



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE GRAFENO QUÍMICAMENTE REDUCIDO
(CRG), EMPLEANDO TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS Y MICROSCOPIA
ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

IVÁN DARÍO GÓMEZ ROBAYO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2012

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE GRAFENO QUÍMICAMENTE REDUCIDO
(CRG), EMPLEANDO TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS Y MICROSCOPIA
ELECTRÓNICA DE BARRIDO**

IVÁN DARÍO GÓMEZ ROBAYO

Trabajo de grado como requisito para optar al título de

QUÍMICO

DIRECTOR

ENRIQUE MEJÍA OSPINO

Químico, Ph.D.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2012

Por todos los sueños que me has permitido realizar,

Por las experiencias que han forjado mi carácter,

Por los logros alcanzados,

*Y por todas las personas que pusiste en mi camino para
entrar en el amplio y maravilloso mundo del saber.*

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	14
JUSTIFICACIÓN	15
1. MARCO DE REFERENCIA	16
1.1. MARCO DE ANTECEDENTES	16
1.1.1. Grafeno	16
1.1.2. Óxido de grafeno	17
1.2. MARCO TEÓRICO	19
1.2.1. Grafito	19
1.2.2. Óxido de grafito y óxido de grafeno	20
1.2.3. Grafeno: estructura, propiedades y aplicaciones	22
1.2.4. Técnicas espectroscópicas	25
1.2.5. Técnicas microscópicas	30
1.2.6. Técnicas complementarias	32
2. SECCIÓN EXPERIMENTAL	33
3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	45
3.1. Acondicionamiento y análisis estructural del grafito.	45
3.2. Síntesis y análisis estructural de los óxidos de grafito y grafeno	49
3.3. Síntesis y análisis estructural de grafeno químicamente reducido	60
4. CONCLUSIONES	70
5. RECOMENDACIONES	71
6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Estructura cristalina del grafito con geometría hexagonal.	19
Figura 2. Modelos estructurales del grafito y óxido de grafito.	20
Figura 3. Modelo estructural del óxido de grafeno.	21
Figura 4. Estructura cristalina del grafeno.	22
Figura 5. Imágenes obtenidas durante el procedimiento de síntesis del óxido de grafeno.	38
Figura 6. Imágenes relacionadas con la determinación de la cantidad del GO obtenido.	39
Figura 7. Imágenes obtenidas durante la síntesis de grafeno químicamente reducido.	43
Figura 8. Muestras preparadas en el ensayo de exfoliación del grafito con ultrasonido.	45
Figura 9. Micrografías de los cristales de grafito antes y después del tratamiento exfoliativo.	46
Figura 10. Micrografía que revela la reducción de tamaño de los cristales de grafito a través del tratamiento con US.	47
Figura 11. Difractogramas del grafito antes y después del proceso de exfoliación.	48
Figura 12. Micrografías del óxido de grafito a diferentes valores de magnificación.	53
Figura 13. Difractogramas del grafito exfoliado y GO's con diferentes niveles de oxidación.	54
Figura 14. Difractogramas de los GO's, ampliados en el intervalo $2\theta:[7,12^\circ]$.	54
Figura 15. Suspensión acuosa de óxido de grafeno.	56
Figura 16. Variación del tamaño de las partículas de GO durante el	57

	proceso de exfoliación con ultrasonido.	
Figura 17.	Espectros de absorción UV-Vis de dispersiones acuosas de GO con diferentes concentraciones.	58
		Pág.
Figura 18.	Espectro infrarrojo del óxido de grafeno.	60
Figura 19.	Difractograma del grafeno.	63
Figura 20.	Espectro de absorción UV-Vis de una dispersión acuosa de grafeno.	64
Figura 21.	Espectro infrarrojo del grafeno, grafito y KBr.	66
Figura 22.	Diámetro promedio de partícula en función del tiempo de almacenamiento para dispersiones acuosas de CRG con diferente concentración.	67
Figura 23.	Imágenes SEM de láminas de grafeno aglomeradas con bajo poder de magnificación.	68
Figura 24.	Imágenes SEM de láminas de grafeno con alto poder de magnificación.	69

LISTA DE ESQUEMAS

	Pág.
Esquema 1. Procedimiento de exfoliación del grafito empleando ultrasonido.	34
Esquema 2. Procedimiento de síntesis para la obtención del óxido de grafito.	36
Esquema 3. Procedimiento para la purificación, dispersión y estabilización del óxido de grafeno.	37
Esquema 4. Procedimiento para la determinación de la cantidad de óxido de grafeno obtenido.	39
Esquema 5. Procedimiento de síntesis para la obtención de grafeno químicamente reducido.	42
Esquema 6. Expansión del grafito a través de la intercalación de moléculas ácidas, inducida por la aplicación de US.	49
Esquema 7. Mecanismo propuesto para describir la oxidación del grafito.	50
Esquema 8. Protección <i>in situ</i> de los dioles vecinales del óxido de grafito en presencia de ácido fosfórico.	51
Esquema 9. Hidrólisis de la estructura cíclica que forma el ácido fosfórico con los dioles vecinales en el GO.	52

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Mezclas representativas preparadas en el ensayo de exfoliación del grafito con ultrasonido.	33
Tabla 2. Especificaciones de los reactivos empleados en el tratamiento exfoliativo del grafito.	34
Tabla 3. Parámetros instrumentales para el análisis de materiales por DRX.	35
Tabla 4. Especificaciones de los reactivos empleados en la síntesis de óxido de grafito.	36
Tabla 5. Especificaciones del tratamiento con ultrasonido para la dispersión y estabilización del óxido de grafeno en agua.	38
Tabla 6. Características estructurales del grafito antes y después del proceso exfoliativo obtenidas a partir del análisis por DRX.	47
Tabla 7. Información estructural del grafito exfoliado y los GO's, obtenida a partir del análisis por DRX.	53
Tabla 8. Identificación de las bandas de absorción del óxido de grafeno en el infrarrojo.	59
Tabla 9. Precios de agentes reductores comúnmente empleados para la conversión de GO en CRG.	61
Tabla 10. Comparación de las características estructurales del grafito, GO y grafeno, obtenidas a partir del análisis por DRX.	63

ABREVIATURAS

AFM	Atomic force microscopy
ASTM	American Society for Testing and Materials
CRG	Chemically reduced graphene
CVD	Chemical vapor deposition
DLS	Dynamic light scattering
DMF	N,N-dimethylformamide
FET	Field-effect transistor
FWHM	Full width half maximum
GNRs	Graphene nanoribbons
GO	Graphene oxide o graphite oxide
IR	Infrarrojo
LEAM	Laboratorio de espectroscopia atómica y molecular
MT	Magnificación total
MWCNT	Multi-walled carbon nanotubes
NMP	N-methyl-2-pyrrolidone
OLED	Organic light-emitting diode
RGO	Reduced graphene oxide
REM	Radiación electromagnética
SEM	Scanning electron microscopy
SERS	Surface enhanced Raman spectroscopy
SPM	Scanning Probe Microscopy
SWCNT	Single-walled carbon nanotubes
TEM	Transmission electron microscopy
THF	Tetrahydrofuran
US	Ultrasonido
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
XRD	X-ray diffraction

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE GRAFENO QUÍMICAMENTE REDUCIDO (CRG), EMPLEANDO TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO*

Autor: Iván Darío Gómez Robayo**

Palabras clave: Grafito, óxido de grafito, óxido de grafeno (GO), grafeno (CRG), técnicas espectroscópicas, SEM, ultrasonido, hidroxilamina

DESCRIPCIÓN

Se desarrolló una ruta de síntesis para la obtención de óxido de grafeno (GO) y grafeno químicamente reducido (CRG). El proceso global comprende tres etapas generales: (i) la oxidación en fase líquida de microcristales de grafito, estructuralmente modificados a través de un tratamiento exfoliativo, (ii) la conversión de óxido de grafito en nanoláminas de óxido de grafeno dispersas en medio acuoso mediante la aplicación de ultrasonido y, (iii) la reducción química en solución del GO para convertirlo en CRG, empleando hidroxilamina como agente reductor.

Los resultados obtenidos en los análisis de caracterización a través de técnicas espectroscópicas (Difracción de rayos X, Espectroscopia UV-Vis, Espectroscopia infrarroja, Dispersión dinámica de luz) y microscopía electrónica de barrido (SEM), permitieron identificar los materiales sintetizados y proporcionaron valiosa información sobre algunos aspectos fundamentales de sus estructuras, como por ejemplo su dimensionalidad, composición y conformación.

El procedimiento de síntesis demostró ser simple y eficiente, por lo cual puede considerarse una vía importante para la producción masiva de nanoláminas de óxido de grafeno y grafeno químicamente reducido de óptima calidad estructural. Las ventajas que proporciona esta ruta sintética contribuyen de manera significativa a la implementación de estos materiales en una gran variedad de aplicaciones de interés tecnológico y científico.

*Trabajo de grado.

**Director: Enrique Mejía Ospino, *Ph.D.* Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular. Escuela de Química. Facultad de Ciencias.

SUMMARY

TITLE: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CHEMICALLY REDUCED GRAPHENE (CRG) USING SPECTROSCOPIC TECHNIQUES AND SCANNING ELECTRON MICROSCOPY*

Author: Iván Darío Gómez Robayo**

Keywords: Graphite, graphite oxide, graphene oxide (GO), graphene (CRG), spectroscopic techniques, SEM, ultrasound, hydroxylamine

DESCRIPTION

A synthetic route for obtaining graphene oxide (GO) and chemically reduced graphene (CRG) was developed. The overall process involve three general stages: (i) liquid phase oxidation of microcrystals graphite, structurally modified through an exfoliative treatment, (ii) conversion of graphite oxide in graphene oxide nanosheets dispersed in aqueous medium by ultrasound application and, (iii) chemical reduction of GO in solution to convert it in CRG, using hydroxylamine as reducing agent.

The obtained results in the characterization analysis through spectroscopic techniques (X-ray diffraction, UV-Vis spectroscopy, Infrared spectroscopy, Dynamic light scattering) and Scanning electron microscopy (SEM), allowed the identification of the synthesized materials and provided valuable information of its structures, such as its dimensionality, composition and conformation.

The synthesis procedure proved to be simple and efficient, which can be considered an important route to mass production of graphene oxide and chemically reduced graphene nanosheets with optimal structural quality. The advantages provided by this synthetic route contribute significantly to the implementation of these materials in a variety of applications of scientific and technological interest.

*Degree work.

**Director: Enrique Mejía Ospino, *Ph.D.* Laboratory of Atomic and Molecular Spectroscopy. Chemistry School. Faculty of Science.

INTRODUCCIÓN

Los nanomateriales han despertado un gran interés científico debido al descubrimiento de propiedades disímiles a las que ofrecen los macromateriales. El espectro de posibilidades de su aplicación ha sido de tal amplitud y versatilidad que han promovido una verdadera revolución tecnológica. De manera notable, las formas alotrópicas del carbono descubiertas en las últimas décadas (fullerenos, nanotubos y grafeno) han tenido un gran impacto en el desarrollo de la nanotecnología.¹

El grafeno fue obtenido experimentalmente por primera vez en el año 2004 y desde entonces se ha logrado la confirmación experimental de prácticamente todas las propiedades estructurales que se habían predicho antes de su descubrimiento, así como la determinación de nuevas propiedades en un periodo de tiempo muy corto. Los resultados son sorprendentes y han despertado un gran interés en el campo de las investigaciones fundamentales, donde este material representa un nuevo e inesperado puente entre la física de la materia condensada y la teoría cuántica.^{2,3}

Adicionalmente, de la configuración electrónica y el arreglo estructural que presentan los átomos de carbono en la red de grafeno, se desprenden excepcionales propiedades fisicoquímicas que le confieren un gran potencial para el desarrollo de diversas aplicaciones, como por ejemplo, la fabricación de dispositivos electrónicos (FETs, OLEDs, supercapacitores, baterías, fotodetectores), electrodos para celdas solares, películas conductoras transparentes, sensores moleculares, materiales compuestos y almacenamiento de hidrógeno, entre otras.^{4,5}

Aunque muchas de las aplicaciones están en las etapas iniciales de su desarrollo, hay posibilidades reales de que puedan obtenerse los resultados esperados a futuro. Paralelamente, cada día surgen numerosas investigaciones que promueven la apertura de nuevas áreas de aplicación para este revolucionario material.

JUSTIFICACIÓN

La preparación de nanoláminas de grafeno de alta calidad estructural es un paso fundamental para el desarrollo de sus aplicaciones.^{4,5} Además, el progreso de una tecnología basada en el grafeno requiere un método de fabricación económico y compatible con su producción en masa.⁶

Se estima que el empleo de grafeno en la ingeniería de materiales tendrá una demanda superior a un millón de toneladas en los próximos años.⁵ Aunque en la actualidad existen industrias que lo comercializan, los métodos de producción son poco eficientes e involucran procesos difíciles de controlar. La exfoliación micromécanica, la grafitización a alto vacío y la expansión térmica de grafito son algunas de las técnicas más empleadas que presentan estas limitaciones.⁴⁻⁷

Los métodos químicos en fase líquida han surgido como una gran alternativa para superar estos obstáculos. La ruta de síntesis basada en la exfoliación oxidativa de grafito y la posterior reducción del intermediario (óxido de grafeno), representa un proceso eficiente y de bajo costo para la obtención de grafeno. Esto ha promovido grandes esfuerzos de investigación que pretenden optimizar esta ruta, pues se considera que proporcionará un enfoque práctico para satisfacer la demanda de grafeno en el futuro.⁷

El trabajo de investigación descrito en este documento comprende el estudio y desarrollo de una metodología de síntesis química orientada a la producción de nanoláminas de grafeno con óptima calidad estructural. Se espera que dicho trabajo proporcione ventajas sobresalientes para la implementación de este material en diferentes aplicaciones de tipo tecnológico y/o científico.

A futuro, el grupo de investigación de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM) de la Universidad Industrial de Santander, pretende trabajar en algunos temas de aplicación, como por ejemplo, el empleo de grafeno en la optimización del análisis de especies moleculares a través de la técnica SERS, la obtención de nanomateriales funcionalizados con propiedades antibacteriales y la adsorción de compuestos empleados como colorantes en la industria de textiles, los cuales generalmente son vertidos sin un control apropiado en las aguas residuales.

1.1. MARCO DE ANTECEDENTES

1.1.1. Grafeno

Durante largo tiempo se consideró que el carbono puro, a temperatura y presión ambiente, existía en forma de dos tipos de materiales: el grafito y el diamante. No es frecuente que existan materiales con características muy distintas formados por el mismo elemento químico. Resulta por ello bastante sorprendente que durante el último tercio del siglo XX y los años que llevamos del siglo XXI se hayan descubierto aún más formas de carbono en la naturaleza. Por esta razón, se considera que este elemento presenta un comportamiento complejo, constituyendo un conjunto de estructuras alotrópicas con propiedades muy diferentes, algunas conocidas desde la antigüedad (diamante y grafito) y otras descubiertas hace tres décadas (fullerenos y nanotubos). Curiosamente, la forma bidimensional del carbono, llamada grafeno, se logró obtener recientemente, atrayendo de forma inmediata una atención especial.^{2,3,8}

El grafeno ya había sido estudiado teóricamente en 1947 por P.R. Wallace para desarrollar a manera de ejemplo algunos cálculos en la física del estado sólido. Él predijo la estructura electrónica y señaló la relación de dispersión lineal. La ecuación de onda de las excitaciones electrónicas fue descrita por J.W. McClure en 1956 y la semejanza con la ecuación de Dirac fue analizada por G.W. Semenoff en 1984.⁹

Las estructuras tipo grafeno ya se conocían desde la década de los 60's, sin embargo, hubo dificultades experimentales en el aislamiento de una sola capa y se creía que en la práctica esto no sería posible. Para sorpresa de la comunidad científica, investigadores de la universidad de Manchester en asociación con el Instituto de Tecnología Microelectrónica en Chernogolovka (Rusia), demostraron que podían aislarse y manipularse láminas de grafito de un solo átomo de espesor: grafeno. Este descubrimiento fue publicado en la revista *Science* en octubre de 2004 por parte A. K. Geim y K. S. Novoselov, lo cual les hizo acreedores del premio Nobel de Física 2010.⁹ En este artículo se describe la

obtención, identificación y caracterización que estos científicos llevaron a cabo sobre este novedoso material.²

Ellos colocaron cristales de grafito sobre una cinta adhesiva especial y la removieron consecutivamente hasta obtener láminas individuales, poniendo fin a las predicciones de Pierls y Landau, quienes afirmaron que este material no podría aislarse sin que las vibraciones atómicas a temperatura ambiente lo destruyeran.¹⁰

Después de algunos meses de su descubrimiento, el grupo de Geim perfeccionó el método de síntesis original, sustituyendo la cinta adhesiva por una superficie dura donde se deslizaban cristales de grafito. Poco después, Zhang, en la Universidad de Columbia, validaba que esta técnica era apropiada para sintetizar grafeno de manera reproducible. Al mismo tiempo, Walt de Heer y Claire Berger, en el Instituto Tecnológico de Georgia, diseñaron un procedimiento de crecimiento epitaxial.¹⁰

A siete años de su descubrimiento, se han desarrollado diversas técnicas de síntesis, como por ejemplo, la exfoliación micromécanica, la deposición de vapores químicos (CVD), la descomposición térmica de SiC y otros sustratos, el desenvolvimiento de nanotubos de carbono (SWCNTs y MWCNTs), entre otras.⁶

Actualmente, los métodos químicos en fase líquida, los cuales se basan en la reducción de óxido de grafeno (grafito con alto grado de oxidación y exfoliación), han permitido obtener cantidades considerables de grafeno químicamente reducido (CRG) con óptimas propiedades estructurales.

1.1.2. Óxido de grafeno

El óxido de grafeno (GO, antiguamente conocido como óxido grafitico o ácido grafitico) ha sido estudiado por más de 150 años. Este material fue preparado por primera vez por Brodie en 1859 al tratar repetidamente grafito con una mezcla oxidante de clorato de potasio y ácido nítrico fumante. Desde entonces se han desarrollado otros procedimientos para la preparación de este material. Entre estos se destaca el método descrito por Staudenmaier en 1898, en cual el grafito es oxidado en una mezcla de ácido nítrico fumante, ácido sulfúrico concentrado y clorato de potasio.¹¹

Los primeros métodos que se emplearon para la preparación del óxido de grafeno consumen una gran cantidad de tiempo e involucran procedimientos con riesgos potenciales. En la actualidad, el método de Hummers (desarrollado en 1958 por William Hummers y Richard Offeman)¹¹ es el más empleado para la preparación de GO.⁷ El proceso es relativamente eficiente y se puede llevar a cabo de forma segura si se tiene un cuidado razonable para mantener los límites de temperatura. Con el método de Hummers, el GO se obtiene a partir de la oxidación de grafito en una mezcla anhidra de ácido sulfúrico, nitrato de sodio y permanganato de potasio. Hummers y Offeman indicaron que la eficiencia del proceso oxidativo podía ser evaluada determinando la relación C:O del producto. También señalaron que el óxido de grafeno presenta un color amarillo-naranja, mientras que el grafito con bajo nivel de oxidación tiene un color verde con matices negros.¹¹

Es importante tener en cuenta que los procedimientos mencionados anteriormente implican la generación de gases tóxicos como NO₂, N₂O₄, y/o ClO₂ (el cual también es explosivo).⁷

Recientemente, un grupo de investigadores desarrolló un método optimizado para la preparación de GO. Ellos descubrieron que excluyendo el NaNO₃, y llevando a cabo la reacción en una mezcla 9:1 de H₂SO₄/H₃PO₄, es posible mejorar la eficiencia del proceso oxidativo en comparación con el método de Hummers. Esta novedosa ruta también proporciona óxido de grafeno con menos defectos estructurales en la red de carbono. Adicionalmente, se presume que durante la oxidación no se generan gases tóxicos y que la temperatura puede controlarse con mayor facilidad. Este procedimiento podría ser una vía importante para la producción masiva de GO y su posterior empleo para la obtención de grafeno químicamente reducido (CRG).⁷

1.2. MARCO TEÓRICO

1.2.1. GRAFITO

El grafito es una forma de carbono elemental que presenta una estructura cristalina con morfología laminar. En cada capa o plano basal, los átomos de carbono establecen enlaces covalentes y generan una red de anillos de tipo bencénico fusionados.¹² En sus dos formas cristalinas (hexagonal y romboédrica), las láminas interactúan “débilmente” a través de fuerzas de Van der Waals a lo largo del eje c (perpendicular a los planos basales) y presentan una separación $d_{002} \cong 3.35 \text{ \AA}$.^{13,14}

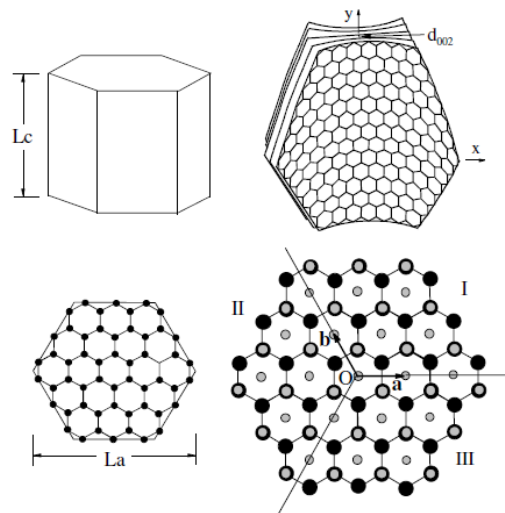


Figura 1. Estructura cristalina del grafito con geometría hexagonal.

Diferentes clases de grafito se encuentran en la naturaleza y otras pueden sintetizarse artificialmente a través de procesos termolíticos (e.g. grafito pirolítico altamente orientado).¹³

El grafito en hojuelas (“flakes”) es probablemente la forma natural de grafito más empleada en reacciones químicas, incluyendo su oxidación. Se purifica para remover la contaminación heteroatómica a través de procesos de separación mecánica, flotación, tratamiento químico o térmico. Esta variedad de grafito exhibe un alto grado de cristalización y una morfología laminar muy delgada.¹⁴

Actualmente la fuente más abundante y económica para la obtención de grafeno es el grafito.¹⁵

1.2.2. ÓXIDO DE GRAFITO Y ÓXIDO DE GRAFENO

El óxido de grafito puede considerarse como producto de la oxidación vigorosa del grafito. La preparación de este material involucra el empleo de mezclas oxidantes fuertes que contienen uno o más ácidos concentrados y compuestos con alta capacidad oxidativa. Su estructura química depende principalmente del tipo de grafito empleado como sustrato y de las condiciones del proceso oxidativo a través del cual este material es obtenido.¹¹

El óxido de grafeno se puede considerar como óxido de grafito con alto grado de exfoliación, al punto en que sus láminas pueden estar totalmente separadas en suspensión líquida. Estos dos materiales se denotan indistintamente en la literatura por sus siglas en inglés como GO (graphite oxide o graphene oxide).

El óxido de grafito presenta una morfología laminar. Aunque conserva parte de la cristalinidad y la conjugación electrónica del grafito, estos dos materiales exhiben propiedades estructurales muy diferentes.

La estructura exacta del GO ha sido difícil de determinar y aún no se ha dilucidado por completo; sin embargo, está claro que durante la oxidación una fracción de los átomos de carbono en las capas de grafito establece nuevos enlaces con átomos de oxígeno. Esto da origen a los grupos funcionales característicos de este material: epóxido, hidroxilo, ceto y carboxilo. La presencia de estos grupos funcionales induce un incremento en la distancia que separa las capas, la cual es de 3.35 Å en el grafito y superior a 6.25 Å en el óxido de grafito. Adicionalmente, moléculas o iones pueden intercalarse entre las láminas de GO, contribuyendo de esta forma al incremento de la distancia interplanar.^{5,7}

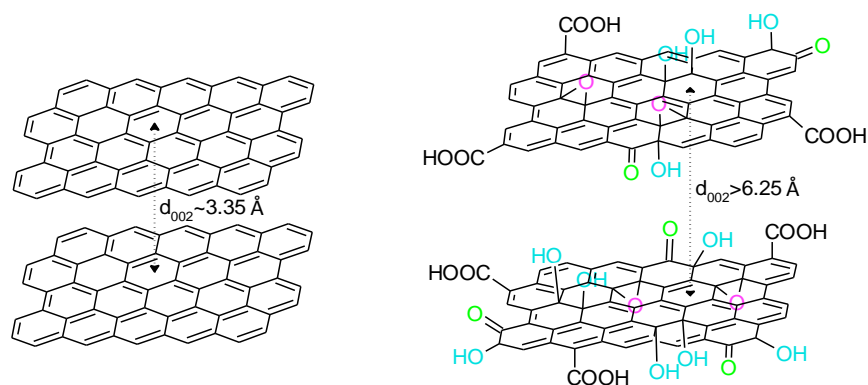


Figura 2. Modelos estructurales del grafito y óxido de grafito.

Dependiendo de las condiciones del proceso oxidativo es factible que cierta fracción de las capas del óxido de grafito se desprendan y queden libres en la mezcla de la reacción. Este proceso se conoce como exfoliación oxidativa. El empleo de ultrasonido en dispersiones acuosas de óxido de grafito también promueve la separación de las láminas de manera muy eficiente y permite obtener dispersiones más estables de óxido de grafeno.^{5,17}

El óxido de grafeno es un material hidrofílico y forma dispersiones estables en solventes polares como agua, etanol, THF, DMF, etc. Basados en estudios de carga superficial, la estabilización de las dispersiones coloidales de GO también se atribuye a la repulsión electrostática entre sus láminas.¹⁶

Algunos modelos estructurales del óxido de grafeno sugieren que los grupos $-OH$ y $-O-$ se encuentran sobre los planos basales de la red de carbono, mientras que los grupos $-COOH$ y $C=O$ se ubican en la periferia.¹⁷

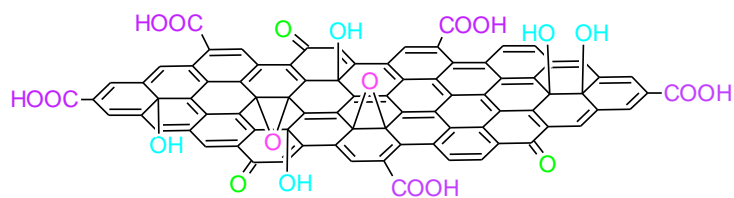


Figura 3. Modelo estructural del óxido de grafeno.

Aplicaciones del óxido de grafeno

Hay avances notables en la síntesis de hojas de óxido de grafeno que ofrecen posibilidades de uso en la confección de membranas con permeabilidad

controlada, en conductores iónicos anisotrópicos, en superconductores y en materiales para almacenaje molecular.

Las nanoláminas de GO pueden acoplarse por entrecruzamiento para la obtención de papel de óxido de grafeno, el cual exhibe una elevada rigidez y fuerza mecánica.

El óxido de grafeno se emplea como sustrato para una variedad de transformaciones químicas, entre las que se destaca su conversión en grafeno químicamente reducido.⁵

1.2.3. GRAFENO

El grafeno es el alótropo bidimensional del carbono. Estructuralmente, se define como un arreglo cristalino formado por átomos de carbono con hibridación sp^2 , los cuales se encuentran densamente empaquetados en una red hexagonal semejante a un panal de abejas.¹³

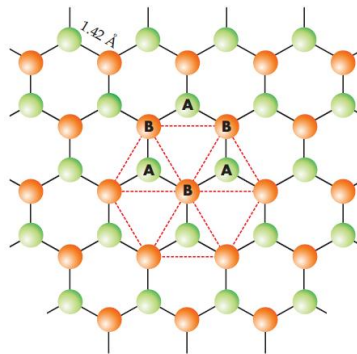


Figura 4. Estructura cristalina del grafeno.

Inicialmente, el grafeno se consideró como un modelo teórico para describir la formación de otros alótropos del carbono (grafito, nanotubos y fullerenos).⁹

Antes de su descubrimiento, se pensaba que las láminas de grafeno no podían aislarse sin que las vibraciones atómicas a temperatura ambiente las destruyeran. Ahora es conocido que el material es estable porque sus vibraciones se acomodan en ondulaciones con amplitudes de ~ 1 nm a lo largo de la red. Este comportamiento es intrínseco del grafeno y se origina como resultado de cierta inestabilidad vibracional en su estructura cristalina.¹⁰

El grafeno es un material constituido por láminas individuales; sin embargo, también se han estudiado estructuras formadas por dos o más láminas, conocidas como grafeno bicapa o multicapa, las cuales exhiben propiedades estructurales y electrónicas diferentes al grafeno. Se considera a un cristal de grafito como producto de la superposición ordenada (hexagonal o romboédrica) de más de cien láminas de grafeno.⁶

También es importante señalar que el grafeno obtenido por reducción química (CRG o RGO) presenta algunas características estructurales diferentes al grafeno nativo (obtenido directamente a partir de grafito a través de técnicas que no modifican su composición química, como por ejemplo, la exfoliación micromécanica). Esto se debe a que los procesos a través de los cuales se ha llevado a cabo la reducción del óxido de grafeno no remueven en su totalidad los grupos funcionales característicos de este material. Aunque esta limitación impide restablecer completamente la conjugación electrónica original del grafito, proporciona ventajas sobresalientes en cuanto a la formación de dispersiones estables de CRG y la capacidad de funcionalizarlo para obtener nuevos materiales con promisorias aplicaciones de tipo tecnológico y científico.

Propiedades del grafeno

Del arreglo estructural que presentan los átomos de carbono en la red de grafeno, se desprenden las excepcionales propiedades fisicoquímicas de este material.^{9,13}

a. Mecanocuánticas.

La física de la materia condensada ha descrito fenómenos inusuales en el grafeno, como por ejemplo, un efecto Hall cuántico anómalo y un exótico tipo de tunelamiento, fenómeno predicho por el físico sueco Oscar Klein. Los portadores de carga en la red de grafeno se comportan como partículas relativistas sin masa, las cuales se describen físicamente como fermiones de Dirac.

b. Propiedades estructurales

La celda unidad del grafeno contiene dos átomos de carbono y encierra una superficie de 0.052 nm^2 . Así, es posible calcular su densidad, la cual tiene un valor de 0.77 mg/m^2 . Una red hipotética de grafeno con una superficie de 1 m^2 , pesaría tan sólo 0.77 mg .

Por ser un material bidimensional, toda su estructura está expuesta al entorno.

c. Electrónicas

Algunas de las propiedades electrónicas y mecánicas del grafeno son semejantes a las de los nanotubos metálicos de pared simple.

Su caracterización eléctrica ha revelado movimiento balístico, con una elevada movilidad de electrones y dispersión lineal a temperatura ambiente. Los valores reportados experimentalmente exceden los $15000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Estas propiedades se derivan de la configuración electrónica y la alta calidad de los enlaces conjugados, producto de la hibridación sp^2 en la red de carbono.

El grafeno puede comportarse como un conductor o semiconductor, dependiendo de los estímulos eléctricos que se apliquen sobre el material o el dopaje por adsorción de moléculas sobre su superficie. La conductividad eléctrica del grafeno dopado es potencialmente elevada y a temperatura ambiente puede ser incluso mayor que la del cobre.

El nivel de Fermi puede ser modificado variando la polaridad de un campo eléctrico aplicado sobre el material. Esto le confiere al grafeno la capacidad de comportarse dualmente como un semiconductor tipo n o p.

d. Mecánicas

Se ha reportado que el grafeno tiene un módulo de Young de 1 TPa y una fuerza intrínseca de 130 GP, similar a los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs). En una comparación hipotética, si se lograra obtener una lámina de acero bidimensional, esta sería 100 unas veces menos fuerte que el grafeno.

A pesar de su elevada fuerza de ruptura, el grafeno también es un material muy flexible, logrando estirarse hasta un 10% de su tamaño original sin deformarse.

e. Ópticas

El grafeno es un material con una elevada transmitancia óptica. En la región visible sólo absorbe el 2.3% de la luz, independientemente de la longitud de onda que se emplee.

f. Térmicas

La conductividad térmica del grafeno está dominada por fonones y tiene un valor aproximado de $5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, valor que excede diez veces la misma propiedad en el cobre a temperatura ambiente.

El grafeno también exhibe otras propiedades excepcionales como alta densidad de corriente, inercia química y súper hidrofobicidad a escala nanométrica.

Aplicaciones del grafeno

Las excepcionales propiedades eléctricas del grafeno tienen prometedoras aplicaciones en el desarrollo de dispositivos electrónicos tales como transistores balísticos, baterías, supercapacitores, emisores de campo, componentes de circuitos integrados y electrodos transparentes.

Además de la alta movilidad de electrones (o huecos) en el grafeno, este material también presenta un bajo nivel de *ruido Johnson*, lo que le permite ser utilizado como canal en un transistor de efecto de campo (FET).

La combinación de su excelente conductividad eléctrica y bajo ruido hacen del grafeno un excelente candidato para la fabricación de sensores moleculares. Toda su superficie se encuentra expuesta a los alrededores debido a su estructura 2D, por lo que es muy eficiente para detectar moléculas adsorbidas.

La alta conductividad eléctrica y elevada transparencia óptica también promueven al grafeno en el diseño de electrodos transparentes, requeridos para la construcción de pantallas táctiles, displays de cristales líquidos, celdas orgánicas fotovoltaicas y diodos orgánicos emisores de luz.⁶

Recientemente, se ha comprobado que los materiales compuestos a base de poliestireno-grafeno presentan una extraordinaria conductividad eléctrica a temperatura ambiente. Un composite con un 1% de grafeno en volumen, le confiere al material una conductividad de $\sim 0.1 \text{ S/m}$.¹⁶ Esto ha permitido el desarrollo de una nueva clase de materiales compuestos con propiedades y funcionalidades mejoradas.⁵

Otra de las aplicaciones prometedoras del grafeno involucra el uso de GNRs. Cortando una capa de grafeno en una tira larga pueden obtenerse materiales

semiconductores donde la banda prohibida puede sintonizarse por el ancho de la cinta.¹⁵

1.2.4. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

La espectroscopia comprende el estudio de la interacción de la radiación electromagnética (REM) con la materia. La química moderna experimental requiere el empleo de muchas técnicas espectroscópicas, las cuales desempeñan un papel fundamental en la investigación científica. La radiación utilizada en cada técnica se encuentra en una región específica del espectro electromagnético.

1.2.4.1. Espectroscopia Ultravioleta-visible

La espectroscopia UV-Vis es una técnica que permite analizar las transiciones electrónicas de compuestos iónicos o moleculares que ocurren en la región ultravioleta y visible del espectro electromagnético (180-800 nm). A través de esta técnica es posible determinar las longitudes de onda de máxima absorbancia de cada sustancia que pueda excitarse electrónicamente en dicha región. Las medidas de absorción de la radiación UV-Vis encuentran una enorme aplicación en la identificación de una gran variedad de compuestos.

Generalmente, la espectroscopia de absorción molecular se basa en la medida de la transmitancia T o de la absorbancia A de disoluciones que se encuentran en celdas transparentes con un camino óptico de b cm. Bajo determinados parámetros, la concentración c de un analito absorbente está relacionada linealmente con la absorbancia de acuerdo a la siguiente expresión matemática, conocida como *ley de Beer*:

$$A = -\log T = \epsilon bc \quad (E1)$$

El coeficiente de absorción molar (ϵ) es característico de cada sustancia y su determinación proporciona información sobre la identidad de la misma.

La absorción de radiación ultravioleta o visible resulta, generalmente, de la excitación de los electrones de enlace; como consecuencia, los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlaces de las especies objeto de estudio.

Los electrones no enlazantes también contribuyen a la absorción de la radiación UV-Vis.

La mayoría de las aplicaciones de la espectroscopia UV-Vis en compuestos orgánicos se basan en transiciones de los electrones n y π al estado excitado π^* porque la energía requerida para estos procesos produce bandas de absorción dentro de una región espectral experimentalmente accesible (~200-700 nm). Ambas transiciones requieren la presencia de grupos funcionales insaturados que aportan los electrones π . A estos grupos absorbentes se les denomina cromóforos.

Aunque la espectroscopia UV-Vis no puede proporcionar la identificación inequívoca de un compuesto orgánico o inorgánico, el espectro de absorción puede ser útil para detectar la presencia de ciertos grupos funcionales que actúan como cromóforos.¹⁸

1.2.4.2. Espectroscopia de Infrarrojo

La espectroscopia IR es una técnica muy valiosa en el análisis estructural e identificación de compuestos orgánicos e inorgánicos, donde la radiación más empleada se encuentra en el rango de 400-4000 cm^{-1} (infrarrojo medio).

Para absorber radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento vibracional o rotacional. Sólo en estas circunstancias el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos.¹⁸

Los enlaces químicos de una molécula absorben radiación IR a frecuencias e intensidades específicas. La espectroscopia IR incluye la recolección de la información y el análisis de la absorción en la forma de un espectro. Las frecuencias en las que hay absorción de la radiación infrarroja ("picos" o "señales") se pueden correlacionar directamente con los modos vibracionales de los enlaces del compuesto analizado, contribuyendo de esta forma a su identificación.¹⁹

Con frecuencia, la preparación de la muestra es la parte que más tiempo requiere en la toma de un espectro IR. Una de las técnicas más empleadas en la

preparación de las muestras sólidas consiste en la formación de pastillas de KBr. Las sales de haluros de metales alcalinos, pueden ser finamente pulverizadas y comprimidas para formar pastillas traslúcidas como el vidrio. Al usar esta técnica, se prepara una mezcla homogénea de 1 mg o menos de la muestra pulverizada con aproximadamente 100 mg de KBr, y luego se presiona en un troquel especial hasta obtener un disco transparente. Finalmente, la pastilla se coloca en la trayectoria del haz del instrumento para su análisis espectroscópico.¹⁸

1.2.4.3. Difracción de Rayos X

El análisis de polvos cristalinos mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) ha jugado un papel muy importante en el desarrollo de la ciencia y la tecnología. La mayor parte de los conocimientos sobre el ordenamiento y espaciado de los átomos en materiales cristalinos se ha dilucidado directamente de estudios de difracción, lo cual ha suministrado un entendimiento más claro de las propiedades físicas de metales, polímeros y muchos otros sólidos.

El método de análisis, usualmente no destructivo, requiere solo pequeñas cantidades de muestra (~0.1 mg), la cual puede presentarse en forma de polvo, sección sólida o película delgada soportada en algún sustrato.

La espectroscopia de rayos X convencional emplea REM con una longitud de onda en el intervalo de 0.1-25 Å. Cuando los rayos X interactúan con el entorno ordenado de un cristal, se produce interferencia (constructiva y destructiva) de la radiación dispersada, dando origen al fenómeno conocido como difracción.

Las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva se pueden representar matemáticamente a través de una expresión, conocida como **ley de Bragg**:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)}\sin\theta \quad (\text{E2})$$

Donde $d_{(hkl)}$ es la distancia en Å entre los planos (hkl) , θ es el ángulo entre el haz incidente de los rayos X y un plano atómico de la red cristalina, n es un número entero que da el orden de la difracción, hkl son los índices de Miller que definen la orientación espacial de algún plano del cristal, y λ es la longitud de onda

de la radiación empleada. La reflexión ocurre solo en aquellos ángulos donde la dispersión desde planos sucesivos está en fase, y esto requiere que la diferencia de trayectoria sea un múltiplo entero n de la longitud de onda.¹⁸

DRX también se emplea para la determinación del tamaño de partículas cristalinas, las cuales usualmente presentan imperfecciones y una estructura tipo mosaico, semejante a un agregado de numerosas partículas más pequeñas, denominadas cristalitos. Para un material policristalino constituido por cristalitos suficientemente grandes y libres de deformación, los picos de difracción estarán muy bien definidos, y en el caso ideal de un cristal perfecto su difractograma consistirá de líneas rectas. En los experimentos reales no se observan líneas en el difractograma, sino picos con cierto ancho debido a efectos combinados de un número de factores instrumentales y físicos. La forma y el ancho de un pico dependen fundamentalmente del tamaño medio del cristalito (o distribución de tamaños) y de las imperfecciones particulares que posee la red cristalina, de tal forma que mientras mayores sean estos efectos, mayor será la semianchura del pico de difracción.¹⁹

Para determinar el tamaño promedio de los cristalitos se emplea la **ecuación de Scherrer**:

$$L_{(hkl)} = \frac{k\lambda}{\beta_{(hkl)}} \cos\theta \quad (E3)$$

Donde $L_{(hkl)}$ es el tamaño promedio de los cristalitos medido perpendicularmente a la familia de planos (hkl), β (ó FWHM) es la anchura del pico a la mitad de su altura, θ el ángulo de máxima intensidad del pico expresado en radianes, y k es la constante de Scherrer que depende tanto de la forma del cristalito como de la manera de definir β y $L_{(hkl)}$. Para los materiales con una estructura gráfica, $k \cong 0.9$.^{19,20}

1.2.4.4. Dispersión dinámica de luz

El tamaño de partícula y el potencial zeta son parámetros importantes en la caracterización de nanopartículas en los sistemas coloidales.

La dispersión dinámica de luz (también conocida como espectroscopia de fotocorrelación o dispersión de luz cuasielástica) es una técnica empleada para la medición del tamaño de partículas, típicamente en la región submicrométrica.

En DLS, la muestra líquida contenida en una celda translúcida es irradiada con un rayo láser dentro de un equipo con un arreglo óptico adecuado. El tamaño de las partículas que se difunden en el líquido debido al movimiento browniano, se determina mediante la medición de la velocidad a la que la intensidad de la luz dispersa fluctúa en el tiempo. A menor tamaño de partícula, más rápidamente fluctuará la intensidad de la luz detectada.

Por otra parte, la electroforesis por efecto Doppler con láser es una técnica acoplada a DLS y se emplea para estimar el potencial zeta de dispersiones coloidales. Para su determinación, la muestra líquida debe inyectarse en una celda capilar que contiene dos electrodos, lo que permite la aplicación de una diferencia de potencial. Las partículas cargadas son atraídas al electrodo con carga opuesta. Un rayo láser incide sobre el capilar cuando la muestra se encuentra en proceso de electroforesis; esto genera un cambio de frecuencia en la luz dispersada por las partículas en movimiento. El cambio de frecuencia es directamente proporcional a la movilidad electroforética y, por lo tanto, al potencial zeta. Este parámetro proporciona información valiosa sobre la estabilidad de los sistemas coloidales.²¹

1.2.5. TÉCNICAS MICROSCÓPICAS

En muchos campos de la química, biología, geología y las ciencias de los materiales, es de gran importancia el conocimiento detallado de la naturaleza superficial de los sólidos. Actualmente se dispone de una extensa variedad de técnicas para la caracterización de superficies. La microscopía óptica convencional y las microscopías de alta resolución (SEM, TEM y SPM) son algunas de las más empleadas para la obtención de imágenes de superficies que proporcionan valiosa información acerca de la naturaleza física del sólido observado.¹⁸

1.2.5.1. Microscopía óptica

El término microscopía óptica se refiere al empleo de cualquier clase de microscopio que utilice luz visible para su funcionamiento.

Un microscopio óptico compuesto moderno utiliza luz visible como fuente de iluminación. Con este instrumento es posible examinar muestras muy pequeñas, además de algunos de sus detalles más finos. Un conjunto de lentes forman una imagen focal definida cuyo tamaño es muchas veces mayor que el de la muestra en sí. Este aumento se logra cuando los rayos luminosos procedentes de la fuente de iluminación pasan a través de un condensador, el cual proyecta la luz sobre el espécimen. La luz dispersada por la interacción con la muestra, pasa al interior de la lente objetivo y luego la imagen vuelve a ser ampliada por el ocular. El aumento total se calcula multiplicando el aumento del objetivo por el del ocular.

Un principio general de la microscopía es que cuanto más corta sea la longitud de onda de la luz empleada mayor será el poder de resolución. La luz blanca utilizada por el microscopio óptico compuesto posee una longitud de onda relativamente grande y no puede resolver estructuras de menos de 200 nm. Este hecho y otras consideraciones prácticas limitan el aumento logrado por los mejores microscopios ópticos a casi 2000x.²²

1.2.5.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En esta microscopía, la superficie del sólido se barre mediante un rastreo programado con un haz de electrones de elevada energía focalizados por un sistema de lentes electromagnéticas. Como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales. Estas incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. Todas estas señales se han utilizado en estudios de superficies, pero las más usuales son las que corresponden a: (1) electrones retrodispersados y secundarios, en los que se fundamenta este tipo de microscopio y (2) la emisión de rayos X, que se utiliza en el análisis con microsonda de electrones.

Las muestras que conducen la electricidad son las más fáciles de estudiar, ya que la libre circulación de los electrones a tierra permite minimizar los problemas

asociados con la acumulación de carga. Además, las muestras que son buenas conductoras de la electricidad son también buenas conductoras del calor, lo que probablemente minimiza su degradación térmica.

Para las muestras no conductoras se ha desarrollado una gran variedad de técnicas que permiten obtener imágenes por SEM. Las más comunes implican el recubrimiento de la muestra con una película metálica que debe ser delgada y uniforme, para que no enmascare los detalles de la superficie.¹⁸

El microscopio electrónico de barrido proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos. En la mayoría de las aplicaciones, los datos se recogen en un área seleccionada de la superficie del espécimen, generando imágenes tridimensionales computarizadas. Áreas de 1 cm a 5 μm de ancho pueden ser analizadas en el modo de exploración utilizando técnicas convencionales de SEM, con aumentos que van desde 20x a 1.000.000x y con una resolución espacial de 3 a 100 nm.²³

1.2.6. TÉCNICAS COMPLEMENTARIAS

1.2.6.1. Ultrasonido

La sonicación de alta intensidad es una tecnología versátil empleada en procesos de homogeneización, emulsificación, dispersión, estabilización y reducción del tamaño de partículas sólidas que se encuentran suspendidas en un líquido. La sonoquímica también se fundamenta en la aplicación del ultrasonido para catalizar reacciones químicas.

La homogeneización ultrasónica se basa en el fenómeno de la cavitación. Cuando un líquido es sonificado, se producen ondas de sonido que se propagan a través de él en ciclos alternantes de altas y bajas presiones (aprox. 20 kHz). Durante el ciclo de baja presión (rarefacción), se originan pequeñas burbujas de vacío en el líquido y este alcanza la presión de vapor. Cuando las burbujas alcanzan cierto tamaño, colapsan violentamente durante el ciclo de alta presión (compresión). La implosión de las burbujas genera una presión elevada y chorros del líquido a nivel local que se mueven a gran velocidad (~1000 Km/h).

Los procesadores ultrasónicos son dispositivos que pueden emplearse como homogeneizadores, debido a que la cavitación generada por estos equipos produce la ruptura de aglomerados, transformándolos en partículas individuales dispersas, con una distribución más uniforme y estable.^{24,25}

2. SECCIÓN EXPERIMENTAL

2.1. ACONDICIONAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DEL GRAFITO

2.1.1. Selección del grafito

Se empleó grafito en hojuelas (*flakes*) como material precursor para la síntesis de grafeno químicamente reducido. Dado que se desconocía la distribución de tamaño del grafito en polvo, el material fue tamizado en una malla de acero de 40 μm . Este procedimiento se llevó a cabo como un criterio de selección que permitió obtener cristales de tamaño micrométrico ($<40 \mu\text{m}$), los cuales se acondicionaron estructuralmente antes de ser sometidos al proceso oxidativo a través del cual se sintetizó el óxido de grafeno.

2.1.2. Tratamiento de exfoliación preoxidativa del grafito

Este tratamiento consistió en someter al grafito previamente seleccionado a un proceso de exfoliación en fase líquida mediante la aplicación de ultrasonido, tomando como referencia el método descrito por Y. Geng *et al.*¹⁶

Inicialmente se realizó un ensayo en cual se prepararon diferentes mezclas de grafito con ácido fórmico y/o ácido fosfórico. A partir de este ensayo se determinó la composición más apropiada para exfoliar de manera más eficiente los cristales de grafito.

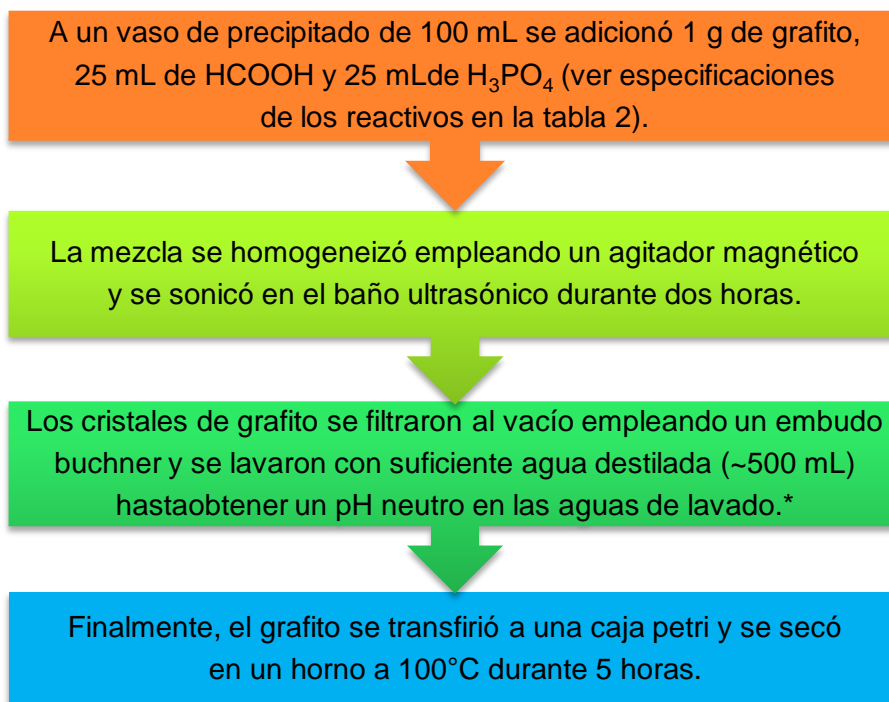
Las muestras representativas que se escogieron para describir los resultados de este experimento, se prepararon en tubos de ensayo de acuerdo a la información contenida en la tabla 1. Las mezclas se homogeneizaron con ayuda de un vórtice y se sometieron al proceso de exfoliación en un baño ultrasónico (Branson, modelo 3510) por un periodo de 2 horas. Un día después del tratamiento, se observó el contenido de cada tubo.

Tabla 1. Mezclas representativas preparadas en el ensayo de exfoliación del grafito con ultrasonido.

Mezcla	Grafito [g]	H ₃ PO ₄ [mL]	HCOOH [mL]
A	0.2	0	10
B	0.2	5	5
C	0.2	2	8

Con los resultados obtenidos (ver pág. 46-47) en el ensayo descrito anteriormente, la composición de la mezcla B fue seleccionada para llevar a cabo el tratamiento exfoliativo del grafito, de acuerdo al procedimiento descrito en el esquema 1.

Esquema 1. Procedimiento de exfoliación del grafito empleando ultrasonido.



***Advertencia:** es muy importante remover el ácido fórmico en su totalidad, debido a que al mezclarse con ácido sulfúrico y permanganato de potasio, puede generarse una reacción violenta durante el proceso oxidativo a través del cual se obtiene el óxido de grafeno.

Tabla 2. Especificaciones de los reactivos empleados en el tratamiento exfoliativo del grafito.

Reactivo	Cantidad	Pureza/Concentración
Grafito	1 g	Grado SP1
HCOOH	25 mL	98-100% ACS
H ₃ PO ₄	25 mL	85% ACS
H ₂ O	~500 mL	Destilada

2.1.3. Análisis estructural del grafito a través de microscopía óptica

Los cristales de grafito, antes y después del tratamiento exfoliativo, se observaron empleando microscopía óptica. Este análisis permitió hacer una comparación entre la morfología y el tamaño de los dos tipos de grafito.

Preparación de las muestras: 0.1 gramos de grafito se depositaron sobre un vidrio portaobjetos. El polvo se esparció uniformemente sobre la lámina y los microcristales se observaron a través de un microscopio óptico de transmisión (Carl Zeiss Jena). Se emplearon objetivos de 10x y 40x, y un ocular de 10x.

2.1.4. Caracterización del grafito por difracción de rayos X

A través de DRX se efectuó el análisis de algunas características estructurales del grafito antes y después del tratamiento con ultrasonido. Cada espécimen finamente pulverizado se montó en un portamuestra mediante la técnica de llenado frontal.

Todas las muestras se analizaron en un difractómetro de polvo (SIEMENS, modelo D500) bajo los parámetros instrumentales indicados en la tabla 3.

Tabla 3. Parámetros instrumentales para el análisis de materiales por DRX.

Parámetro	Descripción
Voltaje	40 kV
Corriente	30 mA
Muestreo	0.02°/s en barrido continuo
Rango de Medición	2-70° en términos de 2θ
Radiación	CuK α 1 (1.54059 Å)
Monocromador	Grafito
Detector	Centelleo

2.2. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS ÓXIDOS DE GRAFITO Y GRAFENO

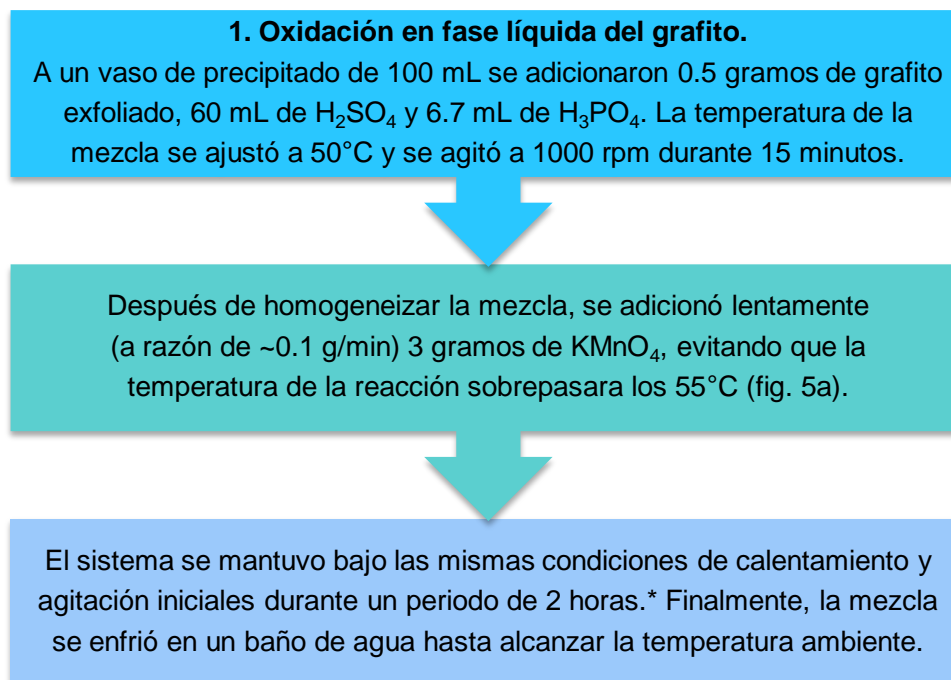
2.2.1. Oxidación en fase líquida del grafito

El óxido de grafito fue sintetizado tomando como referencia el método descrito por D. Marcano *et al.*⁷ Algunas especificaciones de los reactivos empleados para llevar a cabo el proceso oxidativo se resumen en la tabla 4.

Tabla 4. Especificaciones de los reactivos empleados en la síntesis de GO.

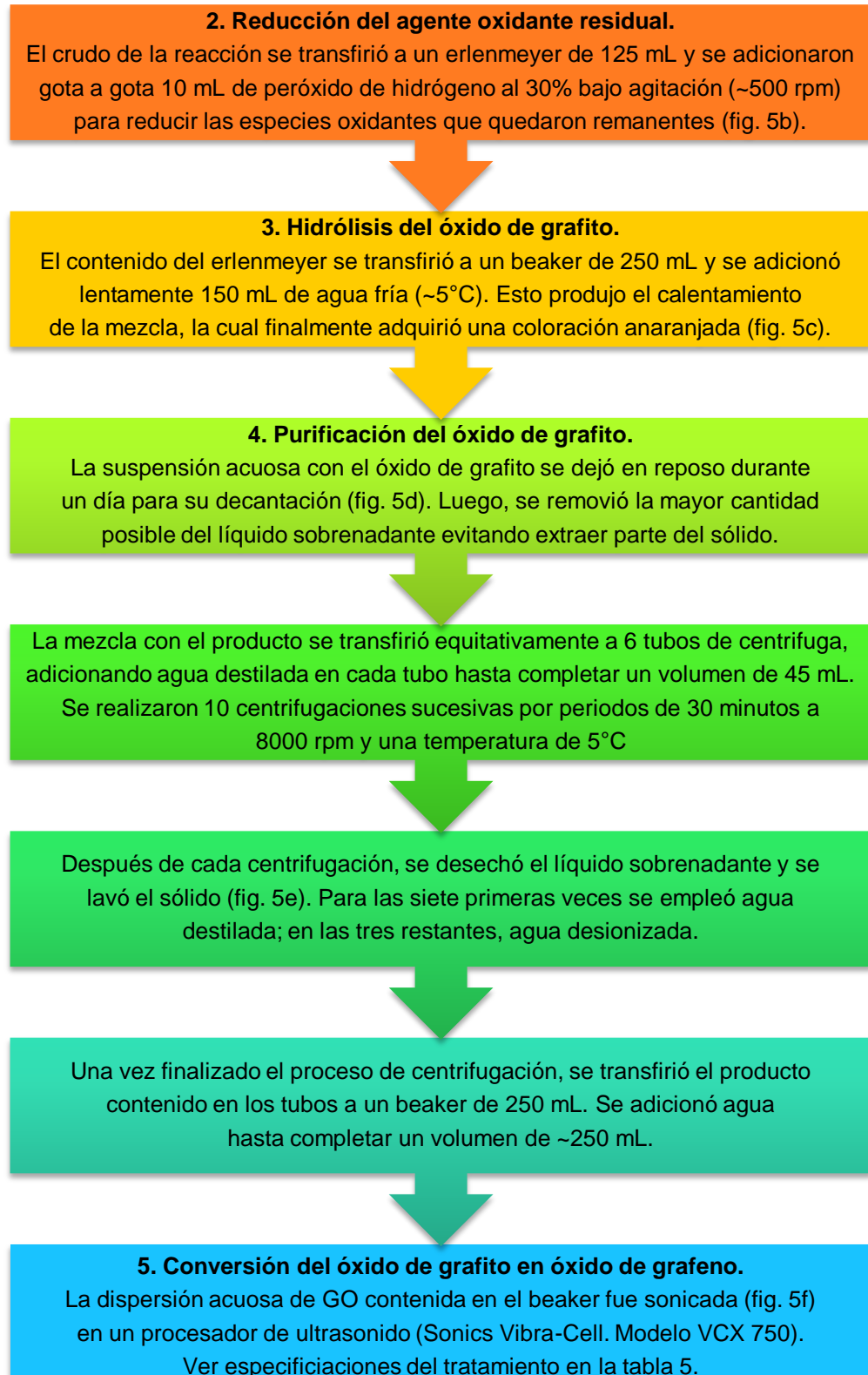
Proceso	Reactivo	Cantidad	Pureza/Concentración
	Grafito	0.5 g	Grado SP1
Oxidación en fase líquida del grafito	KMnO ₄	3 g	ACS
	H ₂ SO ₄	60 mL	98% ACS
	H ₃ PO ₄	6.7 mL	85% ACS
Reducción del agente oxidante residual	H ₂ O ₂	10 mL	30% ACS
	H ₂ O	~150 mL	Destilada

Esquema 2. Procedimiento de síntesis para la obtención del óxido de grafito.



*El tiempo se registró a partir del momento en que se empezó a adicionar el KMnO₄.

Esquema 3. Procedimiento para la purificación, dispersión y estabilización del óxido de grafeno.



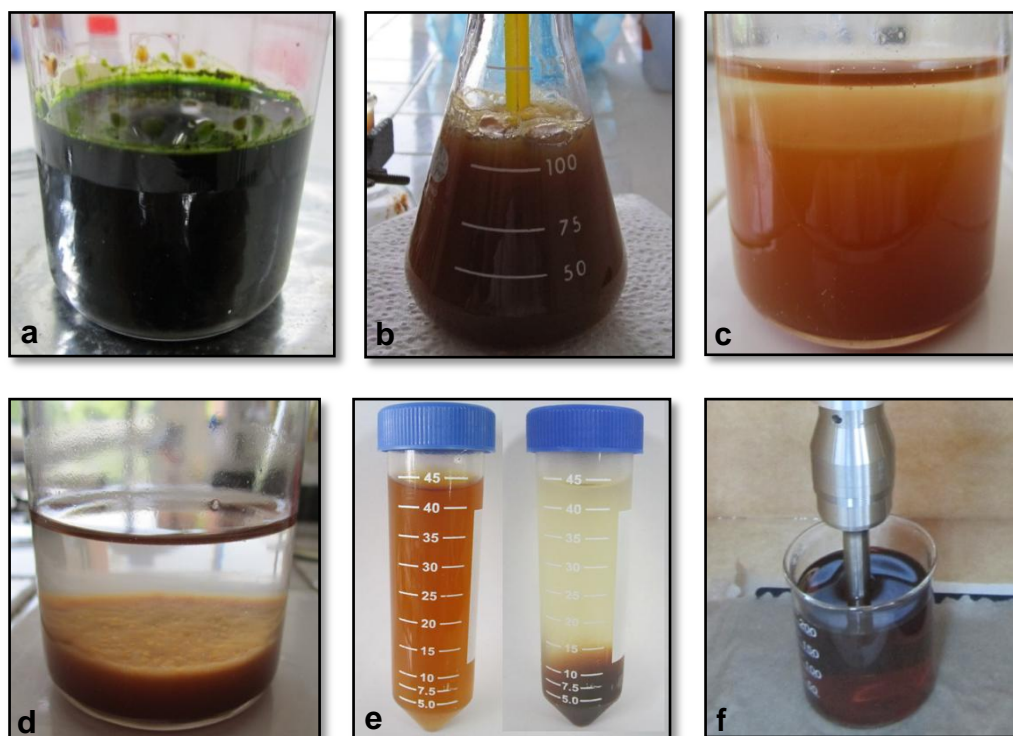


Figura 5. Imágenes obtenidas durante el procedimiento de síntesis del óxido de grafeno. (a) Mezcla inicial de la reacción. (b) Reducción de las especies oxidantes remanentes. (c) Mezcla después de hidrolizar el óxido de grafito. (d) Mezcla ácida del GO decantado. (e) Dispersión acuosa del GO antes y después cada centrifugación. (f) Aplicación de US durante la conversión de óxido de grafito en óxido de grafeno.

Tabla 5. Especificaciones del tratamiento con ultrasonido para la dispersión y estabilización del GO en agua.

Parámetro	Valor
Frecuencia	20 kHz
Amplitud	40%
Pulser ON/OFF	1:1 [s]
Tiempo	90 min
Diámetro de la sonda	19 mm

Esquema 4. Procedimiento para la determinación de la cantidad de óxido de grafeno obtenido.

La dispersión acuosa de GO contenida en el beaker se transfirió a un balón de 500 mL y se aforó hasta la marca con agua desionizada (fig 6a).

Se tomó una alícuota de 25 mL y se transfirió a una caja petri previamente pesada (fig. 6b). Se evaporó el agua de la dispersión en un horno a una temperatura de 80°C por un periodo de 6 horas (fig. 6c).

Finalmente, se pesó de nuevo la caja petri con el sólido seco. Con las mediciones realizadas, fue posible determinar la concentración de la dispersión acuosa contenida en el balón y la cantidad de producto obtenido en la primera etapa de síntesis.



Figura 6. Imágenes relacionadas con la determinación de la cantidad de óxido de grafeno obtenido. (a) Dispersión acuosa de óxido de grafeno. (b) Alícuota de GO disperso en agua. (c) GO sólido.

2.2.2. Análisis estructural del óxido de grafito a través de microscopía óptica

Preparación de la muestra: 0.5 mL de la dispersión acuosa de óxido de grafito purificado se depositaron sobre un vidrio portaobjetos. El agua se evaporó a temperatura ambiente y las partículas del material oxidado se observaron a través de un microscopio óptico de transmisión (Carl Zeiss Jena), empleando objetivos de 25x y 100x.

2.2.3. Análisis del proceso oxidativo y caracterización del óxido de grafito empleando DRX

Una de las condiciones de la reacción que se logró modificar con respecto al método tomado como referencia para la síntesis de GO, fue el tiempo necesario para completar el proceso oxidativo. Debido a que se emplearon cristales de grafito de menor tamaño y con mayor área superficial (producto del tratamiento con ultrasonido), se consideró factible que este acondicionamiento podría hacer más eficiente la oxidación del material gráfitico y, por lo tanto, permitiría acortar el tiempo de la reacción. Para confirmar la veracidad de esta hipótesis, se evaluó el incremento de la distancia interplanar de las capas de grafito con el avance de la oxidación, tomando como referencia el procedimiento descrito por G. Wang *et al.*⁵

Metodología del experimento

- ❖ **Obtención de óxido de grafito con diferentes niveles de oxidación:** 0.5 gramos de grafito fueron oxidados bajo las mismas condiciones de reacción que se describieron anteriormente para la obtención de GO (ver esquema 2). La única modificación se estableció en que el proceso oxidativo se llevó a cabo por un periodo de 12 horas. Se tomaron alícuotas (10 mL) del crudo de la reacción a las 2, 4, 6 y 12 horas. Para cada muestra, se redujeron las especies oxidantes remanentes, se hidrolizó el producto y se purificó mediante centrifugaciones y lavados sucesivos con agua. La parte del procedimiento que no se aplicó, fue la conversión de óxido de grafito a óxido de grafeno a través del tratamiento con ultrasonido. Finalmente, cada producto se dispersó en 50 mL de agua desionizada.

- ❖ **Preparación de las muestras de GO's para el análisis por DRX:** para cada material oxidado, 5 mL de dispersión acuosa se depositaron sobre una lámina portaobjetos de $\sim 2 \text{ cm}^2$. El agua fue removida por evaporación en un horno a 80°C durante 3 horas. De esta forma se obtuvo una película sólida firmemente adherida a la superficie del vidrio y se analizó por DRX de acuerdo a los parámetros instrumentales descritos en la tabla 3.

2.2.4. Análisis del tratamiento con ultrasonido como mecanismo de exfoliación del óxido de grafito

Durante el tratamiento de exfoliación del óxido de grafito con US, se tomaron alícuotas de la dispersión acuosa del material en diferentes periodos de tiempo. Las muestras se analizaron en un equipo DLS (Malvern, Zetasizer nano ZS90) para la determinación del tamaño de partícula.

2.2.5. Caracterización espectroscópica complementaria del óxido de grafeno

2.2.5.1. Espectroscopia UV-Vis

- ❖ Se prepararon diluciones acuosas de óxido de grafeno a partir de la dispersión semilla (contenida en el balón de 500 mL), con una concentración comprendida en el intervalo de 0.01-0.05 mg/mL.
- ❖ Se realizó un barrido espectral de 200-700 nm en un espectrofotómetro UV-Vis (Shimadzu, 2401PC) para cada una de las muestras, empleando una celda de cuarzo con paso óptico de 1 cm. La corrección de línea base se efectuó tomando agua desionizada como blanco. Se registró el espectro de absorción de las diluciones analizadas.

2.2.5.2. Espectroscopia de infrarrojo

- ❖ La muestra se preparó mezclando $\sim 5 \text{ mg}$ de GO con 100 mg de KBr. Después de homogeneizar el polvo en un mortero, este se comprimió en un troquel hasta obtener una pastilla traslúcida que se ubicó en el portamuestra del equipo.

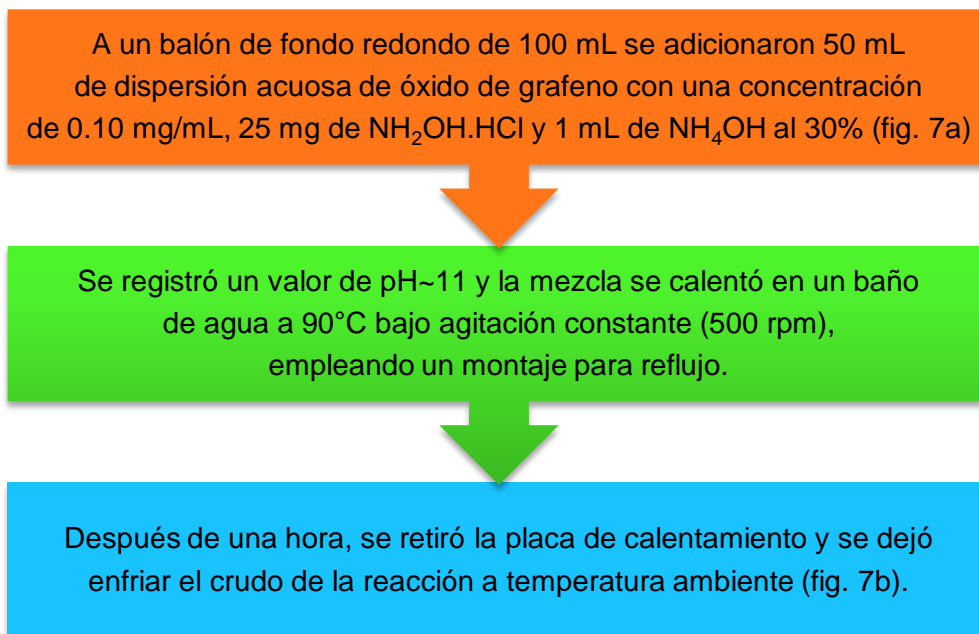
- ❖ Se realizó un barrido espectral en el intervalo de 400-4000 cm^{-1} , empleando un espectrofotómetro FT-IR (Bruker, Tensor 27) en modo de transmitancia. Se registró el espectro suministrado por el equipo.

2.3. OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE GRAFENO QUÍMICAMENTE REDUCIDO (CRG)

2.3.1. Reducción en fase líquida del óxido de grafeno

La obtención de CRG se llevó a cabo a través de la reducción del óxido de grafeno disperso en agua, empleando hidroxilamina como agente reductor. El procedimiento fue adoptado del trabajo realizado por S. Guo *et al.*²⁶

Esquema 5. Procedimiento de síntesis para la obtención de grafeno químicamente reducido.



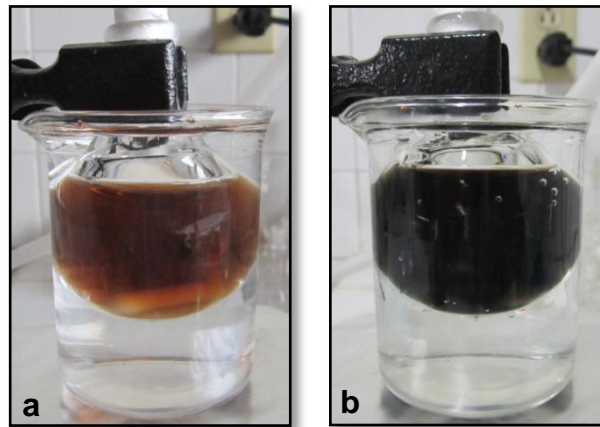


Figura 7. Imágenes obtenidas durante la síntesis de CRG. (a) Mezcla inicial y (b) final de la reacción.

2.3.2. Caracterización espectroscópica del CRG

Preparación de las muestras de CRG para los análisis de caracterización

El producto sintetizado en el proceso de reducción se caracterizó en forma de dispersión acuosa o sólido, dependiendo de la técnica empleada para su análisis:

- ✓ **UV-Vis y DLS:** se empleó la dispersión acuosa del crudo de la reacción.
- ✓ **IR, DRX y SEM:** se produjo la aglomeración del producto adicionando 5 mL de HCl 2N al crudo de la reacción. El sólido se filtró en una malla de acero de 40 μm y se lavó con agua desionizada hasta tener pH neutro en las aguas de lavado. Se transfirió a una caja petri y se secó en un horno a 50°C durante 3 horas.

Los parámetros instrumentales para la caracterización de GO y CRG fueron los mismos.

2.3.2.1. Espectroscopia UV-Vis

- ❖ Se adquirió el espectro de absorción de la dispersión acuosa de CRG en el intervalo de 200-700 nm. La corrección de línea base se efectuó empleando la mezcla inicial de la reacción sin el sustrato (GO).

2.3.2.2. Espectroscopia de infrarrojo

- ❖ El análisis se efectuó de forma semejante al del óxido de grafeno (ver sección 2.2.5.2). También se registró el espectro IR del grafito y el KBr bajo las mismas condiciones.

2.3.2.3. Difracción de rayos X

- ❖ El procedimiento de análisis fue semejante al que se empleó con las muestras de grafito (ver sección 2.1.4).

2.3.2.4. Dispersión dinámica de luz

Empleando DLS se realizó un control para estudiar la estabilidad de las dispersiones acuosas de grafeno, en función de su concentración y el tiempo de almacenamiento después de la síntesis.

Metodología del experimento.

- ❖ Se prepararon 3 dispersiones acuosas de CRG a partir de diluciones de GO con concentraciones de 0.01, 0.05 y 0.10 mg/mL, de acuerdo al procedimiento descrito anteriormente (ver esquema 5).
- ❖ Cada muestra se almacenó a temperatura ambiente en un recipiente plástico de 100 mL con tapa.
- ❖ Las dispersiones se analizaron por DLS para determinación del tamaño de partícula. Las mediciones se hicieron a los 0, 1, 2, 3 y 7 días después de la síntesis.

2.3.3. Análisis estructural del CRG a través de microscopía electrónica de barrido

- ❖ **Preparación de la muestra:** Partículas sólidas obtenidas a partir de la aglomeración de grafeno disperso en agua, se depositaron sobre una cinta conductora. El espécimen soportado en la cinta se ubicó en el portamuestra del equipo (SEM, Quanta FEG 650). Se realizó un análisis estructural de la morfología y conformación de las partículas de grafeno, tomando micrografías a diferentes valores de magnificación.

3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1. ACONDICIONAMIENTO Y ANÁLISIS ESTRUCTURAL DEL GRAFITO

3.1.1. Tratamiento de exfoliación preoxidativa del grafito

El incremento del área superficial efectiva del grafito mejora la eficiencia de su oxidación. La exfoliación de las hojuelas de grafito permite obtener microcristales de espesor nanométrico y con mayor área superficial.

La aplicación de ultrasonido a mezclas en fase líquida de grafito con agentes intercalantes (moléculas o iones), tales como ácidos (H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , $HCOOH$) y cloruros de metales alcalinos, es una de las alternativas más empleadas para llevar a cabo la exfoliación de este material.¹⁶

Como parte de la metodología, se implementó la aplicación de ultrasonido para exfoliar los cristales de grafito, con el propósito de mejorar la eficiencia del proceso oxidativo y optimizar la ruta sintética reportada para la obtención de grafeno químicamente reducido.

Las imágenes de las mezclas que se prepararon para el ensayo con ultrasonido, se muestran a continuación.

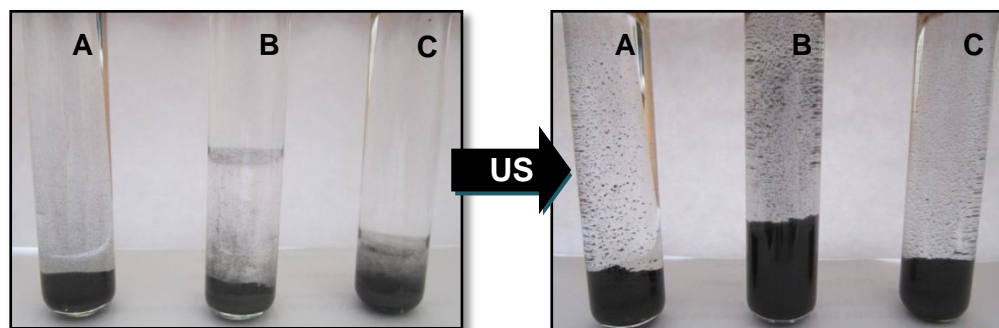


Figura 8. Muestras preparadas en el ensayo de exfoliación del grafito con ultrasonido.

Todas las mezclas contenían 0.2 gramos de grafito y un volumen total de ácido de ~10 mL. La variación se estableció en las proporciones de los ácidos empleados (ver tabla 1).

En la imagen de la izquierda (antes de la sonicación), se observa que el volumen del grafito depositado en el fondo de los tres tubos es muy semejante. Las muestras se homogenizaron antes de ser sonicadas para hacer más efectivo el proceso exfoliativo.

Después del tratamiento se observó que el grafito contenido en la mezcla B presentaba un mayor nivel de expansión (evidenciado por su volumen) que el de las mezclas A y C. El incremento del grado de exfoliación o expansión del grafito proporciona un material con menor densidad aparente y mayor área superficial.¹⁴

A partir del ensayo realizado, se determinó que una mezcla de grafito, HCOOH y H₃PO₄ en relación p/v/v=1:25:25 permite exfoliar eficientemente los cristales de grafito. Por esta razón, se escogió dicha composición para llevar a cabo la exfoliación del material gráfitico.

3.1.2. Análisis microscópico de la morfología y dimensionalidad del grafito

A través de microscopía óptica se logró observar con cierto detalle la estructura tridimensional y el lustre metálico de los cristales de grafito (fig. 9).

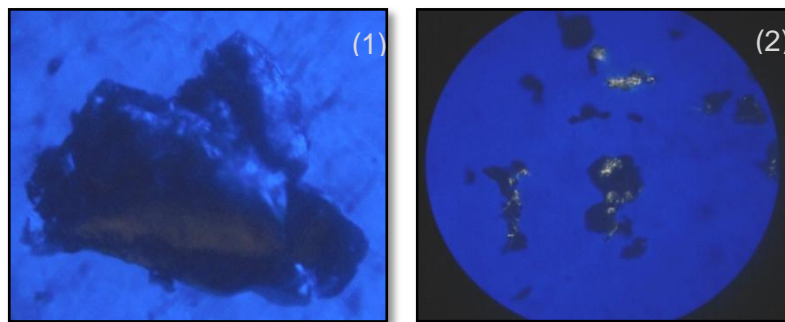


Figura 9. Micrografías de los cristales de grafito (1) antes y (2) después del tratamiento exfoliativo. Magnificación total: 400x.

También se evidenció que la exfoliación con ultrasonido permitió obtener cristales más pequeños y con una distribución de tamaño más homogénea. Para los dos tipos de grafito, los microcristales presentaban una gran variedad de formas (fig. 10).

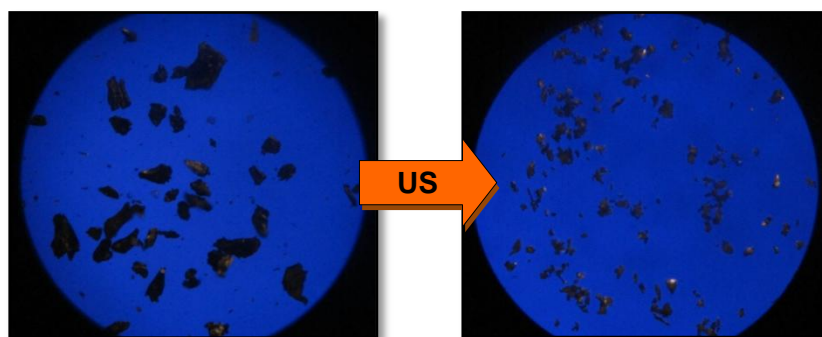


Figura 10. Micrografías que revelan la reducción de tamaño de los cristales de grafito a través del tratamiento con ultrasonido. MT: 100x.

3.1.3. Análisis estructural del grafito a través difracción de rayos X

La dimensión de los cristales de grafito en la dirección del eje c (L_c ó L_{002}) y el espaciado interlaminar (d_{002}), son parámetros que se pueden determinar experimentalmente a través de DRX y que permiten describir adecuadamente algunas de sus propiedades estructurales.^{14,20}

La clasificación realizada por Landis señala que el difractograma del grafito con alto grado de cristalización, presenta un pico muy intenso debido a la difracción en el plano **002** ($2\theta \cong 26.5^\circ$) y otras reflexiones muy débiles a ángulos mayores.²⁰ Los difractogramas de las dos muestras de grafito que se analizaron cumplen con este criterio de clasificación (fig. 11). Adicionalmente se infiere que la aplicación de ultrasonido (bajo las condiciones en que se llevó a cabo el tratamiento) no degradó la estructura cristalina del grafito.

Empleando las ecuaciones de Bragg (E2) y Scherrer (E3) se determinó la distancia interlaminar (d_{002}) y el espesor promedio de los cristales (L_c), respectivamente. Esta información estructural se encuentra condensada en la tabla 6.

Tabla 6. Características estructurales del grafito antes y después del proceso exfoliativo obtenidas a partir del análisis por DRX.

Grafito	Reflexión 002 (2θ) [°]	β_{002} [rad]	d_{002} [Å]	L_c [Å]	N° láminas de grafeno
Sin exfoliación	26.6011	$2.544 \cdot 10^{-3}$	3.3482	530	158
Exfoliado	26.5284	$3.169 \cdot 10^{-3}$	3.3572	425	127

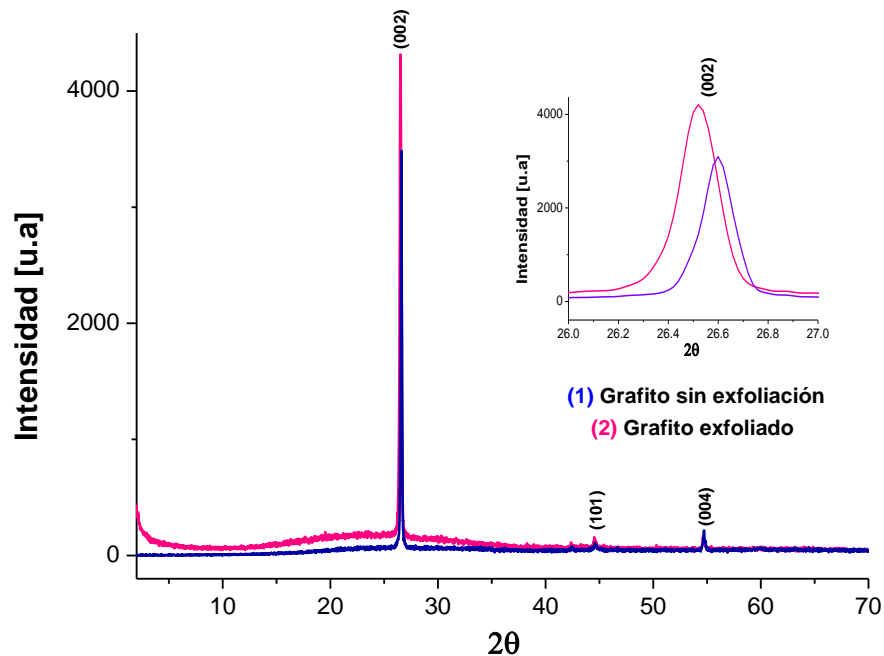
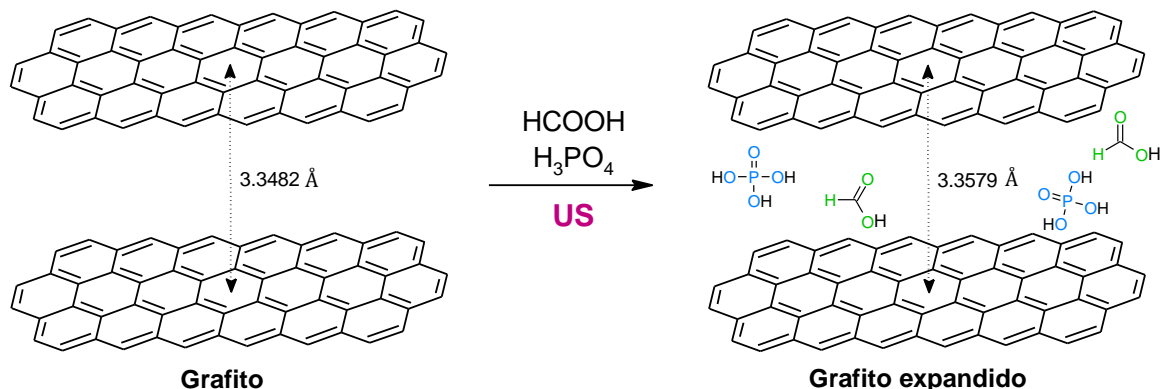


Figura 11. Difractogramas del grafito antes (1) y después (2) del proceso de exfoliación.

El recuadro de la figura 11 permite observar con más detalle las señales correspondientes a la difracción en el plano **002**. Para el grafito exfoliado, el pico se encuentra desplazado a ángulos menores en términos de 2θ y por lo tanto, su valor d_{002} es ligeramente mayor en comparación con el valor obtenido para el grafito sin exfoliación. Este resultado indica que el tratamiento con ultrasonido generó un pequeño incremento en la distancia interlamina presumiblemente por la intercalación de especies moleculares (HCOOH y H_3PO_4) entre las capas de grafito (esquema 6).

Al comparar los valores de L_c o el número de láminas de grafeno, se puede concluir que el tratamiento también produjo la fragmentación de los cristales, reduciendo su espesor ($\sim 20\%$) e incrementando su área superficial efectiva. La reducción del tamaño de partícula concuerda con las observaciones que se hicieron empleando microscopía óptica, en las cuales se describió de forma cualitativa el efecto del ultrasonido en la exfoliación del grafito. Este acondicionamiento fue favorable para mejorar la eficiencia del proceso oxidativo a través del cual se obtuvo el óxido de grafeno.



Esquema 6. Expansión del grafito a través de la intercalación de moléculas ácidas, inducida por la aplicación de ultrasonido.

3.2. SÍNTESIS Y ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE LOS ÓXIDOS DE GRAFITO Y GRAFENO

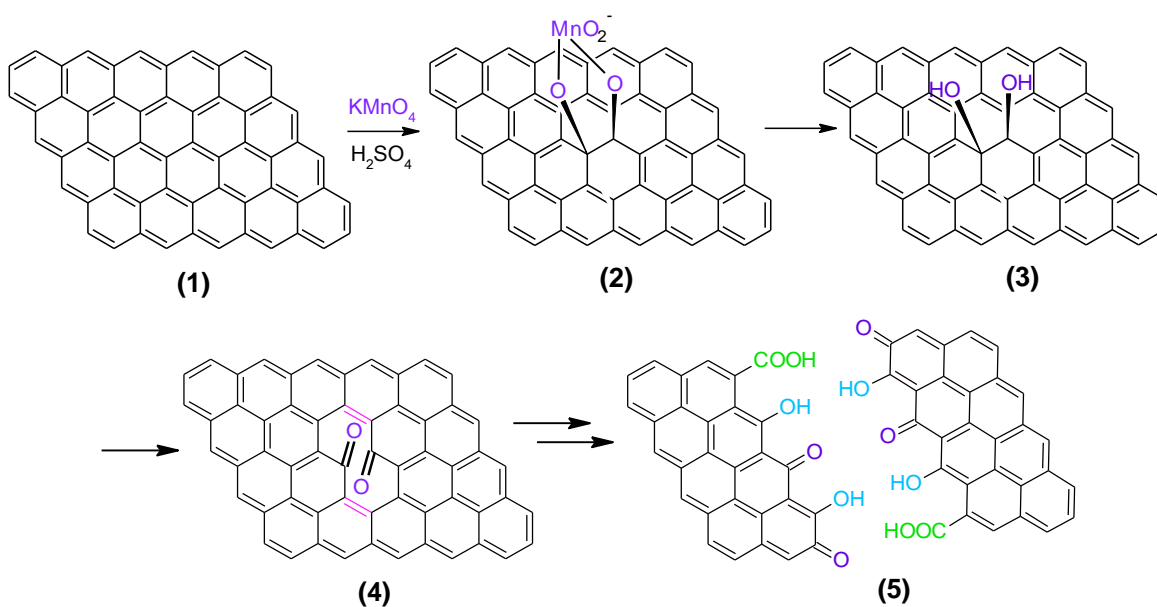
3.2.1. Análisis del proceso sintético empleado para la obtención del óxido de grafito

Aunque la estructura del GO no se conoce con precisión, se han propuesto algunos modelos estructurales que se ajustan a los análisis que se han realizado para la caracterización de este material. También se han formulado algunos mecanismos que pretenden describir las reacciones que ocurren durante la oxidación del grafito. Los autores del artículo tomado como referencia para llevar a cabo el proceso oxidativo en este trabajo de investigación^{7,27} propusieron un mecanismo que explica parcialmente la oxidación de los planos basales del grafito.

3.2.1.1. Mecanismo propuesto para describir la conversión de grafito en óxido de grafito

La oxidación de los planos basales del grafito (1), comprende la formación de un manganato (2) y se considera como determinante de la velocidad de la reacción. El intermedio (2) se convierte en un diol vecinal (3) y la oxidación subsecuente posibilita la formación de una diona (4). La yuxtaposición de las cetonas

distorsiona los β,γ -alquenos (4) y la tensión generada en los dobles enlaces los hace más reactivos hacia el ataque del agente oxidante (MnO_2). A medida que el proceso continúa, se promueve la escisión de los planos basales (5), aun cuando la tensión inducida sobre los β,γ -alquenos disminuye debido a que hay un mayor espaciamiento para la proyección de los grupos carbonilo. Las cetonas en su forma protonada también pueden convertirse en ácidos carboxílicos. La oxidación descrita por esta vía explica parcialmente el por qué algunos modelos estructurales consideran que los grupos carbonilo y carboxilo se ubican en la periferia de los planos basales.²⁷

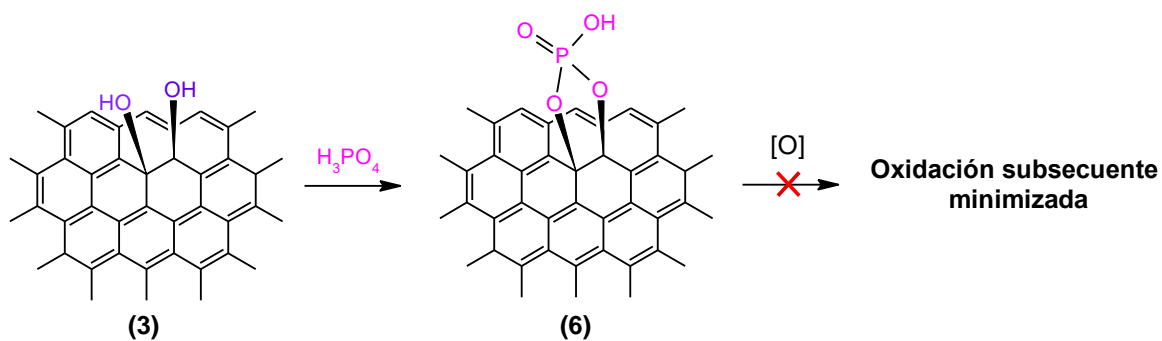


Esquema 7. Mecanismo propuesto para describir la oxidación del grafito.

3.2.1.2. Ácido fosfórico como grupo protector de los planos basales del grafito

Estudios orientados a optimizar las condiciones de la oxidación permitieron identificar que la adición del ácido fosfórico al sistema de la reacción mejora la selectividad del proceso oxidativo presumiblemente por la protección *in situ* de los dioles vecinales (3), a través de la formación de una estructura cíclica (6). Esto previene o retarda la sobreoxidación a dionas y la subsecuente generación de huecos en la red de carbono, conocidos como distorsiones de red. Los huecos en los planos basales son irreversibles y por lo tanto, no se pueden reparar durante el

proceso de reducción química, con el cual se pretende restablecer la conjugación original del grafito. En el procedimiento de síntesis, los ácidos H_2SO_4 y H_3PO_4 se adicionaron en una relación 9:1. Se ha comprobado que dicha proporción permite obtener óxido de grafito con alto grado de oxidación y planos basales con pocas distorsiones de red. Este es un requisito fundamental para la síntesis de grafeno químicamente reducido de óptima calidad estructural a través de esta ruta.^{7,27}



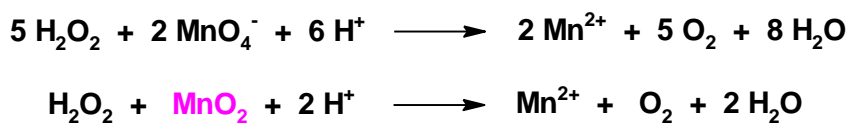
Esquema 8. Protección *in situ* de los dioles vecinales del óxido de grafito en presencia de ácido fosfórico.

Existen otros compuestos que presentan un comportamiento similar al del ácido fosfórico en el sistema de la reacción, como por ejemplo el ácido trifluoroacético y el ácido bórico. Los requerimientos generales de un grupo protector son:

- ✓ La alta velocidad para reaccionar con los dioles vecinales.
- ✓ La inactividad frente al agente oxidante.
- ✓ La hidrólisis espontánea durante la etapa de purificación del producto.

3.2.1.3. Reducción de las especies oxidantes remanentes

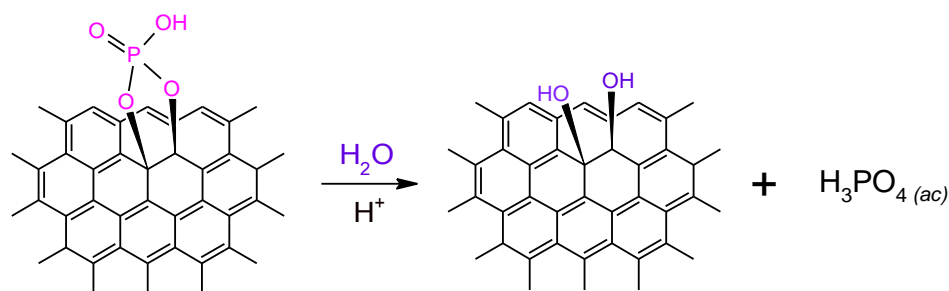
La reducción del ión permanganato y el dióxido de manganeso (especie más activa) se efectuó adicionando peróxido de hidrógeno al crudo de la reacción, de acuerdo a las siguientes reacciones químicas:²⁸



La efervescencia que se presentó durante el procedimiento se debe a la formación de oxígeno molecular (ver fig. 5b).

3.2.1.4. Hidrólisis del óxido de grafito

La adición de agua al crudo de la reacción permitió hidrolizar los enlaces de la estructura cíclica que formaron los dioles vecinales con el ácido fosfórico. Este paso también fue importante para iniciar la purificación del producto porque permitió eliminar gran parte de los iones y ácidos presentes en el crudo de la reacción.



Esquema 9. Hidrólisis de la estructura cíclica que forma el ácido fosfórico con los dioles vecinales en el GO.

3.2.1.5. Purificación del óxido de grafito

Las centrifugaciones y los lavados con agua que se realizaron de forma alternada, permitieron remover los iones y ácidos contenidos en la mezcla final del proceso oxidativo. De esta forma, se ajustó el pH del crudo de la reacción desde un valor <1, hasta un pH ~6 en la dispersión acuosa del producto purificado. Es razonable que el pH final sea ligeramente ácido, teniendo en cuenta que el óxido de grafito presenta grupos funcionales ácidos en su estructura.

3.2.1.6. Análisis estructural del óxido de grafito a través de microscopía óptica

Las micrografías del GO revelaron que el material presentaba una morfología laminar semejante a la del grafito (fig. 12). Sin embargo, se evidenció que las partículas eran translúcidas y de tamaño más reducido que el de los cristales de grafito exfoliado. Esta observación permite inferir que el proceso oxidativo también produjo exfoliación y fragmentación en el material grafitico.

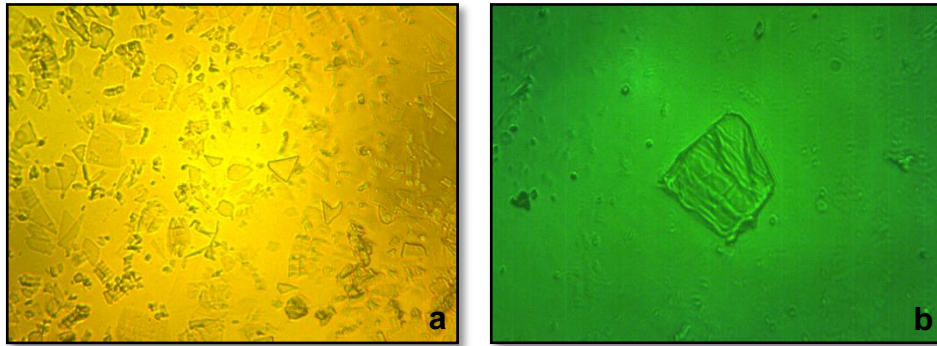


Figura 12. Micrografías del óxido de grafito a diferentes valores de magnificación: (a) 250x y (b) 1000x.

3.2.1.7. Control del tiempo de oxidación y caracterización del óxido de grafito a través de DRX

Al igual que con el grafito, el análisis por DRX permitió determinar los valores L_c y d_{002} de los materiales oxidados (GO's) durante diferentes periodos de tiempo.

Tabla 7. Información estructural del grafito exfoliado y los GO's, obtenida a partir del análisis por DRX.

Material	Tiempo de oxidación [horas]	Reflexión 002 (2 θ) [°]	β_{002} [rad]	d_{002} [Å]	L_c [Å]	N° láminas
Grafito exfoliado	0	26.53	$3.169 \cdot 10^{-3}$	3.358	425	127
	2	10.23	$9.857 \cdot 10^{-3}$	8.638	140.1	16
Óxido de grafito	4	9.64	$9.638 \cdot 10^{-3}$	9.166	143.3	15
	6	9.59	$1.095 \cdot 10^{-2}$	9.215	126.2	14
	12	9.42	$3.308 \cdot 10^{-2}$	9.383	41.8	4

El pico de difracción **002** de los diferentes óxidos de grafito, se encuentra desplazado hacia ángulos menores con respecto a la señal del grafito exfoliado (fig. 13). Esto indica que efectivamente la distancia interlaminar (d_{002}), se incrementó con el nivel de oxidación del material gráfítico. Además, dicho desplazamiento fue proporcional al tiempo de la reacción, tal como se puede apreciar con más detalle en la figura 14.

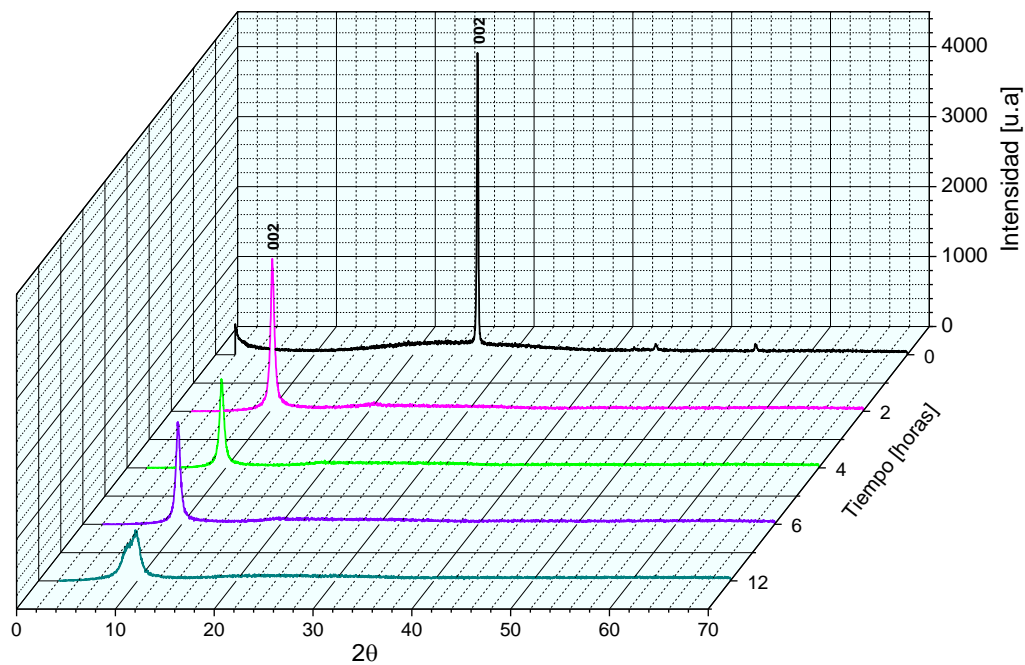


Figura 13. Difractogramas del grafito exfoliado y GO's con diferentes niveles de oxidación.

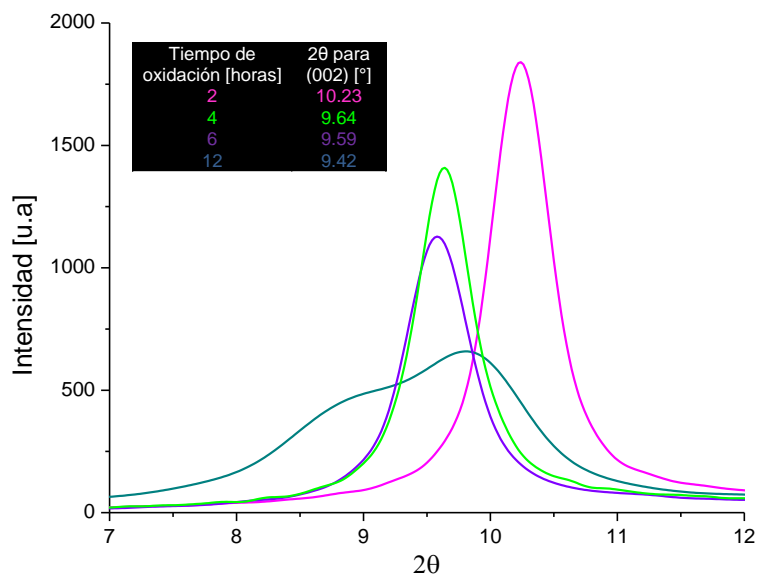


Figura 14. Difractogramas de los GO's, ampliados en el intervalo 2θ : [7,12°].

El ensanchamiento de los picos de difracción de los GO's, puede estar asociado a la pérdida de cristalinidad del grafito (producto de la oxidación en los planos basales) y al alto grado de exfoliación del material oxidado.¹⁶ Este último factor se evidenció al comparar los valores del número de láminas promedio en los cristales de grafito y en las partículas de los diferentes GO's (ver tabla 7).

Durante la oxidación, la intensidad del pico de difracción (002) del grafito disminuye, hasta que finalmente desaparece cuando el material se encuentra completamente oxidado.⁵ La única señal que se observa en los difractogramas de los diferentes GO's se encuentra ubicada en el intervalo de 7-12°; por lo tanto, no hay difracción generada debido a la presencia de cristales de grafito que no se hayan oxidado. Esta observación permite concluir que la conversión total del material gráfitico en óxido de grafito se logró en un periodo de tan sólo 2 horas, bajo las condiciones en que se llevó a cabo la reacción. En el método tomado como referencia,⁷ se requirieron 12 horas para lograr un rendimiento del 77% en este proceso.

Por otra parte, un espaciamento interlaminar superior a 7.5 Å es apropiado para separar de manera eficiente las láminas de GO a través del tratamiento con ultrasonido.⁵ Dado que el valor d_{002} es ~8.6 Å a las 2 horas de oxidación, se consideró que este periodo de tiempo era suficiente para llevar a cabo el proceso oxidativo del grafito.

3.2.2. Conversión de óxido de grafito en óxido de grafeno

3.2.2.1. Dispersión y estabilización del óxido de grafeno en agua

La exfoliación con ultrasonido permite separar de manera eficiente las láminas del óxido de grafito, convirtiéndolo de esta forma en óxido de grafeno. Este proceso incrementa el área superficial efectiva del material oxidado, proporcionándole un mayor nivel de solvatación y la capacidad de formar dispersiones acuosas de gran estabilidad.⁵

El nivel de exfoliación y la reducción del tamaño de partícula se evidenciaron de forma cualitativa después del tratamiento con US, porque a través de microscopía óptica no fue posible observar las láminas de GO. La sonicación permitió obtener

una suspensión líquida de óxido de grafeno completamente homogénea, muy semejante a una disolución acuosa (fig. 15).

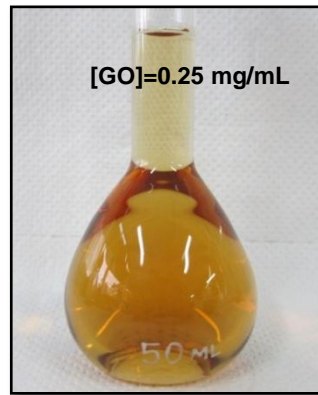


Figura 15. Suspensión acuosa de óxido de grafeno.

3.2.2.2. Análisis del tratamiento con ultrasonido sobre el tamaño de las partículas de GO

Empleando DLS, se estudió el efecto del tratamiento con US sobre el tamaño y la estabilidad de las partículas de GO. La figura 16 muestra la distribución de tamaños para las muestras sonicadas durante 20, 40, 60 y 90 minutos. Hay dos resultados muy importantes que se alcanzaron con este tratamiento:

- ✓ Se logró exfoliar de manera eficiente las partículas de GO en un periodo de 90 minutos, alcanzando una distribución de tamaños en el intervalo de 100-1000 nm, con un diámetro promedio de partícula de 250 nm.
- ✓ Se logró la homogeneización y estabilización del óxido de grafeno en el solvente durante varias semanas. Para la dispersión acuosa sonicada durante 90 minutos, se registró un potencial Z de -60 mV. ASTM define a los sistemas coloidales estables, como aquellos que presentan un potencial Z mayor a 40 mV o menor a -40 mV.¹⁷

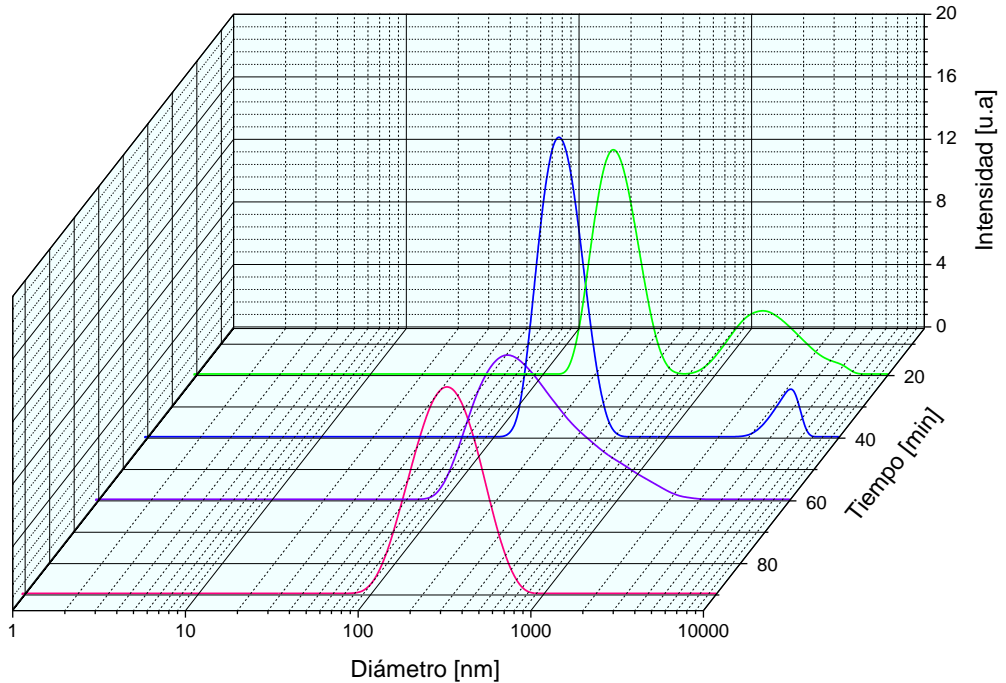


Figura 16. Variación del tamaño de las partículas de GO durante el proceso de exfoliación con ultrasonido.

3.2.3. Determinación de la cantidad de óxido de grafeno obtenido.

A partir del procedimiento descrito en el esquema 5, se determinó que la concentración de GO en la dispersión acuosa almacenada en el balón de 500 mL, fue de 1.68 mg/mL.

La cantidad de GO obtenido a partir de los 500 mg de grafito se determinó a través del siguiente cálculo:

$$\text{mg GO sintetizado} = 1.68 \frac{\text{mg GO}}{\text{mL}} * 500 \text{ mL} = 840 \text{ mg}$$

De acuerdo a la literatura, el grafito con alto grado de oxidación puede tener un incremento en peso del 50-140% durante el proceso oxidativo y una relación C:O en el intervalo de 1.5-2.5:1.²⁷ Asumiendo que la masa aportada por el contenido de hidrógeno en el GO es despreciable, se estimó que el óxido de grafeno sintetizado tuvo un incremento en peso del 68%, con una relación C:O ~ 2:1.

3.2.4. Caracterización y análisis estructural del óxido de grafeno a través de otras técnicas espectroscópicas

3.2.4.1. Caracterización de GO por espectroscopia UV-Vis

Los espectros UV-Vis de las dispersiones acuosas de GO (fig. 17) presentan una banda con un máximo de absorción a 229 nm, valor que coincide con análisis previos que se han reportado en la literatura.^{7,27}

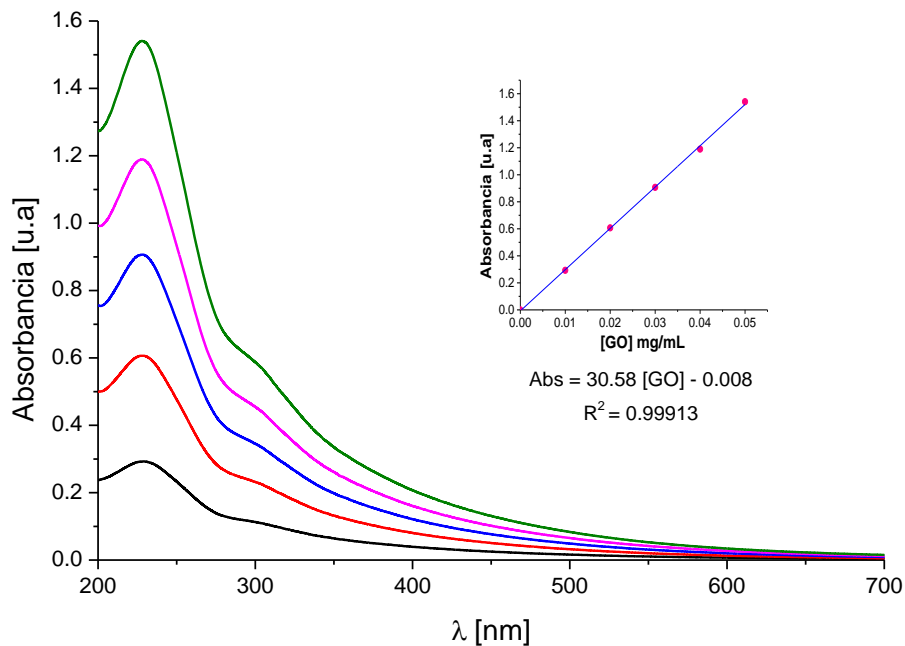


Figura 17. Espectros de absorción UV-Vis de dispersiones acuosas de GO con concentraciones en el intervalo de 0.01-0.05 mg/mL.

Esta señal se atribuye a la superposición de dos tipos de transiciones electrónicas:

- ✓ Las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en los enlaces conjugados C=C que se conservan de la estructura original del grafito. De acuerdo al valor de $\lambda_{\text{máx}}$, es probable la presencia de dienos conjugados en la red de carbono.
- ✓ Las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de los grupos carbonilo de cetonas y ácidos carboxílicos, con α, β -insaturaciones.

El hombro ubicado ~300 nm se atribuye a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de los enlaces C=O.

También se encontró que existe una relación directamente proporcional entre la concentración del óxido de grafeno y la absorbancia a $\lambda_{m\acute{a}x}$ en el intervalo de concentraciones de 0.01-0.05 mg/mL. La curva de calibración (recuadro de la fig. 17) refleja este comportamiento. El valor del coeficiente de regresión indica que el ajuste lineal es óptimo.

No se observó desplazamiento en el valor de $\lambda_{m\acute{a}x}$ al modificar el pH de las dispersiones acuosas de óxido de grafeno.

3.2.4.2. Caracterización de GO por espectroscopia IR.

La tabla 8 resume la identificación de las bandas de absorción en el espectro infrarrojo del óxido de grafeno (fig. 18).

El análisis por espectroscopia infrarroja reveló que el producto obtenido en la primera etapa de síntesis presenta los grupos funcionales característicos que se han propuesto en los modelos estructurales del óxido de grafeno. El espectro IR de la figura 18 es semejante a los reportados en la literatura.^{4,7,16,17}

Tabla 8. Identificación de las bandas de absorción del óxido de grafeno en el infrarrojo.

Banda	Modo vibracional	Posición [cm^{-1}]
1	Tensión de los enlaces -OH . ^{4,7,16}	3420*
2	Tensión de los enlaces C=O . ^{4,7,17}	1732
3	Tensión de los enlaces C=C de los dominios conjugados, remanentes de la estructura original del grafito. ^{4,7,17}	1630
4	Tensión de los enlaces C-OH . ^{16,17}	1390
5	Tensión de los enlaces C-O (ácidos) y C-O-C (epóxidos). ^{7,17}	1222
6	Tensión de los enlaces C-O (alcoholes). ^{16,17}	1060

*La banda ancha comprendida en el intervalo de $2500\text{-}3650\text{ cm}^{-1}$ es producto del estiramiento en los enlaces O-H de los grupos hidroxilo y carboxilo. Es factible que existan moléculas de agua embebidas entre las láminas de GO y que éstas contribuyan a la absorción de la radiación infrarroja en esta región ($\sim 3450\text{ cm}^{-1}$).⁴

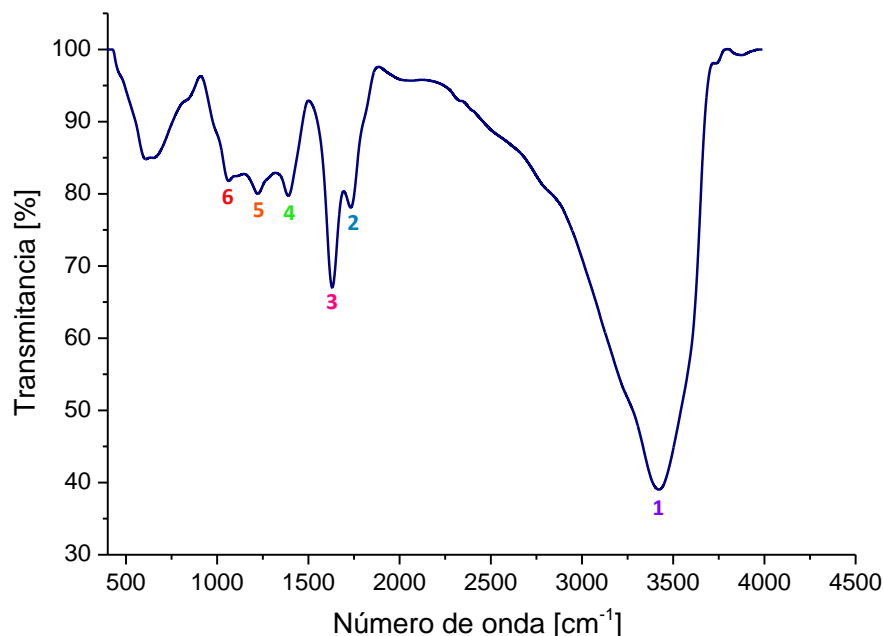


Figura 18. Espectro infrarrojo del óxido de grafeno.

3.3. SÍNTESIS Y ANÁLISIS ESTRUCTURAL DE GRAFENO QUÍMICAMENTE REDUCIDO

Para brevedad del texto, el grafeno químicamente reducido se nombrará simplemente como grafeno o se denotará como CRG (chemically reduced graphene).

3.3.1. Selección de la ruta sintética empleada para la obtención de CRG

Actualmente la reducción química en solución del óxido de grafeno se considera una de las formas más eficientes para la producción masiva de grafeno. Hasta el momento se ha empleado un gran número de agentes reductores para efectuar esta conversión. Uno de los procedimientos que más se ha destacado por la calidad estructural del CRG que se obtiene requiere el empleo de hidracina o algunos de sus derivados para reducir GO en soluciones acuosas o solventes orgánicos como DMF y NMP. Sin embargo, la toxicidad y el carácter explosivo de estos compuestos, son factores que limitan su implementación en procesos a gran escala. Por otra parte, el empleo de sustancias que no generan un impacto ambiental tan negativo, como por ejemplo el ácido L-ascórbico, no tienen la misma capacidad de reducción e involucran procesos de mayor costo.

Investigaciones recientes han revelado que el óxido de grafeno puede reducirse rápidamente con hidroxilamina bajo condiciones de reacción moderadamente suaves. El grafeno obtenido a través de esta ruta exhibe excelentes propiedades estructurales como un alto índice de cristalinidad, una conductividad eléctrica elevada y una sobresaliente dispersabilidad en agua, sin el empleo de agentes estabilizantes. En comparación con la hidracina y sus derivados, la hidroxilamina es un compuesto menos tóxico y con menor riesgo de explosión. Adicionalmente su precio es considerablemente más bajo que el de muchas otras sustancias que se han empleado como agentes reductores para este propósito.

En base a los criterios mencionados anteriormente, en este trabajo de investigación se implementó el método descrito por S. Guo *et al*, en el cual el óxido de grafeno es reducido con hidroxilamina en dispersión acuosa. El agente reductor se obtiene por la reacción *in situ* del cloruro de hidroxilamina (NH₂OH.HCl) con hidróxido de amonio.²⁶

Tabla 9. Precios de agentes reductores comúnmente empleados para la conversión de GO en CRG.²⁹

Reactivo ACS	Precio por kg [USD]
Hidroquinona	99
Cloruro de hidroxilamina	110
Monohidrato de hidracina	250
Ácido L-ascórbico	334
Borohidruro de sodio	1500

3.3.2. Descripción cualitativa del proceso de reducción

En primera instancia, la conversión de GO en CRG se evidenció por el cambio de coloración en la mezcla de la reacción. Inicialmente, la dispersión acuosa de GO presentaba un color café claro y a medida que transcurría la reducción se tornó de un color oscuro, hasta volverse completamente negra (ver la figura 7 en la sección experimental). Esta observación concuerda con los resultados reportados en la literatura, donde se han realizado procedimientos similares de síntesis.^{5,7,16,26,30}

3.3.3. Estabilización del grafeno en dispersión acuosa.

Hasta el momento no se han propuesto mecanismos que ilustren de manera clara la forma como la hidroxilamina remueve los grupos funcionales del GO. Sin embargo, se presume que el agente reductor no tiene la capacidad de remover eficientemente los grupos carboxilo, ubicados en la periferia de los planos basales. Esto permite explicar parcialmente el hecho de que el CRG pueda dispersarse con relativa estabilidad en el crudo de la reacción. A pH básico, los grupos carboxilo se encuentran desprotonados y en conjunto, las láminas de CRG tienen una carga neta negativa. La repulsión electrostática entre ellas inhibe su aglomeración. Esta hipótesis es consistente con el procedimiento que se empleó para obtener el producto sólido, adicionando ácido clorhídrico a la dispersión acuosa que lo contenía. Al estar en un medio ácido, los grupos carboxilo se protonarían y se perdería la estabilidad por repulsión electrostática, produciéndose la aglomeración del CRG. Este mismo resultado también se puede lograr de una forma más lenta, evaporando el amoníaco y reduciendo de esta forma el valor del pH. Por esta razón, la reacción se llevó a cabo en un sistema cerrado, para evitar la pérdida de la base por evaporación.

3.3.4. Caracterización y análisis estructural de grafeno a través de técnicas espectroscópicas

3.3.4.1. Caracterización de CRG por DRX

El difractograma del grafeno (fig. 19) reveló que a través del proceso de reducción se logró restablecer la estructura cristalina del grafito. Esto se evidenció por la reaparición de los picos de difracción **002** y **101**, ubicados en posiciones muy cercanas a las del grafito. Además, se observó la desaparición del pico de difracción **002** característico del GO.

El valor d_{002} del grafeno es ligeramente mayor que el del grafito (tabla 10), probablemente por la presencia de algunos defectos estructurales irreversibles, generados durante el proceso oxidativo o por la forma como las láminas de grafeno se superponen cuando ocurre su aglomeración. Estos factores también

pueden estar asociados con el ensanchamiento tan marcado de los picos de difracción.

La determinación del número de láminas en el CRG se efectuó asumiendo que el valor de β_{002} (FWHM) se encuentra en la posición señalada en el difractograma. Esta estimación se realizó debido a que el pico de difracción **002** no se encuentra bien definido. Con estas consideraciones, se encontró que el CRG sólido se compone en promedio de láminas de grafeno bicapa. Es factible que en las dispersiones acuosas, las láminas de grafeno se encuentren aisladas.

Tabla 10. Comparación de las características estructurales del grafito, GO y grafeno, obtenidas a partir del análisis por DRX.

Material	Reflexión 002 (2θ) [°]	β_{002} [rad]	d_{002} [Å]	L_c [Å]	Nº láminas
Grafito exfoliado	26.53	$3.169 \cdot 10^{-3}$	3.357	425	127
Óxido de grafito	10.23	$9.857 \cdot 10^{-3}$	8.638	140.1	16
Grafeno	25.63	$1.795 \cdot 10^{-1}$	3.473	7.5	2

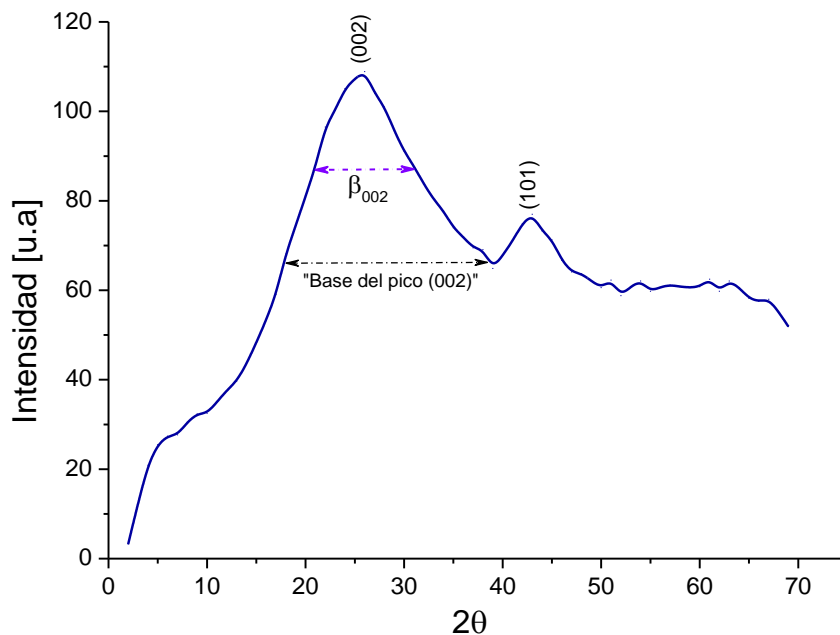


Figura 19. Difractograma del grafeno.

En términos generales, el difractograma y los resultados obtenidos en la caracterización del grafeno a través de DRX, coinciden con la información reportada en la literatura.^{4,5,16}

Como resultado global de los análisis que se realizaron por DRX, se puede afirmar que a través de todos los tratamientos a los que se sometió el material grafitico, se alcanzó un gran nivel de exfoliación hasta obtener láminas cristalinas de grafeno, con un espesor aproximado de tan sólo 7.5 Å.

3.3.4.2. Caracterización de CRG por espectroscopia UV-Vis

La reducción con hidroxilamina permitió restablecer la conjugación original del grafito. Esto se evidenció por el desplazamiento batocrómico de la longitud de onda de máxima absorción, correspondiente a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$. Para el GO y CRG, se determinó que sus valores de $\lambda_{m\acute{a}x}$ son 229 y 265 nm, respectivamente. El hombro ubicado ~300 nm que se atribuyó a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de los grupos carbonilo en la estructura del GO, no se observó en el espectro de absorción del grafeno.

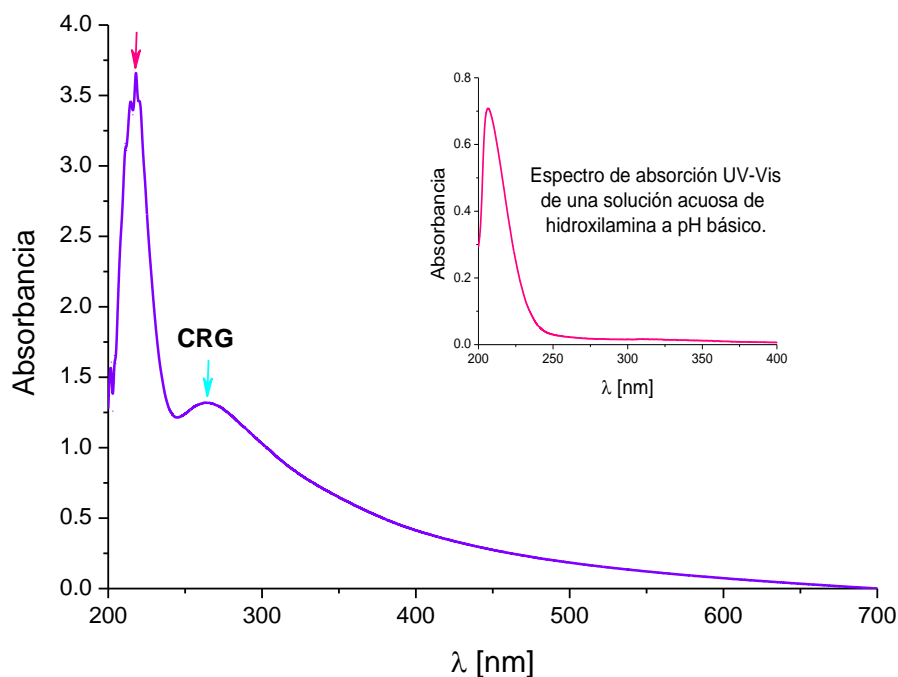


Figura 20. Espectro de absorción UV-Vis de grafeno disperso en agua.

La banda con $\lambda_{m\acute{a}x} \cong 210 \text{ nm}$ se debe a las transiciones $n \rightarrow \sigma^*$ de la hidroxilamina, tal como se puede observar en el recuadro de la figura 20.

3.3.4.3. Caracterización de CRG por espectroscopia infrarroja

De acuerdo a los análisis de caracterización que se han reportado en la literatura, los espectros IR del grafeno obtenido por reducción química generalmente conservan las mismas bandas de absorción características del GO, aunque con una intensidad notablemente reducida. Esto indica que los agentes reductores y los procedimientos de síntesis empleados hasta el momento no logran remover en su totalidad los grupos funcionales del material oxidado.

La comparación de los espectros IR del CRG (fig. 21) y el GO (fig. 18), concuerda con la información mencionada anteriormente.

Por otra parte, los espectros del grafito y el KBr que se obtuvieron, también presentan una gran similitud con el del CRG. Teniendo en cuenta que el grafito es un material que no absorbe radiación infrarroja (debido a que los movimientos vibracionales en la red de carbono no involucran un cambio neto en el momento dipolar de su estructura), las bandas de absorción en el espectro que se obtuvo se atribuyen a la humedad del KBr. Esto permite conjeturar que parte de la absorción observada en el espectro del grafeno también se debe a la humedad de la muestra, por lo que el porcentaje de transmitancia debería ser mayor y las señales apenas podrían apreciarse. Los resultados indican que la reducción con hidroxilamina permitió remover eficientemente los grupos funcionales del GO.

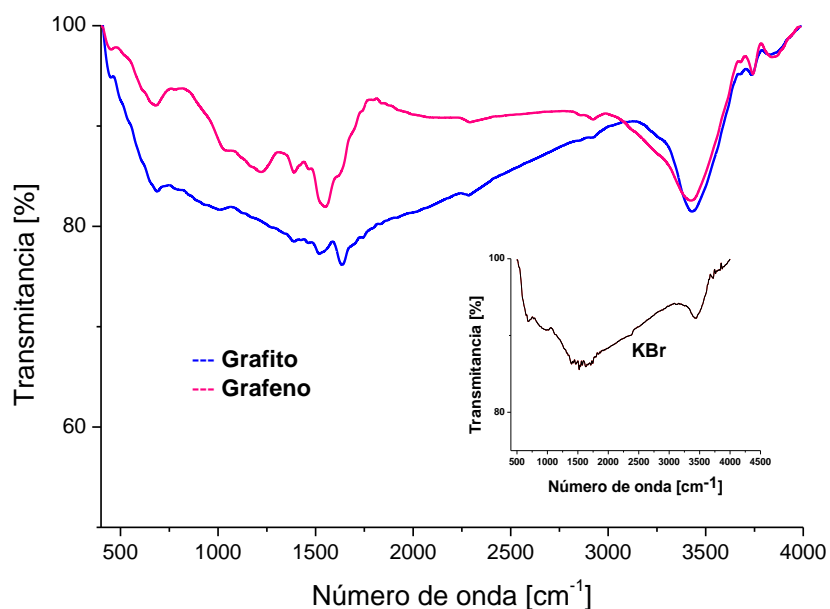


Figura 21. Espectro infrarrojo del grafeno, grafito y KBr (recuadro).

3.3.4.4. Caracterización de las dispersiones acuosas de CRG a través de DLS

Uno de los aspectos más importantes relacionado con las dispersiones acuosas de grafeno es su almacenamiento, debido a que muchas de las aplicaciones que se están desarrollando requieren el empleo de dispersiones del material que tengan una estabilidad apropiada durante el tiempo necesario para su utilización. A manera de ejemplo, investigaciones donde se está estudiando la técnica SERS para intensificar las señales Raman de moléculas adsorbidas sobre grafeno,³² es fundamental que en el sistema coloidal no se presente aglomeración de partículas durante los análisis, los cuales pueden tardar algunas horas o días.

Por esta razón se desarrolló un estudio para analizar la estabilidad de algunas dispersiones acuosas de grafeno en función de su concentración y el tiempo de almacenamiento.

A las tres muestras de CRG se les determinó el diámetro promedio (ϕ_{prom}) de partícula durante los días 0, 1, 2, 3 y 7. La figura 22 ilustra los resultados de las mediciones que se efectuaron en los días especificados. El eje titulado Concentración “CRG”, realmente se refiere a las concentraciones de las

dispersiones acuosas de GO a partir de las cuales se obtuvieron las de grafeno. Se observó que para el día de la síntesis (día cero), las tres dispersiones presentaban un ϕ_{prom} semejante; sin embargo, en los días siguientes el tamaño de las partículas se incrementó de forma proporcional a su concentración. Es coherente relacionar este comportamiento con el hecho de que a una mayor concentración, las láminas de grafeno tienen más posibilidades de interactuar mutuamente y aglomerarse. A partir de los días en que se presentó aglomeración, no se registró el valor del ϕ_{prom} ; es decir, para las dispersiones de 0.10 y 0.05 mg/mL, se observaron partículas a simple vista en los días 3 y 7, respectivamente. En la dispersión más diluida, no se evidenció aglomeración durante una semana y de forma notable, su distribución de tamaño permaneció casi invariable en este periodo de tiempo. Estos resultados permiten concluir que al disminuir la concentración de las dispersiones acuosas de grafeno, mejora su estabilidad.

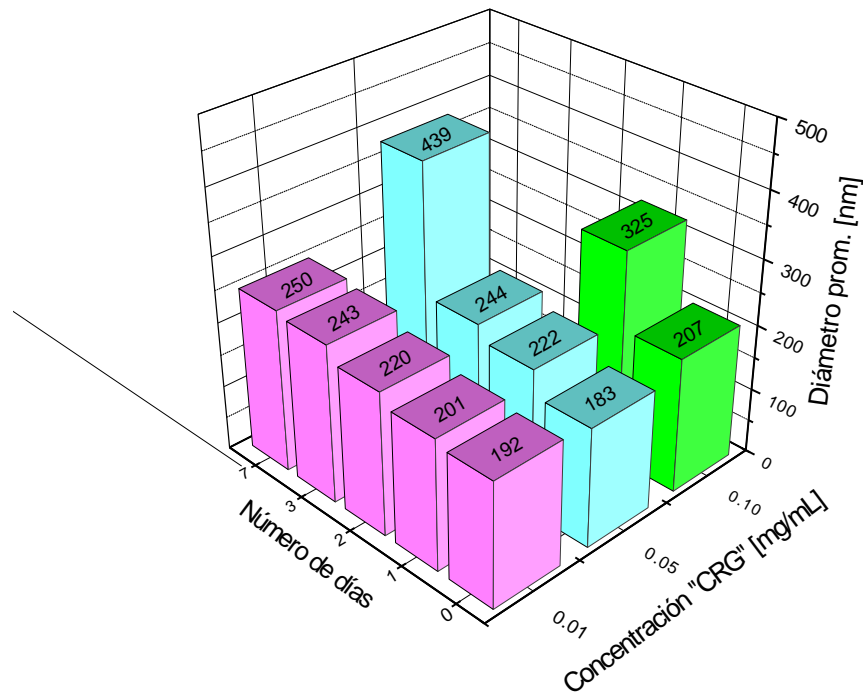


Figura 22. Diámetro promedio de partícula en función del tiempo de almacenamiento para dispersiones acuosas de CRG con diferente concentración.

3.3.4. Análisis estructural de grafeno empleando microscopía electrónica de barrido

Las partículas sólidas de grafeno que se analizaron por SEM, se obtuvieron a través de la aglomeración de sus láminas en dispersión acuosa. En esta conformación, se observó que el material consiste de láminas delgadas o escamas que se agregan de manera aleatoria y le dan una apariencia desordenada (fig. 23a).

Aunque no fue posible observar la estructura bidimensional de las láminas de grafeno aisladas y hacer una estimación de su espesor, las micrografías revelaron que el material presenta un alto grado de expansión (fig. 23b) y esto puede relacionarse con su gran área superficial.³⁰

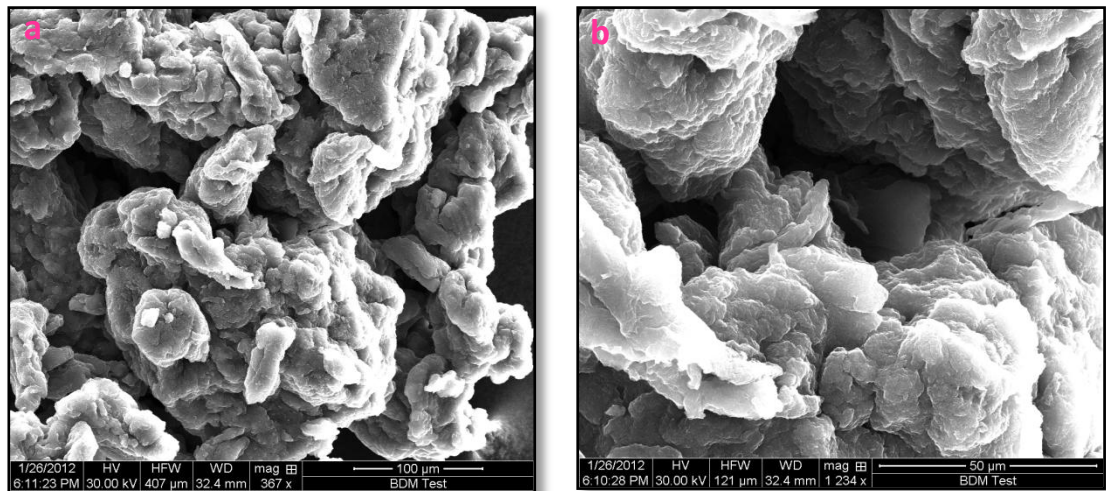


Figura 23. Imágenes SEM de láminas de grafeno aglomeradas con bajo poder de magnificación. (a) Apariencia general y (b) detalles del grado de exfoliación del material.

También se obtuvieron micrografías de alta resolución (fig. 24a) que se asemejan a las que se han publicado en la literatura (fig. 24b), específicamente a un trabajo de investigación donde el grafeno se obtuvo por reducción química en solución de GO empleando hidracina como agente reductor.³⁰ Estas imágenes revelan con mayor detalle la naturaleza intrínseca de las láminas de grafeno, por la cual tienden a adoptar una conformación semejante a un velo de seda arrugado, la cual les proporciona una mayor estabilidad vibracional.⁵

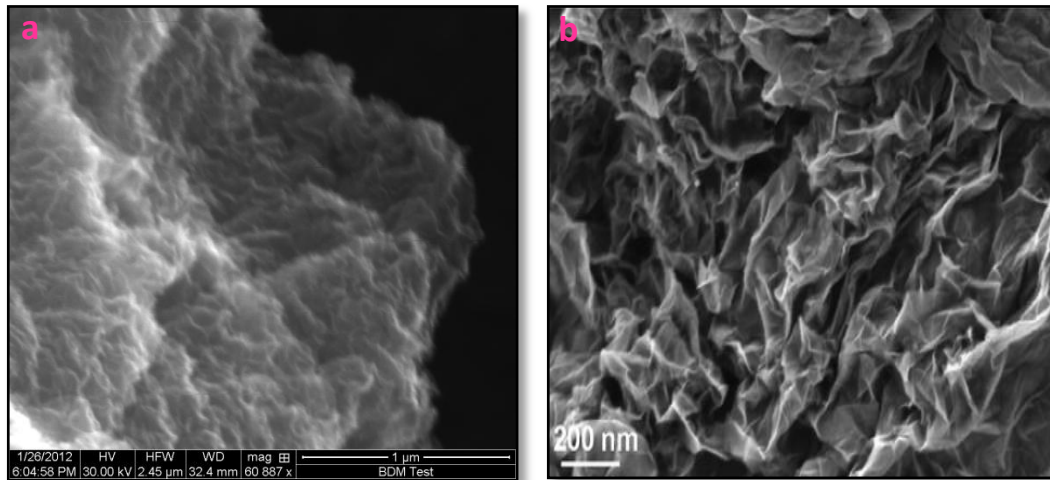


Figura 24. Micrografías SEM de láminas de grafeno obtenidas por reducción con (a) hidroxilamina y (b) hidracina.³⁰

Aunque no se realizaron mediciones para determinar la conductividad eléctrica del grafeno, en el análisis por SEM no fue necesario aplicar un recubrimiento metálico para observar su estructura y obtener micrografías con buena resolución. Adicionalmente no se observó degradación térmica en las regiones del material que se analizaron y estuvieron expuestas durante varios minutos al haz focalizado de electrones. Estas observaciones proporcionan una idea clara sobre la gran estabilidad de las láminas de grafeno y su capacidad para conducir la corriente eléctrica y disipar el calor.³⁰

4. CONCLUSIONES

- ❖ Los análisis de caracterización a través de técnicas espectroscópicas (DRX, UV-Vis, IR, DLS) y microscopía electrónica de barrido, revelaron que la metodología de síntesis empleada permitió obtener los materiales de interés (GO y CRG). Estos análisis también proporcionaron valiosa información estructural de cada uno de los materiales sintetizados.
- ❖ La selección de los microcristales de grafito que se emplearon, así como el tratamiento de exfoliación al que se sometieron, fueron procedimientos adicionales que se implementaron con el propósito de hacer más eficiente la oxidación del grafito. El análisis del proceso oxidativo a través de DRX reveló que estas condiciones fueron esenciales para lograr una conversión completa del material gráfitico en un periodo de tiempo relativamente corto. La optimización de este proceso también contribuyó notablemente a la simplificación del procedimiento empleado para purificar el producto sintetizado en esta etapa.
- ❖ La exfoliación del óxido de grafito mediante la aplicación de ultrasonido confirmó ser un mecanismo rápido y eficiente para la obtención de nanoláminas de óxido de grafeno en dispersión acuosa. Además, este tratamiento proporcionó un gran nivel de estabilidad y homogenización del material exfoliado, lo cual fue favorable para su almacenamiento y utilización durante varias semanas.
- ❖ La reducción con hidroxilamina del óxido de grafeno en solución acuosa, demostró ser un proceso simple y eficiente para la producción de nanoláminas de CRG con un gran nivel de dispersabilidad a bajas concentraciones.
- ❖ En términos generales, el procedimiento de síntesis implementado en este trabajo de investigación, podría representar una alternativa versátil y económica para la producción de grafeno a gran escala y su empleo en una gran variedad de aplicaciones.

5. RECOMENDACIONES

- ❖ Con respecto al almacenamiento de las dispersiones acuosas de óxido de grafeno, es importante llevar a cabo un control para conocer su estabilidad en el tiempo. Una forma muy práctica de hacerlo consiste en determinar el potencial Z y la distribución de tamaño con cierta regularidad (semanalmente, por ejemplo). En caso de observarse algún tipo de aglomeración, es factible que la aplicación de ultrasonido sea útil para deshacer los agregados y recuperar la estabilidad de las dispersiones. También se recomienda que la concentración de GO no sea mayor a 1.5 mg/mL. Esto permite tener un mayor grado de solvatación, inhibiendo o retardando la aglomeración de las partículas.
- ❖ Se sugiere estudiar el efecto de factores como la temperatura, el empleo de agentes estabilizantes y el tipo de recipientes de almacenamiento, sobre la estabilidad de las dispersiones acuosas de CRG en el tiempo. Con respecto al procedimiento de síntesis, es factible que el amoníaco en la mezcla de la reacción pueda acoplarse o remplazarse por otra base que no sea tan volátil y tenga el mismo desempeño. También es importante tener en cuenta la relación que se planteó entre la estabilidad y la concentración de las dispersiones de CRG.
- ❖ Existe un gran número de técnicas complementarias a las que se emplearon en la caracterización de los materiales analizados y que permiten obtener información adicional acerca de sus propiedades estructurales; por lo tanto, sería apropiado utilizarlas en la medida de lo posible, teniendo en cuenta que dicha información podría ser esencial para el desarrollo de alguna aplicación específica. Entre estas técnicas se destacan: espectroscopia Raman, microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), análisis termogravimétrico (TGA), resonancia magnética nuclear (^{13}C MAS) y BET para determinación de área superficial.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. C. Rodríguez; O. Vasilievna. **Propiedades y aplicaciones del grafeno.** Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas. UANL, 2008, XI (38), pp 17.
2. K. Novoselov; A. Geim; S. Morozov; D. Jiang; Y. Zhang; S. Dubonos; I. Grigorieva; A. Firsov. **Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films.** *Science*, **2004**, 306, pp 666-669.
3. J. Gonzales; A. Hernández; F. Guinea. **Electrónica del grafeno.** *Investigación y Ciencia*, **2010**, pp 42-49.
4. H. Guo; X. Wang; Q. Qian; F. Wang; X. Xia. **A Green Approach to the Synthesis of Graphene Nanosheets.** *ACS Nano*, **2009**, 3 (9), pp 2653-2659.
5. G. Wang; J. Yang; J. Park; X. Gou; B. Wang; H. Liu; J. Yao. **Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets.** *J. Phys. Chem.*, **2008**, 112, pp 8192–8195.
6. W. Choi; I. Lahiri; R. Seelaboyina; Y. Kang. **Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review.** *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, **2010**, 35 (1), pp. 53-71.
7. D. Marcano; D. Kosynkin; J. Berlin; A. Sinitskii; Z. Sun; A. Slesarev; L. Alemany; W. Lu; J. Tour. **Improved Synthesis of Graphene Oxide.** *ACS Nano*, **2010**, 4 (8), pp 4806-4814.
8. M. Katsnelson. **Graphene: Carbon in two dimensions.** Elsevier, *Materials today*, **2007**, 10 (1-2), pp 20-27.

9. **Scientific Background on the Nobel Prize in Physics 2010: GRAPHENE**, compiled by the Class Physics of the Royal Swedish Academy of Sciences, 5 October **2010**. (En línea). [acceso el 3 noviembre de 2010]. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2010/advanced-physicsprize2010.pdf
10. E. Martínez; M. Cifuentes; R. de Coss. **Grafeno: un paso hacia el futuro**. *Mundo Nano, UNAM*, **2009**, 1 (2), pp 15-16.
11. W. Hummers; R. Offeman. **Preparation of Graphitic Oxide**. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80 (6), pp 1339.
12. F. Carey. **Química Orgánica**. 6 ed., *Ed. Mc Graw Hill*, México. **2006**, pp 445.
13. M. Terrones; A. Botello; J. Campos; F. López; Y. Vega; J. Rodríguez; A. Elías; E. Muñoz; A. Cano; J. Charlier; H. Terrones. **Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications**. *Elsevier, Nano Today*, **2010**, 5, pp 351-372.
14. M. Wissler. **Graphite and carbon powders for electrochemical applications**. *Elsevier, Journal of Power Sources*, **2006**, 156, pp 142-150.
15. C. Hamilton; A. Barron. **GRAPHENE**. (En línea). [acceso el 25 octubre 2011]. <http://cnx.org/content/m29187/latest/>
16. Y. Geng; S. Wang; J. Kim. **Preparation of graphite nanoplatelets and graphene sheets**. *Elsevier, Journal of Colloid and Interface Science*, **2009**, 336, pp 592–598.

17. Y. Si; E. Samulski. **Synthesis of Water Soluble Graphene.** *ACS, Nano Letters*, **2008**, 8 (6), pp 1679-1682.
18. D. Skoog; J. Holler; T. Nieman. **Principios de análisis instrumental.** 5 ed., Editorial Mc Graw Hill, España, **2001**, pp 322, 353-355 (**UV-Vis**). 411, 438-441, 450-452 (**IR**). 291, 297-298, 315 (**DRX**). 578, 592-593 (**Microscopías**). 593-596 (**SEM**).
19. FACULTAD DE CIENCIAS E.P.N ECUADOR. **Revista FistMat.** **2004**, Vol. XIII (1,2), Chapter 3. (En línea). <http://www.ciencias.epn.edu.ec/> [acceso el 18 diciembre 2011].
20. M. Martínez; M. Vivas; S. Marreo; W. Meléndez; G. Garbán; A. Benavides. **Características morfológicas y cristalográficas del grafito de Osumita, Venezuela, y su uso como geotermómetro.** *Estudios Geol.*, **2003**, 58, pp 267-276.
21. **Caracterización de nanopartículas por medio de técnicas de dispersión de luz.** (En línea). <http://www.malvern.com/malvern/ondemand.nsf/id/SJES-8HMQ9K> [acceso el 30 de octubre 2011].
22. G. Tortora; B. Funke; C. Case. **Introducción a la microbiología.** 9^a ed., Editorial médica Panamericana, Argentina, **2007**, pp 56, 58.
23. **Geochemical Instrumentation and Analysis: Scanning Electron Microscopy.** (En línea). [acceso el 24 de noviembre 2010]. http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html

24. **Hielscher - Ultrasound Technology.** (En línea). [acceso el 17 de diciembre 2011]. http://www.hielscher.com/ultrasonics/mill_01.htm
25. **SONICS. Sonics & Materials, Inc.** Liquid processing: VibraCel. High intensity liquid processors. (En línea). <http://www.sonics.com/lp.htm> [acceso el 17 de diciembre 2011].
26. X. Zhou; J. Zhang; H. Wu; J. Zhang; S. Guo. **Reducing Graphene Oxide via Hydroxylamine: A simple and Efficient Route to Graphene.** *ACS, J. Phys. Chem.* **2011**, *115*, pp 11957-11961.
27. A. Higginbotham; D. Kosynkin; A. Sinitskii; Z. Sun; J. Tour. **Lower-Defect Graphene Oxide Nanoribbons from Multiwalled Carbon Nanotubes.** *ACS Nano*, **2010**, *4* (4), pp 2059–2069.
28. H. Laitinen; W. Harris. **Análisis Químico.** 2^a ed., *Ed. Reverté*, España, **1982**, pp 335.
29. **ALDRICH CHEMISTRY PRODUCTS.** (En línea). [acceso el 20 enero 2012]. <http://www.sigmaaldrich.com/us-export.html>.
30. S. Stankovich; D. Dikin; R. Piner; K. Kohlhaas; A. Kleinhammes; Y. Jia; Yue. Wu; S. Nguyen; R. Ruoff. **Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide.** *Elsevier, Carbon*, **2007**, *45*, pp 1558-1565.
31. D. Kosynkin; A. Higginbotham; A. Sinitskii; J. Lomeda; A. Dimiev; K. Price; J. Tour. **Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons.** *Nature Letters*, **2009**, *458*, pp 873-874.

32.X. Ling; L. Xie; Y. Fang; H. Xu; H. Zhang; J. Kong; M. Dresselhaus; J. Zhang; Z.Liu. **Can Graphene be used as a Substrate for Raman Enhancement?**. *ACS, Nano Letters*, **2010**, *10*, pp 553-561.