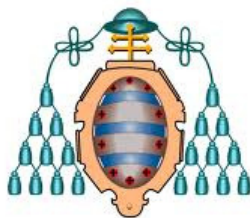


TRABAJO FIN DE MASTER



UNIVERSIDAD DE OVIEDO
Departamento de Ciencia de los Materiales
e Ingeniería Metalúrgica

ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DEL ÓXIDO DE GRAFENO CON EL TIEMPO



INSTITUTO NACIONAL DEL CARBÓN

DIRIGIDO POR:

Dra. Rosa Menéndez López

Dra. Cristina Botas Velasco

Vanessa García Martínez

*La posibilidad de realizar un sueño es lo
que hace que la vida sea interesante.*

Paulo Coelho

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Los materiales de carbono.....	1
1.2. El Grafeno.....	4
1.2.1. Síntesis del grafeno.....	4
1.2.2. Propiedades del grafeno.....	8
1.2.3. Aplicaciones y futuras perspectivas.....	8
1.3. El óxido de grafeno.....	10
1.3.1. Síntesis del óxido de grafeno.....	10
1.3.2. Estructura del óxido de grafeno.....	13
1.3.3. Propiedades y aplicaciones del óxido de grafeno.....	16
1.4. Reducción del óxido de grafeno.....	18
1.4.1. Reducción química.....	20
1.4.2. Reducción térmica.....	20
1.5. Técnicas de caracterización del GO.....	22
1.5.1. Técnicas de análisis térmico.....	22
1.5.1.1. <i>Análisis Térmico Gravimétrico.....</i>	22
1.5.1.2. <i>Desorción Térmica Programada.....</i>	23
1.5.2. Técnicas de análisis espectroscópico.....	23
1.5.2.1. <i>Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier.....</i>	23
1.5.2.2. <i>Espectroscopía Visible-Ultravioleta.....</i>	24
2. OBJETIVOS.....	26

3. EXPERIMENTAL	27
3.1. Materiales de partida	27
3.2. Preparación de materiales grafénicos	27
3.2.1. Oxidación del grafito.....	27
3.2.2. Exfoliación del óxido de grafito.....	28
3.3. Técnicas de análisis	29
3.3.1. Técnicas microscópicas.....	29
3.3.1.1. <i>Microscopía Óptica</i>	29
3.3.1.2. <i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>	30
3.3.1.3. <i>Microscopía Electrónica de Transmisión</i>	30
3.3.1.4. <i>Microscopía de Fuerza Atómica</i>	31
3.3.2. Técnicas de análisis térmico.....	31
3.3.2.1. <i>Desorción Térmica Programada</i>	31
3.3.2.2. <i>Análisis Térmico Gravimétrico</i>	34
3.3.3. Técnicas espectroscópicas.....	35
3.3.3.1. <i>Difracción de Rayos X</i>	35
3.3.3.2. <i>Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X</i>	36
3.3.3.3. <i>Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier</i>	36
3.3.3.4. <i>Espectroscopía Visible-Ultravioleta</i>	37
3.3.4. Otras técnicas.....	38
3.3.4.1. <i>Análisis Elemental</i>	38
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
4.1. Selección del GO	39
4.2. Caracterización del GO	40

4.3. Estabilidad del GO con el tiempo.....	42
4.3.1. Análisis visual.....	42
4.3.2. Espectroscopía Visible-Ultravioleta.....	43
4.3.3. Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier...	46
4.3.4. Análisis Elemental.....	46
4.3.5. Análisis Termogravimétrico.....	47
4.3.6. Desorción Térmica Programada.....	50
5. CONCLUSIONES.....	63

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento a las Dras. Rosa Menéndez y Cristina Botas por la gran ayuda que me han prestado. Sus recomendaciones, su apoyo incondicional y su implicación han sido esenciales para poder concluir este trabajo.

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas por permitirme desarrollar este trabajo en el INCAR.

A todos los miembros del grupo de materiales compuestos del INCAR, que han sido mis compañeros durante estos meses y que desde el primer momento me han acogido como “uno más”, me han enseñado mucho y me han ayudado siempre. Gracias.

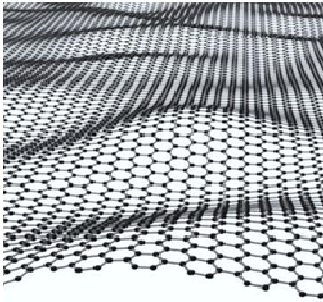
Agradecer también a los Dres. Jaime Viña Olay e Inés Fernández Pariente (coordinadores del Master) y a todos los profesores que, en cada clase, han intentado dar lo mejor de sí mismos.

A todos mis compañeros del Master, con los que he podido compartir, además de muchas clases y mucho trabajo, muy buenos momentos que han hecho que esta etapa sea más sencilla.

A mis amigos que, a pesar de que este año no he podido compartir muchas cosas con ellos, siempre me han estado animando y apoyando.

A mis padres, mi hermana y mis abuelos (cuyo recuerdo sigue muy presente en mi corazón) por su sacrificio continuo para conseguirme un futuro mejor; por haber creído siempre en mí y por enseñarme todo lo que hoy soy como persona.

Y por último, a ti Rober, por aguantarme; por estar siempre ahí, cuando te necesito y cuando pienso que no te necesito; por ser crítico con mis pensamientos y mí trabajo; por animarme siempre y en todo momento. Te quiero mucho.



1. INTRODUCCIÓN

1. 1. LOS MATERIALES DE CARBONO

El carbono es uno de los elementos químicos más abundantes de la naturaleza y constituye uno de los pilares básicos de la química orgánica. Se conocen cerca de 16 millones de compuestos de carbono y forma parte de todos los seres vivos.

Por su configuración electrónica ($1s^2 2s^2 2p^2$) tiene la capacidad de formar distintos tipos de enlace dando lugar a una gran variedad de materiales con estructuras y propiedades muy diferentes. Los principales tipos de enlaces que puede formar el átomo de carbono se detallan a continuación:

- La combinación de átomos de carbono con **hibridación sp^1** (Tabla 1.1), donde participa un electrón en el orbital 2s y un electrón en el orbital 2p, da lugar a cadenas 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. Este tipo de enlace lo presentan los *carbinos* que pueden tener una estructura lineal o cíclica.
- En la **hibridación sp^2** (Tabla 1.1), el orbital atómico 2s se combina 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 sp^2 se forma una red plana de tipo hexagonal.
- La hibridación del orbital 2s con los tres orbitales 2p da lugar a la **hibridación sp^3** (Tabla 1.1) que genera cuatro orbitales dispuestos en forma de tetraedro, que da lugar a sólidos con estructuras tridimensionales rígidas e isotropas.

Tabla 1.1. Tipos de hibridación del carbono

TIPOS DE HIBRIDACIÓN	
<p>Diagrama de hibridación sp: un orbital s se combina con un orbital p para formar dos orbitales sp y dos orbitales p no hibridados. Los orbitales sp se orientan en una línea recta, resultando en una geometría lineal.</p>	sp
<p>Diagrama de hibridación sp^2: un orbital s se combina con dos orbitales p para formar tres orbitales sp^2 y un orbital p no hibridado. Los orbitales sp^2 se orientan en un plano, resultando en una geometría trigonal plana.</p>	sp^2
<p>Diagrama de hibridación sp^3: un orbital s se combina con tres orbitales p para formar cuatro orbitales sp^3. Los orbitales sp^3 se orientan en los vértices de un tetraedro, resultando en una geometría tetraédrica.</p>	sp^3

El carbono es un sólido a temperatura ambiente y dependiendo de las condiciones de formación puede encontrarse en la naturaleza en distintas formas alotrópicas (Figura 1.1) o como carbono amorfo. Las primeras formas alotrópicas conocidas del carbono fueron el **grafito** y el **diamante**. En el grafito, cada átomo de carbono está vinculado a otros tres en un plano compuesto de celdas hexagonales. Estos planos están unidos entre sí por fuerzas de Van der Waals. En el caso del diamante, cada átomo se une a otros cuatro átomos de carbono dando lugar a una estructura tridimensional rígida e isotrópica.

Recientemente, se han descubierto otras estructuras, elevando el número de alótopos del carbono a cinco. Así, en 1985 H. Kroto descubrió los **fullerenos** donde los átomos de carbono se combinan formando hexágonos y pentágonos en una estructura cerrada en forma de esfera. En 1991 el japonés S. Iijima descubrió los **nanotubos** de carbono que presentan una estructura en forma de redes hexagonales de carbono curvadas y cerradas. Finalmente, en 2004 Konstantin Novoselov y Andrew Geim consiguieron aislar por primera vez el **grafeno** a partir de grafito pirolítico altamente orientando (HOPG, de sus siglas en inglés). El grafeno puede definirse como 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 estructura semejante a la de un panal de abeja.

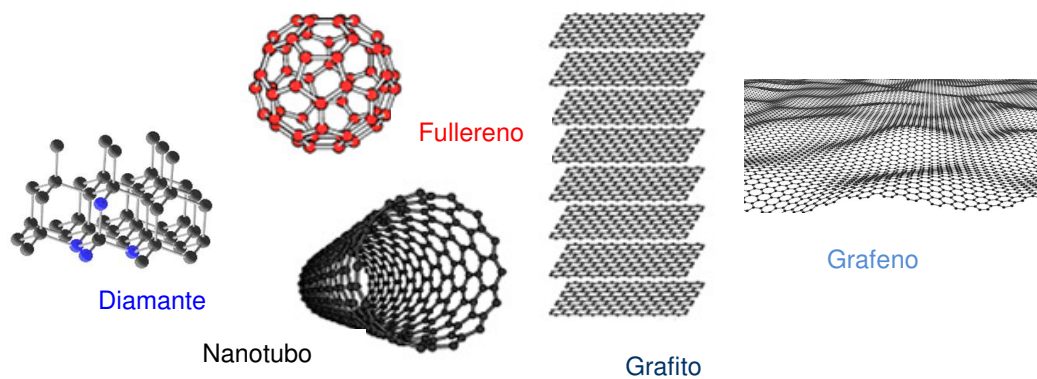


Figura 1.1. Formas alotrópicas del carbono

1. 2. EL GRAFENO

El término **grafeno** se propuso en 1986 para definir a cada una de las capas del grafito^{1,2}. En 2004, como se ha comentado en el apartado 1, los científicos K. Novoselov y A. Geim³ consiguieron aislar láminas individuales de grafeno utilizando una técnica de exfoliación mecánica conocida como “Scotch Tape”, que consiste en la exfoliación repetida de una pieza de grafito empleando cinta adhesiva. Hasta ese momento se creía que el grafeno sólo podía existir como constituyente básico de otros materiales grafiticos, ya que se suponía que los cristales estrictamente bidimensionales eran termodinámicamente inestables, por lo que su obtención aislada abrió la puerta a una nueva línea de investigación, la de los materiales bidimensionales^{4,5}.

En 2010, A. Geim y K. Novoselov fueron galardonados con el Premio Nobel de Física por sus innovadores experimentos con el grafeno, un material bidimensional con unas propiedades físico-químicas extraordinarias.

1.2.1. Síntesis del grafeno

En la actualidad existen muchos métodos para obtener grafeno, pero ninguno es perfecto, ya que generalmente, los que proporcionan láminas de alta calidad no permiten una producción elevada a un precio razonable, y los que generan altos rendimientos de producción dan lugar a grafenos con mayor número de defectos (Figura 1.2).

¹ J. Jecquidez & C. Mazieres. Carbon, 24 (1986); 757

² V. Singh et al. Progress in Materials Science, 56 (2011); 1178

³ K.S. Novoselov et al. Science, 306 (2004) ; 666

⁴ S.J. Wang et al. Carbon, 48 (2010); 1815

⁵ R.T Yang. et al. Carbon, 19 (1984); 163.

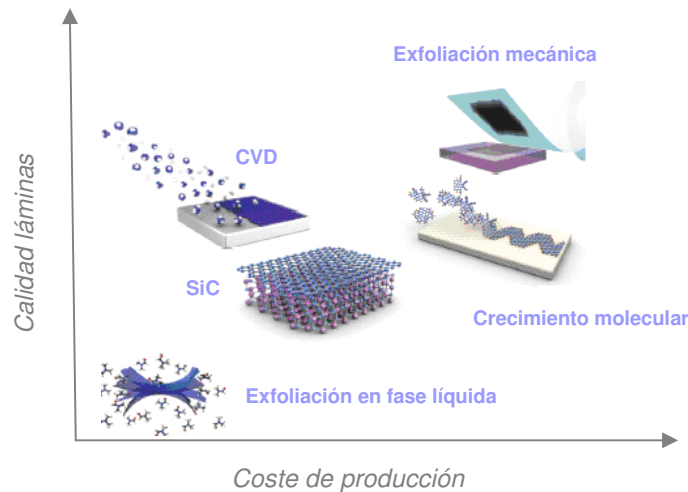


Figura 1.2. Precio de producción de grafeno a gran escala frente a la calidad de las láminas

La **exfoliación mecánica** consiste en ir separando las capas de HOPG manualmente con cinta adhesiva. Actualmente este procedimiento se está simplificando, de tal forma que lo que se hace es una primera exfoliación empleando la cinta adhesiva; posteriormente, el grafito depositado en la cinta se presiona sobre una superficie, generalmente sobre un sustrato de Si/SiO₂ y después se frota suavemente la parte trasera de la cinta para asegurar el contacto entre el HOPG y el sustrato. Finalmente, se retira lentamente la cinta adhesiva dejando monoláminas de grafeno depositadas sobre el sustrato, junto con copos de varias capas de grafeno y material gráfitico. Este método permite obtener grafenos de alta calidad estructural y gran tamaño (~ 200 μm), pero tiene el inconveniente de que el rendimiento que se alcanza es muy bajo y además, no es posible posicionar estas láminas de manera controlada, por lo que no sería un método adecuado para producir grafeno a escala industrial.

La **exfoliación en fase líquida**^{2,6} es una alternativa a la exfoliación mecánica que se basa en aumentar la distancia interlaminar entre las capas de grafito para disminuir la interacción entre ellas (fuerzas de Van der Waals) y poder separar las láminas. Entre las distintas estrategias que se emplean para separarlas fácilmente se incluye la intercalación de pequeñas moléculas (cloruros o fluoruros metálicos, NaCl, o SbF₅, entre otras)⁷ o polímeros que generan compuestos de intercalación del grafito que son exfoliados por ultrasonidos. Otra alternativa es oxidar previamente el grafito para obtener el óxido de grafeno (GO). En el siguiente apartado (Apdo. 1.2) se comentará en más profundidad las características del GO y el proceso de obtención de grafenos por este procedimiento.

Los dos procedimientos anteriores forman parte del grupo de los denominados *métodos top-down* (Figura 1.3), que producen estructuras muy pequeñas desde materiales de mayores dimensiones. Por otro lado, se encuentran los *métodos bottom-up* (Figura 1.3) en los que se parte de pequeñas moléculas, generalmente en forma gaseosa, para formar láminas de grafeno. Éste es el caso de la **descomposición térmica del carburo de silicio** (SiC), mediante evaporación de los átomos de silicio del cristal de SiC y grafitización parcial de la lámina superior al reorganizarse los átomos de carbono.

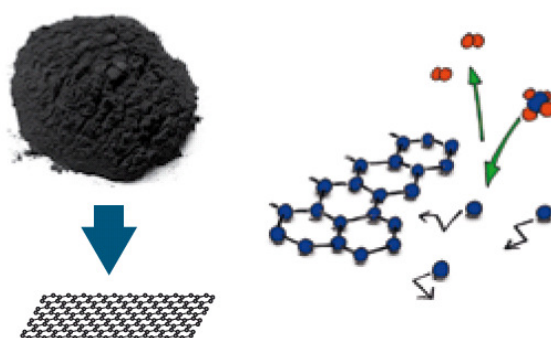


Figura 1.3. *Métodos top-down (izquierda) y bottom-up (derecha)*

⁶ M. Inagaki et al. J. Mater. Chem., 21 (2011); 3280

⁷ F. Bonaccorso et al. Materials Today, 15 (2012); 564

El **depósito químico en fase vapor** (CVD del inglés Chemical Vapour Deposition) es otra técnica de este tipo que se basa en la descomposición a alta temperatura de hidrocarburos sobre un sustrato metálico (generalmente níquel o cobre)⁸, de tal forma que los átomos resultantes de la descomposición se reorganizan formando una o varias láminas de grafeno.

Otra técnica bottom-up, es el **crecimiento molecular** de pequeñas moléculas orgánicas, como benceno o policarburos aromáticos, cuya estructura y grupos funcionales pueden ser controlados para producir grafenos⁹.

Existen otros métodos para la obtención de grafeno, como son la apertura de nanotubos y nanofibras, la intercalación de metales alcalinos en el grafito, la fotoexfoliación del grafito o la segregación y precipitación de carbono en sustratos metálicos. Además, teniendo en cuenta la imparable actividad investigadora en la búsqueda de nuevas vías de síntesis o la mejora de las ya existentes, es de esperar importantes avances a corto plazo.

⁸ H. Huang et al. ACS Nano, 2 (2008); 2513

⁹ K. Kim et al. Nature, 457 (2009); 706

1.2.2. Propiedades del grafeno

El grafeno es un cristal bidimensional de espesor correspondiente a un solo átomo de carbono, lo que le confiere algunas de sus extraordinarias propiedades, entre las cuales cabe destacar:

- Es casi completamente transparente y tan denso, que ni siquiera el helio lo atraviesa.
- Es más duro que el diamante y 200 veces más resistente que el acero.
- Es igual de ligero y más flexible que las fibras de carbono.
- Es capaz de soportar la radiación ionizante.
- Prácticamente no tiene efecto Joule.
- Tiene alta movilidad de portadores, así como un bajo nivel de ruido, lo que permite que sea utilizado como canal en transistores de campo (Field-Effect Transistor o FET, en inglés).
- Tiene un gap de energía nulo lo que hace que este material se comporte simultáneamente como un metal y semiconductor¹⁰.
- Puede reaccionar químicamente con otras sustancias para formar compuestos con diferentes propiedades.

1.2.3. Aplicaciones y futuras perspectivas del grafeno

La obtención del grafeno ha abierto una nueva era en el campo de la Química Física y de la Ciencia de Materiales. Desde entonces, han surgido gran número de aplicaciones debido a sus propiedades electrónicas, mecánicas, ópticas y térmicas.

En el campo de la **electrónica** se están produciendo tintas conductoras basadas en grafeno que se pueden utilizar para fabricar antenas de identificación por radiofrecuencia y contactos eléctricos. Además, el grafeno permite desarrollar pantallas flexibles, planas y transparentes y móviles ultrafinos, lo que ha revolucionado el mundo de la telefonía móvil y las pantallas táctiles.

Actualmente se están desarrollando prototipos de grafeno para **informática**, concretamente para *transistores de microprocesadores*¹¹. Además, se prevé conseguir grandes avances en el área de las **telecomunicaciones** donde se está empleando para desarrollar la próxima generación de dispositivos (fotodetectores y antenas) que serán decenas o cientos de veces más rápidos que los actuales, consiguiendo así *conexiones de Internet ultrarrápidas*, debido a la enorme movilidad y velocidad de los electrones en este material.

Para este tipo de aplicaciones es necesario emplear grafenos de muy alta calidad, sin vacantes ni grupos funcionales. Sin embargo, para otro tipo de aplicaciones como son **almacenamiento de energía** (*baterías y supercondensadores*), **catálisis**, **sensores** o **reducción selectiva de contaminantes** estos defectos en las láminas grafénicas pueden ser rentabilizados.



Figura 1.4. Diversas aplicaciones del grafeno

¹⁰ J. González et al. Investigación y Ciencia, 408 (2010); 42

¹¹ H. Wang et al. IEEE Electron Device Letters, 30 (2009); 547

1. 3. EL ÓXIDO DE GRAFENO

El GO es una lámina de grafeno funcionalizada con diferentes grupos oxigenados, que se puede emplear como precursor del grafeno o como un material grafénico en sí mismo. Es aislante, higroscópico, con alto contenido en oxígeno y muy hidrofílico¹².

1.3.1. Síntesis del óxido de grafeno

Se suele llevar a cabo partiendo de grafito y sometiéndolo a una **oxidación** con agentes químicos en medio ácido para obtener así el óxido de grafito, que posteriormente se **exfolia** (Figura 1.5).

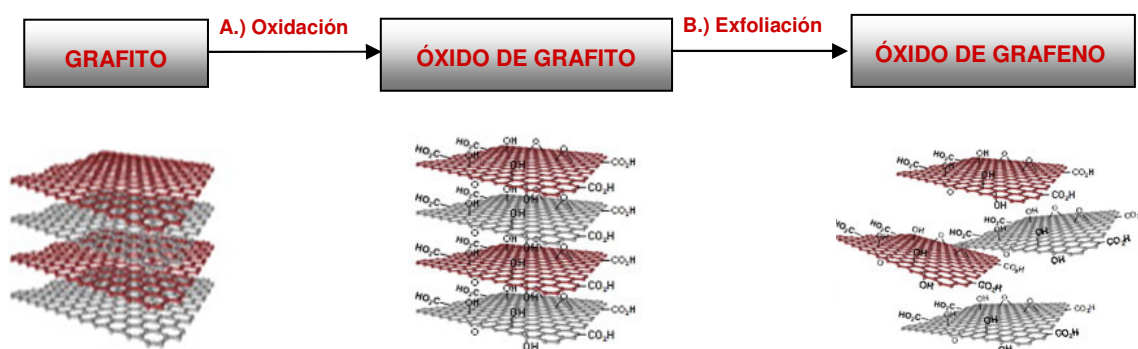


Figura 1.5. Preparación del GO.

A.) Oxidación del grafito

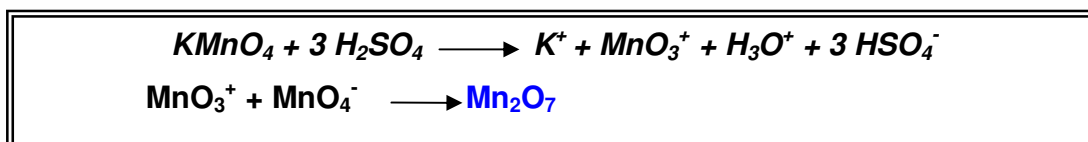
Existen diferentes métodos para llevar a cabo la oxidación del grafito. El primero fue desarrollado por el químico británico B.C. Brodie¹³ en el año 1859 cuando se propuso estudiar la estructura del grafito a través de su reactividad. Una de las reacciones que empleó implicaba la adición de clorato potásico (KClO_3) en una mezcla de grafito y ácido nítrico fumante (HNO_3). El resultado fue un sólido marrón compuesto por carbono, hidrógeno y oxígeno que tenía una masa total superior a la del grafito de partida. Brodie observó que este material se dispersaba en agua neutra o básica, pero no en medio ácido, lo que le llevó a denominarlo ácido gráfico.

¹² D. Chen et al. Chem. Review, 112 (2012); 6027

¹³ B.C. Brodie. Trans. R. Soc. London, 179 (1859); 249

Años después Staudenmaier¹⁴ mejoró el método de Brodie añadiendo ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄), del tal forma que la acidez de la reacción aumentaba. Además, el KClO₃ lo añadió en múltiples alícuotas durante el transcurso de la reacción en vez de en un solo paso. Estas modificaciones le permitieron obtener un compuesto con una estequiometría diferente a la que años atrás había obtenido Brodie.

Posteriormente, en el año 1937 Hofmann¹⁵ introdujo una nueva modificación en el método de oxidación del grafito, sustituyendo el HNO₃ fumante por HNO₃ concentrado. Fue finalmente en el año 1958 cuando **Hummers y Offeman**¹⁶ 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 potásico (KMnO₄), nitrato sódico (NaNO₃) y H₂SO₄ concentrado. Aunque el KMnO₄ es un oxidante ampliamente empleado, la especie reactiva es en realidad el óxido de manganeso (VII) o Mn₂O₇ que se forma al reaccionar el KMnO₄ con el H₂SO₄, tal y como se muestra en el Esquema 1.1.



Esquema 1.1. Formación del óxido de manganeso (VII) a partir del permanganato potásico en presencia de un ácido fuerte.

¹⁴ L. Staudenmaier. Ver. Dtsch. Chem. Ges, 31 (1898); 1481

¹⁵ H. L. Poh et al. Nanoscale, 4 (2012); 3515

¹⁶ W. Hummers & R. Offeman: J.Am. Chem. Soc., 80 (1958); 1339

Los métodos de oxidación química del grafito que se emplean en la actualidad presentan algunas variaciones respecto a los originales, aunque en lo fundamental no han cambiado, ya que todos ellos emplean agentes oxidantes en medio ácido. Así, por ejemplo, para el caso del método Hummers se ha llegado a duplicar la cantidad de KMnO_4 ¹⁷ empleado o bien, además de esto, se ha empleado como medio ácido una mezcla de H_2SO_4 y ácido fosfórico (H_3PO_4). La mayor parte de estas pequeñas modificaciones se llevaron a cabo con el fin de lograr un mayor grado de oxidación del grafito, o con la intención de reducir la emisión de gases tóxicos (NO_2 , N_2O_4 , ClO_2 , entre otros) durante el desarrollo de la reacción.

Los óxidos de grafito preparados por los métodos descritos anteriormente tienen un alto grado de oxidación, siendo los más estables los preparados por el método Brodie¹⁸. Es importante señalar que las características estructurales, tanto del óxido de grafito como del GO resultante, estarán fuertemente influenciadas por el método de oxidación empleado.

B.) Exfoliación del óxido de grafito

El óxido de grafito, al igual que el de grafeno 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 ellas, de forma reversible, de 6 a 12 Å¹⁹. Los grupos funcionales introducidos entre los planos basales del grafito aumenta la distancia interlaminar, lo que hace que disminuyan las fuerzas de Van der Waals, de tal forma que las capas se separan al aplicar ultrasonidos. Además, estos grupos funcionales aumentan el carácter hidrofílico de las láminas separadas y provocan fuerzas de atracción y repulsión electrostáticas que hacen que las suspensiones de GO sean estables^{9,11}.

¹⁷ D.C. Marcano et al. ACS nano, 4 (2010); 4806

¹⁸ S. Mao et al. RSC Adv., 2 (2012); 2643

¹⁹ S. Park & R.S. Rufo. Nat. Nanotechnol., 4 (2009); 217

Por esta razón, para obtener GO de forma sencilla se puede introducir el óxido de grafito en un baño de ultrasonidos en agua²⁰ o en un disolvente adecuado²¹. Otra alternativa consiste en agitar mecánicamente la mezcla durante un tiempo suficiente para producir la deslaminación²². Es importante controlar el tiempo de ultrasonidos o de agitación mecánica, ya que la energía externa aplicada sobre las láminas de GO reduce su tamaño por acumulación de tensiones²³.

1.3.2. Estructura del óxido de grafeno

La estructura del GO ha sido objeto de numerosos debates en los últimos años. En realidad, no es de extrañar que no exista un consenso sobre la fórmula molecular, estructura y tipo y distribución de los grupos oxigenados en este material, ya que su estequiometría depende tanto del tipo de grafito del que provenga²⁴ como de las condiciones del proceso de oxidación. Resulta, por tanto, más correcto hablar de óxidos de grafeno y no de óxido de grafeno, ya que éstos pueden ser sustancialmente diferentes entre sí. Algunos de los modelos estructurales propuestos a lo largo de los años se muestran en la Figura 1.6.

²⁰ S. Stankovich et al. Carbon, 45 (2007); 1558

²¹ J.I. Paredes et al. Langmuir, 24 (2008); 10560

²² I. Jung et al. Nano Lett, 7 (2007); 3569

²³ C. Botas. Carbon (2013). <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.06.096>

²⁴ C. Botas et al. Carbon, 50 (2011); 275

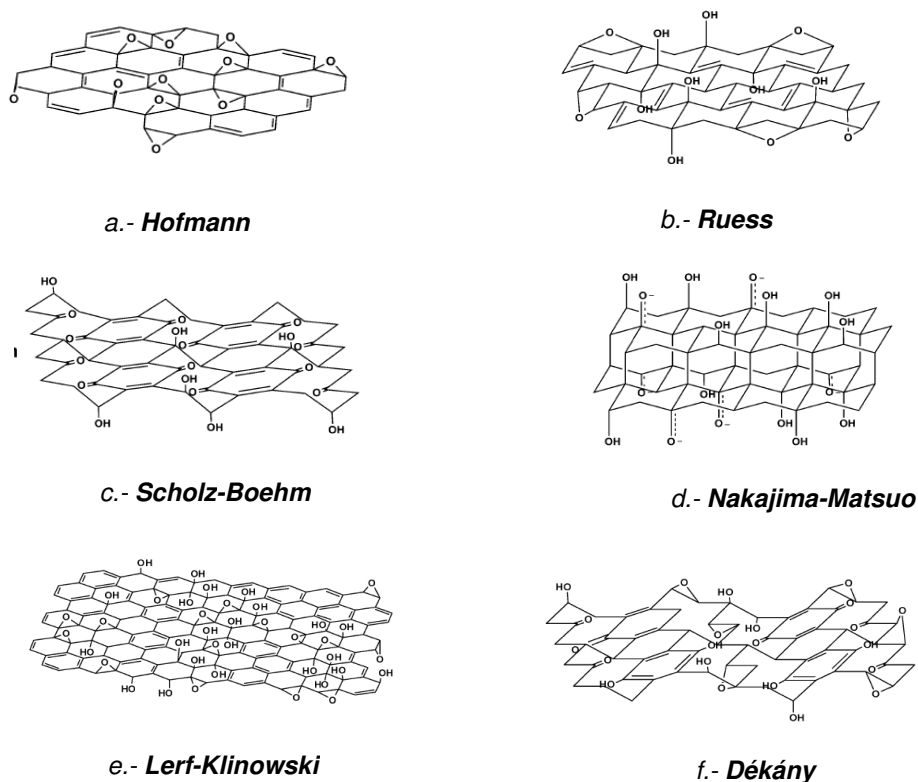


Figura 1.6. Modelos de estructuras propuestas para el GO

En el año 1939 **Hofmann** y **Holst**²⁵ propusieron un modelo sencillo con grupos epoxi distribuidos al azar a través del plano basal. Posteriormente, **Ruess**²⁶ (1946) sugirió una estructura en la que además de los grupos epoxi, existen también grupos hidroxilo y grupos éter que establecen puentes de oxígeno entre átomos de carbono 1 y 3, por lo que la estructura de las láminas de carbono es tridimensional y está fuertemente distorsionada. Por su parte, **Scholz** y **Boehm**²⁷ (1969) sustituyeron completamente los grupos epoxi y éter de la estructura por grupos carbonilo e hidroxilo. Entre tanto, el modelo de **Nakajima-Matsuo**²⁸ difiere de los anteriores en que los átomos de oxígeno de los grupos epoxi unen capas adyacentes.

²⁵ U. Hofmann & R. Holst. R. Ver. Dtsch. Chem. Ges, 72 (1939); 754

²⁶ G. Ruess. Monatsh. Chem., 76 (1946); 381

²⁷ W. Scholz & H.P.Boehm; Z. Anorg. Allg. Chem., 369 (1969); 327

²⁸ T. Nakajima & A. Matsuo. Carbon, 32 (1994); 469

Lerf y Klinowski²⁹ propusieron otro modelo al comprobar que todos los expuestos anteriormente (con la excepción de proponer 1,2-éteres en lugar de 1,3-éteres), estaban de acuerdo con los resultados que ellos mismos habían obtenido mediante resonancia magnética nuclear. El modelo de **Dékány**³⁰ incorpora las características de las estructuras que anteriormente habían sido propuestas por Ruess y Sholz-Boehm.

En la actualidad, el modelo más aceptado incluye diferentes grupos oxigenados distribuidos al azar dentro de la lámina de GO (Figura 1.7). Dentro de estos, puede haber grupos epoxi o hidroxilo situados en el interior de los dominios aromáticos (Figura 1.7, A y B respectivamente), o bien en el borde de los mismos (Figura 1.7, A' y B' respectivamente), así como carbonilos (Figura 1.7, C) y ácidos carboxílicos (Figura 1.7, D) en el borde de los dominios aromáticos. No obstante, como ya se ha mencionado anteriormente, no se puede proponer un modelo exacto para la estructura del GO, ya que el tipo de grupos funcionales y su distribución vienen determinados por las variaciones en el método de oxidación y por el material de partida (grafito) y esto, a su vez, condicionará también sus propiedades.

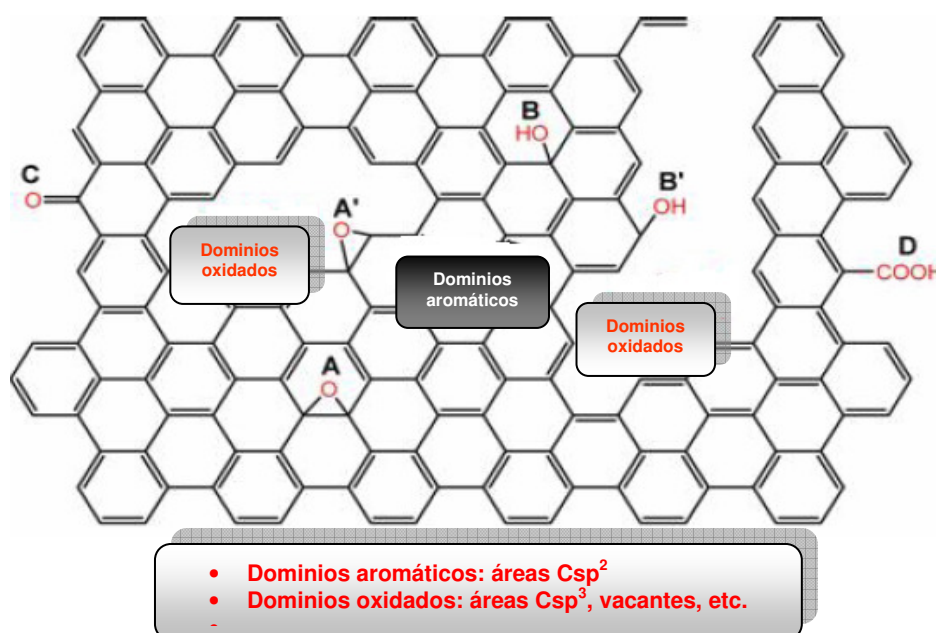


Figura 1.7. Estructura esquemática del GO

²⁹ A. Lerf et al. J.Phys. Chem. B, 102 (1998); 4477

³⁰ J. Dékány et al. Chem. Mater., 18 (2006); 2740

1.3.3. Propiedades y aplicaciones del óxido de grafeno

El GO no sólo se emplea como precursor de materiales grafénicos por ser susceptible de ser reducido y funcionalizado, sino que además es un material bidimensional al igual que el grafeno, con muchas propiedades interesantes y posibles aplicaciones derivadas de ellas. Algunas de estas propiedades y posibles aplicaciones se describen a continuación:

- El GO se dispersa fácilmente en agua mediante ultrasonidos o agitación mecánica. Además, también puede suspenderse en otros disolventes orgánicos como el dimetilformamida (DMF), N-metil pirrolidona (NMP) o el tetrahidrofurano (THF) ya que es anfifílico, una propiedad de los tensoactivos que pueden tanto atraer como repeler el agua.
- Los grupos hidroxilo, epoxi y carbonilo presentes en la estructura del GO hacen que éste sea muy hidrofílico, de tal forma que las moléculas de agua adsorbidas tienden a acumularse entre las láminas del GO incluso después de largos periodos de secado. Esto puede dar lugar a la formación de enlaces por puentes de hidrógeno entre los grupos oxigenados y las moléculas de agua, lo que tendrá gran influencia en sus propiedades electrónicas, mecánicas y estructurales³¹.
- El GO es en general un **aislante**, aunque su conductividad depende de sus propiedades químicas y estructurales, especialmente del desorden producido por los grupos Csp³. Sin embargo, al reducirlo para obtener grafeno (u óxido de grafeno reducido -rGO-) sus propiedades cambian, por lo que puede llegar a ser un semiconductor o incluso un semi-metal como el grafeno. Además, las láminas de GO se puede depositar básicamente sobre cualquier sustrato para (después de ser reducido o no, según la aplicación posterior) ser empleadas en la fabricación de elementos electrónicos flexibles, sensores químicos, células solares, etc³².

³¹ A. Lerf et al. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 67 (2006); 1106

³² G. Eda et al. Nature Nanotechnology, 3 (2008); 270

- Se ha demostrado que las películas de GO son **antibacterianas**³³, por lo que podrían tener múltiples aplicaciones en el campo de la medicina o de la industria alimentaria, entre otros.
- El equipo de Andre Geim, Rahul Fair e Irina Grigorieva ha comprobado que las membranas hechas de GO son impermeables a todos los gases y líquidos, a excepción del agua³⁴.
- Puede emplearse para eliminar residuos radiactivos de aguas³⁵.
- Los GOs son fácilmente funcionalizables, tanto covalentemente como no covalentemente, lo que abre una puerta a un sinfín de aplicaciones, entre las que se encuentra el campo de la **biomedicina** para su empleo, por ejemplo, como portador de fármacos, o el área de la **fotocatálisis**^{36,37}.
- Se ha encontrado que el GO es **fluorescente**, y por ello ya ha sido empleado para crear **biosensores** fluorescentes que se utilizan en biomedicina para la detección del ADN y de proteínas, con la esperanza de que mejorar el diagnóstico del VIH³⁸.

De acuerdo con lo anterior, el GO es un material con un gran potencial, que además puede obtenerse en grandes cantidades de forma relativamente sencilla y económica.

³³ W. Hu et al. ACS Nano, 4 (2010); 4317

³⁴ Physicworld.com

³⁵ A. Yu et al. Phys. Chem. Chemphys, 15 (2013); 2321

³⁶ Y. Min et al. Chemical Engineering Journal, 193-194 (2012); 203

³⁷ H. Zang et al. ACS Nano, 4 (2010); 380

³⁸ Y. He et al. Small Nano Micro, 9 (2013); 2097

1. 4. REDUCCIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO

El GO, como ya se ha comentado en el apartado 1.3, es una lámina de grafeno funcionalizada con grupos oxigenados. La pérdida de aromaticidad como consecuencia de la introducción de estos grupos es la causante de su carácter de aislante eléctrico. No obstante, la conductividad eléctrica se puede recuperar mediante la restauración de enlaces Csp^2 , por lo que una de las reacciones más importantes en el proceso de preparación de grafeno es la reducción del GO³⁹. Los rGOs, debido a la severidad del tratamiento, contienen en mayor o menor medida defectos que pueden consistir en vacantes atómicas, agujeros o grupos funcionales remanentes (Figura 1.8). Es muy difícil una restauración total de la estructura del grafito prístino en el plano basal, siendo éste uno de los grandes retos en la actualidad.

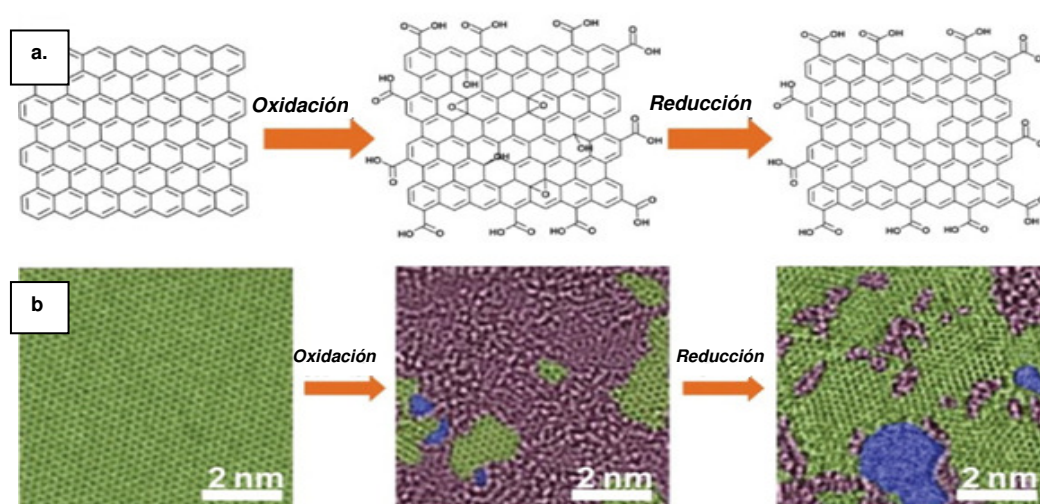


Figura 1.8. a) Modelo estructural del grafeno (izquierda), GO (centro) y rGO. b) Imágenes de UHR-TEM (Microscopio Electrónico de Transmisión de Ultra-Alta Resolución) de las estructuras atómicas del grafeno (izquierda), GO (centro) y rGO. Las áreas verdes, moradas y azules representan dominios sp^2 , dominios desordenados (sp^3) y vacantes atómicas en las láminas respectivamente⁴⁰.

³⁹ D. Dreyer et al. Chem. Soc. Rev, 39 (2010); 228

⁴⁰ D. Krishnan. Nanotoday, 7 (2012); 137

Es importante señalar, que aunque los rGOs presentan menor conductividad eléctrica que los grafenos, debido a los defectos presentes en las láminas, estos defectos pueden ser rentabilizados para otro tipo de aplicaciones que no serían posibles para el caso del grafeno. Así, por ejemplo, los defectos permiten preparar suspensiones sin necesidad de surfactantes y aportan ciertas ventajas en determinadas aplicaciones, por ejemplo en pilas de combustible o en baterías. Además su extrema sensibilidad a pequeñas variaciones en, por ejemplo, la química superficial o el grado de apilamiento, puede ser favorable para algunas aplicaciones como son la detección, conmutación y almacenamiento de datos, la administración de fármacos, etc.

Es sencillo distinguir el rGO de un GO simplemente mediante observación visual, ya que el polvo de GO tiene un color marrón-amarillo y el polvo de rGO es negro (Figura 1.9.a.). Además, en el proceso de reducción tiene lugar la eliminación de grupos funcionales, aumentando la hidrofobicidad del rGO que precipita como un sólido negro (Figura 1.9.b).

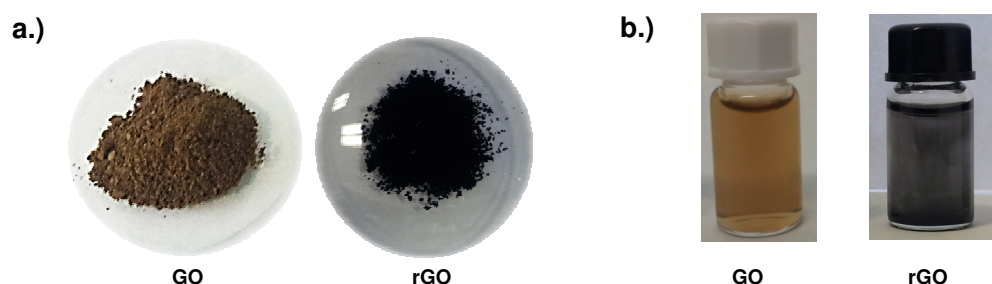


Figura 1.9. a.) Polvo de GO y de rGO, b.) Suspensiones de GO y rGO

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.

1.4.1. Reducción química

Los métodos de reducción química más habituales son aquellos que emplean agentes químicos. Entre ellos, el 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. La toxicidad de este compuesto hace que sea inapropiado para la síntesis de rGO en grandes cantidades, por ello se han buscado otros agentes reductores para sustituirlo. Entre ellos están los híbridos metálicos como el **borohidruro de sodio** ($NaBH_4$) que es más eficaz que la hidracina con los grupos carbonilo, pero su eficacia es baja con los grupos epoxi y los carboxílicos y es incapaz de eliminar los grupos alcohol³⁰. El **ácido ascórbico** (Vitamina C) se propone como sustituto de la hidracina, ya que no es tóxico y permita alcanzar relaciones atómicas C/O semejantes⁴¹. Además de estos, también se han empleado reductores como el ácido yodhídrico (HI), la hidroquinona, la hidroxilamina o la urea, entre otros³⁰.

Dentro de la reducción química también se incluyen métodos como la *reducción fotocatalítica* (empleando catalizadores con el TiO_2), *reducción electroquímica* o la *reducción solvotermal*.

Los principales inconvenientes de la reducción química son que no permite la eliminación completa de los grupos funcionales y que además puede introducir heteroátomos en la estructura, como es el caso del nitrógeno cuando se emplea la hidracina.

1.4.2. Reducción térmica

La reducción térmica se puede realizar a distintas temperaturas (si bien la más empleada en la bibliografía es 1000-1100°C), en diversas atmósferas (vacío, N_2 , He, Ar, H_2 , NH_3 , N_2H_4 , etc.) y/o empleando diferentes fuentes de calor (hornos eléctricos, hornos microondas, láser, plasma, corriente eléctrica o punta AFM calentada). Dependiendo de las condiciones empleadas para su reducción el rGO tendrá diferentes características.

Una de las principales ventajas de la reducción térmica es que permite reducir el GO o exfoliar y reducir directamente el óxido de grafito en un solo paso y, además, no es necesario emplear reactivos químicos. La exfoliación térmica del óxido de grafito se produce por la rápida expansión de los gases (CO, CO₂, H₂O) generados por la descomposición de los grupos funcionales oxigenados. Estos gases originan una presión elevada entre las capas que provoca su separación³⁰.

Los principales inconvenientes de la reducción térmica son la creación de defectos topológicos y vacantes producidos durante la eliminación de los grupos funcionales⁴². No obstante, a temperaturas superiores a 1000°C se favorece la restauración de la estructura sp² lo que permite la obtención de rGOs con conductividades del orden de 2300 S m⁻¹.

⁴¹ M. Fernandez-Merino et al. J. Phys. Chem, 114 (2010); 6426

⁴² H.C. Schiniepp et al. J.Phys. Chem. B, 110 (2006);8535

1. 5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DEL GO

En este trabajo, la caracterización del GO se ha realizado empleando fundamentalmente *técnicas de análisis térmico* y *técnicas espectroscópicas* ya que permiten determinar el tipo de grupos funcionales presentes en el material.

1.5.1. Técnicas de análisis térmico

La definición generalmente aceptada es “un grupo de 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”⁴³.

1.5.1.1. Análisis Térmico Gravimétrico

En un análisis termogravimétrico (TG, de sus siglas en inglés) se registra continuamente la masa de la muestra, colocada en atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente de forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

El equipo utilizado en una TG es una termobalanza que consta de las siguientes partes principales:

- Una microbalanza electrónica y su equipo de control.
- Un horno y sensores de temperatura, habitualmente un termopar colocado en las proximidades de la muestra pero no en contacto con ella.
- Un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (o algunas veces reactiva)
- Un microprocesador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de los datos.

1.5.1.2. Desorción Térmica Programada

La técnica de desorción a temperatura programada (TPD, de sus siglas en inglés) da información acerca de la cantidad de grupos oxigenados de la superficie de los materiales carbonosos, su estabilidad térmica y su naturaleza.

Esta técnica consiste en analizar las especies que se desorben en un determinado material sólido cuando se somete a un programa de temperatura entre unos ciertos valores. Los grupos funcionales oxigenados presentes en el material se descomponen generando CO y/o CO₂ a diferentes temperaturas⁴⁴. TPD es una de las técnicas más utilizadas para evaluar la química superficial de distintos tipos de materiales, aunque existe controversia en la asignación de los picos de las curvas de desorción a determinadas especies de grupos superficiales⁴⁵.

1.5.2. Técnicas de análisis espectroscópico

1.5.2.1. Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia en el infrarrojo es una herramienta versátil que se aplica en la determinación cualitativa y cuantitativa de especies moleculares de todo tipo. Las aplicaciones de esta técnica se dividen en tres grandes categorías relacionadas con las tres regiones espectrales del infrarrojo. La región que más se utiliza es la del infrarrojo medio que se extiende entre aproximadamente 670 y 4.000 cm⁻¹ (2,5 y 14,9 μm). En esta región para los análisis cuantitativos y cualitativos se emplean los espectros de absorción, reflexión y emisión.

⁴³ D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman. Principios de Análisis Instrumental. McGraw-Hill/Interamericana de España S.A.U. 2001

⁴⁴ J.H. Zhou et al. Carbon, 45 (2007); 785

⁴⁵ G. Szymański et al. Carbon, 40 (2002); 2627

Un tipo concreto de espectrometría de reflexión en el infrarrojo medio es la espectrometría de reflectancia difusa en el infrarrojo de transformada de Fourier, que es una forma eficaz de obtener espectros en el infrarrojo directamente sobre muestras pulverizadas como un mínimo de preparación de las mismas. La espectrometría de reflectancia difusa es un proceso complejo que tiene lugar cuando el haz de radiación choca con la superficie de un polvo finamente dividido. En este tipo de muestras tiene lugar una reflexión especular en cada superficie plana. Sin embargo, como hay muchas superficies de estas y se encuentran aleatoriamente orientadas, la radiación se refleja en todas las direcciones. Es característico que la intensidad de la radiación reflejada sea más o menos independiente del ángulo de visión.

1.5.2.2. Espectroscopía Visible-Ultravioleta (Vis-UV)

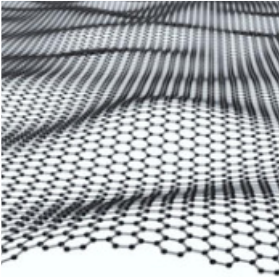
La espectroscopía de adsorción molecular se basa en la medida de la transmitancia (T) o de la absorbancia (A) de disoluciones que se encuentran en cubetas transparentes que tienen un camino óptico b . Normalmente, la concentración c de un analito absorbente está relacionada linealmente con la absorbancia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

$$A = -\log T = \log I_0/I = \epsilon bc$$

siendo I e I_0 las intensidades media e incidente, respectivamente y ϵ el coeficiente de extinción o absortividad molecular. Mediante esta ecuación, por tanto, se puede analizar cuantitativamente una gran variedad de especies, seleccionando adecuadamente la longitud de onda.

Si tenemos una sustancia cualquiera que absorbe en el rango visible ultravioleta, debido a su configuración electrónica no lo hará a una única energía, sino que podrá absorber en un rango de energías con distinta eficiencia en cada una de ellas; esto da lugar al espectro de absorción de la sustancia que indica la intensidad de luz absorbida de cada longitud de onda o energía.

El equipo que se utiliza para medir la absorción o transmisión de luz por parte de la muestra es el espectrofotómetro, que consta de una *fente de luz*, un *sistema óptico* que focaliza el haz de luz y selecciona una longitud de onda fija, el *compartimiento de la muestra* (cubeta de paso óptico), un *sistema óptico* que recibe la luz transmitida por la muestra, la focaliza y selecciona por longitudes de onda, y por último un *detector*.

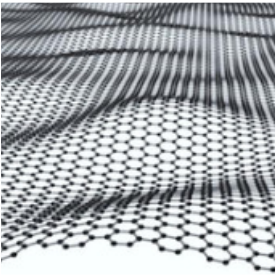


2. OBJETIVOS

El **objetivo general** de este trabajo es estudiar la estabilidad del GO con el tiempo, tanto en suspensión como en sólido, específicamente, su efecto sobre los distintos grupos funcionales presentes en el óxido de grafeno.

El plan de trabajo seguido para alcanzar los objetivos propuestos fue el siguiente:

- ✓ **Síntesis de óxido de grafito** mediante un método Hummers modificado.
- ✓ **Exfoliación** del óxido de grafito mediante ultrasonidos para obtener el óxido de grafeno.
- ✓ **Caracterización del óxido de grafeno** para determinar el porcentaje y tipo de grupos funcionales.
- ✓ **Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno.** Para ello se emplearon óxidos de grafeno de diferente edad (un día, un mes y un año) almacenados, tanto en polvo como en suspensión, expuestos a la luz y mantenidos en la oscuridad. Los óxidos de grafeno fueron caracterizados de la misma manera que los anteriores con el fin de observar los cambios en el porcentaje y tipo de grupos funcionales con el tiempo.



3. EXPERIMENTAL

3. 1. MATERIALES DE PARTIDA

Como material de partida se empleó un grafito sintético preparado a partir de una brea de aceite de antraceno, suministrada por *Industrial Química del Nalón, S.A*, obtenida a partir de un aceite de antraceno sometido a diferentes tratamientos.

Mediante pirólisis de esta brea se generó un coque que, posteriormente, se grafitizó en un horno a 2800°C bajo flujo de argón para obtener así el grafito.

3. 2. PREPARACIÓN DE MATERIALES GRAFÉNICOS

3.2.1. Oxidación del grafito

La síntesis de óxido de grafito se llevó a cabo empleando el método Hummers, que es uno de los métodos clásicos de preparación de óxido de grafito. Se seleccionó este método por ser uno de los que proporciona óxidos de grafito con mayor grado de oxidación; además, fue modificado aumentando la proporción de agentes oxidantes y el tiempo de reacción, para obtener un óxido de grafito con un alto porcentaje de oxígeno. Este método se detalla a continuación.

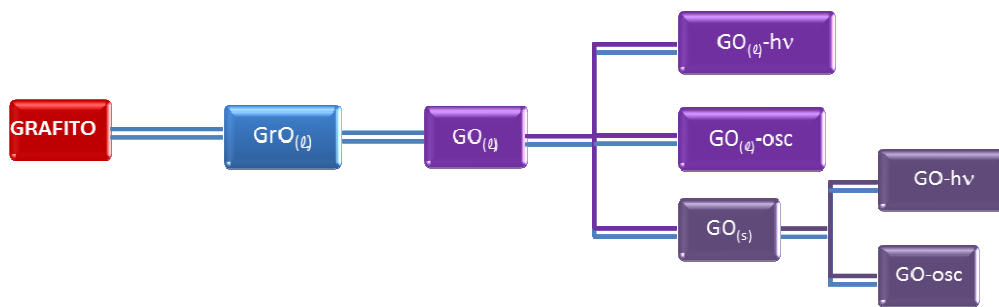
En un matraz de tres bocas (con un condensador) se introdujeron 7,5 g de grafito, junto con 7,5 g de NaNO_3 y 360 mL de H_2SO_4 concentrado. Posteriormente, a la mezcla (con agitación y en baño frío) se añadieron lentamente 45 g de KMnO_4 (pues el Mn (VII) a más de 50°C o en presencia de materia orgánica es explosivo) y toda la mezcla de reacción se mantuvo durante tres horas con agitación suave en un baño de agua a 35°C. Transcurrido este tiempo, se añadieron 1,5 L de una disolución de agua oxigenada (H_2O_2) al 3% lo que genera una reacción exotérmica que eleva la temperatura de la mezcla hasta aproximadamente 98°C. La reacción se mantuvo durante 1 hora con agitación.

El óxido de grafito obtenido se lavó con agua destilada y se centrifugó para eliminar las sales, descartando el sobrenadante y recuperando el sólido, hasta que la fase acuosa alcanzó pH neutro. Después se realizaron dos lavados más empleando agua milli-Q.

El óxido de grafito obtenido (GrO) se mantuvo en suspensión acuosa para la preparación del GO.

3.2.2. Exfoliación del óxido de grafito

Al GrO en suspensión se le añadió agua milli-Q obteniendo una concentración de 12 mg mL^{-1} . A continuación se introdujo en un baño de ultrasonidos durante 10 h y después se centrifugó (4000 rpm durante 30 min) para separar el GO en suspensión del GrO precipitado. La suspensión fue filtrada para eliminar los posibles restos de GrO y se dividió en tres partes, una de las cuales se almacenó expuesta a la luz, otra en la oscuridad y la tercera parte se concentró empleando un rotavapor. El sólido obtenido se molió en un molino de bolas durante 15 min a 60 rpm. Se separaron dos fracciones del GO en polvo, una de la cuales se almacenó expuesta a la luz y la otra en la oscuridad, tal y como se resume en el esquema 3.1.



Esquema 3.1. Procedimiento de trabajo seguido. $GrO_{(l)}$, óxido de grafito en suspensión acuosa; $GO_{(l)}$, óxido de grafeno en suspensión; $GO_{(l)-hv}$, óxido de grafeno en suspensión almacenado a la luz; $GO_{(l)-osc}$, óxido de grafeno en suspensión almacenado en la oscuridad; $GO_{(s)}$, óxido de grafeno en estado sólido; $GO-hv$, óxido de grafeno en estado sólido almacenado a la luz; $GO-osc$, óxido de grafeno en estado sólido almacenado en la oscuridad

3. 3. TÉCNICAS DE ANÁLISIS

Dada la naturaleza del GO, para su caracterización se emplean fundamentalmente técnicas de estado sólido, que en algunos casos pueden alcanzar la resolución atómica. En este trabajo, la caracterización del GO se realizó empleando fundamentalmente *técnicas de análisis térmico* y *técnicas espectroscópicas* ya que permiten determinar el tipo de grupos funcionales presentes en el material.

3.3.1. Técnicas microscópicas

Las *técnicas microscópicas* permiten obtener, desde una descripción morfológica del material y de su estructura cristalina, hasta una identificación del número de láminas y su tamaño, así como su caracterización estructural a nivel atómico.

3.3.1.1. *Microscopía Óptica*

La microestructura del grafito utilizado como material de partida se estudió por microscopía óptica de luz reflejada polarizada, empleando una lámina de retardo de haz luminoso para generar colores de interferencia.

Estos colores (azul, púrpura y amarillo)⁴⁶, 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)³⁷.

El grafito de partida se observó en un microscopio *Zeiss Axioplan* provisto de un 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.

3.3.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

SEM es un microscopio que emplea un haz de electrones de muy corta longitud de onda en vez de luz, permitiendo así obtener una mayor resolución que la obtenida con el microscopio óptico. Esta técnica resulta muy útil para realizar una primera aproximación a la calidad de los materiales grafénicos facilitando una visión global de la población, es decir, de la cantidad de material presente en el caso de suspensiones de GO.

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

3.3.1.3. 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 alteraciones morfológicas. 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 .

⁴⁶ A.M. Merino. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo. 2001

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*).

3.3.1.4. 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 piconewtons⁴⁷. Al rastrear la muestra se registra su topografía con una sonda (punta afilada en forma piramidal o cónica) que va acoplada a un listón o palanca microscópica muy flexible de solo unos 200 µm. 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 láser reflejado en su parte posterior. Un sistema auxiliar piezométrico desplaza la muestra tridimensionalmente, mientras que la punta recorre ordenadamente la superficie.

Para determinar la altura que indica el número de capas y el área de los materiales grafénicos se empleó un equipo comercial (*Cervantes AFM, Nanotec ElectronicaTM*) operado en condiciones ambiente. Para el tratamiento de datos, el control del microscopio y la adquisición de las imágenes se utilizó el *software WSxM*.

3.3.2. Técnicas de análisis térmico

3.3.2.1. Desorción Térmica Programada (TPD)

Los GOs se sometieron a un calentamiento controlado en atmósfera inerte (helio) para cuantificar la cantidad de CO y CO₂ desorbido al descomponerse los grupos funcionales en función de la temperatura.

⁴⁷ E.G. Hernández. Internet Electrón. J. Nanoc. Moletrón, 10 (2012);1845

Los experimentos se realizaron en un espectrómetro de masas *Omnistar TM- Pfeiffer Vacuum* (Figura 3.1). Para ello una cantidad de muestra de aproximadamente 25 mg se colocó en el interior de un reactor de cuarzo en forma de “U” y se sometió a calentamiento progresivo en atmósfera de helio (50 mL min^{-1}) en un horno, desde temperatura ambiente hasta 1000°C . El programa de temperaturas comenzó con un calentamiento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ desde temperatura ambiente hasta 50°C , a la cual se mantuvo durante 30 min con objeto de eliminar cualquier resto humedad presente en la muestra; pasado este tiempo se sometió de nuevo a un calentamiento a $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ hasta alcanzar los 1000°C . La cuantificación del CO y CO_2 desorbidos se realizó mediante un calibrado previo para el cual se emplearon mezclas de gases de composición conocida. Las curvas de desorción de CO y CO_2 obtenidas son resultado de una serie de emisiones debidas a la descomposición de los grupos funcionales oxigenados de los GOs.



Figura 3.1. *Equipo de análisis de desorción térmica programada*

Para cuantificar los diferentes grupos funcionales se realizó la desconvolución o descircunvalación de las curvas (Figura 3.2) empleando una corrección lineal para la línea base y una combinación de funciones gaussianas y lorentzianas. En todos los casos el error cuadrático fue inferior a 10^{-8} .

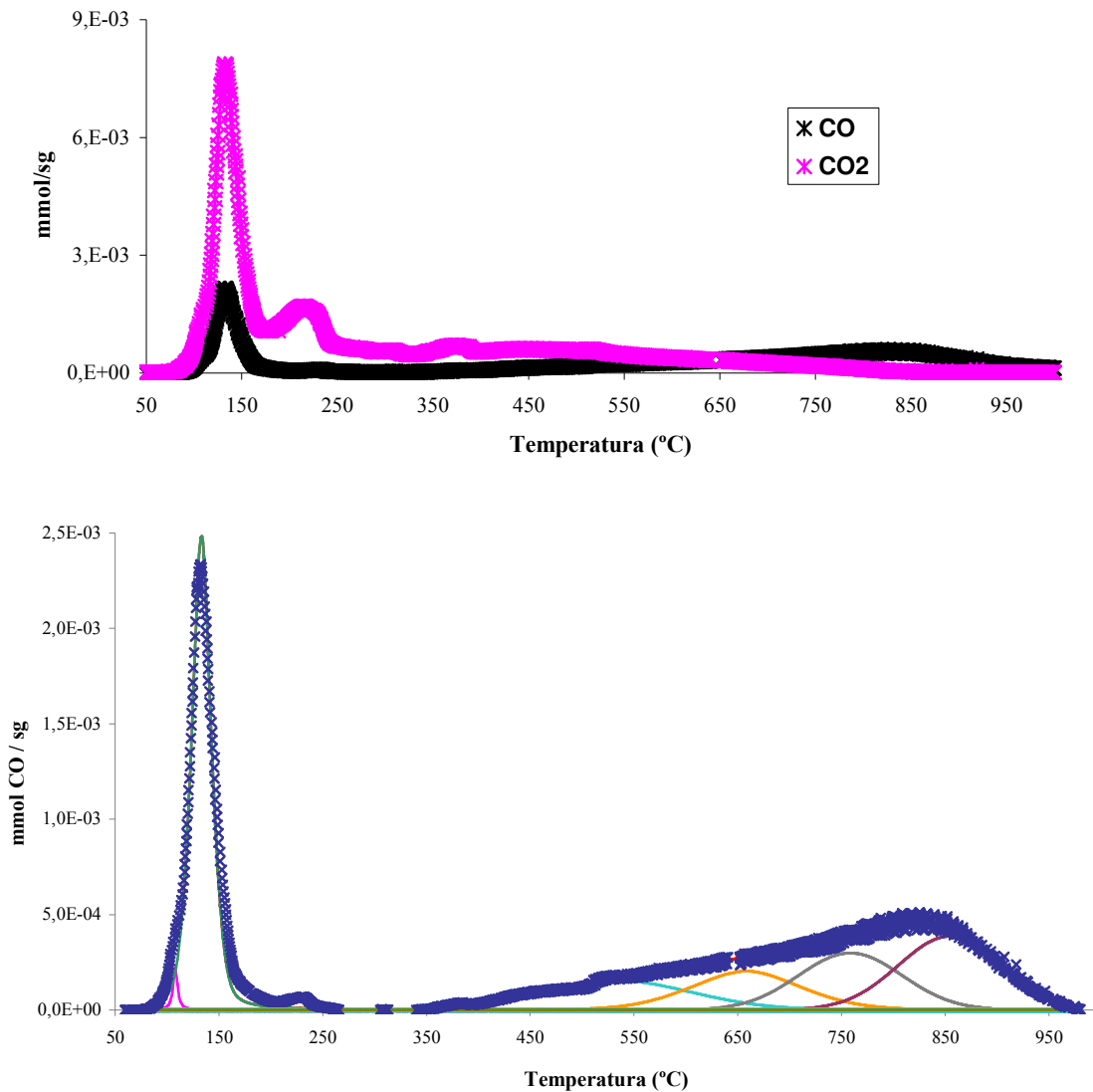


Figura 3.2. En la parte superior curva de TPD de un GO y en la parte inferior esta misma curva desconvolucionada.

La desconvolución del área bajo cada curva (CO, CO₂) proporciona la relación cuantitativa entre los diferentes grupos funcionales. No obstante, hay que hacer notar, que si bien la desconvolución de las curvas de TPD es ampliamente aceptada, también puede conllevar errores, motivo por el cual los resultados se analizaron desde un punto de vista comparativo.

3.3.2.2. Análisis Térmogravimétrico (TG)

Los análisis termogravimétricos permiten realizar un estudio de la estabilidad térmica del material, conocer su temperatura de deflagración o la temperatura a la que se van desorbiendo los distintos grupos funcionales.

Los análisis termogravimétricos se realizaron en una termobalanza *TA Instruments STD 2960* (Figura 3.2) depositando aproximadamente 5 mg de muestra en un crisol de platino. La velocidad de calentamiento empleada fue de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, desde una temperatura inicial de 23°C hasta 1000°C y bajo un flujo de nitrógeno de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.



Figura 3.3. Termobalanza *TA Instruments STD 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 realizar un estudio de su estabilidad térmica, conocer la temperatura de deflagración de los GrOs o la temperatura a la que los óxidos desorben los distintos grupos funcionales (Figura 3.4).

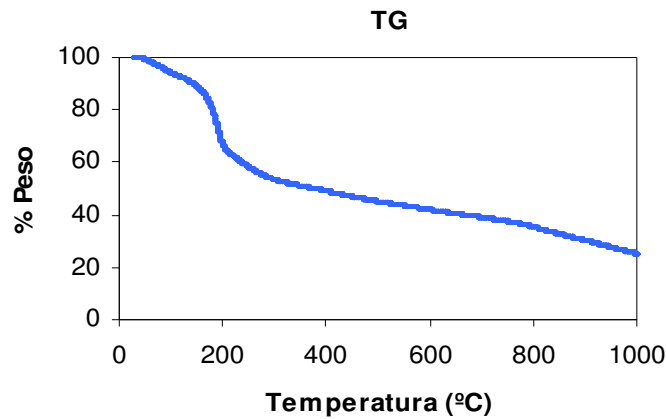


Figura 3.4. Termograma de un GO

3.3.3. Técnicas espectroscópicas

3.3.3.1. Difracción de Rayos X (XRD)

A partir de los difractogramas obtenidos se puede medir el espaciado interplanar de la familia de planos (00ℓ) , $d_{00\ell}$, característico del orden tridimensional, la altura en la dirección del eje c, $L_c(00\ell)$ (donde $\ell= 2$ para el grafito y $\ell= 1$ para los óxidos de grafito y los GOs).

La XRD es una herramienta muy útil para confirmar el grado de oxidación del grafito, ya que conlleva la desaparición de la señal (002) del grafito en el difractograma y la aparición de una nueva (00ℓ) a $2\theta \approx 10^\circ$ (cuando se emplea el método Hummers). Del mismo modo, permite seguir la reducción de los GOs, ya que la señal (00ℓ) vuelve a desplazarse, estando más próxima a la del grafito de partida ($\sim 26,5^\circ$) cuanto mayor sea la relación C/O.

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

3.3.3.2. Espectroscopía 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 la 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.

3.3.3.3. Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

A partir de los espectros de IR se pueden determinar los grupos funcionales de los materiales. En concreto, en este trabajo se empleó para comprobar cualitativamente la presencia de grupos diferentes grupos funcionales oxigenados (Figura 3.5).

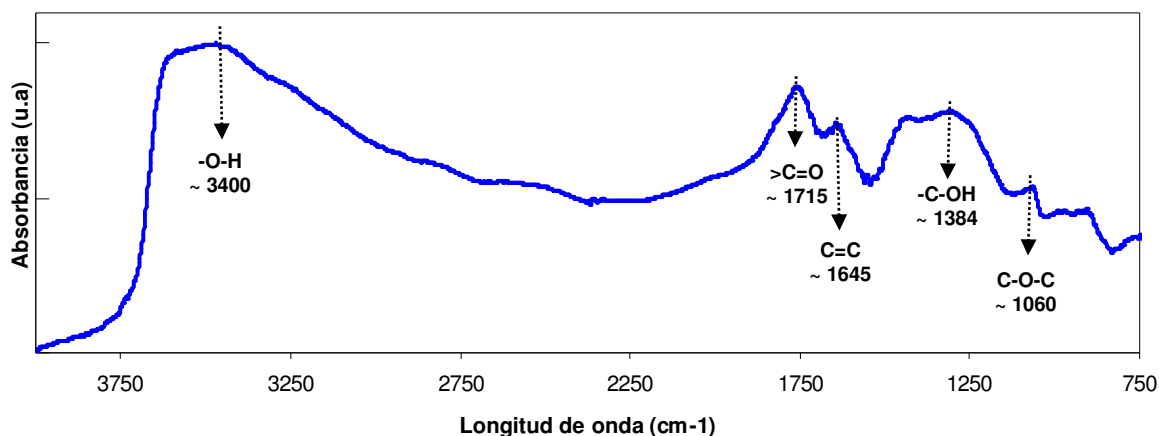


Figura 3.5. Espectro de IR de un GO con indicación de las bandas asignadas a cada grupo funcional⁴⁸

⁴⁸ Y. Shen et al. Carbon, 56 (2013); 132

Los espectros de FTIR de la muestras en polvo se obtuvieron en un espectrómetro *Nicolet 8700* (Figura 3.6), utilizando un accesorio colector de reflectancia difusa (DRIFT) y un detector MCT/A (Mercury Cadmium Telluride de sus siglas en inglés) refrigerado con nitrógeno líquido. Se utilizó una resolución de 4 cm^{-1} y se registraron 64 barridos por cada muestra, las medidas se realizaron en el rango espectral situado entre los números de onda 4000 y 700 cm^{-1} .



Figura 3.6. *Espectrómetro Nicolet 8700*

3.3.3.4. Espectroscopía Visible- Ultravioleta (Vis-UV)

En este trabajo, se empleó UV-Vis para determinar si las suspensiones contienen solamente GO, o bien ha sido parcialmente reducido. La suspensión acuosa de GO presenta un pico característico aproximadamente a 230 nm , mientras que el del rGO aparece en torno a 300 nm . El instrumento empleado fue el *UV-1800 Shimadzu* (Figura 3.7), barriendo longitudes de onda desde 500 hasta 190 nm . Las medidas se realizaron en cubetas de cuarzo de 1 cm de camino óptico sobre suspensiones acuosas de GOs.



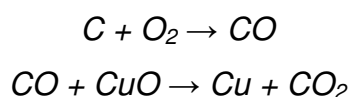
Figura 3.7. Espectrómetro UV-1800 Shimadzu

3.3.4. Otras técnicas

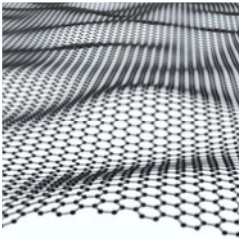
3.3.4.1. Análisis elemental

Esta técnica permite conocer el contenido en carbono, oxígeno, nitrógeno, hidrógeno y azufre de la muestras, para lo que se empleó un equipo *LECO-CHNS-932* mediante la combustión de 1 mg de cada una de la muestras a 1050°C. En estas condiciones

El oxígeno se determinó en un horno *LECO-TF-900* mediante pirólisis de cada una de las muestras por calentamiento a 1350°C bajo un flujo de helio de 225 mL min. Se utilizó CuO como oxidante. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



El CO₂ resultante fue detectado y valorado por su absorción en el espectro de IR, obteniéndose de forma directa el contenido en oxígeno de las muestras.



4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1. SELECCIÓN DEL GO

Para realizar este estudio se seleccionó un GO con un alto grado de oxidación y alta proporción de grupos oxigenados termolábiles para observar fácilmente los cambios en los grupos funcionales con el tiempo y la luz.

En el trabajo titulado *The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide*²⁴, 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. En dicho trabajo se observó que cuanto menor es la cristalinidad del grafito de partida menor será el tamaño de lámina del GO y mayor la presencia de grupos funcionales en los bordes de lámina (ácidos carboxílicos y alcoholes principalmente). Por dicho motivo, se seleccionó como material de partida un grafito sintético con textura óptica de mosaicos (Figura 4.1.a) y, por tanto, pequeño tamaño de cristal (Lc: 19 nm y La: 44 nm), como se determinó por XRD (Figura 4.1.b). El grafito empleado estaba libre de materia mineral (0.01% de cenizas, 99% de contenido en carbono).

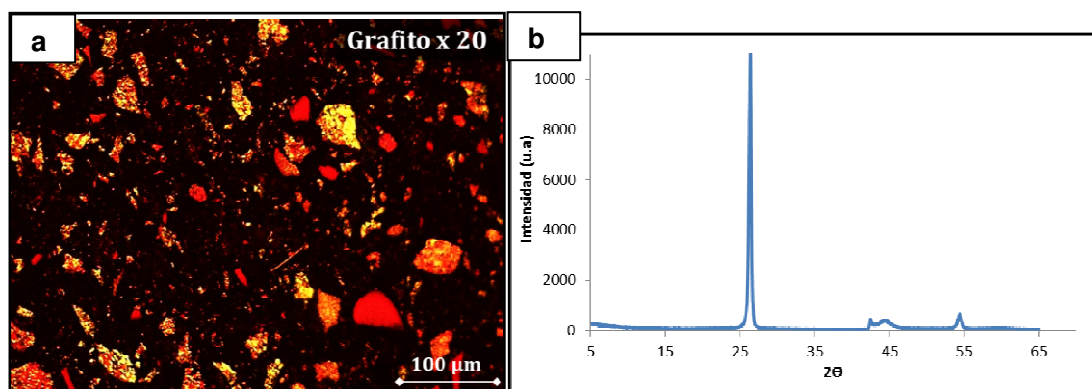


Figura 4.1. a) Imagen de microscopía óptica del grafito de partida, donde se puede observar su textura óptica (mosaicos), b) Espectro de XRD del grafito.

Como método de oxidación del grafito se empleó el método Hummers modificado²⁴ con cantidades adicionales de agentes oxidantes y mayor tiempo de reacción, para lograr un alto grado de oxidación. El procedimiento seguido está descrito en el apartado 3.2.1.

4.2. CARACTERIZACIÓN DEL GO

El GO fue inicialmente caracterizado mediante diversas técnicas, tanto microscópicas como espectroscópicas. Se empleó AFM, SEM y TEM para comprobar que al exfoliar el óxido de grafito se obtenían monoláminas de GO (Figura 4.2).

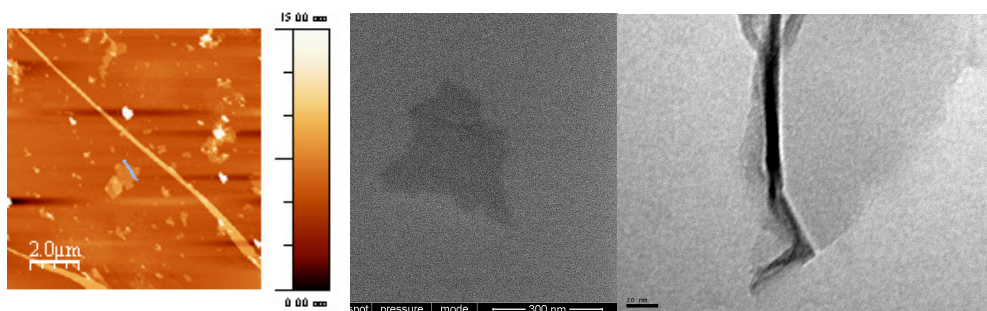


Figura 4.2. *Imágenes de las monoláminas de GO adquiridas mediante microscopía de fuerza atómica (izquierda), electrónica de barrido (centro) y electrónica de transmisión (derecha).*

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (UHR-TEM) de monoláminas de GO, permite predecir su estructura atómica. En el caso de nuestro GO se pueden observar cuatro regiones diferentes (Figura 4.3): áreas de grafeno prístino en azul y áreas de grafeno funcionalizado con grupos oxigenados o de grafeno con defectos en verde (anillos de 5 ó 7 átomos de carbono), carbono amorfo o desordenado en amarillo y poros en rojo. La elevada cantidad de poros puede ser debida a la agresividad del proceso de oxidación. El carbono amorfo o desordenado se encuentra principalmente en los bordes de los poros, lo que puede ser debido a la presencia de gran cantidad de grupos carboxílicos y grupos OH.

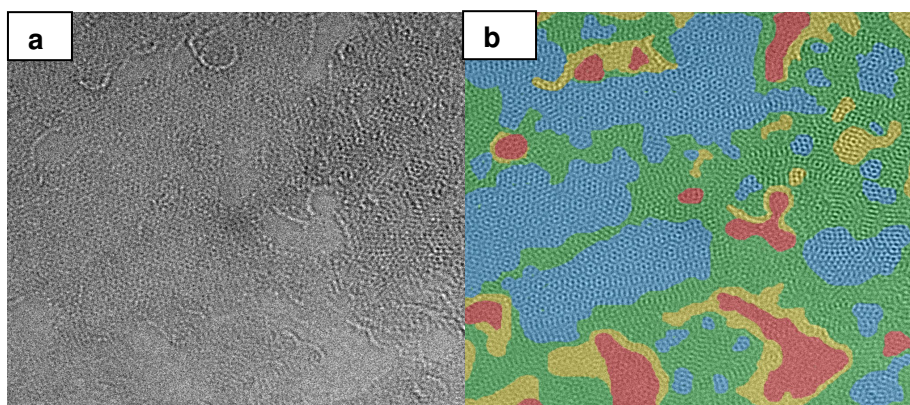


Figura 4.3. Imagen de UHR-TEM del GO (a) y misma imagen filtrada mediante FFT y coloreada (b). Los colores representan cuatro regiones diferentes: áreas de grafeno prístino en azul, grafeno funcionalizado (O/OH) o con defectos (anillos de 4, 5 ó 7 átomos de C) en verde, C desordenado o amorfo en amarillo y poros en rojo⁴⁹.

Mediante la desconvolución del espectro de alta resolución de C1s obtenido mediante XPS se pueden conocer los porcentajes de grupos funcionales presentes en los GOs. El GO empleado en este trabajo presenta un 36,18% de enlaces C-C sp^2 , un 11,30% de carbono sp^3 , así como grupos hidroxilo (20,28%), enlaces C-O-C (13,76%) que probablemente están localizados en los planos basales de la lámina de GO y carboxilos localizados en los bordes de lámina (19,47%).

⁴⁹ C. Botas et al. RSC Advances, 2 (2012); 9643

4.3. ESTABILIDAD DEL GO CON EL TIEMPO

4.3.1. Análisis visual

El GO en polvo preparado según el procedimiento descrito en el apartado 3.2 tiene un color marrón-amarillo (Figura 4.4.a). Sin embargo, se ha observado que este color cambia con el tiempo, oscureciéndose hasta un tono negro cuando el GO tiene aproximadamente 1 año y se ha almacenado en presencia de luz (Figura 4.4.c).

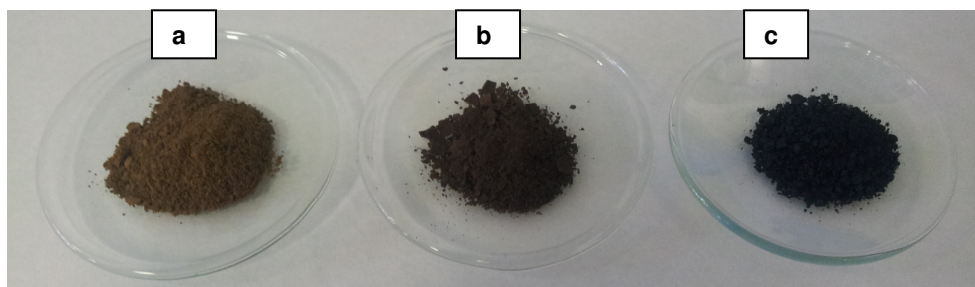


Figura 4.4. Imágenes de polvo de GO a) 1 día, b) 1 mes y c) 1 año, almacenados en presencia de luz

De la misma forma, la suspensión de GO obtenida por exfoliación del óxido de grafito (apartado 3.2.2) se dividió en dos partes iguales que se almacenaron durante 1 mes en presencia y ausencia de luz. Como se observa en la Figura 4.5 la muestra expuesta a la luz adquiere un color marrón muy oscuro, prácticamente negro (Figura 4.5.a), mientras que si se mantiene en la oscuridad conserva el mismo tono ocre (Figura 4.5.b) que tiene la suspensión original.

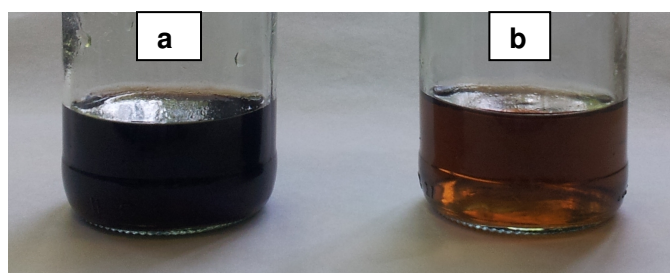


Figura 4.5. Suspensión acuosa de GO de 1 mes de edad almacenada a) expuesta a la luz, b) en la oscuridad

Si se tiene en cuenta que la reducción del GO produce un sólido de color negro (rGO) debido a la pérdida de grupos funcionales, este cambio en el color del GO parece indicar que con el tiempo ha habido una reducción parcial del mismo.

4.3.2. Espectroscopía Visible-Ultravioleta

El cambio de color observado en las muestras va acompañado de un cambio en el espectro Vis-UV. Para determinar este cambio se analizaron las suspensiones de los distintos GOs mediante espectroscopía Vis-UV. Los espectros Vis-UV de los GOs presentan un máximo de absorción a 230 nm que se desplaza hacia el visible al ser reducido como se observa en la Figura 4.6 donde se recogen los espectros Vis-UV del GO y de este mismo GO reducido químicamente (rGO)⁵⁰. Cuanto mayor es el movimiento del espectro de adsorción hacia la región visible más reducido estará el GO⁴¹.

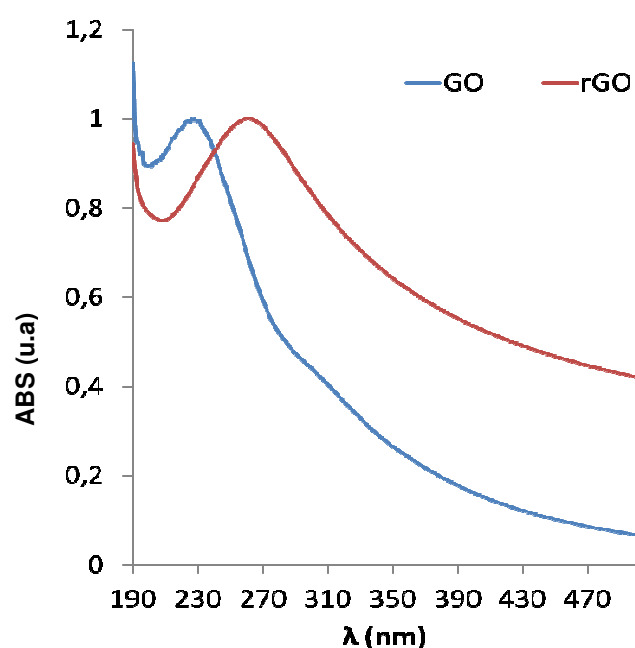


Figura 4.6. Espectro Vis-UV del GO y su producto de reducción química con monohidrato de hidracina.

En la Figura 4.7 están representados los espectros obtenidos para dispersiones acuosas de los diferentes GOs. Se observa que el GO de 1 día y los dos de 1 mes presentan el pico característico del GO a 230 nm debido a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$. Este pico se desplaza claramente hasta aproximadamente 260 nm cuando el GO tiene 1 año de edad, de manera semejante a lo que ocurre cuando este es reducido químicamente (Figura 4.6).

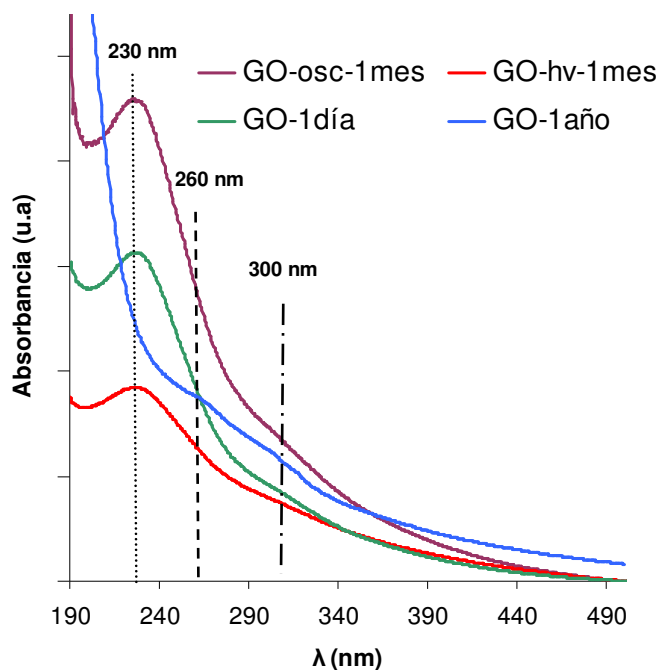


Figura 4.7. Espectro Vis-UV de suspensiones de GO de diferente edad

Estos resultados parecen indicar que hay una reducción parcial espontánea con el tiempo como consecuencia de la pérdida de parte de los grupos oxigenados, si bien no se observan cambios cuando el GO tiene 1 mes.

4.3.3. Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier

La reducción del GO conlleva la pérdida de grupos funcionales oxigenados, por lo que se decidió aplicar la espectroscopía de FTIR para comprobar si, efectivamente, existen diferencias entre la cantidad y tipo de grupos funcionales en las muestras.

El espectro del GO (Figura 4.8) presenta las bandas características de su estructura, una alrededor de 1645 cm^{-1} correspondiente a la vibración del enlace C=C, otra banda a 1060 cm^{-1} que corresponde a la vibración característica de los enlaces C-O-C de los grupos epoxi, además de las bandas asociadas a la vibración del estiramiento y de flexión del enlace O-H alrededor de 3400 cm^{-1} y 1384 cm^{-1} respectivamente. También se observa una banda a 1700 cm^{-1} la cual es atribuida a los enlaces C=O de los carboxilos.

En los espectros obtenidos para las muestras de GO (Figura 4.8) se observa claramente como la intensidad de la bandas asociada a los grupos hidroxilo y epoxi disminuye conforme el GO tiene más tiempo, a la vez que el porcentaje de enlaces C=C aumenta. Por otro lado, también se aprecia una clara disminución en la banda de los grupos carboxilo, especialmente para el GO de 1 año.

Además, el GO recién preparado (1día) es el que presenta una banda mayor a 3400 cm^{-1} correspondiente a los enlaces O-H, mientras que ésta va disminuyendo en los GOs de 1 mes, especialmente en el que se almacena en suspensión acuosa en presencia de luz. Esto posiblemente es debido a que la presencia de luz favorece la reducción, tal y como se demuestra por el cambio de color que presenta esta suspensión acuosa respecto a la almacenada en la oscuridad (Figura 4.8).

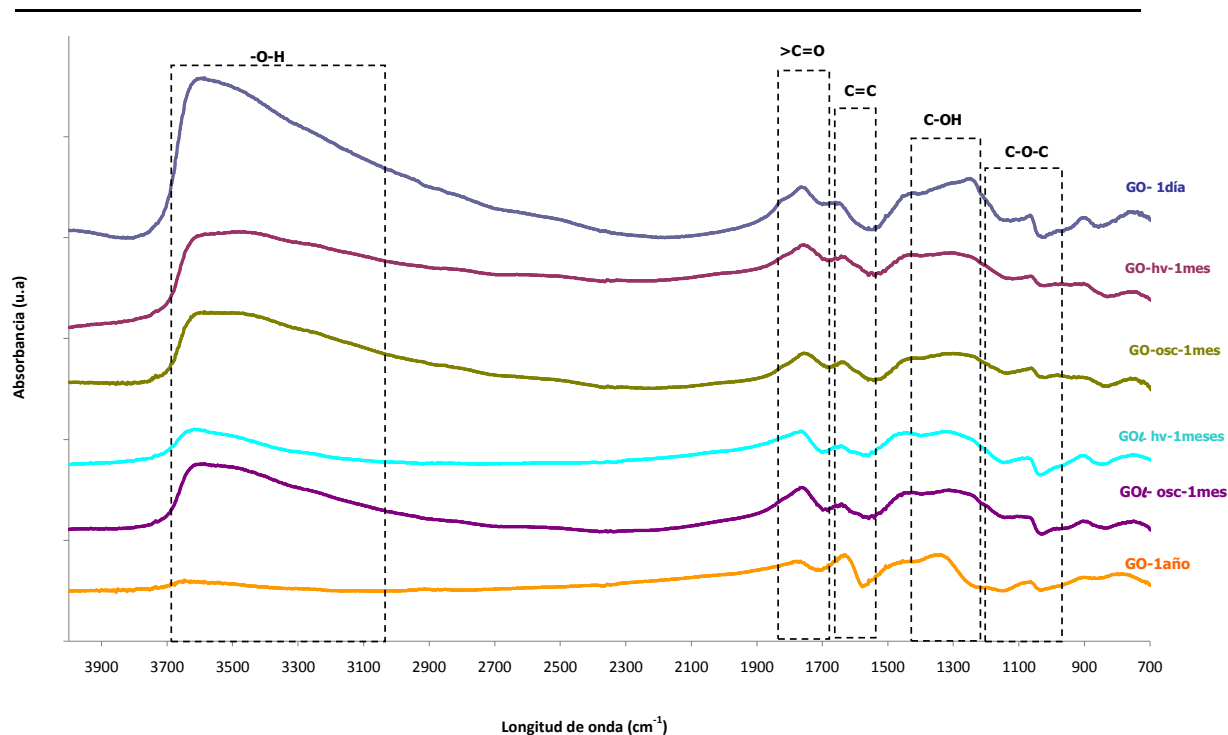


Figura 4.8. Espectros FTIR de muestras de diferentes muestras de GO

Estos resultados, de nuevo sugieren que a medida que transcurre el tiempo se lleva a cabo una reducción, es decir, el GO va perdiendo grupos oxigenados, lo que conlleva un aumento de los enlaces de carbono sp^2 , como se observa por el aumento de la banda a 1600 cm^{-1} , correspondiente a los enlaces C=C.

4.3.4. Análisis Elemental

Para confirmar que se está llevando a cabo una disminución de los grupos funcionales del GO con el tiempo y poder cuantificar esta reducción parcial, se efectuó el análisis elemental del GO de 1 año y el GO de 1 día. Así, el GO de 1 día tiene un contenido en O_2 del 55% y el de 1 año un 45%.

Tabla 4.1. Análisis elemental de los GOs de 1 día y 1 año

	Análisis Elemental (%)				
	C	H	N	S	O
GO-1día	36,56	2,86	0,40	5,54	54,65
GO- 1año	48,11	2,42	0,44	3,85	45,17

De acuerdo con los resultados obtenidos, el GO de 1 año tiene aproximadamente un 10% menos O₂ que el recién preparado, lo que está totalmente de acuerdo con los resultados obtenidos mediante FTIR, donde claramente se observa una disminución de grupos oxigenados en la muestra de un año.

4.3.5. Análisis Termogravimétrico

Para obtener información adicional sobre la evolución de los grupos oxigenados en las distintas muestras se efectuaron análisis termogravimétricos de las muestras.

Los termogramas obtenidos para las muestras de GO, así como las curvas del análisis termogravimétrico diferencial (DTG) se muestran en la Figura 4.9 y Figura 4.10, respectivamente. La mayor pérdida de masa tiene lugar a temperaturas en torno a los 200°C y, según han reportado algunos autores⁵⁰, se debe a la descomposición de los grupos funcionales oxigenados más termolábiles como son los ácidos carboxílicos u otros grupos situados en el interior del plano basal. Las pérdidas que se producen a temperaturas inferiores a 100°C se considera que son debidas al agua ya que, como se ha comentado en este trabajo, el GO es muy higroscópico. A partir de los 300°C las variaciones de masa se deben a grupos menos termolábiles.

Además, se efectuó TG a los GOs almacenados durante 1 mes (con luz y en la oscuridad) en suspensión acuosa (Figura 4.9.b), siendo su comportamiento muy similar al de los GOs en polvo en las mismas condiciones; únicamente para el caso del GO₁ en la oscuridad se observa una pérdida de masa ligeramente superior al resto a partir de los 200°C, lo que posiblemente pueda ser debido a que en suspensión acuosa conservada en la oscuridad sea menor la pérdida de ácidos carboxílicos.

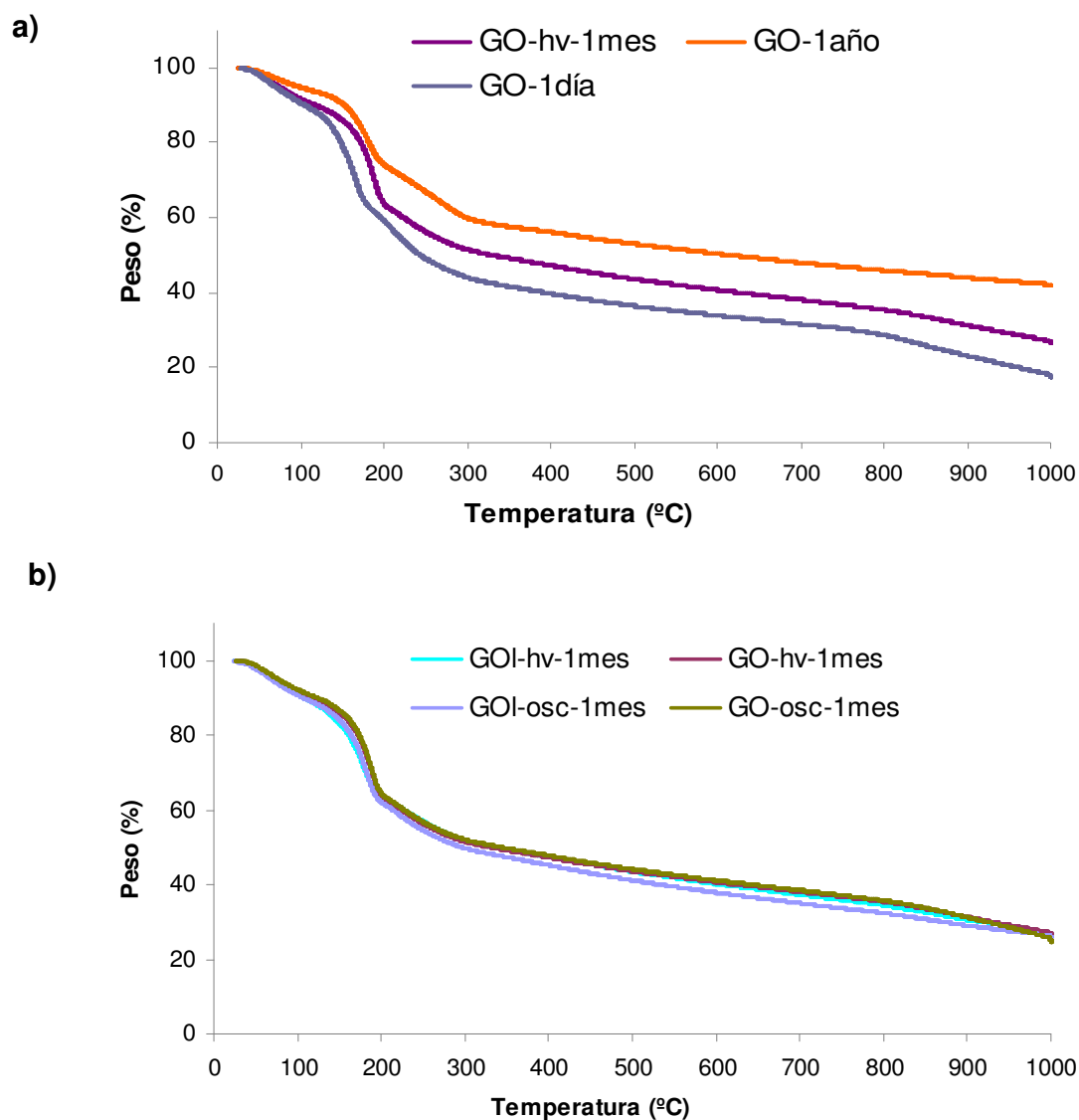


Figura 4.9. TGs de a.) GOs almacenados en estado sólido durante 1día, 1mes y 1año a la luz; b.) GOs en suspensión acuosa y en estado sólido almacenadas en presencia y ausencia de luz durante 1 mes

El análisis DTG (Figura 4.10) muestra que las pérdidas de masa se pueden clasificar en cinco rangos de temperatura: menor de 100°C, 100-225°C, 225-400°C, 400-750°C y mayor de 750°C.

⁵⁰ H. A. Becerril et al. ACS Nano, 2 (2008) ; 463

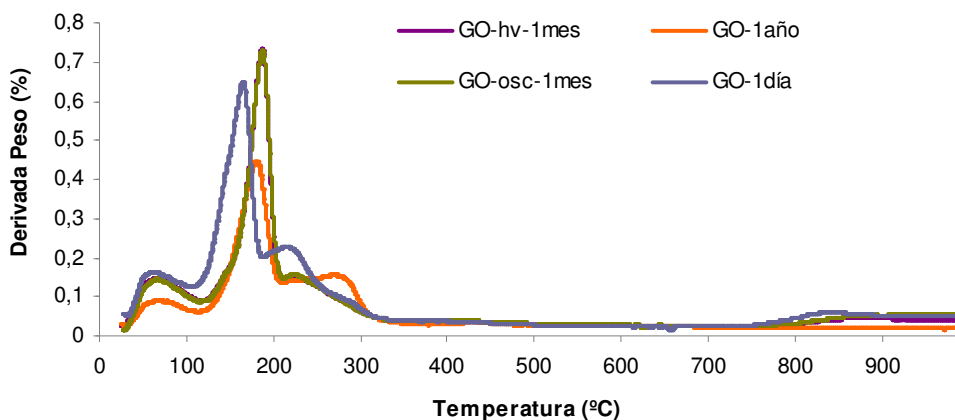


Figura 4.10. DTG de las muestras de GOs en estado sólido

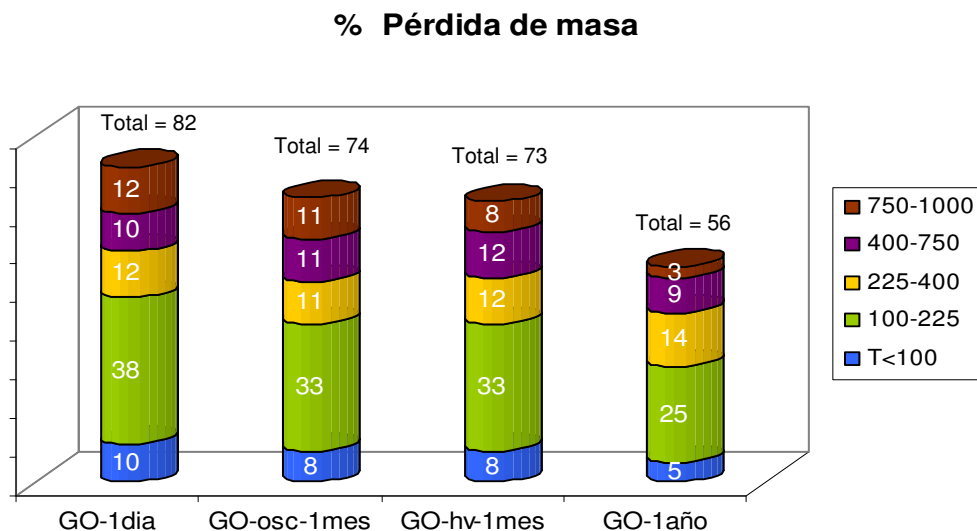


Figura 4.11. Pérdida de masa que experimentan los GOs almacenados en estado sólido en los diferentes intervalos de temperatura

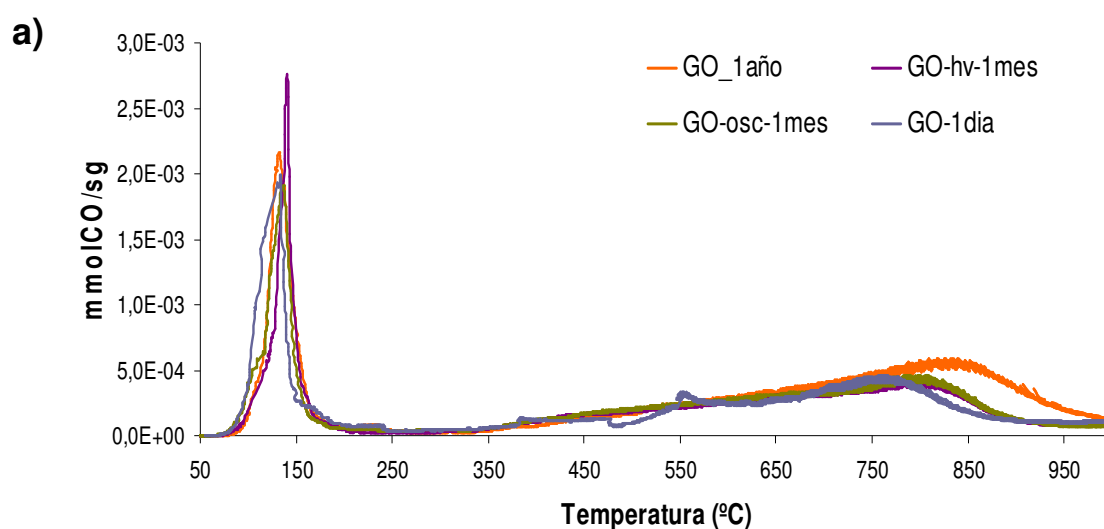
Según la Figura 4.11 en la que se representa el porcentaje de pérdida de masa, en diferentes intervalos de temperatura, para los GOs almacenados en estado sólido, el GO de 1 día es el que experimenta una mayor pérdida de masa, especialmente en el intervalo de 100-225°C, probablemente por la presencia de gran cantidad de ácidos carboxílicos en los bordes de las láminas. Es probable que parte de estos grupos se eliminen con el paso del tiempo.

Por otra parte, el GO de un año es el que menos masa pierde, lo que es debido, tal y como demuestran los resultados de análisis elemental e FTIR, a que presenta menor cantidad de grupos oxigenados; además, éstos posiblemente sean mucho más estables, por lo que es necesario un aporte energético mayor para que se desorban. Los dos GOs de un 1 mes de edad presentan un comportamiento intermedio entre el GO de 1 día y el de 1 año y muy semejante entre sí.

4.3.6. Desorción Térmica Programada

Para determinar con mayor exactitud el tipo de grupos oxigenados presentes en cada GO y determinar si, como se ha observado hasta el momento, simplemente hay una reducción del número de grupos funcionales o por el contrario hay además una transformación de los mismos, se realizó TPD de las muestras, empleando un espectrómetro de masas que permite asignar las pérdidas de masa. Para ello, se analizaron las masas 18 (H_2O), 28 (CO) y 44 (CO_2).

El análisis mediante TPD se realizó a las muestras almacenadas en polvo, ya que las almacenadas en líquido parecían comportarse de manera semejante a estas. Las curvas obtenidas representan la evolución del CO , CO_2 y H_2O para cada GO.



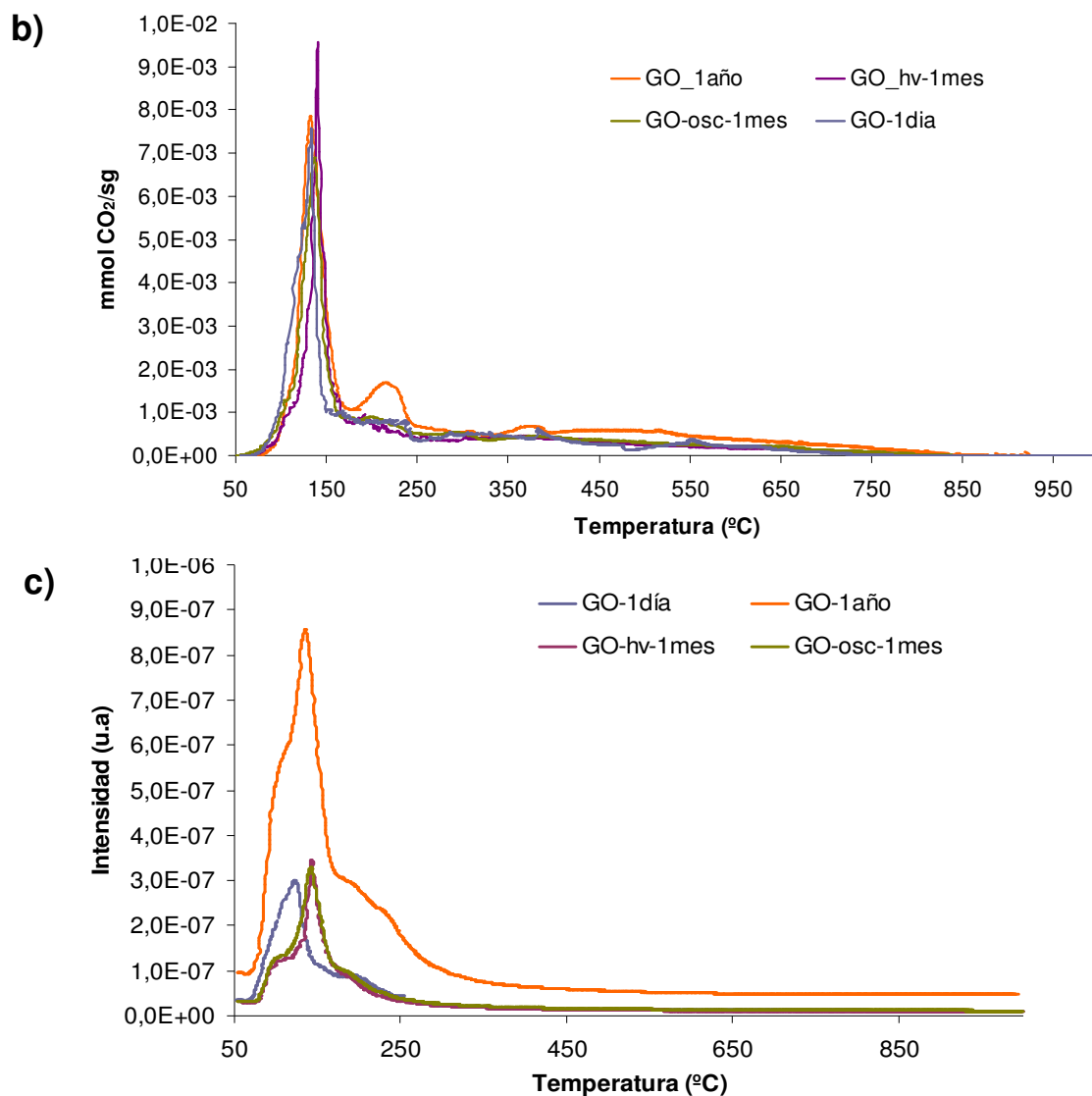


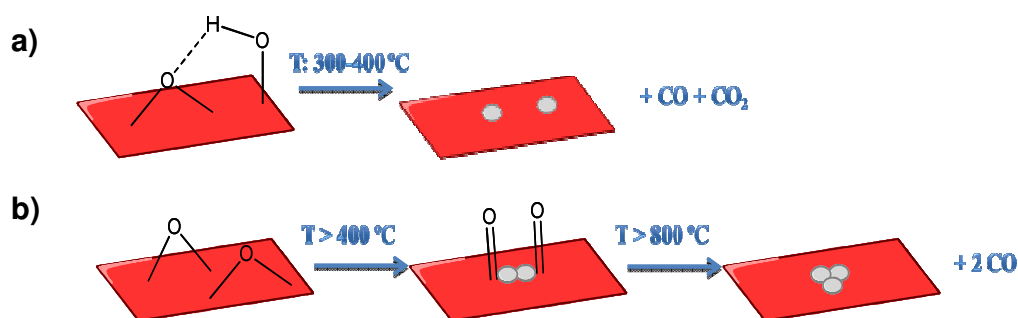
Figura 4.12. Curvas de TPD de las muestras de GO para la evolución del a) CO; b) CO₂; c) H₂O

Todos los GOs pierden cierta cantidad de CO, CO₂ y H₂O a temperaturas inferiores a 125 °C (Figura 4.12), debido a la eliminación de los grupos fisisorbidos, además de la eliminación de ácidos carboxílicos. Las pérdidas a esta temperatura son mayores para el GO de 1 día, lo que indica que posee más grupos termolábiles y prácticamente despreciables para el de 1 año que los ha ido perdiendo con el paso del tiempo. La descomposición de los grupos da lugar a la formación de compuestos de intercalación de CO y CO₂.

Su desorción, junto con la del H₂O de intercalación, no se observa hasta que se genera suficiente presión interlamilar⁵¹. Esto sucede a temperaturas entre 125-150°C, debido a una mayor descomposición de grupos funcionales, que produce un gran aumento de la desorción de CO y CO₂.

Para temperaturas superiores ($T < 300$) se desorben grupos hidroxilo y epoxi próximos, estabilizados por puentes de hidrógeno⁵² (Mecanismo 1). Estos grupos, que se aprecian principalmente en el GO de 1 año y ligeramente en el de 1 mes almacenado en la oscuridad, posiblemente se formen por la migración de grupos epoxi. Esta migración está catalizada por las reacciones de transferencia de hidrógeno⁵³ (Mecanismo 2). Estos grupos son muy estables termodinámicamente, pero necesitan energías bajas para ser desorbidos⁵² en forma de CO y CO₂ (Mecanismo 1). La cinética de migración es lenta⁵³, por lo que es lógico que se observen principalmente al año.

Mecanismo 1. a) Desorción de grupos epoxi e hidroxilo estabilizados por puentes de hidrógeno; b) Formación de dos grupos carbonilo y dos vacantes a partir de dos epoxi cercanos y desorción de los carbonilos.



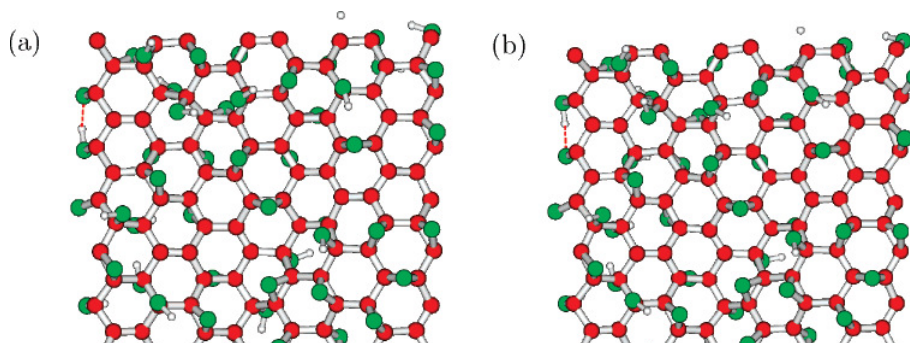
Los círculos blancos corresponden a vacantes atómicas

⁵¹ S. Eigler et al. Chemistry of Materials, 24 (2012); 1276

⁵² A. Bagri et al. Nature Chemistry, 2 (2010) ; 581

⁵³ J. T. Paci et al. J. Phys. Chem. C, 111 (2007) ; 18099

Mecanismo 2. Transferencia de átomos de hidrógeno entre los grupos funcionales en una lámina de GO⁵³.

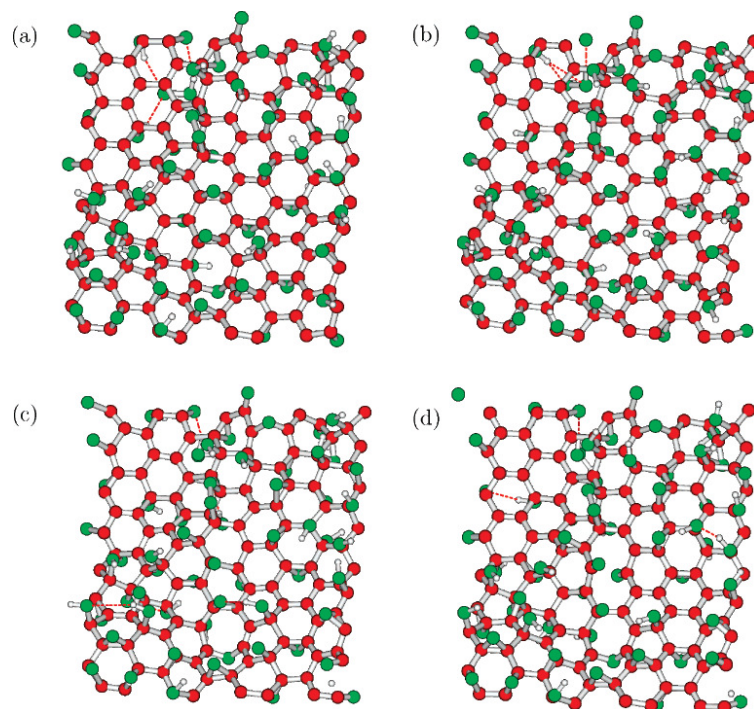


a) Estructura inicial. En la parte superior izquierda se puede observar como un grupo hidroxilo interactúa con un átomo de oxígeno mediante un enlace de hidrógeno (línea discontinua de color rojo). b) el átomo de hidrógeno de este grupo hidroxilo se transfiere al átomo de oxígeno, formando un nuevo grupo hidroxilo y otro átomo de oxígeno. c) este nuevo átomo de oxígeno forma un epóxido con un átomo de carbono vecino.

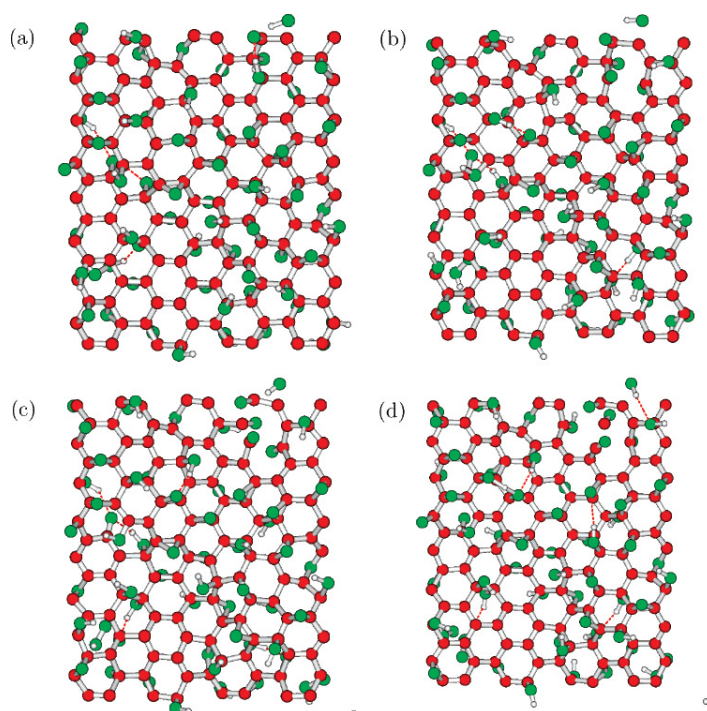
Entre 400-800°C se van desorbiendo continuamente los grupos hidroxilo y epoxi, primero los que están próximos a otros grupos, después los que están en los bordes de lámina y por último los que están aislados en los planos basales.

A altas temperaturas ($T > 800^{\circ}\text{C}$) se desorben los grupos más estables, posiblemente epoxis aislados y carbonilos que pueden formarse a partir de dos grupos epoxi cercanos; esto implica la formación de dos vacantes (Mecanismos 1 y 3). Estos grupos se descomponen en forma de $\text{CO}^{52,53}$ dejando una nueva vacante (Mecanismos 1 y 4). Para que se formen carbonilos es necesaria alta temperatura. Las pérdidas a $T > 800^{\circ}\text{C}$ se observan principalmente para el GO de 1 año y también ligeramente en los de 1 mes. Esto, posiblemente se deba a que con el paso del tiempo más grupos epoxi hayan migrado, dando lugar a estos nuevos grupos.

Mecanismo 3. Migración de un epóxido y formación de carbonilos vacantes en la lámina de GO⁵³.



a) Estructura inicial. a) y b) Un grupo epoxi en la parte posterior, cerca del centro de la lámina se convierte en un átomo de oxígeno aislado (a y b). Este oxígeno forma un segundo enlace con un átomo de carbono vecino, c) convirtiéndose en un grupo epóxido y haciendo que otro grupo epoxi se transforme en un átomo de oxígeno aislado. d) Este átomo de oxígeno y el átomo de oxígeno del epóxido recién formado se transforman en un par de grupos carbonilo provocando la ruptura del enlace C-C

Mecanismo 4. Evolución de CO de una lámina de GO

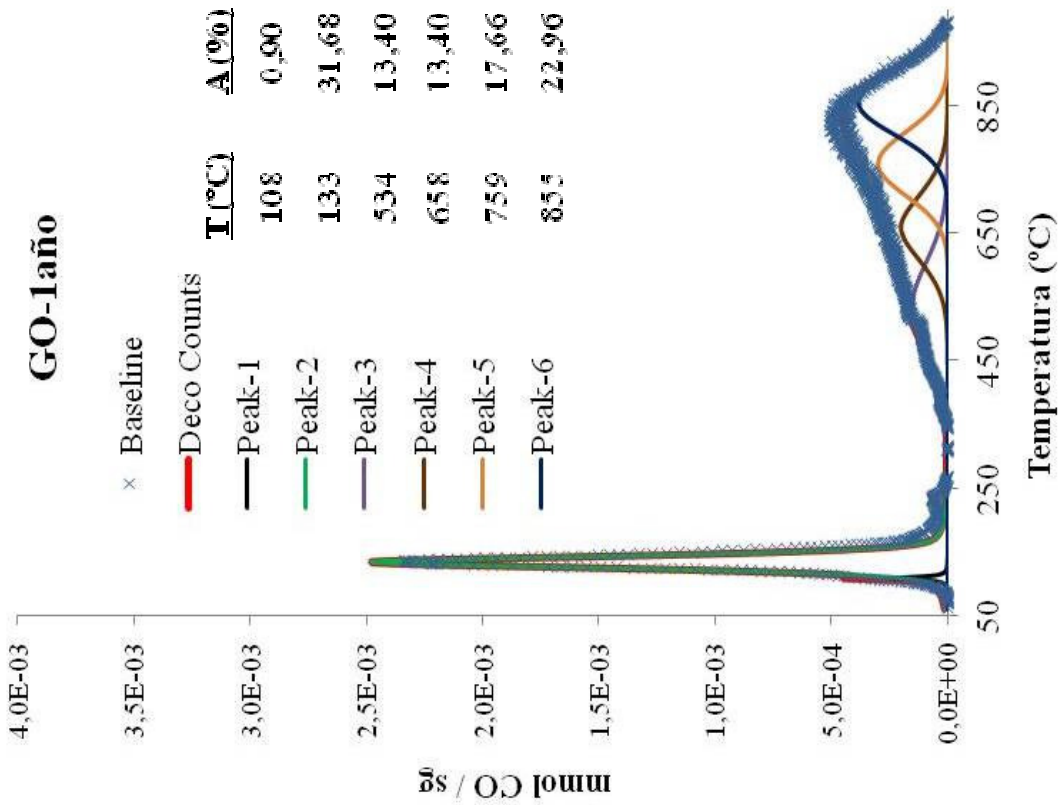
a) Estructura inicial. Se forman enlaces de hidrógeno entre grupos hidroxilo vecinos, esto permite a un grupo epóxido convertirse en un átomo de oxígeno aislado. b) Se forma un carbonilo y se crea una vacante a raíz de las reacciones de transferencia de átomos de hidrógeno, la formación de un epoxy por migración y la ruptura de un enlace C-C. c) Un grupo epoxy se convierte en un átomo de oxígeno y recibe un átomo de hidrógeno de un grupo hidroxilo vecino. El átomo de oxígeno formado implica la ruptura de dos de los tres enlaces C-C en el proceso. d) El tercer enlace C-C se rompe, liberándose una molécula de CO.

Con este experimento se ha comprobado que el GO es una estructura dinámica donde los grupos funcionales migran y evolucionan; así, con el paso del tiempo aumenta la migración de los grupos epoxy, catalizada por la reacción de transferencia de hidrógeno⁵³, cuya cinética a temperatura ambiente es lenta.

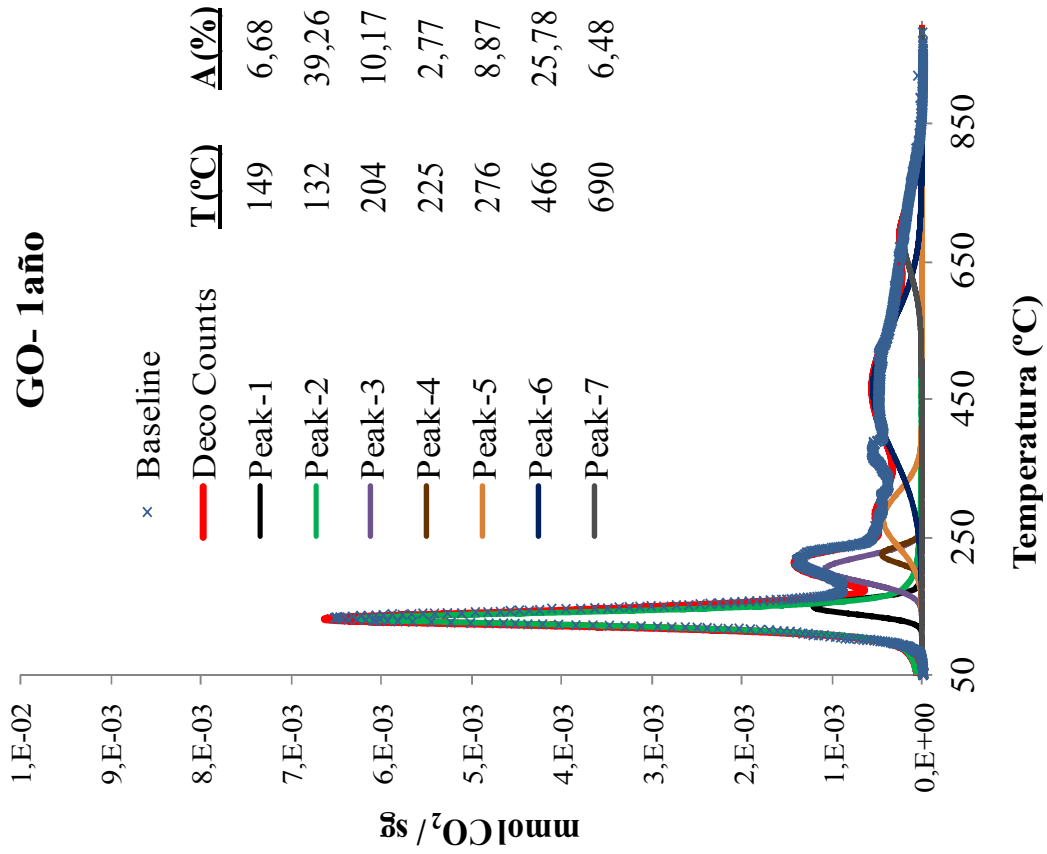
La migración de estos epoxi a temperatura ambiente da lugar a estructuras estables, cuya temperatura de desorción es baja, mientras que la formación de carbonilos (junto con vacantes) y su posterior desorción se produce a altas temperaturas, tal y como observaron T. Paci et al⁵³ mediante simulaciones MD (del inglés Molecular Dynamics).

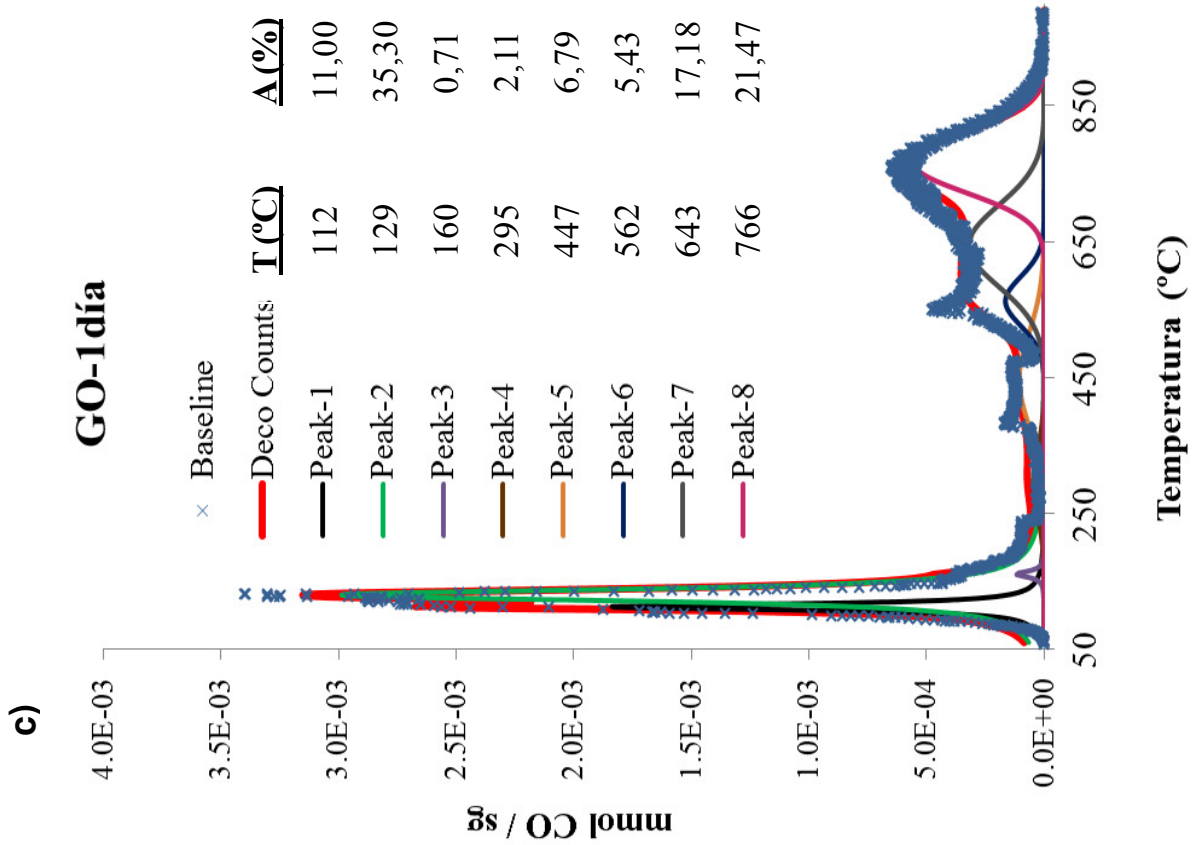
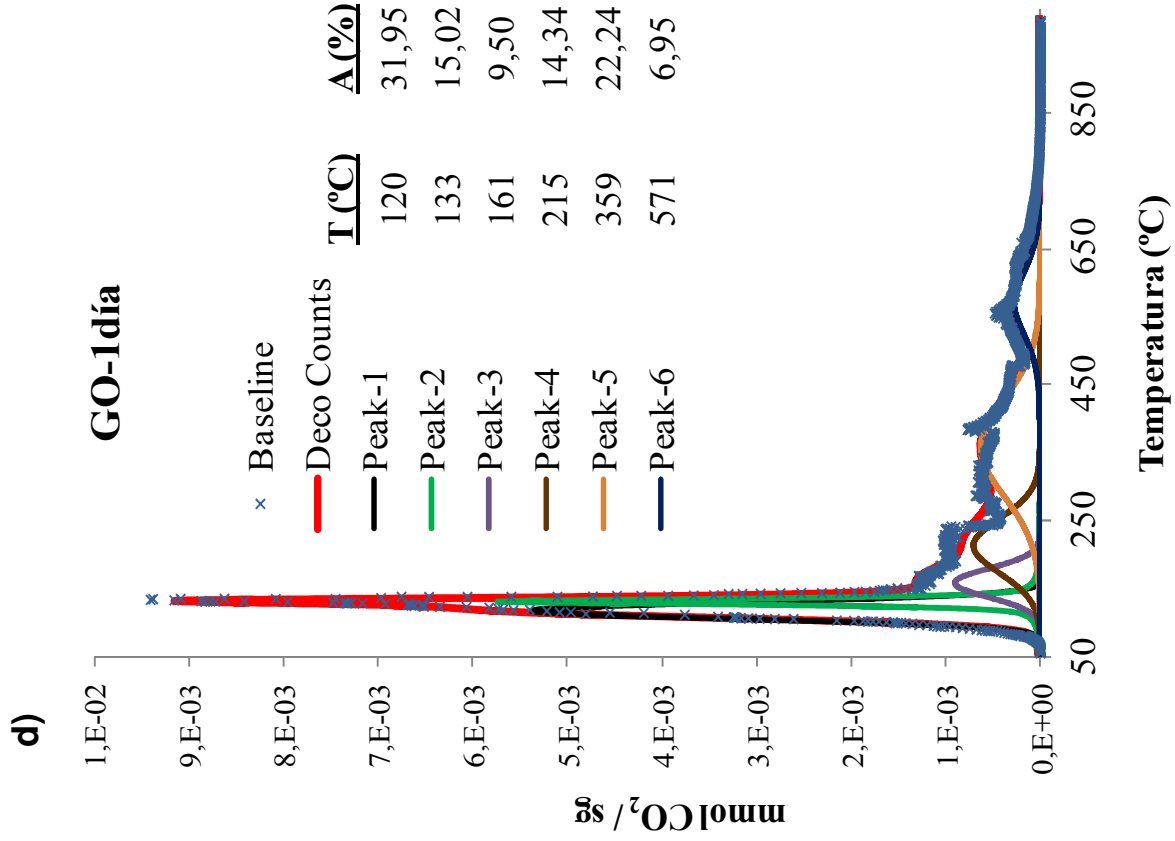
Las curvas obtenidas por TPD fueron desconvolucionadas para obtener una relación cuantitativa entre los diferentes grupos funcionales (Figura 4.17).

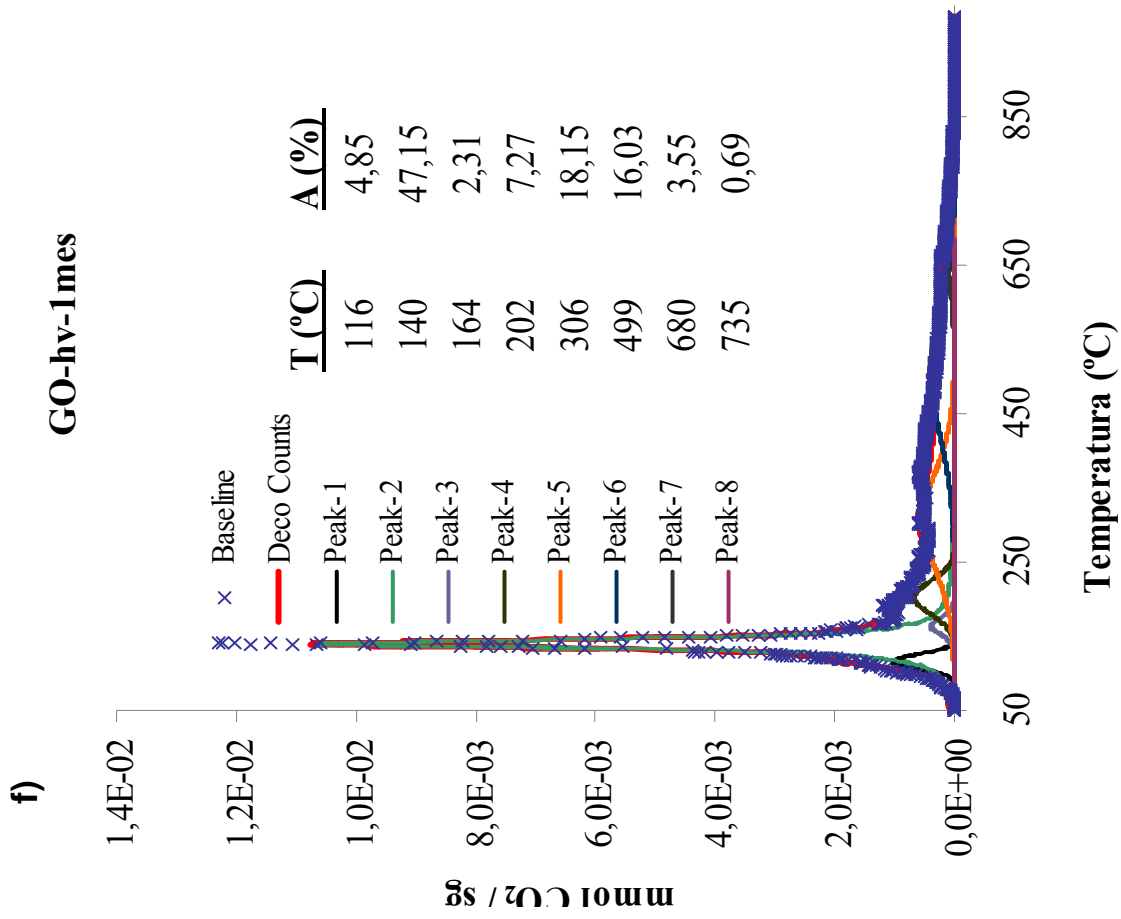
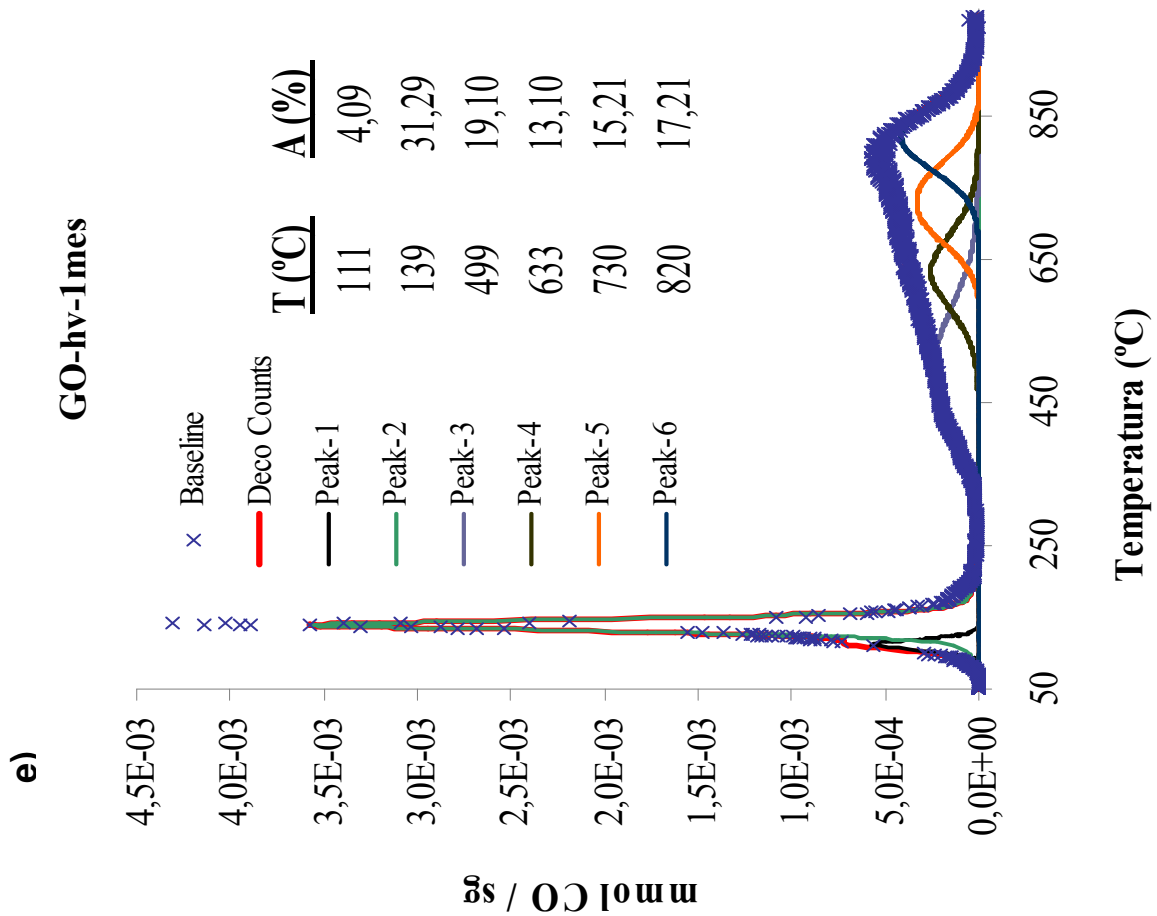
a)



b)







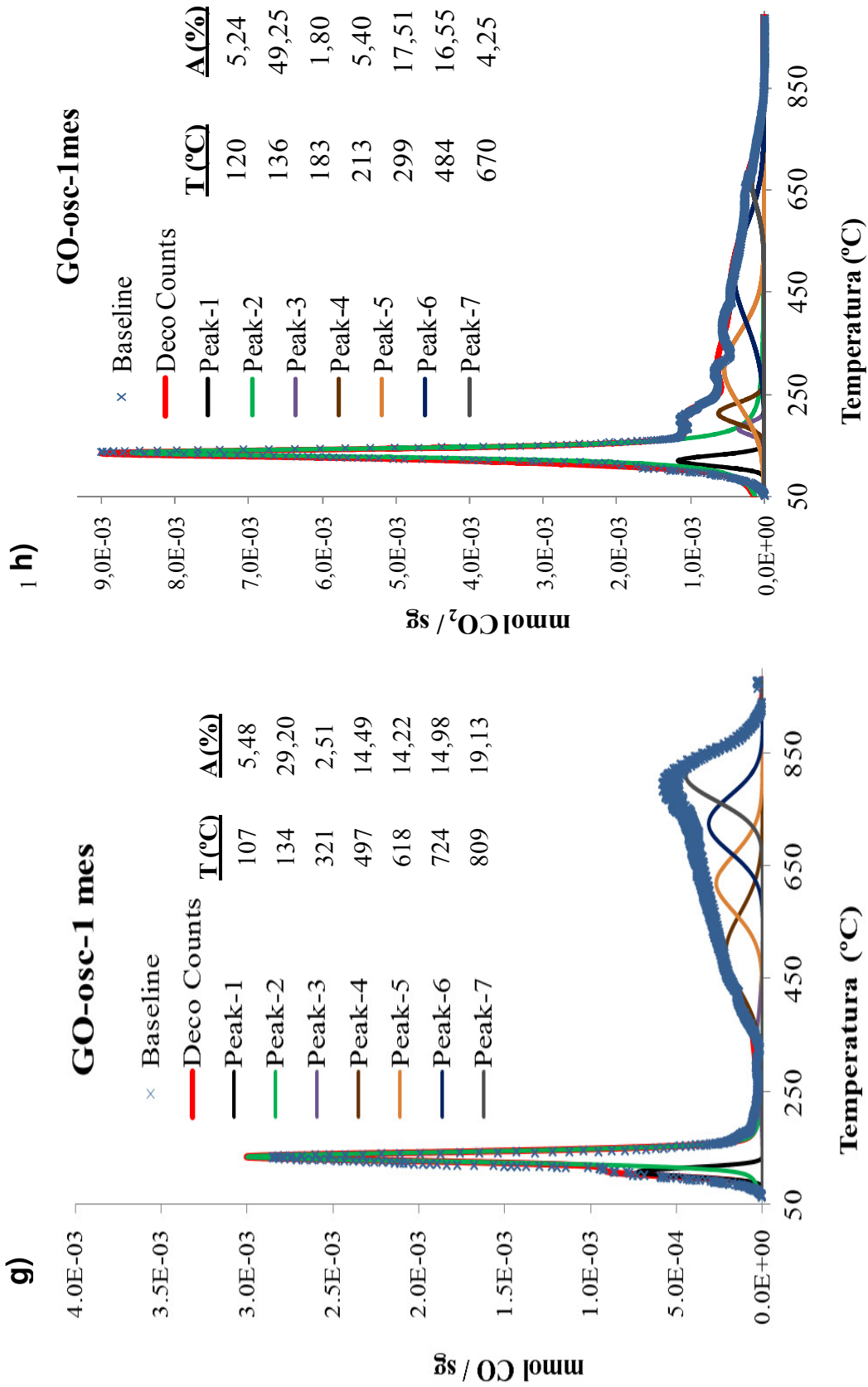
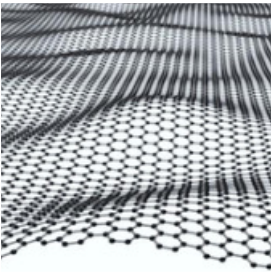


Figura 4.17. Curvas de TPD desconvolucionadas para los distintos GOs con las correspondientes áreas de pico para la evolución del CO en a) GO-1año; c) GO-1día; e) GO-hv-1mes; g) GO-osc-1mes; y para la evolución del CO₂ en b) GO-1año; d) GO-1día; f) GO-hv-1mes; h) GO-osc-1mes



5. CONCLUSIONES

- Los óxidos de grafeno experimentan una pérdida espontánea de grupos funcionales oxigenados con el tiempo. No obstante, para que esto ocurra el tiempo de almacenamiento debe ser superior a un mes.
- En cortos periodos de tiempo (inferiores a 1 mes) no se han observado diferencias en las muestras almacenadas en presencia de luz o en la oscuridad, si bien los resultados obtenidos parecen indicar que la ausencia de luz favorece la migración de los grupos epoxi.
- Tampoco se han apreciado diferencias significativas entre las muestras conservadas en estado sólido y en suspensión acuosa.
- Con el tiempo se forman más enlaces por puentes de hidrógeno entre grupos epoxi e hidroxilo próximos en el óxido de grafeno, los cuales a pesar de que son termodinámicamente estables pueden ser desorbidos térmicamente a temperaturas de $\sim 300^{\circ}\text{C}$.
- Se ha comprobado que existe una migración de los grupos epoxi catalizada por las reacciones de transferencia de hidrógeno, cuya cinética es lenta, según habían predicho Paci et al., para dar lugar a formas más estables.
- La migración de los grupos epoxi favorece la formación de enlaces por puentes de hidrógeno entre grupos epoxi e hidroxilo y la formación de carbonilos a partir de dos epoxi.
- Un GO almacenado durante largo periodo de tiempo presentará grupos funcionales más estables.