

UNIVERSIDAD DE OVIEDO
Departamento de Química Física y Analítica
Análisis Químico, Bioquímico y Estructural Avanzado

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES GRAFÉNICOS

APLICACIÓN EN ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA



INSTITUTO NACIONAL DEL CARBÓN

TESIS DOCTORAL
Cristina Botas Velasco
2013



RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

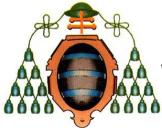
1.- Título de la Tesis	
Español/Otro Idioma: Síntesis y caracterización de materiales grafénicos. Aplicación en almacenamiento de energía.	Inglés: Synthesis and characterization of graphenic materials. Application in energy storage systems
2.- Autor	
Nombre: Cristina Botas Velasco	
Programa de Doctorado: "Análisis Químico, Bioquímico y Estructural Avanzado"	
Órgano responsable: Universidad de Oviedo	

RESUMEN (en español)

Entre los distintos métodos de preparación de materiales grafénicos, en esta tesis se ha utilizado la vía química, a través del óxido de grafito, por ser la más indicada para el tipo de aplicaciones a que van dirigidos los materiales (energía, medio ambiente y procesos químicos) y ofrecer la posibilidad de un fácil escalado. Tiene como objetivo final diseñar materiales de estructura y propiedades controladas, a través del grafito de partida y de los procesos utilizados en las distintas etapas implicadas en su preparación.

El trabajo realizado en la presente memoria incluye el estudio de la influencia en las características del material grafénico de: i) el grafito de partida, ii) el método de oxidación aplicado para la obtención del óxido de grafito (Brodie vs Hummers), iii) las condiciones de exfoliación del óxido de grafito, iv) el método empleado en la reducción del óxido de grafeno (química vs térmica) y iv) la temperatura utilizada en el proceso de exfoliación/reducción térmica del óxido de grafito. Además, algunos de los materiales grafénicos preparados han sido ensayados como electrodos positivos de baterías de flujo redox de vanadio.

Los resultados obtenidos muestran que la estructura cristalina del grafito de partida influye en el tipo y distribución de los grupos funcionales oxigenados presentes en el óxido de grafeno resultante (GO), así como en el tamaño de las



láminas. Los GOs obtenidos a partir de grafitos de mayor tamaño de cristal muestran un mayor tamaño de lámina, con grupos hidroxilo y epoxi localizados de forma preferente en el interior del plano basal. Los obtenidos a partir de grafitos de tamaños de cristal más pequeño presentan tamaños de lámina menores y una localización preferente de los grupos oxigenados en los bordes de lámina, con una mayor participación de grupos carboxilo. Estas diferencias estructurales han sido clave para su comportamiento durante los subsiguientes tratamientos de reducción. La influencia de la estructura del óxido de grafito (GrO) en su comportamiento durante el paso de exfoliación ha quedado patente por los diferentes tiempos requeridos y su efecto en el tamaño de las láminas de GO. Los GOs procedentes de grafitos más cristalinos presentan mayores rendimientos de exfoliación, tiempos menores y mayores tamaños de lámina.

El estudio del efecto de la temperatura en la exfoliación/reducción de GrO ha puesto en evidencia la simplicidad y efectividad del proceso, así como su versatilidad para producir materiales grafénicos de diferentes características estructurales y número de capas, siendo en todos los casos inferior a 10. El tratamiento empleado en la oxidación del grafito ha mostrado ser otro factor determinante de las características estructurales del GrO y en consecuencia de los GOs y grafenos resultantes. El método Brodie a pesar de ser menos severo que el Hummers, genera grupos funcionales oxigenados más estables (localizados en los bordes de lámina) ante la reducción térmica, y en consecuencia más difíciles de eliminar y por ende de reconstruir la estructura de grafito pristínico.

En su utilización como electrodo positivo de baterías de flujo redox de vanadio, los grafenos obtenidos por exfoliación/reducción térmica de GOs han resultado ser los más adecuados, por presentar una mayor recuperación de la estructura Csp², que los hace más conductores, y por la presencia de grupos hidroxilo remanentes en las láminas grafénicas, que proporcionan centros activos para las reacciones redox, además de favorecer el contacto de los electrodos con el electrolito.



RESUMEN (en Inglés)

The chemical route has been selected in this thesis, among the different methods used for the preparation of graphene materials, because it offers the possibility to prepare a wide range of materials which can be adequate for applications related to energy, environment and chemical processes (catalysis). Additionally, it offers the possibility of an easier scale up. The final aim is to design graphene materials of tailored structure and properties, based on the knowledge of the influence of the parent graphite and processing at the different steps involved in their preparation.

This Thesis includes a study of the influence on the characteristics of the graphenic material of: i) the parent graphite, ii) the oxidation method for obtaining graphite oxide (Brodie vs Hummers), iii) the conditions of the exfoliation of the graphite oxide (sonication time), iv) the type of reduction used for obtaining the graphene (chemical vs thermal) and iv) the temperature used in the process of thermal exfoliation/reduction of the graphite oxide. Moreover, some of the graphenic materials prepared have been tested as positive electrode redox flow battery of vanadium.

The achieved results show that the crystalline structure of the parent graphite influences the type and distribution of the oxygen functional groups present in the graphene oxide (GO) and the size of the GO sheets. GOs obtained from larger size crystal graphites show a larger sheet size, with hydroxyl and epoxy groups, preferentially located in the basal plane. The GO obtained from smaller crystal size graphite has lower size sheet and the functional groups are located at the edges of sheet with greater amount of carboxyl groups. These structural differences are very important to their behavior during the reduction treatments. The influence of the structure of the graphite oxide (GrO) during the exfoliation step has become obvious by the different times required and its effect on the size of GO sheets. The exfoliation of the GrOs obtained from more crystalline graphites requires shorter times and gives better GO yields with larger sheet sizes of the sheets.



The study of the temperature effect on the exfoliation/reduction of GrO has evidenced the simplicity and effectiveness of the process and its versatility for producing graphenic materials with different structural characteristics and number of layers, in all cases below 10. The treatment used in the oxidation of graphite has been determinant in the structural characteristics of GrO and consequently in the GOs and in the final graphene. The Brodie's method is less severe than Hummers one, but it generates more stable oxygen functional groups (located at the edges of sheets), which are more difficult to remove and thus the reconstruction of the pristine graphite structure.

Testing of the materials produced in vanadium redox flow battery, has evidenced a better performance of the graphene obtained by thermal exfoliation-reduction of GrOs. This is explained by a better restoration of the sp^2 C structure which directly affects the electrical conductivity of the material, together with the presence of some residual hydroxyl groups which act as active sides in the redox reactions and favor the contact of the electrode with the electrolyte.

"Lo malo de los reportajes es que uno tiene que contestar en el momento a un periodista todo lo que no supo contestarse a sí mismo en toda la vida...y encima pretenden que uno quede como inteligente..."

Quino

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	v
PREFACIO	vii
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. El Elemento Carbono y los Materiales de Carbono	4
1.2. El Grafito	13
1.2.1. Tipos de Grafito	14
1.2.2. Propiedades del Grafito	16
1.2.3. Aplicaciones Tradicionales del Grafito	19
1.3. El Grafeno	21
1.3.1. Propiedades del Grafeno	24
1.3.2. Síntesis de Grafenos	26
1.3.3. Aplicaciones y Perspectivas de Futuro	34
1.3.3.1. Almacenamiento de Energía Eléctrica	39
1.4. El Óxido de Grafeno (GO)	45
1.4.1. Síntesis del Óxido de Grafeno	45
1.4.2. Estructura del Óxido de Grafeno	50
1.4.3. Propiedades y Aplicaciones del Óxido de Grafeno	52
1.5. Reducción del Óxido de Grafeno	55
1.5.1. Reducción Química	58
1.5.2. Reducción Térmica	62

2. OBJETIVOS Y ESTRUCTURA DE LA MEMORIA	67
2.1. Objetivos de la Tesis Doctoral	69
2.2. Estructura de la Memoria	71
3. EXPERIMENTAL	73
3.1. Técnicas de caracterización empleadas	75
3.1.1. Técnicas Microscópicas	75
3.1.1.1. Microscopía Óptica	75
3.1.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	77
3.1.1.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	78
3.1.1.4. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	80
3.1.2. Técnicas Espectroscópicas	82
3.1.2.1. Difracción de Rayos-X (XRD)	82
3.1.2.2. Espectroscopia Raman	84
3.1.2.3. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)	86
3.1.2.4. Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)	89
3.1.2.5. Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis)	90
3.1.3. Otras Técnicas	91
3.1.3.1. Distribución de Tamaño de Partícula	91
3.1.3.2. Análisis Elemental	91
3.1.3.3. Desorción Térmica Programada (TPD)	92
3.1.3.4. Análisis Termogravimétrico (TGA)	93
3.1.3.5. Adsorción Superficial de Gases (BET)	94
3.1.3.6. Voltamperometria Cíclica (CV)	97
3.2. Materiales de partida	99
3.2.1. Preparación de los Grafitos	99

3.2.1.1.	Síntesis de Coques.....	99
3.2.1.2.	Síntesis de Grafitos.....	100
3.2.2.	Caracterización de los Materiales de Partida.....	102
3.2.2.1.	Caracterización de los Coques.....	102
3.2.2.2.	Caracterización de los Grafitos.....	102
3.3. Preparación de los Materiales Grafénicos.....	106	
3.3.1.	Preparación de los Óxidos de Grafeno.....	106
3.3.1.1.	Método Hummers Modificado.....	106
3.3.1.2.	Exfoliación del Óxido de Grafito.....	107
3.3.2.	Reducción Química.....	108
3.3.3.	Reducción Térmica.....	109
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	113	
4.1. Resúmenes de los Artículos.....	116	
4.1.1. <i>Artículo 1.</i> Efecto de la Estructura Cristalina del Grafito en el Óxido de Grafeno	116	
4.1.2. <i>Artículo 2.</i> Influencia de la Etapa de Exfoliación en el Óxido de Grafeno.....	118	
4.1.3. <i>Artículo 3.</i> Efecto de las Características del Óxido de Grafeno en el Grafeno Obtenido por Reducción Química.....	119	
4.1.4. <i>Artículo 4.</i> Efecto de la Temperatura de Exfoliación/ Reducción del Óxido de Grafito en el Grafeno	121	
4.1.5. <i>Artículo 5.</i> Influencia del Método de Oxidación.....	123	
4.1.6. <i>Artículo 6.</i> Aplicación en Baterías de Flujo Redox de Vanadio de Grafenos Obtenidos por Exfoliación/ Reducción Térmica de Óxido de Grafito	126	

Índice

4.2. Artículo 1.....	129
4.3. Artículo 2.....	149
4.4. Artículo 3.....	167
4.5. Artículo 4.....	191
4.6. Artículo 5.....	223
4.7. Artículo 6.....	249
5. CONCLUSIONES	271
6. ANEXO	275

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría hacer constar mi agradecimiento a mis directoras de Tesis Doctoral, *Dra. Rosa Menéndez y Dra. Patricia Álvarez*, por su inestimable ayuda y todo el tiempo, esfuerzo y cariño dedicado a esta Tesis. Muchas gracias.

Al *Consejo Superior de Investigaciones Científicas* (CSIC) por permitir el desarrollo de este trabajo en el Instituto Nacional del Carbón (INCAR), al *Ministerio de Economía y Competitividad* por financiar el proyecto CONSOLIDER INGENIO 2010 MULTICAT (CSD 2009-00500), dentro del cual se enmarca esta Tesis y a todos los participantes del mismo con los que he tenido el placer de colaborar. Al *Gobierno del Principado de Asturias*, por la concesión de una beca Severo Ochoa para la realización de mi Tesis Doctoral.

También quiero agradecer su ayuda a mi tutora de Tesis, *Dra. M^a Dolores Gutiérrez*, no sólo por su ayuda en esta etapa, sino también por el tiempo que pasé en el Laboratorio de Técnicas Cromatográficas de la Universidad de Oviedo antes de comenzar mi etapa en el INCAR. No quisiera olvidarme del *Dr. Domingo Blanco*, que fue el director de mi Tesis de Licenciatura y de mi Trabajo de Investigación, de la *Dra. Pilar Arias*, ni de mis compañeros de Croma con quienes tantas cosas compartí (*Dani D., David, Jaime, Sergio, Sara...*).

Al *Dr. Francisco Rodríguez Reinoso*, por permitirme realizar una estancia en su grupo, la cual fue muy enriquecedora, tanto desde el punto de vista científico como personal. A todos los miembros del Laboratorio de Materiales Avanzados de la Universidad de Alicante, en especial a *Sole, Erica, Mateus, Mirian y David* por hacerme sentir como en casa.

A los Doctores *Clara Blanco, Ricardo Santamaría y Marcos Granda* por su ayuda y sus consejos durante todo este tiempo. Especialmente a *Clara*, por su paciencia y a Rosa por el esfuerzo realizado en la elaboración final de la Memoria. Así como a todos los miembros del grupo con los que tuve el placer

de coincidir durante estos años, a las ya Doctoras, *Alba* y *Tereisa*, a los que están pasando esta etapa conmigo (*Silvia* y *Noel*) y a los que están a medio camino (*Patri D.*, *Nati*, *Ana*,...). A *Zoraida*, por todo el trabajo que compartimos y por su ayuda. Y muy especialmente a *Nati*, *David*, *Noel* y *Dani B.* que son mucho más que compañeros para mí, gracias por todos esos momentos, tanto los buenos como los malos, por convertiros en tan poco tiempo en parte tan importante de mi vida... A *Patri B.* y a *Ana*, por estos meses, en los que habéis hecho mi trabajo mucho más llevadero con vuestra ayuda y amistad.

A toda la gente del INCAR que me ha apoyado durante la realización de la Tesis y han hecho que me sintiese a gusto desde el primer día.

A mis amigos, los que comenzaron sus Tesis Doctorales conmigo (*Ana*, *Raquel*, *Graci*, *Chus*,...), los que piensan que estamos locos (*Sonso*, *Nuri*, *Crepo*, *Carmen*, *Paula*, *Vero*, *Bea*,...) y a *Dani F.*, por todos esos momentos que compartimos, por animarme y entenderme siempre. Gracias!!!

A mis padres, a *Marta*, *Olga* y *Paco*, por aguantarme y apoyarme cada día. Muchas gracias.

A mis abuelos, que siempre están presentes aunque no están, por creer en mí y por su cariño.

He de decir que no cambiaría ni un momento de los últimos años, MUCHAS GRACIAS A TODOS por compartirlos conmigo.

Cristina Botas

PREFACIO

No oí hablar del grafeno hasta que comencé la Tesis Doctoral y últimamente no hablo de otra cosa. Por eso, antes de comenzar el desarrollo de la Memoria, voy a hacer un pequeño resumen de como fui conociendo las diferentes formas alotrópicas del carbono.

Cuando estudiaba la asignatura de *ciencias naturales* en el colegio (no hace tanto tiempo, 1992) nos enseñaron que el carbono podía ser amorfo o cristalino, en tal caso éste podía presentarse como grafito o diamante, ya que por aquel entonces aún no incluían el fullereno ni los nanotubos de carbono en los libros de texto (descubiertos en 1985 y 1991, respectivamente). Por tanto, hasta que estudié química en el instituto (1998), no sabía que existía una tercera forma alotrópica del carbono, el fullereno. Más adelante, en la Facultad de Química (2001), nos enseñaron que el carbono tenía cuatro formas alotrópicas, añadiendo así los nanotubos de carbono a las anteriores. No fue hasta finales de 2009, poco tiempo antes de que comenzara a trabajar en el Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC), que oí por primera vez el término *grafeno*. Por lo que creo que a pesar de que el carbono se conoce desde hace miles de años, aún nos queda mucho por descubrir de este elemento tan versátil.

Cristina Botas

Introducción

1.1. El Elemento Carbono y los Materiales de Carbono

1.2. El Grafito

1.2.1. Tipos de Grafito

1.2.2. Propiedades del Grafito

1.2.3. Aplicaciones Tradicionales del Grafito

1.3. El Grafeno

1.3.1. Propiedades del Grafeno

1.3.2. Síntesis de Grafenos

1.3.3. Aplicaciones y Perspectivas de Futuro

1.3.3.1. Almacenamiento de Energía Eléctrica

1.4. El Óxido de Grafeno (GO)

1.4.1. Síntesis del Óxido de Grafeno

1.4.2. Estructura del Óxido de Grafeno

1.4.3. Propiedades y Aplicaciones.

1.5. Reducción del Óxido de Grafeno

1.5.1. Reducción Química

1.5.2. Reducción Térmica

El grafeno, aislado por primera vez en 2004 por Andre Geim y Konstantin Novoselov, posee excelentes propiedades por ser un cristal bidimensional. Es más duro que el diamante y más resistente que el acero y sin embargo, ligero como las fibras de carbono y más flexible que éstas. Conduce la electricidad mejor que el cobre y es un excelente conductor térmico que puede comportarse simultáneamente como un metal o como un semiconductor. Además, prácticamente no tiene efecto Joule, es casi completamente transparente, tan denso que ningún gas lo puede atravesar y capaz de soportar la radiación ionizante. Por todo ello, no es de extrañar que se esté convirtiendo en el material del S. XXI.

A pesar del gran interés que ha despertado en todas las disciplinas científicas y el gran progreso en la investigación sobre el grafeno, todavía queda un largo camino por recorrer para que este material sustituya a otros materiales como el silicio, no sólo en prototipos, sino en la vida cotidiana. Esto es debido principalmente a la dificultad de producir grafeno con la calidad requerida a gran escala.

El éxito en esta tarea no se concibe sin un conocimiento profundo de los materiales, de su comportamiento durante las sucesivas etapas implicadas en el proceso de preparación del grafeno y las consiguientes implicaciones tanto a nivel estructural como de sus propiedades.

1.1. EL ELEMENTO CARBONO Y LOS MATERIALES DE CARBONO

El carbono es un elemento químico que pertenece al grupo de los no metales, de número atómico 6 y símbolo C. Tiene tres isótopos, dos estables (C^{12} y C^{13}) y uno radioactivo (C^{14}), siendo el C^{12} (Figura 1.1) la forma de carbono más abundante en la naturaleza. Se presenta en distintas formas alotrópicas o como carbono amorfo y es el pilar básico de la química orgánica. Se conocen cerca de 16 millones de compuestos de carbono y forma parte de todos los seres vivos conocidos.

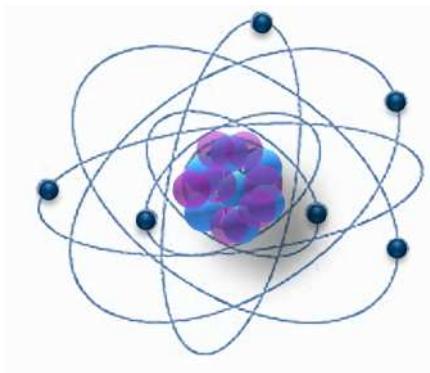


Figura 1.1. Átomo de carbono 12.

Por su configuración electrónica, $1s^22s^22p^2$, el átomo de carbono es muy versátil. Tiene la capacidad de unirse con otros elementos o consigo mismo a través de distintos tipos de enlace y formar una gran variedad de materiales con estructuras y propiedades muy diferentes (Figura 1.2). A continuación se resumen los principales tipos de enlace:

- La combinación de átomos de carbono con hibridación **sp¹** (Figura 1.2a), donde participa un electrón en el orbital 2s y un electrón en el orbital 2p, da lugar a cadenas de átomos en las que cada átomo de carbono está unido a otro átomo de carbono por un enlace triple y a un segundo átomo de carbono por un enlace sencillo; estas cadenas pueden ser tan largas como se desee. Este tipo de estructuras constituyen una forma alotrópica del carbono poco común: los **carbinos**, estos pueden presentar una estructura lineal o cíclica (Figura 1.2b).
- Uniones mediante **enlaces σ y π**, hibridación **sp²** (Figura 1.2c). En este tipo de hibridación, el orbital atómico 2s se mezcla con dos orbitales 2p para generar tres orbitales moleculares.

En este caso, si cada átomo de carbono se une covalentemente a otros 3 átomos de carbono mediante orbitales híbridos sp² se forma una red plana de tipo hexagonal, que da lugar a la forma alotrópica del **grafeno** (Figura 1.2d). Si las láminas de grafeno se encuentran unidas entre sí mediante fuerzas de van der Waals, el material resultante es el **grafito** (Figura 1.2e).

1. Introducción

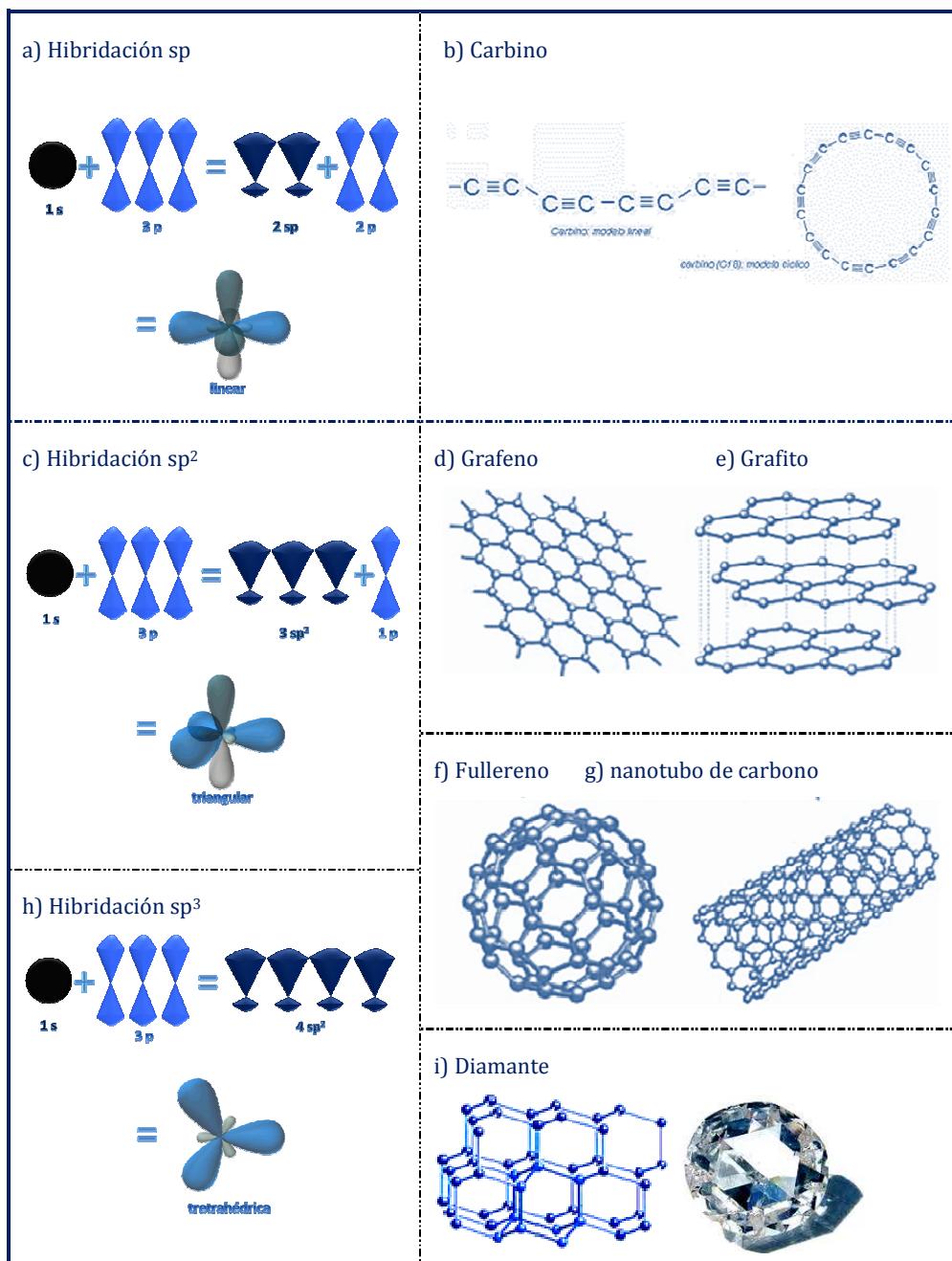


Figura 1.2. Distintos tipos de hibridación y formas alotrópicas del carbono.

En teoría, las estructuras resultantes de las uniones sp^2 pueden ser muy diferentes entre sí. Sin embargo, la mayoría de los materiales de carbono con hibridación sp^2 se pueden considerar formados por unidades grafénicas, con mayor o menor orden estructural, conectadas por regiones menos ordenadas (Figura 1.3)¹. El grafeno puede ser considerado como una unidad estructural básica en dos dimensiones para los materiales de carbono. Puede hacerse una pelota para formar fullerenos (0D), enrollarse formando nanotubos (1D) o apilarse para formar grafito (3D).¹

- **Formas sp^{2+3}** , hibridación **intermedia entre la sp^2 y la sp^3** . Este tipo de hibridación hace posible que los átomos de carbono puedan combinarse formando hexágonos y pentágonos en estructuras tridimensionales cerradas, dando lugar a **fullerenos** (Figura 1.2f), **nanotubos de carbono** (Figura 1.2g) y nanoespumas de carbono.
- Los **enlaces σ** , vía hibridación **sp^3** (Figura 1.2h), proceden de la hibridación del orbital 2s con los tres orbitales 2p. Se generan cuatro orbitales dispuestos en estructura con forma de tetraedro, que dan lugar a sólidos con estructuras tridimensionales, rígidas e isótropas como el **diamante** (Figura 1.2i).

¹ A.K. Geim & K.S. Novoselov. *The rise of graphene*. **Nat. Mater.** **2007**; **6**: 183–191.

1. Introducción

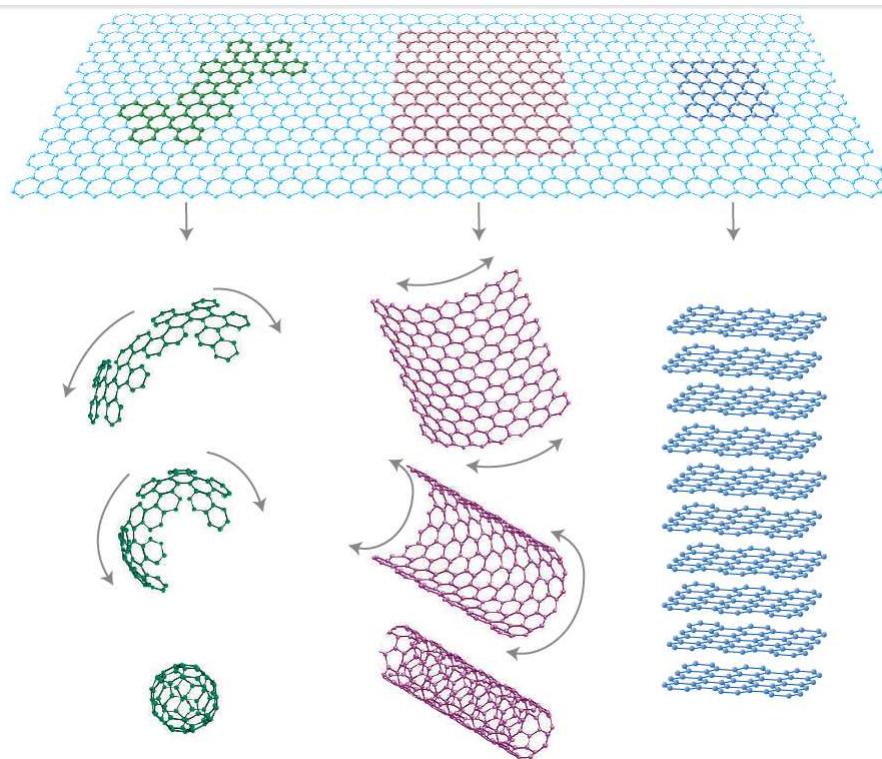


Figura 1.3. El grafeno como unidad estructural básica de los materiales de carbono.¹

Los materiales de carbono están integrados mayoritariamente por átomos de carbono, según su grado de perfección estructural se pueden clasificar en materiales **grafíticos**, en los que los planos basales están paralelos unos a otros formando una red cristalina tridimensional próxima a la del grafito y **no grafíticos**. El término *grafito* suele emplearse, aunque de forma incorrecta, para definir materiales grafíticos.

Los materiales no grafíticos se clasifican a su vez en dos grupos: **grafitizables** y **no grafitizables**.² Un material de carbono grafitable es aquel que, si bien inicialmente no es grafítico, se puede transformar en grafítico mediante un tratamiento a temperaturas superiores a 2500 °C,³ como es el caso de la brea o el coque, entre otros. Mientras que los materiales no grafitizables no se transforman en grafíticos aunque se sometan a elevadas temperaturas.³

Las **breas**, proceden tanto de carbón como de petróleo, son precursores de materiales grafitizables por excelencia. El hecho de estar constituidas mayoritariamente por mezclas de hidrocarburos, fundamentalmente aromáticos y heterocíclicos,³ hace que atraviesen durante el tratamiento térmico (en atmósfera inerte) por una fase líquida, tipo cristal líquido donde se generan las unidades estructurales pregrafíticas. Esto es lo que se conoce como **proceso de carbonización**. Desde un punto de vista químico, durante este proceso se generan radicales libres que interaccionan entre sí dando lugar a moléculas de mayor tamaño (mesógenos) a través de reacciones de condensación aromática. Cuando estas moléculas alcanzan un tamaño crítico (~ 400 uma), a temperaturas en torno a 450 °C, aparece lo que se conoce como mesofase (fase intermedia anisótropa, visible al microscopio óptico – Figura 1.4-). A medida que aumenta la temperatura y/o el tiempo del tratamiento, las esferas de mesofase coalescen y solidifican formando el coque (~ 600 °C). La composición del precursor aromático y las condiciones en que se realiza el proceso de carbonización condicionarán el desarrollo de la mesofase y esta a su vez la estructura cristalina del coque resultante. El coque

² R. E. Franklin. *Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons*, P. Roy. Soc. London A Maht. Phys. **1951**; 209: 196-218.

³ F. Rodríguez-Reinoso. *Comité internacional para la caracterización y la terminología del carbón*, Carbon **1989**; 27: 305-312.

1. Introducción

de brea es un material no grafitico, pero sí grafitizable o parcialmente grafitizable, por lo que al ser sometido a un proceso de grafitización dará lugar a un material grafitico (Figura 1.4)



Figura 1.4. Esquema del proceso de carbonización/grafitización.

El **proceso de grafitización** es un tratamiento térmico realizado en vacío o atmósfera de argón o helio a temperaturas normalmente entre 2400 y 3000 °C. La transformación en una estructura grafitica ordenada comienza a producirse lentamente cuando se superan los 1800 °C y tiene lugar a mayor velocidad a partir de 2200 °C. La Figura 1.5 muestra la secuencia de cambios estructurales que tienen lugar en un material carbonoso grafitizable con el tratamiento térmico.⁴

⁴ J.A. Griffiths & H. Marsh in Proceedings 14th Biennial Conference on Carbon, Ed. A.C.S., Penn State University, USA, 117. (1979).

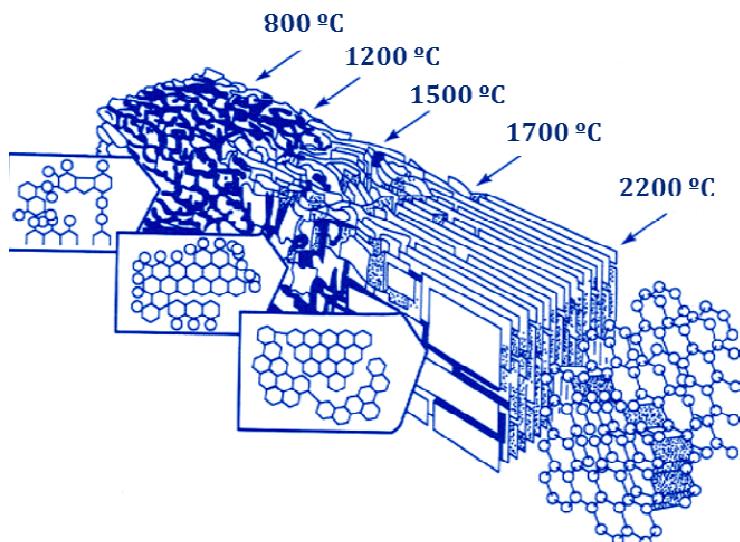


Figura 1.5. Proceso de carbonización/grafitización. Modelo de Griffiths-Marsh.⁴

Como se observa en la Figura 1.5, cuando un material grafitizable está carbonizado, presenta apilamientos relativamente paralelos de las unidades estructurales grafíticas, pero tanto la forma como el tamaño de estas láminas es bastante heterogéneo. Además, presentan una estructura hexagonal poco regular ya que existen numerosas vacantes y heteroátomos. Con el aumento gradual de la temperatura, los planos basales crecen lateralmente al unirse a otros y va disminuyendo el número de defectos presentes en cada lámina. En el rango de temperaturas 2000-2300 °C se forma la estructura turbostrática,⁵ relativamente desordenada, en la que el ordenamiento cristalino es de corto alcance ya que los diferentes apilamientos no poseen ninguna correlación con los adyacentes. A temperaturas superiores a los 2300 °C los apilamientos de los planos basales alcanzan un mayor grado de paralelismo y los heteroátomos desaparecen completamente. El estado final

⁵ M. Inagaki & R.A. Meyer *Stress Graphitization en Chemistry and Physics of Carbon* P.A. Thrower and L.R. Radovic, Editors. Marcel Dekker, Inc: New York, Vol.26:149. 1999

1. Introducción

corresponde a una estructura grafítica policristalina, obtenida a temperaturas superiores a los 2500 °C.

El proceso de obtención de materiales grafíticos descrito incluye reacciones en fase sólido/líquido y ha sido tratado en detalle por ser el utilizado en esta Tesis Doctoral. No obstante, este tipo de materiales también se pueden obtener por depósito de carbono, en fase vapor, a partir de hidrocarburos volátiles (metano, etileno, etano, etc.) a temperaturas superiores a 1800 °C, sobre sustratos adecuados.³ Este procedimiento se denomina depósito químico en fase vapor, CVD (del inglés *Carbon Vapor Deposition*).

1.2. EL GRAFITO

El término *grafito* deriva del griego *graphein* que significa escribir. Su nombre es debido a que ésta fue una de sus primeras aplicaciones. Este término, estrictamente hablando, describe un material ideal con una estructura de grafito perfecta y sin ningún tipo de defecto. La certeza de la existencia del grafito se debe a B. Brodie, quien en 1855 demostró su naturaleza carbónica al obtener CO₂ por combustión de grafito.

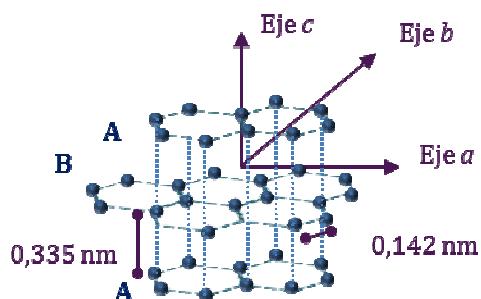


Figura 1.6. Estructura cristalina del grafito hexagonal.

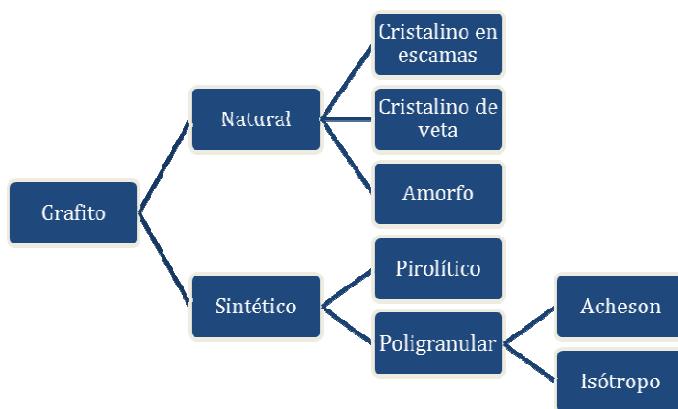
Los átomos de carbono en los materiales grafíticos están unidos en el plano mediante enlaces sp², configurando los planos basales con estructura grafénica que se encuentran apilados paralelamente y unidos entre sí por fuerzas de van der Waals (enlaces π deslocalizados). La distancia entre planos basales es de 0,335 nm. Dependiendo del apilamiento de las láminas existen dos formas alotrópicas diferentes: el grafito hexagonal (Figura 1.6), que es la forma termodinámicamente estable en la que la secuencia de apilamiento de las láminas es ABAB; y el grafito romboédrico, que es una forma termodinámicamente menos estable, y mucho menos abundante, con una secuencia de apilamiento ABCABC.⁶

⁶ F. Fanjul. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo. 2002

1. Introducción

1.2.1. TIPOS DE GRAFITO

Los grafitos se pueden dividir en dos grandes grupos, natural y sintético (Esquema 1.1). El *grafito natural* es un mineral compuesto por carbón grafítico, cualquiera que sea su perfección cristalina.³ Este tipo de grafito es empleado desde tiempos prehistóricos. Es un mineral relativamente abundante en la naturaleza que está constituido mayoritariamente por carbono (80-90 %) y suele presentar impurezas inorgánicas de distinta naturaleza (SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , etc.). Sus propiedades y composición vienen determinadas por su localización geológica (principalmente se encuentra en China, India, Brasil, Corea del Norte y Canadá) y su proceso natural de formación.



Esquema 1.1. Tipos de grafito

El grafito natural se presenta en tres formas (Esquema 1.1): grafito cristalino en escamas, grafito cristalino de veta y grafito amorfo. El *grafito cristalino en escamas (flake)* está constituido por partículas discretas en forma de placas planas con bordes angulosos, redondeados o irregulares. Se encuentra en rocas metamórficas como el mármol gneiss, el cuarzo o la mica. Su contenido en carbono es del 70-96 %. El *grafito cristalino de veta*, como su nombre indica, cristaliza en forma de vetas las cuales se acumulan en grandes

bolsas. Se cree que su origen se debe al depósito de carbono en fase líquida o gaseosa. Su contenido en carbono es del 80-99 %. El tercer tipo de grafito natural que se conoce es el *grafito amorfo*, se forma a partir de sedimentos ricos en hulla y posee cierta estructura *cristalina*, en la que los *cristales* son muy pequeños y no están bien definidos. Su contenido en carbono es menor del 85 %. Este último tipo de grafito no es adecuado, en principio, para su utilización en la preparación de grafenos por su bajo orden estructural y elevado contenido en materia mineral.

El *grafito sintético*, fue preparado por primera vez a principios del S. XX, deriva de precursores orgánicos, los cuales deben de ser carbonizados, en la mayor parte de los casos, y grafitizados. Los grafitos comerciales tradicionales son *poligranulares*, término que incluye a todos los grafitos sintéticos compuestos de granos que pueden distinguirse claramente al microscopio, siendo el de tipo *Acheson* y los isótropos los más habituales. El primero de estos grafitos debe su nombre a E.G. Acheson, quien después de patentar un método en 1893 para fabricar SiC a partir de carbono amorfo y óxido de silicio, descubrió que calentando éste a alta temperatura ($> 2500^{\circ}\text{C}$) se descompone dando lugar a un grafito sintético prácticamente puro. El grafito isótropo se utiliza en la fabricación del *grafito moldeado*. Se calienta una mezcla de coque y un aglomerante (brea de alquitrán de hulla o de petróleo, generalmente) a baja temperatura ($\sim 150^{\circ}\text{C}$) para que funda el aglomerante y se mezclen, esta mezcla se prensa, se carboniza y se grafitiza ($2600\text{-}3000^{\circ}\text{C}$), finalmente puede tener lugar un proceso de mecanizado. La etapa de prensado (extrusión, moldeado o presión isostática) determinará la orientación preferencial de los cristales del grafito. Si se aplica presión isostática, la fuerza se aplica por igual en todas direcciones obteniéndose un producto de naturaleza isótropa a partir del cual se produce el grafito isótropo de alta

1. Introducción

densidad. En la extrusión, los cristales se alinean en la dirección de la extrusión, mientras que en el moldeado lo hacen en dirección perpendicular a la presión.

El grafito pirolítico, también es un grafito sintético, obtenido por CVD (apdo. 1.1) a temperaturas superiores a 1800 °C o por tratamiento térmico de grafitización de un carbón pirolítico (obtenido por CVD). Este tipo de grafitos presentan un alto grado de orientación cristalográfica preferencial del eje *c*. Si el grafito pirolítico se trata a temperaturas superiores a 2500 °C da lugar a un grafito pirolítico altamente orientado (HOPG, del inglés Highly Ordered Pyrolytic Graphite).³

1.2.2. PROPIEDADES DEL GRAFITO

El grafito es un **material anisótropo** (Figura 1.6), lo que hace que algunas de sus propiedades varíen considerablemente cuando se miden a lo largo de las direcciones *ab* (dentro del plano basal) o en la dirección *c* (perpendicular a al plano basal).⁶

Propiedades Físicas

Es un mineral suave, de color gris a negro y brillo metaloide, es estable, inodoro y no tóxico. Tiene la peculiaridad de que no funde en condiciones normales (presión atmosférica), produciéndose su sublimación a temperaturas del orden de 3725 °C, por lo que es extremadamente refractario. El resto de sus principales propiedades físicas aparecen resumidas en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Propiedades físicas del grafito

Forma cristalina	Hexagonal
Parámetro de celda	$a_0 = 0,246$ $c_0 = 0,671$
Densidad a 25 °C y 1 atm	2,26
Punto de sublimación a 1 atm (estimado)	3725 °C
Punto triple (estimado)	3925 °C
Punto de ebullición (estimado)	4285 °C
Calor de fusión	46,8 kJ mol ⁻¹
Calor de vaporización a gas monoatómico (estimado)	716,9 kJ mol ⁻¹
Electronegatividad de Pauling	2,5

La mayoría de los materiales grafíticos presentan valores de densidad menores de 2,26 g cm⁻³, que es el valor teórico del cristal perfecto, debido a la presencia de imperfecciones estructurales, tales como porosidad, vacantes y dislocaciones.

Propiedades Eléctricas

Eléctricamente puede ser considerado un semimetal en la dirección *ab*, es un buen conductor eléctrico, y un aislante en la dirección *c*. Esto es debido a su estructura atómica; la banda de valencia más alta está solapada con la banda de conducción más baja vacía, y los cuatro electrones de valencia deslocalizados forman una banda de conducción parcialmente ocupada entre los planos basales. Estos electrones se pueden mover fácilmente por el plano basal.⁶ En la dirección *c*, el espacio entre los planos basales es

1. Introducción

comparativamente grande y no hay un mecanismo para que los electrones se muevan de un plano a otro.

La resistividad eléctrica del grafito aumenta con la temperatura en el plano basal, al igual que lo hace en los metales, mientras que en la dirección *c* disminuye ligeramente.

Propiedades Térmicas

La conductividad y la expansión térmica están fuertemente condicionadas por la anisotropía del grafito. Puede ser considerado un buen conductor en la dirección *ab*. Sin embargo, la conductividad térmica en la dirección *c* cae de manera importante, siendo en esa dirección un buen aislante a temperatura ambiente.

La expansión térmica depende de la fortaleza del enlace atómico, por lo que también presenta una elevada anisotropía. La distancia entre los átomos de carbono, al igual que en el resto de los materiales de carbono, dependerá de la temperatura. En el plano basal, dirección *ab*, presenta baja expansión térmica, inferior a la de mayor parte de los materiales. Mientras que en la dirección *c* donde los enlaces son más débiles, la expansión térmica superará a la del eje *ab* en un orden de magnitud.

Propiedades Mecánicas

El grafito se deslamina fácilmente en la dirección *c*, donde la fuerza de los enlaces es baja, mientras que en el plano basal la fortaleza del enlace es mucho mayor y por tanto su ruptura es difícil.

Propiedades Químicas

Es uno de los materiales más inertes. Es resistente a la mayoría de los ácidos, bases y agentes corrosivos. La principal excepción a su excelente resistencia química son los elementos del grupo 16 (oxígeno, azufre, selenio y teluro).⁶

Su reactividad química también se ve afectada por su anisotropía, por este motivo será mucho más inerte en los planos basales que en los bordes o que en los defectos estructurales de los planos.⁷ Por ello, los materiales grafíticos constituidos por grandes cristales y pocos defectos son los menos reactivos.

1.2.3. APLICACIONES TRADICIONALES DEL GRAFITO

El grafito natural comenzó a explotarse en torno al año 1564 cuando se descubrió la primera mina de este mineral desconocido por aquel entonces, que fue denominado plombagina, ya que presentaba un color gris parecido al del plomo y al igual que este dejaba marcas cuando se pasaba por una superficie.

En 1795 se mezcló polvo de grafito con arcilla, cortando el producto resultante en pequeñas barras que luego se cocían, nació así el primer lápiz. En el último siglo, la aparición de los grafitos sintéticos ha ampliado el ámbito de aplicaciones. Además de para fabricar la mina de los lápices, entre sus aplicaciones más comunes, se utiliza para hacer ladrillos y crisoles. Es un buen

⁷ P.L. Walker. *Carbon: an old but new material revisited*. **Carbon** 1990; 28: 261-279.

1. Introducción

lubricante sólido y se emplea en la fabricación de diversas piezas en ingeniería como pistones, juntas, arandelas, rodamientos, etc.

Al ser uno de los materiales más refractarios, es empleado en la industria metalúrgica. Siendo usado en la producción de ladrillos de magnesita-grafito, los cuales se usan en hornos de arco eléctrico, en refractarios de alúmina-grafito para la colada continua, ya que aporta propiedades de resistencia al impacto térmico y a la corrosión de los refractarios de alúmina. También se utiliza en la manufactura de crisoles y en la fabricación de componentes de cohetes, fuselajes, reactores nucleares, etc. Se emplea en revestimientos, como recubrimiento de explosivos, de fundición de hierro y acero; en recubrimientos para frenos y en aleaciones metálicas. Además de emplearse para aumentar el contenido en carbono de los aceros.

Debido a que es autolubricante y ligero se usa en la industria aeronáutica y en la fabricación de submarinos para hacer conductores para motores y otros equipos eléctricos, así como en la sinterización, donde se mezcla grafito de alta pureza con polvos de metal para obtener fórmulas específicas empleadas en la industria automotriz.

Por ser buen conductor de la electricidad se utiliza en la elaboración de electrodos. En la industria química se emplea en la fabricación de caucho, explosivos y pulimentos. En la elaboración de fibras y municiones, como agente aislante en las coladas de acero y como relleno para juntas y cojinetes. También es un componente en la elaboración de pinturas y pigmentos.

1.3. EL GRAFENO

A pesar de que aparentemente el *descubrimiento* de los tres últimos alótropos del carbono (fullereno, nanotubo y grafeno) (Figura 1.7), se ha producido en un periodo reciente y relativamente corto de tiempo (1985-2004), estos materiales ya habían sido previstos, descubiertos o descritos mucho tiempo antes, pero no se les había dado importancia o no se había apreciado su potencial.⁸ De hecho el grafeno ya se empleó a principios de los años 40,⁹ a raíz de los primeros estudios en profundidad del grafito (Figura 1.7), para la realización de cálculos teóricos de propiedades eléctricas. En los años 60 se descubrió que los compuestos de intercalación del grafito podían ser superconductores (Figura 1.7) y se realizaron intentos de preparar capas delgadas de grafito.^{8,10} El término *grafeno* se propuso en 1986 para definir a *cada una de las capas del grafito*,^{11,12} pero hasta 2004 se pensó que era termodinámicamente inestable, ese año Konstantin Novoselov y Andrew Geim aislaron el grafeno en la Universidad de Manchester.¹³ Por ese motivo fueron galardonados con el Premio Nobel de Física en 2010.

⁸ F. Reinoso. Alótropos del carbono: Experimentos de laboratorio que se hacen famosos años después. **Boletín del GEC** 2011; 19: 1-3.

⁹ C. Soldano et al. Production, properties and potential of graphene. **Carbon** 2010; 48: 2127-2150.

¹⁰ C. Roscoe & J.M. Thomas. The identification and some physico-chemical consequences of non-basal edge and screw dislocations in graphite. **Proc. Royal Society (A)** 1967; 297: 397-407.

¹¹ V. Singh et al. Graphene based materials: Past, present and future. **Progress in Materials Science** 2011; 56: 1178-1271.

¹² J.Jecqudez and C. Mazieres. A study of some alkali metal-furan-graphite compounds and of their charge transfer characteristics. **Carbon** 1986; 24 (6): 757-756.

¹³ K.S. Novoselov et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science** 2004; 306: 666.

1. Introducción

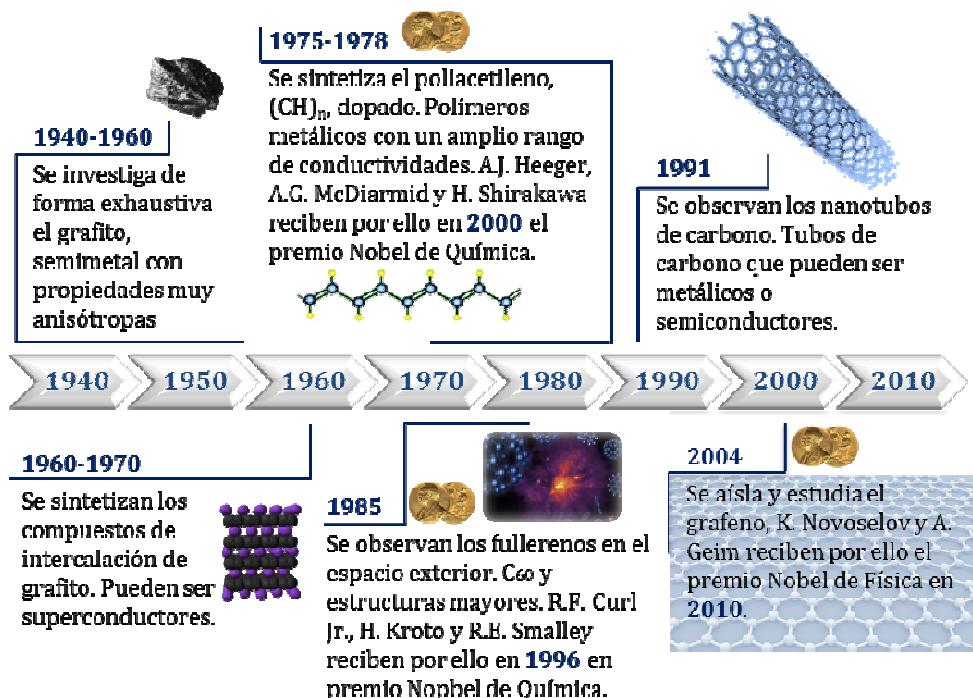


Figura 1.7. Hitos en la investigación en los materiales de carbono. (Figura adaptada del artículo *Electrónica del Grafeno* de Carmona et al. *Investigación y Ciencia* 2010; 408: 42-48).¹⁴

Actualmente, la comisión de la IUPAC ha establecido que: "anteriormente, se han utilizado para el término grafeno descripciones como capas de grafito, capas de carbono u hojas de carbono... no es correcto utilizar, para una sola capa, un término que incluya el término grafito, que implica una estructura tridimensional. El término grafeno debe ser usado sólo cuando se trata de las reacciones, las relaciones estructurales u otras propiedades de capas individuales". En este sentido, el grafeno ha sido definido como un hidrocarburo aromático policíclico infinitamente alternante de anillos de sólo

¹⁴ J. González Carmona et al. *Electrónica del grafeno*. *Investigación y ciencia* 2010; 408: 42-48.

seis átomos de carbono. Sin embargo, el término *grafeno* actualmente se suele aplicar de manera incorrecta para hacer referencia a agrupaciones de unas pocas láminas de grafeno, generalmente usando los términos *grafeno monocapa*, *bi-capa* y *multi-capa* (< 10), ya que sus propiedades son diferentes.¹¹

En resumen, el grafeno (Figura 1.8) es, como se ha mencionado en el apdo. 1.1, una forma alotrópica del carbono; es un material bidimensional, donde cada átomo de carbono se une a otros tres átomos de carbono mediante enlaces sp^2 para formar una lámina plana con una estructura semejante a la de un panel de abeja.

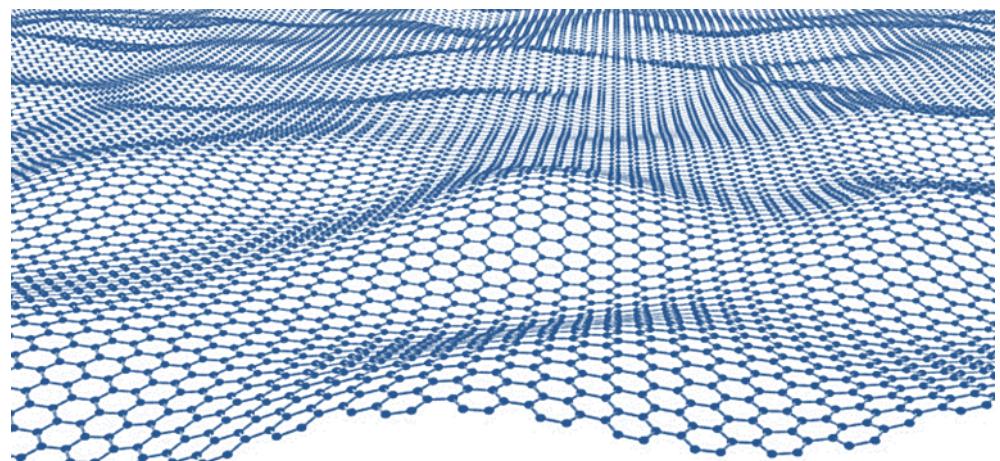


Figura. 1.8. Lámina de Grafeno

Este material, y en general todos los cristales bidimensionales, han pasado inadvertidos durante mucho tiempo, ya que basándose tanto en cálculos teóricos¹⁵ como en observaciones experimentales,¹⁶ se creía que los

¹⁵ L.D. Landau. *Zur Theorie der phasenumwandlungen II*. **Phys. Z. Sowjetunion** **1937**; 11: 26–35.

¹⁶ N.D. Mermin. *Crystalline order in two dimensions*. **Phys. Rev.** **1968**; 176: 250–254.

1. Introducción

materiales bidimensionales no existían sin formar parte de estructuras tridimensionales.

Desde que en 2004 se aisló el grafeno, la investigación sobre este material ha crecido exponencialmente como demuestra la evolución en el número de publicaciones de la Figura 1.9.

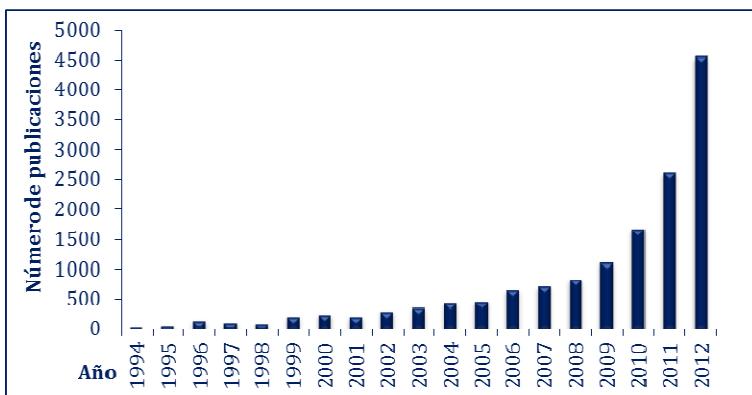


Figura 1.9. Número de publicaciones sobre el grafeno en los últimos años.

1.3.1. PROPIEDADES DEL GRAFENO

El grafeno, es el cristal bidimensional más delgado de la naturaleza (su espesor es el correspondiente a un solo átomo de carbono), lo que le confiere algunas de sus extraordinarias propiedades, las cuales se resumen a continuación:

- Es casi completamente transparente y tan denso, que ni siquiera el helio lo puede atravesar.

- Es mucho más resistente que el acero (200 veces) y más duro que el diamante.
- Es igual de ligero y más flexible que las fibras de carbono.
- Es un excelente conductor térmico.
- Es capaz de soportar la radiación ionizante.
- Prácticamente no tiene efecto Joule, se calienta menos al conducir los electrones.
- Tiene una alta movilidad de portadores, así como un bajo nivel de ruido, lo que permite que sea utilizado como canal en transistores de efecto de campo (Field-Effect Transistor o FET, en inglés).
- Puede reaccionar químicamente con otras sustancias para formar compuestos con diferentes propiedades.

Pero, posiblemente, la característica más interesante del grafeno está relacionada con su conductividad eléctrica. Tiene un gap nulo (Figura 1.10) lo que hace que este material se comporte simultáneamente como un metal y como un semiconductor,¹⁴ en el que los electrones se mueven a gran velocidad, debido a que se comportan como cuasipartículas sin masa. Además, presenta un efecto llamado efecto Hall cuántico, que implica que la conductividad del grafeno nunca puede ser cero (su valor mínimo depende de la constante de Planck y la carga del electrón). Debido a las propiedades anteriores, los electrones del grafeno pueden moverse libremente por toda la lámina y no se quedan aislados en zonas de las que no pueden salir.¹¹

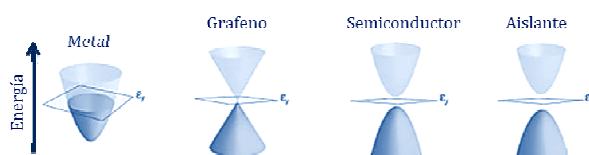


Figura 1.10. Bandas de energía de los distintos tipos de materiales.¹⁴

1. Introducción

1.3.2. SÍNTESIS DE GRAFENOS

La **exfoliación mecánica**, que fue empleada por K. Novoselov y A. Geim para aislar el grafeno por primera vez,¹³ ya había sido empleada con anterioridad con el propósito de obtener láminas delgadas a partir de HOPG.⁸ El método consiste en ir exfoliando las capas de HOPG manualmente con cinta adhesiva. Para ello se pega la cinta adhesiva sobre el grafito (Figura 1.11a) y después se despega lentamente (Figura 1.11b); este proceso se repite con el grafito que está depositado en la cinta, hasta que se consigue tener una sola capa de grafeno.

Actualmente este procedimiento se está simplificando. En lugar de las múltiples exfoliaciones, se presiona el grafito sobre una superficie, generalmente Si/SiO₂, y se frota suavemente la cinta por la otra cara para asegurar un contacto entre el HOPG y el sustrato (Figura 1.11c), finalmente se retira lentamente la cinta (Figura 1.11d) dejando láminas de grafeno depositadas sobre el sustrato, junto con grafenos de varias capas y material grafítico. Una vez depositadas las láminas es necesario localizarlas, generalmente empleando un microscópico óptico, es un proceso tedioso que consume mucho tiempo.

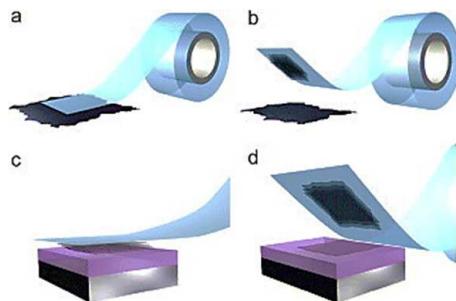


Figura 1.11. Representación de la exfoliación micromecánica de un grafito.

Con este procedimiento se obtienen grafenos de gran calidad estructural y gran tamaño ($\sim 200 \mu\text{m}$). Sin embargo tiene grandes inconvenientes ya que es totalmente manual, el rendimiento es muy bajo y además, no es posible posicionar estas láminas de manera controlada.

Por los motivos anteriormente expuestos, la exfoliación mecánica tal y como se viene realizando no es un método a emplear industrialmente (Figura 1.12). De ahí que se haya seguido indagando en nuevos procedimientos de síntesis de grafenos. Actualmente, hay muchos métodos, pero ninguno es *perfecto* ya que, generalmente, los que proporcionan láminas de alta calidad no permiten una producción elevada a un precio *razonable*. Por otro lado, los que sí permiten una elevada producción de monoláminas, dan lugar a grafenos con más defectos y por lo tanto, con peores propiedades eléctricas (Figura 1.12). Esto no es necesariamente negativo, ya que no todas las aplicaciones del grafeno requieren el mismo grado de perfección estructural.

1. Introducción



Figura 1.12. Precio de la producción en gran escala de grafenos frente a la calidad de las láminas. Entre paréntesis se mencionan algunas de las posibles aplicaciones de los materiales grafénicos según el método de síntesis. (Figura adaptada del artículo *A roadmap for graphene* K.S. Novoselov et al. *Nature* 2012; 490: 192-200).¹⁷

Una alternativa a la exfoliación mecánica (Figura 1.13a)^{11, 18} es la **exfoliación en fase líquida** (Figura 1.13d), éste método se basa en aumentar la distancia interlaminar de las capas del grafito para disminuir la interacción entre ellas (fuerzas de van der Waals) y poder separar las láminas grafénicas, generalmente empleando ultrasonidos. Entre las distintas estrategias que se emplean para separarlas fácilmente se incluye la intercalación de pequeñas moléculas (cloruros o fluoruros metálicos -NaCl, SbF₅, AsF₅⁻, H₂O₂, H₂SO₄,

¹⁷ K.S. Novoselov et al. *A roadmap for graphene*. *Nature* 2012; 490: 192-200.

¹⁸ M. Inagaki et al. *Graphene: preparation and structural perfection* *J. Mater. Chem.* 2011; 21: 3280-3294.

etanol o ácido acético, entre otras)¹⁹ o polímeros, lo que genera compuestos de intercalación de grafito que son exfoliados mediante ultrasonidos.^{11,20} El principal inconveniente de esta técnica es que los compuestos de intercalación necesitan largos tiempos de ultrasonidos, que conducen a la formación de láminas individuales de bajas dimensiones laterales, a la vez que se generan defectos estructurales, por otro lado permite obtener grafenos con elevados rendimientos y bajos costes (Figura 1.12). Si previamente se oxida el grafito se acortan considerablemente los tiempos de ultrasonidos requeridos para separar las láminas. Además, ésta es una de las alternativas que mejores rendimientos ofrece actualmente.

Al oxidar el grafito casi se triplica la distancia interlaminar (de 0,335 a 0,9 nm) debido a la incorporación de los grupos oxigenados, los cuales además aumentan la hidrofilia de las láminas favoreciendo su exfoliación para obtener óxido de grafeno (GO). En el siguiente apartado (apdo. 1.4.) se comentarán en más profundidad las características del GO y el proceso de obtención de grafeno mediante esta técnica.

¹⁹ F. Bonaccorso et al. *Production and processing of graphene and 2d crystals*. **MaterialsToday** **2012**; 15(12): 564-589.

²⁰ A.A. Green & M.C. Hersam. *Solution phase production of graphene with controlled thickness via density differentiation*. **Nano. Lett.** **2009**; 9: 4031-4036.

1. Introducción

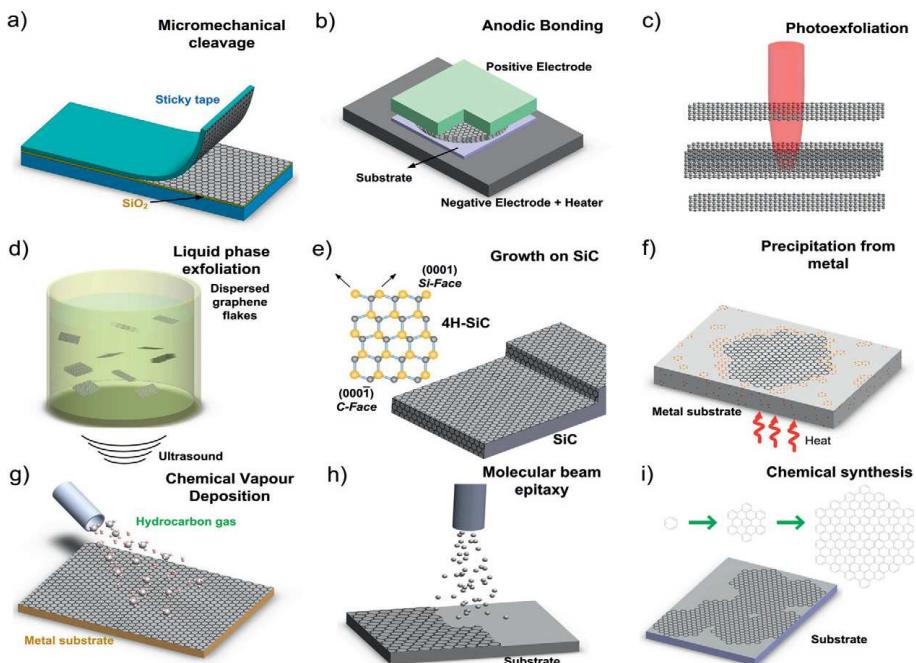


Figura 1.13. Representación esquemática de distintas técnicas para producir grafenos.¹⁹ a) Exfoliación mecánica. b) Unión anódica. c) Fotoexfoliación. d) Exfoliación en fase líquida. e) Crecimiento en SiC. Las esferas amarillas y grises representan átomos de Si y C, respectivamente. f) Segregación/ precipitación del carbono contenido en un sustrato metálico. g) CVD. h) Crecimiento Epitaxial. i) Crecimiento molecular a partir de benceno.

Otra opción para obtener grafenos es la **intercalación de metales alcalinos**, formando así un compuesto de intercalación del grafito con el metal alcalino (generalmente potasio, KC_8) el cual se puede tratar térmicamente con vapor de isopreno para que las moléculas de isopreno reaccionen con el potasio y polimericen, lo que provoca la exfoliación del grafito,¹⁸ también se puede emplear etanol en lugar de isopreno, las láminas de grafeno obtenidas de esta manera suelen estar enrolladas o presentar ondulaciones, especialmente en los bordes, denominándose por ello *nanoscrolls*. Si se hace reaccionar con tetrahidrofurano (THF) se forma un compuesto, K (THF) \times C24,

que exfolia espontáneamente en N-metilpirrolidona (NMP) para dar láminas de grafeno monocapa y nanoribbons. Los grafenos producidos de esta manera estarán cargados negativamente y serán sensibles al aire.¹⁸

La apertura de nanotubos y nanofibras da lugar a grafenos denominados *nanoribbons*, ya que son estrechos y alargados. Actualmente existen varios métodos para preparar nanoribbons,²¹ como la intercalación-exfoliación, que implica tratamientos con NH₃ líquido y Li, y la posterior exfoliación utilizando HCl y tratamientos térmicos (Figura 1.14a)^{22,23} o la ruta química (Figura 1.14b), donde se emplean ácidos y agentes oxidantes (por ejemplo H₂SO₄ y KMnO₄) para comenzar a romper los enlaces C-C.²⁴ En los métodos catalíticos (Figura 1.14c) nanopartículas metálicas cortan el nanotubo longitudinalmente,^{22,25} también se puede hacer pasar una corriente eléctrica a través del nanotubo, método eléctrico²¹ (Figura 1.14d) o incrustar los nanotubos en una matriz polimérica para cortarlos con un plasma de Ar, método fisicoquímico.²⁶

Los grafenos obtenidos por este procedimiento presentan peores cualidades a los obtenidos por exfoliación mecánica de grafito debido a los

²¹ M. Terrones et al. *Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications*. **Nano Today** **2010**; 5: 351-372.

²² A.L. Elías et al. *Longitudinal Cutting of Pure and Doped Carbon Nanotubes to Form Graphitic Nanoribbons Using Metal Clusters as Nanoscalpels*. **Nano Lett**, **2010**; 10: 366-372.

²³ A.G. Cano-Marquéz et al. *Ex-MWNTs: Graphene Sheets and Ribbons Produced by Lithium Intercalation and Exfoliation of Carbon Nanotubes*. **Nano Letters** **2009**; 9: 1527-1533.

²⁴ D.V. Kosynkin et al. *Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons*. **Nature** **2009**; 458: 872-876.

²⁵ M. Terrones. *Unzipped Nanotubes*. **Nature** **2009**; 485: 845-846.

²⁶ L. Jiao et al. *Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes* **Nature** **2009**; 458: 877-880.

1. Introducción

defectos que presentan en los bordes, pero se puede controlar su tamaño con facilidad y, por su forma de cinta, pueden ser de gran interés en ciertas aplicaciones, principalmente en electrónica. Así, uno de los retos principales en este campo es la eliminación de los defectos de los bordes. Actualmente se está investigando al respecto, así como en la producción de nanoribbons a partir de otros materiales (BN, MoS₂, WS₂, ZnO, TiO₂).²¹

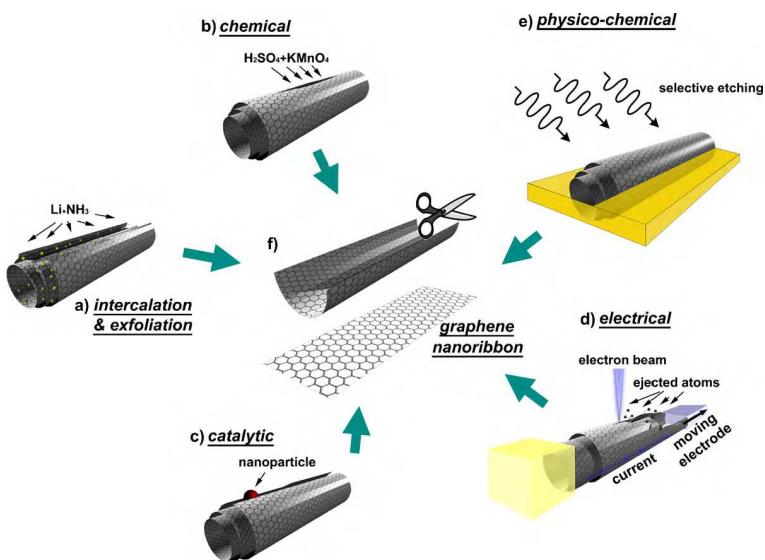


Figura 1.14. Esquema de las diferentes formas de obtener nanoribbons: a) intercalación-exfoliación, b) ruta química, c) método catalítico, d) método eléctrico, e) método fisicoquímico; f) nanoribbon.²¹

Los procedimientos revisados hasta aquí forman parte del grupo de los denominados métodos descendentes (*top-down*), producen estructuras muy pequeñas desde materiales de mayores dimensiones. Por otro lado, se encuentran las técnicas denominadas ascendentes (*bottom-up*) en las que se parte de pequeñas moléculas, generalmente en forma gaseosa, para formar láminas de grafeno. Éste es el caso de la **descomposición térmica de SiC**

(Figura 1.13e), que consiste en el tratamiento térmico de cristales de carburo de silicio, lo que causa la eliminación por evaporación de los átomos de silicio, provocando así una grafitización parcial de la lámina superior al reorganizarse los átomos de carbono.²⁷ Sin embargo, el control sobre el número de láminas, la separación de las láminas del sustrato y/o la transferencia de las mismas a otros sustratos, son etapas que aún deben ser perfeccionadas para poder aplicar esta técnica a la producción en gran escala.^{28,29}

Otros métodos englobados dentro de las técnicas *bottom-up* son el **crecimiento molecular** de pequeñas moléculas orgánicas, como benceno (Figura 1.13i) o policarburos aromáticos, cuya estructura y grupos funcionales pueden ser controlados, para producir policarburos aromáticos denominados *nanografenos*³⁰ o el **CVD** (Figura 1.13g), que se basa en la descomposición a alta temperatura de hidrocarburos sobre un sustrato metálico (los más empleados son el cobre y el níquel)³⁰ donde los átomos de carbono resultantes de la descomposición se reorganizan, produciendo así una o varias láminas de grafeno.³¹ Mediante el control de las orientaciones cristalográficas del sustrato metálico se pueden obtener grafenos de tamaño considerable, en teoría sólo limitado por el tamaño del substrato. A pesar de que es un proceso muy lento ya se está empleando para la producción industrial de grafenos, debido a la buena calidad y bajo coste de las láminas de grafeno producidas (Figura 1.12).

²⁷ C. Berger, et al. *Ultrathin Epitaxial Graphite: 2D Electron Gas Properties and a Route toward Graphene-based Nanoelectronics*. **J. Phys. Chem. B** **2004**; 108: 19912-19916.

²⁸ C. Berger et al. *Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene*. **Science** **2006**; 312:1191-1196.

²⁹ H. Huang. *Bottom-up growth of epitaxial graphene on 6HSiC (0001)*. **ACS Nano** **2008**; 2 (12): 2513-2518.

³⁰ K.S Kim et al. *Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes*. **Nature** **2009**; 457:706-710.

³¹ X. Li, *Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils*. **Science** **2009**; 324 (5932): 1312-1314.

1. Introducción

Existen otros métodos, como los electroquímicos (Figura 1.13b), la fotoexfoliación (Figura 1.13c) o la segregación y precipitación del carbono presente en sustratos metálicos (Figura 1.13f). Dado que existe una actividad investigadora frenética en la búsqueda de nuevas vías de síntesis o la mejora de las ya existentes, es de esperar importantes avances en un periodo corto de tiempo.

1.3.3. APLICACIONES Y PERSPECTIVAS DE FUTURO

Actualmente se están desarrollando prototipos de grafeno para informática, concretamente para transistores de microprocesadores. De hecho se han conseguido transistores de efecto de campo de grafeno (G-FET, por sus siglas en inglés: Graphene Field-Effect Transistor) 10 veces más rápidos que los de silicio.³² Estos chips alcanzan velocidades de hasta 1000 GHz. También se han diseñado discos duros del mismo tamaño de los de hoy día, pero capaces de almacenar 1000 veces más información. Estos prototipos son muy prometedores, pero al ser necesario emplear grafenos de alta calidad para su desarrollo, aún queda un largo camino para verlos en el mercado.¹⁷

En electrónica se están produciendo tintas conductoras basadas en grafeno que pueden ser utilizadas para fabricar antenas de identificación por radiofrecuencia (RFID, por sus siglas en inglés: Radio Frequency Identification Device) y contactos eléctricos para pantallas flexibles. En aviación el Pentágono ha asignado tres millones de dólares a la Universidad de Princeton para que desarrolle diminutas hojas de grafeno que, añadidas al combustible

³² H. Wang et al. *Graphene Frequency Multipliers*. IEEE Electron Device Letters 2009; 30: 547-549.

empleado en los motores de los aviones supersónicos, consigan una optimización en su funcionamiento y una reducción en el consumo y la contaminación ambiental.³³

En estos momentos ya existen sensores basados en grafenos para numerosas aplicaciones. Este es el caso de un sensor de bajo consumo y masa que ha sido desarrollado por la NASA (por sus siglas en inglés: National Aeronautics and Space Agency) para el análisis de la atmósfera. El objetivo de este dispositivo es medir oxígeno atómico (formado por la disociación de O₂ provocada por la radiación UV del sol) en la parte superior de la atmósfera.³⁴ Además, la NASA está colaborando con el Instituto Tecnológico de Massachusetts, MIT, para producir grandes láminas de grafeno por CVD, con la finalidad de sustituir a los instrumentos, relativamente grandes, que actualmente emplean para detectar las tensiones internas y el estrés de los materiales que integran sus satélites.³⁴ Existen sensores de grafeno que no sólo son capaces de medir un determinado parámetro, sino que también son capaces de almacenar esta información, como el sensor de temperatura creado por la empresa *Thin Film Electronics ASA* de Oslo³⁵ (Figura 1.15a).

Y cómo no, el grafeno está revolucionando el mundo de la tecnología móvil y las pantallas táctiles, ya que permite desarrollar pantallas flexibles, planas y transparentes y móviles ultrafinos (Figura 1.15b).³⁶ El desarrollo de la tecnología móvil va necesariamente asociado al desarrollo de los sistemas de almacenamiento de energía, donde sus propiedades electroquímicas, su espesor y su alta área superficial han propiciado su uso en el desarrollo de

³³ www.grafeno.com

³⁴ www.nasa.gov

³⁵ www.thinfilm.no

³⁶ www.graphenea.com

1. Introducción

sistemas de almacenamiento de energía, entre ellos baterías. De este aspecto se hablará en el siguiente apartado (apdo. 1.3.3.1).

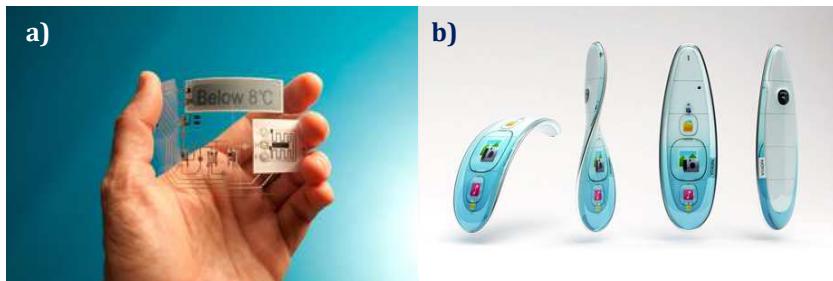
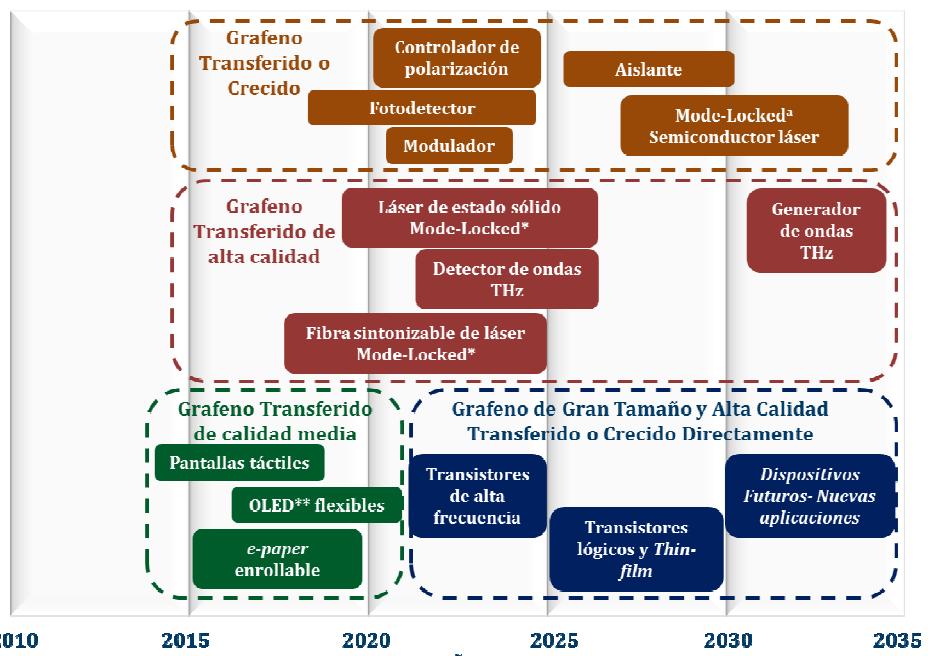


Figura 1.15. Dispositivos basados en grafeno: a) sensor de temperatura desarrollado por la empresa *Thin Film Electronics ASA*, b) teléfono móvil flexible desarrollado por la empresa *NOKIA*.

Actualmente todos estos dispositivos solo son prototipos y aún falta un tiempo para que sean una realidad. Dado que las diferentes aplicaciones requieren diferentes calidades de grafeno; las que requieren grafenos de calidad más baja serán las primeras en estar en el mercado, seguramente en pocos años, mientras que las que necesiten calidad pueden tardar aún décadas.

En base a la evolución de la investigación (proyectos en curso) y los desarrollos tecnológicos alcanzados, Novoselov *et al.*¹⁷ han elaborado una agenda a 20 años vista (Figura 1.16). Según este *mapa de ruta* las pantallas táctiles flexibles serán una realidad en pocos años (2012-2018), abriendo así las puertas a una gran variedad de dispositivos flexibles. Calculan el desarrollo de los primeros prototipos de *papel electrónico* para 2015. Pero su comercialización vendrá determinada por la capacidad de preparar grafeno con la calidad suficiente. Calculan que el desarrollo de redes de

comunicaciones inalámbricas ultraveloces, o de dispositivos ultraprecisos de diagnóstico médico no será factible hasta finales de la década de 2020. En el mismo sentido estiman que a partir de 2030, se podría pensar en construir diminutas sondas de grafeno con las que transportar fármacos teledirigidos contra tumores y, en último término, sustituir al silicio.



*Mode-locking es una técnica óptica por la que se puede producir con un láser pulsos de luz extremadamente cortos , de pico o femtosegundos. **OLED (Organic Light-Emitting Diode) diodo que se basa en una capa electroluminiscente formada por una película de componentes orgánicos que reaccionan, a una determinada estimulación eléctrica, generando luz por sí mismos.

Figura 1.16. Línea temporal de las posibles aplicaciones futuras de los materiales grafénicos en base a los proyectos actuales. Aplicaciones fotónicas (en granate), ópticas (en naranja), de las pantallas de grafeno (en verde) y electrónicas (en azul). (Figura adaptada del artículo *A roadmap for graphene* K.S. Novoselov et al. Nature 2012; 490: 192-200).¹⁷

1. Introducción

El grafeno es un cristal único en el sentido de que combina muchas propiedades mecánicas y electrónicas superiores a las de cualquier otro material. Por ello es lógico pensar que además de sustituir a otros materiales en aplicaciones ya existentes, aparezcan nuevas aplicaciones pensadas para este material, lo que posiblemente conllevará el desarrollo de nuevas tecnologías.¹⁷

El avance tecnológico en el desarrollo de nuevos dispositivos se refleja en la generación de nuevas patentes. Las últimas cifras de patentes relacionadas con el grafeno muestran un fuerte aumento desde 2007. A finales de 2012 había 7351 patentes y solicitudes de patente en todo el mundo. La mayor parte de ellas (2200) son de instituciones y empresas chinas. EE.UU. ocupa el segundo lugar con 1754 patentes. El Reino Unido, cuna del grafeno, tiene 54.³⁷

La Unión Europea está haciendo grandes inversiones en la investigación sobre el grafeno. Un ejemplo de ello es la asignación, por parte de la Comisión Europea de Tecnologías Emergentes Futuras (FET, *Future Emergent Technology*), de 1.000,000.000 € al consorcio Graphene-Flagship.³⁸ El motivo de esta cuantiosa asignación es potenciar el desarrollo de los materiales de grafeno para diversas aplicaciones durante un periodo de 10 años. El consorcio integra centros de investigación y empresas de distintos países europeos, con la capacidad de ir incorporando nuevas ideas y grupos a lo largo de dicho periodo.

³⁷ www.bbc.co.uk

³⁸ www.graphene-flagship.eu

1.3.3.1. Almacenamiento de Energía Eléctrica

Del amplio abanico de potenciales aplicaciones de los materiales grafénicos, se dedica de forma específica en esta Tesis un apartado al almacenamiento de energía por ser la aplicación en la que se han ensayado algunos de los materiales sintetizados.

Propiedades como la elevada conductividad eléctrica, una alta relación superficie-volumen, estabilidad mecánica y actividad electroquímica hacen del grafeno un material ideal para su uso en dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía.

Debido al gran impacto medioambiental que está produciendo el incremento en la demanda de energía eléctrica cada vez se promueve más la generación de ésta a partir de fuentes renovables. Por su carácter variable e impredecible el principal inconveniente de estas fuentes es su discontinuidad, por eso es necesario el uso de sistemas de almacenamiento de energía. Éstos integrados en sistemas de generación de energía renovable dotan de mayor autonomía y robustez a los mismos, por lo que cada vez son más empleados. Además, el diseño de los nuevos dispositivos móviles (teléfono, ordenadores, etc.) implica el desarrollo de sistemas de almacenamiento de energía que sean capaces de satisfacer su demanda energética.

Estos sistemas se caracterizan tanto por la cantidad de energía que son capaces de almacenar como por la potencia máxima que suministran según muestra el diagrama de Ragone (Figura 1.17).³⁹ En él se observa que las baterías son los sistemas capaces de almacenar más energía, si tenemos en

³⁹ R. Kötz & M. Carlen. *Principles and applications of electrochemical capacitors*. *Electrochimica Acta* **2000**; 45: 2483–2498.

1. Introducción

cuenta que las pilas de combustible no son estrictamente dispositivos de almacenamiento de energía, sino sistemas electroquímicos capaces de proporcionar grandes cantidades de energía eléctrica a bajas potencias.⁴⁰ Las baterías son los dispositivos más empleados en el campo del almacenamiento de energía.

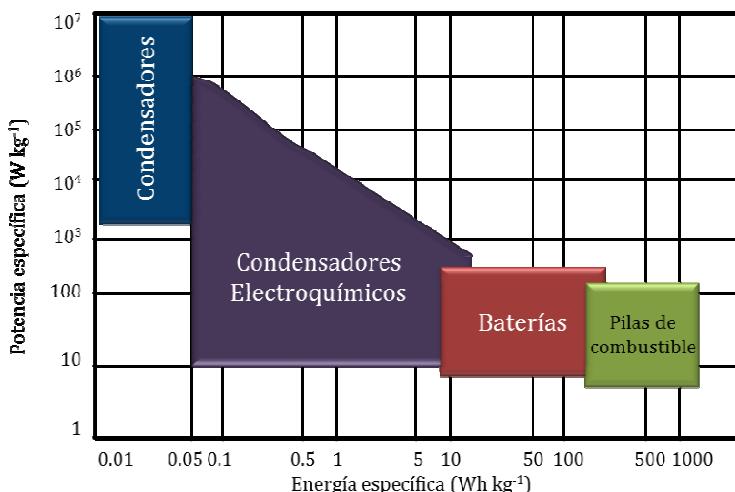


Figura 1.17. Diagrama de Ragone para distintos dispositivos electroquímicos.³⁹

Entre los diversos tipos de baterías existentes, en esta Tesis se han ensayado los materiales grafénicos en baterías de flujo redox de vanadio por ser uno de los sistemas electroquímicos más prometedores para el almacenamiento de energía y porque el grupo de investigación en el que se ha realizado esta Tesis Doctoral, *grupo de materiales compuestos* (INCAR), posee experiencia en este tema. Además de participar en un proyecto INNPACTO en curso, liderado por HC-Energía para el desarrollo de un prototipo de batería.

⁴⁰ V. Ruiz. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo. 2008

BATERIAS DE FLUJO REDOX DE VANADIO (VRFB)

Las baterías secundarias tradicionales son dispositivos capaces de transformar la energía química en energía eléctrica a partir de reacciones químicas que tienen lugar en el cátodo y en el ánodo. Los reactivos implicados en las reacciones químicas de interés se almacenan en el interior del dispositivo y una vez agotados provocan que la batería deje de operar.⁴⁰

Las **baterías de flujo redox** presentan la ventaja de almacenar energía a través de las reacciones redox de especies electroactivas presentes en dos disoluciones separadas o electrolitos, garantizando la integridad de los electrodos.⁴¹ Por ello, ofrecen la posibilidad de actuar de manera separada sobre la capacidad energética/potencia: la primera depende del volumen y concentración del electrolito, mientras que la segunda se ve influenciada por el tamaño y número de electrodos en el stack. Es por ello que este tipo de baterías presenta ventajosas propiedades como larga vida, diseño flexible, elevada eficiencia energética y bajo coste de mantenimiento.⁴²

Una configuración típica consta de **dos depósitos externos** para almacenar los **dos electrolitos** los cuales son impulsados por **bombas peristálticas** a través de la **celda electroquímica**. Típicamente, cada celda está formada por **dos semiceldas** que a su vez contienen un **electrodo** y el **electrolito** correspondiente. Ambas semiceldas están separadas por una **membrana** de intercambio iónico que permite la difusión de iones a su través, sin que se mezclen las soluciones de **electrolito** (Figura 1.18). Una de las mayores

⁴¹A. Parasuramana et al. *Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications.* **Electrochim. Acta.** **2012;** <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.09.067>

⁴²P. de León et al. *Redox flow cells for energy conversion.* **J. Power Sources** **2006;** **160:** 716–732.

1. Introducción

ventajas de estas baterías es que además de ser recargables, evitan el problema de contaminación cruzada (autodescarga), típico de otras baterías, al emplear el mismo metal en ambas semiceldas.

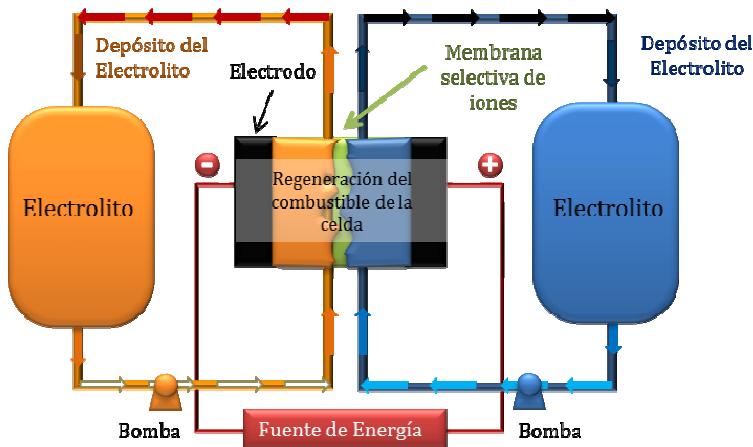
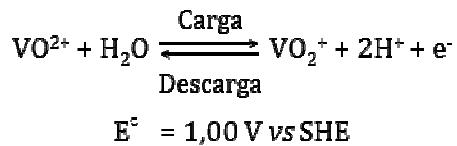


Figura 1.18. Esquema de una batería de flujo redox.

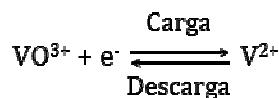
El uso de las VRFB, debido a su baja densidad energética, se limita a aplicaciones estacionarias. Se están llevando a cabo numerosas investigaciones para mejorar su densidad energética y rendimiento.⁴²

Se emplea el par redox V(III)/V(II) en la semicelda negativa, mientras que en la positiva se utiliza el par V(IV)/V(V). Las siguientes reacciones de semicelda están involucradas en las operaciones de carga/descarga de la VRFB:⁴²

- En la semicelda positiva:



- En la semicelda negativa:



$$E^\circ = 0,26 \text{ V vs SHE}$$

Los electrodos de las VRFBs, a pesar de no ser elementos de almacenamiento propiamente dichos, juegan un papel muy importante en la batería, ya que proporcionan los centros activos donde tienen lugar las reacciones químicas responsables del funcionamiento de la batería. Por consiguiente, la elección de materiales adecuados para la fabricación de los electrodos es fundamental para la obtención de una batería con un buen rendimiento.

Los materiales activos de los electrodos deben tener alta conductividad eléctrica, alta resistencia mecánica, buena estabilidad en el electrolito y actividad electroquímica.⁴³ Los primeros materiales estudiados como electrodos fueron metales, pero su alto precio y la pasivación de su superficie activa hicieron necesaria la búsqueda de materiales alternativos.⁴⁴ Diferentes materiales de carbono, tales como fieltros de grafito,⁴⁵ telas de carbono⁴⁶ y fibras de carbono⁴⁷ aparecieron como materiales prometedores, ya que

⁴³ V. Haddadi-Asl et al. *Conductive carbon–polypropylene composite electrodes for vanadium redox battery*. **J Appl Polymer Sci** **1995**; **25**: 29–33.

⁴⁴ M. Rychcik & M. Skyllas-Kazacos. *Evaluation of electrode materials for vanadium redox cell*. **J Power Sources** **1987**; **19**: 45–54.

⁴⁵ S. Zhong et al. *Comparison of the physical, chemical and electrochemical properties of rayon and polyacrylonitrile-based graphite felt electrodes*. **J Power Sources** **1993**; **45**(1): 29–41.

⁴⁶ H. Kaneko H et al. *Vanadium redox reactions and carbon electrodes for vanadium redox flow battery*. **Electrochim Acta** **1991**; **36**(7): 1191–1196.

⁴⁷ S.K. Kamarudin et al. *Overview on the challenges and developments of micro-direct methanol fuel cells (DMFC)*. **J Power Sources** **2007**; **163**(2): 743–754.

1. Introducción

ofrecían altas áreas superficiales específicas a un costo razonable. Sin embargo, su baja actividad electroquímica y los tediosos procedimientos necesarios para mejorar su rendimiento restringen su uso como materiales activos de electrodos. En este contexto, el grafeno, debido fundamentalmente a las interesantes propiedades mencionadas es una alternativa prometedora para la fabricación de electrodos de la VRFBs. Hasta el momento, hay pocos trabajos publicados al respecto.^{48,49,50}

⁴⁸ H. Tsai et al. *Preparation and electrochemical activities of iridium-decorated graphene as the electrode for all-vanadium redox flow batteries.* **Electrochimica Acta** **2012;** 77: 232- 236.

⁴⁹ W. Li et al. *Reduced graphene oxide with tunable C/O ratio and its activity towards vanadium redox pairs for an all vanadium redox flow battery.* **Carbon** **2013;** 55: 313- 320.

⁵⁰ P. Han et al. *Graphene oxide nanoplatelets as excellent electrochemical active materials for VO^{2+}/VO_2^+ and V^{2+}/V^{3+} redox couples for a vanadium redox flow battery.* **Carbon** **2011;** 49: 693-700.

1.4. EL ÓXIDO DE GRAFENO (GO)

El GO, puede ser considerado como un precursor del grafeno o un material grafénico en sí mismo, al ser en realidad un grafeno funcionalizado con grupos oxigenados. Es un material aislante, higroscópico, con un alto contenido en oxígeno y muy hidrofílico.⁵¹

1.4.1. SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO

El GO se suele sintetizar en dos pasos (Figura 1.19), en primer lugar (A) se oxida el grafito, normalmente con agentes químicos en medio ácido, para obtener el óxido de grafito. En una segunda etapa (B) el óxido de grafito es dispersado y exfoliado.⁵²

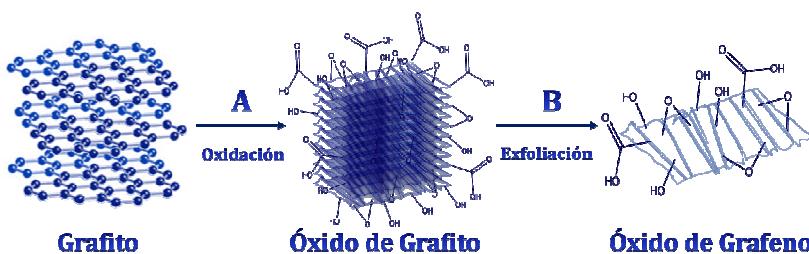


Figura 1.19. Preparación de óxido de grafeno

Una vez obtenido, el GO se puede mantener en suspensión en agua o en disolventes orgánicos (Figura 1.20a); se puede secar y moler para tener polvo

⁵¹ S. Park & R. S. Ruoff. *Chemical methods for the production of graphenes*. **Nat. Nanotechnol.** **2009**; 4: 217-224.

⁵² D. Chen et al. *Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications*. **Chem. Rev.** **2012**; 112: 6027–6053.

1. Introducción

de GO (Figura 1.20b) o secar previo depósito en finas láminas obteniendo así las denominados *películulas de GO* (Figura 1.20c).



Figura 1.20. a) Suspensión acuosa de GO, b) polvo de GO y c) película de GO.

A. OXIDACIÓN DEL GRAFITO

Hace más de medio siglo que se conocen los métodos más empleados actualmente para oxidar grafito; pueden tener algunas modificaciones pero fundamentalmente no han cambiado. Estos son el método Hummers,⁵³ el Staudenmaier,⁵⁴ el Brodie⁵⁵ y el Hofmann.⁵⁶ Todos ellos tienen en común que emplean medios ácidos y agentes oxidantes fuertes. Los óxidos de grafito preparados por estos métodos tienen un alto grado de oxidación, siendo los más estables los preparados por el método de Brodie.⁵⁷

⁵³ W. Hummers & R. Offeman. *Preparation of graphitic oxide*. **J. Am. Chem. Soc.** **1958**; **80**: 1339-1340.

⁵⁴ L. Staudenmaier. *Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure*. **Ber. Dtsch. Chem. Ges** **1898**; **31**: 1481-1487.

⁵⁵ B.C. Brodie. *On the Atomic Weight of Graphite*, **Trans. R. Soc. London** **1859**; **179**: 249-259.

⁵⁶ H. Ling Poh et al. *Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties*. **Nanoscale** **2012**; **4**: 3515-3522.

⁵⁷ S. Mao et al. *Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress*. **RSC Adv.** **2012**; **2**: 2643-2662.

El más antiguo de estos métodos, desarrollado por **B.C. Brodie** en 1859, surgió en un intento de conocer la estructura del grafito (su *fórmula y peso molecular*) a través su reactividad (ahora sabemos que Brodie estaba equivocado en su búsqueda de una fórmula molecular). Una de las reacciones utilizadas implicaba la adición de clorato potásico (KClO_3) a una suspensión de grafito en ácido nítrico fumante (HNO_3). El resultado fue un sólido marrón cuya fórmula molecular, calculada por Brodie, era $\text{C}_{2.19}\text{H}_{0.80}\text{O}_{1.00}$ (C:H:O 61.04:1.85:31.11). Brodie observó que el material se dispersaba en agua neutra o básica, pero no en medio ácido, lo que le llevó a denominarlo **ácido gráfico**.^{55,58}

Cuarenta años después **L. Staudenmaier** mejoró el método de Brodie añadiendo ácido sulfúrico (H_2SO_4) para aumentar la acidez de la reacción y el KClO_3 en múltiples alícuotas durante el transcurso de la reacción, en lugar de en un solo paso. Lo que modificó la estequiometría del óxido obtenido (C:O ~ 2:1).^{54,58}

Unos años después (1937) **Hofmann** modificó nuevamente el método de oxidación del grafito, cambiando el HNO_3 fumante por HNO_3 concentrado. Este método es el menos usado para la producción de GO.^{56,59}

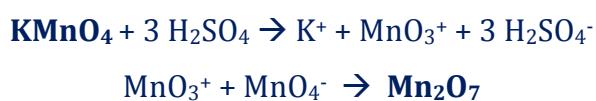
Finalmente, en 1958 **Hummers y Offeman** desarrollaron un método de oxidación alternativo, que hoy en día es el más empleado para preparar GOs. En este método se hace reaccionar grafito con una mezcla de permanganato

⁵⁸ D.R. Dreyer et al. *The chemistry of graphene oxide*. **Chem. Soc. Rev.** **2010**; **39**: 228–240.

⁵⁹ B. K. Ong et al. *Graphenes Prepared by Hummers, Staudenmaier and Hofmann Methods for Analysis of TNT-Based Nitroaromatic Explosives in Seawater*. **Electroanalysis** **2012**; **24** (11): 2085 – 2093.

1. Introducción

potásico (KMnO_4), nitrato sódico (NaNO_3) y H_2SO_4 concentrado.⁵³ Aunque, el KMnO_4 es un oxidante comúnmente utilizado, la especie reactiva en realidad es el óxido de manganeso (VII) o Mn_2O_7 que se forma al reaccionar el KMnO_4 con el H_2SO_4 (esquema 1.2). El Mn_2O_7 es explosivo cuando se calienta a temperaturas superiores a 55 °C o se pone en contacto con especies orgánicas, motivo por el cual la adición del KMnO_4 a la mezcla (NaNO_3 , H_2SO_4 y grafito) se hace empleando un baño de hielo (a 0 °C); durante el tiempo de reacción (1h para el método original) está se mantiene a 30-35 °C.⁵⁸



Esquema 1.2. Formación del óxido de manganeso (VII) a partir del permanganato potásico en presencia de un ácido fuerte.

Los métodos que se emplean actualmente presentan algunas **variaciones** respecto a los métodos originales. En lo que respecta al **método Hummers**, por ejemplo, en algunos casos se ha duplicado la proporción de KMnO_4 ⁶⁰ o se ha usado como medio ácido una mezcla de H_2SO_4 y ácido fosfórico ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ 9:1), duplicando nuevamente la proporción de KMnO_4 .⁶⁰ Pero en más de 50 años, en lo fundamental, no han cambiado mucho. La mayor parte de estas pequeñas modificaciones, se hicieron con el fin de aumentar el grado de oxidación del grafito y por lo tanto, su hidrofilia o con el objetivo de reducir la emisión de gases tóxicos durante las reacciones (NO_2 , N_2O_4 , ClO_2 ...).⁶⁰

⁶⁰ D.C. Marcano et al. *Improved synthesis of graphene oxide*. ACS nano 2010; 4: 4806-4814.

El método de oxidación seleccionado tendrá una gran influencia en las características estructurales, tanto del óxido de grafito como del óxido de grafeno resultante. Así se han obtenido GOs con relaciones atómicas C/O desde 4:1 a 2:1.⁶¹

B. EXFOLIACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFITO

El óxido de grafito, al igual que el GO, es higroscópico e hidrofílico, por lo que las moléculas de agua se pueden intercalar entre sus láminas, pudiendo aumentar en función de la humedad la distancia entre los mismos, de forma reversible, de 6 a 12 Å.⁵¹ Por este motivo, una de las formas más sencillas y efectivas para obtener GO es someter al óxido de grafito a ultrasonidos en agua⁶² o en un disolvente adecuado.⁶³ Otra vía consiste en agitar mecánicamente la mezcla el tiempo suficiente para que se deslamine.⁶⁴ Es conveniente controlar los tiempos de ultrasonidos o de agitación mecánica, ya que la energía externa aplicada sobre las láminas de GO reduce su tamaño por acumulación de tensiones.⁶⁵

Los grupos funcionales introducidos entre los planos basales del grafito (*ab*) aumentan su distancia interlaminar, lo que hace que disminuyan las fuerzas de van der Waals y, que por lo tanto, las capas se separen con facilidad al aplicar ultrasonidos. Además, los grupos funcionales aumentan el carácter

⁶¹ S. Pei & H. Cheng. *The reduction of graphene oxide*. **Carbon** 2012; 50: 3210-3228.

⁶² S. Stankovich et al. *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*. **Carbon** 2007; 45: 1558–1565.

⁶³ J.I. Paredes et al. *Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents*. **Langmuir** 2008; 24: 10560-10564.

⁶⁴ I. Jung et al. *Simple approach for high-contrast optical imaging and characterization of graphene-based sheets*. **Nano Lett.** 2007; 7: 3569–3575.

⁶⁵ S. Pan & I.A. Aksay. *Factors Controlling the Size of Graphene Oxide Sheets Produced via the Graphite Oxide Route*. **ACS nano** 2011; 5 (5): 4073–4083.

1. Introducción

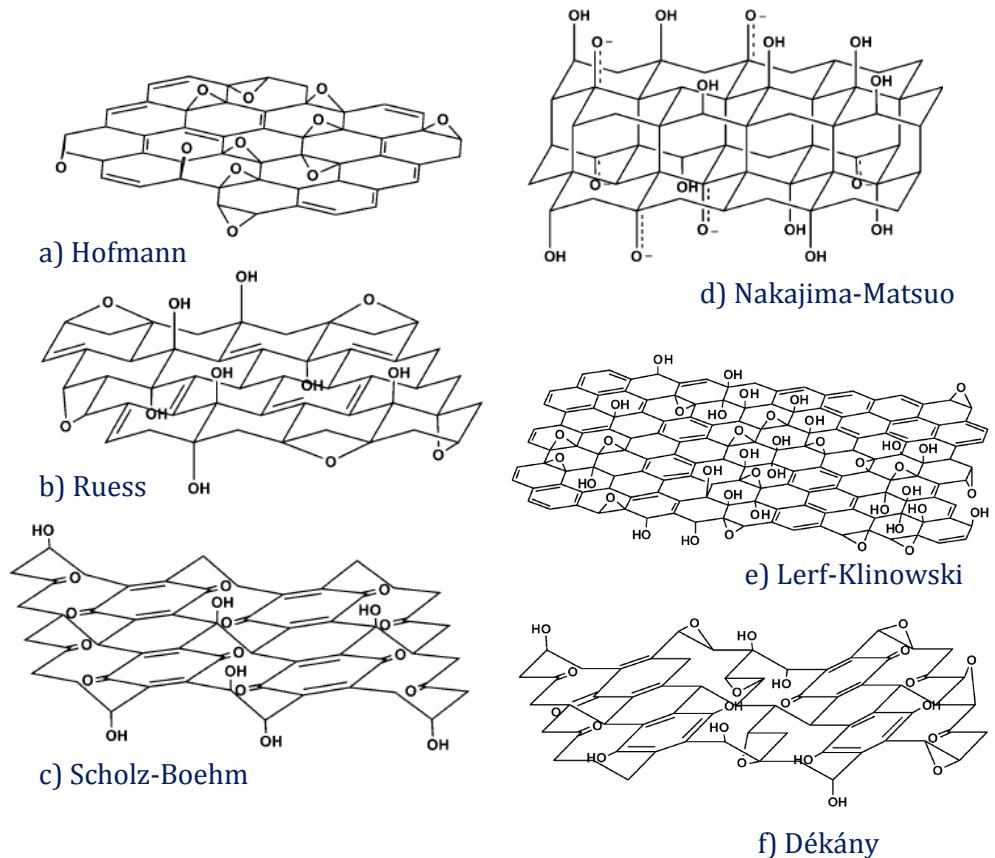
hidrofílico de las láminas ya separadas y provocan fuerzas de atracción y repulsión electrostática que hacen que las suspensiones de GO sean estables.^{57,62}

1.4.2. ESTRUCTURA DEL ÓXIDO DE GRAFENO

No existe un consenso sobre la fórmula molecular, estructura y tipo y distribución de los grupos oxigenados en el GO.⁵⁷ Lo cual no es de extrañar, ya que su estequiométrica depende tanto del tipo de grafito del que provenga como de las condiciones del proceso de oxidación. Se debe por tanto hablar de óxidos de grafeno, y no de óxido de grafeno, porque dos GOs pueden ser sustancialmente diferentes entre sí.

En la Figura 1.21 se muestran algunos de los modelos estructurales propuestos para el GO.^{58,66} Primero **Hofmann** presentó una configuración atómica con grupos epoxi distribuidos al azar a través del plano basal. En la estructura propuesta por **Ruess** además hay hidroxilos y los epoxis no sólo se limitan a conectar átomos de carbono en posiciones 1,2, sino que también presenta 1,3-éteres por lo que el esqueleto de C es tridimensional y está fuertemente distorsionado por los hidroxilos y los 1,3-éteres. **Scholz y Boehm** eliminaron los epoxis de su estructura, donde podemos observar grupos carbonilo (Figura 1.21c). La estructura propuesta por **Nakajima-Matsuo** difiere de las anteriores en que los átomos de oxígeno en los epoxis unen capas adyacentes. Mientras que el modelo de **Dékány** incorpora las características de las estructuras propuestas por Sholz-Boehm y Ruess.^{57,58}

⁶⁶ H.C. Schniepp et al. *Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide*. **J. Phys. Chem. B** 2006; 110 (17): 8535-8539.

Figura 1.21. Configuraciones propuestas para el GO.⁵⁸

Actualmente, el modelo más aceptado incluye grupos epoxi (1,2-éter), carbonilo e hidroxilo distribuidos al azar a través del plano basal de las láminas de GO y carboxilos, carbonilos y ácidos carboxílicos en el borde de las láminas (Figura 1.22). No se puede proponer un modelo exacto para el GO, ya que el tipo de grupos funcionales y su distribución vienen determinados por las variaciones en el grado de oxidación causada por las diferencias en los materiales de partida (principalmente el grafito de partida) o el método de oxidación empleado, así estos varían sustancialmente la estructura y propiedades del GO.^{52,58}

1. Introducción

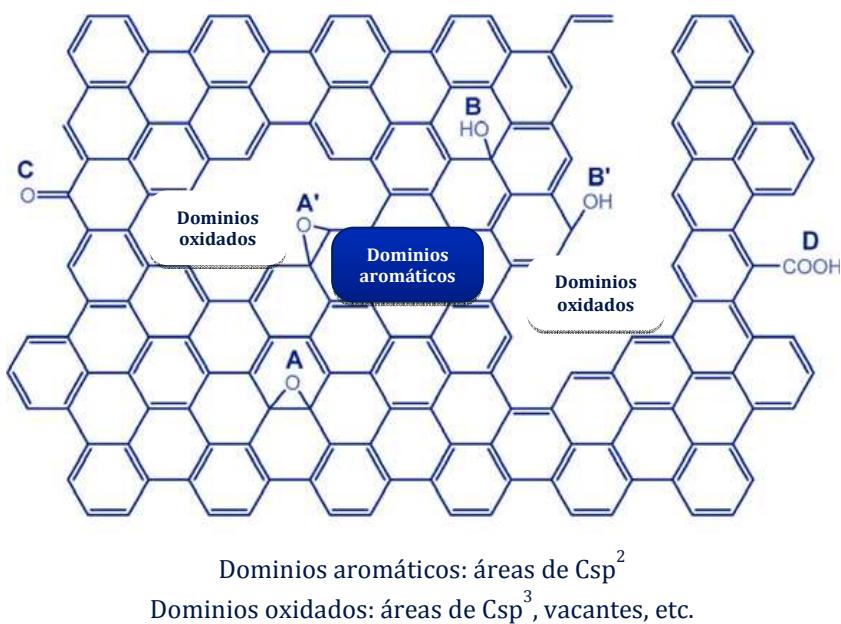


Figura 1.22. Estructura esquemática de un GO con grupos oxigenados: A, epoxi en el interior de los dominios aromáticos; A', en el borde de los dominios aromáticos; B, hidroxilos localizados en los dominios aromáticos; B', en el borde de los dominios; C y D carbonilos y ácidos carboxílicos, respectivamente, en el borde de los dominios aromáticos.⁶⁷

1.4.3. PROPIEDADES Y APLICACIONES DEL ÓXIDO DE GRAFENO

El GO no solo es un precursor de materiales grafénicos por ser susceptible de ser reducido y/o funcionalizado, sino que además es un material bidimensional al igual que el grafeno,⁶⁷ con muchas propiedades interesantes y posibles aplicaciones derivadas de ellas. Algunas de esas propiedades y posibles aplicaciones se comentan a continuación:

⁶⁷ X. Gao et al. *Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: reaction mechanisms, product structures, and reaction design*. *J. Phys. Chem. C* 2009; 114 (2): 832-842.

- La conductividad del GO depende de sus propiedades químicas y estructurales, especialmente del desorden producido por los grupos Csp^3 . En general es un **aislante**. Sin embargo, al reducirlo para obtener el rGO sus propiedades cambian, por lo que puede llegar a ser un semiconductor, o incluso un semi-metal como el grafeno⁵². Se han llegado a sintetizar rGOs con conductividades del orden de 2300 S cm^{-1} .^{61,66}
- Recientemente, se ha comprobado que este material puede presentar fotoluminiscencia, desde el infrarrojo cercano al ultravioleta cercano.⁶⁸ Esta propiedad puede ser aprovechada para el desarrollo de biosensores, etiquetas fluorescentes o aplicaciones optoelectrónicas.⁵²
- Es anfífilico, una propiedad de los tensoactivos que pueden tanto atraer como repeler el agua, ya que parte de la estructura del GO repele el agua.
- Se ha demostrado que las películas de GO son antibacterianas, por lo que podrían tener aplicaciones que van desde vendas a envases alimentarios.⁶⁹
- El equipo de Andre Geim, Rahul Nair e Irina Grigorieva ha comprobado que las membranas hechas de GO son impermeables a todos los gases y líquidos, a excepción del agua.⁷⁰
- Puede emplearse para eliminar residuos radioactivos de aguas.⁷¹
- Los GOs son fácilmente funcionalizables, tanto covalente como no covalentemente, lo que abre una puerta a un sinfín de aplicaciones, entre las que se encuentra el campo de la catálisis. Un ejemplo es su aplicación en

⁶⁸ K. P. Loh, et al. *Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications*. **Nat. Chem.** **2010**; 2: 1015-1024.

⁶⁹ W. Hu et al. *Graphene-Based Antibacterial Paper*. **ACS Nano** **2010**; 4 (7): 4317–4323.

⁷⁰ physicsworld.com

⁷¹ A. Yu et al. *Graphene oxide for effective radionuclide removal*. **Phys. Chem. Chem. Phys.** **2013**; 15: 2321-2327.

1. Introducción

sistemas fotocatalíticos, para lo cual generalmente es *decorado* con TiO₂ y, posteriormente, reducido.^{72,73}

⁷² Y. Min et al. Enhanced chemical interaction between TiO₂ and graphene oxide for photocatalytic decolorization of methylene blue. **Chemical Engineering Journal** **2012**; 193-194: 203-210.

⁷³ H. Zhang et al. P25-graphene composite as a high performance photocatalys. **ACS Nano** **2010**; 4: 380-386.

1.5. REDUCCIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO

Como ya se ha comentado en el apartado anterior (apdo. 1.4), el GO es aislante eléctricamente debido a la pérdida de aromaticidad como consecuencia de la introducción de los grupos oxigenados. No obstante la conductividad eléctrica se puede recuperar mediante la restauración de los enlaces Csp². Esto hace que una de las reacciones más importantes en el proceso de preparación del grafeno a partir de óxido de grafito sea la reducción del GO.⁵⁸ Los productos resultantes, debido a la severidad del tratamiento inicial, contienen en mayor o menor proporción defectos o restos de grupos funcionales, motivo por el cual no sería estrictamente correcto denominarlos grafenos (Figura 1.23), siendo más adecuado el término de **óxido de grafeno reducido (rGO) o material grafénico**. Es muy difícil una *restauración total* de la estructura de grafito prístinico (grafénica) en el plano basal, siendo éste uno de los grandes retos en la actualidad.

1. Introducción

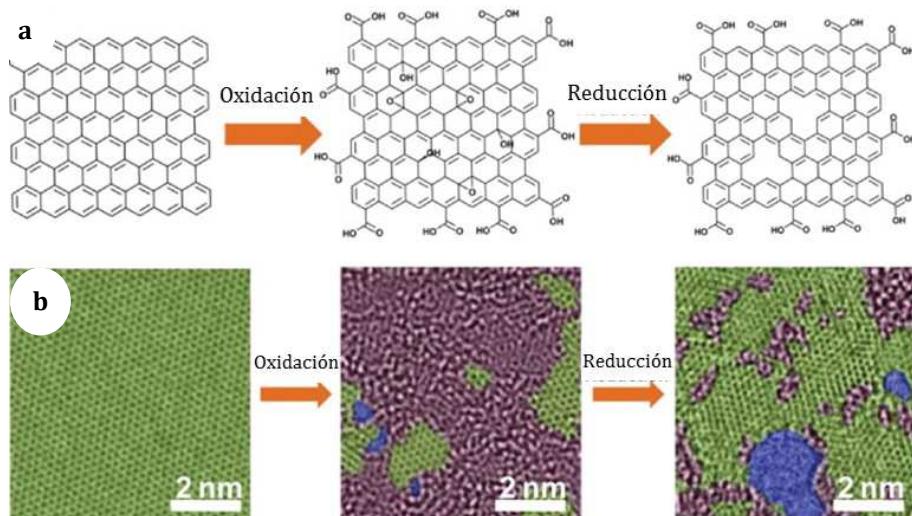


Figura 1.23. a) Modelo estructural de grafeno (izquierda), GO (centro) y rGO. b) Imágenes de UHR-TEM de las estructuras atómicas de grafeno (izquierdo), GO (centro) y rGO (derecha). Las áreas verdes, moradas y azules representan dominios sp^2 , dominios desordenados (sp^3) y vacantes atómicas en las láminas, respectivamente. (Figura adaptada de *Energetic graphene oxide: Challenges and opportunities*. D. Krishnan. Nanotoday 2012; 7 (2): 137-152.)⁷⁴

Hay que señalar que, aunque el *grafeno* con *defectos* pierde su conductividad eléctrica, estos defectos pueden ser rentabilizados para aplicaciones que son imposibles para el grafeno. Por ejemplo, los *defectos* hacen posible preparar suspensiones de grafeno sin necesidad de surfactantes⁷⁵ y aportan ciertas ventajas en determinadas aplicaciones, por ejemplo en pilas de combustible⁵⁷ o en baterías. Además, su extrema sensibilidad a pequeñas variaciones en, por ejemplo, la química superficial o grado de apilamiento, puede ser ventajosa para algunas aplicaciones (como

⁷⁴ D. Krishnan . *Energetic graphene oxide: Challenges and opportunities*. **Nanotoday** 2012; 7 (2): 137-152.

⁷⁵ D. li et al. *Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets*. **Nat. Nanotechnol.** 2008; 3: 101–105.

detección, conmutación, almacenamiento de datos, la administración de fármacos, etc.), y también se podría utilizar para controlar el rendimiento de diferentes dispositivos.²¹ El uso controlado de defectos para la adaptación de la fisicoquímica de las propiedades del grafeno es un tema de estudio.

Es fácil distinguir un rGO de un GO simplemente mediante observación visual, ya que el proceso de reducción puede mejorar drásticamente la conductividad eléctrica del GO, la concentración de portadores de carga y su movilidad; esto mejorará la reflexión a la luz incidente, lo que hace que una película de rGO tenga un brillo metálico que no presenta su precursor, que es marrón y semitransparente (Figura 1.24a). Por otro lado, la reducción de una suspensión de GO por lo general da como resultado un precipitado negro (Figura 1.24b), que es debido al incremento en la hidrofobicidad del material al disminuir sus grupos funcionales polares.^{61,76} Por ello, al contrario que el GO, que se puede dispersar con facilidad en agua, el rGO no suele dispersar en disolventes polares. Lo más común es suspenderlo en mezclas de H₂O/dimetilformamida (DMF).^{57,77}

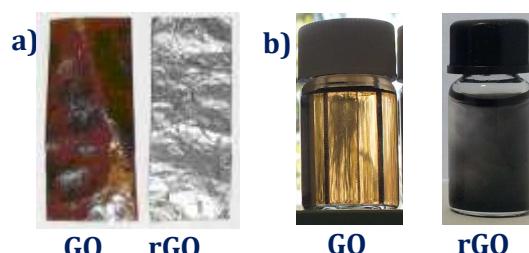


Figura 1.24. Imágenes de a) películas de GO y rGO⁷⁶ y b) suspensiones de GO y d) rGO.

⁷⁶ S. Pei et al. *Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids*. **Carbon** **2010**; 48:4466-4474

⁷⁷ S. Park et al. *Colloidal Suspensions of Highly Reduced Graphene Oxide in a Wide Variety of Organic Solvents* **Nano Lett.** **2009**; 9: 1593–1597.

1. Introducción

Los métodos de reducción de GO pueden clasificarse en dos grupos, métodos químicos y métodos térmicos, obteniéndose productos que se aproximan al grafeno en diferentes grados estructurales y, en consecuencia, en sus propiedades eléctricas, térmicas y/o mecánicas.^{58,61}

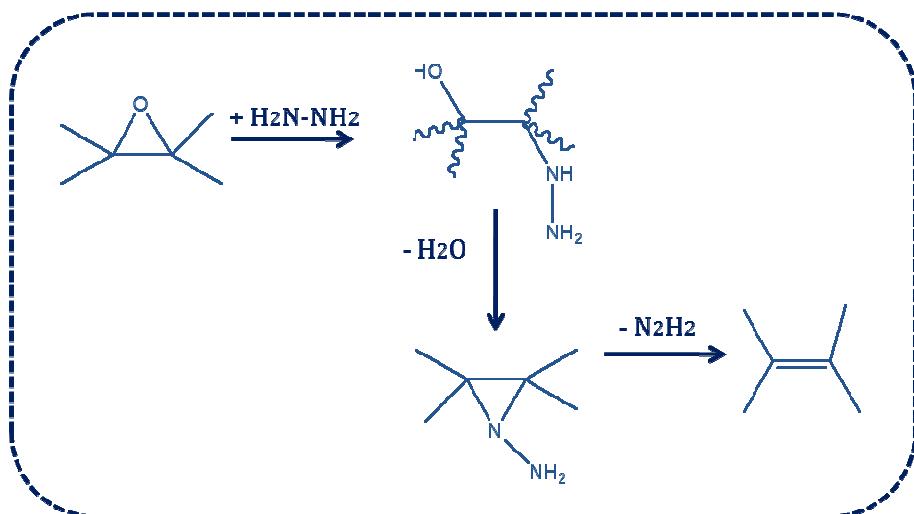
1.5.1. REDUCCIÓN QUÍMICA.

Los métodos más habituales de reducción química son aquellos que emplean agentes químicos. Entre ellos el reductor más habitual es el monohidrato de hidracina ($N_2H_4 \cdot H_2O$) que ya se empleaba para reducir el óxido de grafito antes de que fuera aislado el grafeno.⁷⁸ Stankovich *et al.*⁶² fueron los primeros en emplearlo para reducir GO, desde entonces se ha convertido en uno de los agentes químicos más empleados para la síntesis de rGO.^{58,61,79}

Al reducir un GO con hidracina se obtienen relaciones atómicas C/O en torno a 10,⁶² pudiendo llegar a 12,5.⁶¹ Stankovich *et al.*⁶² propusieron un mecanismo para la reducción de los grupos epoxi del GO con hidracina (Esquema 1.3a). Aunque aún no está claro como tiene lugar la eliminación del resto de grupos funcionales del GO por parte de la hidracina.⁶⁷

⁷⁸ N.A. Kotov et al. *Ultrathin graphite oxide-polyelectrolyte composites prepared by self-assembly: transition between conductive and non-conductive states*. **Adv. Mater.** **1996**; 8(8): 637-641.

⁷⁹ C. Gomez-Navarro et al. Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. **NanoLett.** **2007**; 7(11): 3499–503.



Esquema 1.3. Mecanismo propuesto para la reducción de los epoxis del GO con hidracina por Stankovich *et al.*⁶²

La toxicidad de la hidracina la hace inapropiada para la síntesis de rGO en grandes cantidades, por ello se han buscado otros agentes reductores para sustituirla. Entre ellos están los híbridos metálicos como el borohidruro sódico (NaBH_4), que son agentes reductores muy empleados en química orgánica. El NaBH_4 es más eficaz que la hidracina con los grupos carbonilo, pero su eficacia es baja con los grupos epoxi y los carboxílicos⁸⁰ y es incapaz de eliminar los grupos alcohol.⁶¹ Además reaccionan con el agua, que es el disolvente principal para la exfoliación y dispersión de GO, esto provoca que aunque puedan ser eficientes como reductores tengan una cinética muy lenta.⁸¹

⁸⁰ M. Periasamy & M. Thirumalaikumar. *Methods of enhancement of reactivity and selectivity of sodium borohydride for applications in organic synthesis*. J. OrganoMetallic. Chem. **2000**; 609 (1-2): 137-151.

⁸¹ H.J. Shin et al. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Adv Funct Mater* **2009**; 19(12): 1987-1992.

1. Introducción

El ácido ascórbico (Vitamina C) se propone como sustituto de la hidracina, ya que no es tóxico y permite alcanzar relaciones atómicas semejantes.⁸² También se han empleado como reductores el ácido ácido iodídrico (HI),⁸³ la hidroquinona,⁸⁴ la hidroxilamina⁸⁵ o la urea, entre otros.⁶¹

Los principales inconvenientes de la reducción química son que no permite la eliminación completa de los grupos funcionales y que además introduce nuevos heteroátomos en la estructura grafénica, en particular N cuando se emplea hidracina.⁵⁸ Por lo que se han ido desarrollando otros métodos como la *reducción fotocatalítica*, donde los GOs se reducen mediante reacciones fotoquímicas con la ayuda de un fotocatalizador. El más empleado para ello es el TiO₂,^{61,86,87} aunque también se han empleado otros compuestos como el ZnO⁸⁸ o el BiVO₄.⁸⁹ Este tipo de reducción tiene la ventaja de que se puede llevar a cabo en suspensión acuosa empleando luz ultravioleta (Figura 1.25). Antes de que tenga lugar la reducción, los grupos carboxilo del GO pueden interactuar con los grupos hidroxilo por transferencia de carga sobre la

⁸² M.J. Fernandez-Merino et al. *Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions.* **J Phys Chem C** **2010;** 114(14): 6426-6432.

⁸³ K. Moon et al. *Reduced graphene oxide by chemical graphitization.* **Nat. Comm.** **2010;** 1 (1):73-78.

⁸⁴ G. Wang et al. *Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets.* **J. Phys. Chem. C** **2008;** 112 (22): 8192-8195.

⁸⁵ X. Zhou et al. *Reducing graphene oxide via hydroxylamine: a simple and efficient route to graphene.* **J Phys Chem C** **2011;** 115 (24): 11957-119561.

⁸⁶ G. Williams et al. *TiO₂-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide.* **ACS Nano** **2008;** 2 (7): 1487-1491.

⁸⁷ Leary & A. Westwood. *Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis.* **Carbon** **2011;** 49 (3): 741-772.

⁸⁸ G. Williams & P.V. Kamat. *Graphene-semiconductor nanocomposites: excited-state interactions between ZnO nanoparticles and graphene oxide.* **Langmuir** **2009;** 25 (24): 13869-13873.

⁸⁹ Y.H. Ng et al. *Reducing graphene oxide on a visible-light bivo₄ photocatalyst for an enhanced photoelectrochemical water splitting.* **J. Phys. Chem. Lett.** **2010;** 1 (17): 2607-2612.

superficie del photocatalizador, produciéndose así un híbrido entre las nanopartículas y las láminas de GO.⁶¹

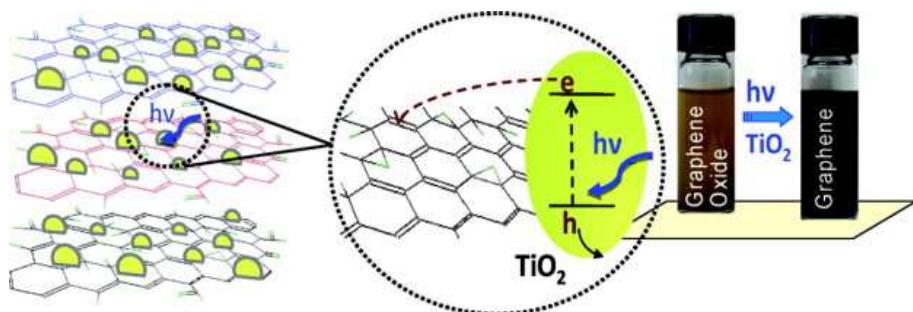


Figura 1.25. Suspensión de GO sometida a reducción photocatalítica, con luz UV y TiO_2 .⁸⁶

Existen métodos de reducción del GO que no implican el empleo de agentes reductores o photocatalizadores, por lo que evitan los subproductos de reacción y las etapas de purificación. Entre estos se encuentra la reducción electroquímica, la cual puede llevarse a cabo en una celda electroquímica normal y a temperatura ambiente, es debida al intercambio de electrones entre los electrodos y GO.⁶¹

Otro método que comparte estas ventajas es la reducción solvotermal, la cual se lleva a cabo en un recipiente sellado herméticamente, de modo que el disolvente puede alcanzar una temperatura superior a su punto de ebullición.⁶¹ Con este método se obtienen GO parcialmente reducidos usando agua como disolvente, tratamiento hidrotérmico, a partir de una suspensión de GO. Permite recuperar en parte la estructura aromática además de eliminar parcialmente los grupos funcionales.⁹⁰

⁹⁰ Y. Zhou et al. *Hydrothermal dehydration for the “green” reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties*. **Chem. Mater.** **2009**; 21 (13): 2950-2956.

1. Introducción

1.5.2. REDUCCIÓN TÉRMICA

La reducción térmica de óxido de grafito para obtener grafeno (TRGO) se puede realizar a distintas temperaturas (si bien la más empleada en la bibliografía es 1000-1100 °C), en diversas atmósferas (ultra-alto vacío, N₂, He, Ar, H₂, NH₃, N₂H₄, etc.) y/o empleando diferentes fuentes de calor (hornos eléctricos, hornos microondas, láser, plasma, corriente eléctrica o punta de AFM calentada).^{57,61} Dependiendo de las condiciones empleadas para su reducción el TRGO tendrá diferentes características.

Una de las principales ventajas de la reducción térmica es que permite **exfoliar y reducir** directamente el óxido de grafito en un solo paso; además de no ser necesario el empleo de reactivos químicos. La exfoliación térmica del óxido de grafito se produce por la rápida expansión de los gases generados por la descomposición los grupos funcionales oxigenados (CO, CO₂ y/o H₂O). Estos gases originan una presión elevada entre las capas que provoca su separación.⁶¹ Aproximadamente un 30 % de la masa del óxido de grafito se pierde durante el proceso de exfoliación.⁶⁶ También se puede reducir térmicamente el GO, obtenido mediante ultrasonidos, evitando así la brusca explosión.⁹¹

Según McAllister *et al.*⁹² son necesarias velocidades elevadas de calentamiento para que se produzca la exfoliación, produciéndose ésta cuando el óxido de grafito se calienta bruscamente hasta 1050 °C, donde la rápida expansión térmica del gas generado produce presiones, según los cálculos realizados, de 130 MPa, mucho mayores que las producidas a 300 °C (40

⁹¹ J. Zhao et al. *Efficient preparation of large-area graphene oxide sheets for transparent conductive films*. **ACS Nano** **2010**; 4 (9): 5245-5252.

⁹² M.J. McAllister et al. *Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite*. **Chem. Mater.** **2007**; 19: 4396–4404.

MPa). Mientras que, si se evalúa la constante de Hamaker con 2,5 MPa sería suficiente para separar dos láminas GO.^{58,92}

Mattevi *et al.*⁹³ propusieron un mecanismo para la evolución de los grupos que da lugar a la restauración de la estructura sp² durante el tratamiento térmico (*annealing*). Según estos autores, al restaurarse la estructura sp² por la pérdida de los grupos funcionales, no se regenera la red grafénica de manera continua, sino que en un primer momento los dominios sp² se encuentran aislados (Figura 1.26). Esto es achacado a que en una primera etapa los grupos sp² se encuentran aislados, de manera que para cada par de anillos aromáticos restaurados como grupos fenólicos también hay una vacante en la red. Al ir aumentando la temperatura de reducción e ir reduciendo el material sugieren que surgen interacciones (mediante *hopping* y *tunneling*) que provocan el aumento de los clústeres (Figura 1.26b).

Finalmente, la eliminación adicional (Figura 1.26c y d) de oxígeno conduce a una mayor conexión entre los dominios originales mediante la formación de nuevos grupos sp² de menor tamaño, además de un aumento de defectos estructurales a través de la desorción de CO y/o CO₂ (especialmente debido a la eliminación de los grupos epoxi), indicado como pentágonos en la Figura 1.26.⁹³

⁹³ C. Mattevi et al. *Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films*. **Adv Funct Mater** **2009**;19(16):2577-2583.

1. Introducción

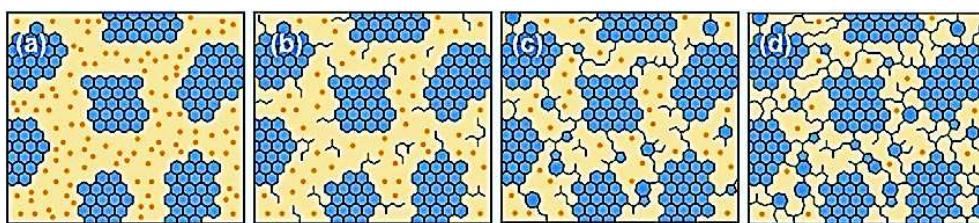


Figura 1.26. Modelo estructural de las diferentes etapas de reducción térmica de un GO. a) Temperatura ambiente, b) 100 °C, c) 220 °C y d) 500° C. En azul se representan los dominios de Csp^2 y en amarillo las zonas desordenadas (Csp^3 unido a grupos funcionales oxigenados, representados por los puntos naranjas).⁹³

Existen numerosos estudios teóricos sobre los posibles mecanismos implicados en la reducción térmica del GO.⁷⁶ Entre ellos se encuentra el realizado por Bagri *et al.*,⁹⁴ donde se estudia el efecto de la desorción de los diversos tipos de grupos teniendo en cuenta su entorno (Figura 1.27). Según estos autores los grupos hidroxilos requieren temperaturas bajas para su desorción (< 1000 °C). Mientras que los grupos epoxi son relativamente estables cuando se encuentran aislados, pero distorsionan la red grafénica al ser desorbidos.⁹⁴ La desorción de grupos hidroxilo y epoxi en posiciones colindantes provoca la eliminación de carbono del plano basal. Además, los estudios teóricos realizados por estos investigadores sugieren que durante el tratamiento térmico los grupos hidroxilo y epoxi que se encuentren en posiciones cercanas se pueden transformar en carbonilos y éteres, que son termodinámicamente muy estables. Finalmente, sus cálculos revelan que el contenido remanente de oxígeno, además de depender de la temperatura y la concentración inicial de oxígeno, lo hará de la relación de hidroxilo/epoxi.⁹⁴

⁹⁴ A. Bagri et al. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. **Nature Chem.** **2010;** 10: 581-587.

Se pone en evidencia que además de las condiciones en que se realiza la reducción térmica, la estructura del GO (porcentaje, tipo y distribución de grupos funcionales del óxido) juega un papel importante en las características del TRGO.

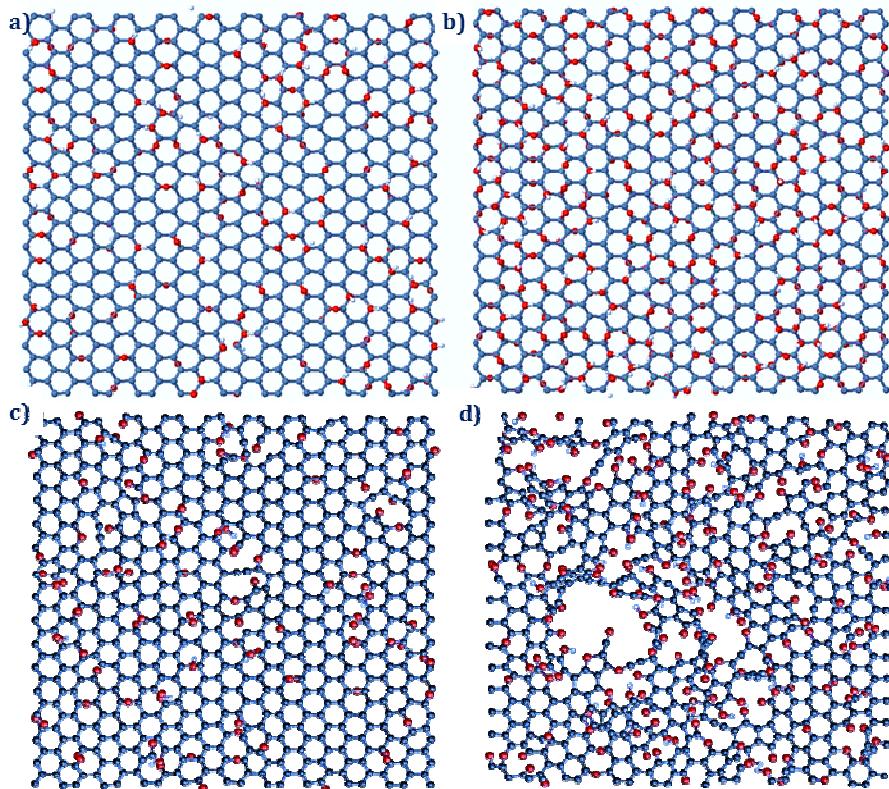


Figura 1.27. Estructura de dos GOs (de relación de grupos hidroxilo/epoxi 3/2) con un contenido en oxígeno del a) 20 % y b) 30 %. c) y d) Estructura de los TRGOs obtenidos al reducir térmicamente (a 1200 °C en atmósfera inerte) a) y b), respectivamente.⁹⁴

Mediante reducción térmica se obtienen grafenos con altas áreas superficiales ($600\text{-}900\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ según datos obtenidos mediante adsorción superficial de N_2 aplicando la ecuación BET y de más de $1800\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ empleando un método de adsorción de azul de metileno).^{58,92}

1. Introducción

Una ventaja adicional de la reducción térmica es que empleando las condiciones adecuadas, en una atmósfera rica en carbono se puede *reparar* parcialmente la lámina grafénica. Esto fue demostrado por Lopez *et al.*⁹⁵ al reparar un TRGO en una atmósfera de etileno a 800 °C, reproduciendo así las condiciones en las que se hacen crecer nanotubos de carbono por CVD.⁶¹ Si la atmósfera contiene *N-gaseoso* y reactivo (amoniaco o hidracina) se obtendrán rGOs dopados con nitrógeno.⁵⁷

Los principales inconvenientes de la reducción térmica son la creación de defectos topológicos y vacantes producidos durante la eliminación de los grupos funcionales.⁶⁶ No obstante, a temperaturas superiores a 1000 °C se favorece la restauración de la estructura sp² lo que permite la obtención de TRGOs con conductividades del orden de 2300 S m⁻¹.⁵⁸

⁹⁵V. Lopez et al. *Chemical vapor deposition repair of graphene oxide: a route to highly-conductive graphene monolayers*. **Adv. Mater.** **2009**; 21 (46): 4683-4686.

**OBJETIVOS Y
ESTRUCTURA DE
LA MEMORIA**

**2.1. Objetivos de la Tesis
Doctoral**

**2.2. Estructura de la
Memoria**

2.1. OBJETIVOS DE LA TESIS DOCTORAL

El trabajo presentado en esta Tesis Doctoral constituye el comienzo de una nueva línea de investigación en el *Grupo de Materiales Compuestos* del Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC), dentro del marco del proyecto CONSOLIDER INGENIO 2010 MULTICAT (CSD 2009-00500), titulado *Desarrollo de catalizadores más eficientes para el diseño de procesos químicos sostenibles y producción limpia de energía*. Los objetivos a desarrollar por el grupo de investigación se centran en la síntesis y caracterización de soportes pro-activos basados en carbonos activados, nanotubos de carbono y materiales grafénicos. La síntesis y caracterización de estos últimos, los materiales grafénicos, constituye el tema central de esta Tesis Doctoral. Su objetivo último es controlar la estructura y propiedades del material grafénico a partir del grafito de partida y de las distintas etapas incluidas en su procesado.

Para ello se plantearon los siguientes objetivos específicos:

- 1. Determinar las características del óxido de grafeno, en función de:**
 - a. Las características del grafito de partida.**
 - b. El método de oxidación del grafito.**
 - c. Las condiciones de exfoliación.**
- 2. Determinar la contribución de las características del grafito en la reducción química del óxido de grafeno.**

2. Objetivos y Estructura de la Memoria

3. Controlar las características del óxido de grafeno reducido térmicamente, estudiando:

- a. *La influencia de la temperatura en la exfoliación/reducción térmica del óxido de grafito.*
- b. *La contribución de las características del óxido de grafito determinadas por el método empleado en la oxidación del grafito.*

4. Estudiar el comportamiento de algunos de los materiales grafénicos producidos como electrodos positivos en baterías de flujo redox de vanadio, determinando la influencia de sus propiedades estructurales y fisicoquímicas en el rendimiento electroquímico frente a las reacciones del par redox $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$.

2.2. ESTRUCTURA DE LA MEMORIA

Esta Memoria, realizada como compendio de publicaciones, se apoya en una breve introducción ([Capítulo 1](#)) para contextualizar el trabajo desarrollado, seguida del planteamiento de objetivos (que se incluye en este capítulo). Los resúmenes de los artículos ([Capítulo 4](#)) se complementan con una descripción general de la parte experimental ([Capítulo 3](#)) que incluye las técnicas de caracterización empleadas, una descripción de los materiales de partida y los procedimientos de preparación de los materiales grafénicos. El apartado de resultados ([Capítulo 4](#)) está integrado por los artículos resultantes de este trabajo, incluyendo un breve resumen de sus contenidos. Finalmente, las conclusiones generales ponen el colofón a esta Memoria ([Capítulo 5](#)).

A continuación se detallan las referencias bibliográficas de los artículos que forman parte de esta Tesis, el Factor de Impacto -2011- de las correspondientes revistas (FI₂₀₁₁) y su relación con los objetivos planteados.

- **Artículo 1.** C. Botas et al. *The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide*. **Carbon** **2012**; 50: 275-282. FI₂₀₁₁: 5.378.
-Objetivo 1a-
- **Artículo 2_** C. Botas et al. *Optimizing the size and yield of graphene oxide sheets in the exfoliation step*. Artículo enviado a Carbon.
-Objetivo 1c-

2. Objetivos y Estructura de la Memoria

- **Artículo 3_** C. Botas et al. *Tailored graphene materials by chemical reduction of graphene oxides of different atomic structure.* **RSC Advances** **2012;** **2:** 9643–9650.

Está revista, perteneciente a la editorial RSC Publishing, publicó su primer número en 2011, por lo que aún no tiene FI₂₀₀₁.

-Objetivo 2-

- **Artículo 4_** C. Botas et al. *Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation-reduction of graphite oxide.* **Carbon** **2013;** **52:** 476-485. FI₂₀₁₁: 5.378.

-Objetivo 3a-

- **Artículo 5_** C. Botas et al. *Graphene materials of rather different structure prepared from the same graphite by Hummers and Brodie methods.* Artículo enviado a *Chemistry of Materials*.

-Objetivos 1b y 3b-

- **Artículo 6_** Z. González et al. *Thermally reduced graphite oxide as positive electrode in Vanadium Redox Flow Batteries.* **Carbon** **2012;** **50:** 828-834. FI₂₀₁₁: 5.378.

-Objetivo 4-

Experimental

3.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EMPLEADAS

3.1.1. Técnicas Microscópicas

- 3.1.1.1. Microscopía Óptica
- 3.1.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido(SEM)
- 3.1.1.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)
- 3.1.1.4. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

3.1.2. Técnicas Espectroscópicas

- 3.1.2.1. Difracción de Rayos X (XRD)
- 3.1.2.2. Espectroscopia Raman
- 3.1.2.3. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)
- 3.1.2.4. Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (IRTF)
- 3.1.2.5. Espectroscopia UV-Vis

3.1.3. Otras Técnicas

- 3.1.3.1. Distribución de Tamaño de Partícula
- 3.1.3.2. Análisis Elemental
- 3.1.3.3. Desorción Térmica Programada (TPD)
- 3.1.3.4. Análisis Termogravimétrico (TGA)
- 3.1.3.5. Adsorción Superficial de Gases (BET)
- 3.1.3.6. Voltamperometría Cíclica (CV)

3.2. MATERIALES DE PARTIDA

3.2.1. Preparación de los Grafitos.

- 3.2.1.1. Síntesis de Coques
- 3.2.1.2. Síntesis de Grafitos

3.2.2. Caracterización de los Materiales de Partida

3.3. PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES GRAFÉNICOS

3.3.1. Preparación de los Óxidos de Grafeno

- 3.3.1.1. Método Hummers Modificado
- 3.3.1.2. Exfoliación del Óxido de Grafito

3.3.2. Reducción Química

3.3.3. Reducción Térmica

3.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN EMPLEADAS

Dada la naturaleza de los materiales estudiados (grafitos, GOs y grafenos) para su caracterización se han empleado fundamentalmente técnicas de estado sólido que, en algunos casos, pueden alcanzar resolución atómica.

3.1.1. TÉCNICAS MICROSCÓPICAS

Las técnicas microscópicas utilizadas tienen distinto grado de resolución, permitiendo desde una descripción morfológica del material y de su estructura cristalina, hasta la identificación del número de láminas y su tamaño, así como su caracterización estructural a nivel atómico.

3.1.1.1. Microscopía Óptica

La microestructura de los coques y grafitos utilizados como material de partida se estudió por **microscopía óptica de luz reflejada y polarizada**, empleando una lámina de retardo del haz luminoso para generar colores de interferencia. Estos colores (azul, púrpura y amarillo),¹ que dependen de la orientación del cristal en relación con el plano de polarización de la luz, permiten la identificación del tamaño y forma de las estructuras cristalinas (textura óptica del material).¹ La Tabla 3.1 muestra el sistema de clasificación² en que se ha basado esta Tesis y la Figura 3.1 ilustra las estructuras más representativas.¹

¹ A.M. Merino. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo. 2001

² M.A. Forrest y H. Marsh. *Coal and coal products: Analytical Characteristics Techniques*. Ed. E Fuller Jr. ACS, Washington DC, USA 1982; 205:1

3. Experimental

Tabla 3.1. Sistema de clasificación de la textura óptica.²

Descripción	Tamaño (μm)
Isótropo	Sin actividad óptica
Mosaico Fino	< 1,5 de diámetro
Mosaico Medio	1,5 - 5 de diámetro
Mosaico Grueso	5 -10 de diámetro
Dominio Pequeño	10- 60 de diámetro
Dominio	> 60 de diámetro
Anisotropía de flujo Medio	< 30 de ancho < 5 de largo
Anisotropía de flujo Grueso	30 – 60 de ancho 5-10 de largo
Dominio Fluido	> 60 de largo > 10 de ancho

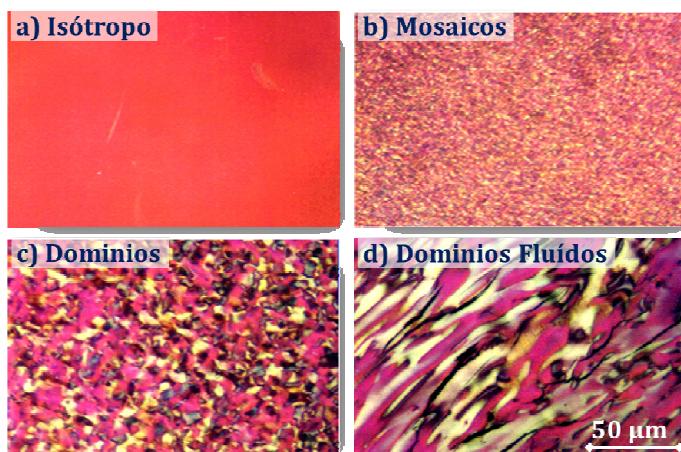


Figura 3.1. Imágenes de las estructuras cristalinas más representativas de coques tomadas al microscopio óptico: a) isótropo, b) mosaico, c) dominio y d) dominio fluido.

Por trabajar con luz reflejada, se requieren superficies especulares de los materiales objeto de estudio. Para ello, los coques y grafitos, se embebieron en resina y posteriormente se desbastaron manualmente utilizando consecutivamente papel de lija de SiC de 5 grados diferentes: 120, 600, 1200, 2400 y 4000. El pulido posterior se llevó a cabo utilizando alúmina de tamaño de partícula de 0,3 y 0,05 μm sobre paños *Texmet* y *Mastertex*, respectivamente.

Las muestras pulidas se observaron en un microscopio *Zeiss Axioplan* provisto de polarizador y placa de retardo 1λ , utilizando objetivos de 10 aumentos en aire y de 20, 50 y 100 aumentos en aceite. Se utilizó una cámara *Leica DC100* acoplada al microscopio para tomar imágenes representativas de su microestructura.

3.1.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La microscopía SEM resulta muy útil para realizar una primera aproximación a la calidad de los materiales grafénicos (GOs y grafenos) preparados, facilitando una visión global de la población (cantidad) de material presente en el caso de las suspensiones ([Figura 3.2a](#)). En el caso de las muestras en polvo, como es el caso de los TRGO, suministra información sobre la organización de las láminas grafénicas (habitualmente desordenada, tipo *rosa del desierto* -[Figura 3.2b-](#)).

Para la observación de las muestras en suspensión se depositaron (una gota) sobre una lámina de Si/SiO₂ (superficie plana y conductora), el disolvente se evaporó a temperatura ambiente. Las muestras en polvo se

3. Experimental

colocaron directamente sobre un soporte de acero con cinta adhesiva de carbono.

Las muestras se observaron con un microscopio *Zeiss DSM 942* provisto de un detector de electrones secundarios.

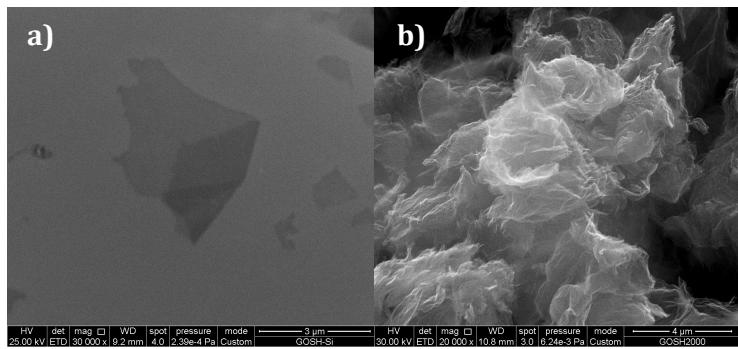


Figura 3.2. Imágenes de SEM de a) una lámina de GO (muestra en suspensión) y b) un TRGO en polvo.

3.1.1.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Esta técnica permite observar los materiales grafénicos a mayor resolución ($< 4 \text{ \AA}$), pudiendo detectar los defectos de las láminas y las alteraciones morfológicas que presentan (Figura 3.3a).

Si el microscopio posee un corrector de aberración esférica se denomina Microscopio Electrónico de Transmisión de Ultra-Alta Resolución (UHR-TEM), estos microscopios permiten observar la estructura de los materiales por debajo de 1 \AA (Figura 3.3b). Las imágenes obtenidas mediante UHR-TEM se pueden tratar con filtros FFT (Fast Fourier transformed) o FFT inversa, los cuales facilitan la interpretación de las estructuras (Figura 3.3c), de esta

manera se puede llegar a predecir los grupos funcionales y las vacantes presentes en las láminas grafénicas (apdo. 4.2. y Artículo 3).

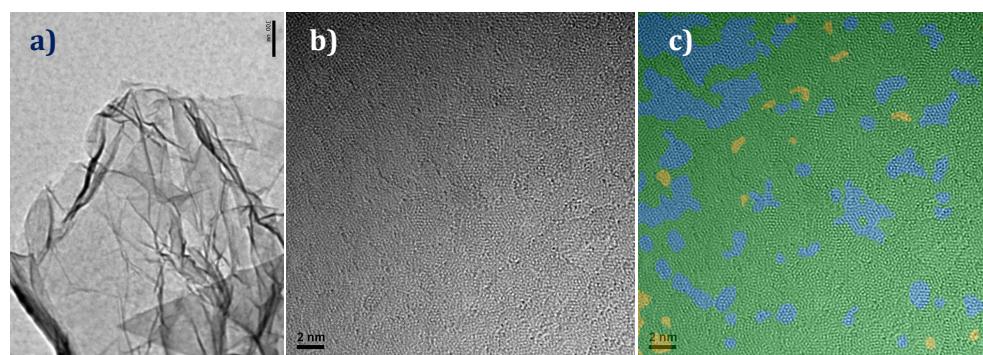


Figura 3.3. Imágenes de a) TEM de un TRGO (GO-SH-2000), b) de UHR-TEM de un GO y c) la imagen b) filtrada mediante una transformada de Fourier rápida (FFT). Los colores representan tres regiones diferentes: **áreas de grafeno prístico**, **grafeno funcionalizado (O/OH)** y **C desordenado o amorfo**.

Para llevar a cabo las medidas de TEM las muestras fueron dispersadas empleando ultrasonidos (los GOs en agua y el resto de los materiales en H₂O/DMF 1:1). Dos o tres gotas de cada dispersión, dependiendo de su concentración, se depositaron en las rejillas de TEM (rejillas de cobre recubiertas de un film de carbono -*holey*- o de un tamiz de carbono -*lacey*-). El disolvente se evaporó a temperatura ambiente.

El Microscopio TEM empleado fue un *MET JEOL-2000 EXII*, trabajando a un voltaje de 160 kV. Su poder de resolución es de 3.4 Å entre líneas, tiene un sistema fotográfico de cámara de placas (6,5 x 9,5) de película de 35 mm y un sistema para digitalizar imágenes (*micrograph GATAN*). Para realizar las medidas de UHR-TEM se empleó un microscopio *FEI TITAN CUBE* del Laboratorio de Microscopía Avanzada (LMA) ubicado en la sede del Instituto de Nanociencia de Aragón (INA) que trabaja a un voltaje de 5 kV.

3. Experimental

3.1.1.4. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

AFM es una microscopía de proximidad, en la que el microscopio empleado es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los piconewtons.³ Al rastrear la muestra se registra su topografía con una *sonda* (punta afilada de forma piramidal o cónica). La sonda va acoplada a un listón o palanca microscópica muy flexible de sólo unos 200 μm (cantiléver). La fuerza atómica se puede detectar cuando la punta está muy próxima a la superficie de la muestra. Es posible entonces, registrar la pequeña flexión del listón mediante un haz laser reflejado en su parte posterior. Un sistema auxiliar piezoelectrónico desplaza la muestra tridimensionalmente, mientras que la punta recorre ordenadamente la superficie.

Para determinar la altura que indica el número de capas (cada capa de grafeno mide ~0,3 nm y de GO ~1 nm⁴, Figura 3.4b y c) y el área de los materiales grafénicos se ha empleado un equipo comercial (*Cervantes AFM, Nanotec Electronica™*) operado en condiciones ambiente. Como cantiléver se usaron puntas comerciales *Nanosensor™ PPP-NCH* de la casa PointProbe®. Las medidas se llevaron a cabo en condiciones ambiente (~ 20 °C y ~ 30 % de humedad relativa). Para el tratamiento de datos, el control del microscopio y la adquisición de las imágenes se empleó el *software WSxM*.

Las muestras se dispersaron de la misma manera que para TEM. Se depositaron, en función de su concentración, una o dos gotas de suspensión sobre una lámina de mica y se dejó que el disolvente (agua para los GOs y

³ E.G. Hernández. *Los nanosensores en el Microscopio de Fuerza Atómica*. Internet Electron. J. Nanoc. Moletrón 2012; 10(1): 1845-1856

⁴ M. Inagaki et al. *Graphene: preparation and structural perfection* J. Mater. Chem. 2011; 21: 3280-3294.

$\text{H}_2\text{O}/\text{DMF}$ 1:1 para el resto de materiales) se evaporara a temperatura ambiente.

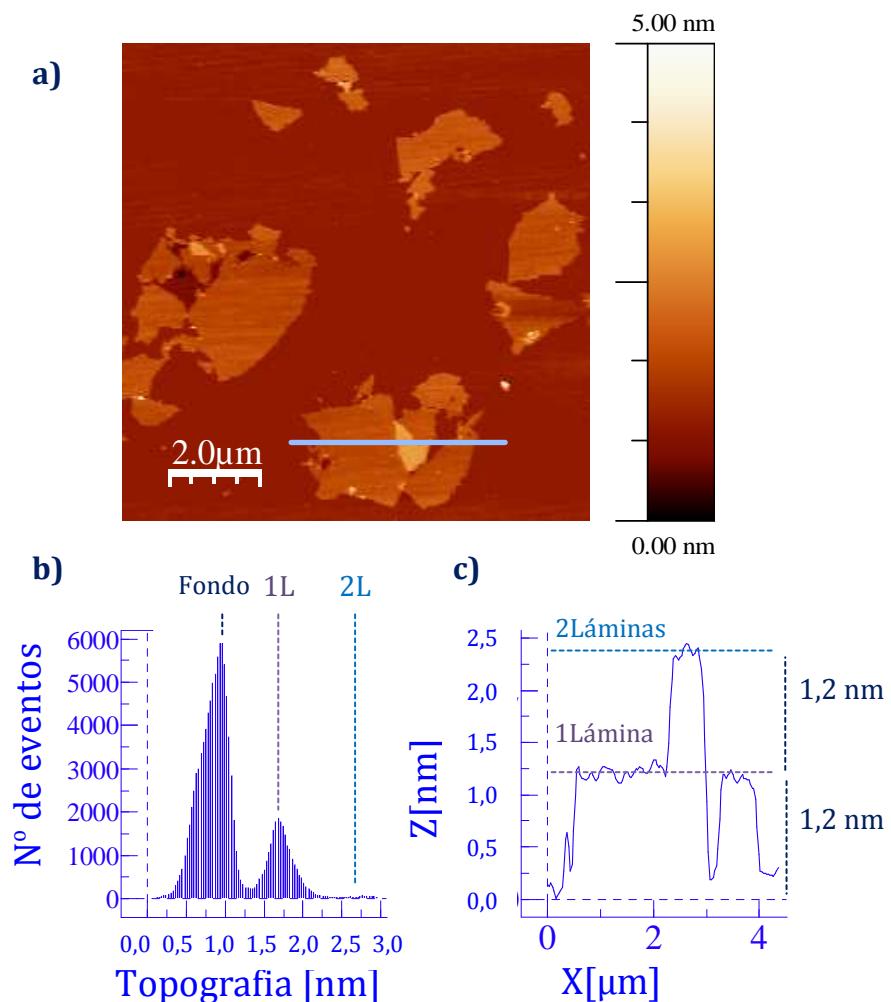


Figura 3.4. a) Imagen de AFM de un GO, b) histograma de alturas de la muestra y c) perfil de altura correspondiente a la línea azul.

3. Experimental

3.1.2. TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

Se emplearon técnicas espectroscópicas como complemento a las técnicas microscópicas anteriormente descritas, para determinar la estructura y los grupos funcionales de los materiales sintetizados.

3.1.2.1. Difracción de Rayos X (XRD)

Las medidas de XRD se realizaron en un difractómetro *XRD D8 Advance Bruker*. La radiación empleada corresponde a la línea K α del cobre ($\lambda=0,154184$ nm), utilizándose un filtro de níquel. Se barrió un intervalo de ángulos (2Θ) entre 5-90°.

A partir de los difractogramas obtenidos se midió el espaciado interplanar de la familia de planos $\{00\ell\}$, $d_{00\ell}$, característico del orden tridimensional, la altura en la dirección del eje c , L_c (00ℓ) (donde $\ell = 2$ para los grafitos y los TRGOs y $\ell=1$ para los óxidos de grafito y los GOs) y la anchura en la dirección del eje a , L_a (110). Dichos parámetros se calcularon de acuerdo con el procedimiento estándar publicado por Iwashita *et al.*⁵ aplicando la expresión de Debye-Scherrer particularizada al caso de materiales de carbono por Warren:⁶

$$\boxed{\begin{aligned} d &= \frac{\lambda}{2 \sin \Theta_{00\ell}} & L_c &= \frac{0,9 \lambda}{\beta_{1/2} \cos \Theta_{00\ell}} & L_a &= \frac{1,84 \lambda}{\beta_{1/2} \cos \Theta_{10}} \end{aligned}} \quad (3.1)$$

⁵ N. Iwashita et al. *Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials*. **Carbon** **2004**; 42(4):701-714.

⁶ B.E Warren, J.H Biscoe. *An x-ray study of carbon black*. **J. Appl. Phys.** **1942**; 13(6):364-371.

siendo:

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

$$\beta_{1/2} = (B^2 - b^2)^{1/2} \quad (3.2)$$

XRD es una herramienta muy útil para confirmar la oxidación total del grafito (Figura 3.5), ya que esto conlleva la desaparición del pico (002) del grafito y la aparición de un nuevo pico (**00ℓ**), a $2\Theta \approx 10^\circ$ cuando se emplea el método Hummers y a 15° cuando las muestras se oxidan por Brodie. Del mismo modo, permite seguir la reducción de los GOs (Figura 3.5), ya que el pico (**00ℓ**) vuelve a desplazarse, estando más próximo al pico del grafito de partida ($\sim 26,5^\circ$) cuanto mayor sea su relación C/O. Además, esta técnica permite hacer una estimación del número de láminas agregadas (grafeno *multi-lámina*), mediante la aproximación:

$$n \approx 1 + L_c / d_{00\ell} \quad (3.3)$$

donde n es el número de láminas.

3. Experimental

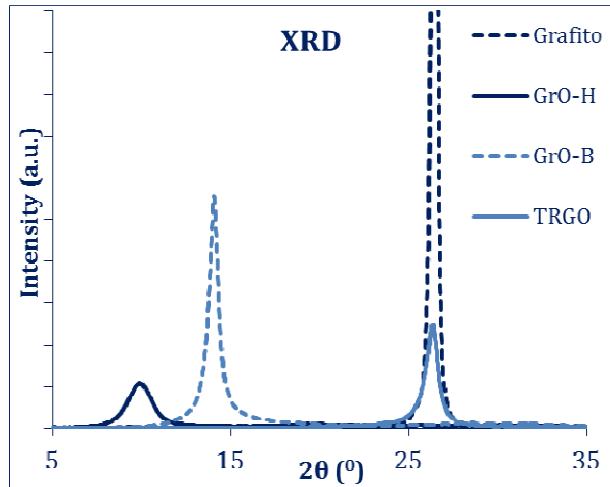


Figura 3.5. Espectros de XRD de un grafito, dos óxidos de grafito preparados por distintos métodos de oxidación (GrO-H y GrO-B, preparados por el método Hummers y Brodie respectivamente) y grafeno en polvo preparado por reducción térmica (TRGO).

3.1.2.2. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman ha sido ampliamente utilizada en la caracterización de materiales de carbono,^{7,8} en muchos casos como técnica complementaria de la XRD. Además los espectros Raman (Figura 3.6) proporcionan la huella dactilar del material analizado.

En el caso del grafeno y del grafito un espectro Raman (Figura 3.6) presenta las bandas G ($\sim 1560 \text{ cm}^{-1}$), típica del grafito y D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$), que corresponde al desorden. La banda D es muy débil en un grafito y en un grafeno de una sola lámina y aumenta en intensidad con el número de láminas

⁷ P. Lespade et al. *Caracterisation de matériaux carbones par microspectrométrie Raman*. **Carbon** **1984**; 22(4-5): 375-385. 30.

⁸ A. Centeno. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo. (2010).

o defectos, la posición de la banda G aumenta con la disminución del número de láminas y la relación de intensidades de estas bandas (I_D/I_G) está relacionada con el tamaño en el plano cristalino (L_a). La banda 2D ($\sim 2600 \text{ cm}^{-1}$) también se relaciona con el número de láminas, muestra una estructura más compleja al aumentar éste. Además, el grafeno posee la banda D' ($\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$) debida a un defecto de borde, esta banda no aparece en el grafito.

En la Figura 3.6 se muestra, a modo de ejemplo, los espectros Raman de un grafito, el GO correspondiente y los grafenos obtenidos al reducirlo química (rGO) y térmicamente (TRGO). El grafito tiene una relación I_D/I_G baja ($I_D/I_G << 1$), ya que es un material ordenado y cristalino. Como se ha comentado en el apartado 1.4, al oxidarlo e introducir grupos funcionales se generan defectos, provocando un aumento de la intensidad de la banda D ($I_D/I_G \lesssim 1$), la reducción química con hidracina elimina grupos funcionales oxigenados, pero a cambio introduce grupos nitrogenados (apdo. 1.5.1) y no restaura totalmente la estructura grafítica en el plano ($I_D/I_G \gtrsim 1$). La reducción térmica restaura en mayor medida la estructura grafítica a la vez que elimina los grupos funcionales oxigenados de manera eficaz (apdo. 1.5.2), esto se traduce en una disminución de la relación I_D/I_G ($I_D/I_G < 1$).

3. Experimental

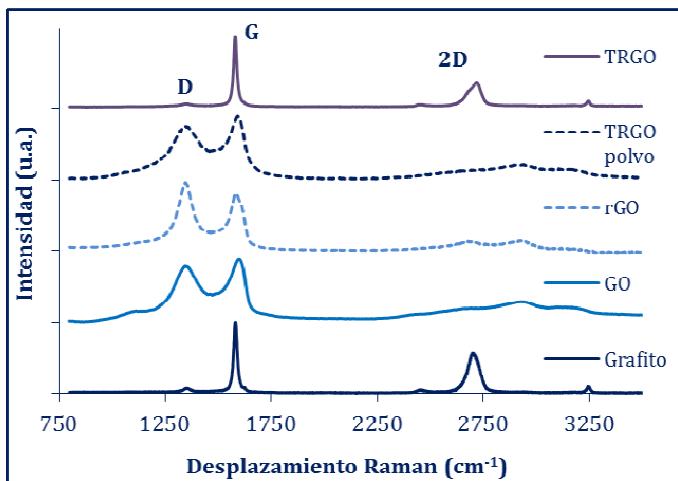


Figura 3.6. Espectro Raman de un grafito y sus correspondientes GO, rGO y TRGOs.

Para obtener los espectros Raman se empleó una *microsonda confocal Renishaw 2000* (Rhenishaw Instruments), registrando la señal obtenida desde 750 hasta 3500 cm^{-1} al hacer incidir sobre la muestra (depositada en un portaobjetos de vidrio) un láser de argón, modelo *Specra-Physics 265*, del que se utilizó la longitud de onda 514,5 nm.

3.1.2.3. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

XPS es una técnica de análisis superficial (3-5 nm) que proporciona información sobre los enlaces atómicos característicos de cada elemento. Con un haz de rayos X se excitan los niveles más internos de los átomos, esto provoca la emisión de fotoelectrones que proporcionan información sobre la energía de cada nivel y, por tanto, sobre la naturaleza de cada átomo emisor.

Los análisis de XPS se llevaron a cabo en un equipo *VG-Microtech Mutilab 3000*, con una fuente de rayos X de Mg-K α (100 w), trabajando en condiciones

de Ultra Alto Vacío (UHV, ultra high vacuum) a 10^{-7} Pa mediante el uso de bombas turbo-moleculares y bombas iónicas apoyadas con vacíos previos obtenidos por bombas rotatorias de aceite.

Para analizar muestras, debido al empleo de UHV, es necesario que estas estén completamente secas. El análisis se realizó sobre las muestras en polvo o depositadas sobre láminas de acero. Las muestras se mantuvieron previamente en una estufa de vacío (0 bar) durante al menos 2 h a 100 °C, en el caso de las muestras tratadas a más de 400 °C, o a 30 °C más de 24 h para el resto de las muestras.

Se emplearon los espectros generales de XPS (Figura 3.7a) para determinar los porcentajes de cada elemento presente en las muestras. Se analizaron los espectros de alta resolución de XPS empleando una corrección Shirley para la línea base. Para desconvolucionar o descircunvolucionar las curvas obtenidas en el armónico de alta resolución de los picos C1s (Figura 3.7b), N1s y O1, con el objeto de identificar los grupos funcionales y sus porcentajes, se utilizó una combinación de funciones gaussianas (80 %) y lorentzianas (20 %).⁹

Al desconvolucionar el pico correspondiente a cada átomo, el área bajo cada curva nos proporcionará la relación cuantitativa entre las diferentes clases de enlaces presentes para dicho átomo. Hay que hacer notar, que si bien la desconvolución de los espectros de XPS es ampliamente aceptada, también puede conllevar errores, motivo por el cual los resultados se analizaron desde un punto de vista comparativo.

⁹ PMA. Sherwood, Practical Surface Analysis, vol. 1, *Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, ed. D. Briggs and M. P. Seah, Wiley, New York. 1990, 574.

3. Experimental

Para llevar a cabo los ajustes, se fijó en todos los casos la energía de enlace de cada pico (eV) y se emplearon la anchura a la semialtura y el área del pico para ajustar los picos desconvolucionados a la curva correspondiente. En todos los casos el error cuadrático fue del orden de 10^{-5} . Las energías de enlace empleadas para desconvolucionar los espectros fueron:

- Para la curva del C1s¹⁰ (Figura 3.7b):
 - 284,5 eV para los enlaces C=C,
 - 285,5 eV para los enlaces C-C,
 - 286,5 eV para los enlaces C-O,
 - 287,7 eV para los enlaces O-C-O y C=O,
 - 288,7 eV para los grupos C(O)OH.
- Para la curva del O1s:¹¹
 - 531 eV para los enlaces C-O-C, C=O y C(O)OH,
 - 533 eV para los enlaces C-O.
- Para la curva del N1s:¹⁰
 - 398,7 eV para los enlaces C=N de las piridínico,
 - 400,3 eV para los enlaces C-N de pirrólico,
 - 401,0 eV para los enlaces C-N del N graftíco.

¹⁰ D. Deng et al. *Toward N-doped graphene via solvothermal synthesis*. **Chem. Mater.** **2011**; 23: 1188–1193.

¹¹ D. Yang, et al. *Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy*. **Carbon** **2009**; 47: 145–152.

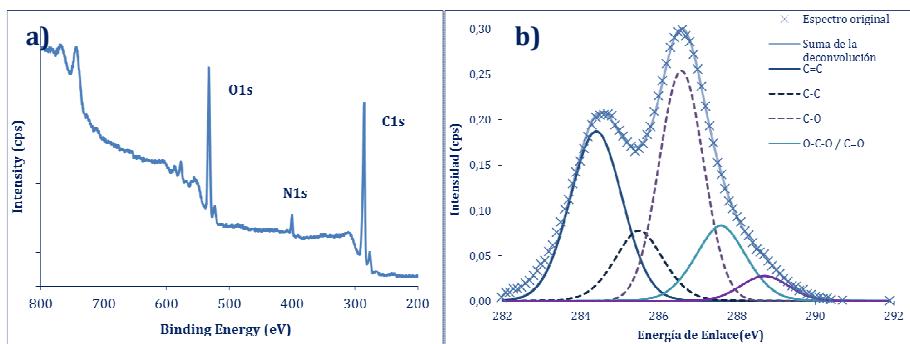


Figura 3.7. a) Espectro de XPS y b) curva C1s desconvolucionada.

3.1.2.4. Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (IRTF)

A partir de los espectros de infrarrojo (IR) se pueden determinar los grupos funcionales de los materiales. En concreto en esta Tesis se empleó para comprobar cualitativamente la presencia de grupos epoxi (en el rango $1050\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$), carbonilos y carboxilos (en el rango $1685\text{-}1725\text{ cm}^{-1}$) identificados por XPS.

Al realizar las medidas de muestras de GO en condiciones ambiente ($\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\sim 30\%$ de humedad relativa) no es posible determinar la presencia de enlaces O-H, debido a la gran higroscopicidad de estas muestras, por lo que no es válida para identificar grupos hidroxilo ni para diferenciar carbonilos de carboxilos. Sin embargo, los resultados obtenidos para los GOs mediante esta técnica son muy útiles y complementarios a los de XPS ya que permite determinar la presencia (o no) de grupos epoxi, que mediante XPS no se diferencian de los carbonilos.

3. Experimental

Para la obtención de los espectros IR se utilizaron muestras en polvo, las cuales se depositaron directamente en un espectrómetro *Nicolet 8700*, utilizando un accesorio colector de reflectancia difusa (DRIFT) y un detector *DTGS-TEC* (Deuterated Triglycine Sulfate). Se utilizó una resolución de 4 cm⁻¹ y se registraron 128 barridos por cada muestra, las medidas se realizaron en el rangopectral situado entre los números de onda 4000 y 700 cm⁻¹.

3.1.2.5. Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-Vis)

La espectroscopia de absorción molecular se basa en la medida de la transmitancia (T) o de la absorbancia (A) de soluciones que se encuentran en cubetas transparentes que tienen un camino óptico b . Normalmente, la concentración c de un analito absorbente está relacionada linealmente con la absorbancia como representa la ecuación de Lambert-Beer:

$$A = -\log T = \log P_0/P = \varepsilon bc \quad (3.4)$$

siendo P y P_0 las potencias medida e incidente, respectivamente y ε el coeficiente de absorbabilidad molar. Mediante esta ecuación, por tanto, se puede analizar cuantitativamente una gran variedad de especies, seleccionando adecuadamente la longitud de onda.

Esta técnica se empleó tanto de manera cualitativa (para determinar la presencia de GO o rGO) como cuantitativa (para determinar la concentración de los GOs). El instrumento empleado en esta Tesis Doctoral fue el *UV-1800* (*Shimadzu*), barriendo longitudes de onda desde 190 hasta 600 nm. Las medidas se realizaron en cubetas de cuarzo de 1 cm de camino óptico sobre suspensiones acuosas de GOs y rGOs.

3.1.3. OTRAS TÉCNICAS

Además de las técnicas microscópicas y espectroscópicas se emplearon otras técnicas, las cuales se detallan a continuación.

3.1.3.1. Distribución de Tamaño de Partícula

La distribución del tamaño de partículas de los grafitos se realizó en un equipo *Beckman Coulter LS 13 320*. Este equipo mide las distribuciones del tamaño de partícula de forma automática, en un rango de 0,04 hasta 2000 μm , midiendo el patrón de luz dispersada por las partículas de la muestra, según el método *de dispersión láser* (ISO/DIN 13320-1), para ello emplea un láser de diodo de 5 mW con una longitud de onda de 750 nm.

La medida se basa en la teoría de Fraunhoffer, ésta describe la dispersión de la luz por una partícula esférica de tamaño arbitrario mayor que la longitud de onda de la radiación incidente. La medida se lleva a cabo sobre un conjunto de partículas en un fluido, en este caso metanol, y se calcula el diámetro esférico equivalente de las partículas a partir de la medida del ángulo y la intensidad de la luz láser dispersada.¹²

3.1.3.2. Análisis Elemental

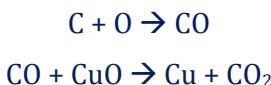
El contenido en carbono, oxígeno, nitrógeno, hidrógeno y azufre de las muestras se determinó en un equipo *LECO-CHNS-932* mediante la combustión de 1 mg de cada una de las muestras a 1050 °C. En estas condiciones el carbono forma CO₂, el hidrógeno H₂O y el azufre SO₂. Estos tres compuestos son detectados y valorados por su adsorción en el espectro de IR. El nitrógeno

¹² F. Fanjul. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo (2002).

3. Experimental

forma NO_x que son reducidos por Cu a N₂, cuantificándose esta especie a partir de la señal que es obtenida con un detector de conductividad térmica (TCD).

El oxígeno se determinó en un horno *LECO-TF-900* acoplado al equipo anterior. La pirolisis de la muestra se realizó por calentamiento a 1350 °C bajo un flujo de helio de 225 mL min⁻¹. Se utilizó CuO como oxidante. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:¹²



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

A partir del contenido en carbono y oxígeno se calculó la relación atómica C/O. Los análisis se hicieron por triplicado, en todos los casos el error experimental fue menor del 0,5 %.

3.1.3.3. Desorción Térmica Programada (TPD)

TPD es una técnica de análisis térmico, que generalmente se definen como *técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado*.¹³

¹³ D.A. Skoog, F.J. Holler, TA. Nieman. *Principios de Análisis Instrumental*. McGraw-Hill/Interamericana de España S.A.U. 2001.

Se realiza el calentamiento progresivo de la muestra, en este caso GO, en atmósfera inerte de modo que su descomposición superficial da lugar a la formación de diferentes gases que son característicos del tipo de grupo funcional que ha sido transformado.

Los experimentos de TPD realizados en esta Tesis Doctoral, han sido llevados a cabo empleando un sistema compuesto por un reactor de cuarzo en forma de *U* donde se deposita una cantidad de muestra de aproximadamente 100 mg, un flujo de He de 50 mL min⁻¹ y un horno para calentar las muestras desde temperatura ambiente hasta 1000 °C. Las rampas de temperatura empleadas fueron desde los 2 °C min⁻¹ hasta los 30 °C min⁻¹. Los gases emitidos al descomponerse las muestras fueron conducidos a través de tuberías de acero hasta un espectrómetro de masas (*Omnistar TM- Pheiffer Vaccum*). La cuantificación del CO y CO₂ se realizó mediante un calibrado previo para el cual se habían empleado mezclas de gases de composición conocida.

3.1.3.4. Análisis Termogravimétrico (TGA)

TGA, al igual que TPD (apdo. 3.2.3.3), es una técnica de análisis térmico. En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de la muestra en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra en una atmósfera controlada.¹³

Los análisis termogravimétricos se realizaron en una termobalanza *TA Instruments SDT 2960*. Mediante este tipo de ensayo se obtienen tanto las curvas de pérdida de peso (TG), como las correspondientes a su derivada respecto al tiempo (DTG), las cuales permiten determinar la cantidad de

3. Experimental

materia inorgánica presente en un material (porcentaje de cenizas en grafitos), realizar un estudio de su estabilidad térmica, conocer la temperatura de deflagración de un material o la temperatura a la que se van desorbiendo los distintos grupos funcionales.

Los ensayos se realizaron con 5 mg de muestra que se colocaron en un crisol de platino. El calentamiento se realizó con distintas velocidades de calentamiento ($2, 5, 10$ o $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$), desde una temperatura inicial de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta una temperatura final de $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ y bajo un flujo de nitrógeno o de una mezcla de nitrógeno/aire (1:1) de 100 o 200 mL min^{-1} , respectivamente.

3.1.3.5. Adsorción Física de Gases (Superficie BET)

Para determinar la superficie de los materiales se empleó la adsorción física de N_2 a 77 K . Las isotermas se realizaron en un sistema volumétrico *micromeritics ASAP 2020*.

En cada ensayo se emplearon unos $\sim 50\text{ mg}$ de muestra, la cual fue desgasificada, con el fin de eliminar la humedad y/o las especies adsorbidas que pudiesen contener, empleando vacío y temperatura (desde $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, dependiendo de la muestra a analizar). Para el cálculo de la isoterma de adsorción (Figura 3.8) se empleó un método volumétrico, en el que el volumen del gas adsorbido a la presión de equilibrio se calcula por diferencia entre el volumen de gas introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto, dejando suficiente para alcanzar el equilibrio; se construye la isoterma en el rango de presiones adecuado.

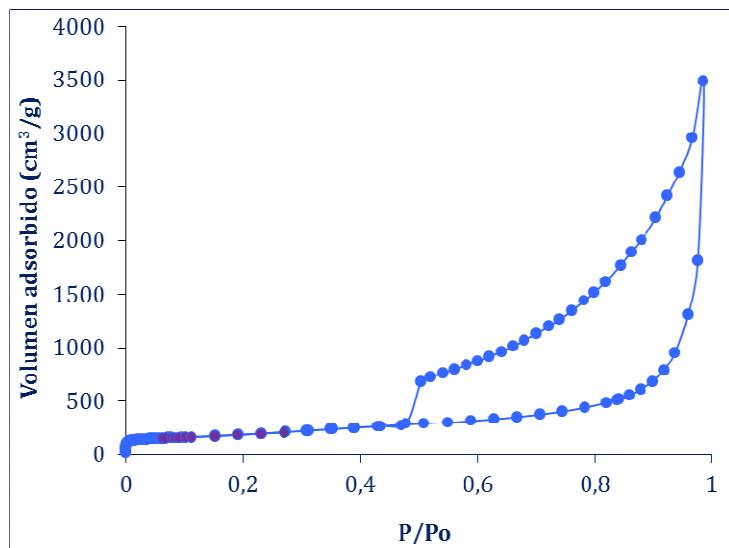


Figura 3.8. Isoterma de adsorción de N₂ de un TRGO

A partir de las isotermas de adsorción, mediante la ecuación desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller, conocida como **ecuación BET**, en su forma lineal (3.5) se determinó el valor de la superficie específica (S_{BET}),

$$\frac{X}{n^a(1-X)} = \frac{1}{n_m^a} + \frac{C-1}{n_m^a} X \quad (3.5)$$

donde X representa la presión relativa P/P^o, n^a es la cantidad de gas adsorbido a la presión P, n^a_m es la cantidad de gas requerido para formar una monocapa en la superficie del adsorbente a la presión P, P^o es la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de adsorción y C es un parámetro relacionado con el calor de adsorción de la primera capa adsorbida. El rango de linealidad de la ecuación BET abarca una zona limitada de la isoterma (Figura 3.9), generalmente dentro del intervalo de presión relativa entre 0,05 y 0,3.

3. Experimental

De la representación gráfica de X/n^a ($1-X$) frente a X se obtiene, para un determinado rango de presiones, una línea recta que permite obtener la capacidad de la monocapa. Conocida ésta y la superficie ocupada por una molécula de N_2 adsorbida, se determinó el área superficial del sólido aplicando la siguiente ecuación:

$$S_{BET} = n^{a_m} \sigma N_A \quad (3.6)$$

donde σ es el área que ocupa una molécula de adsorbato en la superficie de un sólido a la temperatura de adsorción ($0,165 \text{ mm}^2$ para N_2 a 77 K) y N_A es el número de Avogadro.

La ecuación BET está basada en la consideración de las fuerzas de atracción de van der Waals como únicas responsables del proceso de adsorción, por lo que es únicamente aplicable a fenómenos de adsorción física. Se incluyen en ella todos los casos en los que los átomos neutros o moléculas de adsorbato interactúan con superficies, sin que tenga lugar compartición electrónica, es decir, manteniendo en todo momento el carácter de átomo neutro o de molécula¹⁴.

Las medidas de las áreas superficiales se realizaron sobre las muestras en polvo, por lo que las láminas se encuentran apiladas o aglomeradas. Por esto la adsorción física de gases, que es una técnica para el estudio de la textura de sólidos porosos, no es una técnica adecuada para materiales grafénicos.¹⁵ El área superficial hipotética del grafeno sin aglomerar es de $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, pero en

¹⁴ J.M. Martínez. *Adsorción física de gases y vapores por carbones*. Universidad de Alicante 1990.

¹⁵ M.J. McAllister et al. *Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite*. **Chem. Mater.** **2007**; 19: 4396–4404.

en un sistema real el área disponible para la adsorción será menor por la aglomeración de las láminas. Por este motivo los resultados obtenidos son empleados a efectos comparativos.

3.1.3.6. Voltamperometría Cíclica (CV)

La voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica de tipo potencióstático basada en la medida de la intensidad de corriente de un sistema en función de la variación del potencial entre unos límites determinados por el sistema.¹⁶ La curva intensidad/potencial (I/V) da información muy importante acerca de fenómenos de oxidación-reducción. Para cada medida se establece un barrido de potencial lineal, $s = dV/dt$ y se registra la variación de la intensidad de corriente con el potencial, obteniéndose curvas voltamperométricas también denominadas voltamperogramas (Figura 3.9a).

Los experimentos de voltamperometría cíclica se realizaron a temperatura ambiente en una *celda Swagelok®* de tres electrodos (Figura 3.9b). Como electrodo de trabajo se emplearon algunos de los grafenos (TRGO) preparados, mientras que un electrodo de Hg/Hg₂SO₄ (0,65 V vs ENH) y una malla de platino se usaron como electrodo de referencia y como electrodo auxiliar, respectivamente. Los electrodos de trabajo se prepararon en forma de disco con una superficie de 0,5 cm² y una masa de 25 mg. Estos electrodos contenían un 70 % en peso de material grafénico y un 30 % de polifluoruro de vinilideno (PVDF) como ligante. Una vez preparados los discos, éstos se secaron en una estufa de vacío a 110 °C durante una noche antes de cada experimento.

¹⁶ V. Ruiz. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo (2008).

3. Experimental

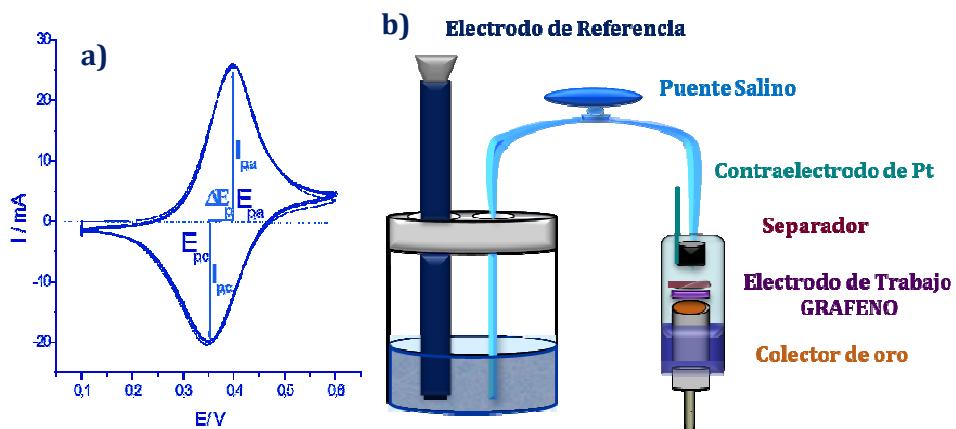


Figura 3.9. a) Voltamperograma de un sistema reversible y b) esquema de la celda electroquímica.

El electrolito positivo consistió en una solución de VOSO_4 0,5 M (Sigma Aldrich) en H_2SO_4 1,0 M (VWR International). Las medidas electroquímicas se realizaron en un potenciómetro/galvanómetro multicanal *Biologic VMP*.

3.2. MATERIALES DE PARTIDA

Como materiales de partida se emplearon cuatro grafitos, dos comerciales (uno natural -GN- y otro sintético -GS-) y otros dos grafitos sintéticos (G1 y G2) preparados en el laboratorio a partir de un precursor orgánico común.

A continuación se detalla la síntesis de los grafitos G1 y G2 (apdo. 3.2.1.) y la caracterización de todos los materiales de partida (apdo. 3.2.2).

3.2.1. PREPARACIÓN DE LOS GRAFITOS

El precursor orgánico utilizado para sintetizar los grafitos G1 y G2 fue un aceite de antraceno* (AO). El AO fue tratado tal y como se resume en el esquema 3.1 para obtener diferentes breas carboquímicas.¹⁷ Dichas breas han sido suministradas por *Industrial Química del Nalón S.A.*

3.2.1.1. Síntesis de Coques

Mediante la pirólisis de dos de las cuatro breas obtenidas a partir del AO empleando distintas condiciones, según se resume en el esquema 3.1, se prepararon los coques (-C1 y C2- respectivamente). Para ello, 25 g de brea molida se introdujeron en un horno horizontal eléctrico con un tubo cerámico y se llevaron hasta 950 °C a una velocidad de 5 °C min⁻¹ en atmósfera inerte

*El **aceite de antraceno**, constituido por hidrocarburos aromáticos policíclicos de 3-5 anillos aromáticos, es la fracción más pesada en la destilación del alquitrán de hulla (parte más importante de los gases condensables obtenidos como subproductos en el proceso de coquización del carbón).

¹⁷ P. Alvarez et al. *Characterization and pyrolysis behavior of novel anthracene oil derivatives*. **Energy Fuel** **2008**; 22: 4077-4086.

3. Experimental

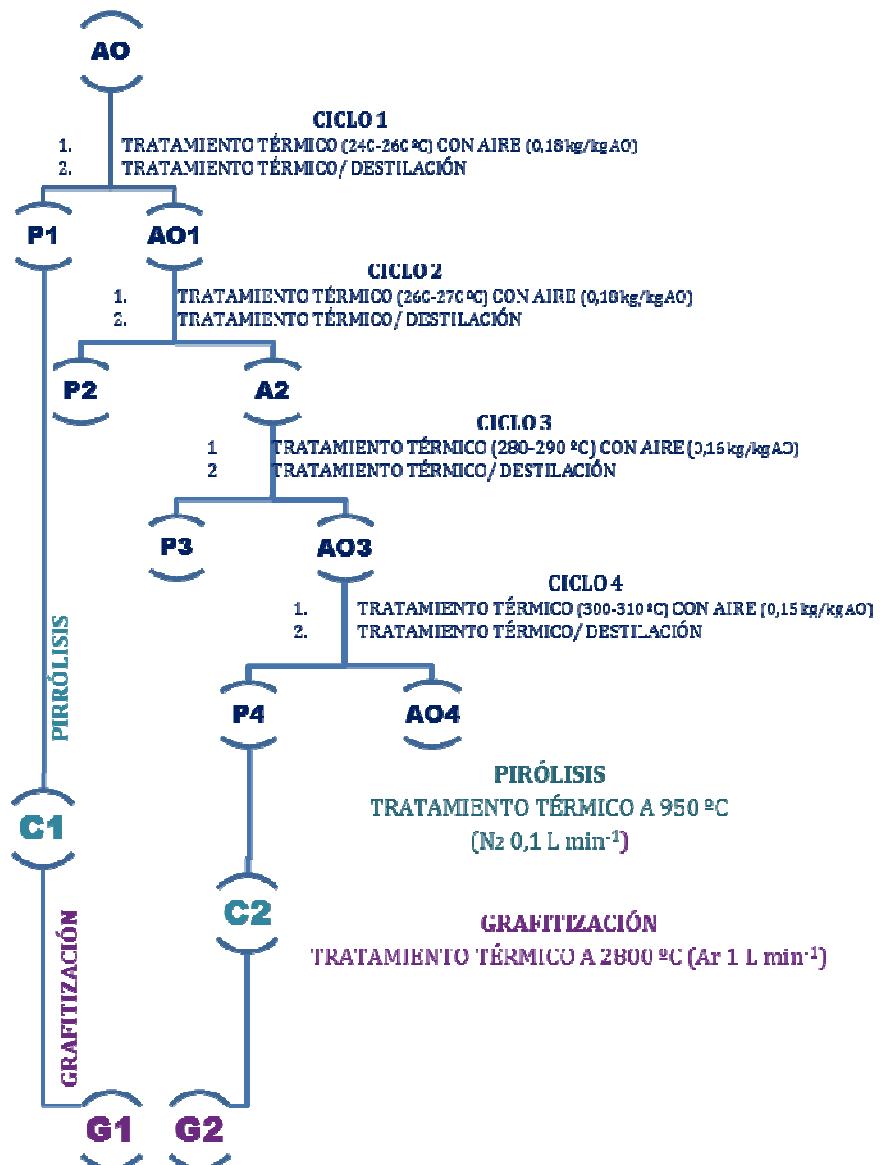
(N₂ de 100 mL min⁻¹). Se mantuvieron a dicha temperatura durante 1 h. El rendimiento medio de este proceso (calculado a partir del cociente del peso inicial de brea y el peso de coque obtenido x 100) fue del 50 %.

3.2.1.2. Síntesis de grafitos

Para asegurar un tamaño de partícula homogéneo y semejante en ambos grafitos, los coques fueron inicialmente molidos en un molino de bolas *Retsch S100* a 450 rpm durante 1 h y tamizados (< 75 µm). La fracción del coque de tamaño de partícula inferior a 75 µm (10 g) se grafitizó en un horno *Pyrox VI 150/25* bajo flujo de argón a 2800 °C, temperatura a la cual permaneció 45 min. Las velocidades de calentamiento empleadas fueron las siguientes:

- De temperatura ambiente a 700 °C, 50 °C min⁻¹
- De 700 °C a 1000 °C, 100 °C min⁻¹
- De 1000 °C a 2000 °C, 25 °C min⁻¹
- De 2000 °C a 2800 °C, 10 °C min⁻¹

El rendimiento medio de este proceso (calculado a partir del cociente del peso de coque inicial y el peso de grafito obtenido x 100) fue del 95 %.



Esquema 3.1. Secuencia de las etapas seguidas para la producción de grafitos a partir de Aceite de Antraceno (AO), donde los productos AO1-4 son el AO que no ha reaccionado; P1-P4 las breas obtenidas en cada etapa; C1 y C2 los coques preparados y G1 y G2 los grafitos sintetizados.

3. Experimental

3.2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

3.2.2.1. Caracterización de los coques

Mediante microscopía óptica (Figura 3.10) se determinó la microestructura de los coques, comprobando que el coque C1 es grafitizable, con estructura de dominios fluidos, por lo que al ser tratado a 2800 °C dará lugar a un grafito muy cristalino, mientras que el coque C2 presenta una estructura de mosaicos (parcialmente grafitizable) dando lugar a un grafito menos cristalino.

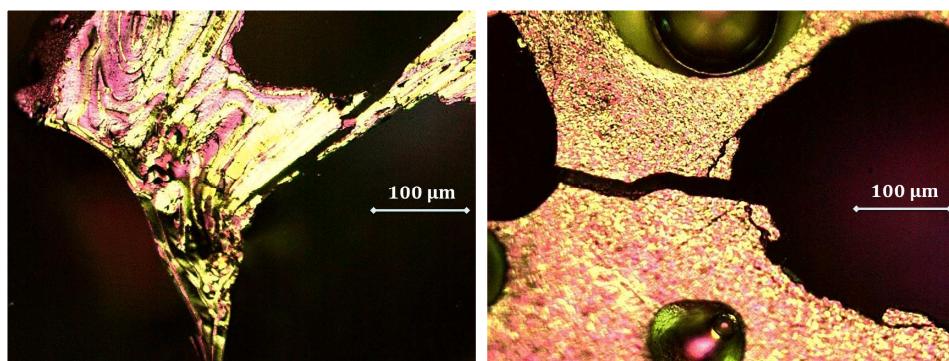


Figura 3.10. Imágenes de microscopía óptica del coque más ordenado, dominios fluidos, (C1, izquierda) y del menos ordenado, mosaicos, (C2, derecha).

3.2.2.2. Caracterización de los grafitos

Se realizó una caracterización detallada de los cuatro grafitos que se emplearon en esta Tesis Doctoral mediante técnicas espectroscópicas y microscópicas, entre otras. Los resultados de la caracterización de los grafitos se resumen en la Tabla 3.2 y en la Figura 3.11, además de estar recogidos en los artículos correspondientes.

Mediante Análisis Elemental ([Tabla 3.2](#)) se confirmó el alto contenido en carbono ($C > 99,5\%$ en peso) de todos los grafitos y el análisis termogravimétrico permitió comprobar que poseían un contenido en cenizas por debajo del 0,02 %.

XRD permitió determinar los parámetros cristalinos de los grafitos (d_{002} , L_c y L_a -[Tabla 3.2-](#)), empleando las ecuaciones descritas en el [apdo. 3.1.2.1](#).

La espectroscopia Raman ([Tabla 3.2](#)), en la caracterización de los grafitos, se empleó como técnica complementaria a XRD, ya que como se comentó en el apdo. 3.1.2.2., la relación de intensidades de la banda G y la banda D (I_D/I_G) está relacionada con el tamaño del plano cristalino (L_a). Así, cuanto mayor sea esta relación menor será la cristalinidad del grafito.

Además, se empleó el análisis de la distribución de tamaño de partícula ([Tabla 3.2](#)) para conocer el tamaño de partícula de los grafitos, ya que se pretendía que fuesen similares para evitar su posible efecto en el tamaño de las láminas de GO.

3. Experimental

Tabla 3.2. Características de los grafitos.

Grafitos	GN	GS	G1	G2
C (%) ^a	99,9	99,5	99,9	99,9
Cenizas (%) ^b	0,01	1,94	0,02	0,01
XRD	Θ (°)	26,5	26,5	26,5
	d_{002} (nm)	0,336	0,336	0,337
	Lc (nm)	59,49	36,98	26,20
	La (nm)	82,80	57,36	65,41
Raman	W_D (cm ⁻¹)	1349	1323	1349
	W_G (cm ⁻¹)	1579	1569	1577
	I_D/I_G	0,10	0,12	0,05
Diámetro de partícula (%)	2-20 (μm)	100	100	72
	20-50 (μm)	---	---	24
	50-80 (μm)	---	---	4
				20

^aDeterminado por análisis elemental; ^bDeterminado por TGA.

Mediante microscopía óptica de luz polarizada (Figura 3.10) se confirmó la presencia de estructuras cristalinas homogéneas en los grafitos sintetizados, de mayor tamaño en G1, tipo dominio fluido, y de menor en G2, tipo mosaico. Estas estructuras vienen determinadas por los coques de partida, con la diferencia de que están más empaquetadas desde un punto de vista cristalográfico. Los grafitos comerciales (GN y GS), presentan también estructuras cristalinas orientadas, que con las limitaciones derivadas del tamaño de partícula, se podría decir que son de dominios fluidos para ambos.

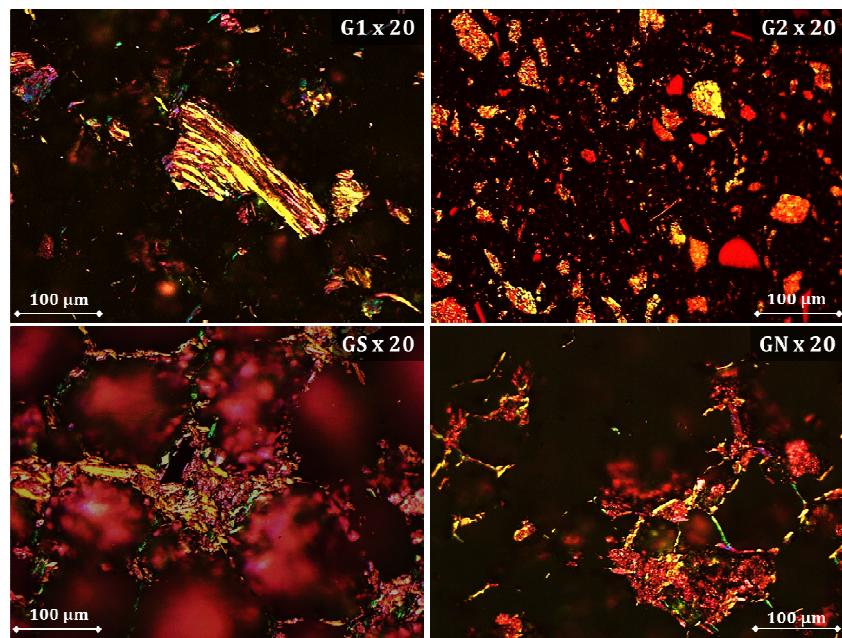


Figura 3.11. Imágenes de microscopía óptica de los grafitos.

3. Experimental

3.3. PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES GRAFÉNICOS

3.3.1. PREPARACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO

Para obtener óxidos altamente funcionalizados con una relación C/O baja ([apdo. 1.4.1](#)) todos los grafitos (G1, G2, GS y GN) fueron tratados empleando el más moderno y agresivo de los métodos clásicos de preparación óxido de grafito, el método Hummers,¹⁸ con algunas modificaciones que se detallan en el siguiente apartado ([apdo. 3.3.1.1](#)).

Además, GS y GN se oxidaron empleando el método Brodie¹⁹, que es el más antiguo que se conoce y el menos agresivo de los métodos clásicos. La oxidación por este método fue realizada por el grupo de **Nanomateriales Poliméricos** del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC-ICTP), dirigido por el Dr. Miguel A. Manchado, con el que se colabora.

3.3.1.1. Método Hummers Modificado

En el método Hummers modificado se usaron cantidades adicionales de los reactivos empleados para oxidar al grafito, siguiendo el procedimiento que se detalla a continuación:

Se introdujeron en un matraz de tres bocas de 2,5 L con agitación y un baño de hielo 5 g de grafito, 5 g de NaNO₃ y 240 mL de H₂SO₄, a la mezcla se añadieron lentamente 30 g de KMnO₄. Una vez añadido el KMnO₄, la reacción se mantuvo durante 3 h con agitación a 30 °C, después de lo cual se añadió 1 L

¹⁸ W. Hummers & R. Offeman. *Preparation of graphitic oxide*. **J. Am. Chem. Soc.** **1958**; 80: 1339-1340.

¹⁹ B.C. Brodie. *Sur le poids atomique du graphite*. **Ann. Chim. Phys.** **1860**; 59: 466-472.

de H₂O₂ al 3 % (esto provoca que la reacción alcance una temperatura de 98 °C), se agitó durante 1 h más.

Para eliminar las sales la muestra se centrifugó, descartando la disolución y recuperando el sólido, se repitió esta operación hasta que el pH de la fase acuosa fue igual al del agua milli-Q.

Posteriormente, los óxidos sintetizados se secaron en un rotavapor a temperatura ambiente y se molieron en un molino de bolas *Retsch MM2* 10 min a 60 rpm para obtener los correspondientes óxidos de grafito en polvo. En caso de ser utilizados para obtener GOs, se mantuvieron en agua milli-Q.

El rendimiento medio obtenido (calculando el cociente de equivalentes de óxido de grafito obtenidos entre de grafito x 100) fue del 85 %.

Los óxidos de grafito se denominaron **GrO-YX**, correspondiendo Y al grafito de partida (Y = 1, 2, S o N según se haya empleado G1, G2, GS o GN) y X al método de oxidación (X = B: Brodie, X = H: Hummers).

3.3.1.2. Exfoliación del Óxido de Grafito

Los GOs se prepararon sometiendo los distintos GrO-YXs a diferentes tiempos de ultrasonidos (Figura 3.12). Para ello se prepararon mezclas de cada óxido de grafito y agua. Los resultados de someterlos durante diferentes tiempos a ultrasonidos y su efecto en el rendimiento de exfoliación se discutirán en el siguiente capítulo (apdo. 4.3).

3. Experimental

Los GOs se denominaron **GO-YX-t**, correspondiendo *Y* al grafito de partida, *X* al método de oxidación y *t* al tiempo de ultrasonidos.

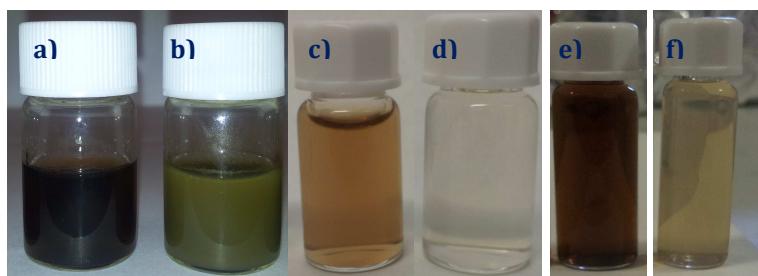


Figura 3.12. Imágenes a) GrO-NH, b) GrO-NB, c) GO-NH-1h, d) GO-NB-1h, e) GO-NH-15h y f) GO-NB-15h.

Para algunos de los análisis a realizados fue necesario secar y moler las muestras para obtener polvo de GO, para ello se siguió el mismo procedimiento que para los óxidos de grafito (apdo. 3.3.1.1).

3.3.2. REDUCCIÓN QUÍMICA DE ÓXIDOS DE GRAFENO

Los GOs fueron reducidos químicamente a 100 °C en disolución acuosa empleando monohidrato de hidracina ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) como agente reductor²⁰, en presencia de una base ($\text{pH} > 10$) para maximizar las repulsiones electrostáticas y utilizando una pequeña cantidad de tolueno para minimizar las aglomeraciones de las láminas de GO reducido (**rGO**). En la preparación de los rGOs se partió de los dos GOs sintetizados por el método Hummers a partir de los grafitos sintetizados en el laboratorio (G1 y G2). El procedimiento adoptado para reducir cada uno de los óxidos fue el siguiente:

²⁰ S. Stankovich et al. *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*. **Carbon** **2007**; **45**: 1558–1565.

500 mL de suspensión acuosa de 1 mg mL⁻¹ de cada GO fueron introducidos en un matraz redondo de 2 L y se añadieron 5 mL de N₂H₄•H₂O (relación 100:1), NH₄OH hasta pH > 10 (~ 200 µL) y 10 mL de tolueno. La mezcla resultante fue calentada en un baño de aceite a 100 °C y se mantuvo a reflujo, con un condensador y agitación mecánica, durante 24 h. Se empleó NH₄OH como base por ser volátil y, por tanto, eliminarse fácilmente.

Para purificar el producto de reacción se emplearon membranas de diáisisis. Para ello se introdujeron las muestras en las membranas, las cuales se colocaron en un baño de agua milli-Q, que se cambió periódicamente hasta que su conductividad fue constante (~ 8 µS cm⁻¹). El rendimiento medio de esta reacción (calculado como el cociente del peso de GO inicial y el peso de rGO obtenido x 100) fue del 55 %.

3.3.3. EXFOLIACIÓN Y REDUCCIÓN TÉRMICA DE ÓXIDO DE GRAFITO

Se partió de los óxidos de grafito en polvo (Figura 3.13a), los cuales fueron calentados en atmósfera inerte (N₂, 100 mL min⁻¹) hasta la temperatura de reducción seleccionada (T: 300, 400, 600, 700, 800 y 1000 °C) a una velocidad de 5 °C min⁻¹, permaneciendo a esa temperatura 1h. Para ello se empleó una naveccilla cerámica, con una tapa de grafito hecha en el laboratorio y un horno eléctrico horizontal con un tubo cerámico.

Los grafenos obtenidos se denominaron **GO-YX-T**, correspondiendo Y al grafito de partida, X al método de oxidación y T a la temperatura de reducción en °C (T = 300, 400, 600, 700, 800 o 1000). Los rendimientos (calculado como el cociente del peso del GrO-YX de partida entre el peso del GO-YX-T obtenido x 100) de estos productos fueron muy diferentes entre sí (del 20 al 50 %).

3. Experimental

Para obtener grafenos tratados a alta temperatura (T : 2000 y 2400 °C) se partió de GO-YX-700 (Figura 3.13b), el cual se trató térmicamente empleando un molde de grafito y un horno de grafitización con una atmósfera inerte de argón (3 L min^{-1}) a $5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y a $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta la temperatura deseada (Figura 3.13c), las muestras permanecieron a esa temperatura 1 h. El rendimiento medio, calculado como el cociente del peso de GO-YX-700 entre el peso del GO-YX-2000 x 100, fue del ~ 80 %.

Los grafenos obtenidos se denominaros **GO-YX-T**, correspondiendo *Y* al grafito de partida, *X* al método de oxidación y *T* a la temperatura de reducción en °C ($T = 2000$ o 2400).



Figura 3.13. Imagen de a) un óxido de grafito natural preparado por el método Brodie, b) ese óxido una vez tratado a $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y c) después de llevarlo a $2000 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para conocer la temperatura a la cual se exfolia cada óxido de grafito se empleó la DTP (tal como se ha descrito en el apdo. 3.1.3.3). La explosión que acompaña a la deflagración se observó, a la vez que se registró la temperatura, por la brusca subida de la cantidad de gases desorbidos (H_2O , CO y CO_2). Posteriormente, el proceso se reprodujo con 500 mg de óxido de grafito en un frasco lavador, empleando un flujo de N_2 (100 mL min^{-1}) y un horno eléctrico

horizontal cuya temperatura y velocidad de calentamiento ($5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$) se controlaron con un termopar conectado a un controlador. Una vez alcanzada la temperatura de deflagración el material fue retirado de la fuente de calor. Esta temperatura al igual que el rendimiento de la reacción fue diferente para cada GO, lo cual se discutirá en el siguiente capítulo (apdo. 4.6).

Resultados y Discusión

4.1. Resúmenes de los Artículos

- 4.1.1. *Artículo 1.* Efecto de la Estructura Cristalina del Grafito en el Óxido de Grafeno
- 4.1.2. *Artículo 2.* Influencia de la Etapa de Exfoliación en el Óxido de Grafeno
- 4.1.3. *Artículo 3.* Efecto de las Características del Óxido de Grafeno en el Grafeno Obtenido por Reducción Química
- 4.1.4. *Artículo 4.* Efecto de la Temperatura de Exfoliación/Reducción del Óxido de Grafito en el Grafeno.
- 4.1.5. *Artículo 5.* Influencia del Método de Oxidación
- 4.1.6. *Artículo 6.* Aplicación en Baterías de Flujo Redox de Vanadio de Grafenos Obtenidos por Exfoliación/Reducción Térmica de Óxido de Grafito

4.2. Artículo 1

4.3. Artículo 2

4.4. Artículo 3

4.5. Artículo 4

4.6. Artículo 5

4.7. Artículo 6

Como ya se ha referido en la introducción ([Capítulo 1](#)), la preparación de grafeno de calidad en grandes cantidades no es un problema resuelto a pesar del ingente esfuerzo en investigación y desarrollo de los últimos años. Una de las opciones más prometedoras es la síntesis de grafenos a partir de óxido de grafito, ya que permite obtener grafenos en grandes cantidades a un precio bajo. A pesar de esto no es un método ideal, pues los grafenos así preparados presentan defectos (Csp^3 , vacantes y/o restos de grupos funcionales) que pueden afectar a sus propiedades y, por tanto, a sus aplicaciones. Para preparar grafenos por este método, en una primera etapa se lleva a cabo la oxidación del grafito a óxido de grafito, el cual debe ser exfoliado para producir GO y éste reducido para obtener grafeno u óxido de grafeno reducido (rGO). Mencionar además, que el GO no solo tiene interés como precursor del grafeno, sino que es un material que por sus características estructurales tiene valor por sí mismo ([apdo. 1.4](#)) y puede ser utilizado directamente.

En este trabajo se ha establecido que las características estructurales del óxido de grafito, y por tanto del GO, vienen determinadas por el material de partida ([Artículo 1](#)) y el método de oxidación empleado ([Artículo 5](#)). Ambos influyen en la cantidad de oxígeno introducido, el tipo y la distribución de grupos funcionales oxigenados, así como en el tamaño y cantidad de las láminas de GO exfoliadas ([Artículo 2](#)).

En el [Artículo 3](#) se discute como la estructura, los grupos funcionales y el tamaño de lámina de los rGOs obtenidos por reducción química están influenciados por la distribución y tipo de grupos funcionales del GO de partida. La exfoliación/reducción térmica del óxido de grafito se aborda en los [Artículos 4 y 5](#). En el primero de ellos se discute el efecto de la temperatura en el rGO obtenido, determinando la influencia de la misma en la restauración de

4. Resultados y Discusión

los dominios aromáticos y en los grupos funcionales residuales. El *Artículo 5* trata el efecto del método de oxidación del grafito en los grupos funcionales residuales, la estructura y la restauración de los dominios aromáticos de los rGOs.

Finalmente, en el *Artículo 6* se muestra el comportamiento electroquímico como electrodo positivo en baterías de flujo redox de vanadio de dos de los rGOs obtenidos por reducción térmica. En él se ha observado la importancia de la restauración de los dominios aromáticos para esta aplicación y, en consecuencia, la importancia de la temperatura de reducción.

4.1. RESÚMENES DE LOS ARTÍCULOS

4.1.1. ARTÍCULO 1. EFECTO DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA DEL GRAFITO EN EL ÓXIDO DE GRAFENO.

En el trabajo titulado *The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide* se ha realizado un estudio de la influencia del material de partida, el grafito, en las características finales del GO, estructura y tamaño de las láminas.

Con la idea de determinar el efecto del tamaño de cristal del grafito en las características del GO se sintetizaron dos grafitos de diferente estructura cristalina (*apdo. 3.2*), G1 (dominios fluidos) y G2 (mosaicos). Los precursores (coques) de estos grafitos fueron molidos y tamizados (< 75 µm) para obtener un tamaño de partícula homogéneo y similar y evitar el efecto que éste pudiera ejercer. Cabe mencionar que el tamaño de las partículas no fue

exactamente igual, siendo ligeramente mayor en el caso de G2 debido al menor tamaño de las estructuras cristalinas del coque de partida (C2, estructura cristalina de mosaicos) y su mayor grado de interconexión.

La caracterización de los grafitos mediante espectroscopia Raman y XRD corroboró el mayor tamaño de cristal de G1. El contenido en carbono determinado por análisis elemental fue del 99,9 % para ambos y el porcentaje de cenizas (TGA) menor del 0,02 %.

Los grafitos (G1 y G2) se oxidaron empleando el método Hummers modificado ([apdo. 3.3](#)) y posteriormente se sometieron a ultrasonidos para obtener los GOs (GO1 y GO2, respectivamente). Tanto las condiciones de oxidación como de exfoliación fueron las mismas para ambos GOs, para evitar la influencia de dichas etapas en los productos finales.

Se observó que cuanto mayor es la cristalinidad del grafito de partida mayor es el tamaño de lámina del GO (determinado por AFM). Además, según los datos obtenidos por XPS, si bien ambos óxidos presentan un grado de funcionalización semejante (valores similares de C/O), el tipo y la distribución de los grupos funcionales en ambas muestras es diferente. Mientras que GO2 contiene más ácidos carboxílicos y más alcoholes (localizados en bordes de lámina), GO1 presenta más grupos epoxi, localizados en los planos basales.

De esta manera se determinó que grafitos con diferente estructura cristalina dan lugar a GOs con diferente tamaño de lámina y distinto tipo y distribución de grupos funcionales, lo que pone de manifiesto la influencia de los bordes de grano de las estructuras cristalinas del grafito en el ataque preferencial del oxígeno.

4. Resultados y Discusión

Hay que mencionar que este aspecto ha sido comprobado con todos los GOs con los que se trabajó a lo largo de la Tesis Doctoral independientemente de la naturaleza del grafito de partida.

4.1.2. ARTÍCULO 2. INFLUENCIA DE LA ETAPA DE EXFOLIACIÓN EN EL ÓXIDO DE GRAFENO.

En este trabajo, *Optimizing the size and yield of graphene oxide sheets at the exfoliation step*, se determinó la influencia de la distribución y tipo de grupos funcionales del GO en el efecto del tiempo de ultrasonidos sobre el tamaño de las láminas de GO y en el rendimiento de exfoliación.

Para ello se emplearon dos GOs obtenidos a partir de dos grafitos, un grafito natural (GN, NG en el artículo) y un grafito sintético (G1, SG en el artículo). Los grafitos fueron oxidados por el método Hummers modificado y los óxidos obtenidos sometidos a ultrasonidos durante diferentes tiempos (t : $\frac{1}{2}$ h, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 10 h, 24 h).

Mediante espectroscopia UV-Vis se determinó la cantidad de material exfoliado y la altura y el tamaño de las láminas por AFM. Concluyendo que para un mismo tiempo de ultrasonidos (especialmente para tiempos *cortos*, $t < 4$ h) cuanto mayor es el tamaño de cristal del grafito mayores son las láminas de GO y el grado de exfoliación (mayor proporción de monocapas). Sin embargo, a tiempos de ultrasonidos superiores a 8 h los tamaños de las láminas son similares para ambos GOs, resultado de la fracturación. Esta fracturación es más acentuada en los óxidos que provienen de grafitos más cristalinos. Esto es debido a que presentan más grupos en los planos basales,

puntos débiles de ruptura, especialmente cuando son de tipo epoxi e hidroxilo en posiciones vecinas.¹

Además, se ha corroborado que el tamaño de la lámina de GO no depende del tamaño de partícula del grafito de partida,¹ ya que los grafitos que han dado lugar, en este caso, a mayores tamaños de lámina son los que presentan menor tamaño de partícula.

Con este trabajo se demuestra que los GOs provenientes de grafitos más cristalinos dan mejores rendimientos de exfoliación y mayores tamaños de lámina con menores tiempos de exfoliación.

4.1.3. ARTÍCULO 3. EFECTO DE LAS CARACTERÍSTICAS DEL ÓXIDO DE GRAFENO EN EL GRAFENO OBTENIDO POR REDUCCIÓN QUÍMICA.

En el trabajo titulado *Tailored graphene materials by chemical reduction of graphene oxides of different atomic structure* se determinó el efecto de las diferencias estructurales del GO de partida en el rGO obtenido por reducción química con monohidrato de hidracina.

Se seleccionaron para este estudio los dos GOs sintetizados a partir de los grafitos de diferente tamaño de cristal (GO1 y GO2) ya que, como se comentó en el apartado 4.1.1, a pesar de tener un contenido en oxígeno similar (C/O ~ 2) presentan distinto tamaño de lámina, distribución y tipo de grupos

¹ M.J. McAllister et al. *Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite*. **Chem. Mater.** **2007**; 19: 4396–4404.

4. Resultados y Discusión

funcionales. Los dos GOs fueron tratados en las mismas condiciones (apdo. 3.2.2) para obtener rGO1 y rGO2, respectivamente.

Las diferencias entre ambos rGOs son notables a nivel macroscópico ya que, mientras que rGO2 se mantiene en suspensión durante el proceso de reducción, rGO1 precipita casi de inmediato. Esto es debido a su menor contenido en grupos funcionales residuales, tanto oxigenados (reducción más efectiva) como nitrogenados (introducidos en las láminas grafénicas a consecuencia de la reducción con hidracina).

Mediante XPS se observó que la reducción con hidracina resulta más efectiva para los grupos epoxi, localizados en los planos basales de los GOs (mayoritarios para G01), que para los grupos hidroxilo y carboxilos (mayoritarios para G02), situados en los bordes de las láminas. Lo que está en concordancia con que la restauración de la estructura sp^2 sea mayor para rGO1 ($C_{sp^2} \sim 45\%$) que para rGO2 ($C_{sp^2} \sim 36\%$). Estos resultados fueron corroborados al analizar las muestras de GOs y rGOs mediante UHR-TEM, que permite predecir los grupos funcionales y las vacantes presentes en las láminas grafénicas.

Por otra parte, mediante AFM se determinó el aumento del tamaño de la lámina de rGO2 ($\sim 70 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$) con respecto al GO de partida ($\sim 3 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$). GO2 presentaba mayor porcentaje de grupos hidroxilo y carboxilo en el borde de las láminas, lo que parece indicar que los grupos residuales del GO2 favorecen la interacción lateral inter-lámina mediante puentes de hidrógeno.

Se ha determinado que mediante la reducción química con hidracina se obtienen rGOs con menos defectos estructurales (mayor porcentaje de C_{sp^2}) y

menos grupos oxigenados residuales a partir de GOs cuyos grupos funcionales oxigenados estén preferentemente localizados en los planos basales. Por otro lado, los GOs cuyos grupos oxigenados están situados en los bordes de las láminas presentan un aumento en el tamaño de lámina, presumiblemente debido a la interacción lateral de los grupos hidroxilo residuales.

4.1.4. ARTÍCULO 4. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN EN EL GRAFENO.

En este trabajo, *Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation-reduction of graphite oxide*, se empleó la exfoliación/reducción térmica de un óxido de grafito para la preparación de materiales grafénicos. En concreto, se estudió la influencia de la temperatura en la eliminación de grupos funcionales oxigenados y en el orden estructural de los rGOs resultantes (TRGOs).

Se empleó como material de partida el óxido de grafito sintetizado por el método Hummers modificado (descrito en el apdo. 3.3.1) a partir de un grafito sintético comercial (GS). La oxidación completa del grafito se confirmó mediante XRD, a partir del desplazamiento del primer pico del espectro de difracción desde el ángulo 2Θ 26° a 10°, o lo que es lo mismo, con un aumento de la distancia interlaminar (d_{002}) desde 0,336 nm a 0,867 nm. Se determinó la relación C/O del óxido, mediante análisis elemental y XPS ($C/O \sim 2$). El oxígeno se presenta en forma de grupos hidroxilos, epoxis y carboxilos, de acuerdo con los datos obtenidos por XPS e IRTF.

Se determinó la temperatura de exfoliación de este óxido de grafito por calentamiento (5 °C min⁻¹) en atmósfera inerte (100 mL min⁻¹ de N₂) hasta la

4. Resultados y Discusión

temperatura a la cual que se observó su explosión. Para este óxido (GrO-SH) la temperatura de exfoliación es 127 °C.

De acuerdo con los resultados obtenidos mediante el análisis térmico (TGA y TPD) se seleccionaron varias temperaturas, superiores a la de exfoliación (300, 400, 600, 700, 800, 1000, 2000 y 2400 °C). Las condiciones de reducción fueron semejantes a las empleadas para la exfoliación, confirmando el calentamiento hasta la temperatura correspondiente (en un paso), la cual se mantiene durante 1 h.

El análisis por XPS de las muestras obtenidas a cada temperatura confirmó que la pérdida de grupos a temperaturas inferiores a 300 °C es debida a la pérdida de grupos carboxílicos, epoxi e hidroxilo. De acuerdo con Gao *et al.*² estos grupos estarían situados en el plano basal. A temperaturas más altas se eliminan los grupos epoxi e hidroxilo situados en los bordes de las láminas. A 1000 °C el contenido en oxígeno es < 2 % y a 2000 °C el oxígeno se elimina completamente (O ~ 0,2 %), lo que demuestra que la reducción térmica es muy efectiva.

Se comprobó también que el incremento de la temperatura favorece la restauración de los dominios sp². Así, el material obtenido a 1000 °C posee más de un 80 % de Csp² y el tratado a 2400 °C más de un 85 %.

A partir de las imágenes obtenidas por microscopía SEM, TEM y AFM se observó que las láminas de grafeno tienden a apilarse más cuantos menos grupos funcionales posean, o lo que es lo mismo, al aumentar la temperatura

² X. Gao et al. *Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: reaction mechanisms, product structures, and reaction design*. **J. Phys. Chem. C** **2009**; 114 (2): 832-842.

de reducción. En todos los casos las agrupaciones fueron de menos de 10 láminas.

En este trabajo se ha determinado que la temperatura de reducción es crucial en la eliminación de grupos funcionales oxigenados y en la restauración de los dominios aromáticos del material grafénico.

4.1.5. ARTÍCULO 5 _ INFLUENCIA DEL MÉTODO DE OXIDACIÓN.

En el trabajo titulado *Graphene materials of rather different structure prepared from the same graphite by Hummers and Brodie methods* se recogen los resultados del estudio de la influencia del método de oxidación (Hummers o Brodie) en las características del óxido de grafito (GrO), del GO y de los grafenos obtenidos al exfoliar/reducir térmicamente el GrO (*GO-X-T*, donde X es representa el método de oxidación y T la temperatura).

Para realizar este estudio se emplearon dos GrOs (apdo. 3.3) preparados a partir del grafito natural (GN), uno mediante el método Hummers modificado (GrO-H) y otro mediante el método Brodie (GrO-B). Una vez sintetizados fueron sometidos a ultrasonidos para obtener los GOs (GO-H y GO-B, respectivamente), observando que GrO-H deslamina mejor que GrO-B.

Posteriormente, al analizar los óxidos (GrOs y GOs) sintetizados por el método Brodie y por Hummers se observan otras diferencias, incluso macroscópicamente. Entre ellas, que GO-B presenta una coloración verdosa, mientras que GO-H es amarillo-marrón (GO-B absorbe radiación a longitudes de onda más altas). GrO-H tiene más grupos oxigenados que GrO-B (C/O: 2 y 3,

4. Resultados y Discusión

respectivamente), es más hidrofílico y tiene las capas inicialmente más separadas, como prueban los resultados de XRD (el pico del grafito se desplaza de 2θ : $26,5^\circ$ a 10° y 15° , respectivamente). Además, GrO-B no presenta grupos carboxilicos (IRTF) y tiene menos alterada la red grafénica (Csp^2 : 32 para GO-H vs 39 % para GO-B). Esto es debido a que el método Hummers es más agresivo que el Brodie por lo que introduce más grupos oxigenados.

Como consecuencia GrO-B es térmicamente más estable, lo que implica que su temperatura de exfoliación sea más alta (~ 150 °C para GrO-H vs ~ 200 °C para GrO-B), tal y como se corroboró mediante análisis térmico (TGA y TPD). También se observó que la desorción de los grupos funcionales de GrO-H se completa antes de alcanzar los 1000 °C, mientras que a esta temperatura GrO-B sigue perdiendo peso durante al menos una hora. Esto demuestra que los grupos funcionales son más estables y, en consecuencia, más resistentes a ser eliminados.

En este trabajo además se determinó la influencia de las características de los GrOs obtenidos por ambos métodos en los grafenos producidos al exfoliar/reducir térmicamente dichos GrOs. Las temperaturas seleccionadas para de exfoliación/reducción de los GrOs fueron 700, 1000 y 2000 °C.

A pesar de que la oxidación es más drástica por el método Hummers (O: 48 %) que por el Brodie (O: 28 %) se observó que, independientemente del método de oxidación, al tratar las muestras térmicamente a la misma temperatura el contenido en oxígeno es similar para ambos (a 700 °C: O ~ 10 %, a 1000 °C ~ 2 % y a 2000 °C < 1).

Los datos adquiridos mediante XPS y espectroscopia Raman para los GO-X-T revelan que, a pesar de que el contenido de oxígeno es similar para las muestras obtenidas a la misma temperatura, la restauración de la estructura sp^2 a 1000 y 2000 °C es mayor para GO-H-T (Csp^2 : 89 % para GO-H-2000 vs 82 % para GO-B-2000, I_D/I_G : 0,09 para GO-H-2000 vs 0,33 para GO-B-2000). Esto sugiere que la oxidación por el método Brodie introduce grupos funcionales que dejan más defectos al ser eliminados, dificultando la recuperación de la estructura Csp^2 .

Mediante microscopía SEM, se observaron estructuras de *acordeón*, típicas de *grafitos expandidos*, para las muestras GrO-B-700/1000 y estructuras tipo *rosa del desierto*, típica de materiales grafénicos, para las muestras GO-H-T. Esto puede explicar la gran diferencia que presentan sus áreas superficiales BET, cuyo valor para las muestras GO-B-700/1000 es el doble que para las GO-H-700/1000 (S_{BET} : ~ 640 $m^2 g^{-1}$ vs 300-400 $m^2 g^{-1}$). Sin embargo, las muestras obtenidas a temperaturas de 2000 °C presentan en ambos casos la estructura tipo *rosa del desierto*.

Según los resultados obtenidos, mediante el método Hummers se obtienen GrOs más fácilmente exfoliables, tanto mecánica como térmicamente y más fáciles de reducir térmicamente. Mientras que el método Brodie proporciona GrOs más estables, con mayor orden estructural, menos grupos funcionales y más difíciles de reducir térmicamente.

4. Resultados y Discusión

4.1.6. ARTÍCULO 6. TRGOs COMO ELECTRODOS POSITIVOS DE BATERIAS DE FLUJO REDOX.

En el trabajo titulado *Thermally reduced graphite oxide as positive electrode in vanadium redox flow batteries* se testaron dos rGOs preparados térmicamente como electrodos positivos en VRFBs con el objeto de determinar la influencia de las propiedades estructurales y fisicoquímicas de los mismos en su respuesta frente a las reacciones redox del vanadio.

Como se ha comentado anteriormente (apdo. 1.3.3.1), el material activo del electrodo debe tener buena conductividad eléctrica, por lo que es necesario un alto contenido en dominios Csp² en las láminas grafénicas. Además, debe garantizar un buen contacto con el electrolito (que se moje) o, lo que es lo mismo, que tenga un cierto carácter hidrofílico, por lo que es necesario que al menos posea un pequeño porcentaje de grupos funcionales en su superficie.

Por el motivo anteriormente expuesto, se seleccionaron como materiales electródicos GO-SH-700 y GO-SH-1000 (rGOs preparados por exfoliación/reducción térmica del óxido de grafito sintetizado por el método Hummers a partir del grafito sintético comercial a 700 y 1000 °C, respectivamente), ya que su recuperación de orden estructural es alta (Csp² > 70 %), mayor que la de los rGOs preparados por reducción química o la de los provenientes de materiales preparados a partir de grafito oxidado por el método Brodie y superior al valor teórico umbral (Csp² > 60 %) para la conducción entre materiales bidimensionales.³ Por otro lado, el porcentaje de

³ C. Mattevi et al. *Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films*. **Adv Funct Mater** **2009**; 19(16):2577-2583.

grupos oxigenados que otorgan al material cierta hidrofilia es ~ 8 y 2% y el área superficial BET calculada 270 y $100\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, respectivamente.

Una vez seleccionados los materiales más adecuados para la preparación de los electrodos ([apdo. 3.1.3.6](#)) se estudió cómo afectan a su comportamiento sus características estructurales. Para los estudios de voltamperometría cíclica se empleó una celda *Swagelok®* de tres electrodos empleando como electrodos de referencia y auxiliar $\text{Hg}/\text{H}_2\text{SO}_4$ y platino, respectivamente y el correspondiente rGO/PVDF (70:30) como electrodo de trabajo.

La superficie BET calculada para el GO-SH-700 es mayor que la calculada para el material preparado a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, por lo que cabría esperar que presentase mejores cualidades electroquímicas. Sin embargo, al ensayar ambas muestras como material activo del electrodo observamos que la obtenida a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ presenta mayor rendimiento electroquímico en términos de densidades de corriente de pico alcanzadas ($j_{pa} \sim j_{pc}$ a 1 mV s^{-1} : 30 mA cm^{-2} para GO-H-1000 y 6 mA cm^{-2} para el material tratado a $700\text{ }^\circ\text{C}$) y mayor reversibilidad ($\Delta E_p = 0,07\text{ V}$ para GO-H-1000 y $0,21\text{ V}$ para GO-H-700). Esto indica que el comportamiento electroquímico de GO-SH-1000 no sólo es mejor frente a las reacciones redox de vanadio, sino que se puede considerar *cuasi-ideal*.

Estos resultados se atribuyen principalmente a su alto porcentaje de recuperación de los dominios aromáticos (Csp^2 : 75%), superior a la del GO-H-700 (Csp^2 : 71%), como efecto del tratamiento térmico a mayor temperatura ($1000\text{ }^\circ\text{C}$), determinando así que el factor crítico para la preparación de electrodos de VRFBs es la recuperación estructural. Además, el pequeño porcentaje de grupos oxigenados en las láminas grafénicas, hidroxilos

4. Resultados y Discusión

situados en los bordes, las dota de sitios activos, donde tienen lugar las reacciones redox.

Con este estudio se demostró que la temperatura de reducción juega un papel determinante en la síntesis de rGOs para la preparación de electrodos de VRFBs, pudiendo alcanzar comportamientos *cuasi-ideales*.

Artículo 1.

*The effect of the parent graphite on the
structure of graphene oxide*

Carbon 2012; 50: 275-282.

CARBON 50 (2012) 275–282

Available at www.sciencedirect.com**SciVerse ScienceDirect**journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbon

The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide

Cristina Botas^a, Patricia Álvarez^a, Clara Blanco^a, Ricardo Santamaría^a, Marcos Granda^a, Pablo Ares^b, Francisco Rodríguez-Reinoso^c, Rosa Menéndez^a

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

^bNanotec Electrónica S.L., Ronda de Poniente 12, 28760 Tres Cantos, Madrid, Spain.

^cDept. Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Apdo. 99, E-03080 Alicante, Spain.

ABSTRACT

The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide (GO) is investigated using high purity graphites with a uniform crystallite size. Our results provide direct evidence of how the size of the graphite crystal affects the oxidation process and the functionality and sheet size of the resulting GO. The important role of the crystal boundaries in the graphite with smaller crystallites is confirmed by the smaller size of the GO sheets obtained and also by the presence of carboxylic groups, located at the edges of the sheets. However, functionalization in the graphite with larger crystals mainly occurs in the vicinity of basal plane defects, as evidenced by the larger number of epoxy groups. Thus, this study leads to a better understanding of the oxidation process of graphite and provides a way to produce GOs suitable for different applications.

1. Introduction

A great deal of effort has been devoted in recent years to the synthesis of graphene by different methods¹⁻⁵ and especially to the study of its electronic behavior⁶ in the search for potential applications. The preparation of graphene by chemical methods such as the graphene oxide route² offers the possibility of producing it on a large scale and, at the same time, of controlling its quality, depending on the properties of: (i) the parent graphite, (ii) the oxidation method used, and (iii) the final reduction of the GO to graphene. In this regard, GO and partially reduced graphene oxides are graphene derivatives that exhibit a structure decorated with defects produced during the oxidation and/or reduction processes. However, the complexity of the reactions involved in the overall process (oxidation, exfoliation, reduction), in addition to the numerous variables that may affect the bonding of the carbon atoms of the parent graphite, makes strict control of the yield and quality of the products very difficult. This is a handicap for the understanding of the mechanisms involved and their subsequent effect on the final product. It is generally accepted that the continuous aromatic lattice of graphene in GO is interrupted by oxygen surface groups (mainly epoxy, hydroxyl and carbonyl groups), the carboxylic groups being located at the edges.⁷ However, it is difficult to determine the exact structure of GO. A very important factor that must be taken into account is the contribution of the characteristics of the parent graphite, but there is very little detailed information available on this.^{8,9} The main reason for this lack of information is that the properties measured in any given graphite represent the global properties of the constituents as a whole, which is a blend of crystalline structures of various sizes and orientations. Even highly oriented pyrolytic graphite (HOPG), which has frequently been used in the synthesis of GO, is not composed of just a single crystal but consists of grains with different orientations.¹⁰ Previous

studies on the behavior of graphite during oxidation to produce graphite oxide have shown that texture and crystal size play an important role in the mechanisms involved, indicating that preferential attack is directed at the edges of the graphite particle, at the single crystal boundaries and at the defects present in the basal planes.¹¹

In order to tackle the questions that still remain unanswered, we proposed a study consisting of the following steps: (i) the use of a common organic precursor (synthetic coal based pitch consisting of a mixture of polycyclic aromatic hydrocarbons) for the production of ash-free graphitic materials (inorganic material is always present in natural graphite) of varying crystal size; and (ii) the synthesis and characterization of GO from these graphites.

2. Experimental

2.1. Preparation of graphites

Two cokes of different optical texture (mosaics and flow domains) obtained from two synthetic pitches prepared from the same coal fraction at different conditions¹² were ground in an agate ball mill at 400 rpm for 1 h, and then sieved through a 0.75 µm mesh. The resultant powders from each coke were graphitized at 2800 °C in a graphite furnace for 45 min under argon flow to provide two graphites, G1 and G2. The heating rates selected were: (i) 50 °C min⁻¹ from room temperature to 700 °C, (ii) 100 °C min⁻¹ from 700 to 1000 °C, (iii) 20 °C min⁻¹ in the 1000–2000 °C interval and (iv) °C min⁻¹ from 2000 to 2800 °C.

2.2. Preparation of GO

The GOs were synthesized from the synthetic graphites by the modified Hummers method.¹³ This method makes use of the Hummers reagents with additional amounts of NaNO₃ and KMnO₄. Concentrated H₂SO₄ (360 mL) was added to a mixture of synthetic graphite (7.5 g) and NaNO₃ (7.5 g), and the mixture was cooled down to 0 °C using an ice bath. KMnO₄ (45 g) was added slowly in small doses to keep the reaction temperature below 20 °C. The solution was heated to 35 °C and stirred for 3 h, at which point 3 % of H₂O₂ (1.5 L) was added slowly, giving rise to a pronounced exothermal effect up to 98 °C. The reaction mixture was stirred for 30 min and, finally, the mixture was centrifuged (3700 rpm for 30 min), the supernatant being decanted away. The remaining solid material was then washed with 600 mL of water and centrifuged again, this process being repeated until the pH was neutral. A colloidal suspension of individual GO sheets in purified water (1 mg mL⁻¹) was prepared in 1-L batches, and kept under ultrasound for 10 h. Then the suspension was centrifuged (3700 rpm for 30 min), the supernatant was filtered over cellulose and the solid was discarded. To prepare the suspensions in organic solvents the water was evaporated in a rotary evaporator and 10 mL of each solvent was added to 1mg of solid, after which the mixture was sonicated for 30 min.

2.3. Characterization of graphites

The optical texture of the graphites was determined by polarized light microscopy using a Zeiss Axioplan microscope, equipped with an adjusted ocular (10x), an oil-immersion objective (20x, 50x and 100x), a polarizer and a one-wave retarder plate to generate interference colors. Prior to the analysis, the samples were embedded in an epoxy resin, then polished and finally

examined using polarized light. The X-ray diffraction of graphites was performed using a Bruker D8 Advance diffractometer. The radiation frequency used was the Ka1 line from Cu (1.5406 Å), with a power supply 40 kV and 40 mA. The crystallite size along the c-axis (Lc) was obtained from the (002) reflection of the XRD patterns, which were recorded at steps of 0.01° and intervals of 6 s per step, using the Scherrer equation. The crystallite size along the a-axis (La) was calculated from the (100) Bragg peak. The carbon content of the samples was determined by elemental analysis with a LECO-CHNS-932 microanalyzer. The analyses were performed using 1mg of ground sample. The results were quoted from an average of the values of four determinations. In all cases, the experimental error was <0.5 % of the absolute value. The ash content was determined by TGA on a TA SDT 2960 analyzer working under an air flow of 100 mL min⁻¹. The samples were run in heat mode at 10 °C min⁻¹ from 40 to 1000 °C. Particle size analysis measurements were carried out using a laser scattering particle size distribution analyzer (COULTER BEKMAN LD 13 320) and methanol as solvent.

2.4. Characterization of GO

XPS measurements of GOs were carried out on a SPECS system operating under 10⁻⁷ Pa connected to a MgKa X-ray source (100 W). All of the spectra were energy calibrated by assigning 284.5 eV to the C1s binding energy of the 'graphitic' peak. Relative atomic concentrations were calculated by integrating the peak areas according to the Shirley background correction procedure and using atomic sensitivity factors provided elsewhere.¹⁴ To evaluate the functional groups of the samples, the XPS C1s peaks were curve-fitted using a Gaussian–Lorentzian peak shape.¹⁵ FT-IR spectra of GOs were recorded at room temperature using an attenuated total reflection (ATR) mode with a

diamond plate of one bounce and a Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR, Nicolet 8700 FT-IR, Thermo Scientific) fitted with a DFT (deuterated triglycine sulfate) detector. Solid samples were placed on the germanium plate. Sixty-four scans (4 cm^{-1} resolution) per sample were recorded between 3700 and 600 cm^{-1} . Raman spectra were recorded from 750 to 3500 cm^{-1} on a Renishaw 2000 Confocal Raman Microprobe (Rhenishaw Instruments, England) using a 514.5 nm argon ion laser. The variation in the weight of the sample during thermal treatment was monitored by TGA using a TA SDT 2960 analyzer. Five milligrams of each sample was placed in a crucible which was then introduced into the thermobalance. The temperature was increased to $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ at a heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ under a nitrogen flow of 100 mL min^{-1} .

TEM observations were performed on a JEOL 2000 EX-II instrument operated at 160 kV . AFM characterizations of the GO sheets were carried out using a Cervantes atomic force microscope from Nanotec ElectronicaTM operating under ambient conditions. The oxidized material from the suspensions was deposited on mica substrates by drop casting. The solution was left for 10 min on the mica, then washed with purified water and dried with nitrogen. Samples were imaged under exactly the same conditions ($\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperature and $\sim 30\text{ \%}$ relative humidity). NanosensorTM PPP-NCH PointProbe® Plus microcantilevers were used to image the GO sheets via attractive regime amplitude-modulated mode imaging,¹⁶ thus to ensure that the sheets would not be deformed by the microcantilever tip. The GO sheet heights and areas were measured using more than 75 different sheets in each sample. In order to obtain a more statistical result for the sheet height values, histograms were constructed by measuring the distance between the first peak, corresponding to the substrate, and the second peak, corresponding to each sheet height (Figure 1a). To obtain the area values, the Flooding option

from WSxM software was used (Figure 1b). This option directly gives the number of sheets in an image, the area of each individual sheet, the total area of the sheets and the area histogram. The Flooding option allows the highest points of an image to be detected. All points in an image lower than a configurable minimum height will be “flooded”, to give the island distributions and all the related statistical information. There is also a minimum area value for discriminating spurious points on the image. For more details on the Flooding option the WSxM help menu can be consulted (Figure 1b).

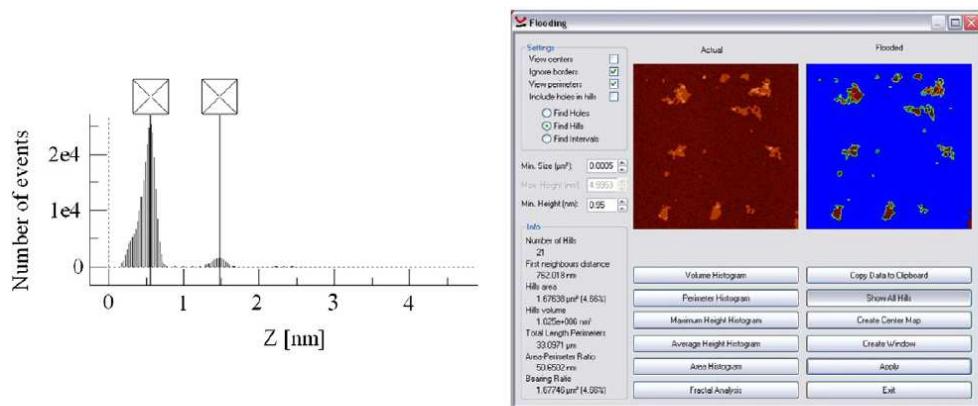


Figure 1. AFM characteritzaton: (a) height histograms (left) and (b) flooding windiw for measuring the area of the sheets (right).

3. Results and discussion

The particle size of the graphites was kept as close as possible in order to avoid possible effects on the size of the GO sheets. For these reasons, the two parent cokes were ground to a specific particle size before graphitization in order to overcome the inherent grindability problems of graphite. Since cokes

with a smaller size of optical texture (size, morphology and orientation of the crystalline structures) exhibit a greater mechanical strength than those of a larger size, it was not possible to obtain graphites with exactly the same particle size distribution as that initially intended, but the particle size did not exceed 80 µm, as confirmed experimentally. From the particle size distribution analysis ([Table 1](#)), the higher proportion of larger particles in the case of G2 (20 % of the particles in the range of 50 – 80 µm as compared to 3.5 % in the case of G1) is apparent. Graphites G1 and G2 have a carbon content of more than 99.9 wt % and they are ash free. The optical texture,¹⁷ as determined by polarized light microscopy, confirms the homogeneous crystallinity of both graphites, which ranges from very well orientated structures known as flow domains (10–20 µm width, 50–100 µm length) for the more crystalline graphite (G1, [Figure 2](#), left) to small mosaics (1.5–5 µm) for the less crystalline one (G2, [Figure 2](#), right). These results are supported by the Lc and La values obtained by XRD, which are 26.2 and 65.4 nm for G1 and 19.0 and 43.5 nm for G2, respectively.

Table1. Characteristic of graphites

	C (%) ^a	Ash (%) ^b	XRD		Particle diameter (%)		
			Lc (nm)	La (nm)	2-20 µm	20-50 µm	50-80 µm
G1	99.93	0.02	26.2	65.4	71.8	23.7	3.5
G2	99.91	0.01	19.0	43.5	38.7	38.6	20.0

^aElemental Analysis, weight percent; ^bTGA, weight percent.

The Raman spectra of the parent graphites ([Figure 3](#)) exhibit a characteristic strong G band at 1577 cm⁻¹ for G1 and at 1580 cm⁻¹ for G2 which are attributed to the vibration of sp²-bonded carbon atoms in a two-dimensional hexagonal lattice, as well as a weak D band at 1349 cm⁻¹ for G1

and at 1338 cm^{-1} for G2 which is caused by the graphite edges or imperfections. Consequently, the intensity of I_D/I_G in graphite G2 (I_D/I_G G2: 0.089 vs I_D/I_G G1: 0.045) is double that of G1.

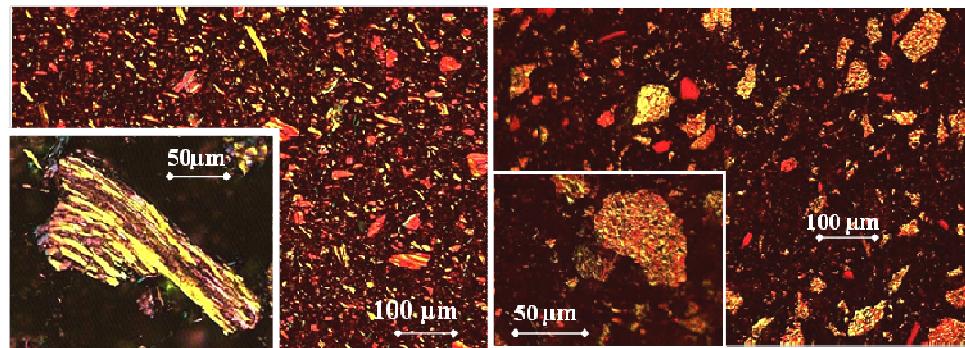


Figure 2 - Optical micrographs of graphites G1 (left) and G2 (right) showing the differences in particle size and optical texture of flow domains (G1) and mosaics (G2).

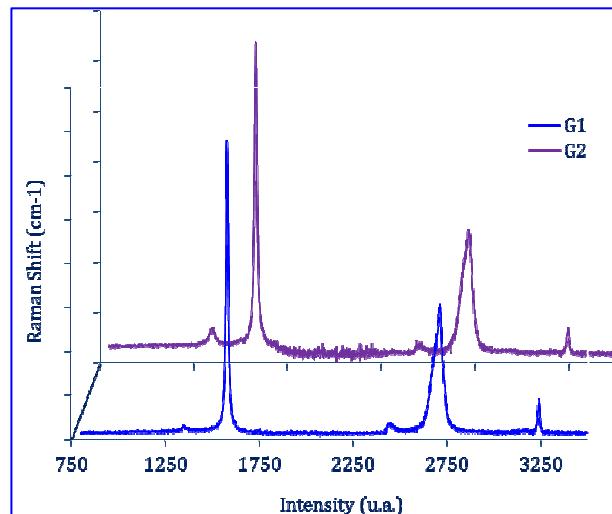


Figure 3 – Raman spectra of graphites G1 and G2.

The yield of the two GOs was always higher than 80 wt %. Their dispersive properties are known to be critically dependent on the nature and concentration of the functionalities at the GO edges.¹⁸ The suspension of the two GOs in water (highly polar) exhibited a high stability at a concentration of 1mg mL⁻¹ for at least 6 months. However, clear differences became apparent when analyzing the stability of the suspensions obtained in N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, medium polarity) and tetrahydrofuran (THF, low polarity). Whereas the suspensions of GO obtained from the more crystalline graphite (GO1) remained partially stable in these solvents for at least 1 month (Figure 4), those obtained from the less crystalline graphite (GO2) exhibited a very low stability in NMP and showed no stability at all in THF. This behavior suggests that the oxygen functionalities and/or their distribution make GO2 more polar, on average, than GO1, probably as a consequence of the larger proportion of hydroxyl and carboxyl surface groups, as shown below.

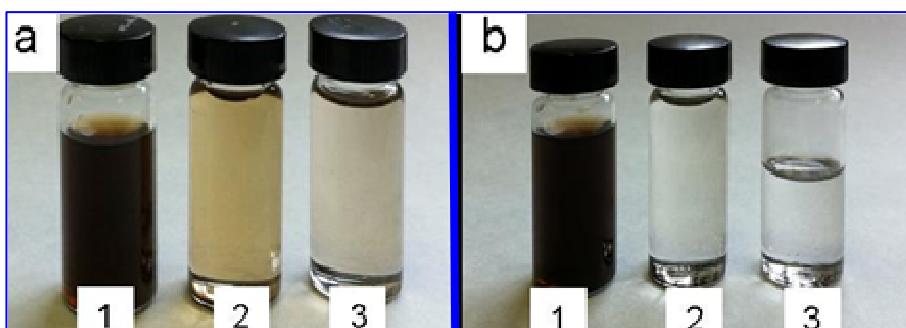


Figure 4. Images of suspensions of GO1 (a) and GO2 (b) in water (1), tetrahydrofuran (2) and N-Methyl-2 pyrrolidinone (3) at a concentration 1mg mL⁻¹ after 6 months.

The Raman spectra of GO1 and GO2 exhibit a typical graphene-like pattern (Figure 5). What is of interest in this case is that the I_D/I_G ratio of GO1 (0.89) is

slightly lower than for GO2 (0.92), indicating that the GO2 sheets have more defects in their structure.

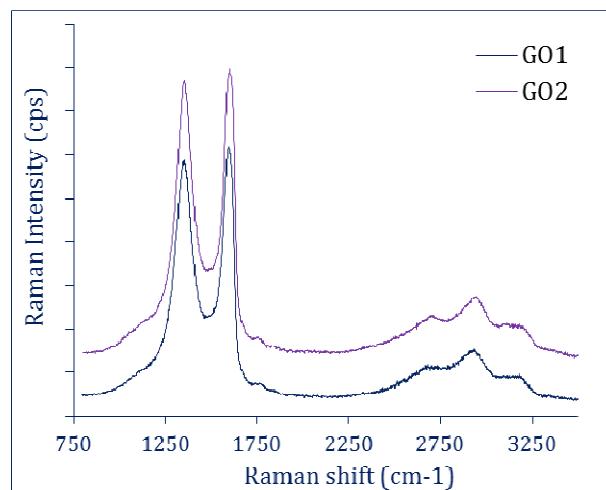


Figure 5 _ Raman spectra of (a) GO1 and (b) GO2.

The atomic concentrations of the graphene oxides GO1 and GO2 were evaluated by means of XPS (Figure 6). C/O ratios of ~ 2.0 were obtained for both samples. However, the oxide from the graphite with the larger crystal size (GO1) exhibits an increased amount of sp^2 C-C bonds (45.12 % for GO1 and 36.18 % for GO2), as well as a higher amount of C-O-C bonds that are probably located at the basal planes of the GO layer (39.40 % for GO1 and 13.76 % for GO2). In contrast, GO2 exhibits a larger amount of sp^3 C atoms (the sp^3 C-C bonds representing 11.30 % for GO2 and 4.93 % for GO1), also corresponding to hydroxyl (1.86 % for GO1 and 20.28 % for GO2) and carboxyl groups located at the edges of the sheets (10.71 % for GO1 and 19.47 % for GO2). This explains the lower stability of GO2 in NMP and THF described above. The XPS results are corroborated by FT-IR (Figure 7). The more pronounced weight loss in GO2 at lower temperatures (up to 200 °C)

observed by TGA is a further evidence of the presence of more unstable oxygen functional groups; carboxyl and hydroxyl groups (Figure 8).¹⁹

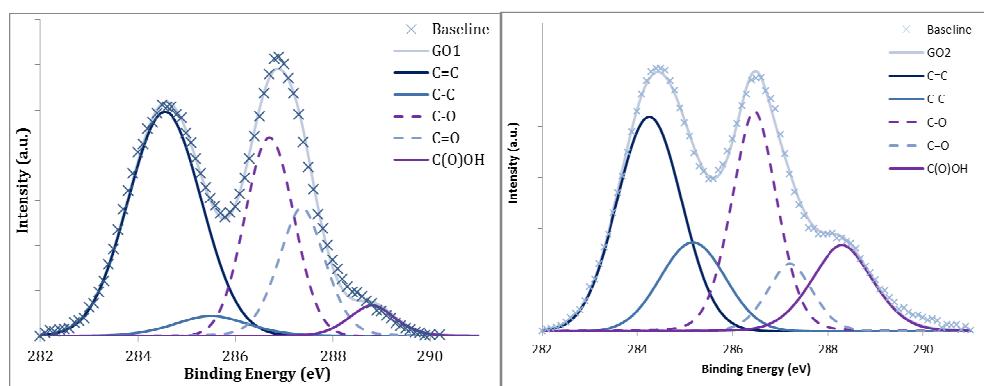


Figure 6 - XPS curve fitting of C1s spectra of GO1 (top) and GO2 (down).

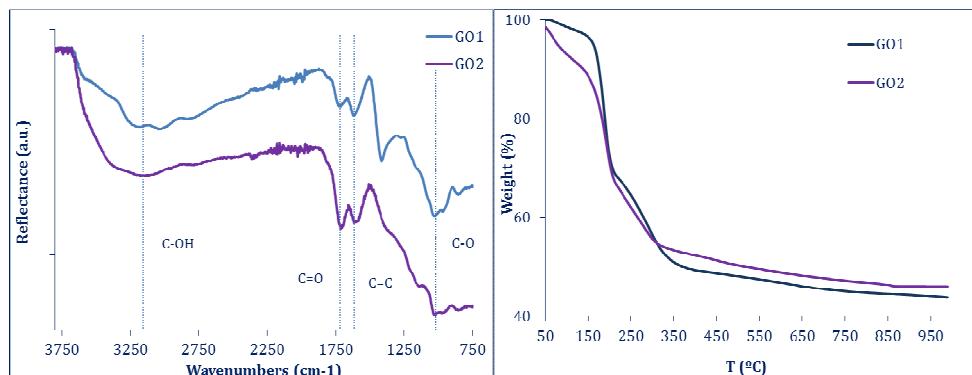


Figure 7. FTIR of GOs

Figure 8. TGA of GOs.

The size and height of the GOs as measured by means of AFM imaging and profiling, show a dominant presence of “monolayers” in the two oxides, with an average height of 0.92 ± 0.10 nm for GO1 and 0.90 ± 0.12 nm for GO2²⁰⁻²² (Figure 9). TEM corroborated the presence of single folded sheets and no substantial differences between the two GOs could be observed (Figure 10). The most important finding obtained by AFM was that the average area of the

GOs sheets was a function of the crystal structure of the parent graphite. The average area ($\mu\text{m}^2 \cdot 10^{-3}$) ranged from 57 ± 3 for G01 (prepared from the graphite with the larger crystal size) to 3 ± 1 for G02 (obtained from the graphite with the smaller crystal size). This effect is even more evident if one takes into account that G2 exhibits a slightly larger particle size than G1. As both oxides have similar oxygen content and they were sonicated during the same period of time, these results clearly show that the size of the GO sheets obtained, is more a function of the crystal size of the parent graphite than of its actual particle size.

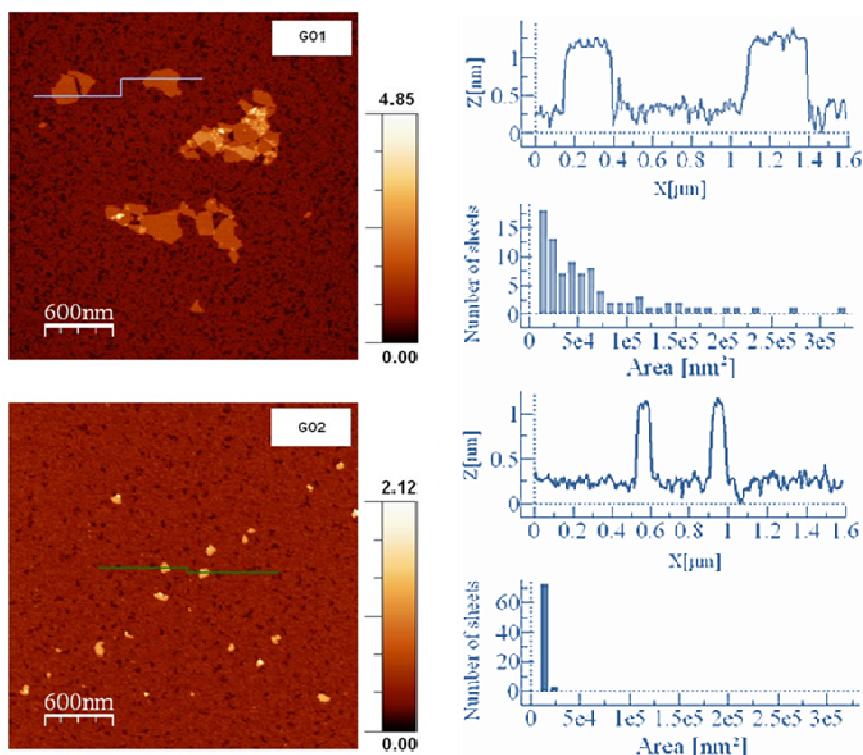


Figure 9. AFM Images of GO sheets. The sheets are 1 nm thick. The horizontal lines indicate the sections corresponding to the traces shown on the right. The

histograms show the area distributions of the total amount of GO sheets analyzed.

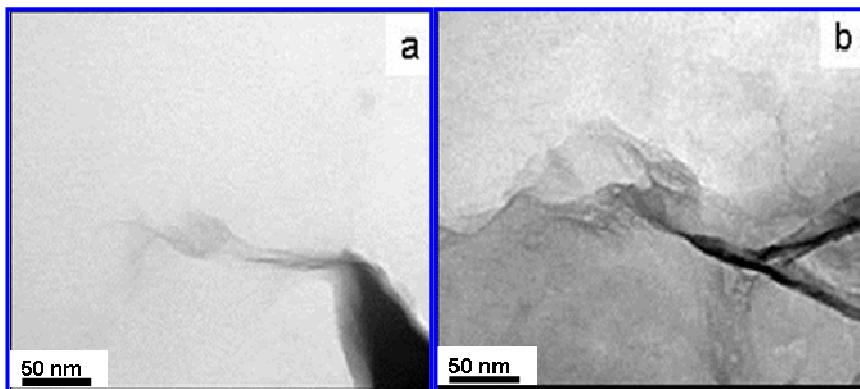


Figure 10. TEM images showing individual platelets extending from a particle composed of agglomerated GO sheets of (a) GO1 and (b) GO2.

Our findings suggest a possible mechanism for the attack of oxygen on graphite. In graphites with a smaller crystal size (optical texture made up of mosaics) the attack by oxygen occurs predominantly at the boundaries of the crystals, yielding GO sheets of a smaller size and with more abundant hydroxyl and carboxyl groups, which are mainly located at the edges. In more ordered graphites (optical texture made up of flow domains) oxidation occurs through the formation of oxygen functionalities mainly at the basal planes, yielding larger size sheets with a predominance of epoxy groups (Figure 11).

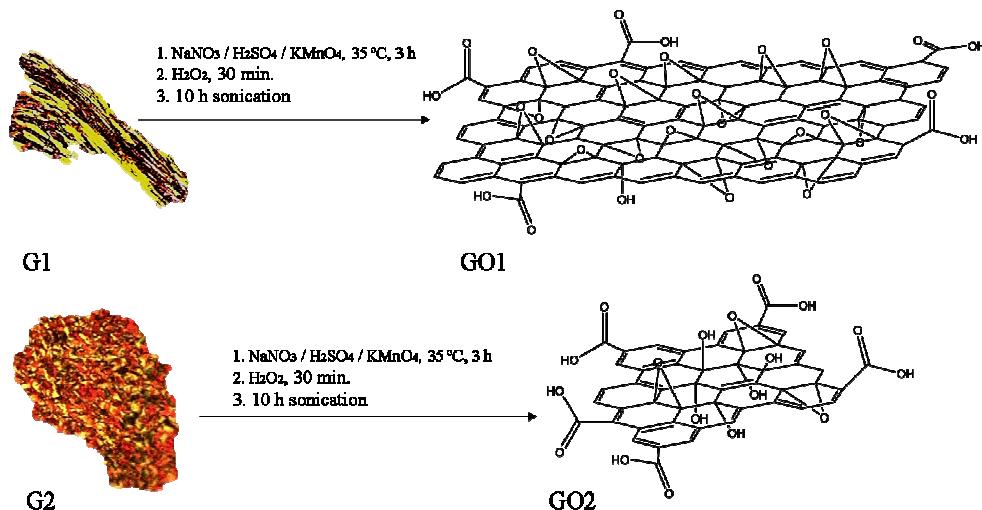


Figure 11. Schematic model of a sheet of (top) GO1 and (bottom) GO2 with their respective parent graphites.

4. Conclusions

Graphites of different crystalline structure yielded monolayer GOs with an average area varying from $57.0 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ (in the case of the more crystalline graphite) to $3.0 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$ (in the case of the less crystalline graphite). Significantly, the oxide obtained from the less crystalline graphite was found to contain a larger proportion of hydroxyl and carboxyl groups, whereas the oxide from the more crystalline graphite contained predominantly epoxy groups, reflecting their different chemical behavior. These results provide direct evidences of the active role of the crystal boundaries of each graphite layer in the oxidation process and suggest that it may be possible to tailor the size and chemistry of GOs from the characteristics of the parent graphite.

Acknowledgments

The authors thank MICINN (CONSOLIDER INGENIO 2010, Ref. CSD2009-00050) for their financial support. Dr. Patricia Alvarez thanks MICINN for her Ramon y Cajal contract. Cristina Botas acknowledges a fellowship from FICYT (Gobierno del Principado de Asturias). Special thanks go to Prof. Julio Gómez Herrero, Dr. Cristina Gómez-Navarro and Dr. Adriana Gil for their valuable suggestions.

REF ERENC E S

- [1] Rao CNR, Sood AK, Subrahmanyam KS, Govindaraj A. Graphene: the new two-dimensional nanomaterial. *Angew Chem* 2009;48:7752–77.
- [2] Park S, Ruoff RS. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat Nanotechnol* 2010;217–24.
- [3] Jiang H. Chemical preparation of graphene-based nanomaterials and their applications in chemical and biological sensors. *Small* 2011.
doi:[10.1002/smll.20100235](https://doi.org/10.1002/smll.20100235).
- [4] Huang X, Qi XY, Boey F, Zhang H. Graphene-based composites. *Chem Soc Rev* 2011.
doi:[10.1039/C1CS15078](https://doi.org/10.1039/C1CS15078).
- [5] Huang X, Yin Z, Wu1 S, Qi X, He1 Q, Zhang Q, et al. Graphenebased materials: synthesis, characterization, properties, and applications. *Small* 2011.
doi:[10.1002/smll.20100200](https://doi.org/10.1002/smll.20100200).
- [6] Avouris P. Graphene: electronic and photonic properties and devices. *Nano Lett* 2012;10:4285–94.
- [7] Bagri A, Mattevi C, Acik M, Chabal Y, Chhowalla M, Shenoy V. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. *Nat Chem* 2010;2:581–7.
- [8] Wu Z, Ren W, Gao L, Liu B, Jiang C, Cheng H. Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers. *Carbon* 2009;47(2):493–9.
- [9] Inagaki M, Kim YA, Endo M. Graphene: preparation and structural perfection. *J Mater Chem* 2011;21:3280–94.
- [10] Yoshida A, Hishiyama Y. Electron channeling effect on highly oriented graphites-size evaluation and oriented mapping of crystals. *J Mater Res* 1990;7:1400–5.

- [11] Evans EL, López-González JdeD, Martin-Rodríguez A, Rodríguez-Reinoso F. Kinetics of the formation of graphite oxide. *Carbon* 1975;13(6):461–4.
- [12] Álvarez P, Granda M, Sutil J, Menéndez R, Fernández JJ, Viña JA, *et al.* Characterization and pyrolysis behavior of novel anthracene oil derivatives. *Energy Fuel* 2008;22:4077–86.
- [13] Hummers WS, Offeman RE. Preparation of graphitic oxide. *J Am Chem Soc* 1958;80:1339.
- [14] Sherwood PMA. Auger and X-ray photoelectron spectroscopy. In: Briggs D, Seah MP, editors. Practical surface analysis, vol. 1. New York: Wiley; 1990. p. 574.
- [15] Yang D, Velamakanni A, Bozoklu G, Park S, Stoller M, Richard D, *et al.* Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and micro-Raman spectroscopy. *Carbon* 2009;47(20):145–52.
- [16] Shafiei M, Spizzirri PG, Arsat R, Yu J, du Plessis J, Dubin S, *et al.* Platinum/graphene nanosheet/SiC contacts and their application for hydrogen gas sensing. *J Phys Chem C* 2010;114:13796–801.
- [17] Forrest RA, Marsh H. Reflection interference colours in optical microscopy of carbon. *Carbon* 1977;15:348–9.
- [18] Li D, Muller MB, Gilje S, Kaner RB, Wallace GG. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat Nanotechnol* 2008;3:101–5.
- [19] Figueiredo JL, Pereira MFR, Freitas MMA, Orfao JJM. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* 1999;37:1379–89.
- [20] Stankovich S, Piner RD, Chen XQ, Wu NQ, Nguyen ST, Ruoff RS. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate). *J Mater Chem* 2006;16:155–8.
- [21] Schniepp HC, Li JL, McAllister MJ, Sai H, Herrera-Alonso M, Adamson DH, *et al.* Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *J Phys Chem B* 2006;110:8535–9.
- [22] Gomez-Navarro C, Weitz RT, Bittner AM, Scolari M, Mews A, Burghard M, *et al.* Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. *Nano Lett* 2007;7:3499–503.

Artículo 2.

*Optimizing the size and yield
of graphene oxide sheets
in the exfoliation step*

Artículo enviado a Carbon



Artículo Enviado



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

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

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

A B S T R A C T

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

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

Exfoliation of the GrO, where there is still interaction among the graphite basal planes, is necessary to obtain GOs.⁶ The application of ultrasounds and the mechanical shaking of water dispersed GrO are the procedures most commonly used⁶ for this purpose. It has been reported⁷⁻⁹ that long mechanical shaking or sonication times propitiate the break up of the sheets. Also it was stated that the severity of the oxidation process facilitates exfoliation but it has a negative effect on the size of the GO sheets, as a high content of oxygen functional groups leads to more defects and bonding weakness.⁸ However, to the best of our knowledge, no studies concerning the effect of the sonication process in graphite oxides from graphites with different crystalline structure were reported.

The aim of the present paper is to determine whether the yield and size of the GO sheets can be optimized for a specific graphite oxide by selecting appropriate exfoliation conditions. We reports on: (i) the use of two graphites

of different crystalline structure, a natural (NG) and a synthetic one (SG) as raw materials; (ii) the preparation of their respective GrOs; (iii) the exfoliation of the two GrOs by subjecting them to ultrasounds for different periods of time to obtain the GOs and (iv) the quantification and characterization of the GOs produced.

The X-ray diffraction results show that NG is more crystalline (L_a , 82.8 nm and L_c , 59.5 nm) than SG (L_a 65.4 nm and L_c 26.2 nm). The GrOs prepared from both graphites by a modified Hummers method^{1,11} show similar C/O ratios as determined by XPS (≈ 2). However, the oxide obtained from the natural graphite with the larger crystal size (NGrO) has a higher amount sp³ C-C bonds (12.8 % in NGrO and 4.9 % in SGrO) and C-OH bonds that are probably located on the basal planes of the GrO layer (36.2 % in NGrO and 1.8 % in SGrO). In contrast, SGrO contains a larger amount of C-O-C bonds (39.4 % in SGrO and 14.3 % in NGrO) and of carboxylic groups located at the edges of the sheets (10.7 % in SGrO and 4.4 % in NGrO). The GrOs were dispersed in purified water and subjected to ultrasounds for the following periods of time: 0.5 h, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 10 h and 24 h (see Supporting information, S.I.). The concentration of GO sheets after each sonication period was quantitatively determined in both samples by UV-Vis and the sheets were imaged using an atomic force microscope (AFM, see S.I.).

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

h. At this point it has reached an exfoliation yield of 43% which is nearly half than of NGO.

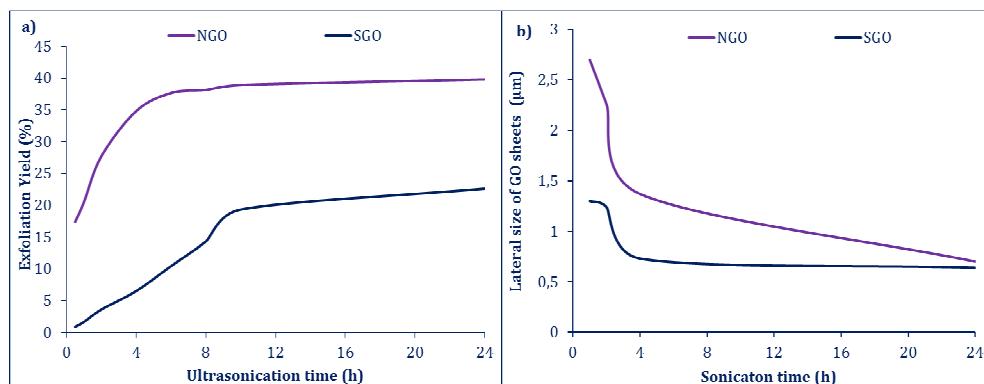


Figure 1. a) Exfoliation Yield of GO and b) lateral size of GO sheets, vs sonication time.

The lateral size of the GO sheets as determined by AFM (Figure 1b), undergoes a sharp decrease in NGO in the first 4 h of sonication (from 2 μm to 1 μm) after which it continues to decrease more gradually. In the case of SGO, there is also a sharp decrease in the first 4 h of sonication (but less pronounced), after which no further reduction in size is observed. The SGO sheets are considerably smaller at short sonication times (below 4 h) than those of NGO. However, as sonication proceeds, the differences between the lateral size of the GOs decrease. After 6 h, the sheets of both GOs are similar in size, indicating that the duration of the sonication treatment has a more pronounced effect on large sheets.

The AFM images clearly illustrate the yield and size of the sheets in the two GO samples (Figure 2). For short sonication times, NGO shows a higher population of large sheets (monolayers) than SGO. As the sonication time increases, the size of the sheets is similar in both samples although the population is still significantly lower in the case of SGO.

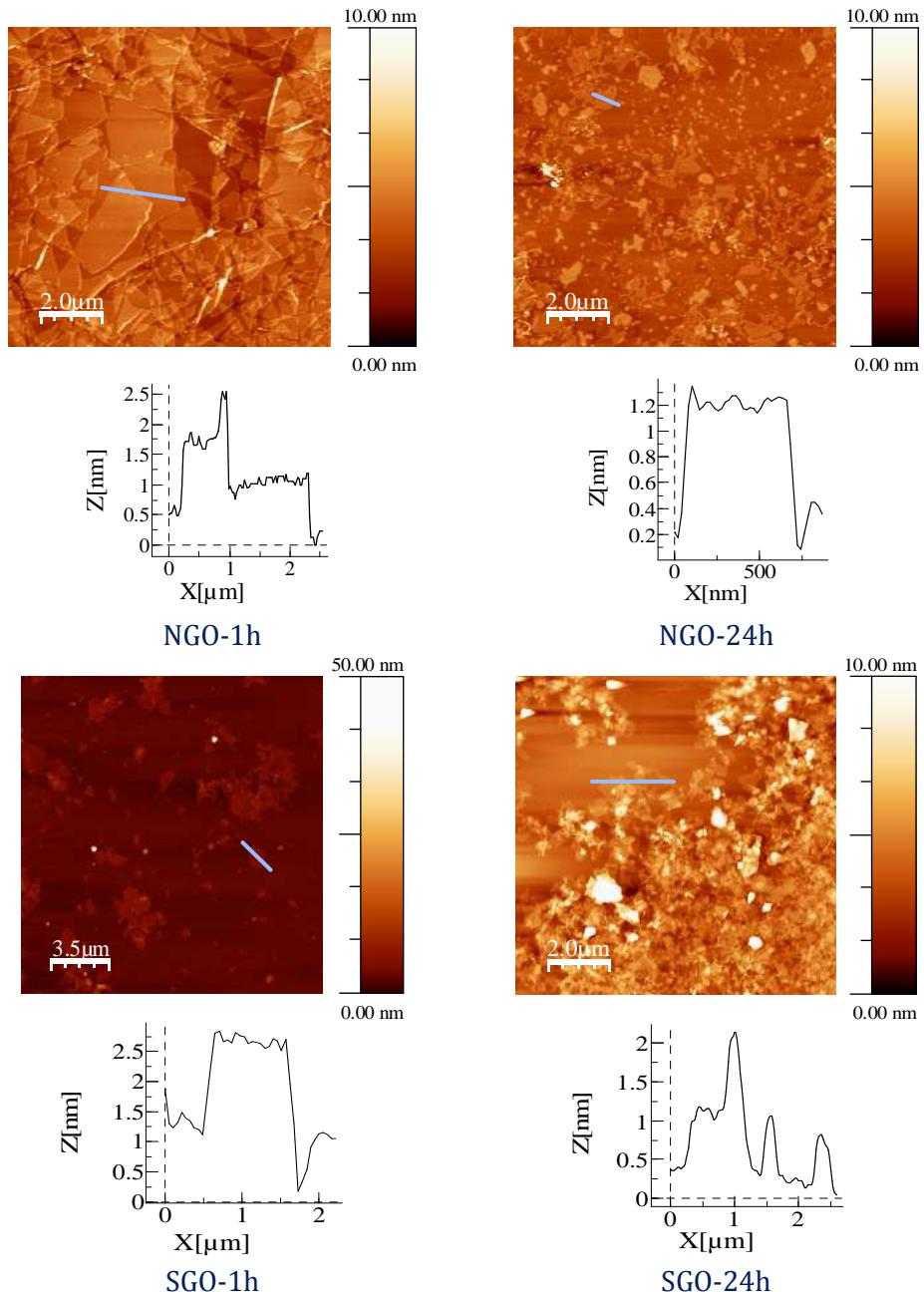


Figure 2. AFM images of the GO sheets at 1h and 24 h sonication times and height profiles corresponding to the sections indicated by the blue lines.

Our findings suggest that each GrO requires a specific sonication time to reach its maximum yield of GO. If this limit is exceeded, far from improving the exfoliation yield, it has a deleterious effect on the size of the sheets. Moreover, larger crystal size in the parent graphite propitiates a better GrO exfoliation and yields larger GO sheets at shorter sonication times, independently of the C/O ratio of the GrO. The better behavior of NGrO can be attributed to the larger amount of hydroxyl groups (36.2 % versus 1.8 % in SGrO), and the longer bonding distances (see S.I.), which facilitate exfoliation. In addition, the larger amount of oxygen functional groups (hydroxyl and epoxy) in the interior of the basal plane of NGrO creates areas of weakness that contribute to the breakup of the sheets with longer periods of sonication.⁸ These results provide a guidance for the selection of the parent graphite and the exfoliation conditions depending on the size of the graphene sheets required for a specific application (i.e. microelectronics or catalysis).

Acknowledgments

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

REF ERENCES

- [1] Botas C, Álvarez P, Blanco C, Santamaría R, Granda M, Ares P, et al. The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. Carbon 2012; 50: 275–82.
- [2] Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, Ruoff RS. The chemistry of graphene oxide. Chem. Soc Rev 2010; 39: 228-40.
- [3] Pei S, Cheng H. The reduction of graphene oxide. Carbon 2012; 50: 3210-3228.
- [4] Mao S, Pu H, Chen J. Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress. RSC Adv 2012; 2: 2643-62.

- [5] Botas C, Álvarez P, Blanco C, Gutiérrez MD, Ares P, Zamani R, et al. Tailored graphene materials by chemical reduction of graphene oxides of different atomic structure. *RSC Adv* 2012; 2:9643-50.
- [6] Inagaki M, Kim YA, Endo M. Graphene: preparation and structural perfection. *J Mater Chem* 2011; 21: 3280-94.
- [7] Zhao JPS, Ren W, Gao L, Chen, H. Efficient Preparation of Large-Area Graphene Oxide Sheets for Transparent Conductive Films. *ACS Nano* 2010; 4: 5245-52.
- [8] Pan S, Aksay IA. Factors Controlling the Size of Graphene Oxide Sheets Produced via the Graphite Oxide Route. *ACS Nano* 2011; 5(5): 4073-83.
- [9] Qi GQ, Cao J, Bao RY, Liu ZY, Yang W, Xie BH, Yang MB. Tuning the structure of graphene oxide and the properties of poly(vinyl alcohol)/graphene oxide nanocomposites by ultrasonication. *J Mater Chem A* 2013; 1: 3163-70.
- [10] Hummers WS, Offeman RE. Preparation of Graphitic Oxide. *J Am Chem Soc* 1958; 80: 1339-40.

SUPPORTING INFORMATION

Characterization of graphites

X-ray diffraction (XRD): The crystal size of the graphites was determinated from the XRD diffractograms obtained in a Bruker D8 Advance diffractometer. The radiation frequency used was the K α 1 line from Cu (1.5406 Å), with a power supply of 40 KV and 40 mA. The crystallite size along the c-axis (Lc) and a-axis (La) were obtained from the (002) and (100) reflections, respectively, of the XRD patterns using the Scherrer equation.

Preparation of graphite oxides (GrOs) and graphene oxides (GOs)

The GrOs were prepared from the two graphites (natural-N-, and synthetic-S-), by a modified Hummers method.^{1, 2} Hummers' reagents with additional amounts of NaNO₃ and KMnO₄ were employed. Concentrated H₂SO₄ (360 mL) was added to a mixture of graphite (7.5 g) and NaNO₃ (7.5 g), and the resulting mixture was cooled down to 0 °C using an ice bath. KMnO₄ (45 g) was added slowly in small doses to keep the reaction temperature below 20 °C. The solution was heated to 35 °C and stirred for 3 h, at which point 3 % of H₂O₂ (1.5 L) was added slowly, giving rise to a pronounced exothermal effect up to 98 °C. The reaction mixture was stirred for 30 min and then centrifuged. The remaining solid material was then washed with 600 mL of water and centrifuged again, this process being repeated until the pH was neutral. The obtained solids were labeled NGrO and SGrO, depending on the parent graphite (natural or synthetic respectively).

A colloidal suspension of GrOs in purified water (1 mg mL⁻¹) was prepared in 1-L batches, and kept under ultrasounds for the different times (t= 0.5, 1, 2,

4, 8, 10 and 24 h) (Figure S1). The suspension was then centrifuged, the solid was discarded and the supernatant was filtered over cellulose to yield XGO-t (where X is N or S depending on the parent graphite and t is the duration of sonication duration).

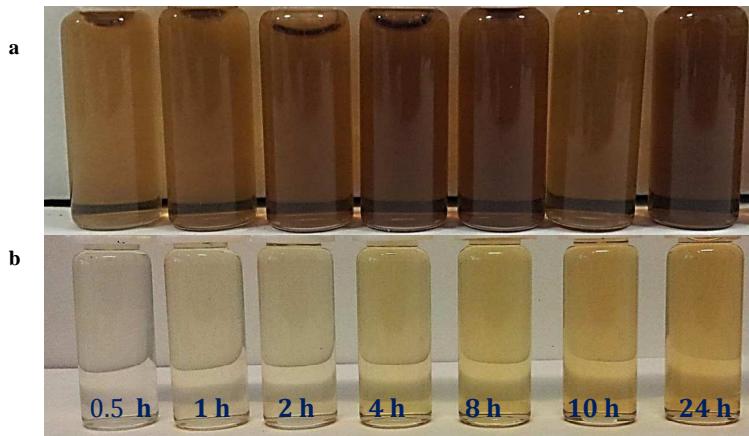


Figure S1. Images of a) NGO ad b) SGO at the different sonication times (0.5, 1, 2, 4, 8, 10 and 24 h).

Exfoliation Yield

The exfoliation yield (Y_{ex}) in weight was calculated by means the GO concentration using equation S1. For both samples the volume (V) was 1L, the GrO concentration was a 1 mg mL⁻¹ (1000 ppm), the GO volume was 1L (the same of the parent GrO) and the GO concentration was calculated as detailed in next section.

$$Y_{exf}(\%) = \frac{gr\ GO}{gr\ GrO} \times 100 = \frac{[GO] \times V}{[GrO] \times V} \times 100 = \frac{[GO]}{1000} \times 100 = \frac{[GO]}{10}$$

Eq. S1

GOs concentration: Calibration lines

The concentration of GOs at the different sonication times was determined by UV-Vis (Figure S2), a calibration line for each GO was constructed and validated using a UV-1800, Shimadzu spectrometer.

Suspensions of samples were recorded between 190 and 500 nm. The peak of maximum absorbance was obtained at 230 nm and is ascribed to the $\pi\rightarrow\pi^*$ transition of aromatic C-C bonds. (Figure S2). This peak was used to construct the calibration lines. The other peak at 300 nm is attributed to the $n\rightarrow\pi^*$ transition of C=O bonds.³

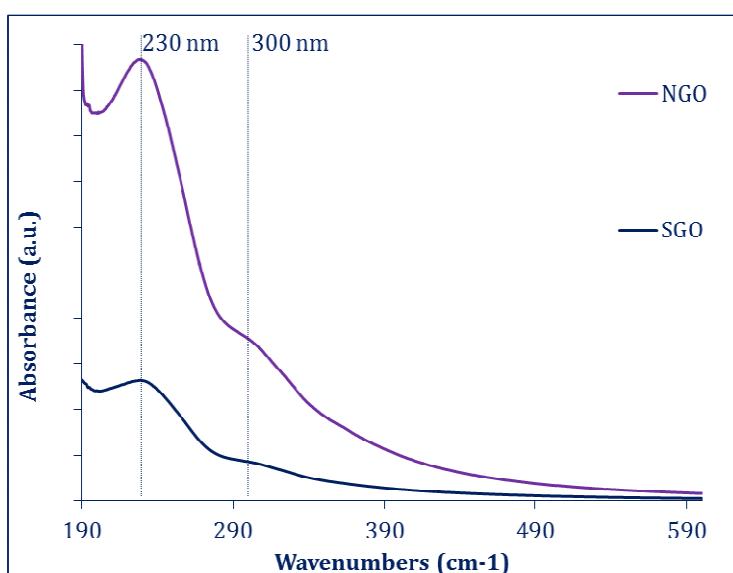


Figure S2. UV-Vis spectra of XGO-10h suspensions of 20 ppm.

Calibration lines were constructed^{3,4} by means of seven-point analysis, and the resulting plots were linear in the concentration range from 0.5 mg L⁻¹ at least up to 25 mg L⁻¹ for NGO-10h and SGO-10h (Figure S3). The analyses were carried out in triplicate. The calibration lines for the GOs presented a good fit

with a linear model between absorptivity at 230 nm and the GO concentrations. The regression coefficients were greater than 0.9999 in both cases, confirms they accurate.

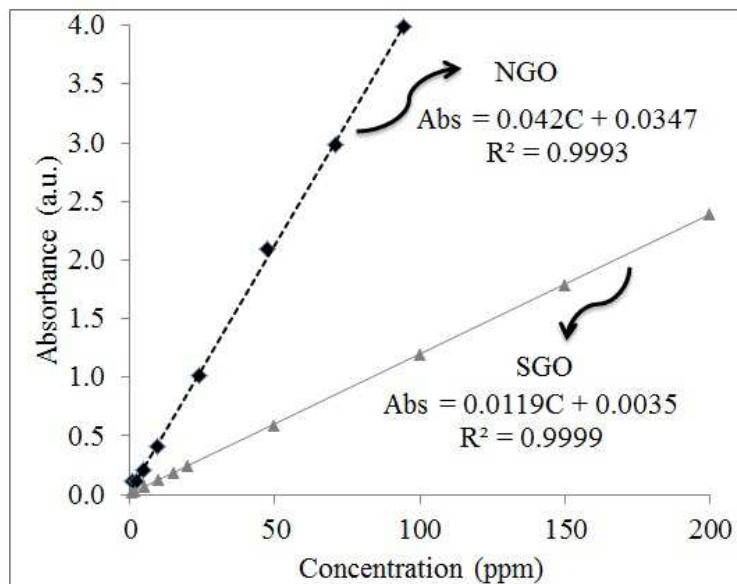


Figure S3. Calibration Lines of NGO-10h and SGO-10h.

Characterization of GOs

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS):

Analyses of the GrOs by means at XPS (Figure S4) were carried out on a SPECS system operating under 10^{-7} Pa with a Mg K α X-ray source (100 W). A Shirley background-function was used to adjust the background of the spectra. To estimate the functional groups of the samples, the XPS C1s peaks were curve-fitted by combining the components and by minimizing the total square-error fit. Curve fitting of the C1s spectra was performed using a Gaussian-Lorentzian peak shape after performing a Shirley background

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

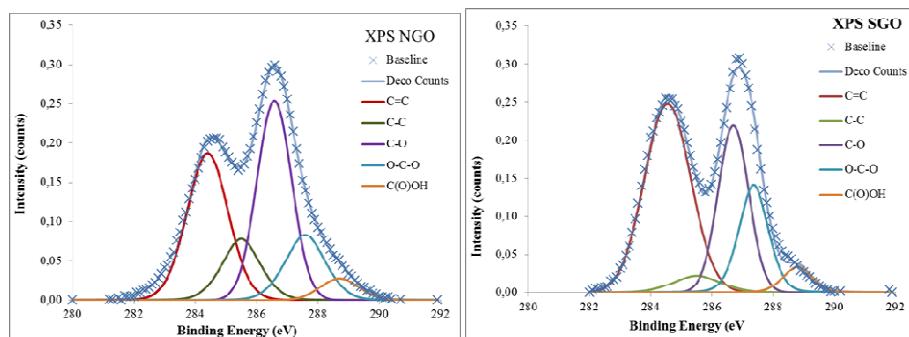


Figure S4. XPS curve fitting of C1s spectra of NGO (left) and SGO (right).

Atomic force microscopy (AFM):

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

The Flooding option from WSxM software⁵ helps to visualize sheets (Figure S5b). The area was obtained by measuring the lateral size in two planar

directions (Figure S5c) and then every sheet was approximated to a quadrilateral or triangular shape.

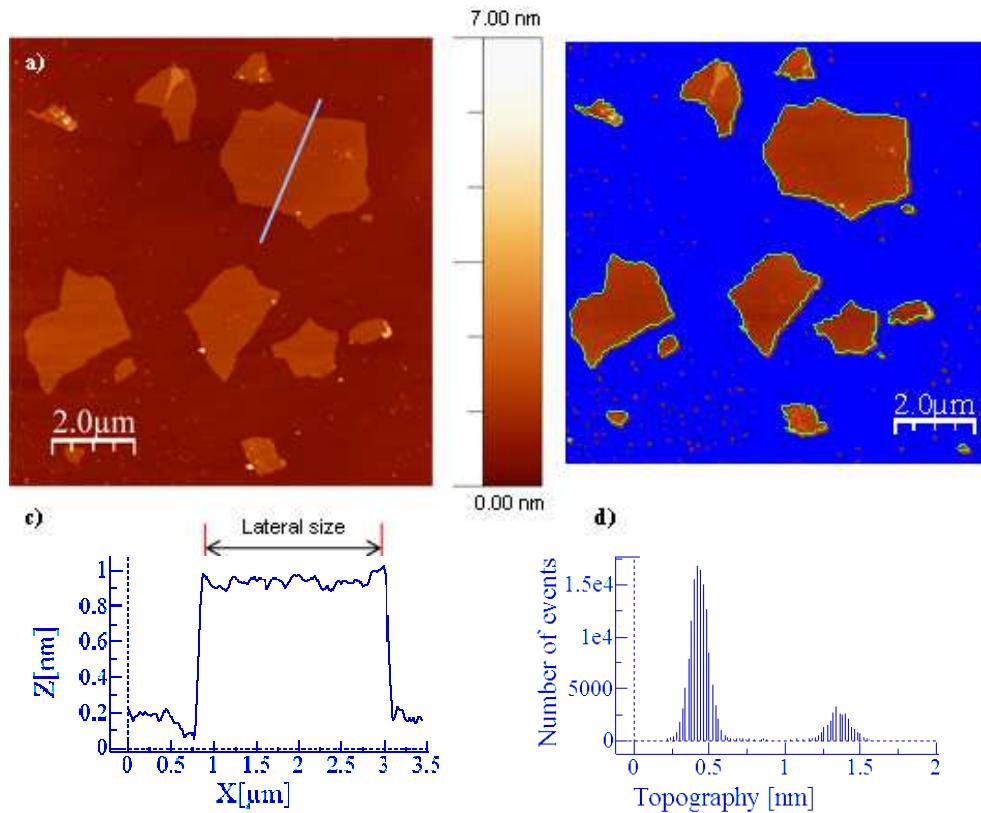


Figure S5. a) AFM topography of NGO-2h. b) *Flooding* option to measure their areas. c) Height and lateral size of a sheet. d) Histogram shows the height distribution of the analysed sheets.

Functional Groups:

ChemBioDraw from CambridgeSoft® was used to illustrate the position of the oxygen groups in the GO layer (Figure S6) and to calculate the corresponding bond lengths (Figure S7).

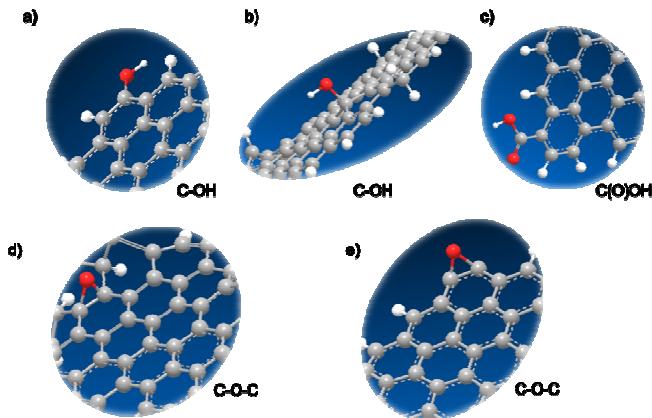


Figure S6. Schematic representation of the oxygen groups on the graphene oxide sheet. Hydroxyl group at the a) edge and b) on the sheet, c) carboxylic group at the edge and epoxy group d) on the sheet and e) at the edge.

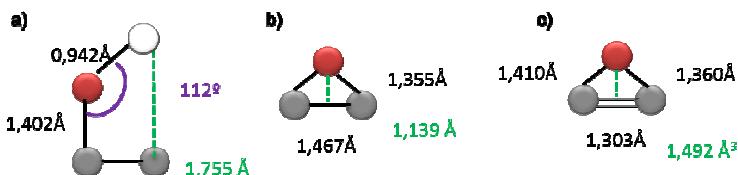


Figure S7. Heights of the atom groups that stand out. a) hydroxyl groups on the sheet, b) epoxy in the plane and c) epoxy on the basal plane and at the edge of the sheet.

REF ERENC E S

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

Artículo 3.

Tailored graphene materials by chemical reduction of graphene oxides of different atomic structure

RSC Advances 2012; 2: 9643-9650.

Cite this: *RSC Advances*, 2012, **2**, 9643–9650

www.rsc.org/advances

PAPER

Tailored graphene materials by chemical reduction of graphene oxides of different atomic structure

Cristina Botas^a, Patricia Álvarez^a, Clara Blanco^a, M. Dolores Gutiérrez^b, Pablo Ares^c, Reza Zamani^d, Jordi Arbiol^e, Joan R. Morante^d and Rosa Menéndez^a

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

^b Universidad de Oviedo, Julian Clavería 8, 33006, Oviedo, Spain.

^c Nanotec Electrónica S.L. Ronda de Poniente, 12, 28760, Tres Cantos, Madrid, Spain

^d Catalonia Institute for Energy Research, IREC, 08930, Barcelona, Spain

^e Institutio' Catalana de Recerca i Estudis Avançats, ICREA, 08010, Barcelona, Spain

ABSTRACT

Graphene materials with different characteristics in terms of sheet size and defects (structural and/or functional groups) were obtained by the reduction with hydrazine of two graphene oxides with similar oxygen content, but with functional groups of different type and location. The oxides were prepared from two synthetic graphites with distinct crystalline structure. Our research has obtained experimental evidence of a greater reactivity of the oxygen functional groups located in the interior of the aromatic domains on the basal planes (mainly epoxy) and a lower reactivity of oxygen functional groups located at the edges (mainly carboxyl and OH). Furthermore, these edge-

located groups were found to be responsible for hydrogen bonding lateral interactions between sheets (these occur through the residual OH groups), which cause a substantial increase in the size of the reduced graphene oxide with respect to that of the parent graphene oxide. These results offer a way to tailor the characteristics of graphene materials for diverse applications.

1. Introduction

A great deal of effort has been devoted in recent years to the synthesis of graphene by various methods^{1,2} and especially to the study of its electronic behavior³ with the aim of tuning it to specific potential applications.⁴ The preparation of graphene by chemical methods, such as the graphene oxide route, offers the possibility of producing it on a large scale and, at the same time, of controlling its quality, depending on: i) the properties of the parent graphite,^{5,6} ii) the oxidation method used⁷ and iii) the final reduction of the graphene oxide (GO).⁸ GOs and reduced graphene oxides (rGOs) are graphene derivatives that exhibit a structure decorated with defects resulting from the oxidation and/or reduction processes.⁹ These materials are of great interest for applications that involve catalytic processes, among others.¹⁰ However, the complexity of the reactions involved in the overall process (oxidation, exfoliation, reduction), in addition to the numerous variables that may affect the bonding of the carbon atoms of the parent graphite, make it very difficult to achieve strict control of the yield and quality of the products.

Oxygen functionalities of four kinds are known to be present in GO: epoxy, hydroxyl, carbonyl and carboxyl.¹¹ Generally speaking, epoxy and hydroxyl, located on the basal plane of GO, are considered to be the main functionalities,

whereas carbonyl and carboxyl, distributed at the edges, are regarded as minor, although this largely depends on the initial parent graphite crystalline structure. The chemical structure of GO has been the subject of considerable debate for a number of years, and even now no definitive model exists.^{8,9} After reduction with hydrazine, the oxygen atoms in GO are removed to a large extent¹² and the resultant rGO differs markedly from a defect-free graphene.¹³ Besides, the structural disorder and defects inherited from the GO, the rGO still includes residual oxygen functional groups and N-containing species. The mechanisms involved in the reduction of GO with hydrazine have been proposed in the case of the epoxy groups by Stankovich¹⁴ and further investigated by Gao *et al.*,¹² who employed the density functional theory method for this purpose. However, the processes involved in the case of the hydroxyl and carboxyl groups are still unclear. Further experimental evidences are necessary to support these theoretical studies. It is thought that the position of the oxygen functional groups in the interior of the aromatic domains or at the edges conditions the reactivity of GO during reduction.¹² This would also have a strong influence on the final chemical/catalytic properties of the graphene materials and would determine their applications.

The aim of this paper is to obtain graphenes of different characteristics by chemical reduction with hydrazine of two GOs of similar oxygen content, but with rather different types and different distributions of the oxygen functional groups. The GOs were characterized in detail at the atomic level by aberration corrected low energy high resolution transmission electron microscopy (HRTEM), and both GOs and the corresponding chemically reduced ones (rGOs) by AFM, SEM, TEM, Raman spectroscopy and XPS. Data related to the GOs preparation and characterization have been previously reported and will be used to assist the present discussion.⁶

2. Experimental

2.1. Preparation of GOs

The GOs were prepared from two synthetic graphites⁶ by the modified Hummers method.¹⁵ This method makes use of the Hummers reagents with additional amounts of NaNO₃ and KMnO₄. Concentrated H₂SO₄ (360 mL) was added to a mixture of graphite (7.5 g) and NaNO₃ (7.5 g), and the mixture was cooled down to 0 °C using an ice bath. KMnO₄ (45 g) was added slowly in small doses to keep the reaction temperature below 20 °C. The solution was heated to 35 °C and stirred for 3 h, at which point 3 % of H₂O₂ (1.5 L) was added slowly, giving rise to a pronounced exothermal effect up to 98 °C. The reaction mixture was stirred for 30 min and then centrifuged. The remaining solid material was then washed with 600 mL of water and centrifuged again, this process being repeated until the pH was neutral. A colloidal suspension of GO sheets in purified water (1 mg mL⁻¹) was prepared in 1-L batches, and kept under ultrasound for 10 h. Then the suspension was centrifuged, the supernatant was filtered over cellulose and the solid was discarded.

2.2. Characterization of GOs

The structure of the GOs was studied by HRTEM. Aberration corrected images with sub-angstrom resolution were obtained in a Titan Cube (80–300 keV) TEM fitted with a Field Emission Gun (FEG) and a CEOS aberration corrector at the objective lens. The microscope was operated at 80 keV to avoid sample damage. A drop of the solution was placed on a lacey carbon grid.

Further experimental details on the characterization of the GOs by microscopy and spectroscopy techniques are published Elsewhere.⁶

2.3. Preparation of rGOs

GOs were reduced with hydrazine monohydrate in an aqueous solution^{14]} in the presence of a base¹⁶ 500 mL of an aqueous solution of GO (1 mg mL⁻¹) was loaded into a 2-L roundbottom flask and hydrazine hydrate (5 mL, ratio 100 : 1), ammonia (200 µL) and toluene (10 mL) were then added. Finally, the solution was heated in an oil bath at 100 °C under a water-cooled condenser for 24 h. The base was added to the reaction solution to increase the pH to around 10; at this pH the electrostatic repulsions of GO sheets are maximised. Toluene was added to the reaction mixture to avoid the agglomeration of graphene sheets upon water evaporation.¹⁶ As the rGOs are difficult to clean, dialysis membranes were used. The samples were introduced into the membranes, which were in turn inserted into containers with Milli-Q water. The water was replaced until the conductivity of water was the same as that of Milli-Q water.

2.4. Characterization of rGOs

The rGOs were characterized by means of elemental analysis, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Raman spectroscopy, scanning electron (SEM), transmission electron (TEM) and atomic force microscopy (AFM).

Elemental analysis. This was carried out in a LECO-CHNS-932 microanalyzer. The analyses were performed using 1 mg of ground sample.

The results were quoted from an average of the values of four determinations. In all cases, the experimental error was, 0.5 % of the absolute value.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Analyses of the rGOs were carried out on a SPECS system operating under 1027 Pa with a Mg-K α X-ray source (100 W). A Shirley background function was used to adjust the background of the spectra. To calculate the functional groups of the samples, the XPS C1s peaks were curve-fitted by combining the components and by minimizing the total square-error fit. Curve fitting of the C1s spectra was performed using a Gaussian–Lorentzian peak shape after performing a Shirley background correction.¹⁷ The resulting spectra show the binding energy of the CLC (sp^2) at 284.5 eV. The chemical shifts of +1.0, +2.0, +3.0 and +5.0 eV were assigned to the C (sp^3) hybridisation, C-OH, C-O-C and C(O)OH functional groups, respectively.¹⁸ In a similar way, the O1s and N1s were deconvoluted in the following ranges. In the O1s spectra, the peak at 533 eV was assigned to C-OH groups and the peak at 531 eV was assigned to C-O-C and C(O)OH groups.^{19,20} In the N1s spectra, the peak at 400.3 eV was assigned to pyrrolic nitrogen, the peak at 398.7 eV corresponds to pyridinic nitrogen and the peak at 401 eV was assigned to graphitic nitrogen.¹⁸

Raman spectroscopy. Raman spectra were recorded from 750 to 3500 cm^{-1} on a Renishaw 2000 Confocal Raman Microprobe (Rhenishaw Instruments, England) using a 514.5 nm argon ion laser.

Scanning electron microscopy (SEM). SEM images were obtained using a field emission gun scanning electron microscope (QUANTAN FEG 650, FEI) operating at 5 kV.

Transmission electron microscopy (TEM). TEM observations were performed on a JEOL 2000 EX-II instrument operated at 160 kV. In order to prepare the TEM sample grids, the solution was first diluted and then submitted to the ultrasonic bath (30 min) to make the graphene sheets separate. After this process, a drop of the solution was placed on a holey carbon grid.

Atomic force microscopy (AFM). AFM characterization was performed using a Cervantes atomic force microscope from Nanotec ElectronicaTM. WSxM software²¹ was employed to control the atomic force microscope, as well as for data processing of the acquired images. The reduced material from the suspensions after sonication (30 min) was deposited on mica substrates by the drop casting method. Images of the samples were recorded under identical conditions (~20 °C temperature and ~30 % relative humidity). NanosensorTM PPP-NCH PointProbe®Plus microcantilevers were used to image the reduced graphene sheets in the attractive regime amplitude-modulated mode 22 to ensure that the sheets would not be deformed by the microcantilever tip.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of GOs

The two GOs used in this study (GO-1 and GO-2) were prepared from two graphites of very homogeneous but different crystalline structure. GO-1 was obtained from a graphite dominantly made of very well oriented structures (10–20 µm width, 50–100 µm length, at the optical microscope) while GO-2 was obtained from a graphite made of small size crystals (1.5–5 µm, at the optical microscope). Details of the basic characterization of the two GOs and

parent graphites are provided elsewhere.⁶ Briefly, GO-1 and GO-2 exhibited a very similar C/O ratio of about 2, as determined by XPS. However, a close analysis of the structure of both GOs revealed fundamental differences between them. GO-1 exhibited an increased amount of sp²C=C bonds (45.1 % for GO-1 and 36.2 % for GO-2), as well as a considerably larger amount of C–O–C bonds probably located on the basal planes of the layer (39.4 % for GO-1 and 13.8 % for GO-2). In contrast, GO-2 showed an increased amount of C sp³ atoms (the sp³C–C bonds representing 4.9 % in GO-1 and 11.3 % in GO-2), as well as hydroxyl (1.9 % for GO-1 and 20.3 % for GO-2) and carboxyl groups at the edges of the sheets (10.7 % for GO-1 and 19.5 % for GO-2). The XPS results were corroborated by Raman spectroscopy and FTIR.⁶

High resolution imaging of single layers revealed the atomic structure of the GOs, which is presented in Figure 1 (Figure 1a and c are original HRTEM images and Figure 1b and d are Fast Fourier Transformed (FFT) filtered with colors to show the structure more clearly). Four different regions were identified: holes (groups of missing C atoms, indicated in red), disordered or amorphous carbon (indicated in yellow), well ordered graphene areas (indicated in blue) and ordered graphene but with some O/OH or some structural defects (indicated in green). The main differences are to be found in the presence of a greater number of holes resulting from the aggressive oxidation and exfoliation²³ (red color, Figure 1d) and disordered or amorphous carbon mainly at the edges of the holes (yellow color, Figure 1d) in GO-2. This may be the result of the greater presence of carboxylic groups (10.7 % for GO-1 and 19.5 % for GO-2) and possibly of edge-located OH groups. In both cases, the pristine graphite structure is only observed in small domains, which means that both graphites have undergone strong oxidation, but the basic structural units are essentially different in the two GOs. It seems

clear, therefore, that the less crystalline structure of the parent graphite of GO-²⁶ generated more disordered structures and holes in some regions.

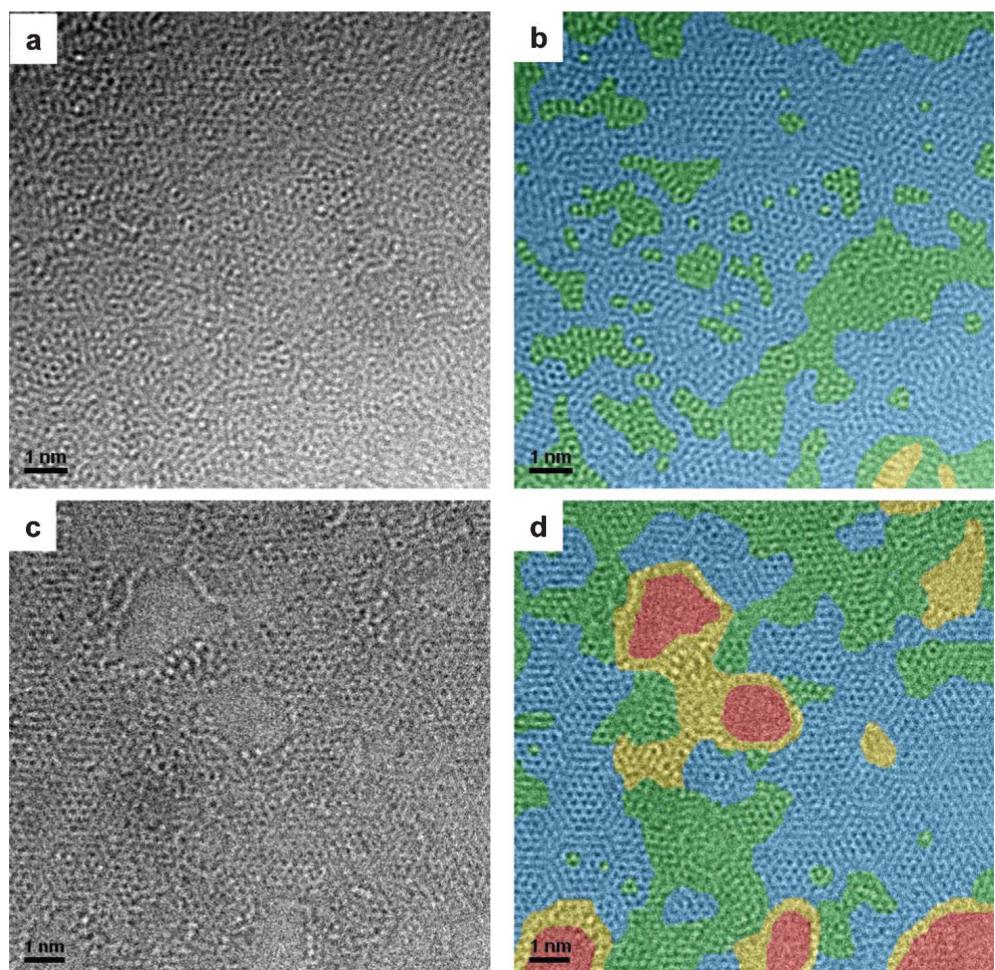


Figure 1. Aberration-corrected low energy (80 keV) HRTEM images of (a) (b) GO-1 and (c) (d) GO-2. The following colors are used to represent the main structural features: blue, ordered graphene structure; green, ordered graphene structure with some O/OH or some structural defects; yellow, disordered or amorphous graphene and red the holes. The colored images (b) and (d) have been filtered.

In Figure 2 and 3, the structures observed have been magnified and are shown next to possible atomic simulations. The most abundant structure in GO-2 (red squares in Figure 3a, FFT filtered in Figure 3b and inverse FFT image in Figure 3c with an atomic model in Figure 3d, which corresponds to the green areas in Figure 1d) is composed of two hexagons of carbon atoms and a pentagon. In the case of GO-1 (Figure 2a) the dominant features (yellow, green and blue squares, corresponding to green parts in Figure 1b) are domains with a graphene structure, which appear to have some O/OH atoms on top of the carbon (epoxy groups) in some positions. Moreover, very few areas with topological defects, such as pentagons, can be seen (red square in Figure 2a-c). Regions with some atomic defects can be observed in Figure 2d-l. Possible atomic models are included beside the corresponding figures, in which the O/OH defects are shown by means of red spheres and green bonds. In GO-2, Figure 3g and 3m show atomic models with no structural defects and Figure 3j shows O/OH bonded to the carbon atoms of a graphene sheet. Figure 3n shows the overlapping of two graphene layers, which gives rise to a new pattern consisting of larger and brighter hexagons that have a bright point in the center. These bright points, indicated in the model by white spheres, are the result of the overlapping of two carbon atoms. Around each of these points there are six C-C bonds, each set of three forming one layer. According to the results shown in Figure 2 and 3, GO-2 has more structural and atomic (O/OH) defects.

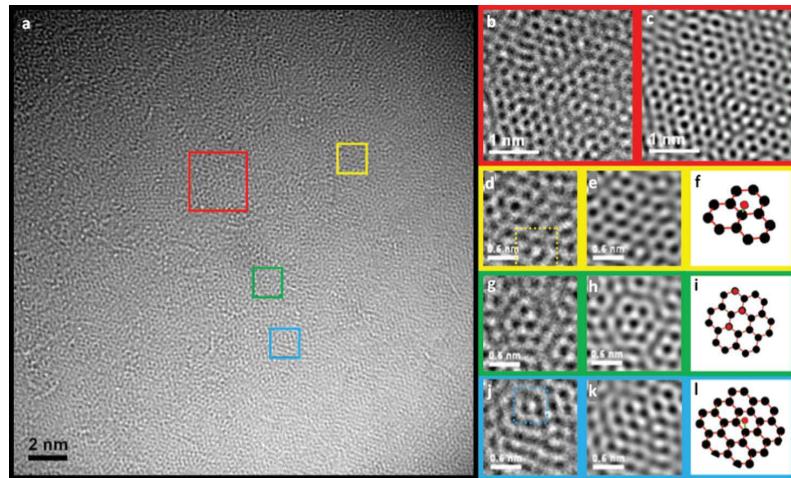


Figure 2. Aberration-corrected low energy (80 keV) HRTEM analysis of GO-1, (a) HRTEM image and FFT filtered (b), (d), (g), (i); the images next to the filtered ones are the corresponding Inverse FFT images (c), (e), (h), (k) to make the structure clearer, and (f), (j), (l) are the atomic models of the possible structures with O/OH defects.

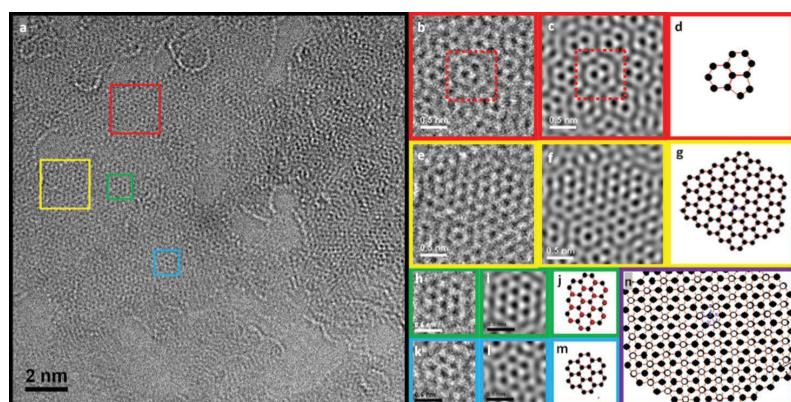


Figure 3. Aberration-corrected low energy (80 keV) HRTEM analysis of GO-2, (a) HRTEM image and FFT filtered (b), (e), (h), (k); the images beside the filtered ones are the corresponding Inverse FFT images (c), (f), (i), (l), and (d), (g), (j), (m) are the atomic models of the possible structures. Image (n) shows an atomic model of a double layer graphene structure which creates a pattern with larger hexagonal structures. The white atoms represent the overlapping of two carbon atoms that in the HRTEM images stand out by their brightness.

Gómez-Navarro *et al.*²⁴ observed in the GO they studied only isolated highly oxidized areas, while at least 60 % of the surface remained undisturbed. In our case the oxygen significantly altered the initial structure of the basal planes of the parent graphite and only a small number of regions were unaffected, as was also reported by Erickson *et al.*²⁵ This, together with the different atomic structure and defects exhibited by GO-1 and GO-2 evidences the important role of the type of graphite used as starting material. This also opens up the possibility of obtaining GOs with a different atomic structure in terms of the type and distribution of the oxygen functional groups and the size of the structural domains, which is of great interest for improving the selectivity of the reactions in the preparation of chemically modified graphenes.

3.2. Reduction of GOs

The products obtained by the reduction of the GOs with hydrazine differ substantially from their precursors and from each other. When hydrazine is added to the GO and heated at 100 °C, a black solid is precipitated from the water suspension while rGO-2 remains in suspension (Figure 4). This different behavior is reflected in the diverse shapes of the aggregated platelets of the rGOs after the removal of the solvent observed by SEM (Figure 5a and b). Moreover, TEM analysis of both samples confirms a greater degree of sheet folding and stacking in rGO-1 (Figure 5c) than in rGO-2 (Figure 5d). It is also worth mentioning that the rGO-2 solid was totally re-dispersed in dimethyl formamide-water, while in the case of rGO-1 dispersal was only partial.

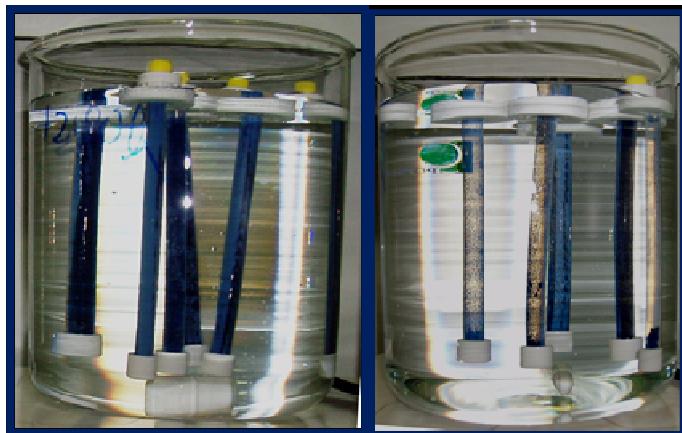


Figure 4. Images of rGO-1 (left) and rGO-2 (right) in dialysis membranes. The suspension of rGO-2 (right) remained stable, while rGO-1 (left) precipitated inside the membrane.

These diverse behaviors are the result of the increased hydrophobic nature of rGO-1 resulting from the greater decrease in the number of polar functional groups in this sample during hydrazine reduction. Thus, the C/O ratio as determined by elemental analysis of rGO-1 was twice that of rGO-2, (8.6 for rGO-1 and 3.1 for rGO-2). These results were corroborated by XPS, even though there are some differences due to the fact that elemental analysis analyzes the bulk sample, whereas XPS only analyzes the surface (4.0 for rGO-1 and 2.8 for rGO-2).²⁶ The expected incorporation of nitrogen into the carbon matrix as the result of hydrazine exposure is also more evident in the case of rGO-2 (8.6 % N vs 3.5 % in rGO-1, as determined by elemental analysis).

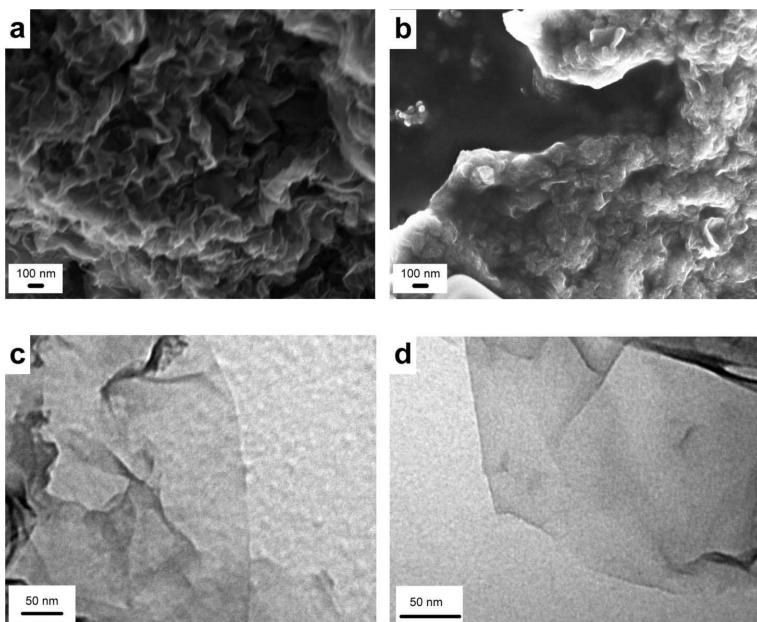


Figure 5. SEM Images of partially reduced graphene oxide sheets (a) rGO-1 and (b) rGO-2 after solvent removal and TEM Images of partially reduced graphene oxide sheets (c) rGO-1 and (d) rGO-2.

3.3. Characterization of rGOs

The reduction process led to a larger amount of Csp² in rGO-1, as quantified by the C1s XPS analysis (54.9 % for rGO-1 and 45.6 % for rGO-2, Table 1), which is indicative of a better ordered structure compared to that of rGO-2. The increase in Csp² in both rGOs with respect to the parent GOs (45.1 % for GO-1 and 36.2 % for GO-2) is confirmation of the restoration of the graphitic structure upon reduction. This is in agreement with the studies reported by Pulido *et al.*²⁷ regarding the restoration of the sp² network in GOs by low temperature reaction with CO. The higher content of active sites (non-sp² hybridized atoms) in GO led to a higher adsorption of CO than in rGO.

The Raman spectra of the samples (Figure 6) exhibit a typical graphene-like pattern with a characteristic strong band attributed to the vibration of sp^2 -bonded carbon atoms in a two-dimensional hexagonal lattice, as well as a D band caused by edges of imperfections. The I_D/I_G ratio showed an increase for the rGOs in comparison to that of the parent GOs (from 0.89 in GO-1 to 1.05 in rGO-1 and from 0.92 in GO-2 to 1.16 in rGO-2). The G bands also shifted to higher wavelengths in both cases. It has been suggested²⁸ that this could be the result of a decrease in the size of the sp^2 domains upon reduction, independent of the increase in their overall presence in the material.

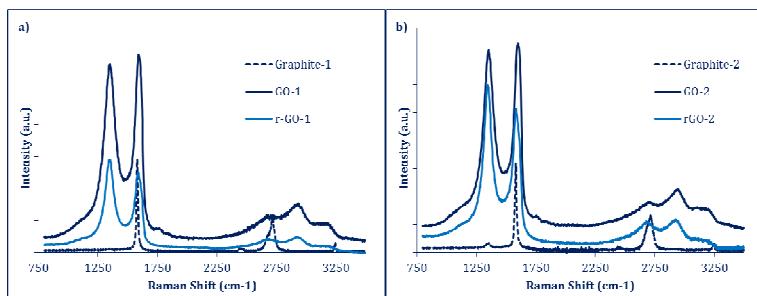


Figure 6. Raman spectra of parent graphites, GOs and rGOs.

Quantification of Csp^3 is complicated in these samples, due to overlapping with the C–N bonds. The greater intensity of this peak in rGO-2 may be due to the larger amount of nitrogen incorporated into the graphene sheets (Table 1). Also worth mentioning is the greater number of C(O)OH groups remaining in rGO2 (3.2 for rGO-1 and 4.1 for rGO-2, Table 1).

Table 1. Fitted results of the C1s, O1s and N1s core level XPS spectra of rGO-1 and rGO-2.

rGO	C1s (%)					O1s (%)		N 1S (%)		
	C=C C-N	C-H C-N	C-OH C-N	C=O C(=O)O	C(O)O	C=O C(=O)O	C-OH	N-N	N-Csp ²	N-Csp ³
1	54.7	15.6	17.4	8.9	3.2	32.3	68.4	6.0	53.4	39.4
2	46.2	32.1	15.3	3.7	4.1	9.9	92.4	3.0	51.8	45.2

Analysis of the O1s spectra reveals a much narrower shape in rGO-2 than in rGO-1 (Figure 7b and e). Although the assignments of these functional groups in the literature are sometimes conflicting,²⁹ the narrower shape indicates that in rGO-2 the oxygen functional groups are all of a similar type. Also of interest is the higher intensity of the peak at 533.0 eV (assigned to C-OH groups)²⁰ in rGO-2, and the wider shape of the rGO-1 curve at higher and lower frequencies.

The N1s curves evidence the similar nature of the remaining N-bonds in the platelets from the two samples (Figure 7 c and f, Table 1) and shows the presence of three types of species, pyridinic N (398.7 eV), pyrrolic N (400.1 eV) and graphitic N (401.8 eV), consistent with other previous results.¹⁸ In both cases the most abundant species is pyrrolic N, bonded to two C atoms with two p-electrons localized in the p-conjugated system. In a lower proportion are the graphitic N in which N substitutes a C atom in the hexagonal ring (more abundant in rGO-2, Table 1) and pyridinic N, bonded to two C atoms with one p-electron localized in the p-conjugated system (the

latter is more abundant in rGO-1, Table 1). No nitrogen oxide (N-O, at 402.8 eV) is observed in any of the cases.

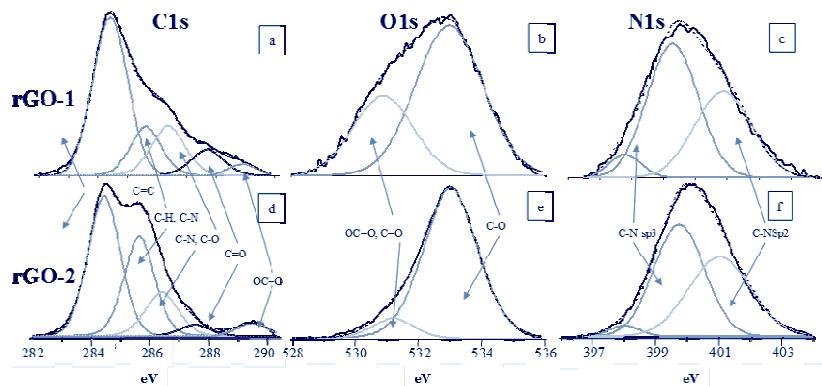


Figure 7. Core level high resolution C1s (a, d), O1s (b, e) and N1s (c, f) of rGO-1 (a, b, c) and rGO-2 (d, e, f).

In order to explain our findings, we considered the characteristics of the parent GOs. Although they have a similar C/O ratio (about 2), their oxygen functional groups are located in different positions. GO-1 exhibits mainly epoxy and OH groups located in the aromatic domains,⁸ which according to Gao *et al.*¹² are more easily removed, both kinetically and thermodynamically, facilitating the restoration of the graphene structure. This explains the better restoration of the Csp² network in GO-1. In contrast, GO-2, which has more OH and carboxyl groups, located at the edges of aromatic domains (hole borders) and at the edges of the sheets, experiences more difficulty in restoring the Csp² network. The presence of holes (as observed by HRTEM), together with the larger contribution of carboxyl groups and edge located OH, support this lower reactivity of GO-2 to hydrazine. Moreover, the greater retention of N by rGO-2 may be the result of the presence of some epoxy groups located at the edges of the aromatic domains. In the presence of hydrazine these will form

hydrazino alcohols that are thermodynamically more stable than the corresponding de-epoxidation products at room temperature.¹²

In addition to the results reported above, AFM studies revealed interesting information about the role played by the functional groups in defining the physical and chemical characteristics of the graphene materials. The size of the sheets of the GO monolayers was $57 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ (in the case of GO-1) and $3 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ (in the case of GO-2), and the average height were 0.9 nm for both, as determined by AFM.⁶ Surprisingly, rGO-2 showed sheets with an average size as large as $70 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$, and heights of 0.40–2.04 nm, which corresponds to those from monolayers to a few layers sheets (Figure 8). As the oxygen in the parent GO-2 mainly formed part of the C(O)OH and OH groups, and the C(O)OH are located at the edges of the sheets, as was some of the OH, a possible explanation may be the chemical lateral hydrogen bonds interaction among the sheets of rGO-2 through the residual OH groups located at the edges, resulting in spontaneous self-assemblage^{30,31} Figure 8c shows a high resolution image of a rGO-2 sheet, where an internal structure inside the sheet can be observed, reinforcing the idea of the self-assembly of different smaller sheets.

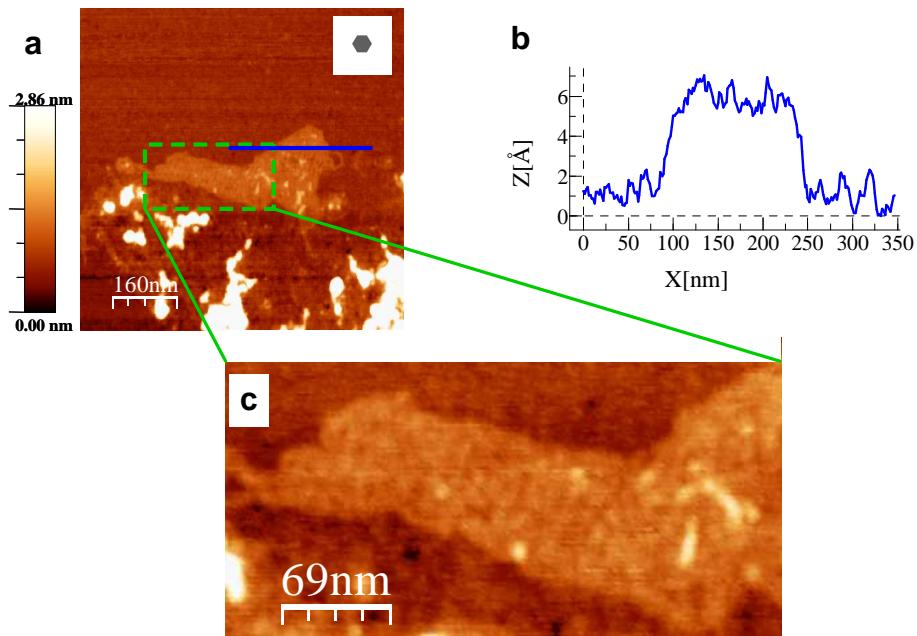


Figure 8. AFM Images of reduced graphene oxide sheets (a) rGO-2 monolayer sheet. The grey hexagon in the inset of the image shows the average size of the graphene oxide sheets before the reduction process. (b) Section corresponding to the continuous (blue) horizontal line shown in (a). (c) High resolution image corresponding to the area inside the dashed (green) rectangle in (a). An internal structure can be seen.

4. Conclusions

Reduced graphene oxides with fewer structural defects and less residual oxygen are produced from graphene oxides with oxygen functional groups preferentially located at the interior of the aromatic domains on the basal planes. Moreover, graphene oxides with oxygen functional groups preferentially located at the edges of the sheets yield reduced graphene oxides

with an increased sheet size due to inter-sheet hydrogen bonding among the remaining hydroxyls. We have demonstrated experimentally that the efficiency of the reduction does not necessarily depend on the oxygen content of the parent graphene oxide. There is a more active role of the oxygen functional groups in the graphene oxide upon chemical reduction with hydrazine when these groups are located in the interior of the aromatic domains on the basal planes rather than at the edges. These results offer a way to obtain graphene materials with a very different structure (in terms of sheet size and defects) suitable for diverse applications.

Acknowledgments

The authors thank MICINN (CONSOLIDER CSD2009-00050; CSD2009 00013 IMAGINE; MAT2010-15138) and Generalitat de Catalunya (2009 SGR 770, NanoAraCat and XaRMAE) for financial support. Dr P. A. thanks MICINN for her Ramon y Cajal contract. C. B. acknowledges a fellowship from FICYT. The authors also thank Dr Pacheco for his assistance in the HRTEM.

REF ERENC E S

- [1] C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam and A. Govindaraj, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2009, 48, 7752–7777.
- [2] S. Park and R. S. Ruoff, *Nat. Nanotechnol.*, 2009, 4, 217–224.
- [3] P. Avouris, *Nano Lett.*, 2010, 10, 4285–4294.
- [4] C. Flox, J. Rubio-Garcia, R. Nafria, R. Zamani, M. Skoumal, T. Andreu, J. Arbiol, A. Cabot and J. R. Morante, *Carbon*, 2012, 50, 2372–2374.
- [5] Z. S. Wu, W. Ren, L. Gao, B. Liu, C. Jiang and H.-M. Cheng, *Carbon*, 2009, 47, 493–499.

- [6] C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, P. Ares, F. Rodríguez-Reinoso and R. Menéndez, *Carbon*, 2012, 50, 275–282.
- [7] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu and J. M. Tour, *ACS Nano*, 2010, 4, 4806–4814.
- [8] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski and R. S. Ruoff, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 228–240.
- [9] A. Bagri, C. Mattevi, M. Acik, Y. Chabal, M. Chhowalla and V. Shenoy, *Nat. Chem.*, 2010, 2, 581–587.
- [10] S. Chandra, S. Bag, P. Das, D. Bhattacharya and P. Pramanik, *Chem. Phys. Lett.*, 2012, 519–520, 59–63.
- [11] T. Szabo', O. Berkesi, P. Forgo', K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis and I. De'ka'ny, *Chem. Mater.*, 2006, 18, 2740–2749.
- [12] X. Gao, J. Jang and S. Nagase, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 832–842.
- [13] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, 2007, 6, 183–191.
- [14] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, *Carbon*, 2007, 45, 1558–1565.
- [15] W. S. Hummers and R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80, 1339–1340.
- [16] D. Li, M. B. Muller, S. Gilje, R. B. Kaner and G. G. Wallace, *Nat. Nanotechnol.*, 2008, 3, 101–105.
- [17] P. M. A. Sherwood, in *Practical Surface Analysis*, vol. 1, Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, ed. D. Briggs and M. P. Seah, Wiley, New York. 1990, p. 574.
- [18] D. Deng, X. Pan, L. Yu, Y. Cui, Y. Jiang, J. Qi, W.-X. Li, Q. Fu, X. Ma, Q. Xue, G. Sun and X. Bao, *Chem. Mater.*, 2011, 23, 1188–1193.
- [19] C. Kozlowski and P. M. A. Sherwood, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1984, 80, 2099.
- [20] D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R. D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D. A. Field, C. A. Ventrice and R. S. Ruoff, *Carbon*, 2009, 47, 145–152.
- [21] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez -Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez -Herrero and A. M. Baro, *Rev. Sci. Instrum.*, 2007, 78, 013705.
- [22] R. Garcia and A. San Paulo, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 1999, 60, 4961–4967.

- [23] J. T. Paci, T. Belytschko and G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 18099–18111.
- [24] C. Gómez-Navarro, J. C. Meyer, R. S. Sundaram, A. Chuvalin, S. Kurasch, M. Burghard, K. Kern and U. Kaiser, *Nano Lett.*, 2010, 10, 1144–1148.
- [25] K. Erickson, R. Erni, Z. Lee, N. Alem, W. Gannett and A. Zettl, *Adv. Mater.*, 2010, 22, 4467–4472.
- [26] M Seredych, J. A Rossin and T. Bandosz, *Carbon*, 2011, 49, 4392–4402.
- [27] A. Pulido, P. Concepción, M. Boronat, C. Botas, P. Alvarez, R. Menéndez and A. Corma, *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 51–56.
- [28] L. M. Malard, M. A. Pimenta, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rep.*, 2009, 473, 51–87.
- [29] G. Zhang, S. Sun, D. Yang, J. P. Dodelet and E. Sacher, *Carbon*, 2008, 46, 196–205.
- [30] L. J. Cote, F. Kim and J. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 1043–1049.
- [31] L. J. Cote, F. Kim and J. Huang, *Adv. Mater.*, 2010, 22, 1954–1958.

Artículo 4.

*Critical temperatures in the synthesis of
graphene-like materials by thermal
exfoliation-reduction of graphite oxide*

Carbon 2013; 52:476-485



ELSEVIER

Available at www.sciencedirect.com

SciVerse ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbon

Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation-reduction of graphite oxide

Cristina Botasa^a, Patricia Álvarez^a, Clara Blanco^a, Ricardo Santamaría^a, Marcos Granda^a, M. Dolores Gutiérrez^b, Francisco Rodríguez-Reinoso^c, Rosa Menéndez^a

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

^b Universidad de Oviedo, Julian Clavería 8, 33006, Oviedo, Spain.

^c Dept. Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Apdo. 99, E-03080 Alicante, Spain.

ABSTRACT

We prepared a series of graphene-like materials by thermal exfoliation/reduction of a graphite oxide (GO) at temperatures between 127 °C and 2400 °C. The extent of the exfoliation and reduction of the GO at different temperatures, as well as the impact on the resultant graphene-like materials (TRGs), were studied through their chemical/structural characterization. The main oxygen loss was observed at 127 °C during the blasting of the GO, which produced its exfoliation into monolayer functionalized TRG with hydroxyl groups and minor amounts of epoxy and carboxyl groups. Above 600 °C, the reduction continued smoothly, with oxygen and hydrogen loss and the conversion of hybridised carbon atoms from sp^3 into sp^2 . 1000 °C appears to be a critical temperature for the

efficiency of the reduction process, as the resulting TRG contained <2 % oxygen and 81.5 % sp²-carbon atoms. The materials obtained at 2000 °C and 2400 °C were almost oxygen-free and the layers exhibited a dramatic restoration of the pristine graphite structure, as confirmed by the increase in the average size of the sp²-domains. The typical disordered stacking of TRGs increases with temperature, although they can be dispersed yielding monolayers at 127 and 300 °C and stacks of up to 4–6 layers above 1000 °C, as determined by AFM.

1. Introduction

Graphene and graphene-based materials have attracted a great deal of interest due to their fascinating properties and potential applications.¹ The exfoliation of GO to yield graphene oxide² followed by a reduction process offers a simple method to obtain graphene.³ This method has the advantage of being readily scalable and also has the ability to produce graphene materials with a tuneable amount of oxygen, depending on the characteristics of the parent graphite⁴ and the experimental conditions of both oxidation and reduction.^{2,5} Several processes have been considered for the reduction of graphene oxide. These include: i) chemical reduction with different reagents, hydrazine being the most common;⁵ ii) thermal reduction which can be microwave assisted or performed in different atmospheres (argon, vacuum, hydrogen, hydrogen/argon);⁶ iii) electrochemical reduction⁷ and iv) a combination of different methods, such as chemical reduction/thermal annealing or thermal reduction/hydrogenation.⁶ It is important to note that in the case of the thermal reduction the process includes the liberation of the bound oxygen in the form of CO and CO₂, as oxidation products of carbon, and the reduction of the remaining carbon. In this regard, thermal

exfoliation/reduction of GO is an interesting alternative to chemical reduction for the preparation of graphene materials³ because of: i) its simplicity, since the exfoliation of the GO to graphene oxide and its thermal reduction to graphene occurs all in one step; ii) its sustainability, since it avoids the use of environmentally unfriendly chemicals; and iii) its scalability. Moreover, the graphene-like materials obtained by this procedure are electrically conducting, thus overcoming the poor electrical and thermal properties of the parent GO⁸ and making possible their use in electrical transport applications.⁹ The efficiency with which graphene single sheets can be prepared by the thermal expansion of GO and the quality of the graphene sheets is dependent on the degree of oxidation of the graphite and the conditions of the thermal treatment. One of the requirements is to build up enough pressure during heat treatment stages.¹⁰ Exfoliation takes place when the decomposition rate of the oxygen functional groups of GO exceeds the diffusion rate of the evolved gases, thus yielding pressures that exceed the Van der Waals forces that hold the graphene sheets together. Consequently, it is essential for the success of the process to completely eliminate the intergraphene spacing associated with the native graphite during the oxidation stage and to minimize the detrimental effects of water vapour. Rapid heating of GO obtained from flake graphite to a temperature of 1050 °C has been used^{9,10} to prepare bulk quantities of single functionalized graphene sheets after dispersion by ultrasonication. The study of the thermal expansion mechanism involved suggested that the critical temperature of 550 °C must be exceeded for exfoliation to occur.¹⁰ The graphene materials obtained by this method have a wrinkled structure, with a C/O ratio of 10:1, and are electrically conducting. In the as-prepared TRG powder the sheets were highly agglomerated and randomly stacked. No reference was made in these studies to the characteristics of the residual oxygen functional groups. Gao *et al.*³ used the density functional theory to

study the reaction mechanisms involved in the reduction of graphene oxide with hydrazine and thermal treatment. They described the mechanisms of dehydroxilation, decarbonylation and decarboxylation when using heat treatment and concluded that the oxygen functionalities attached to the interior of an aromatic domain on the basal plane are removed more easily, both kinetically and thermodynamically, than those attached to the edges of an aromatic domain. Bagri *et al.*¹¹ made use of molecular dynamics simulations supported by FTIR and XPS to study the chemical changes of the oxygen functional groups upon the annealing of the graphene oxide and concluded that the formation of highly stable carbonyl and ether groups (through the transformation of the initial hydroxyl and epoxy groups) hinders the complete reduction of graphene oxide to partially reduced graphene. Nonetheless, further experimental evidence is needed to support their studies. Moreover, to our knowledge, there is no detailed, systematic study on how the experimental conditions of the thermal treatment (heating rate, the use of vacuum or pressure, final temperature) may affect the efficiency of the process and the structure of the final graphene-like material.

The main objective of this work is to study the effect of temperature on the extent of the exfoliation and reduction of GO, as well as its impact on the resultant graphene-like materials. A commercial synthetic graphite powder was oxidized by a modified Hummers' method^{4,12} and thermally treated at temperatures ranging from 127 °C to 2400 °C in order to: i) determine the optimum temperature for the preparation of graphene-like materials (TRGs) with a minimum oxygen content and a minimum amount of structural defects; ii) obtain graphene-like materials with different degree of functionalization; and iii) study the effect of the temperature on the degree of association of the sheets. Elemental analysis, TPD (temperature programmed desorption), XRD,

Raman spectroscopy, XPS, FTIR, SEM, TEM, high resolution TEM and AFM were used to monitor the chemical and structural changes occurring in the TRG produced at each temperature.

2. Experimental

2.1. Preparation of graphite oxide (GO).

Commercial synthetic graphite powder supplied by Sigma Aldrich (< 20 µm) was used as starting material for the preparation of the samples in this study. The ash content of the graphite, as determined by TGA was 1.9 %. The carbon content, on an ash-free basis, was 99.5 %.

GO was prepared from the commercial graphite powder using a modified Hummers' method.^{4,12} This method makes use of the Hummers' reagents with additional amounts of NaNO₃ and KMnO₄. Concentrated H₂SO₄ (360 mL) was added to a mixture of graphite (7.5 g) and NaNO₃ (7.5 g), and the mixture was cooled down to 0 °C by means of an ice bath. KMnO₄ (45 g) was added slowly in small doses to keep the reaction temperature below 20 °C. The solution was heated to 35 °C and stirred for 3 h, at which point 3 % H₂O₂ (1.5 L) was slowly added, giving rise to a pronounced exothermal effect to 98 °C. The reaction mixture was stirred for 30 min and, finally, the mixture was centrifuged (3700 rpm for 30 min), the supernatant being decanted away. The remaining solid material was then washed with 600 mL of water and centrifuged again, this process being repeated until the pH was neutral.⁴ When required, GO was dried under vacuum at 40 °C overnight and stored in the presence of P₂O₅ as desiccant.

2.2. Preparation of graphene-like materials (TRGs).

The GO was thermally treated in a Thermal Programmed Desorption (TPD) device in order to determine the blasting temperature. The system consists of an electrical furnace with a U-shape quartz glass reactor connected to a mass spectrometer (Omnistar TM-Pheiffer Vacuum). Initially, the sample (100 mg) was degassed under a He flow (50 mL min^{-1}) at room temperature for 1 h. Then the sample was heated from room temperature to 127°C at a heating rate of 5°C min^{-1} . At this temperature blasting occurs as a consequence of the sudden release of gases (see Supporting Information, S.I.). The resultant sample was labelled TRG127.

The temperatures used for the preparation of rest of the samples were selected from the thermogravimetric analysis (TGA/DTG) of the graphite oxide exfoliated by sonication. GO was not used directly for these experiments to avoid the blasting and blowing of the material out of the vessel. Analyses were carried out using a TA SDT 2960 analyzer. 5 mg of sample were placed in a crucible that was then introduced into the thermobalance. The temperature was increased to 1000°C at a heating rate of 5°C min^{-1} under a nitrogen flow of 100 mL min^{-1} . Based on these results, samples were obtained in a horizontal tube furnace using a ceramic boat with a graphite cover to prevent the blowing of the material. 0.3 g of GO was introduced in the furnace and heated at 5°C min^{-1} under an atmosphere of N_2 (100 mL min^{-1}) to 300°C , 400°C , 600°C , 700°C , 800°C and 1000°C , the samples being then kept at each of these temperatures for 1 h. Additionally, the sample obtained at 700°C was annealed at 2000°C and 2400°C under an atmosphere of argon (3 L min^{-1}) at a heating rate of 5°C min^{-1} to 800°C and then at $10^\circ\text{C min}^{-1}$ to 2000 or 2400°C , respectively, the samples were kept at this temperature for 1 h. The

samples obtained were labelled TRG300, TRG400, TRG600, TRG700, TRG800, TRG1000, TRG2000 and TRG2400, respectively.

A colloidal suspension of individual TRG sheets in purified water/DMF (1:1) was prepared in 1 mL batches, and kept under ultrasound for 30 min. Then the suspensions (see S.I.) were filtered over cellulose, and the solids were discarded.

2.3. Characterization of samples.

The oxygen content of the samples was determined directly in a LECO-TF-900 furnace coupled to a LECO-CHNS-932 microanalyzer. The analyses were performed using 1 mg of ground sample. The results were quoted from an average of the values of four determinations. In all cases, the experimental error was < 0.5 % of the absolute value. XPS analyses were carried out in a VG-Microtech Mutilab 3000 device. The XPS C1s peak was analyzed using a peak synthesis procedure that employs a combination of Gaussian and Lorentzian functions¹³ in order to identify the functional groups and the respective percentages. The binding energy profiles were deconvoluted as follows: undamaged structures of Csp²-hybridized carbon (284.5 eV), damaged structures or sp³-hybridized carbons (285.5 eV), C-OH groups (286.5 eV), O-C-O functional groups (287.7 eV) and C(O)OH groups at 288.7 eV). FTIR spectra of GO were recorded at room temperature using an attenuated total reflection (ATR) mode and a Fourier transform infrared spectrometer (FTIR, Nicolet 8700 FTIR, Thermo Scientific) fitted with a DFT (deuterated triglycine sulfate) detector. Solid samples were placed on a single-bound diamond plate. Sixty four scans (4 cm⁻¹ resolution) per sample were recorded between 3700 and

600 cm⁻¹. XRD analysis of powdered samples was performed using a Bruker D8 Advance diffractometer. The radiation frequency employed was the K α 1 line from Cu (1.5406 Å), with a power supply of 40 kV and 40 mA. The crystallite size along the c-axis (L_c) and the interlaminar distances of sheets were obtained from the (002) reflection of the XRD patterns ((001) reflection in the case of GO), which were recorded at steps of 0.01° and intervals of 6 s per step, using the Scherrer equation. SEM images were obtained using a field emission gun scanning electron microscope (QUANTAN FEG 650, FEI) operating at 5 kV. TEM observations were performed on a JEOL 2000 EX-II instrument operating at 160 keV. Suspensions of GO and TRGs were deposited on standard holey carbon copper grids using the drop cast method and loaded into the microscope. HR-TEM was performed on GO deposited on lacey carbon copper grids using drop cast and loaded into the microscope. Analyses were carried on a TITAN Cube microscope with a Cs-corrector in the objective lens to achieve resolutions below 0.1 nm in HRTEM mode. The microscope was operated at 80 keV. Raman spectroscopy was performed on a Renishaw 2000 Confocal Raman Microprobe (Rhenishaw Instruments, England) using a 514.5 nm argon ion laser. Spectra were recorded from 750 to 3500 cm⁻¹. The size and height of the samples were measured by means of AFM imaging and profiling by depositing a drop of a water suspension of the samples onto the surface of mica. The sheets were imaged using a Cervantes atomic force microscope from Nanotec Electronica™ operating under ambient conditions. Microcantilevers with nominal spring constants of $k = 40$ N/m and a resonance frequency of $f = 300$ kHz were used to image the sheets. WSxM software was employed to control the atomic force microscope as well as for the data processing of the acquired images.

3. Results and discussion

The parent graphite was fully oxidized after 3 hours, as confirmed by XRD (Figure 1). Graphite has an intense crystalline peak at 26.5° corresponding to the (002) plane; on the conversion to GO, the (002) and (101) peaks of graphite disappear while the (001) becomes evident at $2\theta=9.8^\circ$. The interlayer distance increases from 0.336 nm for the graphite to 0.867 nm for the GO, as a result of the expansion caused by the incorporation of water and oxygen functional groups during the oxidation process (Table 1). The oxygen content of the GO (Table 2) is very high (46.8 % as determined by elemental analysis; C/O ratio of 2.1, as determined by XPS). This oxygen is mostly in the form of hydroxyl (26.4 %), followed by epoxy (17.5 %) and carboxyl groups (11.9 %), according to XPS (Table 2). The presence of the last two groups was confirmed by FTIR (see S.I.). The epoxy and hydroxyl groups can be expected to be mainly located at the basal planes, in the interior of the aromatic domains, while the carboxyl groups will be located at the edges of the sheets or at the edges of holes, if at all present.

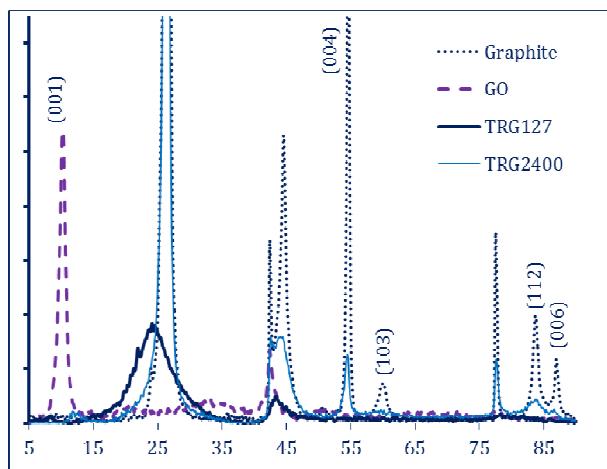


Figure 1. X-ray pattern for the graphite, the GO and the GO treated at 127 °C (TRG127) and at 2400 °C (TRG2400).

Single folded sheets of GO were observed after dispersion in water by TEM and confirmed by AFM, which shows the dominant presence of “monolayers” with an average height of 0.90 nm (see S.I.). The main structural features of the GO sheets, as evidenced by HRTEM (Figure 2):¹⁴ i) small domains of defect-free graphene (green colour), ii) large regions of well-structured graphene but with some O/OH and some structural defects (blue colour), thus confirming the preferential location of these oxygen functional groups in the interior of the aromatic domains of the basal planes; and iii) disordered or amorphous graphene (yellow colour).

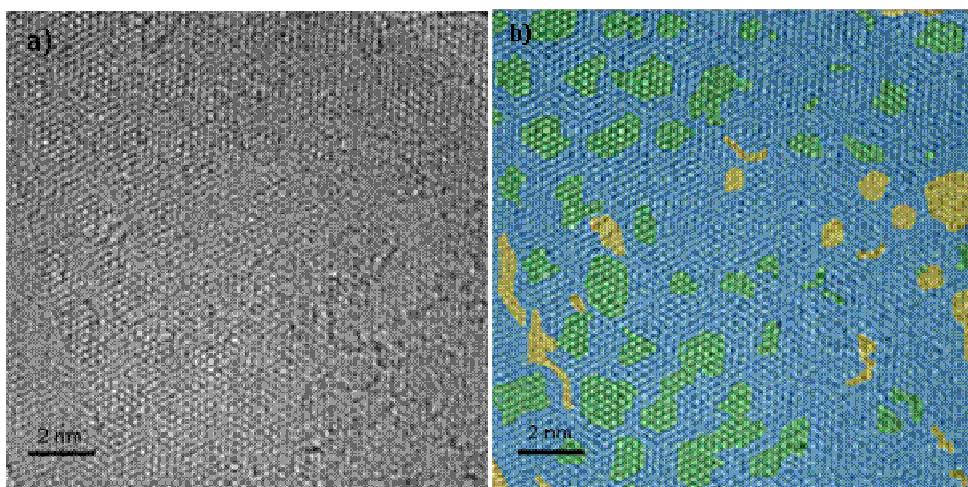


Figure 2. Aberration-corrected low energy (80 keV) HRTEM images of water dispersed GO (a) and colored and filtered image (b). The following colors are used to represent the main structural features: green, ordered graphene structure; blue, ordered graphene structure with some O/OH or some structural defects and yellow, disordered or amorphous graphene.

The blasting of GO at the experimental conditions used occurred at about 127 °C, as evidenced by the sudden loss of H₂O, CO and CO₂ detected by TPD

(Figure 3a). This temperature is slightly lower than those reported by other authors,¹⁵ probably as a consequence of the differences in the characteristics of the GOs (obtained from different graphites), since we also observed blasting temperatures of ~ 200 °C when graphite oxide obtained from flake graphite was used. The blasting temperature of 127 °C was the first temperature selected for the exfoliation/reduction of GO. The other temperatures used in this study were selected from the thermogravimetric analysis (TGA/DTG) of the graphite oxide exfoliated by sonication (Figure 3b). GO was not used directly for these experiments to avoid the blasting and blowing of the material out of the vessel. The TGA/DTG curves show that a small amount of water (3 %) was released during the initial heating stage (Figure 3b), followed by a dramatic mass loss at 150-300 °C (15 %), corresponding to the decomposition of oxygen functional groups. The products of this decomposition were found to be mainly H₂O and CO₂. There is a continuous and smooth weight loss (around 22 %) in the temperature range of 350-1000 °C that corresponds to the loss of CO and H₂O. The mass loss during thermal decomposition was approximately 40 %. From these results the temperatures of 127 °C, 300 °C, 400 °C, 600 °C, 700 °C and 1000 °C were selected to perform the thermal exfoliation/reduction of GO, using a slow heating rate (5 °C min⁻¹) to minimize the distortion of the sheets, but fast enough to propitiate the blasting, since the experiments carried out at 30 °C min⁻¹ produced more wrinkled sheets and the exfoliation was lower. The temperatures of 2000 °C and 2400 °C were also used for the sake of completeness. The resultant samples were labelled TRG_t, where t indicates the temperature used.

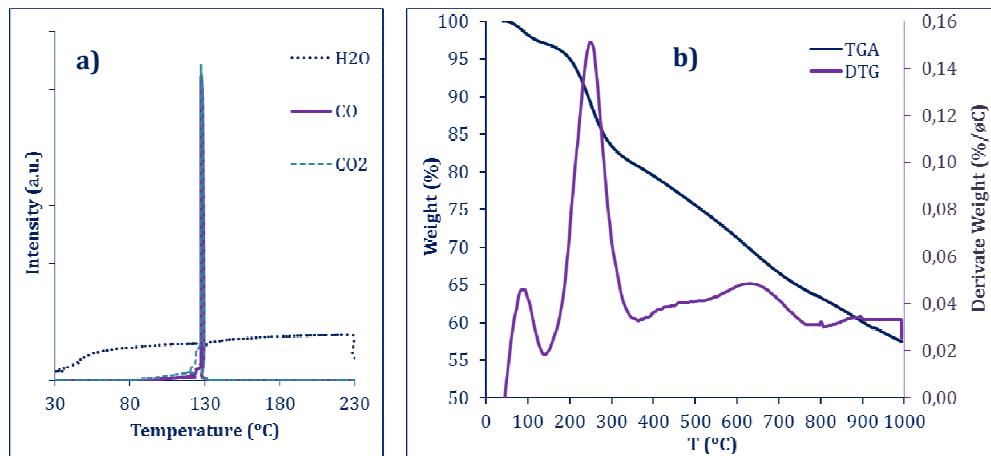


Figure 3. (a) TPD profile of GO showing blasting at 127 °C, (b) TGA profile of GO after exfoliation by ultrasonication.

The as-prepared powder of the different samples had a typical agglomerated fluffy appearance as observed by SEM (Figure 4), as a result of the decomposition of the oxygen functional groups that leads to graphene-like sheets with a disordered stacking. No significant differences between the different TRGs were observed by SEM. The TEM images of the TRGs (Figure 5), after being dispersed in water/DMF (1:1), show that the wrinkled appearance of the sheets -typical of GOs when they are subjected to thermal treatment- becomes smoother at temperatures of 2000 °C and 2400 °C.

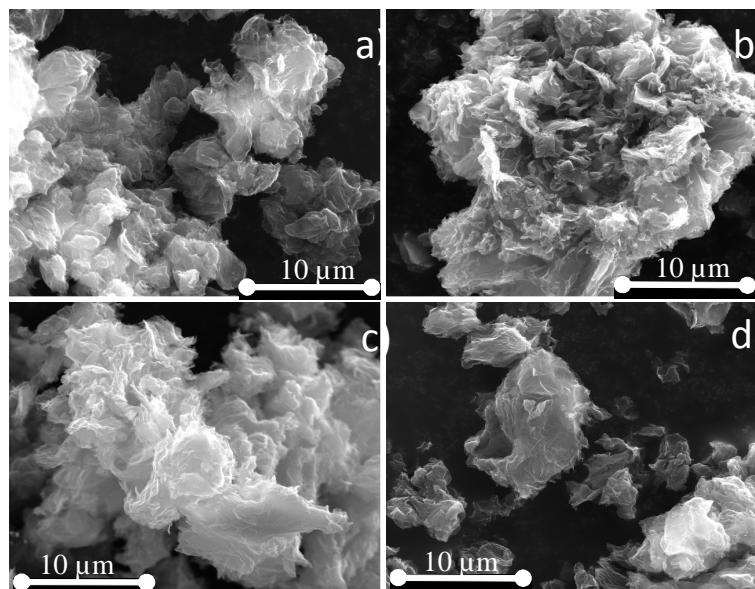


Figure 4. SEM image of powder TRGs obtained at: (a) 600 °C, (b) 800 °C, (c) 1000 °C and (d) 2000 °C.

The change in colour from brown in the GO to black in TRG127 (Figure 6) evidences that thermal reduction starts at this very low temperature, when blasting occurs as a consequence of the sudden release of gases, producing a significant increase in volume (see S.I.), accompanied by the exfoliation and reduction of GO, with a significant loss of oxygen. TEM images of TRG127 showing the typical morphology of graphene sheets with a wrinkled structure (Figure 5a and 5b) are indicative of these phenomena.

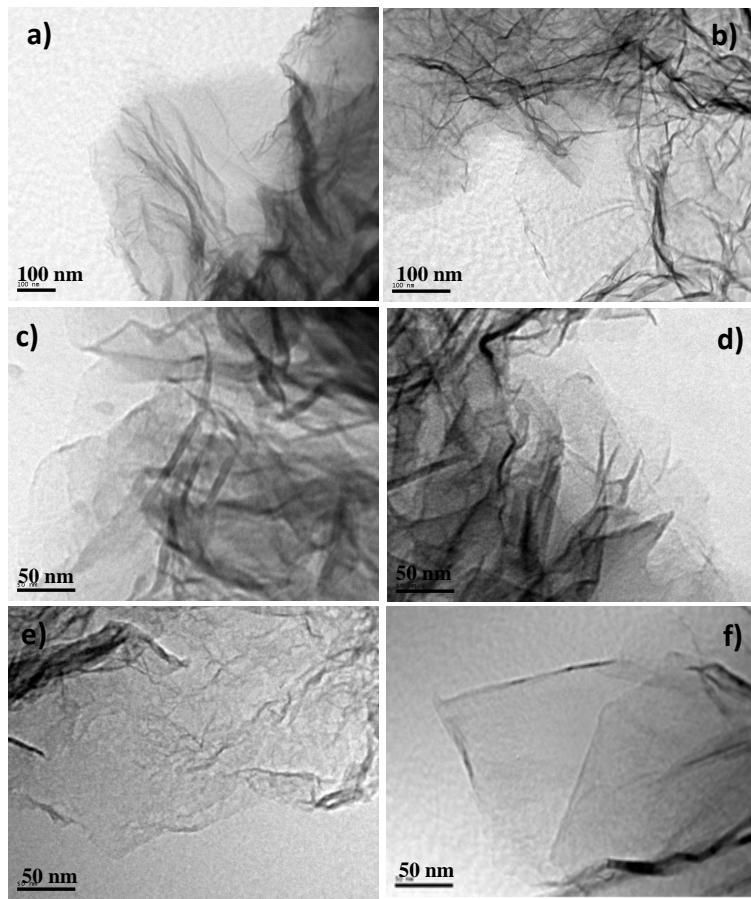


Figure 5. TEM images of the TRGs obtained at: (a) and (b) 127 °C; (c) 400 °C, (d) 800 °C, (e) 1000 °C and (f) 2000 °C. Images of the TRG obtained at 2400 °C are similar to those of the 2000 °C one. TRGs are dispersed in water/DMF.

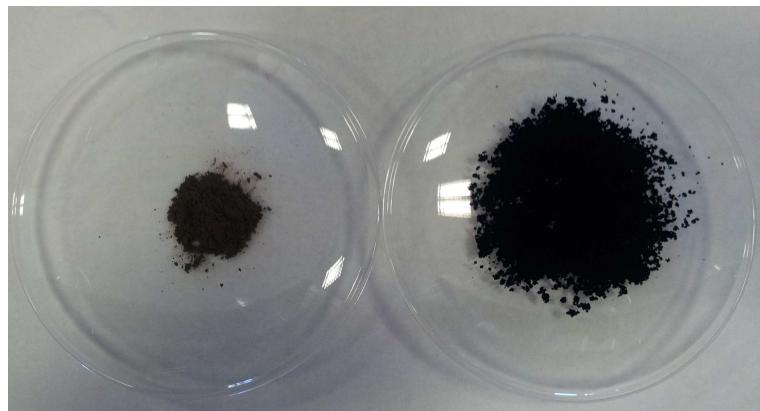


Figure 6. Digital images showing the increase in volume after blasting and the colour change from brown to black as a consequence of the thermal reduction. GO (left) and TRG127 (right).

The successful exfoliation of TRG127 is reconfirmed by means of the analysis of the XRD pattern obtained for the samples in the powder form (Figure 1), by the appearance of the (002) peak at 26° and the disappearance of the GO (001) peaks and the corresponding increase in d-spacing (from 0.336 nm from graphite to 0.366 nm, Table 1). The XRD pattern shows a broad peak for TRG127 situated at a value of 2θ slightly lower than for graphite. There is a progressive narrowing of the peak with increasing temperature of treatment and a subsequent shift towards the d-spacing of graphite (Table 1). In TRG2000 and TRG2400 the peak (101) becomes evident although the pattern indicates that these are heavily disordered carbons.¹⁰ The d-spacing almost has the same value than that of the parent graphite. The L_c values of TRG2000 and TRG2400, 11 nm and 15 nm, respectively, are substantially lower than that of the initial graphite (37 nm). This suggests that, in the powder form, the graphene sheets obtained after blasting do associate progressively during the thermal treatment but not at the level typical for

crystalline graphite. The number of layers, roughly estimated by the equation $(Lc/d) + 1$, increases from 5 at 127 °C to 9 at 800 °C, and more drastically above this temperature (18 at 1000 °C and 45 at 2400 °C). This proves two important points: i) an excellent exfoliation of the graphite is achieved at 127 °C and ii) temperatures above 1000 °C favour the stacking of the sheets (more than 10), although the crystalline graphite status is not reached even at 2400 °C. This is confirmed by the fact that TRG1000, TRG2000 and TRG2400 can be delaminated and dispersed in appropriate solvents by sonication, something that is not possible with crystalline graphite. A possible explanation can be found in their disordered and disrupted structure that greatly reduces the attractive interactions between the layers, allowing this material to be easily dispersed in solvents, as stated by McAllister *et al.*¹⁰

AFM is the most direct method of quantifying the degree of exfoliation to a single graphene sheet level after the dispersion of the powder in a solvent. The height of the TRGs sheets dispersed in water/DMF shows the dominant presence of monolayers at 127 °C and 300 °C, 1-2 layers at 400 °C, 2-4 layers at 600 °C, 3-4 layers at 800 °C, 4-5 layers at 1000 °C and 4-6 layers at 2000 °C and 2400 °C (Table 1). Figure 7 shows AFM images and profiles corresponding to TRG300, TRG600, TRG1000 and TRG2400. Our AFM results support the above discussion on the XRD results concerning the number of layers (Figure 7) and confirm that even at temperatures above 2000 °C few-layer graphenes can be obtained after TRGs dispersion in water/DMF.

Table 1. XRD analysis of samples in the powder form: interlaminar distance, crystallite size and estimated number of layers and number of layers as determined by AFM on the dispersed samples.

	XRD			AFM	
	d₀₀₂ (nm) ^a	L_c (nm) ^b	n^c	h (nm)^d	n^e
Graphite	0.336	36.98	111	----	-
TRG127	0.366	1.43	5	1.2	1
TRG300	0.365	1.36	5	0.8	1
TRG400	0.356	2.06	7	2.2	1-2
TRG600	0.347	2.11	7	2.2	2-4
TRG700	0.345	2.35	8	3.0	2-4
TRG800	0.343	2.63	9	2.6	3-4
TRG1000	0.340	5.67	18	5.0	4-5
TRG2000	0.338	10.50	32	4.5	4-5
TRG2400	0.338	14.94	45	5.5	4-6

^a interlaminar distance; ^b crystallite size; ^c number of layers estimated by XRD from $(L_c/d_{002})+1$; ^d average height of events determined by AFM ^e number of layers determined by AFM.

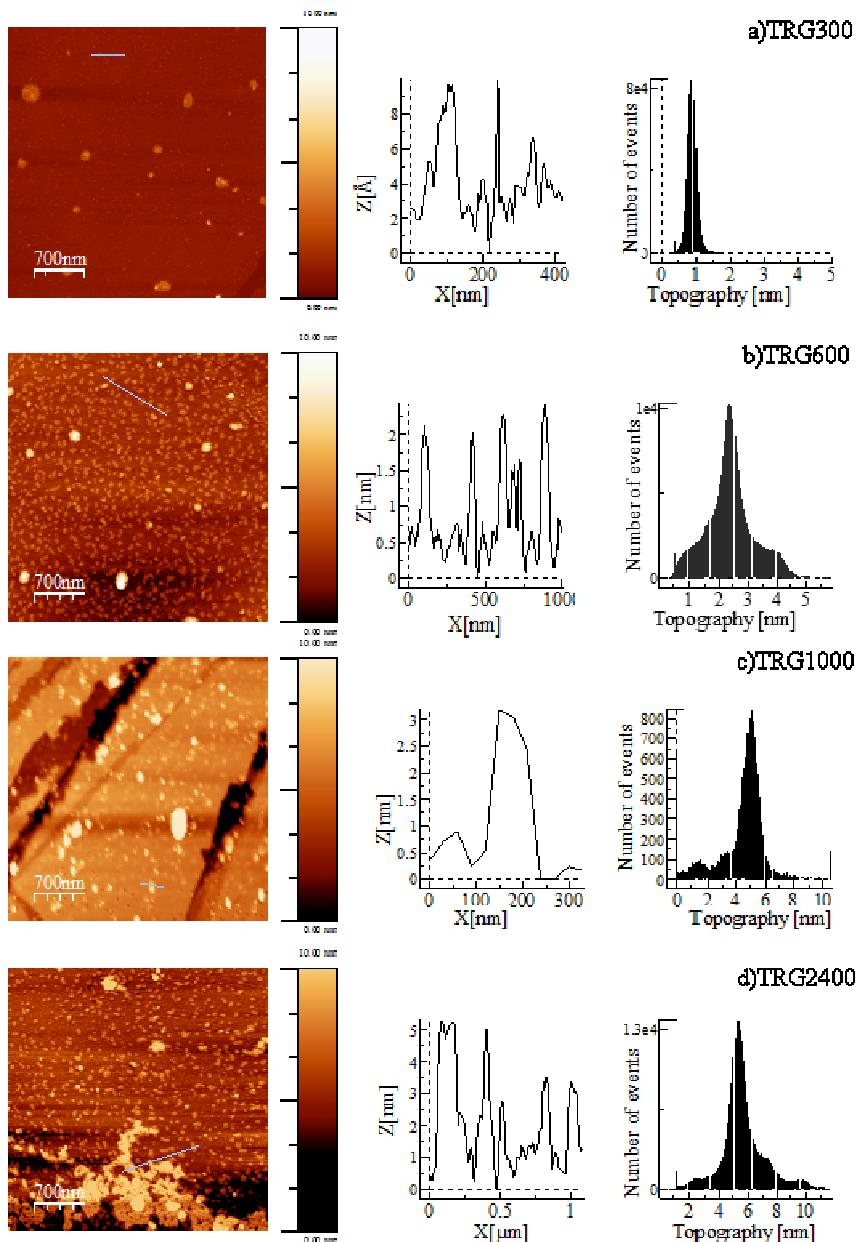


Figure 7. AFM images of TRGs sheets (a) TRG300, (b) TRG600, (c) TRG1000 and (d) TRG2400. The horizontal lines indicate the sections corresponding to the traces shown on the right. The histograms show the height distributions of the sheets analyzed.

The increasing tendency to associate with increasing temperature may be the result of the increasing absence of oxygen functional groups. The main oxygen loss (25 %) occurs at 127 °C, the oxygen content decreasing from 47 % in the GO to 22 % in TRG127 (as determined by elemental analysis, Table 2). According to Gao *et al.*,³ this loss mainly corresponds to hydroxyl and epoxy groups located in the interior of the aromatic domains and carboxylic groups located at the edges (as confirmed by XPS, Table 2), as they are less stable, decreasing from 26 %, 17 % and 12 % (hydroxyl/epoxy/carboxyl) for GO to 9 %, 6 % and 4 % after the heat treatment at 127 °C. The restoration of the Csp² structure is also noticeable at 127 °C, increasing from 36 % in the GO to 69 % in TRG127. The slight increase in the amount of Csp³ (from 9 % to 13 %) is a consequence of the distortion of the carbon lattice during de-oxygenation. No significant variation is observed from 127 to 300 °C. At 600 °C the Csp² continues to increase up to 73 %, mainly due to the removal of the remaining hydroxyl and epoxy groups. It was observed that the removal of these groups also contributes to distort the carbon lattice (increment of Csp³ up to 17 %). At 700 °C and 800 °C the changes are very small and there is again a more marked removal of oxygen at 1000 °C, its content decreasing to about 2 %. At the same time, a noticeable increase in the Csp² lattice is obtained (up to 82 %), this meaning that the thermal reduction has been very effective. Oxygen functional groups almost disappear at 2000 and 2400 °C and the main features observed are the conversion of the Csp³ lattice to form the typical Csp² graphene lattice, with values up to 86 %.

Table 2. Fitted results of the C1s, O1s and N1s core level XPS spectra and the oxygen content of the GO and TRGs.

	O ^a (%)	C/O	Csp ² (%)	Csp ³ (%)	C-OH (%)	O-C-O (%)	OH-C=O (%)
GO	46.8	2.3	36.2	9.3	26.4	17.5	11.9
TRG127	21.8	5.3	61.3	19.5	8.8	6.4	4.1
TRG300	22.8	5.3	68.7	13.2	8.7	5.7	3.7
TRG400	18.9	5.8	70.3	15.2	7.1	4.8	2.6
TRG600	11.3	10.7	73.1	17.2	4.6	3.0	2.1
TRG700	13.0	8.5	74.0	17.7	4.4	2.5	1.4
TRG800	5.5	9.4	75.5	18.2	3.3	2.0	1.0
TRG1000	1.9	10.7	81.5	15.2	2.1	1.1	0.1
TRG2000	0.2	35.1	83.2	15.4	1.4	0.0	0.0
TRG2400	0.1	39.8	85.8	13.6	0.6	0.0	0.0

^a Determined by elemental analysis

The significant structural changes occurring from graphite to GO and then to TRGs are also reflected in the results obtained by Raman spectroscopy (Figure 8 and S.I.). The Raman spectrum of the graphite exhibits a characteristic strong G band at 1583 cm⁻¹, which is attributed to the vibration of sp²-bonded atoms in a two-dimensional hexagonal lattice, as well as a weak D band at 1365 cm⁻¹, which is caused by carbon atoms at the layer edges or imperfections (I_D/I_G ratio 0.12). In the Raman spectrum of GO, the G band is

broadened and the D band becomes prominent (I_D/I_G ratio 0.91), indicating the reduction in size of the sp^2 domains due to the extensive oxidation. The disorder increases for the samples obtained at temperatures to 1000 °C (I_D/I_G ratio 1.17). This change suggests a decrease in the average size of the sp^2 domains upon reduction of the exfoliated GO and can be explained if new graphitic domains are smaller in size than those present in GO before reduction, but more numerous. Samples obtained at 2000 and 2400 °C show I_D/I_G ratios close to that of the parent graphite (0.15 and 0.14 respectively), indicating that it is at these temperatures that we have a real restoration of the graphite lattice in the layers. A schematic model of the main features of the TRGs obtained at the different temperatures is shown in Figure 9.

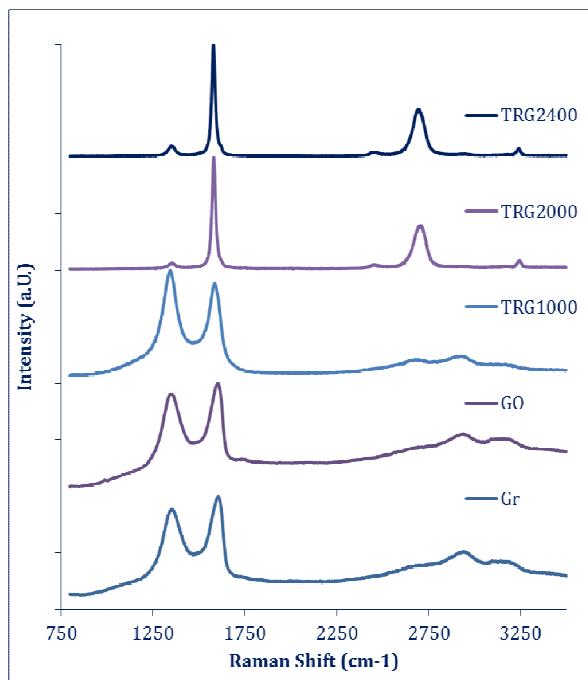


Figure 8. Raman spectra of parent graphite, GO, TRG1000, TRG2000 and TRG2400.

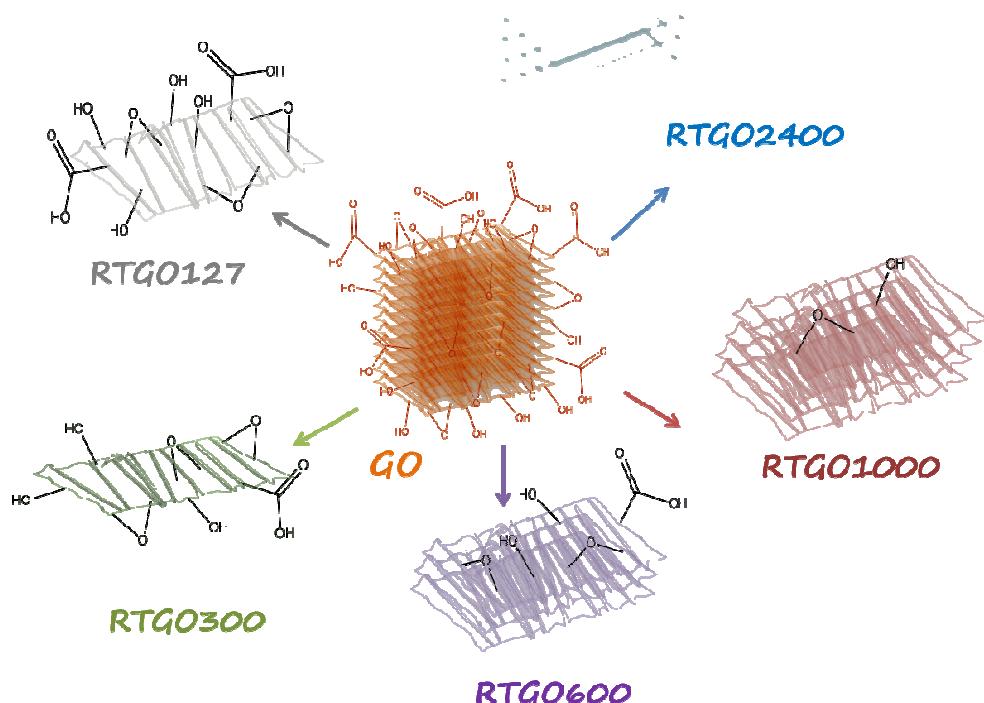


Figure 9. Schematic model of the main features of the TRGs obtained at the different temperatures.

4. Conclusions

Exfoliation of synthetic graphite powder oxide takes place at a temperature as low as 127 °C, producing functionalized monolayer graphene when dispersed in water/DMF. The product contains 22 % oxygen, mainly in the form of hydroxyl groups and minor amounts of epoxy and carboxyl groups.

The exfoliation also implies a partial reduction as a consequence of the substantial loss of oxygen surface groups. When the GO is treated at higher temperatures, especially above 600 °C, the reduction improves, with a loss of oxygen and hydrogen and a conversion of hybridized carbon atoms from sp^3 into sp^2 . The amount of carboxyl and epoxy groups decreases from 400 to 1000 °C, the hydroxyl group content remaining almost constant. 1000 °C appears to be a critical temperature in the GO treatment from the point of view of the efficiency of the reduction process, as the resulting graphene-like material contained less than 2 % oxygen and 81.5 % Csp^2 . The materials obtained at 2000 °C and 2400 °C were almost completely oxygen-free (less than 1 %) and the layers exhibited a dramatic restoration of the pristine graphite structure, as confirmed by the increase in the average size of the sp^2 domains determined by Raman spectroscopy. The typical disordered stacking of TRGs increases with temperature, although they can be dispersed by ultrasonication in appropriate solvents, yielding monolayers (in those obtained at 127 and 300 °C) and stacks of up to 4-6 layers at temperatures above 1000 °C, as determined by AFM.

ACKNOWLEDGMENT.

The authors thank the Spanish Science and Innovation Ministry (CONSOLIDER INGENIO 2010 CSD2009-00050, MAT2010-16194) for their financial support. Dr. Patricia Alvarez thanks the Spanish Science and Innovation Ministry for her Ramon y Cajal contract. Cristina Botas acknowledges a fellowship from FICYT. This paper is dedicated to our friend Prof. Puri Escribano (in memoriam).

REF ERENCES

- [1] Park S, Ruoff, RS. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat Nanotechnol* 2009; 4: 217-24.
- [2] Marcano DC, Kosynkin DV, Berlin JM, Sinitskii A, Sun Z, Slesarev A, *et al.* Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano* 2010; 4: 4806-14.
- [3] Gao X, Jang J, Nagase S. Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: Reaction mechanisms, product structures, and reaction design. *J Phys Chem C* 2010; 114: 832-42.
- [4] Botas C, Álvarez P, Blanco C, Santamaría R, Granda M, Ares P, *et al.* The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. *Carbon* 2012; 50: 275–82.
- [5] Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* 2007; 45: 1558–65.
- [6] Kaniyoor A, Baby TT, Arockiadoss T, Rajalakshmi N, Ramaprabhu S. Wrinkled graphenes: A study on the effects of synthesis parameters on exfoliation-reduction of graphite oxide. *J Phys Chem C* 2011; 115: 17660–9.
- [7] Sundaram RS, Gomez-Navarro C, Balasubramanian K, Burghard M, Kern K. Electrochemical modification of graphene. *Adv Mater* 2008; 20: 3050–3.
- [8] González Z, Botas C, Alvarez P, Roldán S, Blanco C, Santamaría R, Granda M, Menéndez R. Thermally reduced graphite oxide as positive electrode in Vanadium Redox Flow Batteries. *Carbon* 2012; 50: 828-34.
- [9] Schniepp HC, Li JL, McAllister MJ, Sai H, Herrera-Alonso M, Adamson DH, *et al.* Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide. *Phys Chem C* 2006; 110: 8535-9.
- [10] McAllister MJ, Li JL, Adamson DH, Schniepp HC, Abdala AA, Liu J, *et al.* Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chem Mater* 2007; 19: 4396-404.
- [11] Bagri A, Mattevi C, Acik M, Chabal Y, Chhowalla M, Shenoy V. Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. *Nat Chem* 2010; 2: 581–7.
- [12] Hummers WS, Offeman RE. Preparation of Graphitic Oxide. *J Am Chem Soc* 1958; 80: 1339-40.
- [13] Yang D, Velamakanni A, Bozoklu G, Park S, Stoller M, Piner RD, *et al.* Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and micro-Raman spectroscopy. *Carbon* 2009; 47: 145–52.

[14] Botas C, Álvarez P, Blanco C, Gutiérrez MD, Ares P, Zamani R, *et al.* Tailored graphene materials by chemical reduction of graphene oxides of different atomic structure. RSC Adv DOI: 10.1039/c2ra21447d.

[15] Boehm HP, Scholz W. Der "verpuffungspunkt" des graphitoxids. Anorg Allg Chem 1965; 335: 74-9.

SUPPORTING INFORMATION

Determination of blasting temperature: The blasting temperature of graphite oxide (GO) was determined by means of a Thermal Programmed Desorption (TPD) device. 100 mg of GO were introduced in a quartz tube and heated at a heating rate of 5 °C min⁻¹ till the temperature in which an abrupt increase of the H₂O, CO and CO₂ signals (explosion outgases) was observed. This temperature was denoted as blasting temperature. The process was reproduced using 500 mg of GO in a wash flask and heated in a vertical oven till the blasting temperature (Figure S1).



Figure S1. a) GO and b) TRG127 showing the explosion and the volume increase after blasting and the colour change from brown to black as a consequence of the thermal reduction.

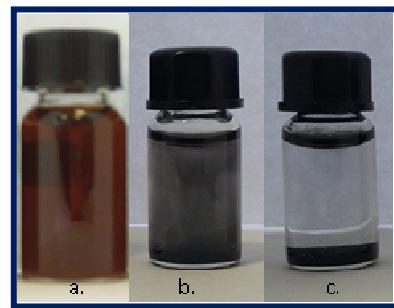


Figure S2. Images of suspensions of a) GO in H₂O, b) TRG127 in H₂O/DMF (1:1) and c) TRG1000 in H₂O/DMF.

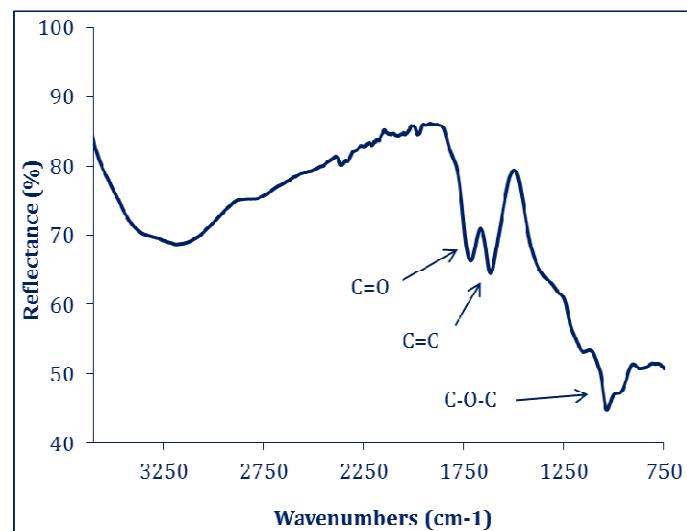


Figure S3. Infrared spectrum of GO.

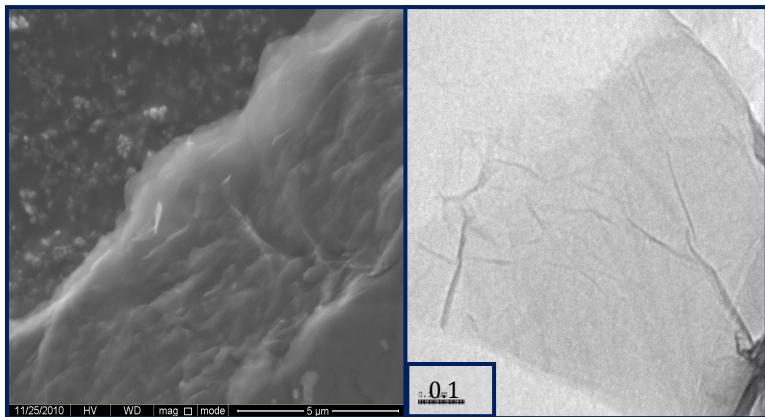


Figure S4: SEM (a) and TEM (b) images of GO.

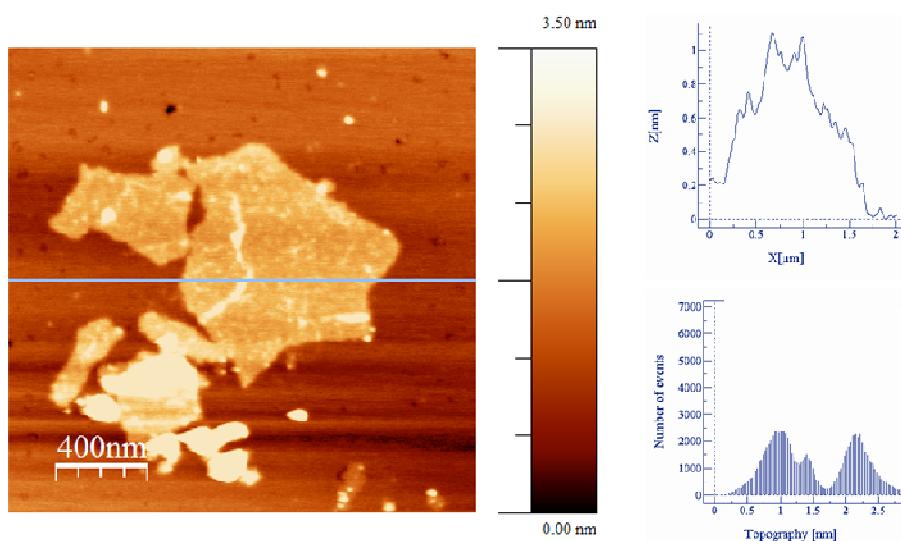
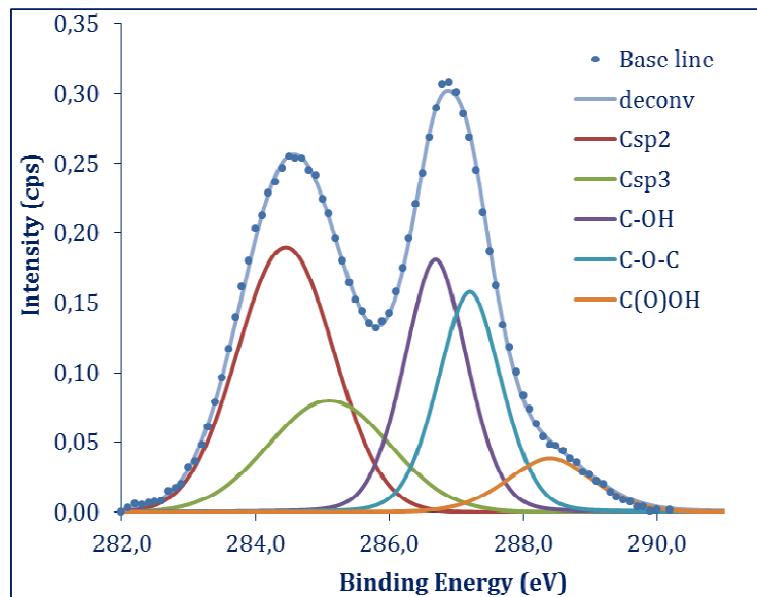


Figure S5. a. AFM image of GO, b. profiles and c. height histogram. The horizontal line indicates the sections corresponding to the traces shown on the Figure S5b. The histogram, Figure S5c., shows the height distributions of the total amount of graphene oxide sheets analyzed.

**Figure S6:** XPS curve fitting of GO C1s spectra.**Table S1.** Characterization of graphite (Gr), GO and TRGs by Raman spectroscopy.

	Gr	GO	127	300	400	600	700	800	1000	2000	2400	TRGOT
I_D/I_G^a	0.12	0.91	0.90	0.95	0.93	0.89	0.86	1.00	1.17	0.15	0.14	
W_D (cm^{-1}) ^b	1365	1344	1352	1346	1346	1340	1361	1357	1347	1343	1349	
W_G (cm^{-1}) ^c	1583	1603	1589	1588	1588	1586	1602	1592	1589	1574	1574	

^a Ratio between the intensity of bands D and G in the Raman spectra. Band G is attributed to the vibration of sp^2 -bonded carbon atoms in a two-dimensional hexagonal lattice while band D is associated to edges or imperfections.

^b Wavelength at which band D is centred. ^c Wavelength at which band G is centred.

Artículo 5

*Graphene materials of rather different
structure prepared from the same
graphite by Hummers and Brodie
methods.*

Artículo Enviado a Chemistry of Materials



Artículo Enviado



Graphene materials of rather different structure prepared from the same graphite by Hummers and Brodie methods

Cristina Botas^a, Patricia Álvarez^a, Patricia Blanco^a, Marcos Granda^a, Laura J. Romasanta^a, Raquel Verdejo^b, Miguel A. Lopez-Manchado^b and Rosa Menéndez^a

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

^bInstituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, 28006 Madrid, Spain

KEYWORDS. Graphite Oxide, Brodie's Method, Hummers' Method, Thermal reduction graphene oxide

A B S T R A C T

Graphene materials containing different functional groups are prepared from natural graphite and by means of two different oxidation methods (Hummers and Brodie). It is observed that the differences in the structure of the resultant graphite oxides (GOs) greatly affect those of the graphenes obtained by their thermal exfoliation/reduction. Despite the oxidation of the graphite was more effective with modified Hummers than with Brodie's method (C/O of 1.8 vs 2.9, as determined by XPS), the residual oxygen content after thermal exfoliation/reduction is lower and with a larger reconstruction of the 2D graphene structure (with less defects). This is explained by the presence of a larger amount of less reactive groups in the GO obtained by Brodie than in

that from Hummers, and when eliminated they possibly deteriorate the adjacent carbon structure. Additionally, graphene materials from Brodie exhibit larger surface area which can be relevant for certain applications.

1. Introduction

The development of graphene materials of different structure and sheet size is of special interest for different applications.^{1,2} The chemical route through the oxidation of graphite is widely used due to both the easy scalability of the process and the costs involved.^{1,2} Furthermore, the possibility of using different parent graphites,³ different oxidation methods⁴ (or different conditions)⁵ and different reduction processes widens the range of graphene materials that can be produced.^{4,6,7} In the preparation of graphene oxides (GrO), in addition to the amount and type of oxygen functional groups, we can play with the location of these groups on the graphene sheet. For instance, depending on the quantity and location of carboxyl, hydroxyl and epoxy groups, the GrO can exhibit a very different behavior when directly used for a specific application (catalysis) or when subjected to a further reduction treatment.^{6,8} Carboxyl groups, located at the edges of the sheets or the defects (pores), and hydroxyl and epoxy groups located on the basal plane (at the interior of the sheet) are the most reactive on thermal reduction. Hydroxyl and epoxy located on the edges exhibit a lower reactivity.⁹ Additionally, the relative contribution of one or another group (i.e. hydroxyl/epoxy) and their proximity in the neighborhood are aspects to be considered.⁹ Additionally, the yield and size of the sheets of the graphene materials can also be controlled from the crystal structure of the parent graphite³ and/or the graphite oxide exfoliation conditions.¹⁰

To restore the pristine graphite 2D-structure through the elimination of the oxygen functional groups, thermal reduction has many advantages over chemical reduction. It is more simple, easier to perform and faster; as it usually results in a simultaneous exfoliation and reduction of the graphite oxide. Furthermore, it avoids the use of liquids,¹⁰ which is an advantage for some applications such as electrodes in lithium¹¹ or vanadium batteries,¹² where dry graphene is used. Moreover, when large amounts of sample are required and the graphene materials need a good thermal conductivity, such as in the preparation of polymer-based composites with good heat dissipation properties¹³, thermal exfoliation/reduction of the graphite oxide has also emerged as an excellent alternative.¹² Additionally, the possibilities of retaining some oxygen functional groups in the graphene which facilitate the interaction with the polymer constitute an added value.

Nowadays, the most widely used methods to prepare graphite oxide (GO) and/or graphene oxide (GrO) are either the Hummers¹⁴ or the Brodie¹⁵ method. These methods differ on both the acid medium used, nitric or sulfuric acid, and the salt (potassium chlorate or potassium permanganate). The reported oxidation degree attained is usually higher for the Hummers method. A recent publication evaluates the structural transformations of GO prepared by both methods through solvation/hydration studies.¹⁶ The solvation/hydration behavior of the GOs obtained by Brodie (GO-B) and Hummers (GO-H) resulted in crystalline and osmotic swelling, respectively, which were ascribed to the higher amount of C-OH groups of the GO-B compared to the higher relative amount of C=O groups in GO-H. They also analyzed the thermal exfoliation behavior of both products, observing a lower expansion degree of GO-H compared to GO-B. However to our knowledge there are no studies concerning the effect of the two methods on the reconstruction

of the sp^2 C structure by thermal treatment of their respective graphene oxides, which directly relates with certain properties of the resultant materials such as their thermal conductivity as well as on the amount and type of residual oxygen functional groups which in turn may contribute to the interactions with a polymer when using in composites preparation.

The overall aim of our research is to obtain polymer-based graphene composites with improved heat transmission properties. For that, in a first step, graphene materials of different sheet size and containing different functional groups are prepared to then study their interactions with different polymers and the subsequent effect on the properties of the final composite. This paper reports on: i) the oxidation of a natural graphite by Hummers¹⁴ and Brodie¹⁵ methods; ii) the thermal exfoliation/reduction of the graphite oxides (GOs) at temperatures of 700, 1000 and 2000 °C;¹⁷ iii) the characterization of the graphene materials obtained by the two methods.

2. Experimental section

A commercial natural graphite powder supplied by Sigma Aldrich was used as starting material for the preparation of the samples in this study. The ash content of the graphite, as determined by TGA was lower than 0.1 wt %. The carbon content, in on an ash-free basis was 99.9 wt %. The characterization of the graphite is included in the Supporting Information ([S.I.](#)).

2.1. Preparation of graphite oxide by modified Hummers' method (GO-H).

The oxidation of the graphite was also performed by the Brodie's method (GO-B).¹⁵ Fuming nitric acid (200 mL) was added into a flask with a cooling jacket and cooled to 0 °C with a cryostat bath. The graphite powder (10 g) was introduced into the flask and thoroughly dispersed to avoid agglomeration. Next, potassium chlorate (80 g) was slowly added over 1 h, and the reaction mixture was stirred for 21 h at 0 °C. Once the reaction was finished, the mixture was diluted in distilled water and vacuum filtered until the pH of the filtrate was neutral.

2.2. Preparation of graphite oxide by Brodie method (GO-B).

The oxidation of the graphite was also performed by the Brodie's method (GO-B).¹⁵ Fuming nitric acid (200 mL) was added into a flask with a cooling jacket and cooled to 0 °C with a cryostat bath. The graphite powder (10 g) was introduced into the flask and thoroughly dispersed to avoid agglomeration. Next, potassium chlorate (80 g) was slowly added over 1 h, and the reaction mixture was stirred for 21 h at 0 °C. Once the reaction was finished, the mixture was diluted in distilled water and vacuum filtered until the pH of the filtrate was neutral.

2.3. Thermal exfoliation/reduction of GOs

The temperatures used for the exfoliation/reduction of GO-H and GO-B to prepare the graphene materials (TRGs) were 700, 1000 and 2000 °C. The treatments at 700 and 1000 °C were performed in a horizontal tube furnace using a ceramic boat with a graphite cover to prevent the blowing of the material.¹⁷ 0.3 g of GO was introduced in the furnace and heated at 5 °C min⁻¹

under a N₂ atmosphere (100 mL min⁻¹) to corresponding temperature, and kept at each of the final temperature for 1 h. Additionally, the samples obtained at 700 °C were then annealed at 2000 °C under an atmosphere of argon (3 L min⁻¹) at a heating rate of 5 °C min⁻¹ to 800 °C and then at 10 °C min⁻¹ to 2000 °C, keeping this temperature for 1 h. The samples obtained were labeled as TRGH700, TRGH1000, TRGH2000, TRGB700, TRGB1000 and TRGB2000, where H and B refer to the oxidation method (H: Hummers and B: Brodie). Colloidal suspensions of individual TRG sheets were prepared in purified water/DMF (1:1) in 1 mL batches and kept under ultrasound for 30 min.

2.4. Characterization of samples

GOs were thermally treated in a Thermal Programmed Desorption (TPD) device in order to determine the temperature of their thermal exfoliation (blasting temperature).¹⁷ The system consists of an electrical furnace with a U-shape quartz glass reactor connected to a mass spectrometer (Omnistar TM-Pheiffer Vacuum). Initially, samples (50 mg) were degassed under a He flow (50 mL min⁻¹) at room temperature for 1 h. Then they were heated from room temperature until blasting occurs at a heating at a heating rate of 5 °C min⁻¹. The blasting occurs as a consequence of the sudden release of gases.^{10,17} Thermogravimetric analyses were carried out using a TA SDT 2960 analyzer. 5 mg of sample were placed in a crucible that was then introduced into the thermobalance; the temperature was increased to 1000 °C at a heating rate of 5 °C min⁻¹ under a nitrogen flow of 100 mL min⁻¹.

The oxygen content of the samples was determined directly in a LECO-TF-900 furnace coupled to a LECO-CHNS-932 microanalyzer. The analyses were

performed using 1 mg of ground sample. The results were quoted from an average of the values of four determinations. In all cases, the experimental error was < 0.5 % of the absolute value. UV-Vis spectra of GrOs were recorded at room temperature between 190 and 600 nm using a UV-Vis spectrometer (UV spectrophotometer. UV-1800, Shimadzu).

XPS analyses were carried out in a VG-Microtech Mutilab 3000 device. The XPS C1s peak was analyzed using a peak synthesis procedure that employs a combination of Gaussian and Lorentzian functions¹⁸ in order to identify the functional groups and the respective percentages. The binding energy profiles were deconvoluted as follows: undamaged structures of Csp²-hybridized carbon (284.5 eV), damaged structures or sp³-hybridized carbons (285.5 eV), C-O groups (286.5 eV), O-C-O functional groups (287.7 eV) and C(O)OH groups at 288.7 eV).

XRD analysis of powdered samples was performed using a Bruker D8 Advance diffractometer. The radiation frequency employed was the K α 1 line from Cu (1.5406 Å), with a power supply of 40 kV and 40 mA. The crystallite size along the c-axis (L_c) and the interlaminar distances of the sheets were obtained from the (002) reflection of the XRD patterns of the TRGs and the (001) reflection in the case of GOs,¹⁷ which were recorded at steps of 0.01° and intervals of 6 s per step, using the Scherrer equation.

SEM images were obtained using a field emission gun scanning electron microscope (QUANTAN FEG 650, FEI) operating at 5 kV. TEM observations were performed on a JEOL 2000 EX-II instrument operating at 160 keV. Suspensions of GrOs and TRGs were deposited on standard holey carbon copper grids using the drop cast method and loaded into the microscope. The

size and height of the sheets in GrOs and TRGs suspensions were measured by means of AFM imaging and profiling by depositing a drop of the suspension onto the surface of mica. The sheets were imaged using a Cervantes atomic force microscope from Nanotec Electronica™ operating under ambient conditions. Microcantilevers with nominal spring constants of $k = 40 \text{ N/m}$ and a resonance frequency of $f = 300 \text{ kHz}$ were used to image the sheets. WSxM software was employed to control the atomic force microscope as well as for the data processing of the acquired images.

Raman spectroscopy was performed on a Renishaw 2000 Confocal Raman Microprobe (Rhenishaw Instruments, England) using a 514.5 nm argon ion laser. Spectra were recorded from 750 to 3500 cm^{-1} .

The surface area was determined from the N_2 adsorption isotherm at 77 K using the BET equation. These analyses were performed in an ASAP 2020 Micromeritics equipment using around 100 mg of sample in each experiment. Before the experiments, the samples were outgassed at 350 °C for 3 h under vacuum (pressure below 10^{-3} Pa).

3. Results and discussion

Parent graphite was fully oxidized by the two methods as confirmed by XRD. Graphite has an intense crystalline peak at 26.5° corresponding to the (002) plane; on the conversion to GO, the (002) and (001) peaks of graphite disappear while the (001) becomes evident at $2\theta=9.8^\circ$ (Figure 1).^{3,17} The interlayer distance increases from 0.336 nm for the graphite to 0.846 nm for

GO-H and 0.610 nm for GO-B, as a result of the expansion caused by the incorporation of water and oxygen functional groups during the oxidation process. The larger value of GO-H is the result of a more extensive oxidation as confirmed by elemental analysis. GO-H contains 47.8 % of oxygen, while GO-B only contains 28.2 % (C/O ratios are 1.3 and 3.4, respectively, as determined by XPS). These compositional and structural differences are macroscopically evidenced by the color of their colloidal suspensions in water (Figure 2). GO-H is yellow-brown while GO-B is green-brown. The facility of GO-H to exfoliate by ultrasounds (see S.I.), as evidenced by the strong UV-Vis adsorption (Figure 3), is also a consequence of its more extensive oxidation, with a larger presence of oxygen functional groups which diminishes in a larger extent the van der Waals interactions^{1-3, 19}. Thus, GO-B requires a minimum of 15 h, while GO-H even exfoliates after 1 h. Moreover, the UV-Vis adsorption spectra of the exfoliated GOs are very different. Sample obtained from GO-H exhibits the 230 nm and 300 nm peaks typical of graphene oxides, which are attributed to $\pi-\pi^*$ transitions of aromatic C-C and C-O bonds, respectively (Figure 3), while in that from GO-B a multi peak pattern appears above 300 nm (typical of highly condensed polycyclic aromatic structures). The differences in the exfoliation behavior are clearly illustrated by the TEM images which, as an example, show single folded sheets of the GO-H after dispersion in water and 5 h sonication (Figure 4a) and un-exfoliated GO-B at the same sonication time (Figure 4b). The larger population of monolayers obtained from GO-H is highlighted by SEM (Figure 5) and AFM (Figure 6). Additionally, GO-H generates larger size sheets than GO-B. This could be due to the poorer degree of exfoliation observed in GO-B (only the smallest particles being exfoliated) or to the breakage of the sheets. In view of the above discussed results the first is more likely to occur.

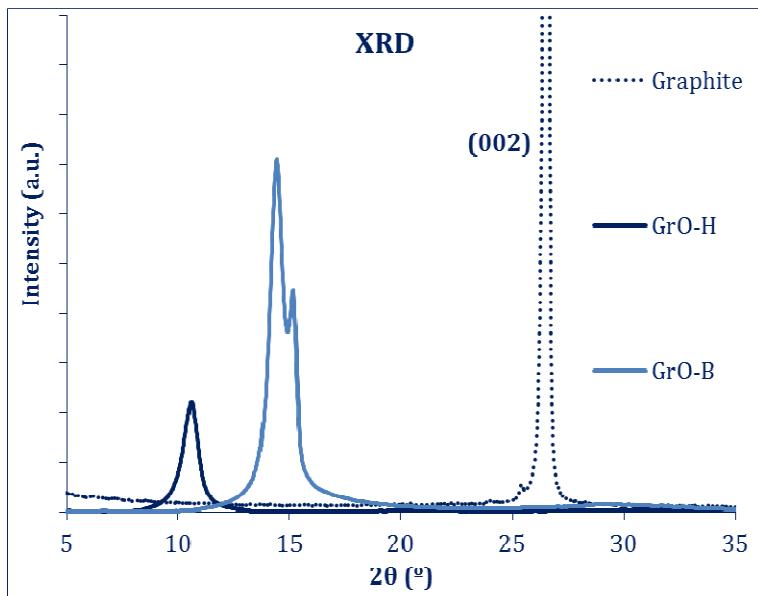


Figure 1. XRD spectra of parent graphite and GOs.



Figure 2. Images of GO-H (left) and GO-B (right) in water (without ultrasonication).

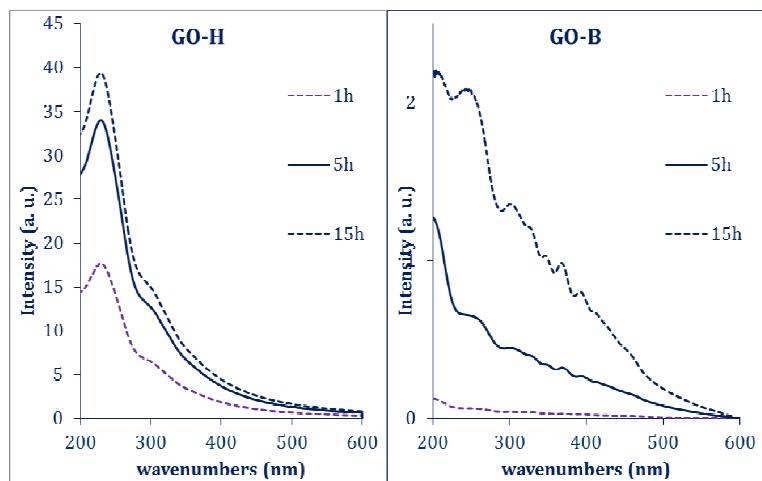


Figure 3. UV-Vis spectra of GrO-H (left) and GrO-B (right) at different sonication times (1, 5 and 15 h).

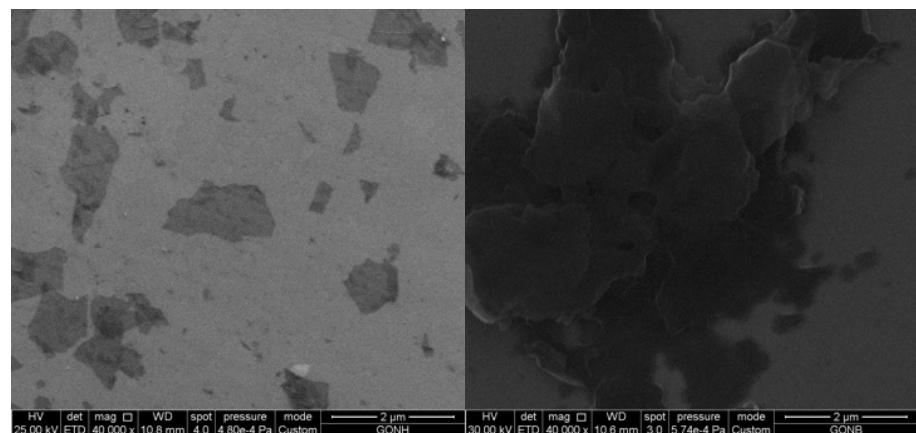


Figure 4. SEM Images of GrO-H-5h (left) and GrO-B-5h (right).

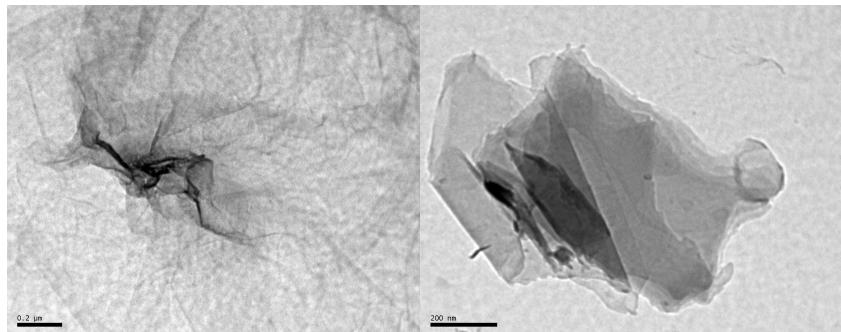


Figure 5. TEM Images of GrO-H-5h (left) and GrO-B-5h (right).

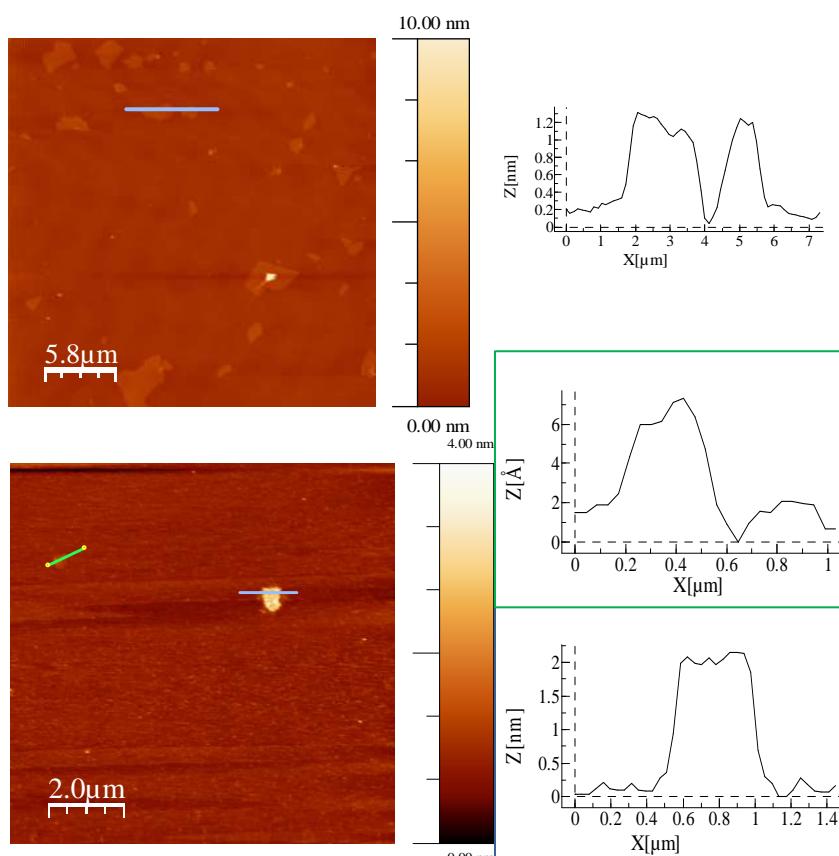


Figure 6. AFM Images of GrO-H-2h (top) and GO-B-5h (bottom). The lines indicate the sections corresponding to the traces shown on the right, accorder.

TPD experiments were performed in both GOs (see S.I.). These allow determining the exfoliation temperature when blasting occurs and, at the same time, to get information on the type of oxygen functional groups lost with temperature. During the heating process, the oxygen functional groups of GO decompose and produce gases that build up a pressure between adjacent graphene sheets, as a result of the abrupt elimination of the intercalated water and the oxygen groups, in the form of CO, CO₂. Thermal exfoliation occurs when this pressure exceeds the van der Waals interlayer attractions,¹⁰ being the pressure required higher for shorter interlaminar distances. The temperature required for the thermal exfoliation is lower for GO-H than for GO-B, 150 °C and 200 °C, respectively. Reasons for these differences must be found in the amount, type and location of the oxygen functional groups.

The structural differences between both are evident from the results obtained by thermogravimetric analysis (Figure 7). The TGA/DTG curves of GOs typically show the release of a small amount of water at the initial heating stage, followed by a dramatic loss at 150-300 °C, corresponding to the decomposition of oxygen functional groups.^{10,17} The products of this decomposition were found to be mainly H₂O and CO₂. There is a continuous and smooth weight loss in the temperature range of 350-1000 °C (which corresponds to the loss of CO and H₂ as corroborated by TPD results). In this way, GO-H starts losing weight below 150 °C, with a maximum at 200 °C (corresponding to a weigh loss of about 40 %) to then progressively continue (14 % weight loss at the interval 320-800 °C). GO-B, however, does not start losing weight up to 200 °C, with a maximum at 250 °C (the loss at 200-320 °C interval was of 27 wt %), then it slightly continues up to 900 °C, where it experiments a second maximum with about 20 wt % loss between 900 and 1000 °C. This suggests that apart from the lower amount of oxygen functional

groups present in GO-B (one third of GO-H, according to elemental analysis), they are more stable as they need higher temperatures to be removed.

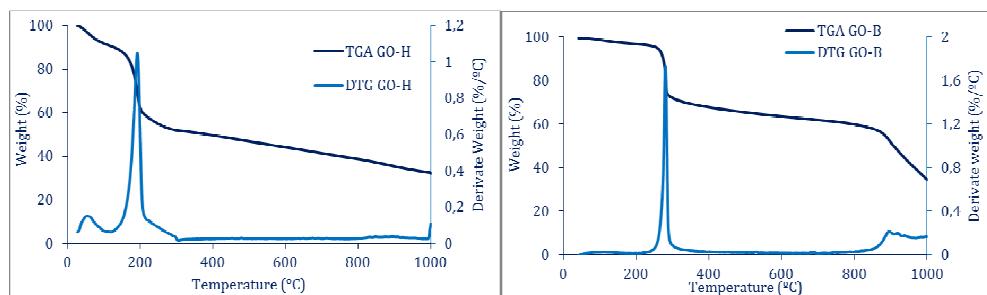


Figure 7. Thermogravimetric analysis profiles of GO-H (left) and GO-B (right).

The differences in the structure and thermal behavior of the two GOs affect the characteristics of graphenes obtained from their thermal exfoliation/reduction (TRGs). The type and amount of functional groups of TRGs were determined by XPS (Table 1). Despite the oxidation was more effective when using modified Hummers (C/O of 1.8 in GO-H vs 2.9 in GO-B, as determined by XPS), GO-H-1000 and GO-H-2000 exhibit C/O ratios (of 57.5 and 310.5, respectively) which are higher than those of GO-B-1000 and GO-B-2000 (25.7 and 37.7, respectively). This confirms the previous observation by TGA (DTG evidence a more extensive reduction of the oxygen functional groups in GO-H. Furthermore, it was stated that only GO-B undergoes a second maximum weight loss at temperatures above 900°C. Since there is not a substantial increase in the C/O ratio of this sample in the range 700-1000 °C, we can conclude that the weigh loos is not only related to the elimination of oxygen containing functional groups but also to rearrangement in its C/H structure.

Table 1. Fitted results of the C1s core level XPS spectra, C/O ratio, and the carbon content of GOs and TRGs; BET surface area and Raman ID/IG ratio.

		GO-H	TRGH-700	TRGH-1000	TRGH-2000	GO-B	TRGB-700	TRGB-1000	TRGB-2000
E.A.	O ^a (%)	47.8	11.1	1.1	0.5	28.2	9.7	1.6	0.7
XPS	C/O	1.8	9.2	57.5	310.5	2.9	13.2	25.7	37.7
	Csp ² (%)	32.2	74.6	82.4	88.9	39.2	75.0	77.3	81.8
	Csp ³ (%)	12.8	15.1	13.9	9.6	14.5	13.1	14.1	13.0
	C-O (%)	36.2	8.5	3.6	1.5	32.4	9.2	8.6	5.3
	O-C-O (%)	14.3	0.6	0.0	0.0	11.2	1.8	0.0	0.0
	C(O)OH (%)	4.4	1.2	0.0	0.0	2.7	0.9	0.0	0.0
SBET	m ² g ⁻¹	---	390	300	140	---	660	570	140
Raman	I _D /I _G ^c	0.88	0.91	1.28	0.09	0.88	0.86	1.10	0.33
	W _D ^d (cm ⁻¹)	1348	1354	1335	1350	1332	1353	1335	1364
	W _G ^e (cm ⁻¹)	1592	1592	1570	1580	1565	1578	1570	1588

^aOxygen content determined by elemental analysis. ^bSurface area determined from the N₂ adsorption isotherm at 77 K using the BET equation. ^cRatio of Raman intensities of ^dD peak and ^eG peak

It is interesting to mention that the evolution of the different type of oxygen functional groups with temperature is rather different in both samples. Despite GO-H exhibit higher amount of all functional groups, their elimination at 700°C is more pronounced than in GO-B, the remaining being further removed in TRGH-1000, and TRGH-2000 (TRGH-2000 contains only 1.5 % of hydroxyl groups). Meanwhile, the residual hydroxyl groups of TRGB-1000 and TRGB-2000 are significantly higher (8.6 and 5.3 % respectively). Additionally, the

most interesting result of our study is probably that the restoration of the sp²-bonded C atoms is superior in the samples obtained by Hummers than in those by Brodie, reaching 88.9 % in TRGH-2000 while in the case of TRGB-2000 is of 81.8 %. This is surprising as the Brodie's method is less aggressive and the GO is less functionalized from which one could expect a larger structural restoration with temperature. This fact is explained considering not only that the larger thermal stability (and possible conjugation) of the oxygen functional groups introduced by Brodie method makes their removal more difficult but also that, and when it occurs, it generates more defects. This is also corroborated by Raman spectroscopy which evidences a higher I_D/I_G in TRGB-2000 (0.33) than in TRGH-2000 (0.09).

While, no significant differences were observed by TEM of the two series of TRGs (see S.I.), SEM (Figure 8) of the as-prepared powder samples shows important differences among those obtained at 700 and 1000 °C by the two different methods. TRGH-700 and TRGH-1000 show the typical randomly oriented graphene sheets previously reported in other studies^{11,12,17} (Figure 8), while TRGB-700 and TRGB-1000 exhibit some areas with the "accordion-type" typical of expanded graphite²⁰ which means that there was not a complete exfoliation of the GO-B (as in the case of the ultrasounds exfoliation above discussed). This structure can be the responsible for their large BET surface area (660 and 570 m²g⁻¹; vs 390 and 300 m²g⁻¹ of TRGH-700 and TRGH-1000). RGH-2000 and TRGB-2000, however, both exhibit the typical shape of graphene sheets randomly oriented. These means that the gases produced by the removal of the more stable functional groups above 1000 °C, as observed by DTG and TPD (see S.I.), contribute to a further exfoliation of the GO-B.

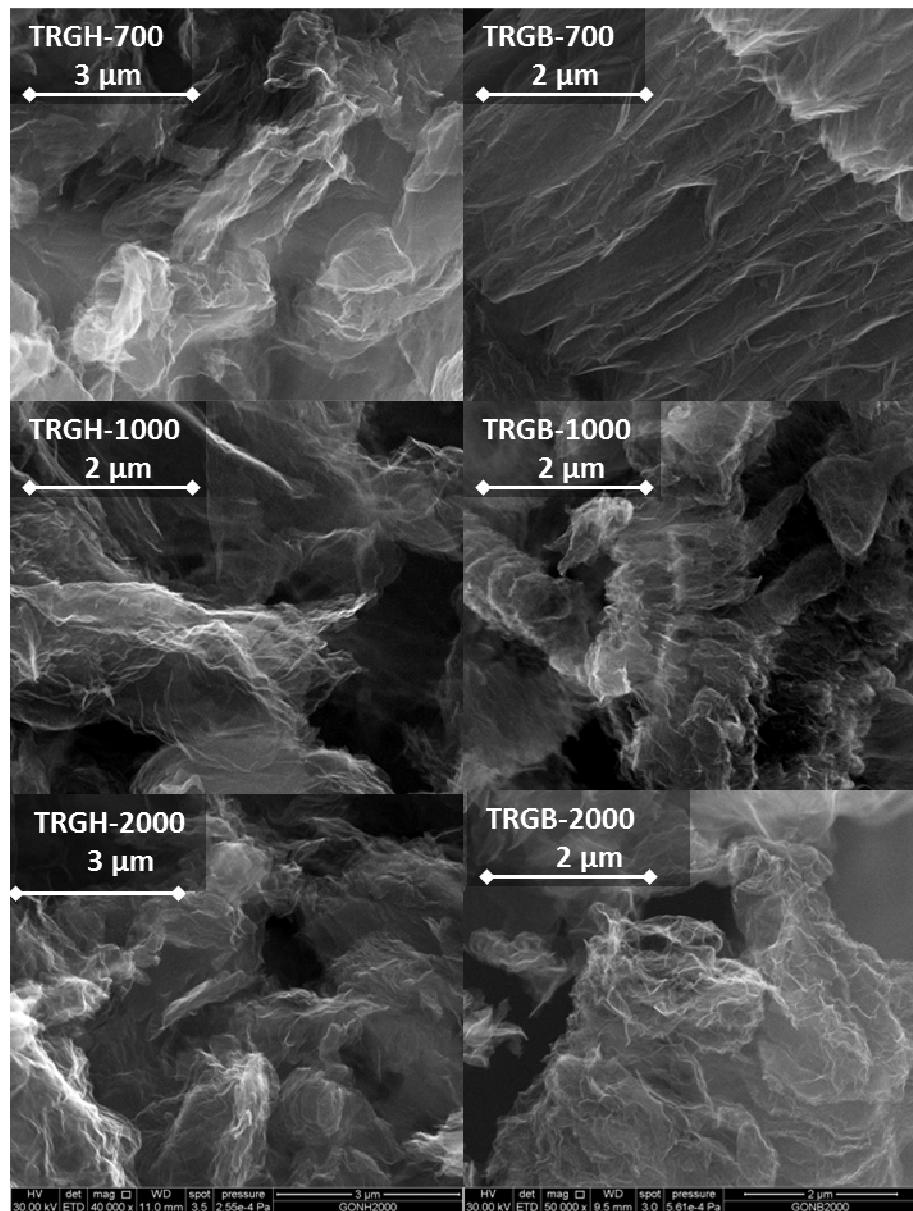


Figure 8. SEM Images of powder TRGs obtained at 700 °C, 1000 °C and 2000 °C.

4. CONCLUSION

“*Tailor made*” graphene sheets with an accurate structure and functionality can be obtained by controlling the oxidation process of the graphite and the thermal reduction of the oxide. Brodie’s method introduces less amount of oxygen than Hummers, but the oxygen functional groups are more stable during thermal reduction and remain in a larger extension in the graphene material. In addition, a larger aromatic restoration of pristine graphite 2D structure is achieved by Hummers oxidation method that leads to a graphene material with a higher electrical and thermal intrinsic conductivity.

For graphene-polymer composites, improved properties can be attained when the graphene sheets are homogeneously dispersed in the polymeric matrix. The larger surface and the higher content of polar functional groups on the surface of TRGB graphenes could improve its dispersion in the polymer matrix and subsequently, will increase graphene/polymer interfacial interactions.

This study can conduce to a significant advance for the development of graphene-polymer composites since the control of the structure and functionality of the graphene will facilitate the selection of the most suitable graphene for a given polymer.

Acknowledgments

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

R E F E R E N C E S

-
- [1] Novoselov, K. S.; Fal'ko, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R. Schwab, M. G.; Kim, K. Nature 2012, 490, 192.
 - [2] Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. Chem. Soc. Rev. 2010, 39, 228.
 - [3] Botas, C.; Álvarez, P.; Blanco, C.; Santamaría R.; Granda M.; Ares P.; Rodríguez-Reinoso, F.; Menéndez, R. Carbon 2012, 50, 275.
 - [4] a) Poh, H. L.; Sanék, F.; Ambrosi, A.; Zhao, G.; Soferb, Z.; Pumera, M. Nanoscale 2012, 4, 3515
b) Ong, K. B.; Poh, H. L.; Chua, C. K.; Pumera, M. Electroanalysis 2012, 24, 11, 2085.
 - [5] Marcano, D. C.; Kosynkin, D. V.; Berlin, J. M.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Alemany, L. B.; Lu, W.; Tour, J. M. ACS Nano 2010, 4, 4806.
 - [6] Gao, X.; Jang, J.; Nagase, S. J. Phys. Chem. C 2010, 114, 832.
 - [7] Pei, S.; Cheng, H. Carbon 2011, 50, 3210.
 - [8] Botas, C.; Álvarez, P.; Blanco, C.; Gutiérrez, M. D.; Ares, P.; Zamani, R.; Arbiol, J.; Morante, J. R.; Menéndez, R. RSC Adv. 2012, 2, 29643.
 - [9] Bagri, A.; Mattevi, C.; Acik, M.; Chabal, Y.; Chhowalla, M.; Shenoy, V. Nat. Chem. 2010, 2, 581.
 - [10] McAllister, M. J.; Li, J.; Adamson, D. H.; Schniepp, H. C.; Abdala, A. A.; Liu, J.; Herrera-Alonso, M.; Milius, D. L.; Car, R.; Prud'homme, R. K.; Aksay, A. Chem. Mater. 2007, 19, 4397.
 - [11] Wang, G.; Shen, X.; Yao, Y.; Park, J. Carbon 2009, 47, 2049.
 - [12] González, Z.; Botas, C.; Álvarez, P.; Roldán, S.; Blanco, C.; Santamaría, R.; Granda, M.; Menéndez, R. Carbon 2012, 50, 828.
 - [13] Wajid, A. S.; Das, S.; Irin, F.; Ahmed, H. S. T.; Shelburne, J. L. Parviz, D.; Fullerton, R. J.; Jankowski, A. F.; Hedden, R. C.; Green, M. J.; Carbon 2012, 50, 526.
 - [14] Hummers, W. S.; Offeman, R. E. J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 1339.
 - [15] Brodie, B. C. Ann. Chim. Phys. 1860, 59, 466.
 - [16] Jiang, H.; Yin, Z.; Wu, S.; Qi, X.; He, Q.; Zhang, Q.; Yan, Q.; Boey, F.; Zhang, H. Small 2011, 1876.
 - [17] Botas, C.; Álvarez, P.; Blanco, C.; Santamaría, R.; Granda, M.; Gutiérrez, M. D.; Rodríguez-Reinoso, F.; Menéndez, R. Carbon 2013, 52, 476.
 - [18] Yang, D.; Velamakanni, A.; Bozoklu, G.; Park, S.; Stoller, M.; Piner, R. D.; Stankovich, S.; Jung, I.; Field, D. A.; Ventrice Jr., C. A.; Ruoff, R. S. Carbon 2009, 47, 145.
 - [19] You, S.; Luzana, S. M.; Szabó, T.; Talyzin A. V. Carbon 2013, 52, 172.

[20] Potts, J. R.; Shankar, O.; Murali, S.; Dub, L.; Ruoff, R. S. Composites Science and Technology 2013, 74, 166.

SUPPORTING INFORMATION

Table S1. Characteristics of graphite.

	Elemental analysis	Raman			XRD				
		Ash (%)^a	C (%)^b	I_D/I_G^c	W_D (cm⁻¹)^d	W_G (cm⁻¹)^e	Θ	d₀₀₂ (nm)^f	L_c (nm)^g
0.0	99.9	0.10	1349	1579			26.52°	0.336	59.495
									82.801

^aDetermined by TGA, weight percent. ^bDetermined by elemental analysis, atomic percent. ^cRatio of Raman intensities of ^dD peak and ^eG peak. ^fInterlaminar distance and ^gcristal size, L_c and L_a, were obtained from (002) (for d₀₀₂ and L_c) and (001) (For L^a) reflexion of XRD patterns using the Scherrer equation

S2. Preparation of colloidal suspensions of GOs.

Colloidal suspensions in purified water were prepared by sonication of GOs at different times ranging from 1h to 40h. Then the suspension was centrifuged (3700 rpm for 30 min), the supernatant was filtered over cellulose, and the solid was discarded.

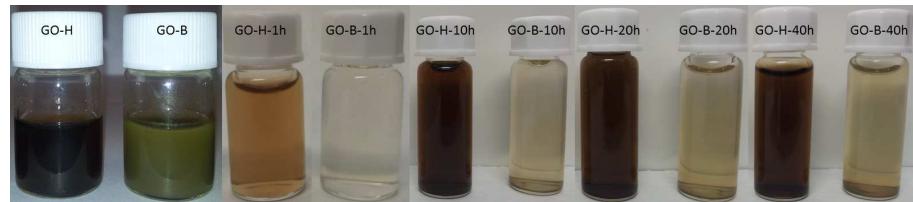


Figure S1. Images of GO-H and GO-B in water without sonication and at different times of sonication.

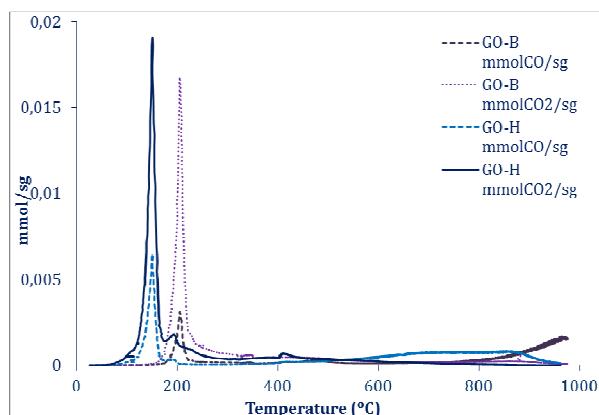
S3. TPD of GOs

Figure S2. TPD profile of GOs showing blasting temperature at 150 °C for GO-H and 200 °C for GO-B.

S4. FTIR of GOs

FTIR spectra of GOs were recorded at room temperature using an attenuated total reflection (ATR) mode and a Fourier transform infrared spectrometer (FTIR, Nicolet 8700 FTIR, Thermo Scientific) fitted with a DFT (deuterated triglycine sulfate) detector. Solid samples were placed on a single-bound diamond plate. Sixty four scans (4 cm^{-1} resolution) per sample were recorded between 3700 and 600 cm^{-1} .

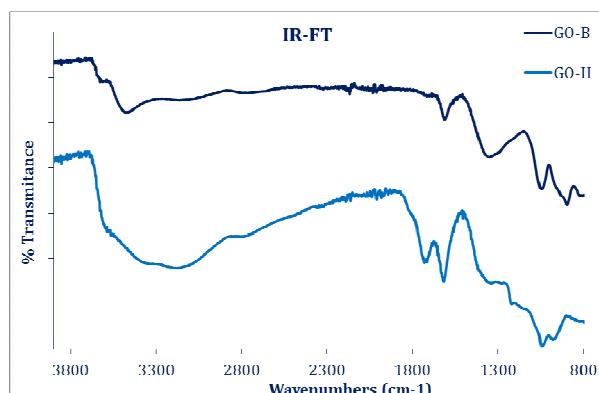


Figure S3. FTIR spectra of GOs. FTIR spectroscopy allows to observe that the GO-B has no carboxyl groups (1700 cm^{-1}).

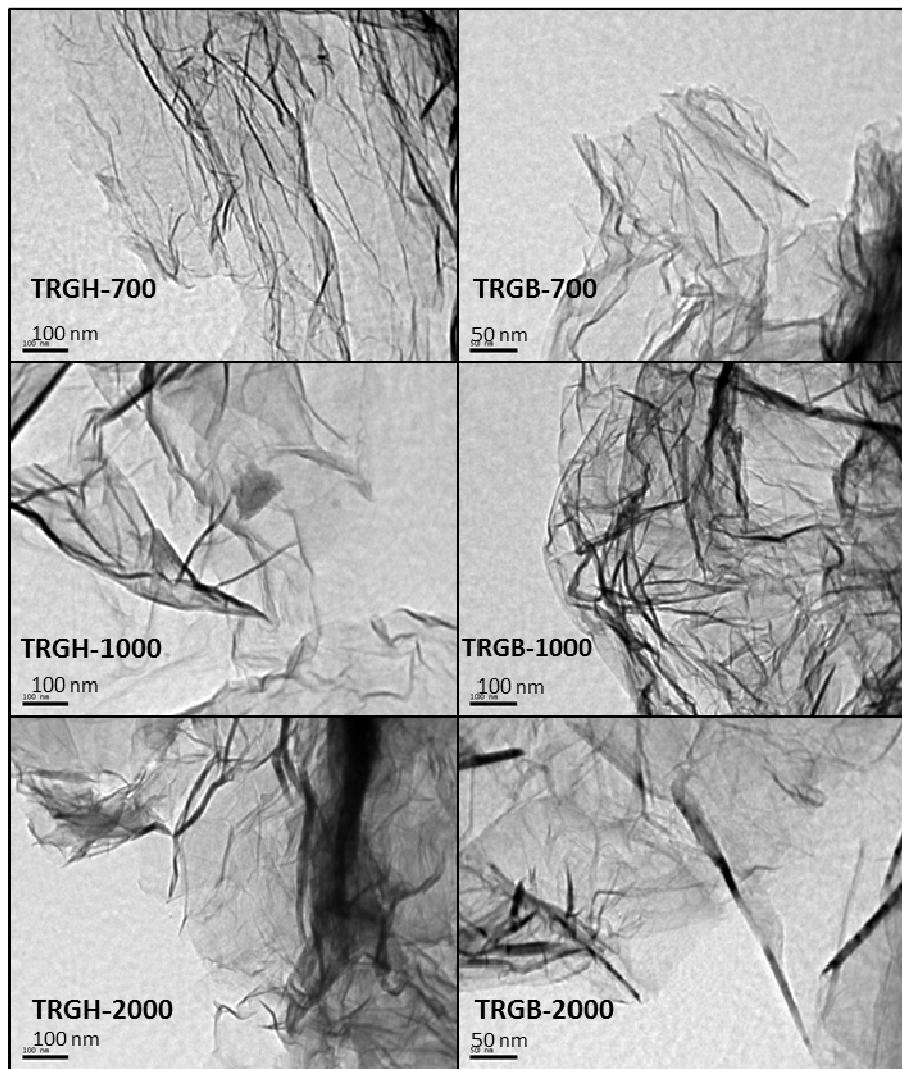
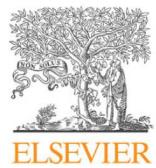
S5. TEM of TRGs.

Figure S4. TEM images of the TRGs obtained by thermal exfoliation/reduction at 700 °C, 1000 °C and 2000 °C of the GOs obtained by the two methods.

Artículo 6.

*Thermally reduced graphite oxide as
positive electrode in vanadium redox flow
batteries*

Carbon 2012; 50: 828-834.

Available at www.sciencedirect.com**SciVerse ScienceDirect**journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbon

Thermally reduced graphite oxide as positive electrode in vanadium redox flow batteries

Zoraida González, Cristina Botas, Patricia Álvarez, Silvia Roldán, Clara Blanco, Ricardo Santamaría, Marcos Granda, and Rosa Menéndez

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

ABSTRACT

Two graphene-like materials, obtained by thermal exfoliation and reduction of a graphite oxide at 700 and 1000 °C, were studied as active electrodes in the positive half-cell of a Vanadium Redox Flow Battery (VRFB). In particular, that obtained at 1000 °C exhibited an outstanding electrochemical performance in terms of peak current densities (30.54 and 30.05 mA cm⁻² for the anodic and cathodic peaks at 1 mVs⁻¹, respectively) and reversibility ($\Delta E_p = 0.07$ V). This excellent behaviour is attributed to the restoration of sp² domains after thermal treatment, which implies the production of a graphene-like material with a high electrical conductivity and accessible surface area. Moreover, the residual functional groups, -OH, act as active sites towards the vanadium redox reactions. This represents a significant step forward in the development of highly effective VRFB electrode materials.

1. Introduction

The need to cover the rising energy demand has led to an increase in interest in electrochemical energy storage systems, among which Redox Flow Batteries (RFBs) have gained in importance. Unlike other types of batteries, the charge/discharge reactions associated with the battery operation are entirely related to chemical changes in the electroactive species dissolved in two solutions.¹ Thus, these batteries offer considerable advantages: a long life, a flexible design, a high energy efficiency (~ 70 %), as well as a low maintenance cost.² Vanadium Redox Flow Batteries (VRFBs), using the same metal in both half-cells [V(IV)/V(V) as the positive electrolyte and V(II)/V(III) as the negative one], additionally eliminate the shortcoming of cross-contamination characteristic of other secondary batteries.³

The electrodes play an important role in VRFBs because, although they do not directly act as storage elements, they support the chemical reactions behind the battery operation. Consequently, choosing suitable electrode materials is of fundamental importance for obtaining a battery with a good performance. The materials must have a high electrical conductivity, a high mechanical strength, a good stability in the electrolyte and electrochemical activity.⁴ Early studies made use of metals as electrodes in both half-cells of the battery, but their high cost and active-surface passivation made it necessary to search for alternative materials.⁵ Carbon forms, such as graphite felts,⁶ carbon cloths⁷ and carbon fibers⁸ appeared as promising materials as they offered high specific surface areas at a reasonable cost. However, their low electrochemical activity due to poor kinetics and reversibility restricted their use as active electrodes. For this reason a great deal of effort has been directed to enhancing the electrochemical properties of these materials. Thermal,⁹ acidic¹⁰ and galvanic¹¹ treatments, together with the deposition of

metallic particles¹² on carbon surfaces, have all been investigated. However, the use of noble metals and the tedious preparation procedures involved make these modified carbons less attractive for commercial applications. Thus, there is a clear need for new electrode materials.

In this context, the isolation of graphene in 2004¹³ represented a breakthrough for the scientific community. This two-dimensional one-atom-thick planar sheet of sp² bonded carbon atoms¹⁴ possesses unique physical, chemical and thermal properties.¹⁵ Among them, a high electrical conductivity, a high surface area, a widely applicable electrochemical activity and its relatively low production costs make graphene an ideal material for use in greener and more energy-efficient storage/generation devices such as supercapacitors,¹⁶ lithium-ion batteries¹⁷ or fuel cells.¹⁸ Despite the increase interest in graphenes for electrochemical applications, the use of these materials as electrodes in VRFBs has still not been widely investigated. So far, only a small number of studies have been published, most of them related to graphene oxide nanoplatelets (GONPs).¹⁹

In the present study, we investigate the suitability of two graphene-like materials obtained by thermal exfoliation and reduction of a graphite oxide (GO) to act as positive electrodes in a VRFB. The electrochemical behavior towards the V(IV)/V(V) redox reactions is explained from the structural and chemical characteristics of the materials.

2. Experimental

2.1. Thermal exfoliation and reduction of GO

GO was obtained by the oxidative treatment of a commercial graphite (powder, < 20 µm, Aldrich) using a modified Hummers method.²⁰ This method makes use of the Hummers reagents with additional amounts of NaNO₃ and KMnO₄. Concentrated H₂SO₄ (360 mL) was added to a mixture of graphite (7.5 g) and NaNO₃ (7.5 g), and the mixture was cooled down to 0 °C using an ice bath. KMnO₄ (45 g) was added slowly in small doses to keep the reaction temperature below 20 °C. The solution was heated to 35 °C and stirred for 3 h, at this point 3 % of H₂O₂ (1.5 L) was added slowly, giving rise to a pronounced exothermal effect up to 98 °C. The reaction mixture was stirred for 30 min and then was centrifuged (3700 rpm for 30 min), the supernatant being decanted away. The remaining solid material was washed with 600 mL of water and centrifuged again, this process being repeated until the pH was neutral. GO was then thermally exfoliated and reduced in a tubular furnace under N₂ flow (100 mL min⁻¹) to 700 and 1000 °C (5 °C min⁻¹), to obtain two graphene-like materials labeled as TRG700 and TRG1000, respectively.

2.2. Characterization of TRGs.

The surface morphology of the samples was studied by SEM (using a FEI model Quanta FEG 650 instrument operating at 5 KV) and TEM (on a JEOL 2000 EX-II). XRD data were obtained using a Bruker D8 Advance diffractometer: the radiation frequency was the K α 1 line from Cu (1.5406 Å), operating at 40 KV and 40 mA. Raman spectra were recorded, from 750 to 3500 cm⁻¹, on a Renishaw 2000 Confocal Raman Microprobe (Rhenishaw Instruments, England) using a 514.5-nm argon ion laser. The apparent BET

surface areas were determined by applying the BET equation to the nitrogen adsorption isotherms obtained at 77 K on a Micromeritics ASAP® 2420 instrument. The electrical conductivity of the samples was measured (at 20 MPa) using a modification of the four-probe method of Van der Pauw.²¹

The total oxygen content of the samples was determined directly in a LECO-TF-900 furnace coupled to a LECO-CHNS-932 microanalyzer. The atomic oxygen content on the surface was determined by XPS analysis in a VG-Microtech Multilab 3000 spectrometer (SPECS, Germany) equipped with a hemispherical electron analyser and a MgK α ($h\nu = 1253.6$ eV) X-ray source. Curve fitting of the C1s spectra was performed using a Gaussian-Lorentzian peak shape after performing a Shirley background correction.

2.3 Electrochemical characterization

Cyclic voltammetry experiments were performed in a Swagelok® type three-electrode cell at room temperature. The cell consisted of samples of GO, TRG700 or TRG1000, as the working electrode, Hg/Hg₂SO₄ as the reference electrode and platinum gauze as the counter electrode. The working electrodes were shaped like disks with a geometric surface area of 0.5 cm², containing 70 wt % of active material and 30 wt % of polyvinylidene fluoride as binder, and were dried in a vacuum oven at 110 °C overnight before each experiment. All the potentials in this study are quoted with reference to Hg/Hg₂SO₄ (i.e, 0.65 V vs. ENH). The positive electrolyte consisted of a solution of 0.5 M VOSO₄ (Sigma Aldrich) in 1.0 M H₂SO₄ (VWR International). Electrochemical measurements were performed on a Biologic VMP Multichannel Potentiostat. The potential sweeps always started from the open

circuit potential (OCP), the initial scan direction being positive. The scan rate, v_{scan} , was varied from 1 to 5 mVs⁻¹.

3. Results and discussion

3.1 Structural, chemical and physical characteristics

The thermal treatment of the GO at high temperatures (700 and 1000 °C) generates graphene-like sheets (labelled TRG700 and TRG1000, respectively) which retain the typical shape of corrugated graphene layers, especially in the case of TRG700, as a result of thermal stabilization via bending (Figure 1a and c).²² These randomly aggregated sheets form disordered solids. TRG700 displays some regions with honeycomb structure due to a no complete exfoliation of the graphite. Meanwhile, TRG1000 has been fully exfoliated showing a wrinkle configuration (Figure 1b and d),²³ with smaller BET surface areas (Table 1) (271 and 97 m²g⁻¹ for TRG700 and TRG1000, respectively).

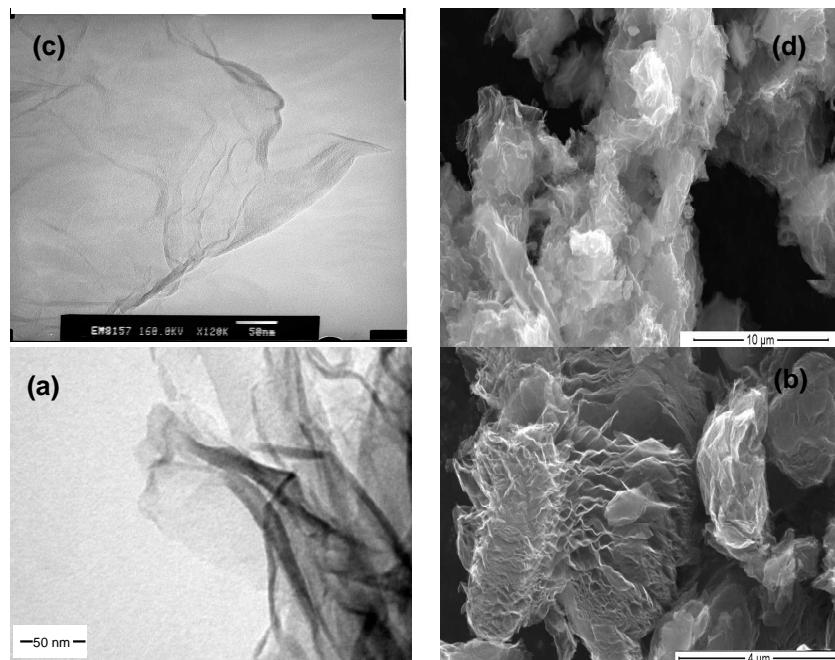


Figure 1. Microscopy images showing various morphologies: (a) TEM and (b) SEM images of TRG700; (c) TEM and (d) SEM images of TRG1000.

The structural changes that occurred during the thermal reduction process were followed by XRD and Raman spectroscopy (Table 1).

Table 1. Characteristics of GO and TRGs.

	O ^a	O/C ^b	S _{BET}	Raman	XRD				Conductivity
	Wt (%)		m ² g ⁻¹	I _D /I _G	2θ (°)	d (nm)	Lc (nm)	La (nm)	K (S cm ⁻¹)
GO5	33.40	0.44	33	0.91	9.46	0.826	0.40	0.21	0.56
TRG700	8.26	0.12	271	0.86	26.50	0.336	0.22	0.14	1.05
TRG1000	1.91	0.10	97	1.17	24.55	0.362	0.16	0.50	2.12

^a Determinate by Elemental analysis, ^b Determinate by XPS

Initially, the interlayer distance, d , changed from 0.338 nm, corresponding to the highly organized crystal structure of the graphite, to 0.826 nm of GO. This marked increase was caused by the incorporation of water and oxygen functional groups during the oxidation process.¹⁹ The appearance of a D band in the Raman spectrum of the graphite oxide (Figure 2) and the high I_D/I_G ratio (0.91), corroborate the increasing disorder of the graphite layers.²⁴ After GO was heated to 700 °C, not only did the distance (0.336 nm for TRG700) decrease, but also the number of defects ($I_D/I_G = 0.86$) due to the removal of intercalated water and the decomposition of most of the oxygen functional groups.²⁵ The electrical conductivity of TRG700 (Table 1) increased significantly (up to 1.05 S cm⁻¹) due to the recovery of C=C bonds, which should lead to a better electrochemical behaviour.²⁶

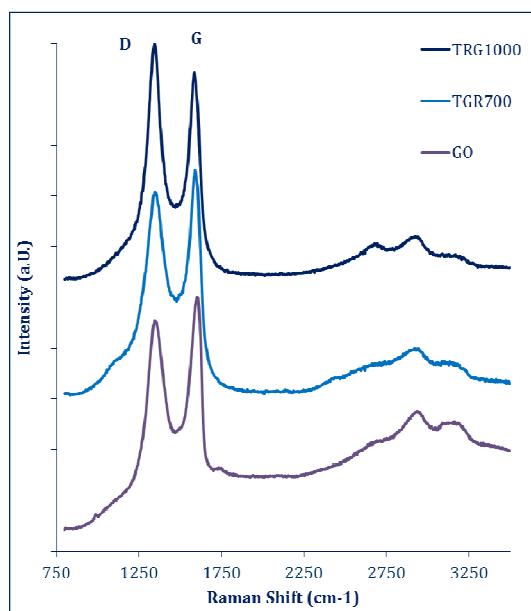
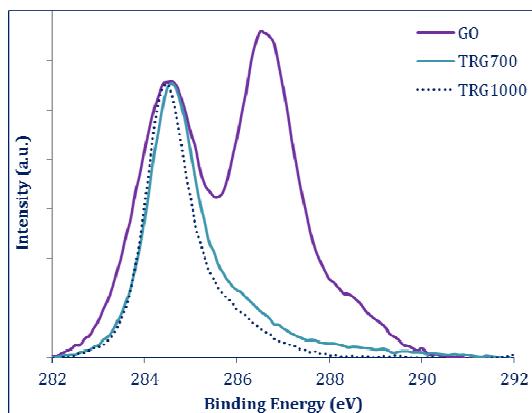


Figure 2. Raman spectra of GO, TRG700 and TRG1000.

When the thermal treatment temperature was increased to 1000 °C, the structural parameters of TRG1000 interrupted their decreasing trend. A d value of 0.362 nm was recorded while the I_D/I_G ratio rose to 1.17. These results can be attributed to the effect of the temperature which caused a more pronounced decomposition of the oxygen functional groups, leading to graphene-like sheets with a greater number of edge planes and a disordered stacking^{27,28} (see the corresponding SEM image in Figure 1). Moreover the sp^2 domains of each single-sheet were restored, yielding a higher electrical conductivity (2.12 S cm^{-1}), which should result in a better electrochemical performance of the electrode material.

These structural changes were accompanied by chemical changes which were evaluated by elemental and XPS analyses (Table 1). The oxygen content experienced a marked decrease with the thermal treatment from 33.40 % for GO to 8.26 % and 1.91 % for TRG700 and TRG1000, respectively. The O/C ratio decreased from 0.44 for GO to 0.12 and 0.10 for TRG700 and TRG1000, respectively. These results confirm the effectiveness of the thermal reduction in eliminating the oxygen functional groups incorporated during the oxidation treatment of the graphite.²⁹ In order to identify the residual oxygen functional groups, the C1s spectra of the samples were analysed (Figures 3 and S1).

**Figure 3.** C1s XPS spectra of GO and TRGs.

The sharp rise of the sp^2 -hybridized carbon content (from 40.9 % for GO to 70.9 % and 74.5 % for TRG700 and TRG1000, respectively) and the $\pi\text{-}\pi^*$ interaction (from 0.1 % for GO to 0.8 % and 4.6 % for TRG700 and TRG1000, respectively) (Table 2) confirm the results of the Raman analysis presented above. The peak assignments of the different functional groups showed that whereas TRG700 had similar amounts of C=O and C-OH groups, C-OH groups were predominant in TRG1000.³⁰

Table 2. Functional groups provided by curve fitting of C1s spectra.

Functional Groups (%)	GO	TRG700	TRG1000
C sp^2	40.9	70.9	74.5
C sp^3	4.3	17.9	19.7
C-OH	27.3	5.4	2.1
C=O	21.8	4.0	0.9
C(O)OH	6.2	2.1	0.0
$\pi\text{-}\pi^*$	0.1	0.8	4.6

3.2 Electrochemical performance

The suitability of the as characterized TRG700 and TRG1000 to act as positive electrodes in a VRFB was tested by Cyclic Voltammetry experiments (Figure 4). GO was included for comparative purposes.

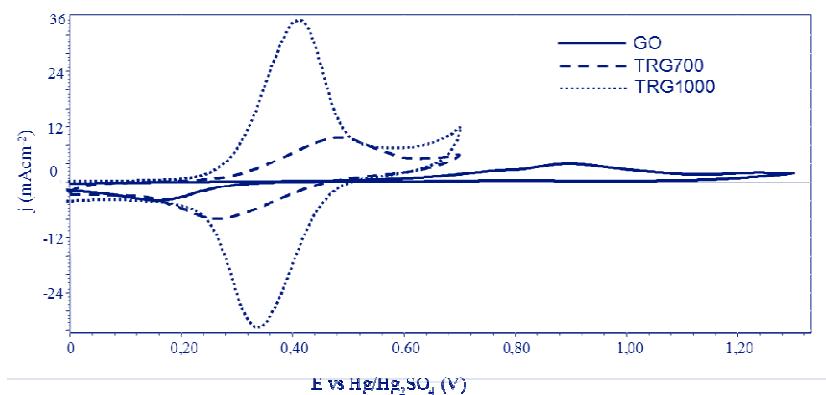


Figure 4. Cyclic Voltammograms (CVs) of V(IV)/V(V) on GO and TRGs recorded in a 0.5 M VOSO₄ / 1.0 M H₂SO₄ solution at a scan rate of 1 mVs⁻¹.

The three samples exhibit an anodic peak associated with the oxidation of V(IV) to V(V), and a cathodic one associated with the reverse reaction. However, there are significant differences in the measured peak potentials (E_{pa} and E_{pc}) and current densities (j_{pa} and j_{pc}) values, which reflect substantial differences in the electrochemical performance (Table 3).

Table 3. Electrochemical parameters obtained from the CVs (at 1 mVs⁻¹) for V(IV)/V(V) on the three tested samples.

Sample	Anodic Peak		Cathodic Peak		ΔE_p (V)
	j_{pa} (mA cm ⁻²)	E_{pa} (V)	j_{pc} (mA cm ⁻²)	E_{pc} (V)	
GO	2.72	0.89	3.50	0.16	0.73
TRG700	6.30	0.48	6.84	0.27	0.21
TRG1000	30.54	0.41	30.05	0.34	0.07

In the case of GO, the peak potential separation (ΔE_p) of 0.73 V, corresponding to the vanadium redox reaction under study, indicates that GO is electrochemically irreversible on this type of electrode. TRG700 exhibits a better electrochemical activity, as the corresponding voltammogram shows a significant increase in peak current densities and a decrease in the ΔE_p (0.21 V) values, indicating that the electrochemical reaction is a quasi-reversible process on this type of electrode. This improved performance can be ascribed to the increase in the electrical conductivity experienced by this graphene-like material after the thermal reduction of GO at 700 °C.

However, the best results were obtained on TRG1000 (Figure 4). This electrode exhibits the highest anodic and cathodic peak current densities and the lowest ΔE_p (0.07V) values, reflecting the huge improvement in the electrochemical activity towards the V(IV)/V(V) redox reactions. Furthermore, repetitive CVs were performed (100 scans at 1 mV s⁻¹) and no significant changes in current densities or peak potential values were observed (Figure S2). This can be taken as an evidence of the long-term stability of this electrode, although flow battery tests will be needed to determine its stability in an operating system.

These higher values of j_{pa} and j_{pc} , together with the reversibility condition mentioned above, evidence that the TRG1000 electrode is the most appropriate material over the potential range studied. Thus, it is confirmed that this graphene-like material presents the structural, chemical and physical characteristics required for an active electrode material: not only does it have a higher electrical conductivity but also an accessible surface area with appropriate oxygen functional groups, which act as active sites for catalyzing the vanadium redox reactions.³¹ It should be pointed out that these excellent results are not only better than those obtained with GONPs (e.g. the reversibility of the vanadium redox reactions is improved about 60 mV),¹⁹ but also they are comparable to the best previously published, results obtained on a metal-modified graphite felt as active electrode material in a VRFB.³²

In order to compare the V(IV)/V(V) redox processes on the TRGs electrodes, cyclic CVs were recorded at different scan rates (1, 2 and 5 mVs⁻¹), maintaining the rest of experimental conditions (Figure 5).

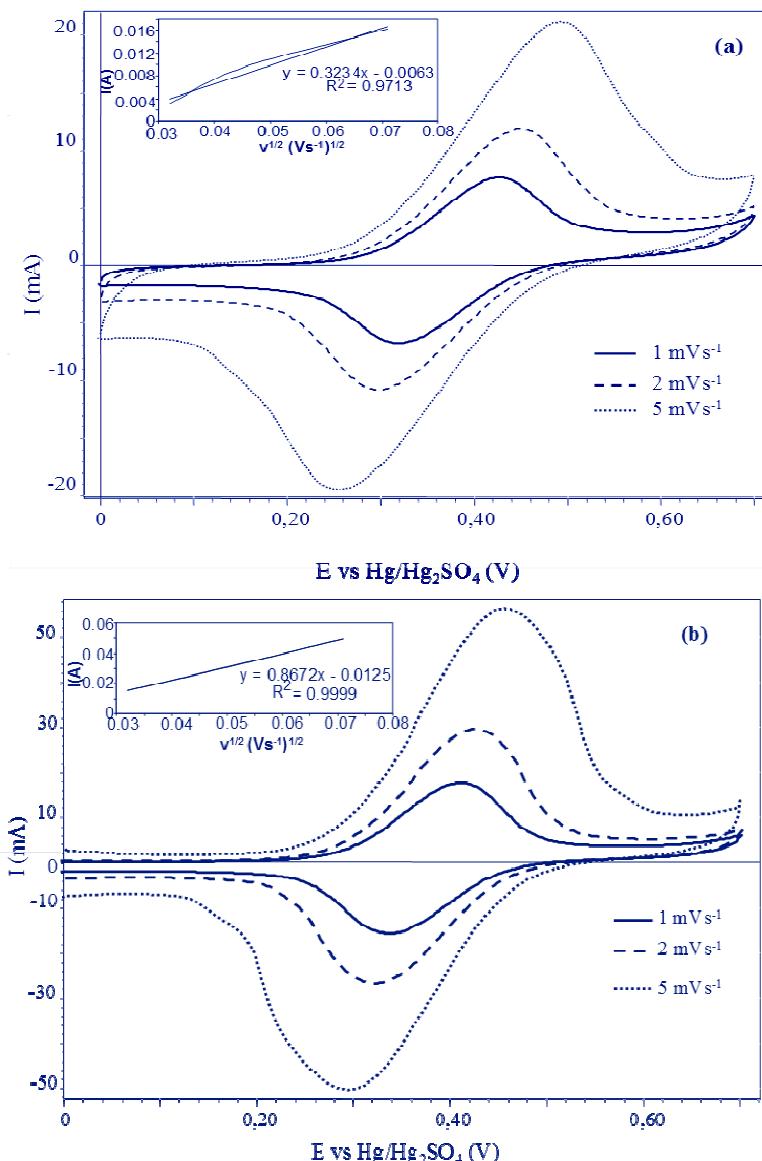


Figure 5. CVs recorded on (a) TRG700 and (b) TRG1000 electrodes, in a 0.5 M VOSO₄ / 1.0 M H₂SO₄ solution, at various scan rates.

In the two electrodes, the ΔE_p value increases with the scan rate, which could be explained taking into account their different polarization.³³ The polarization of TRG1000 is reduced significantly in comparison to that of TRG700, because of the higher electrical conductivity attained by the first one, which highly improves the charge transfer at the electrode/electrolyte interface. Furthermore, the linear relationship ($R^2 = 0.9999$) between the anodic peak currents and the square root of the scan rate only observed on TRG1000 indicates that the oxidation of the V(IV) specie might be only limited by its transport in the electrolyte in the range of scan rates tested,³⁴ while on TRG700 ($R^2 = 0.9713$) this redox reaction might have a mixed control (charge transfer/ionic transport in the electrolyte).

4. Conclusions

Reduced graphene oxides with fewer structural defects and less residual oxygen are produced from graphene oxides with oxygen functional groups preferentially located at the interior of the aromatic domains on the basal planes. Moreover, graphene oxides with oxygen functional groups preferentially located at the edges of the sheets yield reduced graphene oxides with an increased sheet size due to inter-sheet hydrogen bonding among the remaining hydroxyls. We have demonstrated experimentally that the efficiency of the reduction does not necessarily depend on the oxygen content of the parent graphene oxide. There is a more active role of the oxygen functional groups in the graphene oxide upon chemical reduction with hydrazine when these groups are located in the interior of the aromatic domains on the basal planes rather than at the edges. These results offer a way to obtain graphene materials with a very different structure (in terms of sheet size and defects) suitable for diverse applications.

Acknowledgments

The authors thank MICINN (CONSOLIDER INGENIO 2010, Ref. CSD2009-00050 and MAT 2010-20601-C02-01), FICYT (Project PC10-35) and HC Energía. for their financial support. Dr. Patricia Alvarez thanks MICINN for her Ramon y Cajal research contract. Cristina Botas acknowledges a fellowship from FICYT. Silvia Roldán thanks MICINN for a FPI pre-doctoral research grant.

REFERENCES

-
- [1] Ponce de León C, Frías-Ferrer A, González-García J, Szántó DA, Walsh FC. Redox flow cells for energy conversion. *J. of Power Sources* 2006; 160: 716-732.
 - [2] Liu Q, Sleighholme A, Shinkle A, Li Y, Thompson LT. Non-aqueous vanadium acetylacetone electrolyte for redox flow batteries. *Electrochem. Commun.* 2009; 11: 2312-2315.
 - [3] Bartolozzi M. Electrochemical performance of lithium/sulfur cells with three different polymer electrolytes. *J. Power Sources* 1989; 27: 219-226.
 - [4] Haddadi-Asl V, Kazacos M, Skyllas-Kazacos M. Conductive carbon-polypropylene composite electrodes for vanadium redox battery. *J. Appl. Polymer Sci.* 1995; 25: 29-33.
 - [5] Rychcik M, Skyllas-Kazacos M. Evaluation of electrode materials for vanadium redox cell. *J. Power Sources* 1987; 19: 45-54.
 - [6] Zhong S, Paeste C, Skyllas-Kazacos M. Comparison of the physical, chemical and electrochemical properties of rayon- and polyacrylonitrile-based graphite felt electrodes. *J. Power Sources* 1993; 45(1): 29-41.
 - [7] Kaneko H, Nozaki K, Wada Y, Aoki T, Negishi A, Kamimoto M. Vanadium redox reactions and carbon electrodes for vanadium redox flow battery. *Electrochim. Acta* 1991; 36(7): 1191-1196.
 - [8] Kamarudin SK, Daud WRW, Ho SL, Hasran UA. Overview on the challenges and developments of micro-direct methanol fuel cells (DMFC). *J. Power Sources* 2007; 163(2): 743-754.

- [9] Sun B, Skyllas-Kazacos M. Modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application—I. Thermal treatment. *Electrochim. Acta* 1992; 37: 1253-1260.
- [10] Sun B, Skyllas-Kazacos M, Chemical modification of graphite electrode materials for vanadium redox flow battery application—part II. Acid treatments. *Electrochim. Acta* 1992; 37: 2459-2465.
- [11] Li X, Huang K, Liu S, Tan N, Chen L. Characteristics of graphite felt electrode electrochemically oxidized for vanadium redox battery application. *Trans. Nonferrous Mat. Soc. China* 2007; 17: 195-199.
- [12] Sun B, Skyllas-Kazacos M. Chemical modification and electrochemical behaviour of graphite fibre in acidic vanadium solution. *Electrochim. Acta* 1991; 36(3/4):513-517.
- [13] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* 2004; 306: 666-669.
- [14] Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. *Nat. Mat.* 2007; 6: 183-191.
- [15] Chen D, Tang L, Li J. Graphene-based materials in electrochemistry. *Chem. Soc. Rev.* 2010; 39: 3157-3180.
- [16] Wang Y, Shi Z, Huang Y, Ma Y, Wang C, Chen M, Chen Y. Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials. *J. Phy. Chem. C* 2009; 113: 13103-13107.
- [17] Yoo EJ, Kim J, Hosono E, Zhou HS, Kudo T, Honma I. Enhanced Cyclic Performance and Lithium Storage Capacity of SnO₂/Graphene Nanoporous Electrodes with Three-Dimensionally Delaminated Flexible Structure. *Nano Lett.* 2008; 8: 2277-2282.
- [18] Qu L, Baek YJ, Dai L. Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells. *ACS Nano* 2010; 4: 1321-1326.
- [19] Han P, Wang H, Liu Z, Chen X, Ma W, Yao J, Zhu Y, Cui G. Graphene oxide nanoplatelets as excellent electrochemical active materials for VO₂₊/VO₂₊ and V₂₊/V₃₊ redox couples for a vanadium redox flow battery. *Carbon* 2011; 49: 693-700.
- [20] Hummers WS, Offeman RE. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 1958; 80: 1339.
- [21] Van der Pauw LJ. A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on Lamellae of arbitrary shape. *Philips Tech. Rev.* 1958; 20: 220-224.
- [22] Meyer JC, Geim AK, Katsnelson MI, Novoselov KS, Booth TJ, Roth S. The structure of suspended graphene sheets. *Nature* 2007; 446: 60-63.

- [23] McAllister MJ, Li J-L, Adamson DH, Schiepp HC, Abdala AA, Liu J, Herrera-Alonso M, Milius DL, Car R, Prud'homme RK, Aksay IA. Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. *Chem. Mater.* 2007; 19: 4396-4404.
- [24] Gómez-Navarro C, Weitz RT, Bittner AM, Scolari M, Mews A, Burghard M, Kern K. Electronic Transport Properties of Individual Chemically Reduced Graphene Oxide Sheets. *Nano Lett.* 2007; 7 (11): 3499-3503.
- [25] Kudin KN, Ozbas B, Schniepp HC, Prudhomme RK, Aksay IA, Car R. Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. *Nano Lett.* 2008; 8(1): 36-41.
- [26] Kang H, Kulkarni A, Stankovich S, Ruoff RS, Baik S. Restoring electrical conductivity of dielectrophoretically assembled graphite oxide sheets by thermal and chemical reduction techniques. *Carbon* 2009; 47: 1520-1525.
- [27] Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA, Kleinhammes A, Jia Y, Wu Y, Nguyen ST, Ruoff RS. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* 2007; 45: 1558-1565.
- [28] Mwakikunga BW, Sideras-Haddad E, Arendse C, Witcomb MJ, Forbes A. WO₃ nano-spheres into W18O₄₉ one-dimensional nano-structures through thermal annealing. *J. Nanosci. & Nanotechnol.* 2009; 9: 3286-3294.
- [29] Yang D, Velamakanni A, Bozoklu G, Park S, Stoller M, Piner RD, Stankovich S, Jung I, Field DA, Ventrice CA Jr., Ruoff RS. Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. *Carbon* 2009; 47: 145-152.
- [30] Gao X, Jang J, Nagase S. Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms, Product Structures, and Reaction Design. *J. Phys. Chem. C* 2010; 114: 832-842.
- [31] Yue L, Li W, Sun F, Zhao L, Xing L. Highly hydroxylated carbon fibres as electrode materials of all-vanadium redox flow battery. *Carbon* 2010; 48: 3079-3090.
- [32] Wang WH, Wang XD. Investigation of Ir-modified carbon felt as the positive electrode of an all-vanadium redox flow battery. *Electrochim. Acta* 2007; 52: 6755-6762.
- [33] Li W, Liu J, Yan C. Graphite-graphite oxide composite electrode for vanadium redox flow battery. *Electrochim. Acta* 2011; 56: 5290-5294.
- [34] Kim JH, Kim KJ, Park MS, Lee NJ, Hwang U, Kim H, Kim YJ. Development of metal-based electrodes for non-aqueous redox flow batteries. *Electrochim. Commun.* (2011), doi: 10.1016/j.elecom.2011.06.022

SUPPORTING INFORMATION

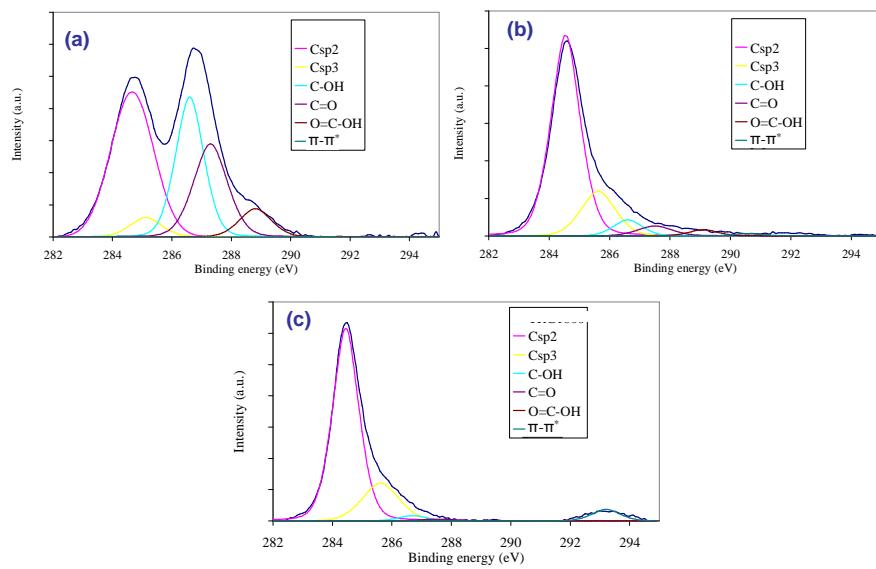


Figure S1. Curve fitting of C1s XPS spectra of (a) GO, (b) TRG700 and (c) TRG1000.

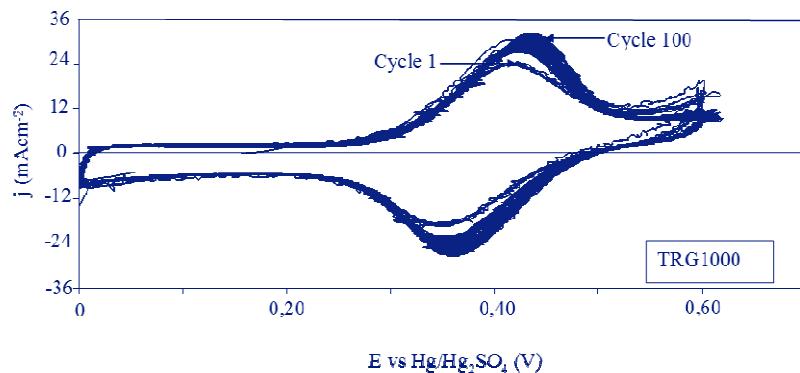


Figure S2. Repetitive cyclic voltammograms (100 scans) of V(IV)/V(V) on TRG1000 recorded in a 0.5 M VOSO_4 / 1.0 M H_2SO_4 solution at a scan rate of 1 mVs^{-1} .

ANEXO

1. OTROS ARTÍCULOS

- N. García, C. Botas, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, R. Menéndez, P. Álvarez. *Synthesis of activated carbons by chemical activation of new anthracene oil-based pitches and their optimization by response surface methodology.* **Fuel Processing Technology** 2011; 92: 1987–1992.
- A. Pulido, P. Concepción, M. Boronat, C. Botas, P. Álvarez, R. Menéndez & A. Corma. *Reconstruction of the carbon sp₂ network in graphene oxide by low temperature reaction with CO.* **Journal of Materials Chemistry** 2012; 22: 51-56.
- Z. González, C. Botas, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, P. Álvarez & R. Menéndez. *Graphite oxide-based graphene materials as positive electrodes in vanadium redox flow batteries.* **Journal of Power Sources**, Aceptado, POWER-D-13-00685R1.
- R. Menéndez, P. Álvarez, C. Botas, F. Nacimiento, R. Alcántara, J.L. Tirado & G.F. Ortiz. *Enhanced capacity and rate performance of lithium batteries with graphene-self organized titania nanotubes heterostructures as electrodes.* **Energy & Environmental Science**, en revisión.
- Z. González, C. Botas C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, P. Álvarez & R. Menéndez. *Thermally reduced graphite and graphene oxides as positive electrodes in vanadium redox flow batteries.* **Journal of Materials Chemistry**, en revisión.

2. COMUNICACIONES RELACIONADAS EN CONGRESOS

2.1. CONGRESOS INTERNACIONALES

ISE 2012. Praga (República Checa) 19-24/08/2012

1. Z. González, C. Botas, P. Álvarez, S. Roldán, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda & R. Menéndez. *Graphene materials obtained by thermal reduction of graphite oxides as positive electrodes in vanadium redox flow batteries.* Comunicación tipo poster.

Anque 2012, Sevilla (Spain) 24-27/06/2012

2. C. Botas, P. Álvarez, R. Santamaría, C. Blanco, M. Granda, Dolores Gutierrez, F. R. Reinoso & R. Menéndez. *The effect of temperature in the preparation of graphenes by the thermal exfoliation and reduction of graphite oxide.* Comunicación tipo Oral.

Carbon 2012. Krakow (Polonia) 17-22/06/2012

3. C. Botas, P. Álvarez, R. Santamaría, M. Granda, C. Blanco, D. Gutiérrez, F. Rodríguez-Reinoso & R. Menéndez. *Influence of temperature on the characteristics of thermally reduced graphene.* Comunicación tipo poster.
4. C. Botas, P. Álvarez, R. Santamaría, M. Granda, C. Blanco, D. Gutiérrez, E. O. Jardim, F. Rodríguez-Reinoso & R. Menéndez. *Hydrogen thermal reduction of graphene oxide synthesized from graphites of different crystallinity.* Comunicación tipo oral.

Graphene 2012. Bruselas (Belgica) 10-13/04/2012

5. P. Álvarez, C. Botas, R. Santamaría, C. Blanco, M. Granda & R. Menéndez. *Different chemical approaches to produce graphene derivatives.* Comunicación tipo poster.

Carbon 2011. Shanghai (China) 24-29/07/2011

6. R. Menéndez, C. Botas, P. Álvarez, R. Zamani, C. Magén, Jordi Arbiol & J.R. Morante. *Local chemical structure of graphene oxides and reduced graphene oxides obtained from graphites of different crystallinity.* Comunicación tipo oral.
7. C. Botas, P. Álvarez, R. Santamaría, M. Granda, C. Blanco, M.D. Gutiérrez and R. Menéndez. *Understanding the chemistry involved in the whole preparation process of graphene materials from pitch-based graphites.* Comunicación tipo oral.
8. S. Roldán, Z. González, C. Botas, P. Álvarez, R. Santamaría, M. Granda, C. Blanco & R. Menéndez. *Electrochemical behaviour of different chemically modified graphenes.* Comunicación tipo oral.

Imaginenano 2011. Bilbao 11-14/05/2011

9. Z. González, C. Botas, S. Roldán, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda & R. Menéndez. *Graphene derivatives as positive electrode materials in a vanadium redox flow battery.* Comunicación tipo poster.
10. C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría and M. Granda & R. Menéndez. *Graphene oxides from graphites of different crystallinity.* Comunicación tipo poster.

Hybrid Materials 2011. Estrasburgo (Francia) 06-10/03/2011

11. C. Botas, P. Álvarez, M. D. Gutiérrez, M. Granda, R. Santamaría, C. Blanco & R. Menéndez. *Influence of the raw graphite on the characteristics of graphene monolayers.* Comunicación tipo poster.

2.2. CONGRESOS NACIONALES

IBEROMAT XII. Alicante (Spain) 30/05-1/06/2012

12. C. Botas, P. Álvarez, R. Santamaría, M. Granda, C. Blanco, D. Gutiérrez, F. Rodríguez-Reinoso y R. Menéndez. *Influencia de la temperatura en las características del grafeno obtenido por reducción térmica.* Comunicación tipo oral.
13. C. Botas, P. Álvarez, R. Santamaría, M. Granda, C. Blanco, E. O. Jardim, Francisco Rodríguez-Reinoso y R. Menéndez. *Reducción térmica con hidrógeno de óxidos de grafeno sintetizados a partir de grafitos de diferente cristalinidad.* Comunicación tipo oral.

Power our future 2012. Vitoria (Spain), 19-20/03/2012.

14. Z. González, S. Roldán, C. Botas, P. Álvarez, Claro Blanco, R. Santamaría, M. Granda & R. Menéndez. *Thermally reduced graphite oxide as positive electrode in vanadium redox flow batteries.* Comunicación tipo oral.

Nanospain 2012, Santander (Spain) 01/03/2012

15. R. Menéndez, C. Botas, C. Blanco, M. Granda, R. Santamaría and P. Álvarez. *Preparation of graphenic materials of different structure by using different graphites and/or different technologies.* Comunicación tipo póster.

XI Reunión GEC. Badajoz (Spain) 24- 26/10/2011.

16. C. Botas, P. Álvarez, R. Santamaría, M. Granda, C. Blanco, D. Gutiérrez & R. Menéndez. *Síntesis de óxidos de grafeno a partir de grafitos de diferente cristalinidad.* Comunicación tipo oral.