008**
85. W. W. Cai, R. D. Piner, F. J. Stademann, S. Park, M. A. Shaibat, Y. Ishii, D. Yang, A. Velamakanni, S. J. An, M. Stoller, J. An, D. Chen and R. S. Ruoff; Synthesis and solid-state NMR structural characterization of <sup>13</sup>C-labeled graphite oxide; *Science*, 321, 1815, **2008**
86. W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci and P. M. Ajayan; New insights into the structure and reduction of graphite oxide, *Nat. Chem.*, 1, 403, **2009**
87. T. Szabo, O. Berkesi, P. Forgo, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis and I. Dékány; Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides, *Chem. Mater.*, 18, 2740, **2006**
88. B. Athanasios, D. G. Bourlinos, D. Petridis, T. Szabo, A. Szeri, I. Dekany; Graphite oxide: chemical reduction to graphite and surface modification with aliphatic amines and amino acids, *Langmuir*, 19, 6050, **2003**
89. S. Stankovich, R. D. Piner, X. Q. Chen, N. Q. Wu, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff; Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate), *J. Mater. Chem.*, 16, 155, **2006**
90. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff; Synthesis of graphene-based

- nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*, 45, 1558, **2007**
91. S. Park, J. An, I. Jung, R. D. Piner, S. J. An, X. Li, A. Velamakanni, R. S. Ruoff; Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents, *Nano Lett.*, 9, 1593, **2009**
  92. H. J. Shin, K. Kim, A. Benayad, S. M. Yoon and H. Park; Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance, *Adv. Funct. Mater.*, 19, 1987, **2009**
  93. G. Wang, X. Shen, B. Wang, J. Yao and J. Park; Synthesis and characterisation of hydrophilic and organophilic graphene nanosheets, *Carbon*, 47, 1359, **2009**
  94. N. Hu, Y. Wang, J. Chai, R. Gao, Z. Yang, E. S. W. Kong, Y. Zhang; Gas sensor based on p-phenylenediamine reduced graphene oxide; *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 163, 107, **2012**
  95. X. Zhou, H. Wu, H. Yang, J. Zhang; Reducing graphene oxide via hydroxylamine: a simple and efficient route to graphene, *J. Phys. Chem. C*, 115, 11957, **2011**
  96. J. Zhang, H. Yang, G. Shen, P. Cheng, J. Zhang and S. Guo; Reduction of graphene oxide via L -ascorbic acid, *Chem. Comm.*, 46, 1112, **2010**
  97. J. Gao, F. Liu, Y. Liu, N. Ma, Z. Wang and X. Zhang; Environment-Friendly Method To Produce Graphene That Employs Vitamin C and Amino Acid, *Chem. Mater.*, 22, 2213, **2010**
  98. M. J. Fernández-Merino, L. Guardia, J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso and J. M. D. Tascón; Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions, *J. Phys. Chem. C*, 114, 6426, **2010**
  99. D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu and J. M. Tour, Improved Synthesis of Graphene Oxide, *ACS Nano*, 4, 4806, **2010**
  100. S. Park, J. An, J. R. Potts, A. Velamakanni, S. Murali and R. S. Ruoff; Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide, *Carbon*, 49, 3019, **2011**
  101. 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, 8535, **2006**
  102. M. J. McAllister, J. L. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, et al.; Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite, *Chem. Mater.*, 19, 4396, **2007**
  103. S. Dubin, S. Gilje, K. Wang, V. C. Tung, K. Cha, A. S. Hall, et al; A one-step solvothermal reduction method for producing reduced graphene oxide dispersions in organic solvents, *ACS Nano*, 4, 3845, **2010**

104. S. Stankovich, R. D. Piner, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff; Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets, *Carbon*, 44, 3342, **2006**
105. H. Bai, Y. Xu, L. Zhao, Y. Hou; Non-covalent functionalization of graphene sheets by sulfonated polyaniline, *Chem. Commun.*, 1667, **2009**
106. X. Qi, K. Y. Pu, X. Zhou, H. Li, B. Liu, F. Boey et al.; Conjugated-polyelectrolyte-functionalized reduced graphene oxide with excellent solubility and stability in polar solvents, *Small*, 6, 663, **2010**
107. A. Chunder, T. Pal, S. I. Khondaker and L. Zhai; Reduced graphene oxide/copper phthalocyanine composite and its optoelectrical properties, *J. Phys. Chem. C*, 114, 15129, **2010**
108. Q. Yang, X. Pan, F. Huang and K. Li; Fabrication of high-concentration and stable aqueous suspensions of graphene nanosheets by noncovalent functionalization with lignin and cellulose derivatives, *J. Phys. Chem. C*, 114, 3811, **2010**
109. K. R. Koch and P. F. Krause; Oxidation by  $Mn_2O_7$ : An impressive demonstration of the powerful oxidizing property of dimanganese heptoxide, *J. Chem. Ed.*, 59, 973, **1982**
110. *Characterization of Materials volume 2*, E. N. Kaufmann, Wiley-Interscience; John Wiley & Sons, **2003**
111. *Materials characterization techniques*, S. Zhang, L. Li and A. Kumar, CRC Press, Taylor & Francis Group, **2009**
112. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*, B. H. Stuart; Analytical techniques in the sciences, Wiley, **2004**
113. *Modern Raman spectroscopy- A practical approach*, E. Smith and G. Dent; John Wiley & Sons, **2005**
114. A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth and A. K. Geim; Raman spectrum of graphene and graphene layers, *Phys. Rev. Lett.*, 97, 187401, **2006**
115. F. Tuinstra and J. Koenig; Raman spectrum of graphite, *J. Chem. Phys.*, 53, 1126, **1970**
116. W. R. Bowen and N. Hilal; Atomic Force Microscopy in Process Engineering, Butterworth-Heinemann, **2009**
117. K. N. Kudin, B. Ozbas, H. C. Shniepp, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay and R. Car; Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets, *Nano Lett.*, 8, 36, **2008**
118. *Vitamin C: Its Chemistry and Biochemistry*, ed. M. B. Davies, J. Austin and D. A. Partridge, Royal Society of Chemistry, UK, **1991**