

UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Programa de Doctorado de Ciencia y Tecnología de  
Materiales

---

**OPTIMIZACIÓN DE LA PREPARACIÓN DE  
MATERIALES GRAFÉNICOS A TRAVÉS DE LAS  
CONDICIONES DE PROCESADO Y EL PRECURSOR**

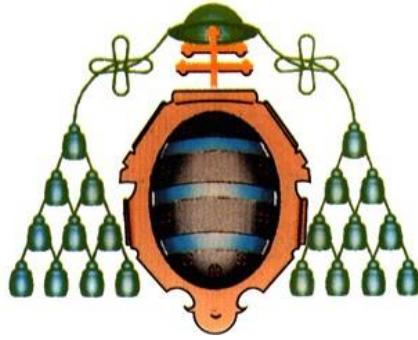
---

TESIS DOCTORAL

Uriel Alejandro Sierra Gómez

Octubre 2015





UNIVERSIDAD DE OVIEDO

Programa de Doctorado de Ciencia y Tecnología de  
Materiales

---

**OPTIMIZACIÓN DE LA PREPARACIÓN DE  
MATERIALES GRAFÉNICOS A TRAVÉS DE LAS  
CONDICIONES DE PROCESADO Y EL PRECURSOR**

---

TESIS DOCTORAL

Patricia Álvarez  
Rosa Menéndez





## RESUMEN DEL CONTENIDO DE TESIS DOCTORAL

1.- Título de la Tesis	
Español: Optimización de la preparación de materiales grafénicos a través de las condiciones de procesado y el precursor	Inglés: Optimization of the preparation of graphenic materials through processing conditions and the precursor.
2.- Autor	
Nombre: Uriel Alejandro Sierra Gómez	
Programa de Doctorado: Ciencia y Tecnología de Materiales RD 1393	
Órgano responsable: Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica	

### RESUMEN (en español)

El grafeno ha suscitado un gran interés en los últimos años debido a sus extraordinarias propiedades. En la actualidad la preparación de materiales grafénicos a partir de grafito (principalmente mediante métodos químicos o por exfoliación con disolventes) es la vía que más fácilmente permite un escalado en la producción y garantiza su explotación industrial.

El problema tradicional del bajo rendimiento en óxido de grafeno a partir de la exfoliación en fase líquida del óxido de grafito, mediante ultrasonidos, se resuelve en este trabajo mediante la aplicación de un nuevo método de exfoliación secuencial. Este método consiste en la separación del material exfoliado a intervalos regulares. De este modo se consigue no solo aumentar el rendimiento de exfoliación, si no también mantener el tamaño de la lámina de óxido de grafeno durante todo el proceso, lo que favorece la homogeneidad del producto.

La optimización de las propiedades de los materiales grafénicos obtenidos mediante exfoliación/reducción térmica del óxido de grafito se logra mediante el desarrollo de un nuevo método que incluye dos procesos de tratamientos térmicos secuenciales. Un primer tratamiento rápido (pirólisis flash), seguido de un segundo tratamiento a velocidad de calentamiento lenta. El uso de temperaturas más altas en el calentamiento rápido inicial propicia el desarrollo de una elevada área superficial, importante para la aplicación del material en sistemas de almacenamiento de energía. Sin embargo, se ha observado que esta temperatura puede afectar negativamente la estabilidad del material en el electrodo, por lo que se hace necesaria la selección de un valor de compromiso entre ambos aspectos.

Para garantizar la disponibilidad del material de partida a bajo coste se propone el uso de materiales pregrafíticos, en concreto coques, como alternativa al grafito. Se estableció que es posible obtener materiales grafénicos de características estándar a partir de coques de diferente origen y propiedades y utilizando distintos métodos de producción, como métodos químicos o exfoliación con disolvente. Este trabajo ha puesto también de manifiesto que propiedades en el coque de partida como el tamaño de la estructura cristalina tienen influencia sobre los rendimientos de exfoliación, en el tipo y distribución de los grupos funcionales oxigenados presentes en los óxidos de grafeno resultantes o el tamaño de lámina.



## RESUMEN (en Inglés)

Graphene has attracted great interest in recent years because of its extraordinary properties. At present the preparation of graphene materials from graphite (by chemical methods or solvent exfoliation) is the route that best allows the scaling up of production and ensures industrial exploitation.

The long-standing problem of the low yield in graphene oxide from the liquid phase exfoliation of graphite oxide using ultrasounds is solved in this work by applying a new method of sequential exfoliation. This method as well involves the separation of exfoliated material at regular intervals, and leads not only to an increase in the exfoliation yield but also maintains the size of the graphene oxide sheet throughout the process, thereby promoting homogeneity of the product.

Optimization of the properties of graphenic materials obtained by the exfoliation/thermal reduction of graphite oxide has been achieved by means of a new method that consists of two sequential heat treatment steps. The first step which is very quick (flash pyrolysis), is followed by a second treatment of slow warming up. The use of high temperatures for the initial rapid heating step causes the development of a high surface area which is essential if the material is to be used in energy storage devices. However, it has been observed that high temperatures can have an adverse effect on the stability of the material in the electrode. A compromise solution therefore is needed to satisfy these opposing requirements.

To guarantee the availability of a low-cost raw material, pregraphitic materials, and more specifically cokes, have been proposed as an alternative to graphite. It has been established that it is possible to obtain graphenic materials with appropriate characteristics from cokes of different properties and origin, using a variety of chemical techniques including solvent exfoliation. This work has also revealed that properties of the parent coke such as the size of the crystal structure influence the exfoliation yields, the type and distribution of oxygenated functional groups present in the resulting graphene oxide and the size of the graphene sheets.







*“Si supiese lo que estoy haciendo, no le llamaría  
investigación, ¿verdad?”*

*Albert Einstein*



*A mi familia*



## Agradecimientos

Quiero comenzar dando las gracias a dos personas muy especiales en esta Tesis Doctoral, Dra. Patricia Álvarez y Dra. Rosa Menéndez, por todo el apoyo que recibí desde el primer día en que llegue al grupo de investigación, que sin conocerme de nada, me brindaron esta increíble oportunidad, por la confianza que depositaron en mí, por su esfuerzo de asesorarme siempre que lo necesité y por enseñarme un mundo nuevo, la investigación.

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. Dar las gracias de nuevo al Ministerio de Economía y Competitividad, por la concesión de un contrato pre-doctoral FPI 2011 (Formación de Personal Investigador) para la realización de mi Tesis Doctoral.

A la Dra. Clara Blanco y al Dr. Marcos Granda por su apoyo científico, y sus consejos que me ayudaron a escribir esta Tesis y al Dr. Ricardo Santamaría que gracias a él, a su conocimiento y asesoramiento, que me sirvieron de gran impulso durante la etapa experimental que ayudaron para la publicación de los artículos.

Al Prof. Jonathan Nesbit Coleman por permitirme realizar una estancia en su grupo de investigación (Chemical Physics of Low-Dimensional Nanostructures) en el Trinity College de Dublín, Irlanda, y dentro del CRANN (Centre for Research on Adaptive Nanostructures and Nanodevices) en especial al Dr. Eswaraiiah Varrla por su paciencia y apoyo durante mi estancia en Dublín.

Mi agradecimiento a todos mis compañeros de laboratorio con los que he compartido estos largos años, a la Dra. Cristina Botas porque a pesar de estar muy ocupada con su Tesis, me dedico algo de su tiempo en enseñarme las bases de la investigación que iba a realizar, a Dña. Patricia Blanco que empezamos juntos en el laboratorio y que gracias a ella pude poner orden en todo lo que hacía, Patri eres una gran amiga, Dña. Matilde gracias por enseñarme a cuestionar todo lo que se hace, es muy enriquecedor hacerlo y por tu apoyo, a la Dra. Zoraida porque ella es una persona muy meticulosa en el trabajo y aunque me riñó muchas veces, gracias a eso aprendí a cómo mejorar día tras día, a Daniel Barreda, Dani eres muy noble, un gran compañero de trabajo y un gran amigo, disponible siempre que uno te necesita, Dña Laura Fernández, eres una chica muy directa, eso me gusta porque realmente te das cuenta de los errores, gracias Laura

por compartir este tiempo conmigo, Dña. Patria Díaz gracias por los consejos de cocina que siempre me diste cuando te preguntaba, D. Ruben apenas acabas de llegar, pero en el poco tiempo que llevas muchas gracias por ese ánimo y esa vitalidad que das a todos y por supuesto a D. Matías Blanco, sé que no somos los mejores amigos, reñimos mucho, tuvimos momentos muy complicados en el laboratorio, que nos gustaba molestarnos uno al otro pero Matías te aprecio, gracias a tu carácter fuerte me enseñaste a que hay que tener fuerzas para defender tus ideas, al final de todo siempre compartimos buenos momentos. Como no recordar a la Dra. Asenjo, Nati eres una gran persona que siempre te recordaré, y claro recordar a Noel y David dos muy buenos compañeros en el laboratorio que ya no están ahora pero sé que donde están, han triunfado, me alegro mucho por ellos.

Dar las gracias a dos personas muy especiales que compartieron 4 años y medio de su vida conmigo en España, fueron las mejores personas con las que compartí buenos momentos, que no solo fueron amigos, se convirtió como mi familia aquí en España, Dña Magdalena Muzo e Isaac Chicaiza, gracias por todo, por acompañarme en este viaje llamado el tren de la vida.

Dar las gracias a mis hermanos Guillermo, Oscar y Sergio, que a pesar de la distancia, de los horarios distintos, de sus ocupaciones y de todo lo que tengan que hacer, siempre han estado ahí para apoyarme en todo, en darme una palabra de aliento cuando la necesité, darme siempre ánimos de seguir, hermanos los amo a los tres, son mi mayor tesoro en esta vida.

Mi Madre Virginia, gracias Mamá , no tengo palabras para agradecer todo lo que hiciste y haces por mí, solo te digo gracias por ser mi madre y apoyarme en este camino tan largo que decidí emprender con tu apoyo, a mi Padre Primo, agradecer que siempre confío en mí, que nunca tiro la toalla a pesar de las adversidades que sufrió gracias a mí, Padre gracias por todo lo que hiciste y haces por mí, gracias por darme tu voto de confianza hace mucho tiempo y ahora padre he llegado hasta aquí, gracias. A mis abuelos, que siempre los tengo presentes, mi abuela Luisa y mi Abuela Martha gracias por sus bendiciones, y mi abuelo Esteban, que partiste estando yo en Dublín y no pude despedirme de ti, sé que donde estés siempre estaré presente en tus bendiciones.

Familia, mi querida familia, han sido mucho tiempo fuera de casa lejos de mi País, lejos de ustedes, me he perdido muchas cosas, pero solo les digo gracias por haberme apoyado tanto, no fue fácil, pero han estado conmigo apoyándome, gracias familia.

Agradezco por ultimo a un País que me acogió de buena manera España, y al Principado de Asturias que estar aquí ha sido un sueño hecho realidad, una tierra que me gustaría quedarme

toda una vida. Nunca cambiaria mi experiencia en Asturias, la mejor de mi vida, me hizo madurar y ver mejor las cosas, MUCHAS GRACIAS.

Uriel Sierra





## ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>2</b>
<b>1.1 El grafeno.....</b>	<b>4</b>
<b>1.2 Procedimientos de preparación de grafeno.....</b>	<b>7</b>
1.2.1 Obtención de grafeno por via química .....	10
1.2.1.1 Oxidación del grafito.....	10
1.2.1.2 Exfoliación del óxido de grafito.....	11
1.2.1.3 Reducción del óxido de grafeno.....	12
1.2.2 Obtención de grafeno en fase líquida.....	15
<b>1.3 El grafito como material de partida .....</b>	<b>16</b>
1.3.1 Estructura del grafito.....	17
1.3.2 Propiedades del grafito.....	18
1.3.3 Tipos de grafito .....	20
<b>1.4 Materiales pregrafíticos: el coque.....</b>	<b>21</b>
1.4.1 Proceso de carbonización .....	22
1.4.2 Estructura del coque .....	24
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>26</b>
<b>3. EXPERIMENTAL .....</b>	<b>30</b>
<b>3.1 Materiales de partida.....</b>	<b>32</b>
3.1.1 Preparación del coque sintético.....	32
3.1.2 Preparación de los grafitos .....	33
<b>3.2 Preparación de los materiales grafénicos.....</b>	<b>34</b>
3.2.1 Oxidación de coque y grafito .....	34
3.2.2 Exfoliación de óxido de coque y óxido de grafito.....	35
3.2.2.1 Exfoliación en continuo.....	35
3.2.2.2 Exfoliación por pasos.....	35
3.2.3 Reducción y exfoliación térmica del óxido de coque.....	36
3.2.4 Preparación de materiales grafénicos a partir de exfoliación en fase líquida.....	36

<b>3.3 Técnicas de caracterización empleadas</b> .....	<b>37</b>
3.3.1 Técnicas microscópicas.....	37
3.3.1.1 Microscopía óptica.....	37
3.3.1.2 Microscopía electrónica de barrido.....	38
3.3.1.3 Microscopía electrónica de transmisión.....	39
3.3.1.4 Microscopía de fuerza atómica.....	40
3.3.2 Técnicas espectroscópicas.....	41
3.3.2.1 Espectroscopía ultravioleta – visible.....	41
3.3.2.2 Espectroscopía raman.....	42
3.3.2.3 Difracción de rayos x.....	43
3.3.2.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos x.....	44
3.3.3 Análisis complementarios.....	45
3.3.3.1 Análisis elemental.....	45
3.3.3.2 Distribución de tamaño de partícula.....	46
3.3.3.3 Análisis termogravimétrico.....	46
3.3.3.4 Adsorción física de gases.....	46
3.3.3.5 Desorción térmica programada.....	48
3.3.3.6 Caracterización electroquímica de los materiales grafénicos.....	49
<b>4. RESULTADOS</b> .....	<b>52</b>
<b>4.1 Artículo 1</b> .....	
A multi-step exfoliation approach to maintain the lateral size of graphene oxide sheets	54
<b>4.2 Artículo 2</b> .....	
Tuning graphene properties by a multi-step thermal reduction process.....	80
<b>4.3 Artículo 3</b> .....	
New alternatives to graphite for producing graphene materials.....	106
<b>4.4 Artículo 4</b> .....	
Cokes of different origin as precursors of graphene oxide.....	138
<b>5. CONCLUSIONES</b> .....	<b>164</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....	<b>168</b>
<b>ANEXOS</b> .....	<b>176</b>

# **RESUMEN**



El grafeno ha suscitado un gran interés en los últimos años debido a sus extraordinarias propiedades. En la actualidad la preparación de materiales grafénicos a partir de grafito (principalmente mediante métodos químicos o por exfoliación con disolventes) es la vía que más fácilmente permite un escalado en la producción y garantiza su explotación industrial. Los principales inconvenientes de esta vía son por un lado optimizar los procesos de producción asegurando un adecuado control de las propiedades de lámina y por otro lado, garantizar la disponibilidad del material de partida. En esta tesis doctoral se abordan ambos aspectos.

El problema tradicional del bajo rendimiento en óxido de grafeno a partir de la exfoliación en fase líquida del óxido de grafito, mediante ultrasonidos, se resuelve en este trabajo mediante la aplicación de un nuevo método de exfoliación secuencial. Este método consiste en la separación del material exfoliado a intervalos regulares. De este modo se consigue no solo aumentar el rendimiento de exfoliación, si no también mantener el tamaño de la lámina de óxido de grafeno durante todo el proceso, lo que favorece la homogeneidad del producto.

La optimización de las propiedades de los materiales grafénicos obtenidos mediante exfoliación/reducción térmica del óxido de grafito se logra mediante el desarrollo de un nuevo método que incluye dos procesos de tratamientos térmicos secuenciales. Un primer tratamiento rápido (pirólisis flash), seguido de un segundo tratamiento a velocidad de calentamiento lenta. El uso de temperaturas más altas en el calentamiento rápido inicial propicia el desarrollo de una elevada área superficial, importante para la aplicación del material en sistemas de almacenamiento de energía. Sin embargo, se ha observado que esta temperatura puede afectar negativamente la estabilidad del material en el electrodo, por lo que se hace necesaria la selección de un valor de compromiso entre ambos aspectos.

Para garantizar la disponibilidad del material de partida a bajo coste se propone el uso de materiales pregrafíticos, en concreto coques, como alternativa al grafito. Se estableció que es posible obtener materiales grafénicos de características estándar a partir de coques de diferente origen y propiedades y utilizando distintos métodos de producción, como métodos químicos o exfoliación con disolvente. Este trabajo ha puesto también de manifiesto que propiedades en el coque de partida como el tamaño de la estructura cristalina tienen influencia sobre los rendimientos de exfoliación, en el tipo y distribución de los grupos funcionales oxigenados presentes en los óxidos de grafeno resultantes o el tamaño de lámina.



# **ABSTRACT**





Graphene has attracted great interest in recent years because of its extraordinary properties. At present the preparation of graphene materials from graphite (by chemical methods or solvent exfoliation) is the route that best allows the scaling up of production and ensures industrial exploitation. The main problems with this route are, on the one hand, the need to optimize the production process in order to ensure adequate control of the sheet properties and, on the other hand, to need for a guaranteed supply of raw material. This thesis addresses both of these problems.

The long-standing problem of the low yield in graphene oxide from the liquid phase exfoliation of graphite oxide using ultrasounds is solved in this work by applying a new method of sequential exfoliation. This method as well involves the separation of exfoliated material at regular intervals, and leads not only to an increase in the exfoliation yield but also maintains the size of the graphene oxide sheet throughout the process, thereby promoting homogeneity of the product.

Optimization of the properties of graphenic materials obtained by the exfoliation/thermal reduction of graphite oxide has been achieved by means of a new method that consists of two sequential heat treatment steps. The first step which is very quick (flash pyrolysis), is followed by a second treatment of slow warming up. The use of high temperatures for the initial rapid heating step causes the development of a high surface area which is essential if the material is to be used in energy storage devices. However, it has been observed that high temperatures can have an adverse effect on the stability of the material in the electrode. A compromise solution therefore is needed to satisfy these opposing requirements.

To guarantee the availability of a low-cost raw material, pregraphitic materials, and more specifically cokes, have been proposed as an alternative to graphite. It has been established that it is possible to obtain graphenic materials with appropriate characteristics from cokes of different properties and origin, using a variety of chemical techniques including solvent exfoliation. This work has also revealed that properties of the parent coke such as the size of the crystal structure influence the exfoliation yields, the type and distribution of oxygenated functional groups present in the resulting graphene oxide and the size of the graphene sheets.



# **ORGANIZACIÓN DE LA MEMORIA**



La presente memoria describe el desarrollo de nuevos métodos en la preparación de materiales grafenicos como exfoliación en fase acuosa y exfoliación y/o reducción con tratamiento térmico, además se propone el uso de nuevos precursores para la producción de estos materiales. La organización de los contenidos es la siguiente:

En la introducción se representa de manera general que es el grafeno, los diferentes métodos de obtención que pueden ser químicos, por tratamiento térmico o utilizando disolventes. Posteriormente se describe también el precursor principal que es el grafito, se detalla su estructura, sus propiedades y los tipos de grafito. Finalmente se describe los materiales pregrafíticos, que en este caso son coques donde se hace referencia a su estructura y el proceso de carbonización.

Después de detallar las ideas generales en la que se basa la presente memoria, se mencionan los objetivos generales y específicos.

En la sección experimental se resumen los materiales utilizados, la preparación de los mismos, así como los procedimientos, técnicas analíticas, espectroscópicas y microscópicas para su caracterización.

La sección de resultados se ha dividido en cuatro capítulos correspondientes a los artículos de los que está formada esta Tesis Doctoral que se presenta como “compendio de publicaciones”. Cada artículo presentado en esta Tesis doctoral viene precedido por un breve resumen en español, donde se recoge la idea general de la publicación así como las conclusiones de los artículos.

Finalmente viene la sección de las conclusiones donde se indican las contribuciones del trabajo realizado en esta memoria.

Se ha añadido un anexo donde se incluyen las aportaciones a congresos y se menciona el título y número de la patente que generó el trabajo del tercer artículo de esta Tesis Doctoral.



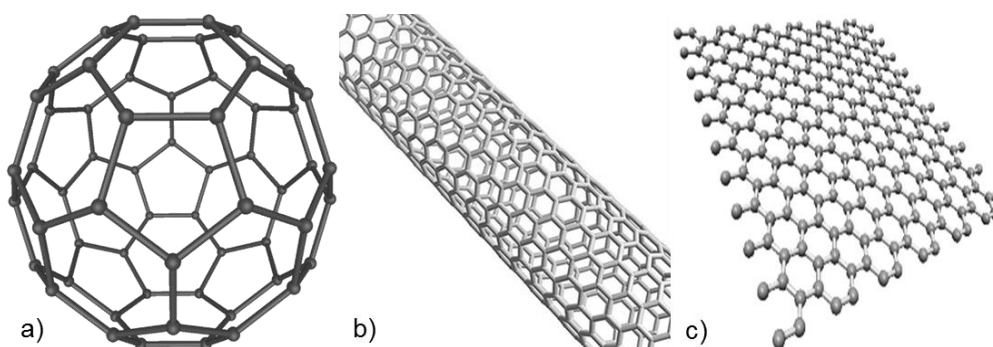
# **1. INTRODUCCIÓN**





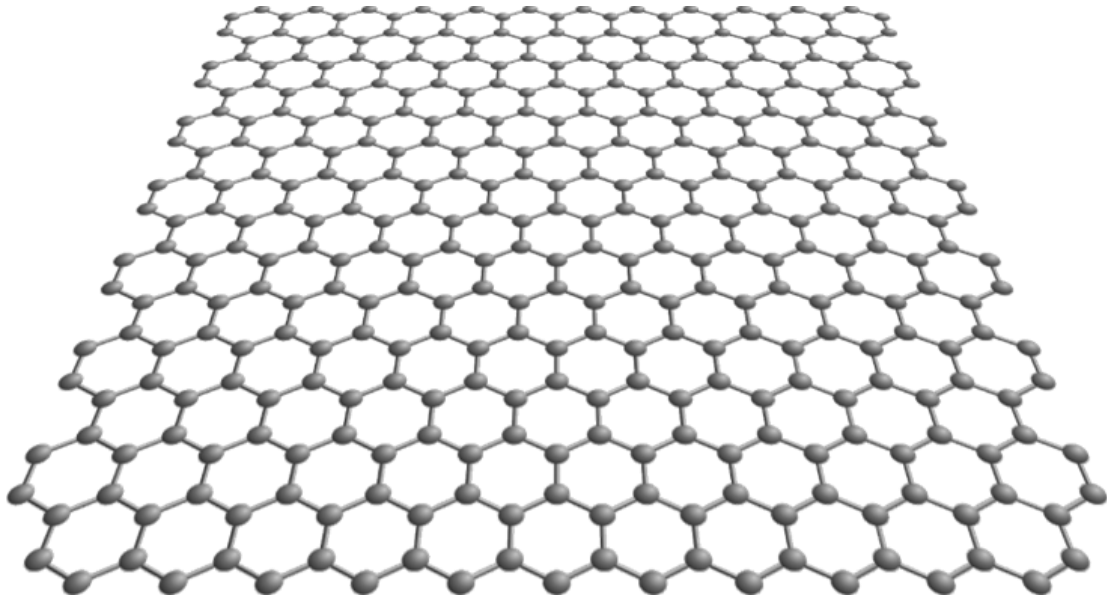
## 1.1 El grafeno

El descubrimiento de las tres últimas formas de carbono (fullereno, nanotubos y grafeno) (**Figura 1.1**), se ha producido en un periodo relativamente corto de tiempo (1985-2004) y relativamente reciente. No obstante, estos materiales ya habían sido descritos con anterioridad pero no se les dio la importancia merecida<sup>1</sup> para que salieran a la luz con la fuerza que lo está haciendo en la actualidad. De hecho al grafeno ya se hizo referencia a principios de los años 40,<sup>2</sup> a raíz de los primeros estudios en profundidad del grafito, 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 y se realizaron intentos para preparar láminas delgadas de grafito<sup>1,3</sup>. En 1986 se propuso el término grafeno para definir a cada una de las capas del grafito<sup>4,5</sup>, pero hasta 2004 se pensó que era termodinámicamente inestable.<sup>6,7</sup> En ese año Konstantin Novoselov y Andrew Geim aislaron el grafeno en la universidad de Manchester<sup>8</sup>. Por este motivo fueron galardonados con el premio Nobel de Física en 2010.



**Figura 1.1.** Formas de carbono: a) Fullereno, b) Nanotubo, c) Grafeno.

El grafeno se define como una monocapa de átomos de carbono. Cada átomo de carbono está unido covalentemente con otros tres átomos de carbono mediante enlaces  $sp^2$  dentro de la red aromática<sup>4</sup> para formar una estructura tipo panal de abeja (**Figura 1.2**). La IUPAC lo define como un *hidrocarburo aromático policíclico infinitamente alternante de anillos de sólo seis átomos de carbono*.



**Figura 1.2.** Lámina de Grafeno.

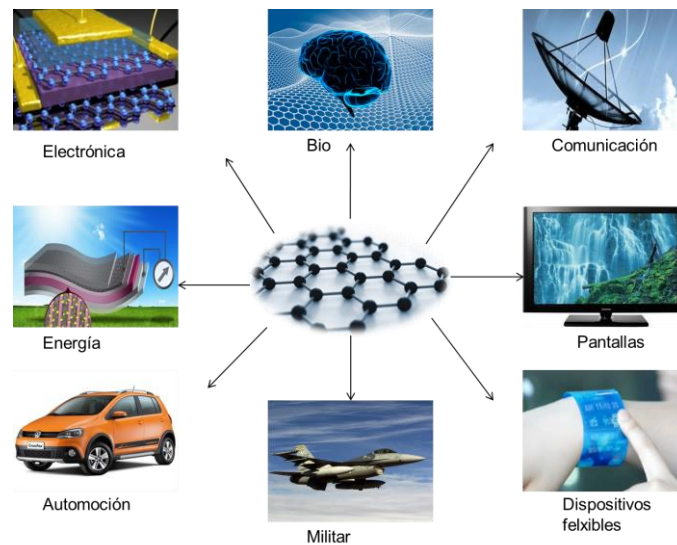
El espesor de la lámina de grafeno es el correspondiente a un solo átomo de carbono, lo que hace que tenga propiedades extraordinarias, entre las que se incluyen:

- Ser completamente transparente y tan denso, que ni el helio es capaz de atravesarlo.
- Más duro que el diamante y 200 veces más resistente que el acero.
- Igual de ligero y más flexible que las fibras de carbono.
- Soportar la radiación ionizante.
- No tener prácticamente efecto Joule.
- Poseer una alta movilidad de portadores, así como un bajo nivel de ruido, lo que permite que sea utilizado como canal en transistores de campo.
- Tener un gap de energía nulo lo que hace que se comporte simultáneamente como metal y semiconductor.
- Capacidad de reaccionar químicamente con otras sustancias para formar compuestos con diferentes propiedades.

A nivel teórico, las características de mayor interés del grafeno son las relacionadas con la conductividad eléctrica. Este material posee un gap nulo, lo que hace que se comporte como un metal y como un semiconductor<sup>9</sup>, donde los electrones se mueven a gran velocidad ya que se comportan como cuasi partículas sin masa. Presentan además un efecto llamado “Efecto Hall Cuántico”, que implica que la conductividad del grafeno nunca pueda ser cero (su valor mínimo depende de la constante de Planck y la carga del electrón). Los electrones del grafeno se pueden

mover libremente por toda la lámina y no se quedan aislados en zonas de las que no pueden salir<sup>4</sup>.

Debido a sus excelentes propiedades, el grafeno y los materiales grafénicos, en general, encuentran aplicación en campos tan diversos como la microelectrónica y la salud. Su uso en microelectrónica, surge de la capacidad que posee para transmitir datos a mayor velocidad. Se usa también en pantallas flexibles, sensores, células fotovoltaicas, en sistemas de almacenamiento de energía y como refuerzo estructural en la industria aeronáutica y del automóvil. Estos son algunos ejemplos donde el grafeno tiene mayor presencia. La **Figura 1.3** muestra una visión general de los distintos usos del grafeno.



**Figura 1.3.** Aplicaciones del grafeno.

En la actualidad se están desarrollando prototipos de grafeno para aplicaciones en la industria informática, concretamente para transistores de microprocesadores. Se han conseguido transistores de efecto de campo de grafeno (G-FET, Graphene Field-Effect Transistor) 10 veces más rápidos que los de silicio<sup>6</sup>. Estos chips alcanzan velocidades de hasta 1000 GHz. También se han diseñado discos duros del mismo tamaño de los actuales, pero capaces de almacenar 1000 veces más información. Estos prototipos son muy prometedores, pero tiene una utilización masiva requiere garantizar un suministro de grafeno de alta calidad<sup>8</sup>.

Una aplicación muy prometedora donde se están obteniendo buenos resultados es en el campo de los sensores. La NASA ha desarrollado un sensor de bajo consumo y masa para el análisis de la atmósfera<sup>9</sup>. El objetivo de este dispositivo es medir oxígeno atómico (formado por la disociación de  $O_2$  provocada por la radiación UV del Sol) en la parte superior de la atmósfera. Además, la NASA también 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. Existen<sup>10</sup> sensores de grafeno que no solo son capaces de medir un determinado parámetro, sino que también pueden almacenar esta información, como el sensor de temperatura creado por la empresa Thin Film Electronics ASA de Oslo (**Figura 1.4**).



**Figura 1.4.** Sensor de temperatura Thin Film Electronics ASA.

El grafeno está revolucionando el mundo de la telefonía móvil y las pantallas táctiles. Permite construir pantallas flexibles, planas y transparentes además de móviles ultrafinos. El desarrollo de la tecnología móvil va necesariamente asociado al de los sistemas de almacenamiento de energía, donde sus propiedades electroquímicas, su grosor y su alta área superficial están proporcionando grandes avances en su uso como electrodo en estos dispositivos<sup>7</sup>.

Si bien resulta difícil predecir hasta donde puede alcanzar el uso del grafeno, lo que sí está claro es que ha constituido una auténtica revolución tanto científica como tecnológica.

## 1.2 Procedimientos de preparación de grafeno

Existen distintos procedimientos de preparación de grafeno y cada día se van mejorando los existentes o se descubre uno nuevo. La elección de un método u otro dependerá de la aplicación a la que se va a destinar el grafeno que a su vez determinará la calidad del material grafénico requerido<sup>11</sup>.

Los procedimientos para obtener grafeno se pueden dividir en dos grupos; el grupo de los denominados métodos descendentes (*top-down*) donde el grafeno se prepara a partir de materiales de mayores dimensiones (por ejemplo grafito) y el de los denominados ascendentes (*bottom-up*) en los que se parte de pequeñas moléculas, generalmente en forma gaseosa, para formar láminas de grafeno.

Dentro de las técnicas denominadas ascendentes (bottom-up) se encuentra la **sublimación del carburo de silicio** (SiC). Éste método se basa en calentar los cristales de SiC por encima de 1400 °C para eliminar por evaporación los átomos de silicio y provocar una grafitización del carbono liberado<sup>12,13</sup>. Los átomos de carbono se reorganizan por efecto de la temperatura<sup>14</sup>.

Otros métodos dentro de los procedimientos bottom-up son el **crecimiento molecular** de pequeñas moléculas orgánicas (como benceno o hidrocarburos aromáticos policíclicos) cuya estructura y grupos funcionales pueden ser controlados para producir los denominados nanografenos<sup>15</sup>.

La técnica **CVD** (del inglés *Carbon Vapor Deposition*) es quizás la más desarrollada dentro de los procedimientos bottom-up. Se basa en la descomposición a alta temperatura de hidrocarburos gaseosos sobre un sustrato metálico, donde los átomos de carbono resultantes de la descomposición se reorganizan, produciendo una o varias láminas de grafeno<sup>26</sup>. Mediante el control de las orientaciones cristalográficas del sustrato metálico se puede obtener grafeno de tamaño de lámina considerable, en teoría sólo limitado por el tamaño del sustrato. A pesar de que es un proceso muy lento ya se está empleando para la producción industrial de grafeno, debido a su relativamente buena calidad. Queda por superar problemas derivados de las cantidades producidas, discontinuidades estructurales y precio.

Dentro de los procedimientos top-down la **apertura de nanotubos y nanofibras** da lugar a un tipo de grafeno denominado *nanoribbon*, por ser estrecho y alargado similar a una cinta de lazo. Actualmente existen varios métodos para la preparación de nanoribbons<sup>16</sup>, como la intercalación, que implica tratamientos con NH<sub>3</sub> líquido y Li, y la posterior exfoliación utilizando HCl y tratamientos térmicos<sup>17,18</sup> o la ruta química, donde se emplean ácidos y agentes oxidantes para comenzar a romper los enlaces C-C<sup>19</sup>. En los métodos catalíticos nanopartículas metálicas cortan el nanotubo longitudinalmente<sup>18,20</sup>. También se puede pasar una corriente eléctrica a través del nanotubo, método eléctrico<sup>17</sup> o incrustar los nanotubos en una matriz polimérica para cortarlos con un plasma de Ar, método fisicoquímico<sup>21</sup>. El grafeno obtenido por este procedimiento presenta peor calidad que el obtenido por exfoliación mecánica de grafito debido a la presencia de defectos en los bordes, pero se puede controlar su tamaño con facilidad y, por su forma de cinta, puede ser de gran interés en ciertas aplicaciones, como electrónica. Así, uno de los retos principales en este campo es la eliminación de los defectos de los bordes.

El grafito es material de partida más utilizado en los métodos top-down. Así, la **exfoliación mecánica de grafito**, fue empleada por K. Novoselov y A. Geim en el año 2004 para aislar el grafeno por primera vez<sup>6</sup>. Este método consiste en ir separando manualmente con la ayuda de cinta adhesiva las capas de grafito HOPG (grafito pirolítico altamente orientado, del inglés *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*)<sup>1</sup>. De forma esquemática, la cinta adhesiva se pega sobre la superficie del grafito y a continuación se despega lentamente para poder obtener sobre la cinta adhesiva un grafito con menos capas. Este proceso se repetirá tantas veces como sea necesario, hasta que se consiga obtener una sola capa (**Figura 1.5**).



**Figura 1.5.** Exfoliación mecánica descrita por Novoselov y Geim en 2004.

Con este procedimiento es posible obtener grafeno de muy alta calidad estructural y un tamaño grande de lámina (cerca de 200  $\mu\text{m}$ ), pero tiene grandes inconvenientes como un muy bajo rendimiento y difícil escalado. Queda por lo tanto reducido a su uso en laboratorio con fines científicos. Sería interesante encontrar un procedimiento que permitiese obtener grafeno de la misma calidad en mayores cantidades.

Otra opción para obtener grafeno es la **intercalación de metales alcalinos**, formando así un compuesto de intercalación del grafito con el metal alcalino (generalmente potasio,  $\text{KC}_8$ ) 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<sup>22</sup>, 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,  $\text{K}((\text{THF})_x \text{C}_{24})$ , que exfolia espontáneamente en N-metil-2-pirrolidona (NMP) para dar láminas de grafeno monocapa y nanoribbons. El grafeno producido de esta manera estará cargado negativamente y será sensible al aire<sup>16</sup>.

Una alternativa a la exfoliación mecánica es la **exfoliación de grafito en fase líquida**<sup>23</sup>, donde es posible, por medio de la utilización de ultrasonidos en un disolvente adecuado (organosilanos<sup>24</sup> ( $\text{R}_n(\text{Si}(\text{O})_4)$ ), surfactantes<sup>25</sup> como el sulfonato de alquilbenceno lineal (SDBS) o el colato de sodio (NaC), disolventes orgánicos como la benzilamina (BA), N-metil-2-

pirrolidona (NMP) y N,N-dimetilacetamida (DMA), por mencionar algunos), obtener materiales grafénicos de pocas capas. El principal inconveniente de este procedimiento es que los compuestos de intercalación necesitan largos tiempos de ultrasonidos, que conducen a la formación de láminas individuales de pequeñas dimensiones, a la vez que se generan defectos estructurales. Por otro lado permite obtener grafeno con elevado rendimiento y bajo coste.

Si se trata el grafito mediante **métodos químicos** antes de su exfoliación se acortan considerablemente los tiempos de ultrasonidos requeridos para separar las láminas, debido principalmente a que aumenta su distancia interplanar. Además ésta es una de las alternativas que mejores rendimientos ofrece actualmente.

Ya que tanto los métodos químicos como la exfoliación con disolventes son los métodos utilizados en esta Tesis Doctoral para producir materiales grafénicos se hará un análisis exhaustivo de los mismos, que se presenta a continuación

### 1.2.1 Obtención de grafeno por vía química

En la actualidad la producción masiva de grafeno hace uso fundamentalmente de la vía química, donde a partir del grafito se obtiene el óxido de grafeno (GO) a través de la formación inicial de un óxido de grafito y posterior exfoliación.

El GO es un material bidimensional funcionalizado con enlaces C-O<sup>26</sup>, y el conjunto de estas láminas funcionalizadas agrupadas constituye el óxido de grafito (GrO). El GO es aislante, higroscópico con un alto contenido de oxígeno y muy hidrofílico<sup>27</sup>.

#### 1.2.1.1 Oxidación del grafito

Los métodos que se utilizan actualmente para la oxidación de grafito han sido descritos con anterioridad. Si bien han experimentado algunas modificaciones, el fundamento no ha cambiado. Estos métodos tienen en común que emplean medios ácidos y agentes oxidantes más o menos fuertes dependiendo del procedimiento. A continuación se explican brevemente los métodos de oxidación más comunes.

En 1859 B.C. Brodie<sup>28</sup> se propuso con sus estudios conocer la estructura del grafito, tanto su fórmula como su peso molecular, a través de su reactividad. La reacción que utilizó se basa en la adición de clorato potásico (KClO<sub>3</sub>) en una suspensión de grafito con ácido nítrico fumante (HNO<sub>3</sub>). Al producto resultante lo llamó ácido grafitico y le asignó C<sub>11</sub>H<sub>4</sub>O<sub>5</sub> como fórmula molecular.

Años después L. Staudenmaier<sup>29</sup> modificó el método que Brodie había propuesto añadiendo ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y logrando que la acidez de la reacción aumentara. También realizó ensayos donde utilizaba diferentes alícuotas de  $\text{KClO}_3$  a diferencia de Brodie que lo adicionaba en un solo paso.

En 1937 Hofmann<sup>30</sup> modificó nuevamente el método de oxidación del grafito, cambiando el  $\text{HNO}_3$  fumante por  $\text{HNO}_3$  concentrado.

En 1958 Hummers y Offeman<sup>31</sup> decidieron desarrollar un método de oxidación distinto, y que hoy en día es el más utilizado para preparar GO. Se basa en hacer reaccionar el grafito con permanganato potásico ( $\text{KMnO}_4$ ), nitrato sódico ( $\text{NaNO}_3$ ) y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . El ácido sulfúrico reacciona con el permanganato potásico y se forma el óxido de manganeso (VII)  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ , que es realmente la especie oxidante del sistema. El tiempo de reacción original era de 1 hora a  $30\text{-}35^\circ\text{C}$ . Con el paso de los años este método ha sufrido modificaciones basadas en aumentar las proporciones de reactivos añadidos en mayor o menor medida, pero el fundamento del método no ha cambiado.<sup>32</sup>

En la actualidad, aunque el método de Hummers y Offeman es el más utilizado para la producción de óxidos de grafeno y el que más modificaciones ha sufrido, es posible utilizar cualquier método de los mencionados anteriormente; todo dependerá de las características estructurales que se demanden a los materiales finales.

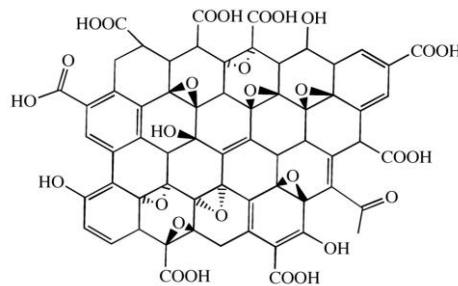
### 1.2.1.2 Exfoliación del óxido de grafito

Durante el proceso de oxidación del grafito además de introducir grupos oxigenados (carboxilo, hidroxilo y epóxido) entre los planos basales del grafito, también se intercalan moléculas de agua, y contribuyen al aumento de la distancia entre las capas. Como consecuencia, las fuerzas de Van der Waals disminuyen y esto hace que las capas se separen con mayor facilidad.

Una manera sencilla de exfoliar el óxido de grafito para obtener las láminas de GO individuales es mediante el uso de ultrasonidos en una dispersión acuosa<sup>33</sup>, pero también se pueden utilizar otro tipo de disolventes capaces de dispersar el  $\text{GO}^{34,35}$ . Dentro de la estructura del GO (**Figura 1.6**) encontramos grupos como son: epóxido, hidroxilo, carbonilo y carboxilo<sup>36</sup>. Sobre el plano basal del GO es donde se encuentra la mayor concentración de grupos epóxido e hidroxilo y los grupos carbonilo y carboxilo están localizados en los bordes de lámina del GO o en los bordes de los poros. Estos grupos funcionales aumentan el carácter hidrófilo de las láminas separadas y provoca fuerzas de atracción y repulsión electrostática que hacen que las



suspensiones de GO en agua sean estables<sup>37</sup>. Otros disolventes orgánicos polares como la dimetil formamida son también adecuados.

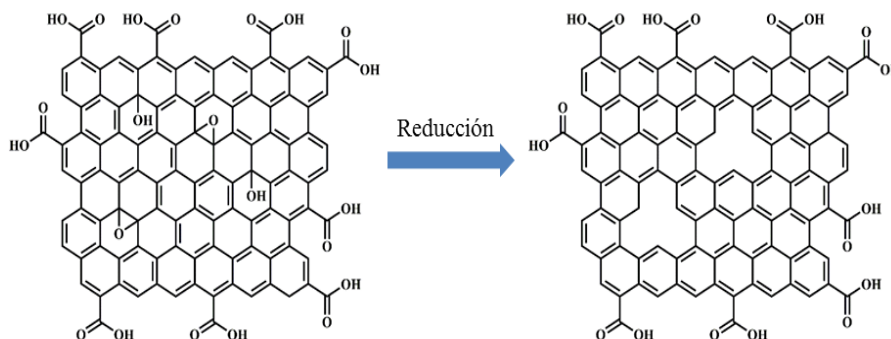


**Figura 1.6.** Óxido de Grafeno (GO).

Utilizando esta metodología es indispensable tener un control sobre el tiempo de ultrasonidos, porque la energía externa aplicada reduce el tamaño de las láminas de GO<sup>38</sup>. La optimización del tiempo es fundamental, de modo que se obtenga el máximo rendimiento de exfoliación sin alterar el tamaño de láminas, salvo que por la aplicación en la cual se quiera utilizar, interese producir tamaños más pequeños.

### 1.2.1.3 Reducción del óxido de grafeno

La obtención de grafeno a partir de GO requiere la eliminación de los grupos oxigenados y la reconstrucción de la estructura gráfica en el plano 2D. Dado que una reconstrucción total es prácticamente imposible, resulta más correcto utilizar el término óxido de grafeno reducido (rGO) o material grafénico en vez de grafeno para este tipo de materiales (**Figura 1.7**).

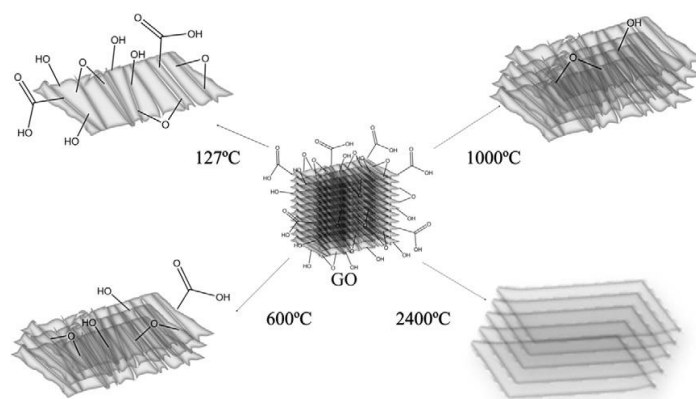


**Figura 1.7.** Láminas de óxido de grafeno y de óxido de grafeno parcialmente reducido.

Durante el proceso de reducción se eliminan los grupos oxigenados de forma selectiva dependiendo del procedimiento y las condiciones experimentales utilizadas.

Existen distintos métodos para reducir GO. Estos métodos pueden ser **químicos** utilizando agentes reductores como la hidracina<sup>28</sup>, dimetil-hidracina<sup>28</sup>, hidroquinona<sup>39</sup> y el boro-hidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ )<sup>40</sup>. Al reducir el GO con hidracina se obtienen relaciones atómicas C/O en torno a  $10^{34}$ , pudiendo llegar a  $12,5^{41}$ . La toxicidad de la hidracina hace que sea inapropiada para su uso en la reducción de GO en grandes cantidades, es por esto que se ha buscado otro tipo de agentes reductores. Una alternativa a la hidracina es utilizar el borohidruro de sodio,  $\text{NaBH}_4$  que es más eficaz con los grupos carbonilo, pero su eficacia es baja con los grupos epóxido y los carboxílicos<sup>42</sup> y es incapaz de eliminar los grupos alcohol<sup>43</sup>. El borohidruro reacciona con el agua, que es el disolvente principal para la exfoliación y dispersión de GO, esto provoca que pueda ser eficiente como reductor pero presenta una cinética muy lenta. 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, como el nitrógeno cuando se emplea hidracina<sup>27</sup>.

Otro método muy utilizado para la reducción del GO es la **reducción térmica**. Las condiciones varían de acuerdo a los autores y vienen dictadas por el tipo de material grafénico que se quiere obtener. Botas et al<sup>43</sup> en 2013, sometieron el óxido de grafito a distintas temperaturas<sup>43</sup> (**Figura 1.8**)<sup>36</sup> en el rango de 127-2400 °C y velocidades de calentamiento lentas, obteniendo una serie de materiales grafénicos (TRGO, óxido de grafeno reducido térmicamente) con distinto grado de funcionalización, distinto número de capas y distinto grado de reconstrucción de estructuras  $sp^2$ . Además de la variedad de productos cabe añadir la gran ventaja de que en un solo paso el óxido de grafito se exfolia y reduce, y no se utilizan productos químicos. La exfoliación térmica del óxido de grafito se produce por la rápida expansión de los gases generados por la descomposición de los grupos funcionales oxigenados ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  ocluida entre sus láminas). Se genera una presión elevada entre las capas que provoca su separación<sup>43</sup>.



**Figura 1.8.** Esquema de TRGO obtenido a diferentes temperaturas.

La mayoría de los autores utilizan velocidades rápidas de calentamiento (pirólisis flash) para favorecer la exfoliación del óxido de grafito, condiciones que producen grandes distorsiones morfológicas en las láminas. McAllister et al.<sup>46</sup>, tratan el óxido de grafito a temperaturas de 1050 °C, generando presiones de hasta 130 MPa<sup>27,46</sup>.

La eficiencia con la cual se pueden obtener láminas de material grafénico así como su calidad depende de las condiciones del tratamiento de oxidación del grafito, del método y condiciones de exfoliación y del procedimiento empleado en la reducción térmica<sup>44</sup>.

Existen estudios teóricos sobre los posibles mecanismos implicados en la reducción térmica del GO<sup>45</sup>, donde se estudia el efecto de la desorción de los diversos tipos de grupos teniendo en cuenta su entorno. Bagri et al.<sup>44</sup>, mencionan que los grupos hidroxilo requieren temperaturas bajas para su desorción (< 1000 °C). Los grupos epóxido son relativamente estables cuando se encuentran aislados, pero distorsionan la red grafénica al ser eliminados. 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.

La eliminación brusca de los grupos oxigenados produce distribuciones en la red aromática e incluso la pérdida de átomos de carbono.

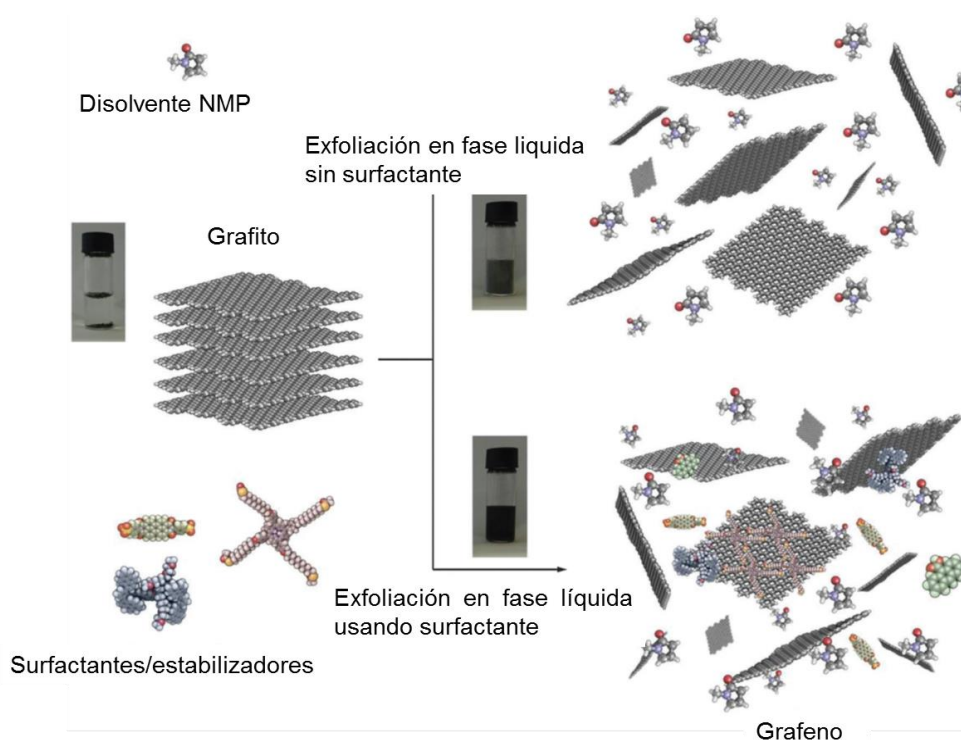
Mattarvi et al.<sup>46</sup> propusieron un mecanismo para lograr la restauración de la estructura  $sp^2$  mediante tratamiento térmico (annealing). Según estos autores, no se regenera la red grafénica de manera continua, sino que en un primer momento los dominios  $sp^2$  se encuentran aislados, de manera que para cada par de anillos aromáticos restaurados a partir de grupos fenólicos tienen una vacante en la red. Al ir aumentando la temperatura sugieren que se producen interacciones (mediante hopping y tunneling) que provocan el aumento de los clústeres. Finalmente, la eliminación adicional de oxígeno conduce a una mayor conexión entre los dominios originales mediante la formación de nuevos enlaces  $sp^2$ .

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 muy importante en las características del TRGO.

## 1.2.2 Obtención de grafeno en fase líquida

Un método que ha alcanzado gran desarrollo en los últimos años y donde muchos grupos de investigación muestran interés es la exfoliación directa del grafito en fase líquida (LPE, del inglés *Liquid Phase Exfoliation*). Este procedimiento en la actualidad está siendo considerado como factible para llevar su escalado a nivel industrial debido al bajo coste<sup>47</sup>. El principal problema que presenta es el porcentaje de grafeno monocapa que se obtiene.

El proceso LPE se realiza en tres etapas: a) dispersión del grafito en un disolvente, b) exfoliación del material (mediante por ejemplo ultrasonidos) y c) purificación del material<sup>48</sup> (Figura 1.9)<sup>39</sup>.



**Figura 1.9.** Representación esquemática del proceso LPE de grafito en ausencia (arriba) y presencia (abajo) de surfactante.

Los disolventes orgánicos más utilizados para realizar la exfoliación LPE son: N-metil-2-pirrolidona (NMP)<sup>49</sup>, isocianatos<sup>50</sup>, dimetil formamida (DMF) o dimetil sulfóxido (DMSO)<sup>51</sup>. Entre ellos, el NMP es el mejor disolvente para realizar la exfoliación LPE. Sin embargo tiene un inconveniente; el punto de ebullición es muy alto (204,3 °C a 760 mmHg) por lo cual su eliminación resulta difícil. Existen disolventes capaces de sustraer el NMP, pero aun así, se ha visto NMP residual en las láminas de grafeno<sup>52</sup>. También es posible el uso de agua, disolvente sin problemas medioambientales. En este caso, la presencia de surfactantes, como

son el sulfonato de alquilbenceno lineal (SDBS) o el colato de sodio (SC)<sup>53</sup> es un requisito indispensable.

Una desventaja de la exfoliación LPE es su bajo rendimiento limitando los defectos de lámina, siendo este de  $0,1\text{mg mL}^{-1}$  de material exfoliado<sup>54</sup>. Por esta razón se han buscado nuevas alternativas capaces de aumentar el rendimiento. Un ejemplo es el uso de navajas ancladas a motores giratorios capaces de generar turbulencias en sustitución de ultrasonidos (**Figura 1.10**)<sup>43</sup>. Mediante este procedimiento es posible minimizar los defectos en las láminas de grafeno obtenidas manteniendo un rendimiento aceptable de exfoliación<sup>43</sup>, y facilitando con ellos su escalado a nivel industrial para la producción en masa de este material.



**Figura 1.10.** a) y b) Imagen de las navajas con una apertura de 32 mm que van conectadas a un motor giratorio y c) se muestra una ilustración del funcionamiento de la navaja en LPE.

### 1.3 El grafito como material de partida

El grafito ha sido y es utilizado principalmente como refractario en la industria del hierro y del acero, en la manufactura de crisoles y en la fabricación de componentes de cohetes o reactores nucleares. Es un elemento importante como lubricante y se utiliza como material para embalajes especiales, para lo cual se necesita un material exento de impurezas abrasivas. Otros usos muy conocidos del grafito son en lápices, baterías secas, guarnición de frenos, etc. Un campo donde el grafito muestra mayor interés sobre otros materiales es en la industria de los electrodos, tanto para hornos de arco eléctrico como para el mecanizado por electroerosión. El 45% de la producción mundial de grafito se destina para la fabricación de estos electrodos, debido a las propiedades que presenta este material. Entre las restantes aplicaciones del grafito es su uso en pinturas, sistemas de pulido, fabricación de caucho e industria de explosivos.

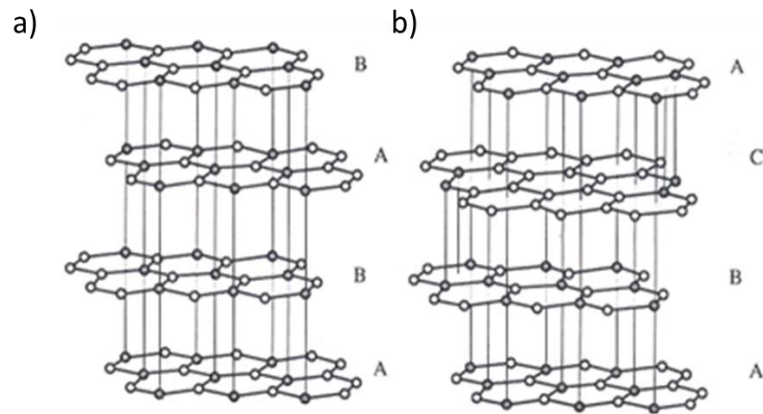
El grafito es además el material de partida más utilizado en la preparación de grafeno mediante la tecnología top-down, considerada actualmente una de las más prometedoras para la producción de grafeno a gran escala y por tanto principal motor en la implantación de los materiales gráfenicos en la vida diaria. Es además el punto de partida para el desarrollo de esta

tesis y por ello se considera oportuno realizar una breve descripción de la estructura y propiedades del grafito.

### 1.3.1 Estructura del grafito

Los materiales gráficos tienen en común el enlace  $sp^2$  que une a cada uno de sus átomos de carbono, donde cada átomo de carbono se une a otros tres mediante fuertes enlaces covalentes, denominados  $\sigma$ . Estos enlaces forman una red hexagonal plana de átomos de carbono con distancias entre 1,42 Å. El orbital p no híbrido se superpone con los tres átomos vecinos, y forman una banda de orbitales  $\pi$  que se conoce como banda de valencia, así también como una banda de orbitales  $\pi^*$ , denominada banda de conducción. El término grafito describe un “material con una estructura gráfica perfecta libre de defectos”, pero este término es usado de manera incorrecta para definir cualquier material gráfico que se obtiene mediante tratamiento térmico en una atmósfera inerte a partir de precursores orgánicos<sup>55</sup>.

Dentro de la estructura gráfica hay apilamientos de capas donde los átomos no coinciden en las mismas posiciones sino que normalmente estas capas se encuentran ligeramente desplazadas entre sí, de manera que bajo el centro de cada uno de los hexágonos que componen cada capa de la estructura gráfica superior se encuentra un átomo de carbono del inferior. Esto da lugar a una asimetría entre dos posiciones diferenciadas de los átomos de carbono, ya que únicamente la mitad de los átomos de una capa de grafito posee vecinos en la misma posición en la capa adyacente (posición  $\sigma$ ), y el resto se encuentra sobre el centro de un hexágono (posición  $\beta$ ). Con este proceso de apilamiento existen dos posibilidades donde pueda quedar posicionada una tercera capa; Si a las dos primeras capas las denominamos como A y B, la tercera capa puede ser del tipo A, quedando una forma ABA, o bien puede estar desplazada formando un nuevo tipo de capa (C), dando lugar a una forma ABC. Estos dos tipos de formas dan origen a los apilamientos del grafito hexagonal (ABAB), que es el más común y estable y la forma ABCABC da la forma a un grafito de tipo romboédrico (**Figura 1.11**).



**Figura 1.11.** a) grafito hexagonal y b) grafito romboédrico

### 1.3.2 Propiedades del grafito

La estructura cristalina del grafito se caracteriza por una alta anisotropía que afecta las propiedades del material y que varía considerablemente cuando se mide dentro del plano ( $ab$ ) o cuando se mide perpendicularmente al plano (dirección  $c$ ). La anisotropía es la que hace que el grafito tenga unas excelentes propiedades de conductividad eléctrica y térmica<sup>56</sup> en el plano, mientras que en la dirección  $c$  no existe.

#### *PROPIEDADES FISICAS*

El grafito posee un brillo metálico, es de dureza baja, de color negro y ópticamente opaco. Es un material muy estable, inodoro y no es tóxico. En condiciones normales de presión atmosférica no funde, pero a temperaturas sobre 3725 °C se sublima. En la **Tabla 1.1**<sup>56</sup> se mencionan las propiedades típicas más representativas del grafito.

**Tabla 1.1.** Propiedades físicas del grafito.

Forma cristalina	Hexagonal
Parámetro de celda	$a_0 = 0,246$
Densidad a 25°C y 1 atm	$2,26 \text{ g cm}^{-3}$
Punto de sublimación a 1 atm (estimado)	3725 °C
Punto triple (estimado)	3925 °C
Punto de ebullición (estimado)	4285 °C
Calor de fusión	$48,8 \text{ kJ mol}^{-1}$
Calor de vaporización a gas monoatómico (estimado)	$716,9 \text{ kJ mol}^{-1}$
Electronegatividad de Pauling	2,5

La densidad de los materiales gráfiticos es inferior a  $2,26 \text{ g cm}^{-3}$  debido a la presencia de imperfecciones estructurales. Este valor de densidad corresponde al valor teórico de un cristal perfecto.

### *PROPIEDADES MECÁNICAS*

La fuerza de los enlaces del grafito es baja en dirección del eje c, esto hace que deslamine con gran facilidad, a diferencia del plano basal, donde los enlaces entre átomos son más fuertes y difíciles de romper. Presenta por lo tanto buenas propiedades de fricción.

### *PROPIEDADES ELÉCTRICAS*

Dentro de la dirección ab en el plano basal, el grafito puede ser considerado como un semimetal, siendo un buen conductor de la electricidad. Sin embargo, en la dirección c se comporta como un aislante. Esto se debe a que la banda de valencia más alta ocupada se solapa 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 pueden moverse fácilmente por el plano basal. En la dirección c, el espaciado entre planos es comparativamente grande y no hay mecanismo para que los electrones se muevan de un plano a otro.

Al aumentar la temperatura en el plano basal (ab) la resistividad eléctrica del grafito aumenta muy similar a lo que ocurre en los metales, mientras que en la dirección c disminuye ligeramente.

### *PROPIEDADES TÉRMICAS*

La anisotropía del grafito influye tanto en la conductividad como en la expansión térmica de este material. Se puede considerar como un buen conductor en la dirección del plano ab, pero en la dirección c la conductividad térmica es mucho menor y se comporta como aislante a temperatura ambiente.

La expansión térmica se ve afectada por la anisotropía, ya que depende de la fuerza del enlace atómico. La distancia entre los átomos de carbono, al igual que el resto de los materiales de carbono, dependerá de la temperatura. La expansión térmica en el plano basal (dirección ab) es un orden de magnitud que en otros materiales de carbono similares, mientras que en la dirección c, que contiene enlaces más débiles, la expansión térmica supera a la del plano basal.



### PROPIEDADES QUÍMICAS

Es un material muy inerte, resistente a la mayoría de ácidos, bases y agentes corrosivos a excepción de los elementos del grupo 16 (O, S, Se, Te).

La reactividad química, al igual que las propiedades anteriores, también se ve afectada por la anisotropía, siendo más inerte en el plano basal (ab). No obstante, la existencia de defectos estructurales en el plano potencia su reactividad.

#### 1.3.3 Tipos de grafito

El grafito, en primera aproximación, puede ser natural o sintético<sup>57</sup>. Es un mineral abundante en la naturaleza, que está constituido principalmente por carbono (80-90%) y que tiene impurezas inorgánicas de distinta naturaleza ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , etc). Está heterogéneamente distribuido en el mundo, siendo los principales productores China, India, Brasil, Corea del Norte o Canadá. Dependiendo de donde provenga el grafito las propiedades y la composición están determinadas por el proceso natural de formación. Se encuentra en tres formas: *grafito cristalino en escamas* (flake) que está constituido por partículas en forma de placas planas con bordes angulosos, redondeados o irregulares y tiene un contenido de carbono del 70-96%. El segundo tipo de grafito se conoce como *grafito cristalino de veta* que cristaliza en forma de vetas que se acumulan en grandes bolsas y tienen un contenido de carbono del 80-99%. El tercer tipo de grafito es el *grafito amorfo* que se forma a partir de sedimentos ricos en hulla y tiene cierta estructura cristalina que no se encuentra bien definida por el tamaño de sus cristales; el contenido de carbono es menor, del 85%. Este último, obviamente no resulta adecuado para la obtención de grafeno.

El **grafito sintético** deriva principalmente de precursores orgánicos, los cuales son sometidos a tratamientos de carbonización y grafitización. Los grafitos sintéticos conocidos más habituales son del tipo Acheson (Acheson 1893) que se pueden distinguir fácilmente al microscopio porque están compuestos de granos donde también se incluye a los grafitos comerciales tradicionales que son poliangulares. El grafito tipo Acheson debe su nombre a E. G. Acheson, quien patentó en 1983 un método para la obtención de carburo de silicio a partir de carbono amorfo y óxido de silicio, que calentando el óxido de silicio a temperaturas superiores de 2500 °C se descompone dando lugar a un grafito sintético puro. Para el grafito isótropo que se utiliza en la fabricación del grafito moldeado, se emplea una brea de alquitrán de hulla o de petróleo (aglomerante) que se mezcla con un coque a baja temperatura (~ 150 °C). Para que el aglomerante funda y se mezcle con el coque, esta combinación se prensa, se carboniza y se grafitiza a temperaturas superior a los 2600 °C. Una etapa importante en este proceso es el

prensado donde se determinará la orientación de los cristales del grafito. Para producir un grafito isótropo de alta densidad, se aplica una fuerza por igual en todas direcciones (isostática) donde se obtiene un producto de naturaleza isótropa y a partir de este se obtiene el grafito de alta densidad.

Por el procedimiento de Depósito Químico en Fase Vapor (CVD a temperaturas superiores a 1800 °C), es posible obtener un grafito sintético que recibe el nombre de grafito pirolítico. Son grafitos con una alta orientación cristalográfica preferencial del eje c. Si este grafito es tratado a temperatura superiores de 2500 °C da lugar a un grafito pirolítico altamente orientado (HOPG del inglés *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) al que ya se ha hecho mención en la exfoliación mecánica descrita por K. Novoselov y A. Geim (**apartado 1.2**).

### 1.4 Materiales pregrafíticos: El coque

Como se ha comentado anteriormente, el grafito sintético se obtiene a partir de precursores orgánicos. Uno de los más utilizados es el coque.

El coque se define como un producto de elevado contenido en carbono, resultante de la pirolisis de un material orgánico que, al menos en parte, ha pasado a través de un estado líquido o un estado líquido cristalino durante el proceso de carbonización y que está constituido por carbono no grafitico. Debido a que una parte del producto de carbonización ha pasado a través de un estado líquido o líquido cristalino, el carbón no grafitico resultante es de tipo grafitizable. Desde el punto de vista estructural, el término coque caracteriza el estado de un carbón grafitizable antes del comienzo de la grafitización<sup>57</sup>. Los coques son materiales de carbono que pueden ser grafitizables o parcialmente grafitizables, aproximándose en mayor o menor medida, dependiendo de su grado de orden estructural, a la estructura del grafito por tratamiento a temperaturas superiores a 2300 °C en atmósfera inerte.

El coque se obtiene fundamentalmente a partir de carbón (coque siderúrgico), residuos del petróleo (coque petroquímico) y breas de alquitrán de hulla (coque carboquímico).

Las breas de alquitrán de hulla son un subproducto de la coquización del carbón que procede de la destilación y tratamiento térmico del alquitrán generado durante dicho proceso. Las breas son mezclas complejas de una gran variedad de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP) de diferente tamaño molecular y funcionalidades. Esta composición varía con el alquitrán de origen y el tratamiento al que ha sido sometido, no obstante, está constituida por aproximadamente 2/3 de compuestos aromáticos y 1/3 de heterocíclicos.

Las breas de petróleo se obtienen a partir de residuos pesados procedentes de los procesos de craqueo catalítico, o de otras fracciones obtenidas por refinado, como los aceites crudos, aceites de decantado. En general, estas breas son menos aromáticas que las de alquitrán de hulla, debido a su mayor contenido en sustituyentes alquílicos y estructuras hidroaromáticas y nafténicas.

Otro tipo de breas son las que se preparan a partir de otros derivados petróleo o carboquímicos: las breas semisintéticas. Un ejemplo son las breas de aceite de antraceno. El aceite de antraceno es una fracción de bajo valor añadido del alquitrán de hulla formada por hidrocarburos aromáticos policíclicos de 3-5 anillos. Una opción para obtener un alto valor de estos productos es la transformación del aceite de antraceno en una brea mediante su polimerización parcial la cual es llevada a cabo tradicionalmente con el uso de catalizadores como  $\text{AlCl}_3$  o  $\text{BF}_3/\text{HF}$ . Este proceso tiene un gran inconveniente; la eliminación del catalizador siempre da lugar a una contaminación de la brea. Existe una alternativa a este problema donde el proceso se lleva a cabo mediante una oxidación parcial del aceite de antraceno que incluye una polimerización deshidrogenativa y reacciones de condensación. Durante el tratamiento ocurre la ruptura homolítica de los enlaces C – H dando paso a nuevos enlaces C- C a través de fracciones intermedias de óxidos y peróxidos. Controlando las condiciones, el producto final (brea) obtenido por este método da lugar a un material anisótropo que se utiliza como materia prima de materiales de carbono<sup>52</sup>.

### **1.4.1 Proceso de carbonización**

El proceso de carbonización se basa en la conversión de brea en material carbonoso mediante pirólisis en atmósfera inerte. Esta transformación involucra un conjunto de reacciones que van desde la destilación y craqueo térmico de compuestos de bajo peso molecular hasta la polimerización de los componentes más reactivos, que conducen a la formación de un producto sólido denominado coque.

La alta complejidad estructural y heterogeneidad de las breas dificultan el estudio de cada una de las reacciones químicas implicadas en la carbonización. Por ello, el proceso se interpreta desde un punto de vista global, no siendo posible una descripción exhaustiva a nivel molecular.

Cuando una brea se calienta en atmósfera inerte, pasa en primer lugar por una etapa de reblandecimiento que genera una fase fluida y homogénea, para a continuación producirse una destilación de los componentes estables volátiles y de los compuestos de bajo peso molecular

generados por el craqueo de las cadenas laterales de los sustituyentes de los anillos aromáticos. Simultáneamente tiene lugar la polimerización de las especies más reactivas mediante reacciones de oligomerización a través de radicales térmicos generados por ruptura de enlaces C-H y C-C<sup>58</sup>. Como consecuencia, se forman moléculas planas aromáticas de mayor tamaño a la vez que se van ordenando en planos, lo que conduce al desarrollo de la fase metaestable. La pirolisis de las breas está controlada por la topología y tamaño de las moléculas involucradas en el proceso.

Durante el desarrollo de la mesofase (**Figura 1.12**)<sup>59</sup> el peso molecular promedio del conjunto continua incrementándose, y por tanto la viscosidad del sistema, hasta que se llega a un punto en que solidifica dando lugar a un semicoque que conserva la estructura del sistema en el momento previo a la solidificación. El paso de semicoque a coque implica el aumento de la relación atómica C/H, debido a la aromatización de las estructuras por ciclaciones intramoleculares con eliminación de pequeñas moléculas tales como H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>.



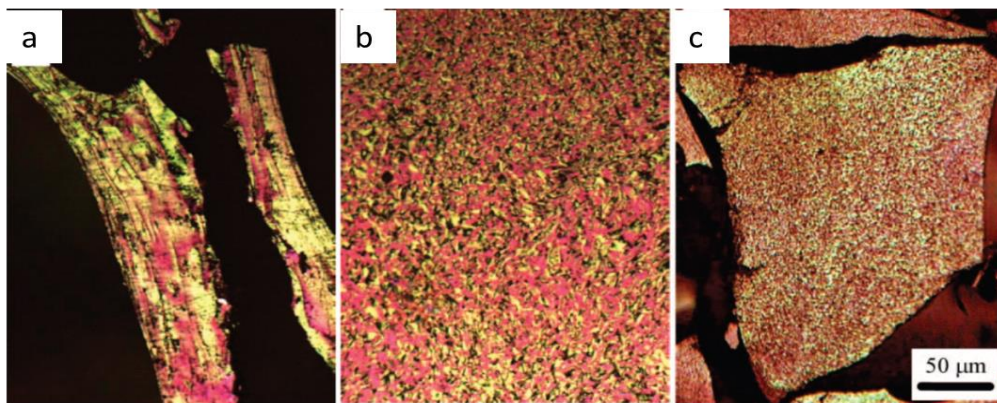
**Figura 1.12.** Mesofases de productos obtenidos a partir de un proceso de pirólisis.

La solidificación de la mesofase y la posterior transformación de semicoque a coque son procesos irreversibles, debido a que el material sólido formado es infusible e insoluble.

En términos generales, durante la carbonización tienen lugar una serie de procesos que conducen a una mayor aromatización del sistema. La relación H/C o el contenido en volátiles son utilizados como medida de la extensión de la transformación de la brea en coque y se relaciona con la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de las fases presentes. En este sentido, los cambios en la estructura y propiedades del coque pueden relacionarse con la extensión de la pérdida de volátiles. Tanto el desarrollo de la mesofase como la extensión en que ocurre están en íntima relación con la composición química y estructura de las moléculas que constituyen la brea, así como con las condiciones experimentales en las que tiene lugar el proceso de carbonización<sup>60</sup>.

### 1.4.2 Estructura del coque

El coque presenta estructuras cristalinas anisótropas, que se pueden identificar mediante microscopía óptica de luz polarizada<sup>66</sup>. El tamaño, forma y orientación de las distintas estructuras cristalinas constituye lo que se denomina textura óptica del coque. Forrest y Marsh<sup>66</sup>, elaboraron una de las clasificaciones de los distintos tipos de textura óptica más empleadas. Dicha clasificación engloba una gama de estructuras de tamaño variable que oscilan entre los mosaicos finos ( $\leq 1,5 \mu\text{m}$ ) y los dominios ( $\geq 60 \mu\text{m}$ ) (**Figura 1.13**)<sup>51</sup>. La textura óptica generada depende no sólo de las variables experimentales ya mencionadas, sino también de la reactividad de las moléculas constituyentes de la brea y de la viscosidad del medio de reacción. En general, una menor reactividad permite una polimerización lenta y ordenada y una fluidez óptima para la movilidad y crecimiento de las esferas de mesofase, lo que da lugar a estructuras de gran tamaño (dominios). Por el contrario, una mayor reactividad de las moléculas así como una mayor viscosidad del medio limitan el crecimiento de las esferas y su coalescencia, generándose estructuras de pequeño tamaño (mosaicos).



**Figura 1.13.** Estructura del coque, a) Dominio Fluido, b) Dominio y c) Mosaico.

Las propiedades mecánicas, eléctricas o térmicas de los materiales de carbono están directamente relacionadas con su textura óptica. Esto proporciona una gran versatilidad, ya que es posible elegir variables experimentales que determinen la textura óptica más adecuada para cada aplicación o propiedad requerida.



## **2. OBJETIVOS**





El trabajo contenido en esta memoria se enmarca dentro de un proyecto más amplio, CONSOLIDER MULTICAT 2010, que se centra en el desarrollo sostenible de soportes proactivos de catalizadores basados, entre otros, en materiales grafénicos. El objetivo general de esta tesis doctoral plantea la preparación de materiales grafénicos con características particulares optimizando tanto las condiciones del proceso así como el tipo de precursores utilizados. Para cumplir este objetivo general se han planteado una serie de objetivos específicos que se detalla a continuación:

1. Desarrollar una metodología de producción de óxido de grafeno mediante exfoliación en fase acuosa del óxido de grafito que aumente su rendimiento sin detrimento del tamaño de lámina.
2. Optimizar el proceso de exfoliación/reducción térmica del óxido de grafito para la obtención de materiales grafénicos adecuados para sistemas de almacenamiento de energía.
3. Estudiar el potencial de materiales pregrafíticos (coques) como alternativa al grafito para la producción de materiales grafénicos.



### **3. EXPERIMENTAL**



### 3.1 Materiales de partida

Se utilizaron como materiales de partida tres coques, un coque carboquímico (CkC) suministrado por Industrial Química del Nalón S.A; un coque sintético obtenido en el laboratorio a partir de una breya de aceite de antraceno (CkA) suministrada por Industrial Química del Nalón S.A. y un coque petroquímico Premium (CkP) suministrado por Graftech. Además se utilizaron el grafito correspondiente del coque carboquímico (GrC) y el grafito correspondiente al coque Premium (GrP). Estos dos grafitos fueron preparados en el laboratorio.

A continuación se detalla la preparación del coque sintético y de los grafitos.

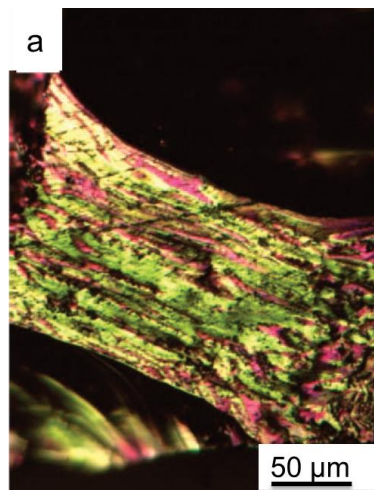
#### 3.1.1 Preparación del coque sintético

En este trabajo se utilizó una breya de aceite de antraceno suministrada por Industrial Química del Nalón S.A. por el proceso anteriormente descrito y que se detalla en el siguiente esquema (**Figura 3.1**):



**Figura 3.1.** Esquema de obtención de breya a partir de aceite de antraceno (AO).

A partir de la breya P1 se preparó el coque CkA, 25 g breya P1 molida, se introdujeron en un horno horizontal eléctrico con un tubo cerámico, y se llevó hasta una temperatura de 950 °C a una velocidad de 5 °C min<sup>-1</sup>, en atmósfera inerte (N<sub>2</sub>, 100 mL min<sup>-1</sup>).



**Figura 3.2.** a) Imagen al microscopio óptico de luz polarizada del coque CkA, mostrando una textura óptica de dominios fluidos.

El tiempo de residencia de la muestra a esa temperatura fue de 60 min. El rendimiento medio de este proceso, que se calculó teniendo en cuenta el peso inicial de brea molida y el peso de coque obtenido y multiplicado por 100, fue de 50% (el coque presenta una textura óptica de dominios fluidos (**Figura 3.2**)<sup>52</sup>).

### 3.1.2 Preparación de los grafitos

Para la preparación de los grafitos a partir del coque Carboquímico y Premium, los dos coques fueron molidos en un molino de bolas Retsch S100 a 450 rpm durante 1 h y tamizados (< 75 μm). 10g de cada coque se trataron en un horno Pyrox VI 150/25 hasta la temperatura de 2800 °C utilizando un flujo de argón. El tiempo de residencia a la temperatura fue de 45 minutos. Las condiciones de calentamiento fueron las siguientes:

- De temperatura ambiente a 700 °C, con una velocidad de 50 °C min<sup>-1</sup>
- De 700 °C a 1000 °C, con una velocidad de 100 °C min<sup>-1</sup>
- De 1000 °C a 2000 °C, con una velocidad de 25 °C min<sup>-1</sup>
- De 2000 °C a 2800 °C, con una velocidad de 10 °C min<sup>-1</sup>

El rendimiento del proceso de grafitización en los dos coques fue de 90-95%, calculado a partir del peso del coque inicial y del grafito obtenido.

Los grafitos obtenidos se denominaron de acuerdo al coque de procedencia: (GrC) al grafito carboquímico y (GrP) al grafito petroquímico Premium.

## 3.2 Preparación de los materiales grafénicos

Los materiales de grafénicos preparados en esta tesis, tanto los que provienen de coques como los que provienen de grafitos, se prepararon de manera similar para poder realizar la comparación de los mismos.

En este trabajo se han utilizado dos métodos de preparación de materiales grafénicos principalmente: i) la preparación de materiales grafénicos por vía química que da lugar a materiales de óxidos de grafeno, óxidos de coque y a los correspondientes materiales grafénicos reducidos parcialmente por tratamiento térmico, y ii) la preparación de materiales grafénicos por exfoliación en fase líquida.

Para la oxidación y exfoliación de coques y grafitos se utilizó el método de Hummers<sup>26</sup>, con algunas modificaciones con el fin de optimizar el proceso. En este trabajo también se procedió a la reducción térmica de los materiales oxidados para dar lugar a grafenos parcialmente reducidos.

El caso de la exfoliación de precursores en fase líquida, esta se llevó a cabo utilizando como disolvente: NMP (N-metil-2-pirrolidona).

### 3.2.1 Oxidación de coque y grafito

Los métodos químicos constan de dos partes, i) la preparación inicial de los óxidos de coque y grafito, y ii) la exfoliación de los óxidos generados en el paso anterior por ultrasonidos. Ambas se detallan a continuación.

*Método de Hummers modificado para la preparación de óxidos de coque y grafito.*

Para la preparación de los óxidos de coque y de los óxidos de grafito, se realizó una modificación del método de Hummers. Ésta consiste en la adición de cantidades extra de los reactivos empleados, pudiendo ser distintas para los coques y para los grafitos, de acuerdo al siguiente procedimiento:

En un matraz de tres bocas de fondo redondo con capacidad de 2,5 L provisto de agitación mecánica y de un baño con hielo, se añadieron los siguientes reactivos: (2-2,5 g) de coque o de grafito,  $\text{NaNO}_3$  en relación (1:1) con respecto al material de partida, (120-360 mL) de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y (15-18 g) de  $\text{KMnO}_4$ . Una vez añadido el  $\text{KMnO}_4$ , la reacción estuvo durante 3 h con agitación mecánica manteniendo la temperatura a 35 °C. Después se añadió (0,5-1,5 L) de

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 3% (esto provoca que la reacción alcance una temperatura de 98 °C), y se dejó en agitación 1 h más. Las sales generadas en la reacción se eliminaron de las muestras por medio de centrifugación, descartando la disolución y recuperando el sólido. Esta operación se repitió hasta que pH neutro de la fase acuosa.

Los sólidos obtenidos se denominaron: CkO-X-low (óxido de coque de baja oxidación cuando se utilizan cantidades de 2,5 g de coque y 15 g de KMnO<sub>4</sub>, GrO-X (óxido de coque más oxidado utilizando cantidades de 2 g de coque y 18 g de KMnO<sub>4</sub> y GO-GX (óxido de grafito, obtenido utilizando cantidades iguales a las de CkO-C-low). En todos los casos la X se referencia al tipo de material de partida utilizado: carboquímico (C), petroquímico (P) y sintético (A).

Para su uso en sólidos estos se secaron dentro de un rotavapor a una temperatura de 40 °C y una presión de 30 mbar. Las muestras así obtenidas se molieron en un molino de bolas Retsch MM2 por un tiempo de 15 minutos a 60 rpm.

Para su uso en disolución a partir de los sólidos anteriores se prepararon suspensiones de concentración (1:1) en agua mili-Q.

### 3.2.2 Exfoliación del óxido de coque.

Los óxidos de coque así como los óxidos de grafito fueron sometidos a diferentes tiempos de exfoliación dentro de ultrasonidos. Para ello se utilizaron dos procedimientos diferentes: exfoliación en continuo y exfoliación por pasos

#### 3.2.2.1 Exfoliación en continuo

Suspensiones de óxido de grafito (1 mg mL<sup>-1</sup>) se sometieron a tratamiento por ultrasonidos durante periodos en continuo de 2, 4, 6, 8, 10 y 12 horas. Las suspensiones obtenidas se centrifugaron a 3500 rpm por 30 min, el sólido se descartó y se recuperó la disolución. El material obtenido se denominó GO-C-t (para exfoliación en continuo) donde la t representa el número de horas de exfoliación. El rendimiento de exfoliación se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$R_T(\%) = \frac{\text{g GO-C-t}}{\text{g Ck/Gr-X}} \times 100$$



donde  $R_t$  es el rendimiento total en %, GO-C-t son los gramos del material exfoliado y Ck/Gr-X los gramos del material de partida (coque o grafito).

### 3.2.2.2 Exfoliación por pasos

De manera similar al paso anterior suspensiones de concentración ( $1 \text{ mg mL}^{-1}$ ) se sometieron a tratamiento por ultrasonido por un periodo de 2 h. Transcurrido ese tiempo la suspensión se sometió a centrifugación a 3500 rpm por 30 min, se separó el sólido de la disolución que contiene el material exfoliado y el sólido descartado se sometió a un segundo procedimiento de ultrasonidos. Este ciclo se repitió 6 veces denominándose a cada fracción de suspensión de grafeno exfoliado GO-M-X donde la X representa el ciclo de tiempo en el cual fue exfoliado.

Para algunas técnicas de caracterización empleadas fue necesario secar y moler las muestras para obtener un polvo de GO-Ck-X / GO-C/M-X y el secado se realizó de la misma manera que en los óxidos de coque/grafito.

### 3.2.3 Reducción y exfoliación térmica del óxido de coque y grafito

Los óxidos de coque y de grafito carboquímicos, secos, molidos y tamizados a un tamaño de partícula  $< 75 \mu\text{m}$  se calentaron en un horno vertical provisto de un tubo de cuarzo previamente calentado a  $700^\circ\text{C}$  bajo atmósfera de nitrógeno (o flujo  $5 \text{ mL min}^{-1}$ ) y se mantuvo a esa temperatura durante 60 min previamente a su descarga a temperatura ambiente. El sólido obtenido se calentó en un horno vertical de tubo cerámico y se llevó a una temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  (con una rampa de calentamiento de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ ) y se dejó a esta temperatura durante 60 min, se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Los materiales grafénicos que se obtuvieron por este procedimiento se denominaron TRG-C (óxidos de grafeno térmicamente reducidos a partir de coque) y TRG-GC (óxidos de grafeno reducidos a partir de grafito).

### 3.2.4 Preparación de materiales grafénicos a partir de exfoliación en fase líquida

En este método de exfoliación se utilizó como material de partida un coque carboquímico y su respectivo grafito. 200 mg de coque/grafito con un tamaño de partícula  $< 75 \mu\text{m}$  se agregaron a 200 mL de NMP. La suspensión se sometió a ultrasonidos durante 8 horas manteniendo la temperatura por debajo de  $60^\circ\text{C}$  mediante la utilización de un baño de

agua. La suspensión resultante se centrifugó a 1500 rpm por un periodo de 60 minutos descartándose el sólido obtenido. Los materiales grafénicos resultantes se denominaron EG-C (material grafénico obtenido a partir de coque) y EG-GC (material grafénico obtenido a partir de grafito).

### 3.3 Técnicas de caracterización empleadas

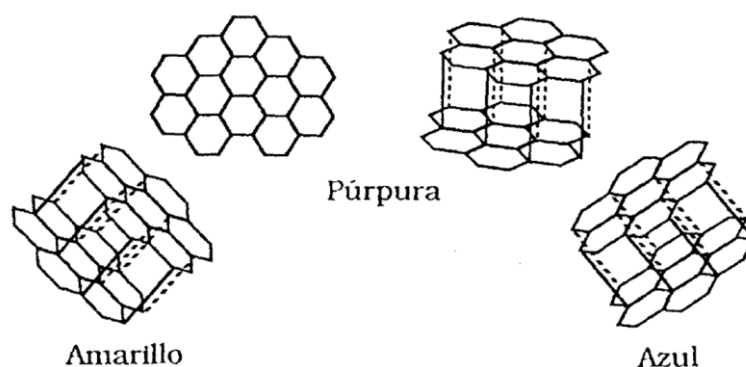
Los materiales utilizados o preparados en esta memoria (coques, grafitos, materiales oxidados y materiales grafénicos) se caracterizaron por diversas técnicas, dependiendo de su naturaleza, siendo fundamentalmente técnicas microscópicas, espectroscópicas y termogravimétricas.

#### 3.3.1 Técnicas microscópicas

El análisis de la morfología de los materiales y de la estructura cristalina se realizó mediante técnicas microscópicas de distinta resolución, donde se llega a conocer hasta su estructura a nivel atómico.

##### 3.3.1.1 Microscopía óptica

La microestructura de los coques y de los grafitos utilizados como materiales de partida se estudió por microscopía óptica de luz reflejada polarizada. Cuando se utiliza luz polarizada y una lámina de retardo en materiales anisótropos se generan colores de interferencia<sup>61</sup>. Los colores (**Figura 3.3**) azul, púrpura y amarillo<sup>62</sup>, dependen de la orientación del cristal<sup>63</sup> en relación con el plano<sup>64</sup> de polarización de la luz<sup>62</sup>.



**Figura 3.3.** Colores de las áreas isocromáticas en función de la disposición del plano basal con respecto a la superficie pulida del coque.

El tamaño, forma y orientación de la estructura cristalina constituye lo que se denomina textura óptica (**Tabla 3.1**).

**Tabla 3.1.** Clasificación de la textura óptica.

Descripción	Tamaño ( $\mu\text{m}$ )
Isótropo	Sin actividad óptica
Mosaico Fino	< 1,5 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	30 – 60 de ancho
Grueso	5 – 10 de largo
Dominio Fluido	> 60 de largo, > 10 de ancho

Para realizar el análisis de la textura óptica, los coques y los grafitos se montaron en una resina epoxi de secado lento. Las pastillas formadas de resina epoxi con las muestras se pulieron a mano utilizando consecutivamente papel de lija de carburo de silicio de 5 grados diferentes: 120, 600, 1200, 2400 y 4000. El pulido final para eliminar rayas, rugosidades y relieves, lo que para permitir la reflexión de la luz se llevó a cabo con alúmina de tamaño de partícula de 0,3 y 0,5  $\mu\text{m}$  sobre paños de Nylon comerciales Texmet y Mastertext.

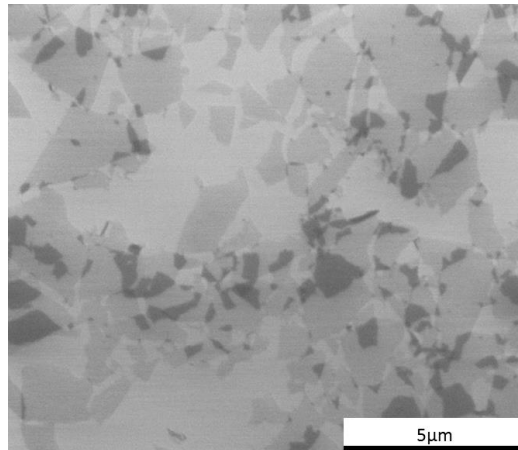
Las muestras pulidas se lavaron con agua destilada, se secaron y se observaron en un microscopio Zeiss Axioplan que contiene un polarizador y placa de retardo  $1 \lambda$ , con objetivos de 10 X en aire, 20 X, 50 X y 100 X aumentos en inmersión en aceite. Para la captura de las imágenes se utilizó una cámara Leica DC 100 que está acoplada al microscopio.

### 3.3.1.2 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (conocida por sus siglas en inglés SEM de *Scanning Electron Microscopy*) facilita la interpretación sobre la morfología y población de los materiales. Es un procedimiento relativamente rápido donde se puede obtener una visión de los materiales gráficicos preparados.

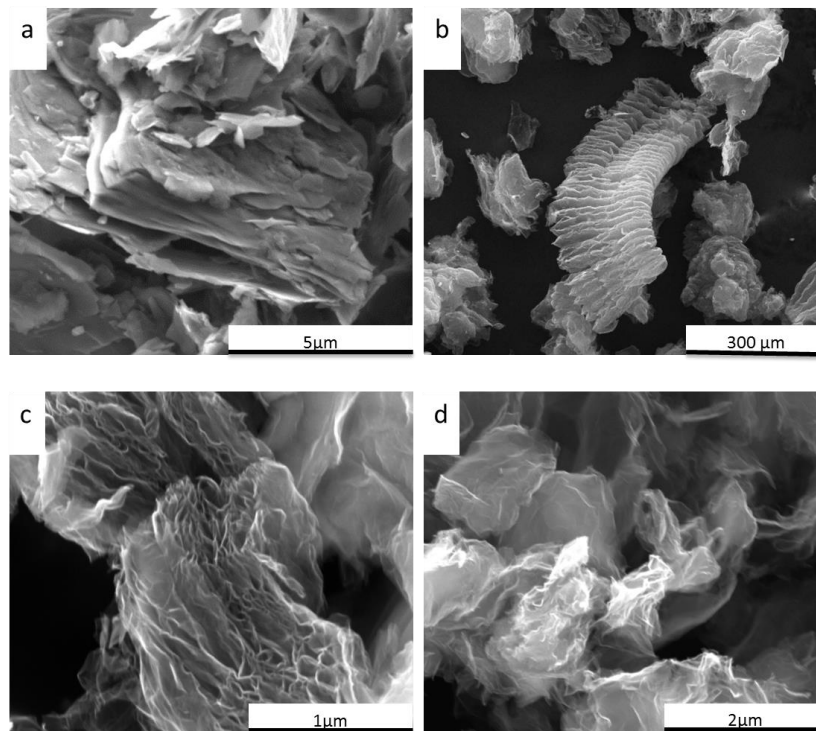
Para el análisis de las muestras en suspensión se depositó una gota sobre una lámina de Si/SiO<sub>2</sub>, y se evaporó el disolvente a temperatura ambiente. Para las muestras en polvo se coloca la muestra directamente sobre un soporte de acero con una cinta adhesiva de carbono. Las muestras se observaron en un microscopio Zeiss DSM 942 que contiene un detector de electrones secundarios.

Cuando se trata de suspensiones de óxido de grafeno se obtiene una referencia sobre la abundancia o población de las láminas (**Figura 3.4**)<sup>65</sup>.



**Figura 3.4.** Imagen SEM de óxido de grafeno.

En el caso de los óxidos de grafeno reducidos térmicamente (RTGOs), permite discriminar con exactitud entre: grafito no exfoliado, grafito expandido y óxido de grafeno propiamente reducido (**Figura 3.5**).



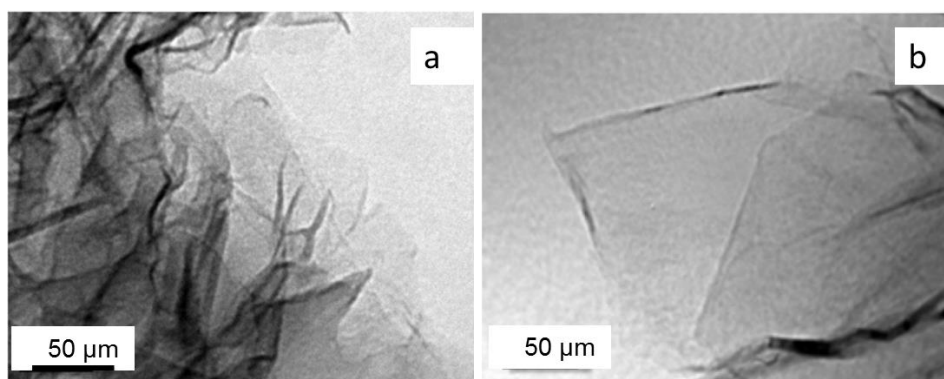
**Figura 3.5.** Imagen SEM de a) grafito, b) grafito expandido, c) óxido de grafeno reducido (800 °C) y d) óxido de grafeno reducido (2400 °C).

### 3.3.1.3 Microscopía electrónica de transmisión

En la microscopía electrónica de transmisión (conocida por sus siglas en inglés TEM de *Transmission Electron Microscopy*), los electrones difractados al pasar a través de la muestra

generan un difractograma que puede ser transformado directamente en imagen mediante lentes magnéticas y que es la proyección de la estructura cristalina a lo largo de las direcciones. Tanto el difractograma de electrones como la imagen reconstruida pueden ser proyectados en una pantalla fluorescente (**Figura 3.6**)<sup>36</sup>.

En el caso de materiales grafénicos resulta muy útil para la observación de los obtenidos mediante reducción térmica del óxido de grafeno, da una idea sobre el grado de apilamiento y la rugosidad de las láminas.



**Figura 3.6.** Imágenes TEM de a) RTGO a 800 °C y b) RTGO a 2000 °C.

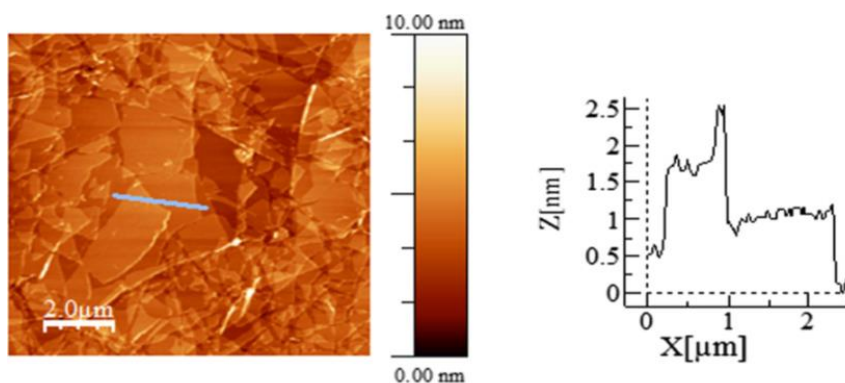
Las medidas se realizaron dispersando las muestras en ultrasonidos utilizando una mezcla DMF/H<sub>2</sub>O (Dimetil formamida/agua) (1:1). Unas cuantas gotas de muestra dependiendo de su concentración, se depositaron sobre unas rejillas de cobre recubiertas de un film de carbono (holey) o de un tamiz de carbono (lacey). El disolvente se evaporó a temperatura ambiente.

El microscopio TEM empleado fue un equipo MET JEOL-1011, con un voltaje de 100 kV. Posee 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

El microscopio de fuerza atómica (AFM, del inglés *Atomic Force Microscopy*) es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los nanonewton (nN). Al analizar la muestra, se registra continuamente la altura sobre la superficie de una sonda o punta cristalina de forma piramidal. La sonda va acoplada a un listón microscópico, muy sensible al efecto de las fuerzas de sólo unos 200 μm de longitud (cantiléver). La fuerza atómica se puede detectar cuando la punta se aproxima a la superficie de la muestra. En ese momento se registra

una pequeña flexión del listón mediante un haz de láser reflejado en su parte posterior<sup>66</sup>. Un sistema auxiliar piezoeléctrico recorre la muestra tridimensionalmente, mientras que la punta recorre ordenadamente la superficie. Todos estos movimientos son controlados por un software. Esta técnica resulta útil para determinar, por ejemplo, la altura de las láminas de los materiales grafénicos. Las láminas de grafeno presentan una altura en torno a  $\sim 0,3$  nm y el GO (**Figura 3.7**)<sup>67</sup> a  $\sim 1$  nm<sup>68</sup>.



**Figura 3.7.** Imagen de AFM de un GO con 1 h de exfoliación y su perfil de alturas.

Para medir el área de los materiales grafénicos se utilizó un equipo comercial (Cervantes AFM, de Nanotec Electronica <sup>TM</sup>) que opera en condiciones ambiente. Las puntas comerciales Nanosensors <sup>TM</sup> PPP-NCH de la casa PointProbe<sup>®</sup> se utilizaron como cantiléver. Para la adquisición y tratamientos de datos se utilizó un software llamado WSxM suministrado por la misma casa comercial del equipo de AFM. Para la preparación de muestras se depositaron de una a dos gotas sobre una lámina de mica de 10 mm de diámetro y se dejó que el disolvente se evaporara a temperatura ambiente. Para los óxidos de grafeno se utilizó agua, para los TRGOs DMF/H<sub>2</sub>O y para los exfoliados con disolvente se utilizó etanol, DMF y acetona.

### 3.3.2 Técnicas espectroscópicas

#### 3.3.2.1 Espectroscopía ultravioleta – visible

La espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) implica la espectroscopía de fotones en la región de radiación ultravioleta-visible. Utiliza la luz en los rangos visibles y adyacentes (el *UV cercano* y el *IR infrarrojo cercano*), en esta región del espectro electromagnético, las moléculas se someten a transiciones electrónicas. La absorción molecular que ocurre en esta espectroscopía se basa en la medida de la transmitancia (T) o de la absorbancia (A) de disoluciones que se encuentran en un medio transparente que tienen un camino óptico (denominado b).

Esta técnica se utiliza en forma cuantitativa para determinar las concentraciones de las especies absorbentes, permitiendo conocer la concentración  $c$  de un analito absorbente porque está relacionada linealmente con la absorbancia a través de la Ley de Lambert-Beer.

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

Donde  $I$  y  $I_0$  son las intensidades medidas e incidente, respectivamente, y  $\epsilon$  es el coeficiente de extensión o absorptividad molar. Con el uso de esta ecuación se puede analizar cuantitativamente una gran variedad de especies, seleccionando la longitud de onda correcta.

Esta técnica se empleó, entre otros, para determinar la presencia de material grafénico donde presenta una absorbancia en la longitud de onda  $\lambda$  de 660nm. El equipo utilizado fue un UV-1800 Shimadzu, donde se barrió longitudes de onda ( $\lambda$ ) desde los 800 hasta los 400 nm. Las medidas se hicieron en celdas de cuarzo de 1 cm de camino óptico sobre suspensiones acuosas de material grafénico.

#### 3.3.2.2 Espectroscopía raman

La espectroscopía Raman ha sido utilizada en la caracterización de materiales de carbono<sup>69,70</sup>. El efecto Raman se produce cuando la luz incide sobre una molécula e interactúa con la nube de electrones de los átomos de esa molécula. El fotón incidente excita uno de los electrones a un estado virtual. La molécula se excita desde el estado basal a un estado de energía virtual, y se relaja a un estado vibracional excitado, lo que genera la dispersión de Raman Stokes. Si la molécula ya se encontraba en un estado elevado de energía vibracional, la dispersión Raman se llama entonces dispersión Raman anti-Stokes.

Para el caso de grafeno/grafito, la espectroscopía Raman muestra bandas G en torno a los  $\sim 1560 \text{ cm}^{-1}$ , que es una banda que aparece comúnmente en los materiales de grafito, también aparece una banda D a la que se le asigna el desorden y aparece en torno  $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ . En un material como el grafito la banda D es muy débil o casi nula, porque el grafito es un material con unas moléculas muy ordenadas en los planos basales. También es posible que en el grafeno de una sola capa la banda D sea muy débil. Esta banda tiende a aumentar en intensidad dependiendo, en el caso del grafeno del número de láminas o defectos que contenga y la posición de la banda G aumenta con las disminución del número de láminas. Este efecto de intensidades ( $I_D/I_G$ ) está relacionado con el tamaño del plano cristalino ( $L_a$ ). Existe una contribución de una banda cuya intensidad aparece sobre los  $2600 \text{ cm}^{-1}$  en materiales grafénicos y la cual relacionan con el número de láminas aunque esta banda es muy discutida hoy en día

para determinar el número de capas presente en cada grafeno<sup>71</sup>. El grafeno también muestra una pequeña banda (hombro) en torno a los  $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$  probablemente a la presencia de un defecto en el borde de lámina.

### 3.3.2.3 Difraccion de rayos x

Las técnicas de difracción de rayos X (XRD del inglés *X-Ray Diffraction*) han sido extensivamente aplicadas para la caracterización de materiales de carbono donde es posible obtener información muy útil. Las medidas de XRD se llevaron a cabo en un difractómetro XRD D8 AdvanceBruker. La radiación empleada corresponde a la línea  $K\alpha$  del cobre ( $\lambda = 0,154184 \text{ nm}$ ), utilizándose un filtro de níquel. Se barrió un intervalo de ángulos ( $2\Theta$ ) entre  $5-90^\circ$ .

A partir de los difractogramas obtenidos se midió el espaciado interplanar de la familia de planos  $[00l]$ ,  $d_{00l}$ , característico del orden tridimensional, la altura en la dirección de eje c,  $L_c$   $[00l]$  (donde  $l=2$  para los garfitos y los TRGOs y  $l=1$  para los óxidos de grafito y los GOs) y  $l$  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<sup>72</sup>, aplicando la expresión de Debye-Scherrer particularizada al caso de materiales de carbono por Warren<sup>73</sup>.

$$d = \frac{\lambda}{2 \text{SEN } \Theta_{00l}} \quad L_c = \frac{0,9 \lambda}{\beta_{1/2} \cos \Theta_{00l}} \quad L_a = \frac{1,84 \lambda}{\beta_{1/2} \cos \Theta_{110}}$$

Donde  $\Theta$  es el ángulo máximo de señal que corresponde a la difracción,  $\beta_{1/2}$ , corresponde a la anchura a media altura de la reflexión y se expresa en radianes. La anchura se corrige para descontar el ensanchamiento que provoca el equipo durante las medidas en XRD, se corrige de acuerdo a la siguiente expresión donde se utiliza un patrón de silicio (b) para restar el ensanchamiento:

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

Con esta técnica es posible establecer si en el grafito se llevó a cabo una oxidación total, debido a la desaparición del pico (002) para el grafito y la aparición de un pico (001), a  $2\Theta 10^\circ$ , cuando el proceso utilizado es el método de Hummers. Además es posible determinar cuando el GO se ha reducido, esto se debe a que el pico (001) vuelve a desplazarse hasta llegar otra vez en alrededor de los  $26,5^\circ$ , que se encuentra muy próximo al pico grafito.



### 3.3.2.4 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos x

La espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X es conocida solo como XPS (del inglés *X-ray photoelectron spectroscopy*) o bien como ESCA (*Espectroscopia Electrónica para el Análisis Químico*), que se emplea para el análisis de superficies (3-5 nm). La importancia de esta técnica radica en el alto contenido de información que proporciona (información acerca de los enlaces atómicos de cada elemento, la morfología, la organización del elemento o muestra a analizar, etc).

Esta técnica se basa en la excitación de los niveles de energía que están más internos dentro de los átomos, por un haz de rayos X se emiten fotoelectrones que darán la información sobre la energía de cada nivel y, por tanto, sobre la naturaleza de cada átomo emisor.

Los análisis de XPS que se realizaron para esta Tesis Doctoral se llevaron a cabo utilizando un equipo VG-Microtech Multilab 3000, que contiene una fuente de rayos X de Mg-K $\alpha$  (100W), sometido a condiciones de Ultra Alto Vacío (UHV, ultra high vacuum) a  $10^{-7}$  Pa, esto se logra con el uso de bombas turbo-moleculares y bombas iónicas soportadas con vacíos obtenidos por bombas rotatorias de aceite previamente.

Las muestras se analizaron bajo UHV, razón por la cual es necesario estén completamente secas. El análisis se realizó en polvo, sobre láminas de acero y también sobre films de alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Las muestras se secaron antes de su análisis en una estufa de vacío (0 bar) durante 24 h a 100 °C, para garantizar que estén libres de humedad.

Para determinar los porcentajes de los elementos presentes se utilizaron los espectros generales de XPS. Se analizaron los espectros de alta resolución de XPS empleando una corrección Shirley para la línea base. Las curvas obtenidas en el armónico de alta resolución de los picos C1s y N1s, se deconvolucionaron utilizando una combinación de funciones gaussianas/lorentzianas(80/20)<sup>74</sup> con el objetivo de determinar los grupos funcionales y sus porcentajes presentes en las muestras.

Para realizar el análisis de los espectros, se fijó las energías de enlace correspondiente a cada pico (eV) y se emplearon la anchura a la mitad de altura y el área del pico para ajustar los picos desconvolucionados a cada curva correspondiente. Para la determinación del error cuadrático se buscó que este fuera mínimo dentro del orden de  $10^{-5}$ . A continuación se muestran las energías de enlace utilizadas para desconvolucionar<sup>73,75,76,77,78</sup> los espectros de carbono (**Tabla 3.2**) y nitrógeno (**Tabla 3.3**)

**Tabla 3.2.** Energías de enlace para C1s.

Energía de enlace (eV)	Tipos de enlace
284,5	C=C
285,5	C-C
286,5	C-O/C-N
287,7	C-O-C y C=O
288,7	COOH

**Tabla 3.3.** Energías de enlace para N1s.

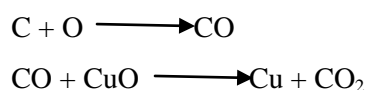
Energía de enlace (eV)	Tipos de enlace
398,7	C=N piridínico
400,3	C-N Pirrólico
401,0	C-N del N grafitico

### 3.3.3 Análisis complementarios

Para el estudio de los materiales grafénicos además de utilizar técnicas microscópicas y de espectroscopía se emplearon técnicas complementarias que se detallan a continuación.

#### 3.3.3.1 Análisis elemental

La composición elemental (carbono, oxígeno, nitrógeno, hidrógeno y azufre) de los materiales de partida y de los materiales obtenidos se determinó con el uso del equipo LECO-CHNS-932 utilizando el proceso de combustión utilizando 1 mg de cada muestra analizad y se llevó hasta una temperatura de 1050 °C. A esta temperatura el carbono se pierde en forma de CO<sub>2</sub>, el hidrogeno en forma H<sub>2</sub>O y el azufre como SO<sub>2</sub>, pudiendo ser detectados por su adsorción en el espectro infrarrojo IR. El nitrógeno forma distintas especies de óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) que se reducen a nitrógeno elemental en presencia de Cu, el N<sub>2</sub> se cuantificó por medio de la señal obtenida del detector de conductividad térmica (TCD, *Thermal Conductivity Detector*). La cantidad de oxígeno contenida en las muestras se cuantifico poniendo la muestra dentro de un horno de grafito LEC VTF-900 que está unido al equipo anterior. A 1350 °C se realizó la pirolisis de la muestra bajo un flujo de helio de 225 mL min<sup>-1</sup>, utilizando CuO como agente oxidante. Dentro del horno ocurren las siguientes reacciones:



El CO<sub>2</sub> que se formó, se valoró como en el caso anterior, obteniéndose todo el contenido de oxígeno de la muestra de manera directa.

#### **3.3.3.2 Distribución de tamaño de partícula**

El estudio de la distribución de tamaño de partículas tanto de los coques como de sus respectivos grafitos, se llevó a cabo en un equipo Beckman Coulter LS 13 320. Con este equipo se pueden medir las distribuciones del tamaño de partícula de manera automática, en un rango de 0,04 hasta 2000  $\mu\text{m}$ , donde se midió el patrón de la luz dispersada por las partículas presentes en la muestra, esto se basó en el método de dispersión láser (ISO/DIN 13320-1), utilizando un láser de diodo de 5 mW con una longitud de onda de 750 nm.

Este tipo de análisis utiliza la teoría de Fraunhofer, donde se describe la luz dispersada por una partícula esférica con un tamaño cualquiera que sea mayor que la longitud de onda de la radiación incidente. La medida se realiza dentro de un conjunto de partículas contenidas en un fluido, para estas medidas se utilizó metanol, y se calcula el diámetro esférico de las partículas a partir de la medida del ángulo y la intensidad de la luz dispersada<sup>59</sup>.

#### **3.3.3.3 Análisis termogravimétrico**

Los análisis termogravimétricos tanto de los óxidos de coque/grafito, óxidos de grafeno a partir de coques/grafito y de los óxidos reducidos, se realizaron en una termobalanza TA Instruments SDT 2960. 5 mg de muestra depositados en un crisol de platino, se calentaron a  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$  desde una temperatura inicial de  $30^{\circ}\text{C}$  hasta una temperatura final de  $1000^{\circ}\text{C}$ , utilizando un flujo de nitrógeno de  $100\text{ mL min}^{-1}$ .

Las curvas de pérdida de peso (TG) como las correspondientes a su primera derivada respecto del tiempo (DTG) se obtuvieron con este tipo de ensayo. Se determinó la temperatura inicial y la temperatura final de pérdida de peso, así como la temperatura donde se alcanza la mayor velocidad de pérdida de peso.

#### **3.3.3.4 Adsorción física de gases**

La caracterización superficial de los materiales obtenidos en esta Tesis Doctoral se realizó utilizando la adsorción física de gases<sup>79</sup> de N<sub>2</sub> a 77 K, dentro de un sistema volumétrico Micromeritics ASAP 2020.

Para cada ensayo se utilizaron aproximadamente 50-100 mg de muestra, la cual se desgasificó a 350 °C por un periodo de 10 h, antes de comenzar el análisis con el objetivo de eliminar la humedad y/o las especies adsorbidas contenidas en la muestra. Para realizar el cálculo de la isoterma de adsorción se utilizó un método volumétrico en el que el volumen de 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 a una determinada presión. La isoterma se construye punto a punto con la presión adecuada y la introducción de cargas sucesivas de gas y dejando un tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio.

### ÁREA SUPERFICIAL

Con la ecuación desarrollada por Brunauer, Emmett y Teller (BET) a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno se calculó el área superficial. La ecuación BET es utilizada para conocer el volumen de la monocapa adsorbida (cantidad adsorbida por gramo sólido que cubre completamente la superficie con una capa de una única molécula de espesor) que es el valor del área superficial, se puede determinar a partir de los datos de presión relativa y volumen adsorbido procedentes de la isoterma de nitrógeno. Se utilizó la ecuación BET clásica en su forma lineal:

$$\frac{1}{n^a \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{n_m^a} + \frac{1}{n_m^a C} \left( \frac{1 - \frac{P}{P_0}}{\frac{P}{P_0}} \right)$$

Siendo  $P/P_0$  la presión relativa,  $n^a$  es la cantidad de gas adsorbida a la presión  $P$ ,  $n_m^a$  es la cantidad de gas requerido para formar una monocapa y  $C$  es un parámetro relacionado con el calor de adsorción de la primera capa adsorbida. En el intervalo de presión 0,05 y 0,32, es el rango de linealidad que abarca la ecuación BET que corresponde solo a una parte de la isoterma.

De la representación gráfica de  $1/[n_m^a (1-(P/P_0))]$  frente a  $(1-(P/P_0))/(P/P_0)$  se obtiene la pendiente de la recta y la ordenada en el origen, y a partir de estos valores se calcula la capacidad de la monocapa. Conocido este parámetro y la superficie ocupada por una molécula adsorbida se determinó el área superficial del sólido utilizando la siguiente ecuación:

$$S_{\text{BET}} = n_m^a \sigma N_A$$

donde  $\sigma$  es el área de una molécula de adsorbato (0,162 nm<sup>2</sup> para el N<sub>2</sub> a 77 K) y  $N_A$  es el número de Avogrado.

El proceso de adsorción está basado en las fuerzas de atracción de Van der Waals y esto es la principal consideración para la ecuación BET, por lo cual esta ecuación solo se puede aplicar a fenómenos de adsorción física. Esta ecuación se aplica cuando los átomos neutros o moléculas de adsorbato interactúan con superficies, sin llegar a realizar la compartición electrónica<sup>80</sup>, manteniendo siempre el carácter de átomo neutro o de molécula.

En esta Tesis Doctoral se utilizan muestras en polvo. El hecho de que las láminas tanto de óxidos de grafeno como de óxidos reducidos puedan encontrarse apiladas o aglomeradas hace que esta técnica no resulte la más adecuada para calcular el área superficial BET este tipo de materiales<sup>81</sup>, ya que se ha desarrollado para el estudio de sólidos porosos y no laminares. El grafeno tiene un área teórica de  $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , el valor experimental obtenido por este procedimiento es, sin embargo sustancialmente más bajo. A mayor grado de perfección de la lámina más bajo es el valor de área BET obtenida. Por esto los datos obtenidos se utilizan solo a modo comparativo e indicativo.

#### 3.3.3.5 Desorción térmica programada

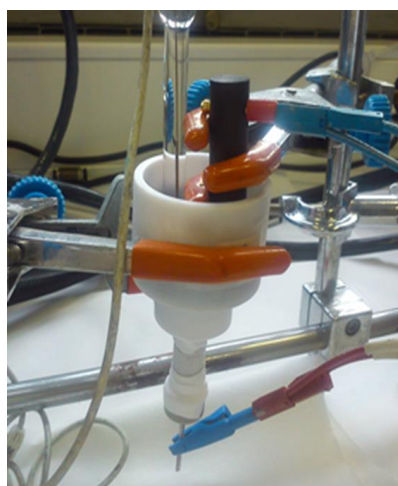
La desorción térmicamente programada (TPD del inglés *Temperature Programmed Desorption*) se basa en un análisis térmico que se define como “técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado<sup>82</sup>”. La muestra se calienta progresivamente en atmosfera inerte de modo que su descomposición de los grupos funcionales que se encuentran en su superficie da lugar a la formación de diferentes gases que son característicos del grupo funcional que ha sido transformado.

Se utilizó un reactor de cuarzo en forma de U conteniendo 100 mg de muestra. Como gas de arrastre se usó He con un flujo de  $50 \text{ mL min}^{-1}$ . La muestra se llevó hasta una temperatura de  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , con una rampa de calentamiento de  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . El análisis de los gases desorbidos emitidos al descomponerse las muestras ( $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ ) fueron llevados a través de tuberías de acero hasta un espectrómetro de masas (Omnistar TM-Pheiffer Vaccum). La caracterización de los grupos funcionales desorbidos en el análisis se analiza dependiendo de su temperatura de desorción<sup>83,84</sup>.

### 3.3.3.6 Caracterización electroquímica de los materiales grafénicos.

#### *Preparación de los electrodos*

La caracterización de los materiales grafénicos se realizó mediante voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia, en una celda de tres electrodos de teflón de fabricación propia (**Figura 3.8**) a temperatura ambiente. En dicha celda las muestras de materiales grafénicos actuaban como electrodo de trabajo, un electrodo de Ag/AgCl/3,5 m KCl como electrodo de referencia y una barra de grafito como contra electrodo o electrodo auxiliar. Se utilizó como electrolito una disolución de  $\text{VOSO}_4$  0,5 M/  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,0 M.



**Figura 3.8** Celda de tres electrodos empleada en la caracterización electroquímica de los materiales grafénicos.

Todos los electrodos de trabajo tenían una forma circular, con un área geométrica aproximada de  $1 \text{ cm}^2$  y un peso en torno a los 30 mg (70% de material grafénico y 30% de polifluoruro de vilideno, PVDF, como ligante). Todos los potenciales medidos mediante estos experimentos fueron referenciados respecto al electrodo de Ag/AgCl/3,5 m KCl (i.e., 0,205 V vs. ENH).

#### *Voltamperometría cíclica*

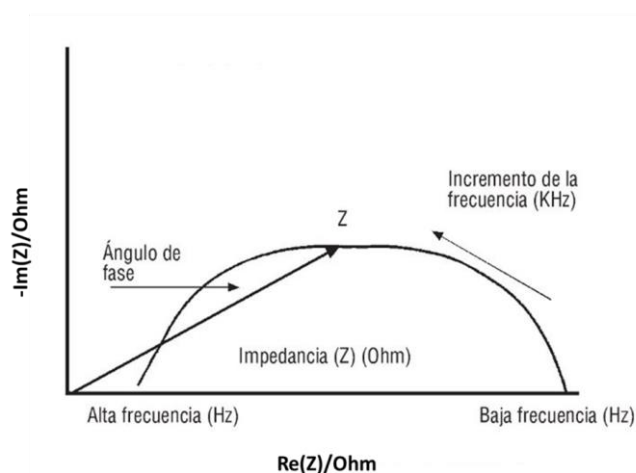
La voltamperometría cíclica (CV, del inglés *cyclic voltammetry*) es la técnica electroquímica más ampliamente utilizada para obtener información cualitativa sobre reacciones electroquímicas (concretamente sobre aspectos termodinámicos y cinéticos de procesos redox, reacciones de transferencia electrónica heterogénea y procesos de adsorción). Además, permite localizar rápidamente el potencial redox de las especies electroactivas.

La base del proceso consiste en realizar un barrido lineal de potencial  $s=dv/dt$ , sobre un electrodo de trabajo estacionario usando una curva de potencial triangular. Durante el barrido de

potenciales el potenciostato mide la corriente que se ha generado en las reacciones electroquímicas de oxidación/reducción (producidas por el potencial aplicado) dando lugar a lo que se conoce como voltamperograma cíclico. Éste se representa gráficamente enfretando la corriente,  $I$ , frente al potencial aplicado,  $E$ .

#### *Espectroscopía de impedancia*

Uno de los objetivos de la espectroscopía de impedancia (EIS, del inglés *electrochemical impedance spectroscopy*) es determinar la facilidad/resistencia que presenta un material a la transferencia de electrones asociada a una reacción redox de oxidación/o reducción. Como resultado de realizar este experimento (al potencial de electrodo en el que se desarrolla la reacción de oxidación/reducción de interés) se obtiene un gráfico (mapa de Nyquist) en el cual se registra un semicírculo característico (**Figura 3.9**).



**Figura 3.9.** Esquema de un mapa de Nyquist.

El radio de este semicírculo es inversamente proporcional a la facilidad de dicho material para la transferencia electrónica. Por ello se obtiene información acerca de su capacidad para actuar como material activo de electrodo lo cual puede resultar de gran interés a la hora de aplicarlo en sistemas de almacenamiento de energía.

Todos los experimentos electroquímicos se realizaron empleando un potenciostato/galvanostato multicanal (Biologic VMP). En las voltamperometrías cíclicas las variaciones de potencial (o scans) empezaron en todos los casos desde el potencial de circuito abierto (OCV) de la celda con dirección positiva. La velocidad de variación de potencial ( $v_{scan}$ ) osciló entre 1 y 20  $mV s^{-1}$ .

De cada voltamperograma se realizaron varios ciclos repetitivos, entre 5 y 20, para estudiar la estabilidad con el ciclo de los diferentes materiales de electrodo estudiados.

Por su parte las medidas de espectroscopía de impedancia se realizaron a un potencial de polarización determinado (0,9 V para el V(IV) vs. Ag/AgCl/3,5 M KCl) y a una amplitud de 10 mV en un rango de frecuencias entre 100 KHz y 500 mHz.



## **4. RESULTADOS**



#### **4.1 Artículo 1.**

**A multi-step exfoliation approach to maintain the lateral size of graphene oxide sheets**

**Carbon 2014; 80: 830-832.**

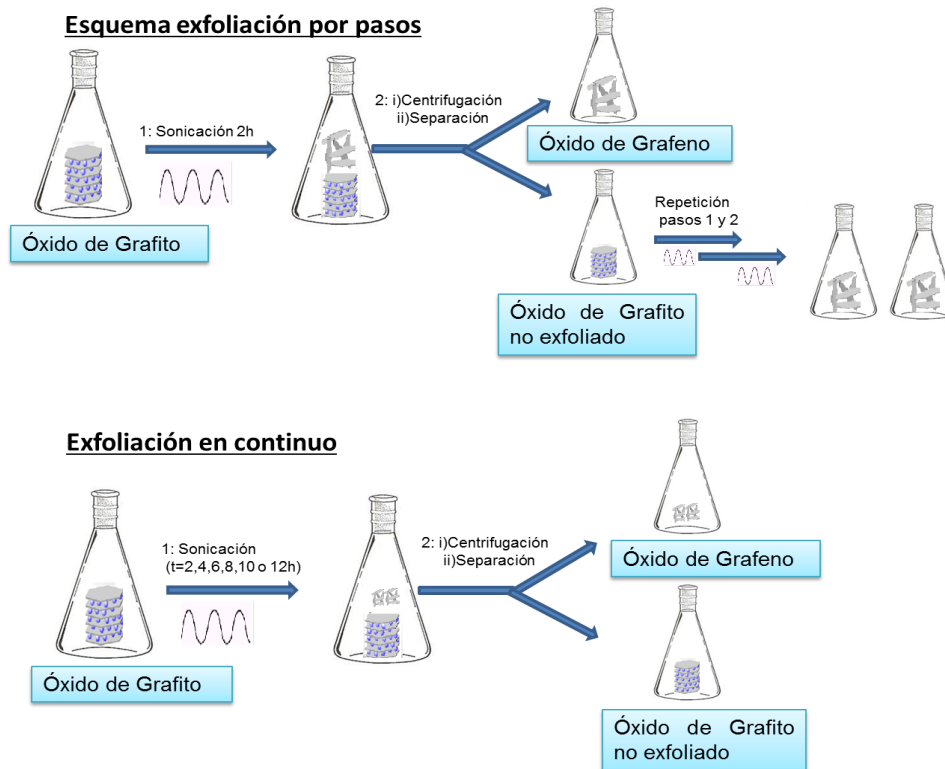


## ARTÍCULO 1

“Exfoliación en varios pasos para mantener el tamaño lateral de las láminas de óxido de grafeno”, **Carbon, 2014; 80: 830-832.**

En este trabajo de título “A multi-step exfoliation approach to maintain the lateral size of graphene oxide sheets” se plantea la búsqueda de soluciones al problema de reducción de tamaño de las láminas de óxido de grafeno (GO) cuando se somete el óxido de grafito (GrO) a ultrasonidos de forma prolongada para conseguir un rendimiento de exfoliación aceptable. Para ello se diseñó un procedimiento de exfoliación en ultrasonidos por pasos, utilizando en cada paso un tiempo de tratamiento corto y seguido de la separación de la fracción de óxido de grafeno exfoliado. Los cambios en el tamaño de lámina de GO y en el rendimiento de exfoliación se compararon con los obtenidos mediante el procedimiento de exfoliación tradicional en un solo paso.

Como material de partida se utilizó un grafito sintético de origen petroquímico, obtenido en el laboratorio a partir de un coque Premium por tratamiento a 2800 °C bajo argón. La oxidación del grafito se realizó de acuerdo con un procedimiento Hummers modificado. El GrO resultante, en suspensión acuosa, se sometió a exfoliación en ultrasonidos siguiendo dos procedimientos; uno en continuo y el otro de forma discontinua (con intervalos de 2 h de tiempo de ultrasonidos en cada caso, **Figura 4.1.1**).



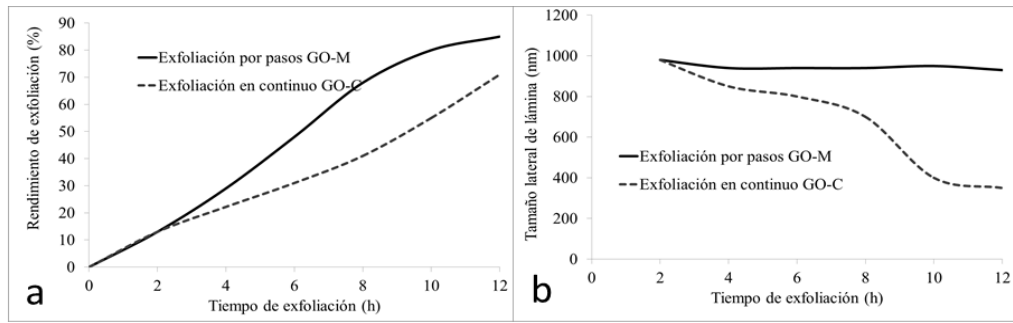
**Figura 4.1.1** Esquema de exfoliación por ultrasonidos de óxido de grafito utilizando un procedimiento por pasos (arriba) y en continuo (abajo).

Los rendimientos de exfoliación, determinados como la fracción en peso de GrO exfoliado, varían de un procedimiento a otro (**Figura 4.1.2a**). Mientras que el proceso de exfoliación por pasos muestra un rendimiento de casi el 90% después de 12 h, el proceso continuo no supera el 70 %. El nuevo procedimiento diseñado en este trabajo permite pues, aumenta en un 15% el rendimiento de material exfoliado para el mismo tiempo de exfoliación.

La caracterización de estos materiales se realizó principalmente mediante AFM, obteniendo información sobre las alturas y dimensiones laterales de las láminas de los distintos GOs.

En todo caso las alturas de las láminas, determinadas mediante AFM, estuvieron siempre en torno a 1 – 1,4 nm.

En relación con el tamaño de lámina, cuando se realiza la exfoliación en pasos éste se mantiene durante todo el proceso hasta alcanzar las 12 h de exfoliación. Por el contrario, mediante el tratamiento en continuo el tamaño se reduce considerablemente ya desde las 4 h de tratamiento, pasando a las 8 h de exfoliación, de 950  $\mu\text{m}$  a 400  $\mu\text{m}$  (**Figura 4.1.2b**).



**Figura 4.1.2.** a) Tiempo de exfoliación vs rendimiento de exfoliación, b) Tiempo de exfoliación vs tamaño de láminas, GO-M (óxido de grafeno obtenido en pasos) y GO-C (óxido de grafeno obtenido en continuo).

Para determinar con mayor precisión el tamaño de las láminas obtenidas se utilizó también la técnica de dispersión de tamaño de partícula (Coulter), corroborando que el tamaño de partícula en la exfoliación por pasos no se ve alterado durante todo el proceso.

La espectro Raman, muestra una clara diferencia entre los GOs obtenidos por ambos procedimientos tras 12 h de ultrasonidos. En el proceso en pasos se observa que el pico G muestra una alta intensidad respecto al pico D, en consecuencia un incremento en la relación  $I_D/I_G$  con respecto a la muestra obtenida por el procedimiento en continuo. Esto es indicativo de una mayor presencia de defectos (posiblemente de bordes) consecuencia probablemente de la ruptura de las láminas.

Se puede concluir en este trabajo que la exfoliación por pasos ofrece una alternativa a la exfoliación de óxido de grafito en continuo que mejora el rendimiento de exfoliación al mismo tiempo que mantiene el tamaño de las láminas de GO.





Available at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)**ScienceDirect**journal homepage: [www.elsevier.com/locate/carbon](http://www.elsevier.com/locate/carbon)

Letter to the Editor

## A multi-step exfoliation approach to maintain the lateral size of graphene oxide sheets



Uriel Sierra, Patricia Álvarez<sup>\*</sup>, Ricardo Santamaría, Marcos Granda, Clara Blanco, Rosa Menéndez<sup>\*</sup>

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

### ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 May 2014

Accepted 16 August 2014

Available online 23 August 2014

### ABSTRACT

It is demonstrated that the yield of graphene oxide sheets (GO) obtained by the sonication of graphite oxide (GrO) can be enhanced without detriment to the size of the sheets by using a simple multi step procedure. The procedure increases the total exfoliation yield by up to 15% (regardless of the GO sheet size) compared to continuous sonication and by up to 45% in the case of GO sheets of maximum lateral size. The effects of sonication on the exfoliated sheets and on their tridimensional structure are suggested.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Graphenes are  $sp^2$ -hybridized carbon monolayers that have attracted a great deal of interest in recent years due to their inherent electronic and mechanical properties. The chemical functionalization of their  $Csp^2$  structure is required to enhance their solubility and processability for some applications. In this regard, graphene oxide (GO) which consists of a graphene sheet decorated with oxygen-containing functional groups emerges as an ideal candidate as starting material. Its application at industrial level, however, requires a large-scale synthesis method that does not undermine its intrinsic properties, such as its high aspect ratio (large GO lateral sheet size) [1]. The preparation of GO involves the initial formation of a tridimensional graphite oxide (GrO) which must be exfoliated to yield GO because of the interactions between the graphite basal planes. For this purpose, sonication is one of the procedures most

widely used [2]. Certain properties of graphenes are influenced by the size of the sheets (e.g. thermal conductivity) and for some applications (such as three-dimensional graphene-based networks, optoelectronic devices) large-size graphene sheets are required [3]. Previous studies have already addressed the problem of size limitations in the preparation of graphene oxide sheets, which is mainly attributed to the need to avoid the breakage of the sheets during the oxidation or exfoliation processes [4]. Attempts to overcome this problem have been mainly focused on controlling the oxidation conditions. It has been reported that diminishing the severity of the oxidation process effectively facilitates the production of large GO sheets [5]. In addition, the selective location of functional groups in the sheet (edges or basal planes), which can be controlled from the parent graphite crystallinity [6], is known to affect the size of the GO sheets obtained

by means of sonication [7]. In all cases, breakage of the GO sheets has been reported as the sonication time increases [8].

In this paper we report a novel approach for increasing the yield of GO sheets obtained by sonication of GrO while ensuring that the average lateral size of the GO sheet is maintained. It is based on the use of multiple sonication steps where the exfoliated sample obtained in each step is separated by centrifugation and the non-exfoliated sample is subjected again to sonication. For comparative purposes, traditional continuous sonication was also applied. GrO was prepared from synthetic graphite by a modified Hummer's method. Its 3D structure is evidenced by the XRD spectrum which shows the presence of (001) peak at  $9.9^\circ$  (See Supporting information, S.I.) with a high interlayer distance of 0.879 nm (compared to 0.338 nm observed for the parent graphite, see S.I.) as a result of

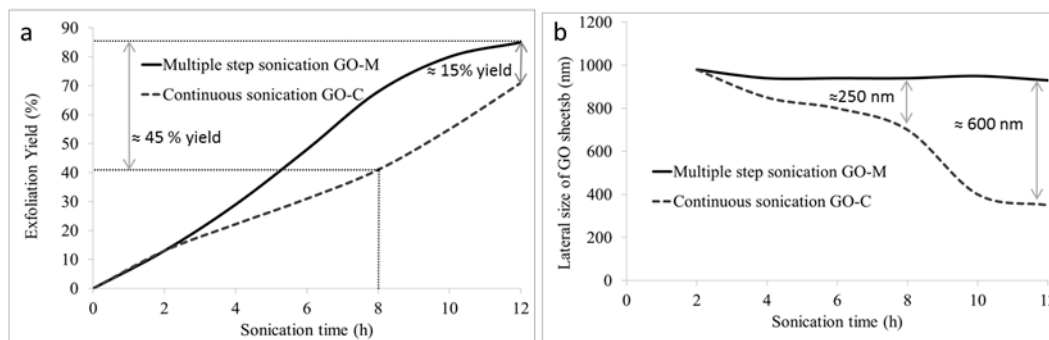
the incorporation of water and oxygen functional groups during oxidation [9]. The functional groups introduced, as determined by XPS analysis are composed of C-O groups (29.5%), C=O (16.6%) and COO (9.2 %) (See S.I.).

Dispersions of GrOs in purified water were prepared and subjected to ultrasounds for continuous periods of time of 2 h, 4 h, 6h, 8 h, 10 h and 12 h in (to yield GO-C-t samples) or by using a multi-step mode (each step lasting 2 h) and separating the exfoliated sample at each step (to yield GO-M-t) (see S.I.). The exfoliation yields were quantitatively determined and the sheets obtained were imaged using an Atomic Force Microscope (AFM). Analysis of the images allowed the average size of the sheets to be determined (see S.I.). As shown in Figure 1, both exfoliation methods lead to an increase in the amount of GO sheets obtained with increasing

sonication time. However, the exfoliation yield is greater with the multi-step procedure (Figure 1a, solid line). Thus, after 12 h of sonication, the exfoliation yield reaches a value of  $\approx 85\%$ , about 15% more than that obtained by continuous sonication ( $\approx 70\%$ ).

Quantification of the lateral size of the GO sheets obtained at each sonication time by AFM (Figure 1b, confirmed by particle size analysis – see S.I.) indicated that by a continuous sonication the lateral size experiences a continuous decrease up to a time of 8 h of sonication (from  $\approx 1$  to  $\approx 700$  nm) after which there is a pronounced decrease down to 350 nm at 12h of sonication (GO-C-t, Figure 1b, dotted lines). A similar behavior has been previously reported for other GOs exfoliated by sonication, and is attributed to breakage at the weak point formed by the crystal boundaries and

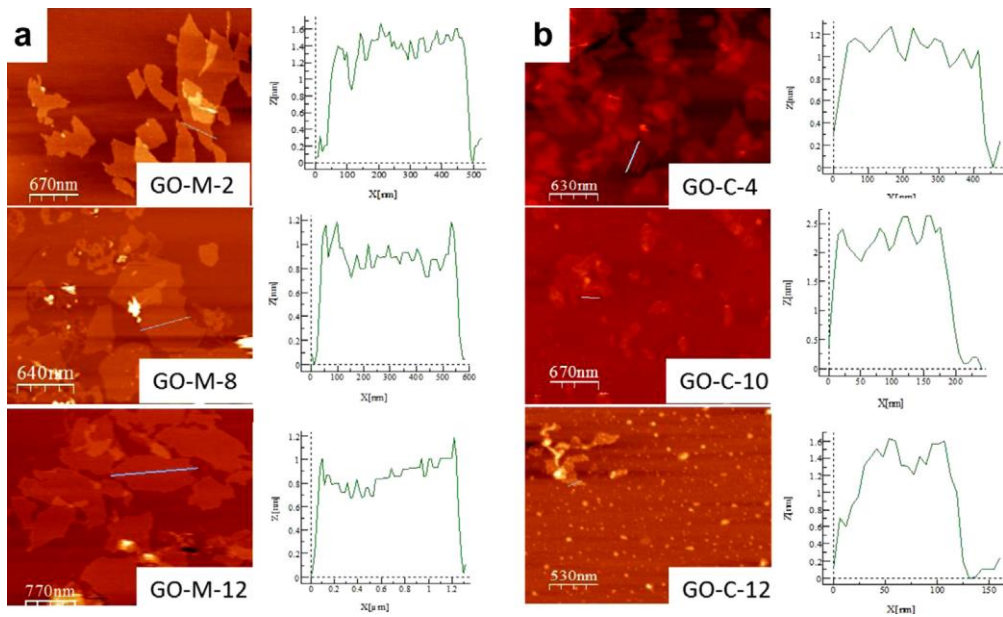
functional groups in the interior of the basal planes [7,10]. In multi-step sonication, a small decrease in the lateral size of the GOs was observed after the first sonication stage, from  $\approx 1$   $\mu\text{m}$  to  $\approx 950$  nm (Figure 1b, solid line), a value which was maintained up to 12h of sonication. By using this new approach, therefore, we obtained a graphene oxide with an 85% exfoliation yield without any reduction in lateral size. Furthermore, even assuming the maximum lateral size to be that obtained for GO-C-8 ( $\approx 700$  nm, in the case of the sample obtained at a sonication time just before the sharp decrease in lateral size) and disregarding the difference in size with respect to GO-M-8 ( $\approx 950$  nm), the multi-step procedure produced an extra 45% yield of GO sheets with the maximum lateral size (Figure 1a).



**Fig. 1** - Sonication Time vs a) Exfoliation Yield and b) Lateral Size, of GO sheets obtained by multi-step sonication (GO-M) and by continuous sonication (GO-C).

The AFM images clearly illustrate the size of the sheets obtained by the two different sonication methods at each sonication time. Representative images are provided in Figure 2. The sheets obtained after 2h (GO-M-2, equal to GO-C-2, Fig. 2a, top) are mainly in the monolayers form of  $\approx 1 \mu\text{m}$  lateral size (this value depending on the type of graphite used) [5] and of average height  $\approx 1.1 \text{ nm}$ . With the multi-step approach (Figure 2a), the small decrease in average size after 4h affected only a very small number of sheets of low size out of a large number of images of each sample that were examined, whereas the presence of larger graphene sheets was observed in all fractions. With

continuous sonication (Fig. 2b) the images indicate a continuous decrease of the lateral size of the GO after 2h and no graphene sheets of a similar size to that of GO-C-2 were detected in any case, suggesting that the large GO sheets already exfoliated at shorter sonication times had broken. At 10h of sonication, the GO-C-10 dispersions were mainly composed of small sheets with an average size of  $\approx 400 \text{ nm}$ . At 12h of sonication the GO-C-12 dispersions are composed mainly of very fine small GO sheets ( $\approx 50$  to  $100 \text{ nm}$ , Fig. 2b bottom), while the presence of medium-size GO sheets was, indicating the extensive degradation of the sheets.



**Fig. 2** - AFM images and height profiles corresponding to the sections indicated by the lines by a) multi-step sonication at 2h, 8h and 12h and b) continuous sonication at 4h, 10h and 12h.

The results obtained by means of the continuous procedure confirm the breakage of the exfoliated GO sheets as a consequence of the long sonication time (continuous decrease in the GO size).

However, they also suggest that longer sonication times would not have the same effect on unexfoliated sample, as the behavior of the remaining GrO in the subsequent steps appears to be unaltered for longer times of exfoliation. A possible explanation for

this behavior could be the stabilization of the tensile load in the sheets caused by the fluid motion created by the sonication (external mechanical energy input) [6] when they still form part of a tridimensional structure. This work demonstrates that an appropriate design of the sonication procedure involving a combination of steps of different duration can be used to produce large quantities GO sheets with controlled lateral size. It therefore constitutes a basis for the large scale preparation of

graphene materials of large-sheet size and homogeneous characteristics.

### Acknowledgments

The authors thank MICINN (CONSOLIDER INGENIO 2010, Ref. CSD2009-00050, INNPACTO TENCIGRAF IPT-2011-0951-390000, for their financial support. Dr. P. Alvarez thanks MICINN for her Ramon y Cajal contract. U. Sierra thanks his FPI grant (FPI2011).

### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.08.053>.

### References:

[1] Ramanathan T, Abdala AA, Stankovich S, Dikin DA, Herrera-Alonso M, Piner RD et al. Functionalized graphene sheets for

polymer nanocomposites. *Nat. Nanotechnol.* 2008; 3: 327-31. DOI: 10.1038/nnano.2008.96.

[2] Cai M, Thorpe D, Adamson DH, Schniepp HC. Methods of graphite exfoliation. *J Mater Chem* 2012; 22: 24992-5002. DOI: 10.1039/C2JM34517J

[3] Qi X, Zhou T, Deng S, Zong G, Yao X, Fu Q. Size-specified graphene oxide sheets: ultrasonication assisted preparation and characterization. *J Mater Sci* 2014;49:1785-93.

[4] 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.

[5] Zhao J, Pei S, Ren W, Gao L, Cheng H. Efficient Preparation of Large-Area Graphene Oxide Sheets for Transparent Conductive Films. *ACS nano* 2010;

- 4(9): 5245–52. DOI: 10.1021/nn1015506.
- [6] 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. DOI:10.1016/j.carbon.2011.08.045
- [7] 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. DOI: 10.1021/nn200666r.
- [8] Botas C, Pérez-Mas AM, Álvarez P, Santamaría R, Granda M, Blanco C, Menéndez R. Optimization of the size and yield of graphene oxide sheets in the exfoliation step. *Carbon* 2013; 63: 562-92. DOI:10.1016/j.carbon.2013.06.096.
- [9] Botas C, Álvarez P, Blanco P, Granda M, Blanco C, Santamaría R et al. Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods. *Carbon* 2013; 65:156–64. DOI:10.1016/j.carbon.2013.08.009.
- [10] 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. DOI: 10.1039/C2RA21447D.



## SUPPORTING INFORMATION

# A multi-step exfoliation procedure to maintain the lateral size of graphene oxide sheets

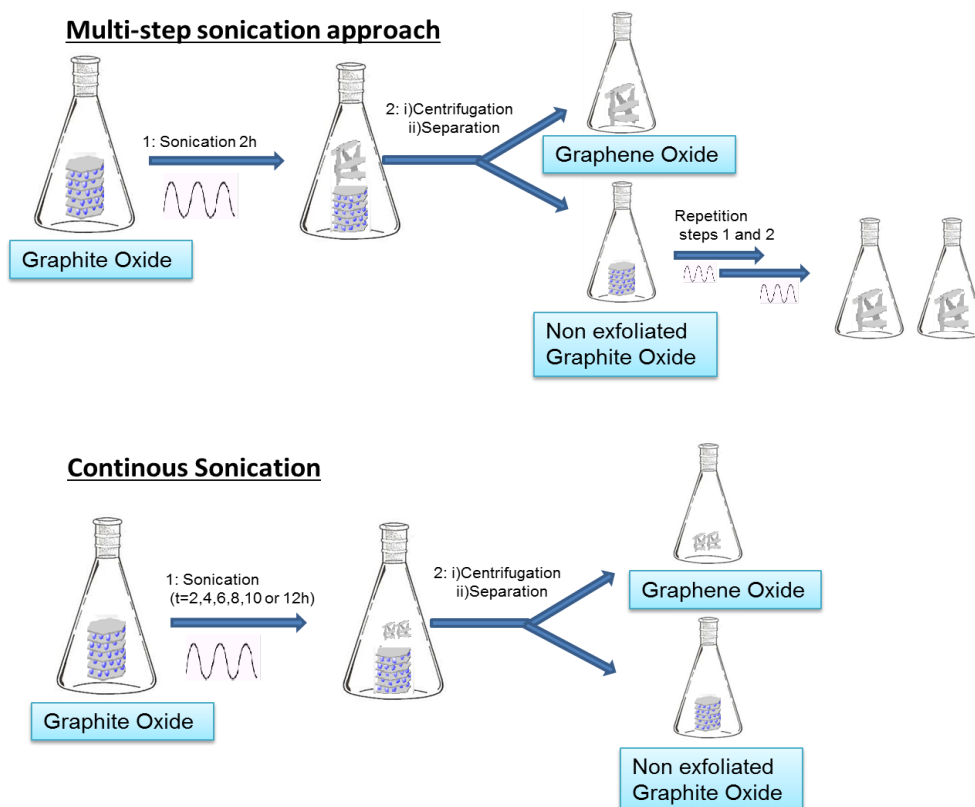
*Uriel Sierra, Patricia Álvarez,\* Ricardo Santamaría, Marcos Granda, Clara Blanco, and Rosa Menéndez\**

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

Index:

- Schematic diagram of the process
- Instrumentation
- Characterization of parent graphite
- Preparation of graphite oxide (GrO)
- Characterization of graphite oxide (GrO)
- Preparation of graphene oxides by sonication via a continuous sonication procedure (GO-C)
- Preparation of graphene oxides by sonication via a multi-step sonication procedure (GO-M)
- Exfoliation Yield
- Characterization of GOs
- Particle size analysis by Coulter Laser

### Schematic diagram of the process



**Scheme 1:** Diagram of the procedures followed in this work (multi-step sonication-up- and continuous sonication –down-)

### Instrumentation

#### *Elemental analysis:*

The carbon content of the samples was determined by elemental analysis with 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 diffraction (XRD):*

The crystal size of the graphites was determined from the XRD diffractograms obtained in a Bruker D8 Advance diffractometer. The radiation frequency used was the

K $\alpha$ 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<sub>c</sub>) and a-axis (L<sub>a</sub>) were obtained from the (002) and (100) reflections, respectively, of the XRD patterns using the Scherrer equation.

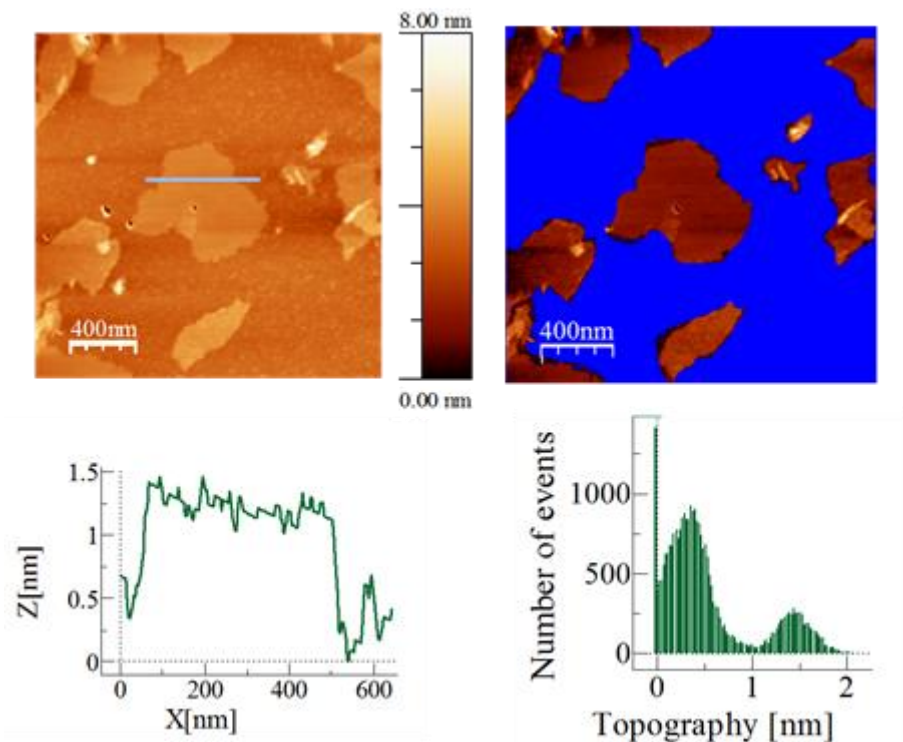
*X-ray photoelectron spectroscopy (XPS):*

Analyses of the GrOs by means at XPS were carried out on a SPECS system operating under 10<sup>-7</sup> Pa with a Mg K $\alpha$  X-ray source (100 W). A Shirley background-function was used to adjust the background of the spectra. To estimate the functional groups of the samples, the XPS C1s peaks were curve-fitted by combining the components and by minimizing the total square-error fit. Curve fitting of the C1s spectra was performed using a Gaussian-Lorentzian peak shape after performing a Shirley background correction [4]. The resulting spectra show the binding energy of the C–C (sp<sup>2</sup>) at 284.5 eV. The chemical shifts of +0.5, +1.5, +2.5 and +4.0 eV were assigned to the C (sp<sup>3</sup>) hybridization, C-OH, C-O-C, and C(O)OH functional groups, respectively [1].

*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 under exactly the same conditions ( $\approx$  20 °C temperature and  $\approx$  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 software [2] helps to visualize sheets (Figure S1). The area was obtained by measuring the lateral size in two planar directions and then every sheet was approximated to a quadrilateral or triangular shape.



**Figure S1.** a) AFM topography of GO-C-8. 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.

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

### Characterization of parent graphite

*Origin:* The parent graphite used in this work was obtained from a petrochemical coke by treatment at 2400°C. It composed mainly by carbon (99.6%) and in a lesser extent by hydrogen (0.1%) and nitrogen (0.3%).

XRD: The XRD spectrum (Figure S2) shows the intense and narrow  $d_{002}$  peak at 26.5° characteristic of its graphitic structure.

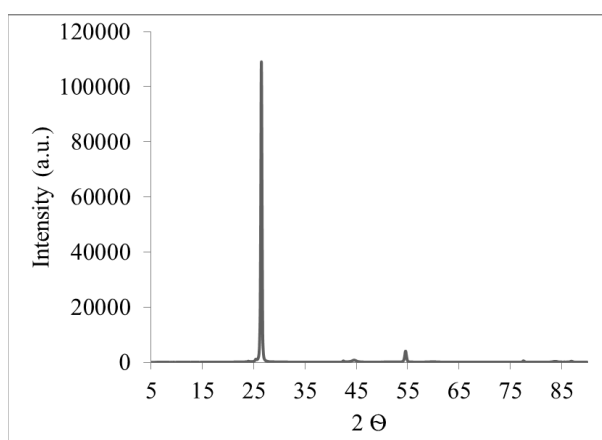


Figure S2: XRD spectra of parent graphite

Raman spectrum: The Raman spectrum of parent graphite is depicted in Figure S3 which shows the typical intense and narrow G band at 1579 cm<sup>-1</sup>.

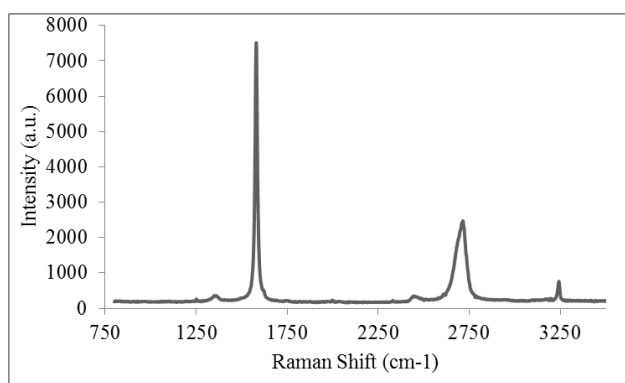


Figure S3: Raman spectra of parent graphite

### Preparation of graphite oxide (GrO)

GrO was prepared from the graphite by a modified Hummers method [3]. Hummers' reagents with additional amounts of NaNO<sub>3</sub> and KMnO<sub>4</sub> were employed. Concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (360 mL) was added to a mixture of graphite (7.5 g) and NaNO<sub>3</sub> (7.5 g), and the resulting mixture was cooled down to 0 °C using an ice bath. KMnO<sub>4</sub> (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 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (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 (GrO) was then washed with 600 mL of water and centrifuged again, this process being repeated until the pH was neutral.

### Characterization of graphite oxide (GrO)

XRD: The XRD spectrum (Figure S4) shows the intense and narrow d<sub>002</sub> peak at 9.9° characteristic of its expanded graphitic structure.

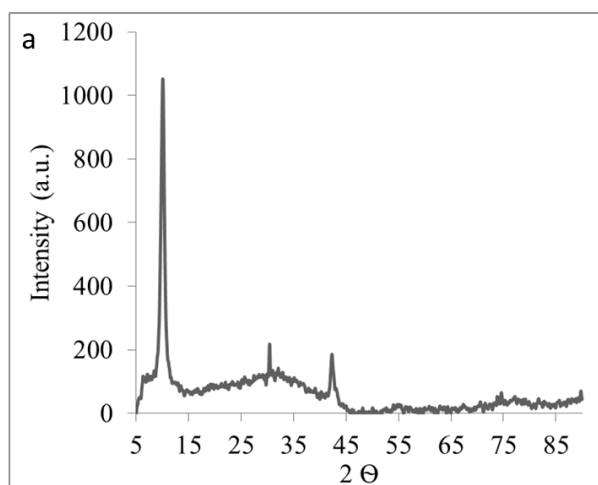


Figure S4. XRD spectrum of graphite oxide (GrO)

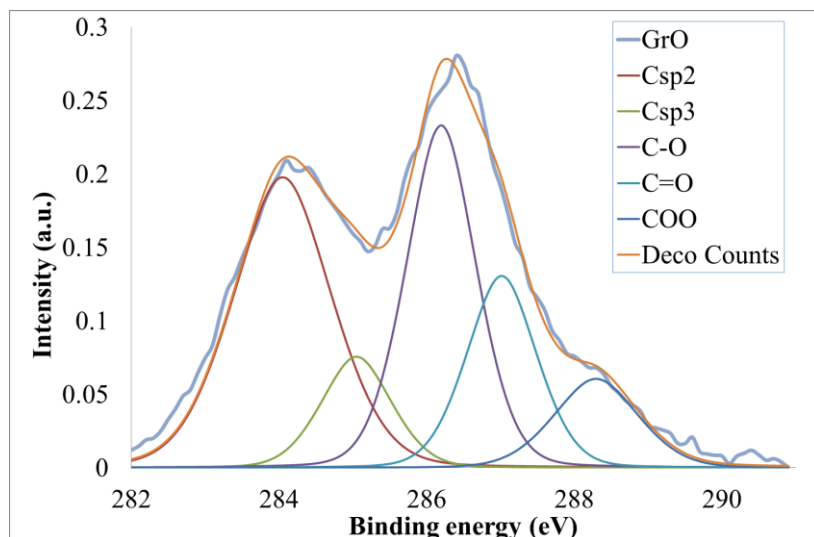


Figure S5. XPS spectra of graphite oxide (GrO).

### Preparation of graphene oxides by sonication via a continuous sonication procedure (GO-C)

A colloidal suspension of GrOs in purified water (1 mg mL<sup>-1</sup>) was prepared in 1-L batches, and kept under ultrasounds (Bransonic Ultrasonic 5510-MTH, 135 W- 42 KHz) for the different times (t= 2, 4, 6, 8, 10 and 12 h). During the whole experiment, the temperature of the bath was maintained below 60 °C, and sealed containers were used, in order to avoid any increment in the temperature of the solution and the water evaporation with the sonication.

The suspension was then centrifuged (3500 rpm, 30 min), the solid was discarded and the supernatant was filtered over cellulose to yield GO-C-t (where t is the duration of sonication duration). Analysis of the solid discarded by AFM and SEM reveals that, at these conditions, a small fraction of GO precipitated as well in the solid and of similar size than that obtained in the supernatant. This suggests that this precipitation is driven by that of the big particles and could not be avoided. The

presence of GO of larger size in the solid, although not discarded to appear in a very small ratio, it was not detected.

### **Preparation of graphene oxides by sonication via a multi-step sonication procedure (GO-M)**

A colloidal suspension of GrOs in purified water (1 mg mL<sup>-1</sup>) was prepared in 1-L batches, and kept under ultrasounds (Bransonic Ultrasonic 5510-MTH, 135 W- 42 KHz) for 2h. During the whole experiment, the temperature of the bath was maintained below 60 °C, and sealed containers were used, in order to avoid any increment in the temperature of the solution and the water evaporation with the sonication. After that time, the suspension was then centrifuged (3500 rpm, 30 min), the solid was separated and the supernatant was filtered over cellulose to yield GO-M-2. To the separated solid equal amount of water to that previously used was added to be used as starting material in other sonication batch. The sonication procedure was repeated several times to yield GO-M-t (where t refers to the duration of sonication duration). As in the previous case, possible presences of a small fraction of GO precipitated as well in the solid and of similar size than that obtained in the supernatant is not discarded.

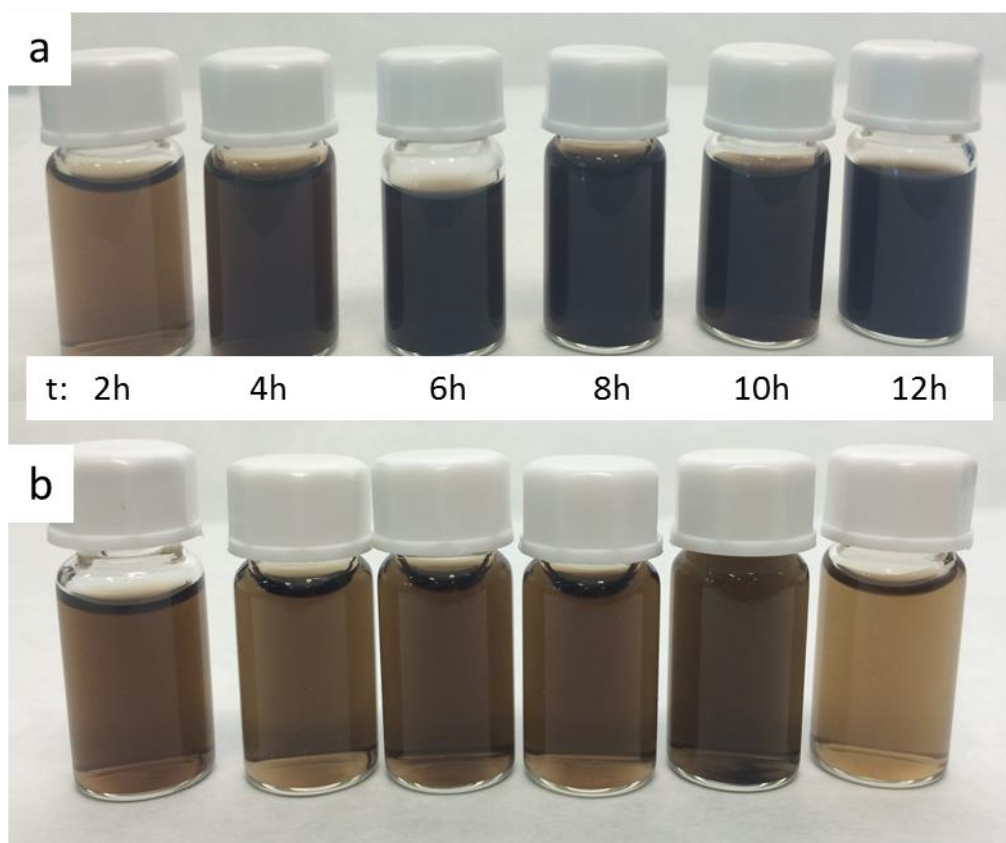
### **Exfoliation Yield**

The exfoliation yield in weight was calculated by drying the sonicated GO solutions at low temperature (60°C) for long periods of time until constant weight. For multiple step sonication procedure, prior to sonication aliquots of 50 mL were used in each step and the yield extrapolated to the total volume. The total yield represents therefore the summa of the yields in each step.



### Characterization of GOs

*Digital pictures:* Selected digital pictures of the GO dispersions in water obtained by sonication in continuous (GO-C-t) and by the multi-step procedure (GO-M-t) are depicted in Figure S6.

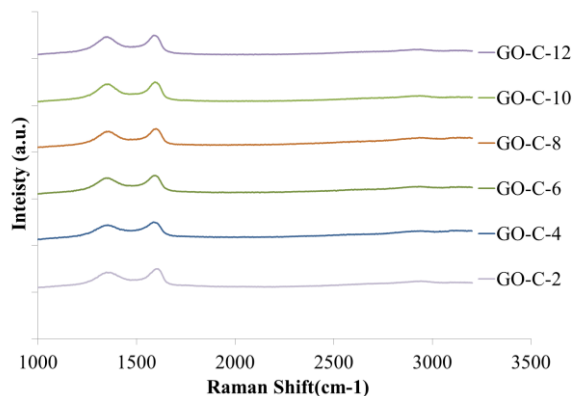


**Figure S6.** Digital pictures of a) GO-C-t and b) GO-M-t at the different sonication times (2, 4, 6, 8, 10 and 12 h).

*Raman spectra:* The Raman spectra of the GOs are shown in Figure S7. These spectra compared to those of the graphites (Figure S3) exhibit the usual changes during amorphization, such as a broadening of the signals, an increase in the ID/IG ratio and a shift of the G band towards higher frequencies. From the signals of both oxides it is observed that GO-C-12 exhibit a less ordered structure than GO-M-12, as evidenced by

the lower intensity of the D band compared to that of the G, related with the decrease in the lateral size of the GO-C-12 sheets.

a)



b)

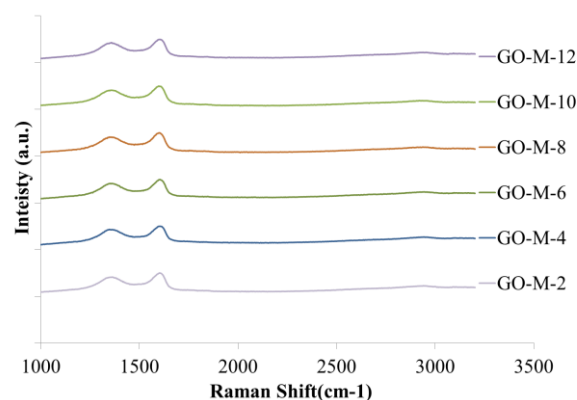


Figure S7: Raman spectra of GOs obtained by a) continuous sonication (G-O-C-t) and b) a multi-step procedure (GO-M-t).

### Particle size analysis

For particle size measurements, GOs were in solution (water). Particle size distribution within the suspension was performed with a Coulter Laser LS30 instrument, covering a particle size range from 0.04  $\mu\text{m}$  to 2000  $\mu\text{m}$ . Duplicate experiments were performed to assure repeatability. As a particular procedure, samples were measured in short periods of time which seems to increase the reliability of the results obtained.

The mathematical methods used in the procedure assume spherical particles, which does not represent the nature of the samples analysed. However, interesting results were observed (Figure S8).

The sample obtained after 2h of sonication (similar sample in the two methods used in this work, continuous and multistep, named here GO-M-2) exhibits an average size which is somehow similar to that calculated by AFM. The results also indicate a progressive decrease in the average size in samples obtained by continuous sonication (GO-C-8 and GO-C-12), while no significant variation (considering the limitations of the technique) is obtained in the sample obtained by a multi-step procedure after 12h of sonication (GO-M-12). This is in agreement with the AFM results.

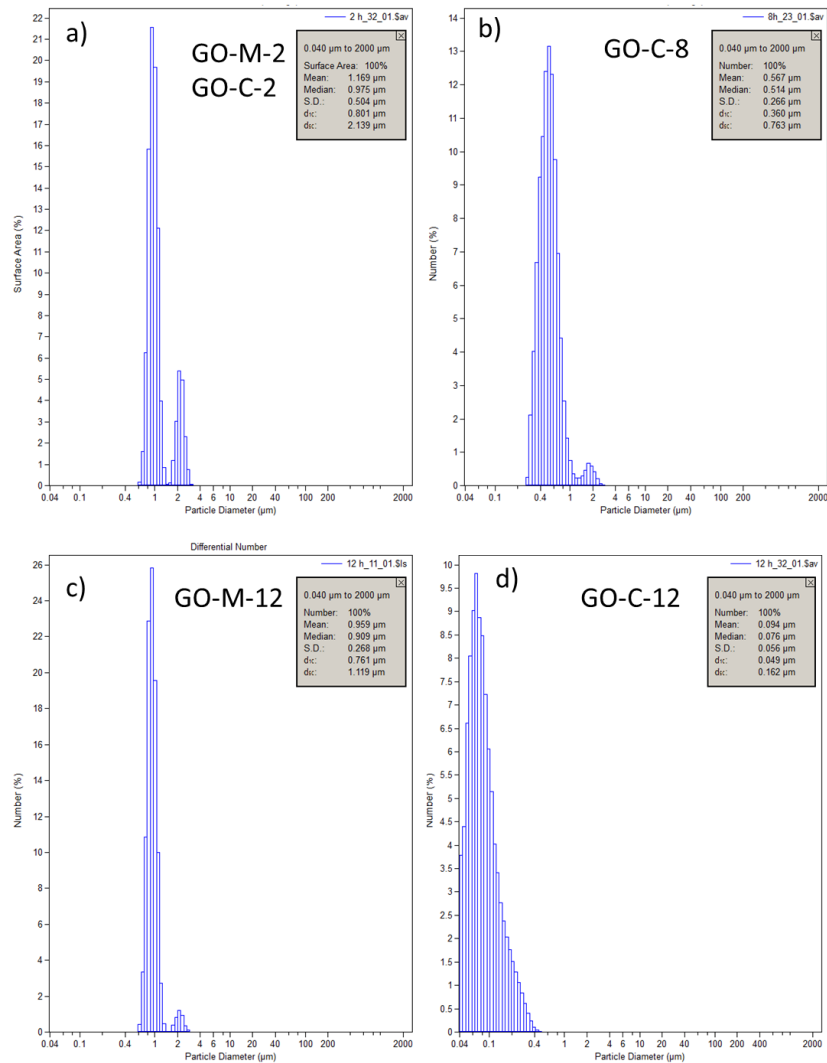


Figure S8: Particle size distributions of (a) GO-M-2 (equal to GO-C-2), (b) GO-C-8, (c) GO-M-12 and (d) GO-C-12.

## References

- [1] Botas C, Álvarez P, Blanco C, Santamaría R, Granda M, Ares P, et al. The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. *Carbon* 2012; 50: 275–82.
- [2] 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
- [3] Hummers WS, Offeman RE. Preparation of Graphitic Oxide. *J Am Chem Soc* 1958; 80: 1339-40.

## **4.2 Artículo 2.**

**Tuning graphene properties by a multi-step  
thermal reduction process  
Carbon 2015; 90: 160-163.**

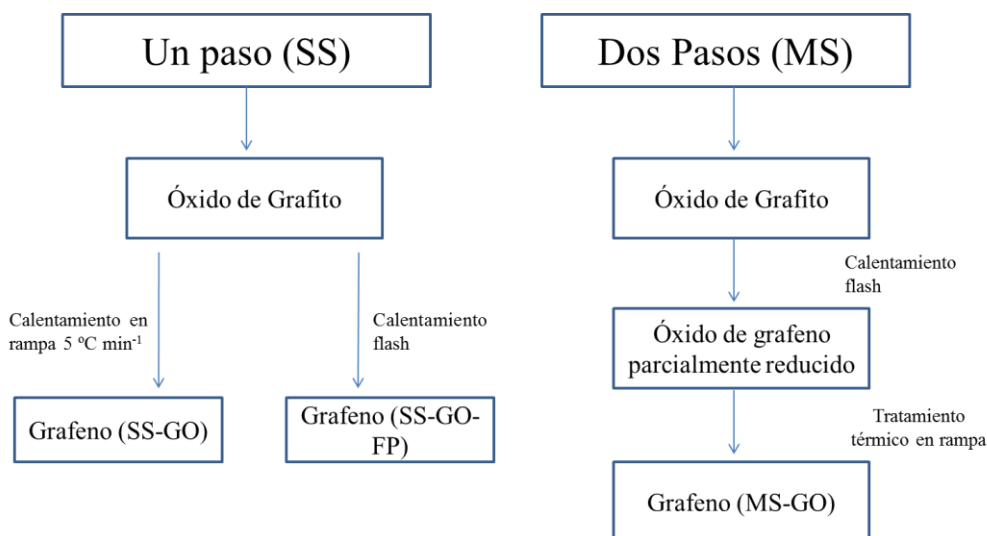


## ARTÍCULO 2

“Adecuación de las propiedades de grafeno mediante un proceso de reducción térmica en pasos”, **Carbon, 2015; 90: 160-163.**

En este trabajo de título “Tuning graphene properties by a multi-step thermal reduction process”, se plantea como objetivo la utilización de una nueva ruta de exfoliación/reducción térmica de óxido de grafito en varios pasos (combinando calentamiento en rampa y flash) para la preparación de materiales grafénicos con características particulares. En concreto, estos materiales se utilizarán en aplicaciones de almacenamiento de energía y se desea que presenten un alto grado de reducción, un área superficial BET elevada, y que los electrodos prensados preparados a partir de ellos sean estables en el electrolito utilizado en el dispositivo.

Como material de partida se utilizó un óxido de grafito preparado a partir de un grafito petroquímico oxidado mediante el método de Hummers modificado. Se utilizaron tres métodos de exfoliación y reducción térmica (**Figura 4.2.1**) de ese óxido hasta temperaturas de 700 o 1000 °C; un método desarrollado por primera vez en este trabajo y dos métodos utilizados habitualmente, a modo de comparación. En el primer método se realiza la exfoliación y reducción en un solo paso utilizando rampas de calentamiento de 5 °C min<sup>-1</sup> (muestras SS-GO-X donde X representa la temperatura final). El segundo método implica la exfoliación/reducción en un solo paso mediante un calentamiento rápido (muestras SS-GO-X-FP donde la X representa la temperatura final). El tercer método, desarrollado por primera vez en este trabajo, consiste en un calentamiento inicial rápido a temperatura T1 inferior a la final seleccionada y un segundo calentamiento esta vez en rampa de 5 °C min<sup>-1</sup> hasta la temperatura final T2,(muestras MS-GO-T1/T2). Para la formación del electrodo para dispositivos de almacenamientos de energía el material obtenido se mezcló con un 30 % de PVDF (fluoruro de polivinilideno), se prensó y se comprobó su estabilidad al sumergirlo en el electrolito VOSO<sub>4</sub> (sulfato de vanadilo) acuoso.



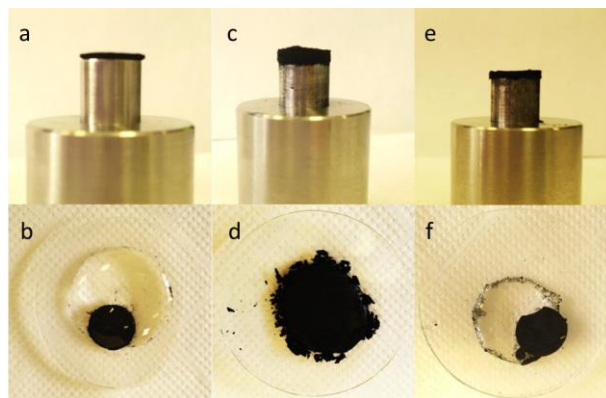
**Figura 4.2.1.** Diagrama comparativo entre los métodos de un solo paso (SS) vs método varios pasos (MS).

En las muestras obtenidas mediante el método en un solo paso en rampa se observa que la relación C/O aumenta con el incremento de la temperatura (ver **Tabla 4.2.1**), y éstas son capaces de formar electrodos prensados estables en el electrolito (**Figura 4.2.2 a y b**). Los valores de superficie BET que presentan (ver **Tabla 4.2.1**) son, sin embargo, relativamente bajos, lo que no es deseable para su utilización en dispositivos de almacenamiento de energía.

Las muestras obtenidas mediante calentamiento rápido presentan valores de C/O similares a los de las muestras obtenidas a la misma temperatura final por el proceso anterior (ver **Tabla 4.2.1**). Sus valores de superficie BET (ver **Tabla 4.2.1**) son sin embargo mucho más elevados, lo que es muy interesante para su aplicación en sistemas de almacenamiento de energía. Como contrapartida, aunque se logra formar el electrodo prensado con estas muestras, este se deshace al agregar el electrolito (**Figura 4.2.2 c y d**).

El método por pasos desarrollado en este trabajo da lugar a muestras con relaciones C/O similares a las obtenidas mediante los dos métodos anteriores (dependientes de la temperatura final utilizada). La ventaja fundamental de este método es que se obtienen materiales con grandes superficies BET (**Tabla 4.2.1**), ligeramente inferiores a los obtenidos por calentamiento flash en un solo paso, pero con los que se puede conformar un electrodo por prensado, estable después de agregar el electrolito (**Figura 4.2.2 e y f**).





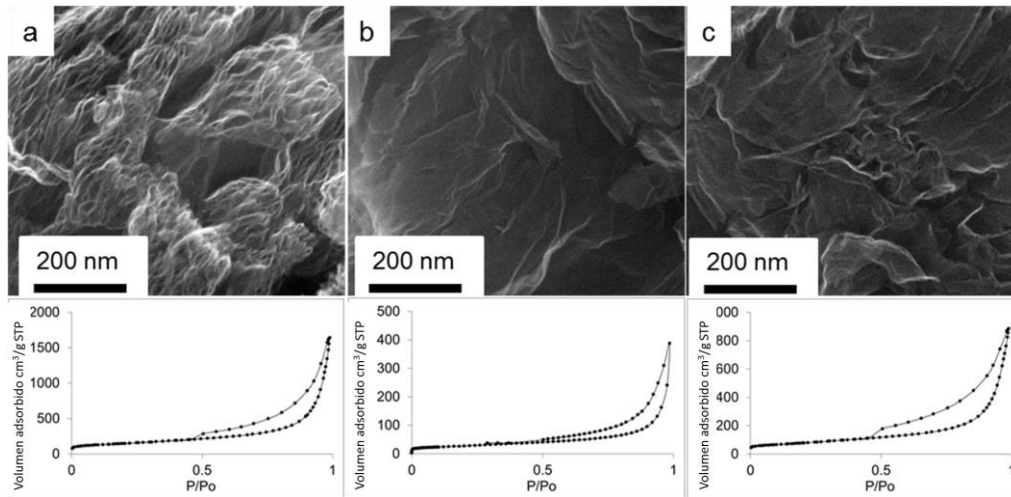
**Figura 4.2.2.** Electrodos prensados (arriba), con electrolito  $\text{VOSO}_4$  (abajo) obtenidos a partir de óxidos de grafeno reducidos SS-GO-700 (a,b), SS-GO-700FP(c,d) y MS-GO-400/700 (e,f).

**Tabla 4.2.1.** Condiciones de reducción del óxido de grafito estudiado y las principales características de los materiales grafénicos obtenidos.

Muestra	Rampas de calentamiento		BET ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	C/O	Dispersión	Formación del electrodo
	1°	2°				
SS-GO-700	5°C/min	-	210	15	Precipita	Sí
SS-GO-700FP	flash	-	520	15	Estable	No
MS-GO-300/700	flash	5°C/min	270	15	Estable	Sí
MS-GO-400/700	flash	5°C/min	450	15	Estable	Sí
MS-GO-460/700	flash	5°C/min	530	16	Estable	Sí
pseudoMS-GO-460ramp/700	5°C/m	5°C/min	200	15	Precipita	Sí
SS-GO-1000	5°C/m	-	207	135	Precipita	Sí
MS-GO-700/1000	flash	5°C/min	480	132	Estable	No
MS-GO-400/1000	flash	5°C/min	355	129	Estable	Sí
SS-GO-1000FP	flash	-	569	127	Estable	No
SS-GO-300	5°C/m	-	261	3	Precipita	Sí
SS-GO-300FP	flash	-	395	4	Estable	Sí

Para explicar este comportamiento se analizaron por SEM las muestras obtenidas por los tres métodos (Figura 4). Todas ellas tienen estructuras tridimensionales formadas por la expansión del óxido de grafito durante el calentamiento, principal factor responsable del desarrollo de la porosidad en los materiales grafénicos. En las muestras obtenidas mediante calentamiento rápido en un solo paso (**Figura 4.2.3 a**) se observa la formación mayoritaria de estructuras tridimensionales con cavidades en el rango de los mesoporos, siendo este desarrollo mayor al aumentar la temperatura final (muestras con mayor superficie BET). Esta formación de mesoporos parece, sin embargo, influir negativamente en la estabilidad de los electrodos al añadir el electrolito. En el proceso de calentamiento en rampa en un solo paso (**Figura 4.2.3 b**), la formación de estructuras tridimensionales (mesoporos) no se ve favorecido, aumentando así la estabilidad del electrolito pero ocasionando superficies BET bajas. En el método por pasos

(Figura 4.2.3 c), el calentamiento rápido inicial a temperaturas bajas (300 -460 °C) produce la formación parcial de estructuras tridimensionales, formación que no se ve incrementada en el segundo paso de calentamiento en rampa, y que es clave para conseguir elevada superficie BET sin deteriorar la estabilidad en el electrodo al añadir el electrolito. Más aún, si en el calentamiento flash inicial se utilizan temperaturas mayores de 460 °C,(por ejemplo en la muestra MS-GO-700/1000) el electrodo resultante es inestable.



**Figura 4.2.3.** Imágenes de SEM (arriba) y curva BET (abajo) de a) SS-GO-700FP, b) SS-GO-700 y c) MS-GO-300/700.

Se concluye que mediante el método de exfoliación/reducción por pasos es posible preparar materiales grafénicos con una relación adecuada C/O, con superficies BET elevadas, y a partir de las cuales se pueden preparar electrodos estables a la adición del electrolito, siendo por tanto adecuados para su uso en dispositivos de almacenamiento de energía.

Available at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

ScienceDirect

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/carbon](http://www.elsevier.com/locate/carbon)

Letter to the Editor

## Tuning graphene properties by a multi-step thermal reduction process



Patricia Álvarez <sup>a,\*</sup>, Clara Blanco <sup>a</sup>, Ricardo Santamaría <sup>a</sup>, Patricia Blanco <sup>a</sup>,  
Zoraida González <sup>a</sup>, Laura Fernández-García <sup>a</sup>, Uriel Sierra <sup>a</sup>, Marcos Granda <sup>a</sup>,  
Antonio Páez <sup>b</sup>, Rosa Menéndez <sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Apdo. 73, 33080 Oviedo, Spain

<sup>b</sup> REPSOL, Centro de Tecnología, Carretera de Extremadura, km 18, 28935 Mostoles, Madrid, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 19 January 2015

Accepted 1 April 2015

Available online 11 April 2015

### ABSTRACT

A multi-step thermal reduction process to produce graphene from graphite oxide was developed to optimize the degree of reduction, its BET surface area and its suitability as electrode in electrochemical energy storage devices. The procedure combines an initial flash pyrolysis to a temperature below 460 °C and a subsequent ramp-heating treatment up to the selected final temperature. With this methodology, the morphology of the graphene materials obtained, which has a great influence in their behavior as electrodes, is controlled.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Graphene is a  $sp^2$ -hybridized carbon monolayer that has attracted a great deal of interest in recent years due to its inherent electronic and mechanical properties [1]. The chemical methods for producing graphene materials via the formation of graphite oxide are among the most suitable due to their simplicity and easy scalability [2]. The methodology comprises an initial graphite oxidation step followed by exfoliation and reduction to obtain the final graphene. Alternatively, thermal exfoliation/reduction of graphite oxide [3] can be applied, rather than other types of reduction (chemical, electrochemical, etc.) [4] to prepare graphene materials for applications such as energy storage, composites or biomedicine. The efficiency with which graphene sheets are produced by the thermal exfoliation/reduction of graphite oxide depends on the degree of oxidation of the graphite. One of the requirements is that a sufficient amount

of pressure is built up in the initial stages of the heat treatment [5]. The characteristics of the graphene materials obtained, which will determine the applications for which they are best suited, are greatly affected by the experimental conditions.

Most of the studies in this field are focused on controlling the degree of reduction of graphene materials by means of temperature. The majority of the treatments described in the literature involve the thermal heating of the graphite oxide sample up to the desired temperature in a single step to obtain graphene materials with different structural properties. An example of this is the rapid heating of graphite oxide (on a hot plate) up to a temperature of 400 °C in a single step to produce bulk quantities of single functionalized graphene sheets from a flake graphite oxide, a method that gives rise to problems in certain applications [6]. Another example is the thermal

exfoliation/reduction of graphite oxide at different temperatures ranging from 127 °C to 1000 °C at a slow heating rate [7]. In general terms, the sheets experience less alteration but the resultant graphene materials have been reported to have low BET surface areas. With thermal flash heating up to 1050 °C in a sealed tube [5,8], graphene materials with high BET surface areas are reported to have been obtained by some authors. However, there is no mention about other properties (e.g. processability for subsequent applications). In any case, the use of single-step thermal treatment does not allow the properties of the materials to be tuned as, once the final temperature has been fixed, the resulting properties (C/O ratio, BET surface area, processability...) are also fixed. In an attempt to prepare graphene materials with controllable characteristics, a multi-step exfoliation/reduction procedure was investigated by Zhang et

al. [9]. These authors made use of a sequential thermal treatment consisting of an initial stage of low thermal temperature exfoliation at 700 °C using a fast heating ramp (a heating rate of 100 °C/min) followed by a second thermal treatment where the reduced graphene oxide sheets were annealed at 1500 °C and 40 MPa uniaxial pressures were applied for 5 min under vacuum. The graphene materials obtained showed a high electron mobility and no appreciable oxygen content (i.e., no D peak was detected on the Raman spectrum). However, for certain applications (e.g., active electrode materials in vanadium redox flow batteries), a certain amount of residual oxygen might be desirable [10]. The aim of this paper is to find a route for the preparation of graphene materials with controllable characteristics from graphite oxide by thermal treatment in order to optimize their degree of reduction and BET surface area and

maximize their suitability as electrodes in electrochemical energy storage devices. To this end, we have developed a multi-step procedure that combines both initial flash pyrolysis up to a certain temperature and subsequent thermal treatment up to the final temperature in order to achieve the desired degree of reduction, and we have compared it with the traditional thermal exfoliation/reduction process in a single step (either by ramp or by flash pyrolysis). The graphene materials obtained from the different processes are characterized in terms of BET surface area, reduction degree and suitability for their application as electrodes. A graphite oxide obtained by a modified Hummers method [11] from one synthetic petrochemical graphite was employed in this study (a detailed characterization of the graphite oxide can be found in the Supporting information (S.I.)). Its thermal exfoliation/reduction at 700 and 1000

°C by ramp pyrolysis in a single step gave rise to partially reduced samples (SS-GO-700 and SS-GO-1000), with a C/O ratio, calculated by elemental analysis of 15 and 135 and BET surface areas of 210 and 207 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, respectively (Table 1, entries 1 and 7), which directly affected the volume of these samples (see S.I.). Furthermore, their DMSO suspensions only remained stable for short periods of time (less than 48 h, Table 1, see S.I.). The samples were easily processed into disk-shaped electrodes for electrochemical energy storage devices by mixing them with PVDF as binder (30 wt.%), as shown in Fig. 1a. The resulting electrodes retained their initial shape after the addition of the corresponding electrolyte (Fig. 1b) and were found to be suitable for their application as electrodes in redox flow batteries despite their relatively low surface area (see S.I.). It is desirable, however, that the thermally reduced

graphene materials prepared have an enhanced surface area. In this regard, it was observed that single-step flash pyrolysis of the graphite oxide up to the same final temperature (700 °C, SS-GO-700FP) gave rise to a graphene material with a similar C/O ratio but significantly higher BET surface area,  $520\text{m}^2\text{ g}^{-1}$  (Table 1 entry 2) than that obtained by a single ramp heating step up to 700 °C, which is in agreement with results previously described in the literature [5]. Furthermore, the corresponding DMSO suspensions were observed to remain stable for long periods of time (Table 1, and see S.I.). Such a high BET surface area might be desirable for certain applications such as that of electrodes in batteries or supercapacitors. However, the disk-type electrodes conformed from SS-GO-700FP (under the same experimental conditions as those mentioned above) were not only found to be thicker than the previous ones (3mm for SS-GO-

700FP instead 1mm in the case of SS-GO-700, Fig. 1c) but also unstable after the addition of the electrolyte ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Fig. 1d). In this case, the adsorption of the electrolyte seems to be too abrupt probably due to the formation of a specific porous structure which leads to disaggregation of the conformed electrode. In order to explain these findings, SEM images of the flash pyrolyzed and ramp-heated samples were analyzed (Fig. 2a and b). The results show in both cases the formation of tridimensional structures derived from the expansion of the graphite oxide on heating, which is the factor responsible for the development of porosity in graphene materials.

However, in the case of the flash-pyrolyzed sample (Fig. 2a) cavities with sizes pertaining to the mesopore range are observed, which cause an increase in the BET surface area (Fig. 2a). The fluffy appearance of the graphene obtained by this procedure was

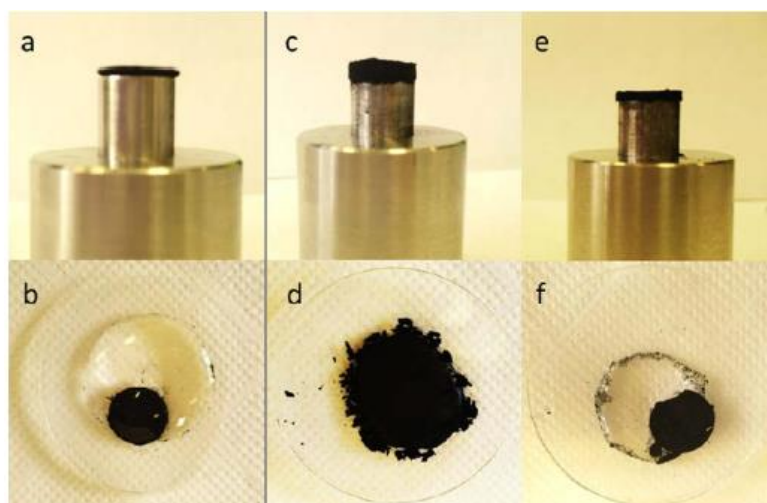
previously reported [5]. These structures are not so abundant in the ramp-heated sample which is the reason for its lower BET surface area (Fig. 2b) [7]. To overcome the problems involved in processing these materials into electrodes and to ensure that their BET surface area remained high, we have developed a multi-step procedure (series MS-GO-T1/T2) in which the graphite oxide is first flash-pyrolyzed at a controlled temperature (T1) and then ramp-heated up to the desired final reduction temperature (T2). The degree of reduction achieved in every case (measured as the C/O ratio calculated by elemental analysis) is similar to that obtained by the single step procedure up to the same final temperature (ratios of 15–16 for a T2 of 700 °C Table 1,

entries 3, 4 and 5 and 129 for T2 a of 1000 °C, Table 1 entry 9), thus evidencing that temperature is the main factor that determines the degree of reduction of the graphene materials. It needs to be emphasized, however, that the multi-step procedure has a marked effect on the BET surface areas of these graphene materials. That is, they are much larger than those of the samples obtained by the single ramp heating treatment (entries compared: 1 with 3, 4 and 5 and 7 with 9) and similar to, or lower than, those obtained by single flash pyrolysis (entries compared: 2 with 3,4 and 5). Additionally, the DMSO suspensions prepared from these multi-step processed samples remain stable for long periods

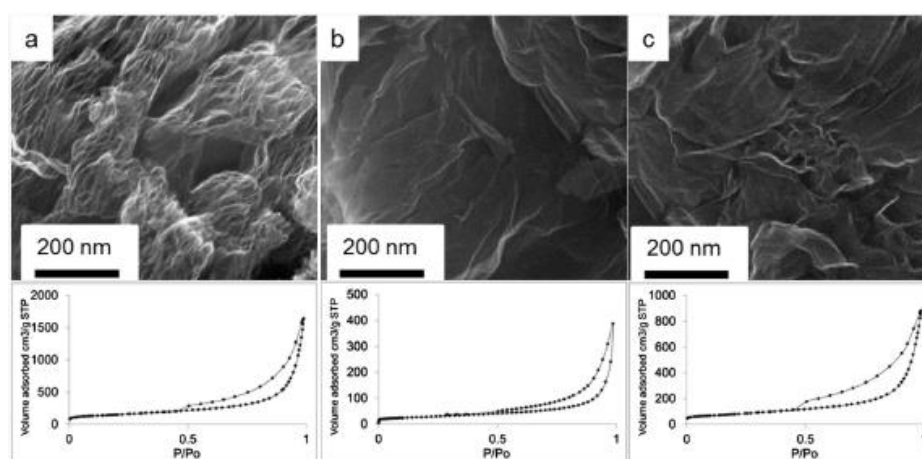
**Table 1 – Reduction conditions of the graphite oxide studied and main characteristics of the graphene materials obtained.**

Entry	Sample	Heating ramps		BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	C/O	Dispersion	Electrode conformation
		1°	2°				
1	SS-GO-700	5 °C/min	–	210	15	Precipitates	Yes
2	SS-GO-700FP	Flash	–	520	15	Stable	No
3	MS-GO-300/700	Flash	5 °C/min	270	15	Stable	Yes
4	MS-GO-400/700	Flash	5 °C/min	450	15	Stable	Yes
5	MS-GO-460/700	Flash	5 °C/min	530	16	Stable	Yes
6	Pseudoms-GO-460ramp/700	5 °C/min	5 °C/min	200	15	Precipitates	Yes
7	SS-GO-1000	5 °C/min	–	207	135	Precipitates	Yes
8	MS-GO-700/1000	Flash	5 °C/min	480	132	Stable	No
9	MS-GO-400/1000	Flash	5 °C/min	355	129	Stable	Yes
10	SS-GO-1000FP	Flash	–	569	127	Stable	No
11	SS-GO-300	5 °C/min	–	261	3	Precipitates	Yes
12	SS-GO-300FP	Flash	–	395	4	Stable	Yes





**Fig. 1** – Electrodes obtained from thermally reduced graphene oxides SS-GO-700 (a, b) SS-GO-700FP (c, d) and MS-GO-400/700 (e, f). (A color version of this figure can be viewed online.)



**Fig. 2** – SEM images (up) and BET curves (down) of (a) SS-GO-700FP, (b) SS-GO-700 and (c) MS-GO-300/700.

of time (more than 48 h, Table 1), unlike those obtained from the single step ramp heated samples, and they can be satisfactorily processed into disk type electrodes (see as an example MS-

GO-400/700, Fig. 1e and f) which exhibit an appropriate thickness, a suitable stability once the electrolyte has been added and improved performance in redox flow batteries

than the one obtained by a single step being the increased BET surface area one of the main parameters influencing such improved electrochemical behavior (see S.I.). The explanation for this can be found in the SEM images of these samples (Fig. 2c) which show the presence of a tridimensional structure with only partial structural development in the mesopore range. The formation of mesopore range structures is more pronounced at higher initial flash pyrolysis temperatures, confirming that the initial flash pyrolysis step (and more specifically, the difference between the temperature of the flash pyrolysis and the blasting temperature of the graphite oxide) is the main factor that increases the BET surface area (Table 1 entries 2, 10 and 12). In the case of ramp heated samples, the formation of those structures is not favored leading to low BET surface areas at any temperature above the blasting temperature (Table 1 entries 1, 7 and 11). Furthermore, the

sample obtained using the two-step mode but always with ramp-heating in both cases (pseudoMS-GO-460ramp/700) showed SBET values similar to those obtained in the single ramp-heating step (Table 1 entries 1 and 6) and the formation of 3-D structures that had not completely developed in the mesopore range. Therefore, in order to optimize the application of these samples as active electrode material, the temperature (T1) of the initial flash pyrolysis must be kept below a certain value (460 C° for this particular GO, see for example MS-GO-700/1000, Table 1, entry 8) to prevent the 3-D structures in the mesopore range from completely developing. If they were allowed to fully develop, they could not be modified in the second thermal treatment, resulting in a sample with a high BET surface area, but quite unsuitable as electrode (leading to disaggregation, as previously observed). To summarize, it has been demonstrated

that by means of the multi-step procedure developed in this study it is possible to prepare graphene materials with a suitable C/O ratio (depending on the final temperature selected), an increased BET surface area (compared to that of the material prepared by the single-step ramp-heated process) and easily conformable into stable electrodes for electrochemical energy storage devices.

### Acknowledgment

The authors thank REPSOL for their financial support. Dr. P. Alvarez also acknowledges MICINN for her Ramon y Cajal contract. Work patented (ref: EP14382352.4) 2015.04.022.

### Appendix A. Supplementary data

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

### References

- possible to prepare
- [1] Ruoff RS, Bielawski CW, Dreyer DR. From conception to realization: an historical account of graphene and some perspectives for its future. *Angew Chem Int Ed* 2010;49:9336–45.
  - [2] Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, Ruoff RS. The chemistry of graphene oxide. *Chem Soc Rev* 2010;39:228–40.
  - [3] Acik M, Chabal YJ. A review on thermal exfoliation of graphene oxide. *J Mater Sci Res* 2013;2(1):101–12.
  - [4] Agharkara M, Kochrekara S, Hidouria S, Azeez MA. Trends in green reduction of graphene oxides, issues and challenges: a review. *Mater Res Bull* 2014;59:323–8.
  - [5] 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.
  - [6] Potts JR, Shankar O, Murali S, Du L, Ruoff RS. Latex and tworoll mill processing of thermally-exfoliated graphite

oxide/natural rubber nanocomposites. *Compos Sci Technol* 2013;74:166–72.

[7] Botas C, Alvarez P, Blanco C, Santamaría R, Granda M, Gutierrez MD, et al. Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation–reduction of graphite oxide. *Carbon* 2013;52:476–85.

[8] 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.

[9] Zhang Y, Li D, Tan X, Zhang B, Ruan X, Liu H, et al. High quality graphene sheets from graphene oxide by hotpressing. *Carbon* 2013;54:143–8.

[10] González Z, Botas C, Blanco C, Santamaría R, Granda M, Álvarez P, et al. Thermally reduced graphite and graphene oxides in VRFBs. *Nano Energy* 2013;2:1322–8.

[11] 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.

# SUPPORTING INFORMATION

## TUNING GRAPHENE PROPERTIES BY A MULTI-STEP THERMAL REDUCTION PROCESS

*Patricia Álvarez<sup>\*a</sup>, Clara Blanco<sup>a</sup>, Ricardo Santamaría<sup>a</sup>, Patricia Blanco<sup>a</sup>, Zoraida González<sup>a</sup>,  
Laura Fernández-García<sup>a</sup>, Uriel Sierra<sup>a</sup>, Marcos Granda<sup>a</sup>, Antonio Páez,<sup>b</sup> Rosa Menéndez,<sup>a</sup>.*

<sup>a</sup>Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, Apdo. 73, 33080 Oviedo, Spain.

<sup>b</sup>REPSOL, Centro de Tecnología, Carretera de Extremadura, km 18, 28935 Mostoles, Madrid

Figure S1: TPD curve of parent graphite oxide

Figure S2: Raman curve of parent graphite oxide

Figure S3: XPS general spectrum of parent graphite oxide

Figure S4: XRD curve of parent graphite oxide

Figure S5: Images of water suspension of thermally reduced graphene oxides

Figure S6: Images of the thermally reduced graphene oxides

Figure S7: CV curves of SS-GO-1000 and Ms-GO-400/1000

Figure S8: Nyquist plots recorded on GO-CC-400/100 and GO-CC-1000 electrodes in a 0.5 M  $\text{VOSO}_4$ /1.0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution at 0.9 V (vs. Ag/AgCl/3.5 M KCl).

### Detailed experimental description of the heating processes

*Ramp-heated samples:* The samples under study were obtained in a horizontal tube furnace using a ceramic boat with a graphite cover to prevent the distribution of the material in the tube. 0.3 g of GO was introduced in the furnace and heated at  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  under an atmosphere of  $\text{N}_2$  ( $100\text{ mL min}^{-1}$ ) to the desired temperature, the samples being then kept at each of these temperatures for 1 h.

*Flash-pyrolyzed samples:* These samples were obtained in a vertical tube furnace. 0.3 g of GO was introduced in the furnace under an atmosphere of  $\text{N}_2$  ( $100\text{ mL min}^{-1}$ ) previously heated at the desired temperature, the sample being evacuated from the reactor once the addition was finished (typically 5 min after addition).

*Samples obtained by a multi-step mode:* These samples were first flash-pyrolyzed at the desired initial temperature by using the procedure described for this type of samples. Once the sample was cooled, it was introduced in the horizontal furnace and ramp-heated up to the desired final temperature by using the procedure previously described for these this of samples.

### TPD measurements

The graphite oxides used in this work were 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 ( $50\text{ mL min}^{-1}$ ) at room temperature for 1 h. Then the sample was heated from room temperature up to  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  at a heating rate of  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . The TPD curves are shown in Figure S1.

From this result, the blasting temperature was calculated as the temperature at which the sudden release of gases occurs.

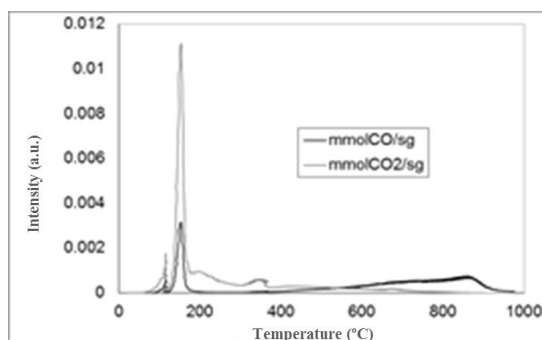


Figure S1: TPD curve of parent graphite oxide

### Raman measurements

Raman spectrum of the parent graphite oxide and other graphene materials prepared in this work (Figure S2) were recorded from 750 to 3500  $\text{cm}^{-1}$  on a Renishaw 2000 Confocal Raman Microprobe (Renishaw Instruments, England) using a 514.5 nm argon ion laser.

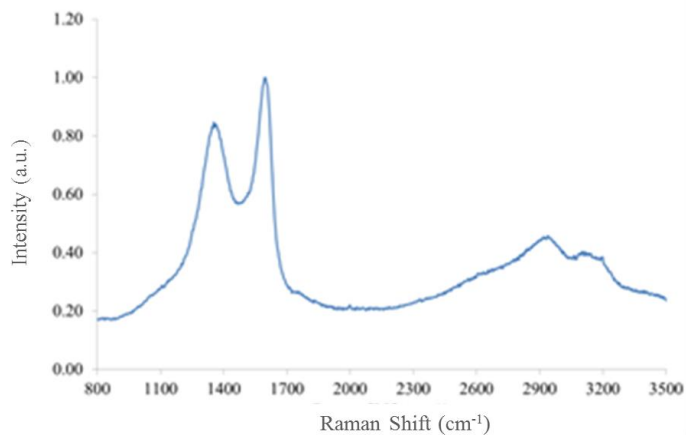


Figure S2: Raman curve of parent graphite oxide

Figure S2 shows the Raman spectra of the parent graphite oxide, which exhibits a characteristic G band at  $\approx 1570 \text{ cm}^{-1}$  (which are attributed to the vibration of  $\text{sp}^2$ -bonded carbon atoms in a two-dimensional hexagonal lattice) and D band at  $\approx 1350 \text{ cm}^{-1}$  (which is caused by the graphite edges or imperfections).

### XPS measurements

Analyses of the graphite oxide (general spectrum depicted in Figure S3) and graphene materials by XPS were carried out on a SPECS system operating under  $10^{-7}$  Pa with a Mg  $K\alpha$  X-ray source (100 W). A Shirley background-function was used to adjust the background of the spectra.

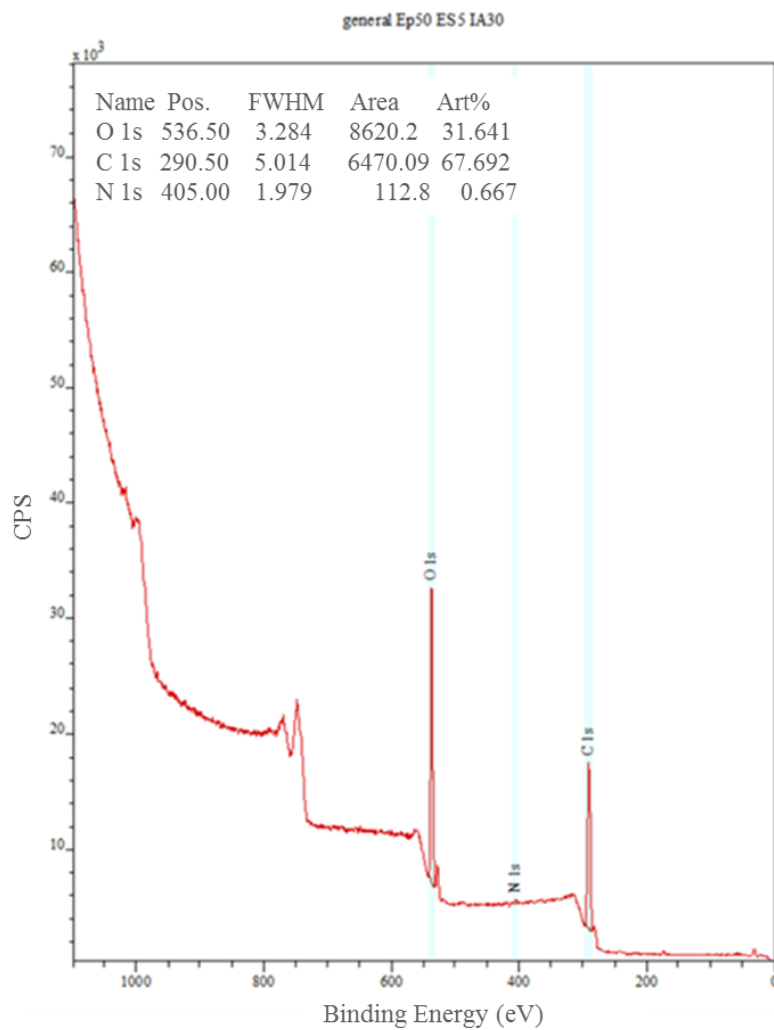


Figure S3: XPS general spectrum of parent graphite oxide

The results show a C/O atomic ratio of 2.1, in range with those observed for other graphite oxides and graphene oxides. The sample also exhibits almost negligible amounts of nitrogen.

#### **XRD measurements**

XRD analysis of powdered parent graphite oxide (Figure S4) was performed using a Bruker D8 Advance diffractometer. The radiation frequency employed was the  $K\alpha_1$  line from Cu ( $1.5406 \text{ \AA}$ ), with a power supply 40 kV and 40 mA.



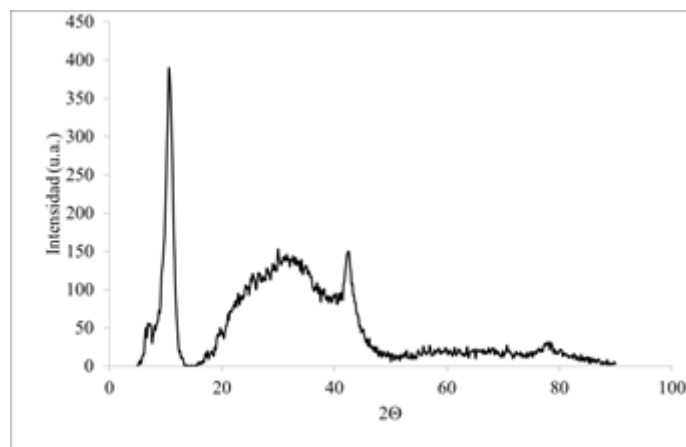


Figure S4: XRD curve of parent graphite oxide

From this result the crystallographic parameters were calculated, being the interlayer distance,  $d$ , of 0.826 nm,  $L_c$  of 0.40 nm and  $L_a$  of 0.21 nm. The larger interlayer distance (compared to that of typical graphite) results from the incorporation of water and oxygen functional groups during the oxidation process.

#### **Elemental analysis:**

The carbon, hydrogen, sulphur and nitrogen contents of the different samples were determined with a LECO-CHNS-932 microanalyzer. The oxygen content was obtained directly using a LECO-VTF-900 furnace coupled to the micro-analyzer. The proximate analysis was carried out following the ASTM D3174-04 Standard Test Method. All of the analyses were made using 1mg of sample ground and sieved to  $<0.2$ mm. The results were quoted as a mean of values from four determinations. In all cases, the standard deviation was found to be  $<0.5\%$  of the absolute value.

Results and discussion are shown in the main text.

#### **Water suspensions of thermally reduced graphene oxides:**

The stability of dispersions of the different graphenes was evaluated by dispersing 10 mg of the graphene in 10 mL of DMSO at room temperature and 1 atm. After introducing in the ultrasound for 15 min, the suspension was left at room temperature and the presence of precipitate qualitatively evaluated. The corresponding graphene was considered to form stable dispersions if after 5 minutes no appreciable precipitation was observed. Results are shown in Figure S5.

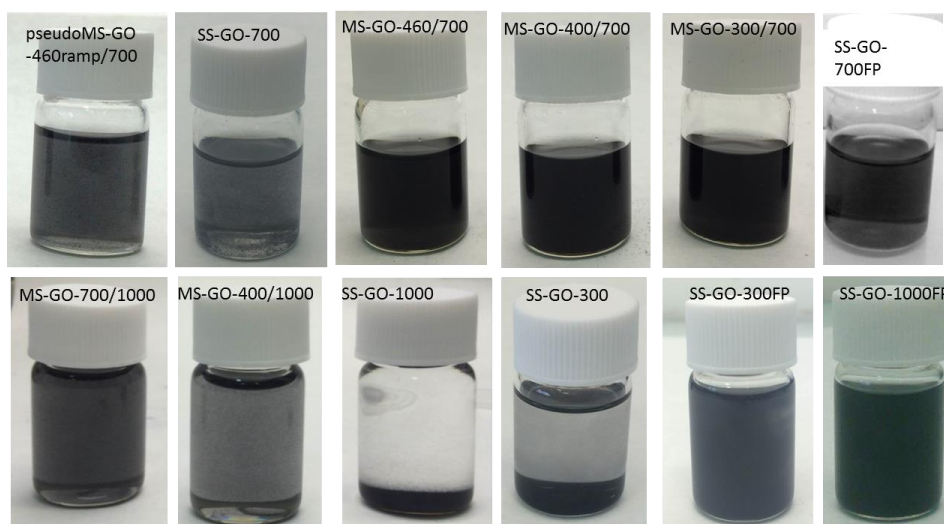


Figure S5: Images of the DMSO suspensions of the thermally reduced graphene oxides

Suspensions of the samples obtained by a single step, ramp heating mode (also including pseudoMS-GO-460/700) are not stable after 5 min and a precipitate appears. The rest of the samples (obtained by flash pyrolysis or by the developed multi-step method) are stable after 5 min.

**Volume of the sample obtained:**

For comparative purposes of the volume occupied for a certain amount of graphene, digital images of the volume occupied for 22.5 grams of the obtained graphenes are shown in figure S6.

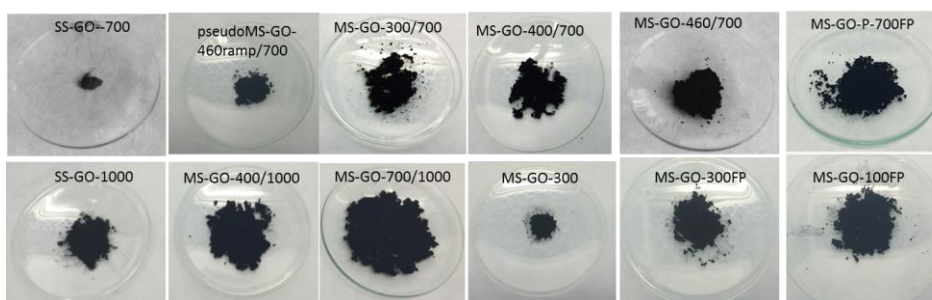


Figure S6: Images of the thermally reduced graphene oxides.

The volume occupied by the samples obtained by a single step, ramp heating mode (and also including pseudoMS-GO-460/700) is much lower than that occupied by the rest of the samples (obtained by flash pyrolysis or by the developed multi-step method), which could be related with their lower BET surface area.

## Electrochemical characterization

### -Cyclic voltammetry (CV) experiments

Cyclic voltammetry (CV) experiments were performed in a Teflon home-made three-electrode cell at room temperature. The cell consisted of samples of GO-400/1000 and GO-1000 as the working electrode, Ag/AgCl/3.5 M KCl as the reference electrode and a graphite rod as the counter electrode. All the working electrodes were disk-shaped with the same exposed area ( $0.5 \text{ cm}^2$ ) and the same mass (30 mg), consisting of 70 wt % of the active material and 30 wt % of polyvinylidene fluoride (PVdF) as binder. The electrodes were dried in a vacuum oven at  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  overnight before each experiment. All the potentials reported in this study were referenced to Ag/AgCl/3.5 M KCl (i.e., 0.205 V vs. NHE). The positive electrolyte consisted of a solution of 0.5 M  $\text{VO}_2^+$  (Sigma Aldrich) in 1.0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (VWR International). The electrochemical measurements were performed on a BioLogic VMP Multichannel Potentiostat.

In the CV experiments the potential sweeps always started from the open circuit potential (OCP), with a positive initial scan direction. The scan rate,  $v_{\text{scan}}$ , was established at  $1 \text{ mVs}^{-1}$ .

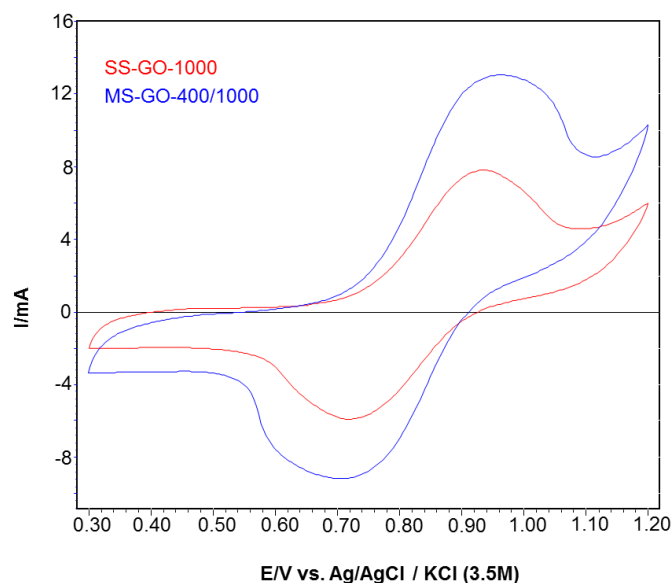


Figure S7: CVs recorded on the SS-GO-1000 and Ms-GO-400/1000 electrodes

The Figure shows the CVs recorded on the two different electrodes under study in the same electrolyte (0.5M  $\text{VO}_2^+$ /1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). In both cases the redox peaks, related to the oxidation reduction of the vanadium species, are well developed.

The peak potential separation measured in both samples is comparable, which indicates a similar polarization behavior. However, there are significant differences between them, mainly in terms of the peak currents measured. On the MS-GO-400/1000 electrode, both the oxidation and reduction currents are higher than those observed on SS-GO-1000, which is in agreement with the higher BET surface area of the active electrode materials.

#### -electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

Similar to CV experiments, EIS measurements were performed at a polarization potential of 0.9 V (vs. Ag/AgCl/3.5M KCl) and an amplitude of 10 mV over a frequency range from 100 kHz to 500 mHz. Results are shown in Figure S8.

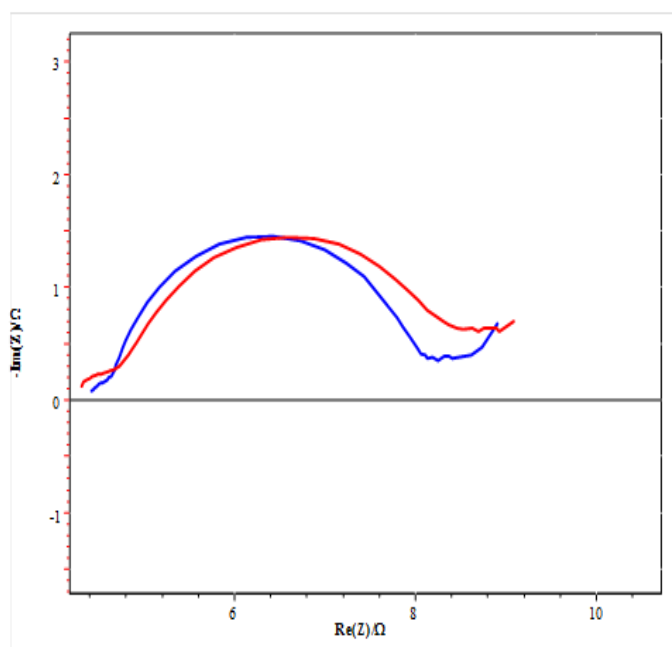


Figure S8. Nyquist plots recorded on GO-CC-400/100 and GO-CC-1000 electrodes in a 0.5 M VOSO<sub>4</sub>/1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 0.9 V (vs. Ag/AgCl/3.5 M KCl).

The efficient charge transfer between the electroactive species and the active electrode materials is an important step in vanadium redox reactions, thus influencing the electrochemical activity of the electrodes. As stated in the literature, the radius of the semicircle developed on the Nyquist plots is proportional to the charge transfer resistance ( $R_{CT}$ ) between the VO<sup>2+</sup> specie and the electrode surface. In our study we noted that such radius corresponding to the two electrodes tested are comparable, thus implying a similar electron transfer rate for both active electrode materials.

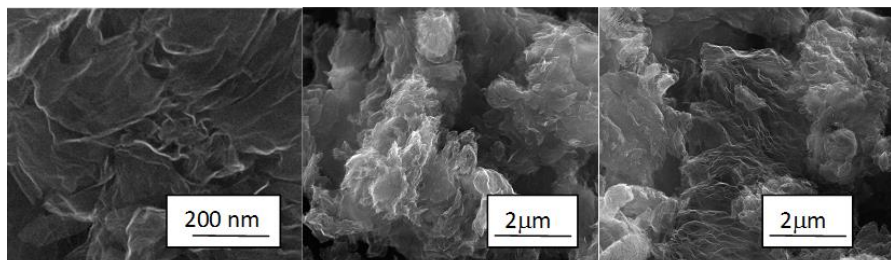
**SEM measurements:**

SEM images of the graphene materials obtained in this work are depicted in Figure S9.

MS-GO-300/700

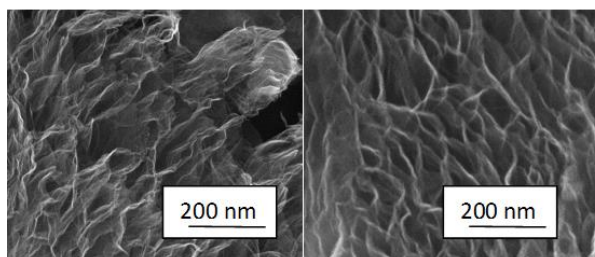
MS-GO-400/700

MS-GO-460/700



MS-GO-400/1000

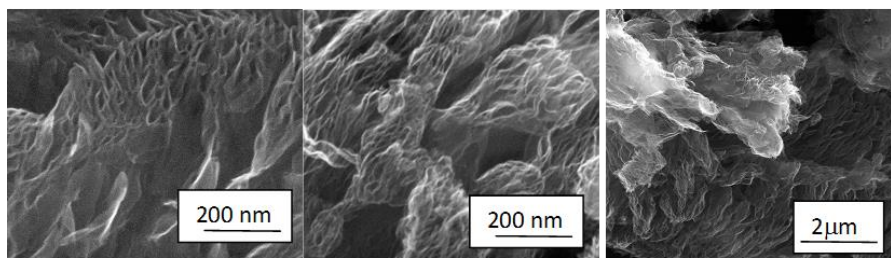
MS-GO-700/1000



SS-GO-300FP

SS-GO- 700FP

SS-GO-1000FP



SS-GO-300

SS-GO- 700

SS-GO-1000

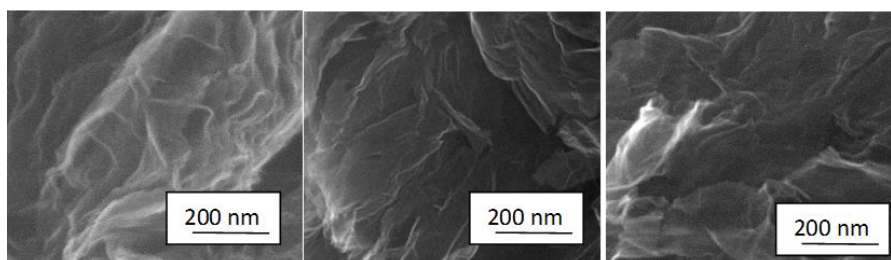


Figure S9: SEM images of the graphene materials prepared in this work.

As stated in the text, the images show that the samples obtained via a flash pyrolysis method exhibit the formation of porous structures, not present in the samples obtained by ramp heating. Samples obtained by a multi-step method exhibit an intermediate morphology.



### **4.3 Artículo 3.**

**New alternatives to graphite for producing  
graphene materials  
Carbon 2015; 93: 812-818.**





## ARTÍCULO 3

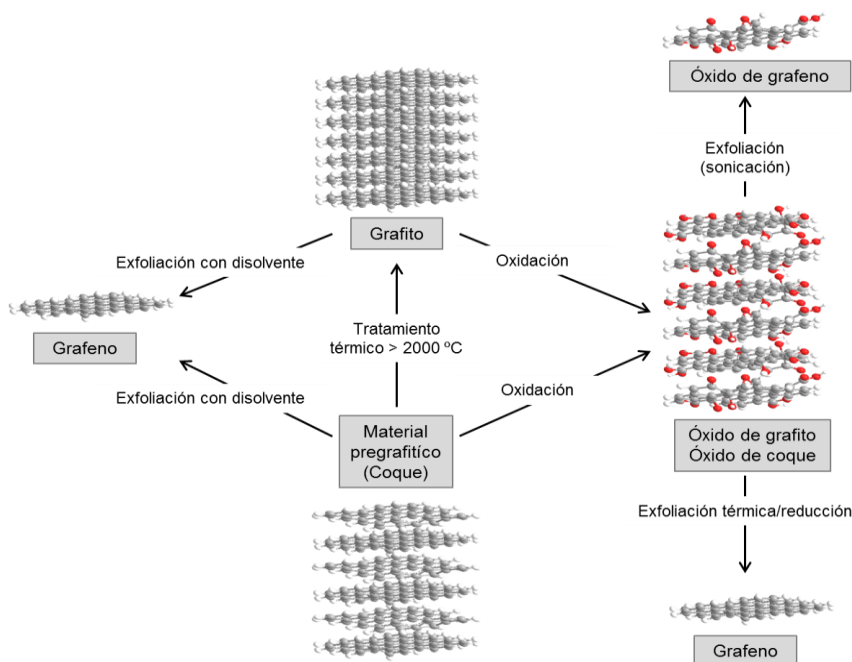
“Nuevas alternativas al grafito para la producción de materiales grafénicos”, **Carbon, 2015; 93: 812-818.**

En este trabajo titulado “New alternatives to graphite for producing graphene materials” se plantea la utilización de materias primas que puedan sustituir al grafito en la cadena de producción de materiales grafénicos y que permitan un uso masivo de los mismos.

El grafito natural, al igual que los combustibles fósiles, es un mineral no renovable. Por ello un uso extensivo del mismo podría generar problemas de abastecimiento. A esto debe añadirse su localización geográfica en zonas muy definidas, principalmente de Asia y América. En cuanto al grafito sintético, este está disponible comercialmente y sin problemas de abastecimiento, por el momento. Su preparación requiere, sin embargo, el uso de temperaturas cercanas a los 3000 °C, lo que genera altos costes energéticos. En este trabajo se propone el uso de materiales pre-grafíticos como el coque, como precursores directos de materiales de carbono de propiedades estándar. Se obvia por lo tanto el proceso de grafitización requerido para formar el grafito, con la consiguiente reducción en los costes de producción de los materiales grafénicos.

Se utiliza como precursor de materiales grafénicos un coque carboquímico y a efectos comparativos, el grafito obtenido a partir de él. La preparación de materiales grafénicos se realiza siguiendo dos procedimientos: i) oxidación de coque/grafito seguida de exfoliación en fase líquida mediante ultrasonidos o de exfoliación en sólido por vía térmica y ii) exfoliación directa de coque/grafito en fase líquida utilizando NMP como disolvente (**Figura 4.3.1**).

El coque y el grafito se trataron por el método de Hummers modificado para obtener sus correspondientes óxidos de coque (GO-C-Low con cantidades de coque de 2,5 g y 15 g de  $\text{KMnO}_4$ , igualmente para grafito GO-CG). Además se realizó otra oxidación del coque con unas condiciones de oxidación más severas, dado su menor grado de cristalinización (menor orden estructural). Esta modificación del proceso de oxidación, incluyó un incremento en la cantidad de permanganato potásico y una disminución de las cantidades de coque dando el GO-C (utilizando cantidades de 2 g de coque y 18 g de grafito).

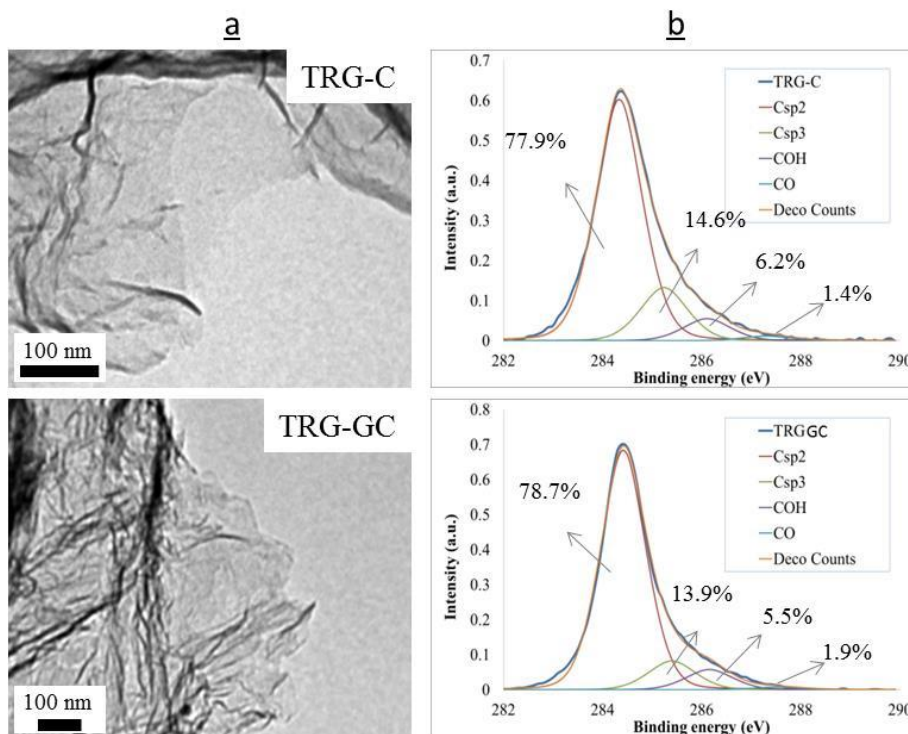


**Figura 4.3.1.** Diagrama de procedimientos utilizados para la obtención de materiales grafénicos.

Los óxidos de grafeno obtenidos mediante exfoliación en ultrasonidos muestran un promedio de altura de lámina entre 1,2 – 1,5 nm en los tres casos (oxidación de coque y grafito por método de Hummers modificado y óxido de coque utilizando condiciones de oxidación más severas). Estos resultados se encuentran dentro de los valores publicados para este tipo de materiales. Mencionar que los óxidos obtenidos directamente a partir del coque muestran, en todos los casos, estructuras más dañadas en los bordes de lámina con respecto a los obtenidos a partir de grafito. Esto podría ser debido a una mayor presencia de grupos ácidos (14,5 y 9,6 % para los óxidos obtenidos a partir de coque, frente a 5,1% en los óxidos de grafeno obtenidos a partir de grafito). Los GOs del grafito presentan una mayor concentración de grupos oxigenados en el interior del plano basal. En los tres casos los enlaces C-C con hibridación  $sp^2$  alcanzan valores en el rango de 49,5 – 54 %, en el rango esperado para un óxido de grafeno

Además de la exfoliación de los óxidos de coque y de grafito en ultrasonidos para obtener los correspondientes óxidos de grafeno, el óxido de coque más oxidado así como el óxido de grafito fueron exfoliados y reducidos por tratamiento térmico (llevados a 1000 °C, con una rampa de calentamiento de 5 °C  $\text{min}^{-1}$ , en atmósfera inerte de  $\text{N}_2$  100 mL  $\text{min}^{-1}$ ). Los materiales obtenidos se denominaron TRG-C (óxido de grafeno reducido a partir de coque) y TRG-GC (óxido de grafeno reducido a partir de grafito).

Para las muestras TRG-GC y TRG-C, se obtuvo un rendimiento de exfoliación-reducción del 20-25 %. Las imágenes de TEM muestran que es posible obtener mono capas de materiales grafénicos para ambos casos y además mediante XPS se observa que existe una reconstrucción de los enlaces  $sp^2$  (~77%) de la estructura gráfica 2D en ambos casos (**Figura 4.3.2**). Estos resultados se encuentran dentro de los valores habituales para este tipo de materiales.



**Figura 4.3.2.** a) imágenes TEM y b) deconvolución de las curvas del espectro XPS C1s de los óxidos de grafeno reducidos a partir de coque (TRG-C) y grafito (TRG-GC).

Ambas muestras tienen espectros Raman muy similares con una relación  $I_D/I_G \sim 1,11-1,44$ , lo que reconfirma las similitudes estructurales de los materiales independientemente del origen (grafito/coque). Las superficies BET son de 75 y 95  $m^2 g^{-1}$  para los materiales procedentes de coque y grafito, respectivamente, y tienen un comportamiento térmico muy similar en termobalanza; a 1000 °C se observa que ambas muestran pierden el equivalente en peso de 5-10%.

Además de la exfoliación de los óxidos en fase líquida mediante ultrasonidos, y en sólido mediante tratamiento térmico, se estudió la exfoliación directa del coque y del grafito en medio líquido. El coque y su respectivo grafito fueron exfoliados utilizando NMP (N-metil-2-pirrolidona), para la obtención de materiales grafénicos.

Los resultados de AFM muestran que fue posible exfoliar ambos materiales con disolvente, teniendo las láminas un promedio de altura (1 – 1,6 nm) que corresponden a 1- 2 capas de material grafénico. Se observa además que el tamaño de lámina del material grafénico obtenido a partir de coque tiene un tamaño ~50 % menor que en el caso del grafito, ~ 400 nm vs 1  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Además el daño estructural en ambos casos ha sido inferior al de los materiales obtenidos por oxidación; el porcentaje de enlaces C-C con hibridación  $\text{sp}^2$  es menor en el caso del coque (67 vs 78 %) y también muestra un mayor porcentaje de NMP residual (12 vs 7 %), probablemente debido al mayor contenido en defectos de la estructura pre-grafítica. La espectroscopia Raman mostró una relación  $I_D/I_G \sim 0,93 - 0,99$ , similar a los valores mostrados en la literatura para materiales obtenidos por el mismo procedimiento.

Se concluye que los materiales pre-grafíticos, sin pasar por el proceso de grafitización, en este caso el coque, ofrecen una alternativa para la obtención de materiales grafénicos siguiendo procedimientos estándar, mostrando características similares a las de los correspondientes materiales grafénicos obtenidos a partir de grafito. La estructura cristalina de los materiales de partida determinará la calidad y el tamaño de lámina del material grafénico obtenido. Esto ha dado lugar a la obtención de una patente.



ELSEVIER

Available at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

ScienceDirect

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/carbon](http://www.elsevier.com/locate/carbon)

## New alternatives to graphite for producing graphene materials



Uriel Sierra, Patricia Álvarez<sup>\*</sup>, Clara Blanco, Marcos Granda, Ricardo Santamaría, Rosa Menéndez<sup>\*</sup>

Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, P.O. Box 73, 33080 Oviedo, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 18 March 2015

Accepted 28 May 2015

Available online 4 June 2015

### ABSTRACT

Graphite (natural or synthetic) is the primary source for graphene materials preparation by the top down technology. The preparation of synthetic graphite requires temperatures above 2500 °C which represents a high energy cost. Herein we demonstrate that graphene materials can be prepared directly from a pregraphitic material using two of the most widely used procedures (chemical route and solvent exfoliation). In this way, extreme graphitization temperatures are avoided. In general terms, the graphene materials obtained from the pregraphitic materials exhibit similar characteristics to those obtained from graphite. These findings represent a breakthrough in the preparation of graphene materials by the top-down technology with clear environmental and economic advantages.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Graphene is a  $sp^2$ -hybridized carbon monolayer that has attracted a great deal of interest in recent years due to its inherent electronic and mechanical properties. [1]

The top-down technologies for graphene materials production from graphite (i.e. solvent exfoliation or oxidation/exfoliation/reduction) are among the most promising from an industrial point of view since they can be easily scaled up at a reasonably low cost. [2-7] Other alternatives to graphite for graphene materials production via this technology are for example carbon nanotubes, graphite fibers or graphitic nanofibers. [8-12] However, they usually led to the production of graphene materials with lower yields and are less used.

Graphite, the primary source of graphene materials, may occur in a natural form or can be obtained by a

synthetic way. [13-16] Natural graphite is a limited natural resource that is in homogeneously distributed around the world. On the other hand, synthetic graphite has the advantage that there is a wide variety of commercial precursors (from petroleum or coal) available, but its production requires temperatures close to  $3000^\circ\text{C}$  [15,16] which represents a high energy cost that limits its use in conventional applications.

It is known that graphitizable carbons such as some cokes exhibit a partially organized aromatic structure[17] that at temperatures above  $2500^\circ\text{C}$  approaches to graphite lattice.[14,15] Initially, it might be expected that these materials could only be used as precursors of graphene materials after graphitization. However, the utilization of pre-graphitic carbon materials as precursors of graphene materials without being graphitized would considerably reduce the costs involved, as their production requires lower temperatures (not higher

than 1100 °C) and therefore less energy consumption.

Herein we investigate the suitability of pre-graphitic materials (specifically cokes), for use as direct precursors to produce graphene materials under the standard preparation conditions used for graphite. For this purpose two of the most widely known top-down procedures to obtain graphene materials are used, the chemical route (via oxidation and subsequent exfoliation/thermal reduction[2-5] and solvent exfoliation[6]). The characteristics of the coke-based graphene materials obtained by both procedures were compared with those obtained from the graphite (the same coke graphitized at 2800°C). This study opens a way to the preparation of graphene materials from pregraphitic materials with characteristics comparable to those of graphene materials obtained from graphite.

## 2. Experimental

### 2.1. Preparation of graphene materials by the chemical route

#### 2.1.1. Preparation of graphene oxides

GOs were prepared from graphite (GC) and coke (C) using the Hummers method with additional amounts of NaNO<sub>3</sub> and KMnO<sub>4</sub> in a ratio of 1:7. [18-19] When coke (C) was used as parent material more severe oxidation was also studied, using a ratio of 1:7.2. Concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was added to the mixture of graphite or coke and NaNO<sub>3</sub> (1:1), and the mixture was cooled down to 0 °C by means of an ice bath. KMnO<sub>4</sub> was then added slowly in small doses. The solution was heated to 35 °C and stirred for 3 h. Then 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was slowly added. The reaction mixture was stirred for 30 min and, finally, the mixture was centrifuged, the supernatant being discarded. The remaining solid material was then washed with Mili-Q water and

centrifuged again, this process being repeated until neutral pH. The suspension was centrifuged, the supernatant was filtered and the solid discarded to produce the graphite or coke oxides as suspensions. Once cleaned, the solid obtained (graphite/coke oxide) was ultrasonicated in Mili-Q water for 4 h. The resultant graphene/coke oxide suspensions were labelled as GO-C-LOW and GO-GC (when standard amounts of reactants were used with coke and graphite, respectively) and GO-C (when additional amounts of reactants were used with coke).

#### *2.1.2. Preparation of graphene materials by thermal exfoliation/reduction*

0.3 g of the correspondent graphite oxide or coke oxide obtained by the previously described Hummers method was introduced in a horizontal tube furnace using a ceramic boat with a graphite cover to prevent the material

from dispersing in the tube. The furnace was heated at  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$  under an atmosphere of  $\text{N}_2$  ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ) to  $1000^{\circ}\text{C}$ , the samples being then kept at this temperature for 1 h. The products obtained were labelled TRG-C (reduced graphene oxide from coke C) and TRG-GC (reduced graphene oxide from graphite GC).

#### *2.2. Preparation of graphene materials by solvent exfoliation*

Coke (C) and graphite (GC) were dispersed in N-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, spectroscopic grade, Aldrich) at a concentration of  $1 \text{ mg mL}^{-1}$  (200 mL, round-bottomed flask). These dispersions were then sonicated (Bransonic Ultrasonic 5510-MTH, 135 W- 42 KHz) for 8h. During the experiment, the temperature of the bath was kept below  $60^{\circ}\text{C}$ . After sonication, the dispersions were transferred to vials and centrifuged at 1500rpm for 60min (Sigma 2-16P). The samples obtained were labelled EG-C (few-layer



graphene from coke) and EG-GC (few-layer graphene from graphite).

### 2.3. Characterization of graphene materials

*Atomic Force Microscopy:* 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 each sample onto a surface of mica. The sheets were imaged using a Dulcinea atomic force microscope from Nanotec Electronica<sup>TM</sup> operating under ambient conditions.

*XPS analysis:* XPS analyses were carried out in a VG-Microtech Mutilab 3000 device. The atomic C/O ratio was calculated from the general XPS spectra of the samples. The XPS C1s peak was analysed using a peak synthesis procedure that employs a combination of Gaussian and Lorentzian functions in order to identify the functional groups and the respective percentages. The

binding energy profiles were deconvoluted as follows: undamaged structures of sp<sup>2</sup>-Hybridised carbon (284.5 eV), damaged structures or sp<sup>3</sup>-hybridised carbon (285.5 eV), C-O groups (286.5 eV), C=O groups (287.7 eV) and COOH groups (288.7 eV).

*Structural model:* A structural model of each graphene material obtained was drawn taking into account the XPS C1s quantitative results for the different functional groups and the comparative average lateral sheet size estimated by AFM.

*Transmission electron microscopy:* TEM observations were performed on a JEOL 2000 EX-II instrument operating at 160 keV. Suspensions of the samples were deposited on standard carbon copper grids using the drop cast method and then loaded onto the microscope.

*Adsorption isotherms:* The textural parameters of the graphene materials were determined from the N<sub>2</sub>

adsorption-desorption isotherms at 77 K (Nova 2200, Quantachrome).

#### *Thermogravimetric analyses (TG/DTG).*

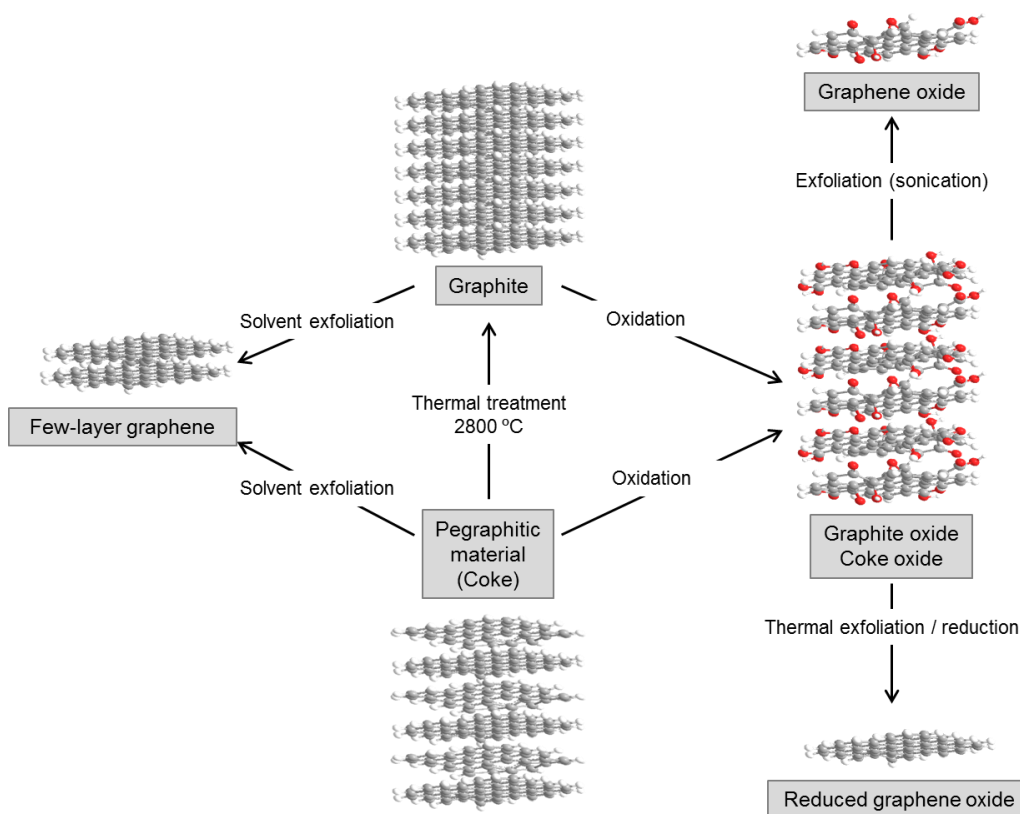
Thermogravimetric experiments were carried out by using a TA SDT 2960 analyzer. 10 mg of each sample, was placed in a crucible which was then introduced in the thermobalance. The temperature was increased to 1000 °C at a heating rate of 10 °C min<sup>-1</sup> under a nitrogen flow of 100 mL min<sup>-1</sup>.

### **3. Results and discussions**

#### *3.1. Preparation of graphene materials by the chemical route*

The preparation of graphene materials by the chemical route involves an initial

oxidation of the graphite or, in the present study, the coke, to obtain graphite or coke oxides, respectively (Figure 1, right). A commercial carbochemical coke (C) that is graphitizable, with a well-developed micro texture of large anisotropic domains (as evidenced by optical microscopy, see Supplementary Information) is used as raw material. For comparative purposes, graphite was prepared by treating the coke C at 2800°C (GC) and was used to obtain graphene materials following the same procedure. The graphitization of C led to a partial elimination of heteroatoms and the reorganization of its structure to form a typical graphite (See S.I.).



**Figure 1.** Diagram of the different procedures followed in this study to obtain graphene materials.

Coke oxide and graphite oxide were prepared from coke C and graphite GC, respectively, by a modified Hummers method [18-19] followed by sonication [20,21]. It was observed that when the same amount of reactants is used with both raw materials, the yield in graphene oxide obtained from the coke (GO-C-LOW) is lower than that obtained from the graphite (GO-GC), i.e. 45 wt % and 75 wt %, respectively.

GO-C-LOW also has a smaller amount of oxygen in its structure (the C/O ratio determined by XPS was 6.2 as against 2.2 for GO-GC). The yield in graphene oxide obtained from the coke can be easily increased to 68 wt % by using a slightly higher amount of  $\text{KMnO}_4$  ( $\text{NaNO}_3:\text{KMnO}_4$  ratio of 1:7.2). The graphene oxide thus obtained (GO-C) exhibits a C/O ratio similar to that of GO-GC (2.5).

The AFM images show that, in all cases, monolayers of graphene oxide – like material with an average height of 1.2-1.5 nm were obtained (Figure 2a), in the range of those reported for typical graphene oxides [22-27]. The images also reveal that the lateral size of the sheets obtained from the coke and the corresponding graphite is fairly similar. However, the edges of GO-C-LOW and GO-C appear to be, to some extent, less sharp (more fluted) than those of GO-GC. The XPS analysis indicates the formation of a larger amount of acid groups (located at the borders) in the case of the coke (Figure 2b), this effect being more pronounced in GO-C. In all cases GO-GC exhibits larger number of oxygen functional groups at the basal plane (CO groups).

The results obtained by Raman spectroscopy of the GOs (Table 1) show the characteristic strong G band at  $\approx 1600\text{ cm}^{-1}$ , which is attributed to the vibration of  $\text{sp}^2$ -bonded atoms in a two-

dimensional hexagonal lattice, as well as a broad D band at  $\approx 1350\text{ cm}^{-1}$ , which is caused by carbon atoms at the layer edges or imperfections, related in this case to the extensive oxidation. The ID/IG ratio of the GOs varies from 0.88-0.95, in the range of that exhibited for other GOs described in the literature.[22-27]

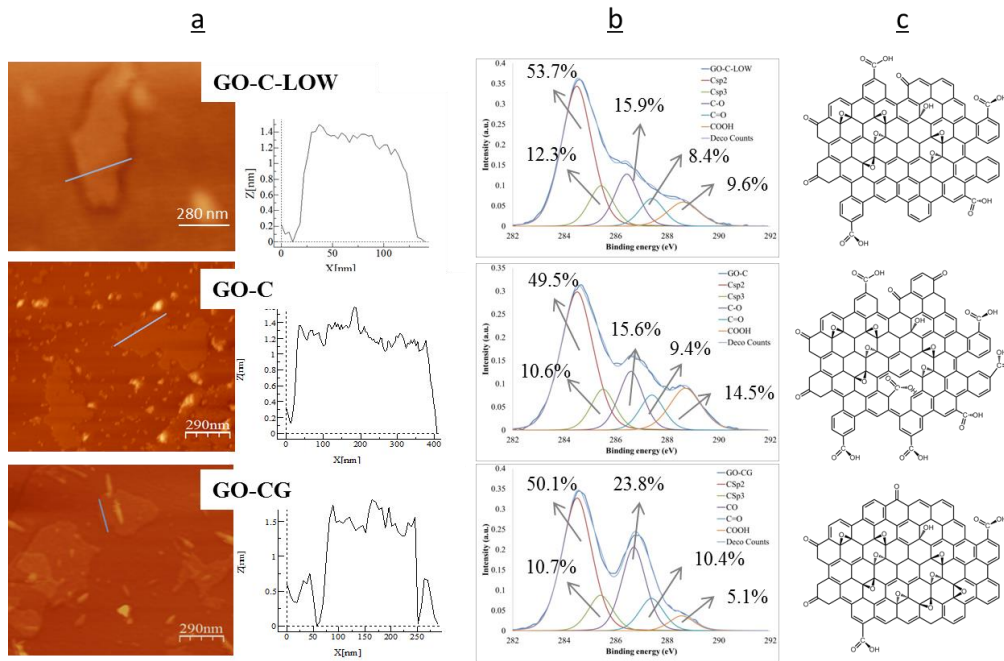
**Table1: Raman parameters of graphene materials obtained from coke and graphite by the chemical route**

Sample	Raman		
	$I_D/I_G$	$W_D(\text{cm}^{-1})$	$W_G(\text{cm}^{-1})$
GO-C-LOW	0.88	1361	1602
GO-C	0.93	1358	1604
GO-GC	0.95	1342	1601
TRG-C	1.11	1338	1585
TRG-GC	1.44	1336	1581
EG-C	0.93	1359	1594
EG-GC	0.99	1347	1580

The above results suggest that the coke is less reactive than the graphite towards oxidation. In consequence, less oxygen is introduced in the coke at the same experimental conditions than in the graphite (GO-C-LOW), particularly at the basal planes. This could be a result of the higher degree of structural order

in graphite which facilitates oxidation through the basal plane. Moreover, GO-C (with similar C/O ratio than GO-GC) shows less oxidation in the basal plane.

A schematic model of the graphene oxide structures obtained is provided in Figure 2c.



**Figure 2:** a) AFM images and profiles, b) XPS C1s spectra and deconvoluted curves and c) schematic models of graphene oxides from coke (GO-C-LOW, GO-C) and graphite GO-GC.

Graphene materials can be obtained by the reduction of graphene oxide through heat treatment. [21] If the heat treatment is applied directly to the graphite oxide, exfoliation of the sheets also occurs. [22,23] Accordingly, graphene materials can then be produced by the thermal exfoliation/reduction of the coke oxide and the graphite oxide at 1000°C in a single step, to yield reduced graphene oxides TRG-C and TRG-GC, respectively (Figure 1). This procedure

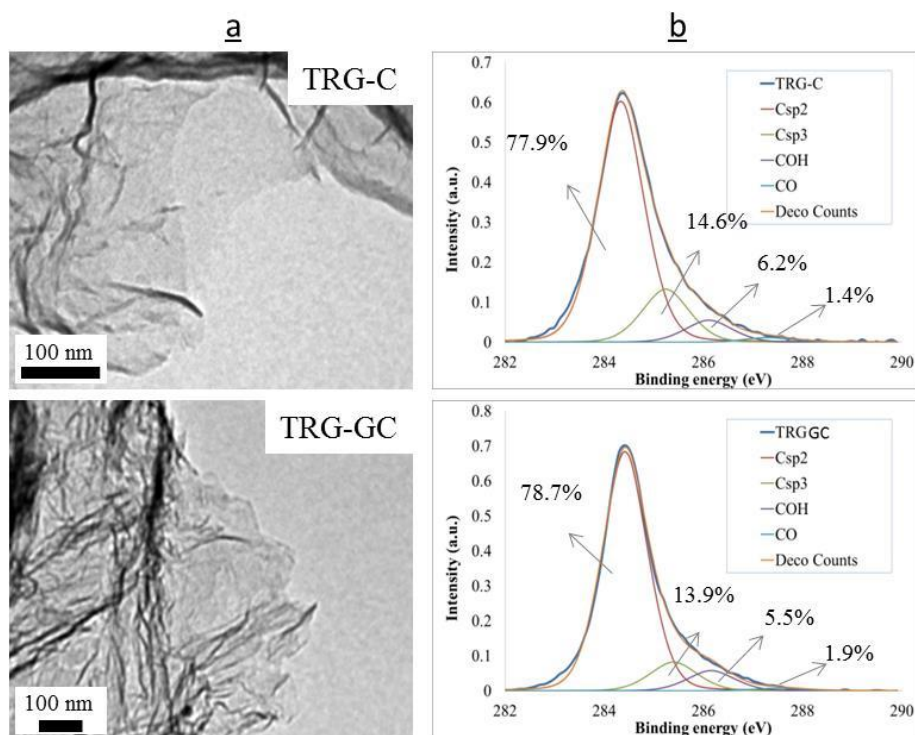
has been previously optimized and it is described in detail elsewhere. [22-24] The thermal reduction yields are in both cases around 20-25 wt. %. It is worth mentioning that, in the case of the coke, only the coke oxide obtained under the most aggressive conditions exfoliates properly. The XRD of this coke oxide is the only one that exhibits a signal at 10°, corresponding to stacked structures with increased separation between the layers,

which appears to be a requirement for the exfoliation to occur (see S.I.).

TEM study of the graphene materials revealed the presence of monolayers in both cases as shown in Figure 3a, with the characteristic wrinkled appearance of the graphene materials obtained by thermal exfoliation/reduction. [22,23,28] The reconstruction of their  $C_{sp^2}$  structure after thermal treatment was observed in both cases, the atomic C/O ratio increasing from  $\approx 2.2$  in the GOs up to  $\approx 22$  in the TRGs, as determined by XPS. The  $C_{sp^2}$  content of the samples increased to values above 77.9 % (Figure 3b), well within the range of the values obtained for this type of materials in the literature. [23, 29] These results also confirm the similarities observed between the graphene materials independently of

their origin (coke or graphite). Both samples also exhibit a similar Raman spectra, with  $I_D/I_G$  ratios of  $\approx 1.11-1.44$  (Table 1) in range of those observed for other thermally reduced graphene oxides. Additionally, both samples exhibit low BET surface area as a result of their preparation conditions by slow heating ( $75$  and  $95 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  for TRG-C and TRG-GC, respectively. See S.I for details). [30]

The thermal stability of both samples, calculated by means of thermogravimetric analysis, is very similar. The mass loss during the thermal decomposition in the interval studied (up to  $1000^\circ\text{C}$ ) is only a 5-10 wt.%, exhibiting a yield at  $1000^\circ\text{C}$  of 91 wt.% for TRG-C and 95 wt.% for TRG-CG (see S.I. for details).



**Figure 3:** a) TEM images and b) XPS C1s spectra and deconvoluted curves of reduced graphene oxides from coke (TRG-C) and graphite (TRG-GC).

### 3.2. Preparation of graphene materials by solvent exfoliation

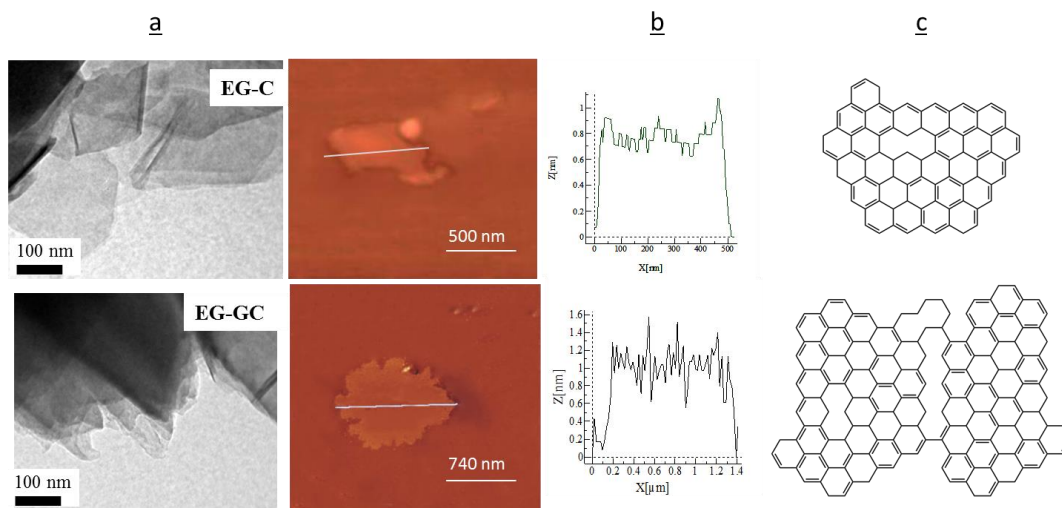
Sonication of the raw coke (C) and the graphite (GC) in N-methylpyrrolidinone led to the formation of few-layer graphene (EG-C and EG-GC, respectively) by exfoliation (Figure 1, left) as confirmed by TEM (Figure 4a). AFM measurements indicate that both are mainly in the form of monolayers or bilayers (Figure 4b). Interestingly, a larger average lateral size can be

observed in the sheets in EG-GC ( $\approx 1 \mu\text{m}$ ) compared to EG-C ( $\approx 400 \text{ nm}$ ). Moreover, the sheets in EG-GC are even larger than those in its corresponding graphene oxide GO-GC ( $\approx 400 \text{ nm}$ ). This is due to the less defective structure of the graphite and the milder conditions of the solvent exfoliation process compared to the chemical route. The Csp<sup>2</sup> content in EG-C is lower than in EG-GC (67.0 % vs. 78.6 %, see S.I.) and there is also a



larger contribution of C-O/C-N bonding (12.3% vs. 7.3%, due to the larger amount of residual NMP in EG-C). [31] This is in agreement with the presence of more structural defects in the coke. The results obtained by Raman spectroscopy show a higher  $I_D/I_G$  ratio for the sample EG-C (0.99 for EG-C

and 0.93 for EG-GC, Table 1), similar to those shown in literature. [31] A schematic model of the structure of the few-layer graphene obtained is presented in Figure 4c.



**Figure 4.** a) TEM images, b) AFM images and profiles and c) schematic models of few-layer graphene from coke (EG-C) and graphite (EG-GC).

#### 4. Conclusions

It has been demonstrated that it is possible to prepare graphene materials directly from a pre-graphitic material instead of graphite, in similar yields.

The graphene oxides obtained from coke exhibit similar characteristics to those from graphite, their larger content of acid groups being the main difference. The reduced graphene oxides obtained from coke oxide and

graphite oxide by thermal exfoliation/reduction are all similar.

As a result of the larger presence of defects, the few-layer graphene obtained by solvent exfoliation of the coke exhibits a smaller lateral size and a higher amount of C-O/C-N bonds than that obtained by solvent exfoliation of the graphite.

#### Acknowledgements

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. U. Sierra thanks MICINN for his FPU grant.

#### References

- [1] Singh V, Joung D, Zhai L, Das S, Khondaker SI, Seal S. Graphene based materials: past, present and future. *Prog Mater Sci* 2011; 56: 1178-1271.
- [2] Marcano DC, Kosynkin DV, Berlin JM, Sinitskii A, Sun Z, Slesarev A et al. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano* 2010; 4: 4806-4814.
- [3] Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, Ruoff RS. The chemistry of graphene oxide. *Chem Soc Rev* 2010;39: 228-240.
- [4] Gao J, Liu F, Liu Y, Ma N, Wang Z, Zhang X. Environment-friendly method to produce graphene that employs vitamin C and amino acid. *Chem Mater* 2010;22: 2213–2218.
- [5] Park S and Ruoff RS. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat Nanotech* 2009;4: 217-224.
- [6] Coleman J. Liquid Exfoliation of Defect-Free Graphene. *Acc Chem Res* 2013; 46 (1):14–22.
- [7] Leea S, Eomb SH, Chungc JS, Hurc SH. Large-scale production of high-quality reduced graphene oxide.

Chemical Engineering Journal  
2013;233: 297-304.

[8] Elias AL, Botello-Mendez AR, Meneses-Rodriguez D, Gonzalez VG, Ramirez-Gonzalez D, Ci L et al. Longitudinal Cutting of Pure and Doped Carbon Nanotubes to Form Graphitic Nanoribbons Using Metal Clusters as Nanoscalpels. *Nano Lett* 2010; 10: 366-72.

[9] Ortiz-Medina J, Garcia-Betancourt ML, Jia XT, Martinez-Gordillo R, Pelagio-Flores MA, Swanson D, et al. Nitrogen-Doped Graphitic Nanoribbons: Synthesis, Characterization, and Transport. *Adv Funct Mat* 2013; 23: 3755-62.

[10] Zhamu A, Jang BZ. Environmentally benign graphite intercalation compound composition for exfoliated graphite, flexible graphite, and nano-scaled graphene platelets. *US 8753539 B2*, 2014.

[11] Terrones M, Botello-Méndez AR, Campos-Delgado J, López-Urías F, Vega-Cantú YI, Rodríguez-Macías FJ, et al. Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. *Nano Today*, 2010; 5:351–72

[12] Duan H, Xie E, Han L, Xu Z. Turning PMMA Nanofibers into Graphene Nanoribbons by In Situ Electron Beam Irradiation. *Adv Mater* 2008; 9999: 1–5.

[13] Buseck PR, Huang BJ. Conversion of carbonaceous material to graphite during metamorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1985; 49: 2003-2016.

[14] Bonijoly M, Oberlin M, Oberlin A. A possible mechanism for natural graphite formation. *International Journal of Coal Geology* 1982; 1: 283-312.

- [15] Oberlin A. Carbonization and graphitization. *Carbon* 1984; 22: 521–541.
- [16] Hackley RC. Manufacture of graphitizable petroleum coke. US patent 2922755 (1960).
- [17] Fitzer E, Kochling KH, Boehm HP, Marsh H. Recommended terminology for the description of carbons as a solid. *Pure & Appl Chem* 1995; 63: 475-506.
- [18] Hummers WS, Offeman RE. Preparation of graphite oxide. *J Am Chem Soc* 1958; 80: 1339.
- [19] Botas C, Alvarez P, Blanco P, Granda M, Blanco C, Santamaría R et al. Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods. *Carbon* 2013; 65: 156-164.
- [20] Botas C, Pérez-Mas A M, Alvarez P, Santamaría R, Granda M, Blanco C et al. Optimizing the size and exfoliation yield of graphene oxide. *Carbon* 2013; 63: 576-578.
- [21] 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.
- [22] Schniepp HC, Li J, 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: 8535–8539.
- [23] Botas C, Alvarez P, Blanco C, Santamaría R, Granda M, Gutierrez MD et al. Critical temperatures in the synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation-reduction of graphite oxide. *Carbon* 2013; 52: 476-485.
- [24] McAllister M., Li J, Adamson DH, Schniepp HC, Abdala AA, Liu J et al. Single sheet functionalized single graphene by oxidation and thermal

expansion of graphite. *Chem Mater* 2007; 19: 4396-4404.

[25] Stankovich S, Piner RD, Chen X, Wu N, 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: 155–158.

[26] Botas C, Alvarez 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: 275-282.

[27] Gomez-Navarro C, Thomas Weitz R, Bitner A M, Scolari M, Mews A et al. Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. *Nano Lett* 2007; 7: 3499–3503.

[28] Pei S, Cheng HM, The reduction of graphene oxide. *Carbon* 2012; 50: 3210–3228.

[29] Chen W, Yan L. Preparation of graphene by a low-temperature thermal reduction at atmosphere pressure. *Nanoscale* 2010; 2: 559–563.

[30] Alvarez P, Blanco C, Santamaria R, Blanco P, Gonzalez Z, Fernández-Garcia L, et al. Tuning graphene properties by a multi-step thermal reduction process. *Carbon*, 2015; 10.1016/j.carbon.2015.04.022

[31] Hernandez Y , Nicolosi V, Lotya M, Blighe FM, Sun Z, De S, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat Nanotech* 2008; 3: 563-568.



# SUPPLEMENTARY INFORMATION

## NEW ALTERNATIVES TO GRAPHITE FOR PRODUCING GRAPHENE MATERIALS

Uriel Sierra, Patricia Álvarez, Clara Blanco, Marcos Granda, Ricardo Santamaría and Rosa Menéndez.

Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, P.O. Box, 73, 33080-Oviedo, Spain.

Author to whom correspondence should be addressed:

Prof. Rosa Menéndez

Instituto Nacional del Carbón, CSIC

Department of Chemistry of Materials

P.O. Box 73, 33080-Oviedo, Spain

Tel.: +34 985 11 89 78

Fax: +34 985 29 76 62

e-mail: [rosmenen@incarcsic.es](mailto:rosmenen@incarcsic.es)

### **Index:**

1-Raw materials:

1.1- Origin/preparation

1.2- Characterization

2- Characterization of graphite and coke oxides.

3-Characterization of graphene oxides

4-Characterization of graphene materials obtained by thermal exfoliation/reduction

5- Characterization of graphene materials obtained by solvent exfoliation

## 1-Raw materials: Origin, preparation and characterization

### 1.1- Origin/Preparation

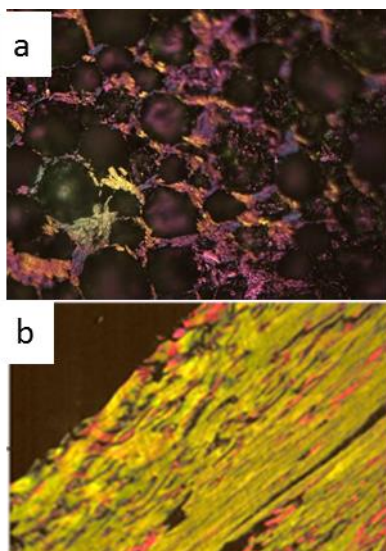
An industrial (commercial) coke (C) and one graphite (GC) were used as raw materials.

The graphite (GC) was obtained from the coke. C (grounded and sieved to obtain a particle size  $< 75\mu\text{m}$ ) was introduced in an high temperature oven and heated under an atmosphere of argon ( $3\text{ L min}^{-1}$ ) at a heating rate of  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  to  $2400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , the samples were kept at this temperature for 1 h.

All solvents and reagents were supplied by ALDRICH (reagent/analytical grade) and used without further purification.

### 1.2- Characterization

*Optical microscopy:* The optical texture of the coke and graphite was observed 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 plane to generate interference colours. Prior to the analysis, the samples were embedded in an epoxy resin and polished. Results are shown in Supplementary Figure S1.



**Supplementary Figure S1-** Optical images with polarized light of (a) coke -C- and (b) graphite -GC-.



*Elemental Analysis.* The carbon, hydrogen, sulphur and nitrogen contents of the samples were determined with a LECO-CHNS-932 microanalyzer. The oxygen content was directly determined using a LECO-VTF-900 furnace coupled to the microanalyzer. The proximate analysis was carried out following ISO Standards from the weight losses at 815 °C in air (ash). The analyses were performed with 1 mg of sample ground and sieved to < 0.2 mm. The results were quoted as a mean of values from four determinations. In all cases, the experimental error was < 0.5% of the absolute value. Results are shown in Supplementary Table S2.

**Supplementary Table S2: Elemental and proximate analysis of the coke (C) and graphites (GC and SG).**

	C (wt.%)	H (wt.%)	N (wt.%)	S (wt.%)	O (wt.%)	Ash (wt.%)
C	98.3	0.1	0.9	0.3	0.4	0.3
GC	99.5	0.1	0.2	0.0	0.2	0.1

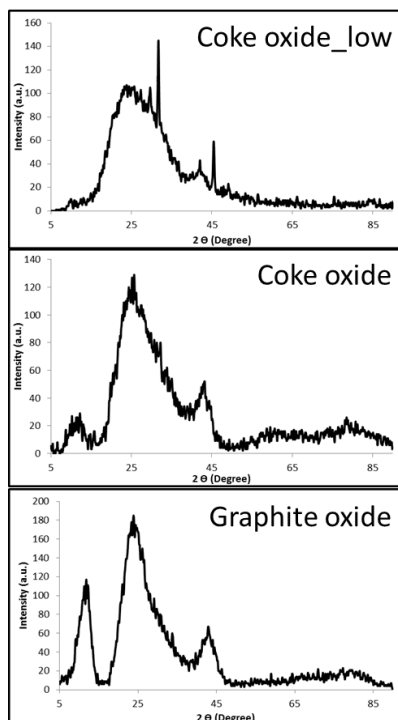
*X-ray diffraction:* XRD analysis of powdered samples was performed using a Bruker D8 Advance diffractometer. The radiation frequency employed was the  $\text{K}\alpha_1$  line from Cu (1.5406 Å), with a power supply of 40 kV and 40 mA. The crystallite size along the c-axis ( $L_c$ ) and the interlaminar distances of sheets were obtained from the (002) reflection of the XRD patterns, using the Scherrer equation. Results are shown in Supplementary Table S3. The data are in accordance with a lower graphitic structure in cokes.

**Supplementary Table S3: XRD parameters of the coke (C) and graphite.**

	d002 (nm)	$L_c$ (nm)	$L_a$ (nm)
C	0.346	4.2	10.6
GC	0.336	5.3	70.7

**2- Characterization of graphite and coke oxides.**

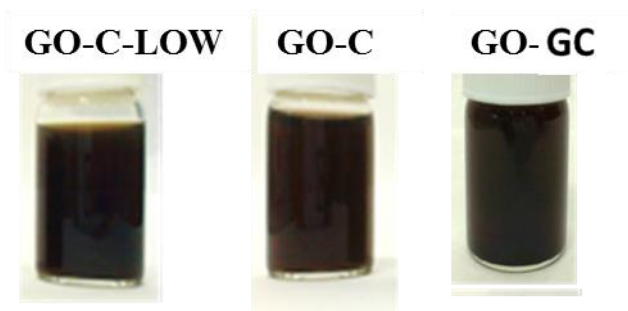
*X-ray diffraction:* XRD analysis of powdered samples was performed using a Bruker D8 Advance diffractometer, in a similar procedure to that previously described.



**Supplementary Figure S2-** Optical images with polarized light of (a) coke oxide at low oxidation, (b) Coke oxide and (c) graphite oxide.

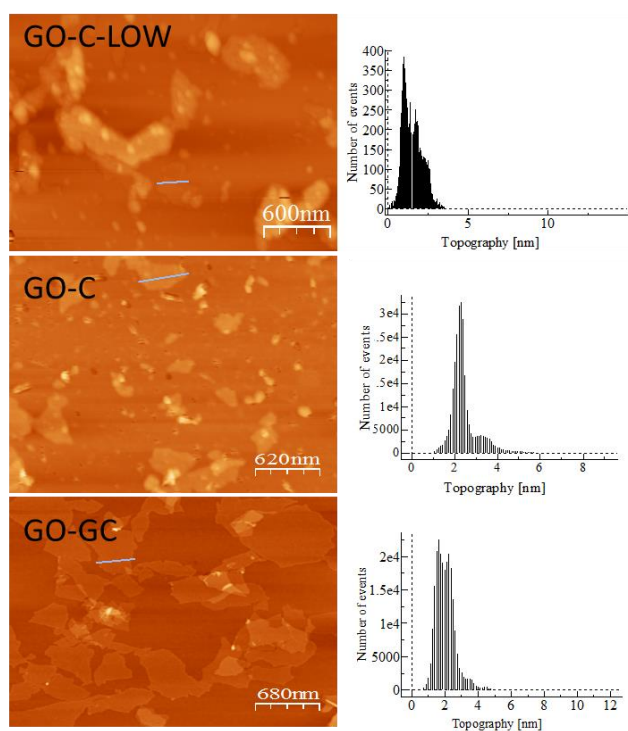
### 3- Characterization of graphene oxides

*Preparation of the suspensions:* Colloidal suspensions of graphene oxides in DMSO were prepared in 1 mL batches, and kept under ultrasound for 30 min. Then the suspensions were filtered over cellulose, and the solids were discarded.



**Supplementary Figure S3-** Images of the suspensions obtained from graphene oxides from cokes (GO-C-LOW and GO-C) and graphite (GO-C).

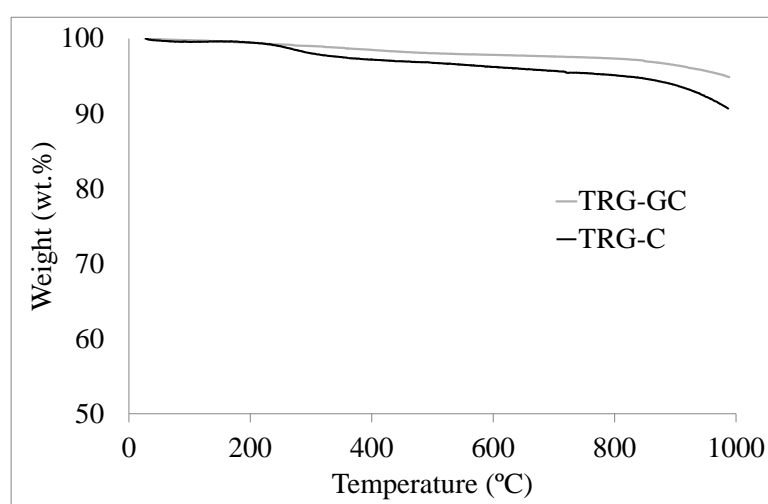
*AFM measurements:* Detailed characterization of the technique is described in the main text. An average of the population of sheets measured by AFM is depicted in **Figure S4**



**Supplementary Figure S4:** AFM images and profiles of graphene oxides from coke (GO-C-LOW, GO-C) and graphite GO-GC.

#### 4-Characterization of graphene materials obtained by thermal exfoliation/reduction

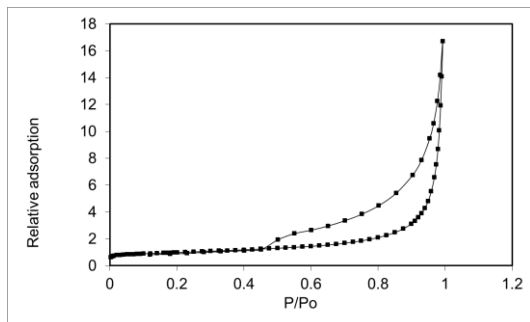
*TGA Characterization.* Detailed characterization of the technique and main results are described in the main text. Results are summarized in Figure S5.



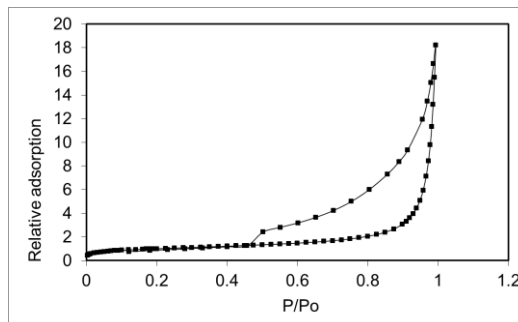
**Supplementary Figure S5:** TGA curves of TRG-GC and TRG-C

*N<sub>2</sub> adsorption characterization.* Detailed characterization of the technique and main results are described in the main text. Results are summarized in Figure S6.

TRG-C)



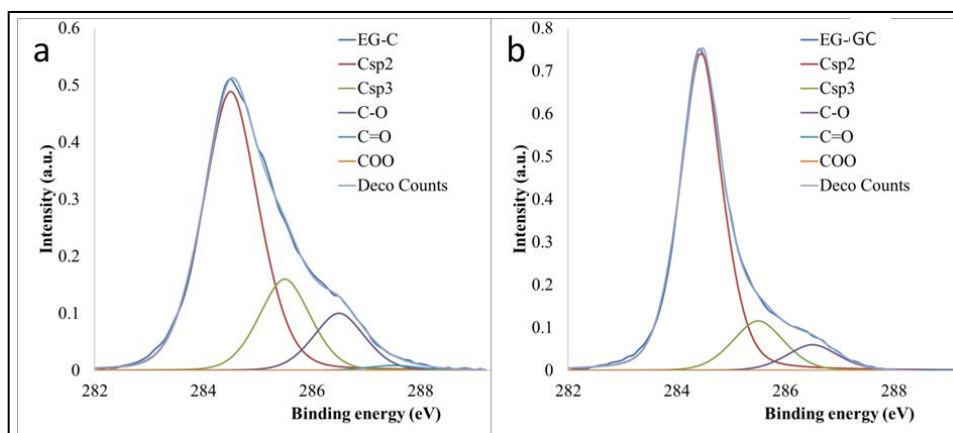
TRG-GC)



**Supplementary Figure S6:** Adsorption isotherms of TRG-GC and TRG-C

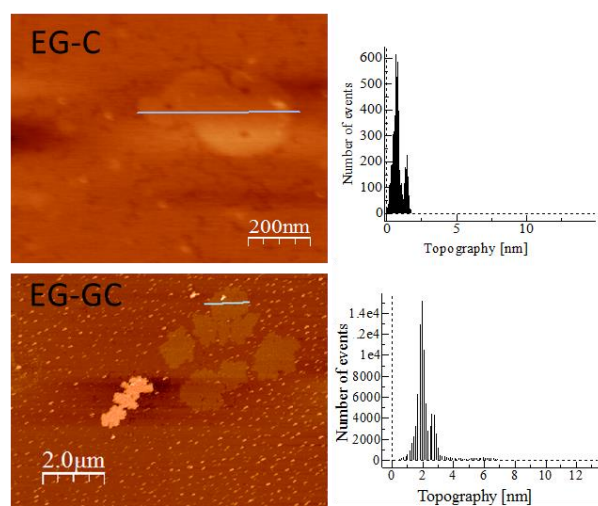
## 5- Characterization of graphene materials obtained by solvent exfoliation

*XPS C1s Characterization.* Detailed characterization of the technique is described in the main text. Correspondent curves are depicted in Figure S7.



**Supplementary Figure S7-** XPS C1s spectra and deconvoluted curves of few-layer graphene exfoliated from: a) coke (EG-C) and b) graphite (EG-GC).

*AFM measurements:* Detailed characterization of the technique is described in the main text. An average of the population of sheets measured by AFM is depicted in **Figure S8**



**Supplementary Figure S8:** AFM images and profiles of EG-GC and EG-C.



#### **4.4 Artículo 4.**

**Cokes of different origin as precursors of  
graphene oxide  
Fuel, Aceptado.**



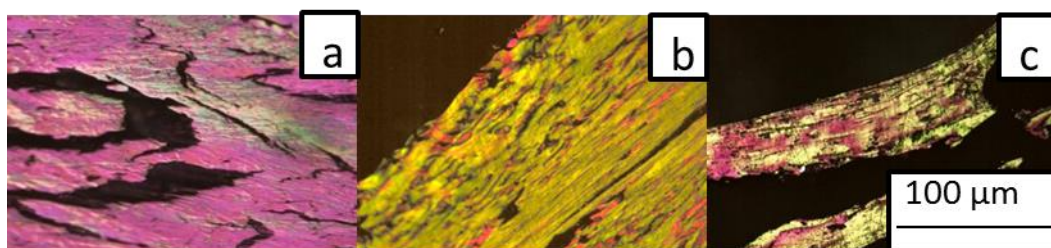


## ARTÍCULO 4

“Coques de diferentes orígenes como precursores de óxido de grafeno”, **FUEL. Aceptado.**

En este trabajo de título “Cokes of different origin as precursors of graphene oxide” se pretende demostrar que materiales pregrafíticos (coques) con un origen y una estructura cristalina distinta, lo que les confiere propiedades diferentes, pueden sustituir al grafito en la producción de óxidos de materiales grafénicos con características estándar.

Se utilizaron como materiales de partida un coque petroquímico (CkP), un coque carboquímico (CkC) y un coque sintético (CkA) que fue obtenido en el laboratorio a partir de una brea de aceite de antraceno y a modo de relación se utilizó un grafito obtenido a partir del coque CkC por tratamiento térmico a 2800°C. La textura óptica de los coques, es homogénea en los tres casos con estructuras cristalinas orientadas y dominios fluidos con un tamaño de estructura para CkP de 500-700  $\mu\text{m}$ , CkC 200-300  $\mu\text{m}$  y CkA 100-200  $\mu\text{m}$  y todos con un ancho aproximado de 20-100  $\mu\text{m}$ . (**Figura 4.4.1**). La oxidación de los coques y el grafito se realizó utilizando el método de Hummers modificado. Como resultado se obtuvieron los óxidos de coque correspondientes (CkO-X donde la X refiere al tipo de coque utilizado), que tras ser sometidos a exfoliación en ultrasonidos, dieron lugar a los óxidos de materiales grafénicos (GO-Ck-X donde la X refiere al tipo de coque utilizado) y el óxido de grafeno se denominó (GO-GrC)



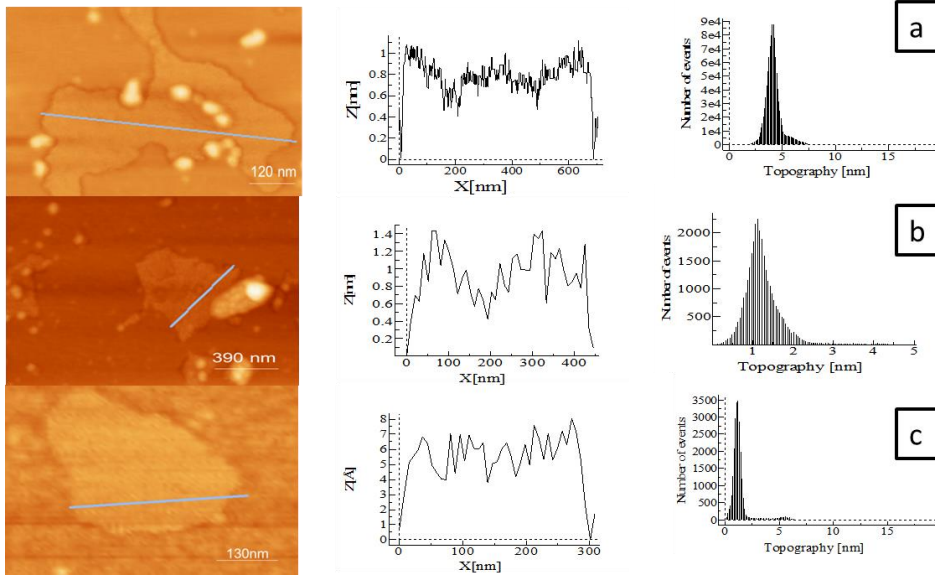
**Figura 4.4.1.** Coques de partida a) CkP, b)CkC y c) CkA.

Los rendimientos de óxidos de coque (CkO-X) obtenidos están en el rango de 60-70 %, más bajos que los obtenidos por un óxido de grafito utilizado a modo de referencia (90%), debido posiblemente a la eliminación de material de carbón no consolidado presente en los coques durante el tratamiento ácido.

Los óxidos de coque se exfoliaron por ultrasonidos con rendimientos en torno 10 -30 %, más bajos que el óxido de grafeno de referencia utilizado (40 %). Al comparar se observa que una estructura cristalina compuesta de grandes dominios en el coque de partida facilita la exfoliación del coque oxidado cuando este es sometido a ultrasonidos.

La caracterización de los GO-Ck-X mediante XPS demostró que sus valores de relaciones C/O (GO-Ck-P (3,7), GO-Ck-C (3,2) y GO-Ck-A (3,5)) y el porcentaje de carbono sp<sup>2</sup> (GO-Ck-P (67,9%), GO-Ck-C (60%) y GO-Ck-A (64,9%)) son mayor que el óxido de grafeno obtenido a partir del grafito de referencia. El espectro Raman, de las muestras GO-Ck-X son también muy similares a otros óxidos de grafeno y presentan una banda D en torno a 1349-1355 cm<sup>-1</sup> que se atribuye al desorden estructural de las láminas y una banda G en torno a 1588-1603 cm<sup>-1</sup> que corresponde a la estructura de carbón del material, la relación I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> de las tres muestras están en 0,93.

Mediante el análisis de AFM (**Figura 4.4.2**) se observa que todas las suspensiones de GO-Ck-X están formadas por mono capas de altura comprendida entre 0,8-1,4 nm. También cabe mencionar que es posible observar un pequeño porcentaje en cada dispersión (GO-Ck-P (7%), GO-Ck-C (7%) y GO-Ck-A (8%)) de óxidos de materiales grafénicos con pocas capas (2-6 capas). Los tamaños de láminas son mayores en el GO-Ck-P (699-900 nm) debido a que contiene dominios fluidos más largos con respecto a GO-Ck-C y GO-Ck-A (ambos con 300-400nm). Es posible decir que existe una relación entre la estructura cristalina del coque de partida con el tamaño de lámina obtenido en los óxidos de materiales grafénicos independientemente del origen de cada material, esto es, cuanto mayor sea el tamaño de cristal del material de partida (coque), mayor será el tamaño de las láminas de los óxidos de materiales grafénicos obtenidos.



**Figura 4.4.2.** Imágenes de AFM (izquierda), perfiles de altura (centro) e histogramas (derecha) de a) GO-Ck-P, b) GO-Ck-C y c) GO-Ck-A.

Se puede concluir que el uso de coques de diferentes propiedades y origen pueden ser utilizados para la preparación de óxidos de materiales grafénicos utilizando procedimientos estándar y sin necesitar pasar en ningún caso por el proceso de grafitización. Las características de los materiales obtenidos (GO-Ck-X) muestran valores similares a este tipo de materiales que provienen a partir de grafito. Se demuestra que es posible relacionar el tamaño de GO-Ck-X obtenido con el tamaño de cristal de la estructura cristalina del coque de partida.



## COKES OF DIFFERENT ORIGIN AS PRECURSORS OF GRAPHENE OXIDE

Uriel Sierra, Patricia Álvarez, Clara Blanco, Marcos Granda, Ricardo Santamaría and Rosa Menéndez

Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, P.O. Box, 73, 33080-Oviedo, Spain.

### Abstract

This study demonstrates that pregraphitic materials (cokes) of different origin (petroleum and coal derivatives) can be used as precursors of graphene oxides. Two carbochemical cokes and a petrochemical one were oxidized and the resultant coke oxides exfoliated by ultrasounds to yield the corresponding graphene oxide materials. These were characterized in terms of the lateral size of the sheets, morphology and chemical composition. The new generation of graphene oxides prepared with coke exhibits similar characteristics to those traditionally obtained from graphite. It is also established that as larger the crystalline structure of the coke is, the higher the graphene oxide yields and the larger the size of the sheets.

Keywords: Pregraphitic Materials; Coke; Graphene Oxide

### 1. Introduction

Graphene, a  $sp^2$ -hybridized carbon monolayer, is nowadays used in many research areas due to its unique properties, such as its excellent electronic behavior, its highly aromatic lattice which lends its exceptional mechanical strength and its extraordinary chemical stability in most reaction media [1]. Among the most promising technologies for producing

graphene materials, the top-down technologies (i.e. solvent exfoliation or oxidation/exfoliation/reduction) are among the most promising from an industrial point of view, since they can be easily scaled up at a reasonably low cost [2-7]. Most of them use graphite (natural or synthetic) as the primary source of graphene [8-11], thereby making graphite a mineral of considerable strategic importance.

However, natural graphite is a limited natural resource located only in a few countries. Synthetic graphite has the advantage that there is a wide variety of commercial precursors (including petroleum and coal) available, but its production requires temperatures of over 2500 °C [10,11] which entails a high energy cost. We recently reported using a pregraphitic material (carbochemical coke) as graphene precursor [12], overcoming the limitations of its partially organized aromatic structure [13]. The advantage of using this material instead of graphite is the production, which requires lower temperatures than graphite (<1100 °C) and therefore is less energy consuming. In addition, cokes are commonly employed at an industrial level, such as in the iron and aluminium industry [14], which ensures their worldwide supply in the short to mid term.

One important issue still to be addressed before graphene oxide (GO) can be

produced on a large scale from pregraphitic materials is the need to ensure a proper control of their characteristics. It is well known that the characteristics of the parent graphite (in terms of purity, crystallinity, homogeneity, etc.) play an important role [15-17]. It has been demonstrated that the size of the graphite crystals affects the oxidation process and the functionalities and sheet size of the resulting GO [18]. This evidences that preferential attack occurs during oxidation at the boundaries of the graphite crystallites and at the defects present in the basal planes [19]. It is expected that a similar process will occur when cokes of different crystallinity are used as a precursor of graphene oxides instead graphite. As far as the authors are aware no studies have been published on how the characteristics of a coke may affect the properties of the GOs obtained. However, because of their pregraphitic

structure (which shows a low structural order and more inherent defects than graphite) and the wide variety of their characteristics due to the versatility of the preparation conditions and precursors used (petrochemical or carbochemical origin, etc.) [20], this were prepared according to a modified Hummers method and were characterized in terms of the lateral size of the sheets and their morphology and chemical composition. These properties were then correlated with the characteristics of the parent cokes.

## 2. Experimental

### 2.1. Materials used

Three cokes were used as raw materials: a petrochemical premium coke (CkP), a commercial carbochemical coke (CkC) and a third coke obtained from a coal tar fraction at laboratory scale (CkA) [13]. The graphite (Gr) obtained by thermal treatment of CkC at 2800°C was used for comparative purposes. Parent cokes

issue requires some attention before their use on a large scale to prepare GO.

In this study three cokes of different origin (petrochemical and carbochemical) with crystalline structures of different size were used as raw materials. The GOs were characterized by optical microscopy to determine their optical texture, elemental analysis, X-ray diffraction, Raman spectroscopy and particle size distribution (see Supporting Information).

### 2.2. Preparation of coke oxides and coke-based graphene oxides

The GOs were prepared from the cokes (ground and sieved to  $< 75\mu\text{m}$ ) and graphite by means of a modified Hummers method [21,22,23]. Concentrated  $\text{H}_2\text{SO}_4$  was added to a mixture of the coke and  $\text{NaNO}_3$  (1:1), and the mixture was cooled down to 0 °C in an ice bath.  $\text{KMnO}_4$  was then added in small doses. The solution was

then heated to 35 °C and stirred for 3h, and then 3% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was added. The reaction mixture was stirred again for 30 min and, finally, it was centrifuged and the supernatant removed. The remaining solid material was washed with Mili-Q water and centrifuged, this process being repeated until neutral pH. The resulting coke oxides were labelled as CkO-X, where X refers to the parent coke used in each batch (A: synthetic, C: carbochemical and , P: premium). Samples were then ultrasonicated in Mili-Q water for periods of 2, 4 and 8 h. The suspensions were centrifuged, the supernatant was filtered and the solid particles were discarded. The resulting coke-based graphene oxide suspensions were labelled GO-Ck-X, where X again refers to the origin coke used in each batch. The graphite-based graphene oxide suspension was labelled GO-Gr.

### *2.3.Characterization of the coke-based graphene oxides*

The coke-based graphene oxides (GO-Ck-X) were characterized by Raman spectroscopy using the same experimental conditions as those used to characterize the parent cokes (see Supporting Information).

The GO-Ck-X samples were also characterized by atomic force microscopy (AFM) using a Nanotec Electronica<sup>TM</sup> atomic force microscope. Suspensions were deposited on mica substrates by drop casting. All the samples were imaged under identical conditions. Nanosensor<sup>TM</sup> PPP-NCH PointProbe Plus microcantilevers were used to image the GO-Ck-X sheets in an attractive regime amplitude-modulated mode.

XPS analyses of the samples were carried out in a VG-Microtech Mutilab 3000 device. The C/O atomic ratio was calculated from the general XPS spectra of the samples. The XPS C1s peak was analysed using a peak synthesis



procedure that combines Gaussian and Lorentzian functions [24] to identify the functional groups and their respective percentages. The binding energy profiles were deconvoluted and classified as follows: undamaged structures of  $sp^2$ - hybridised carbon (284.5 eV), damaged structures or  $sp^3$ - hybridised carbon (285.5 eV), C-O groups (286.5 eV), C=O groups (287.7 eV) and COO groups (288.7 eV).

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Characterization of the parent cokes.

The cokes were characterized by means of elemental analysis (**Table 1**). All the cokes have a carbon content >96 wt.%, which obviously is lower than that typical of graphite (around 99.6 wt.%). CkA does not contain any ash since it is of carbochemical origin. XRD analysis of the cokes (see **S.I**) showed a wide and moderately intense  $2\theta$  band at  $26^\circ$ , typical of a pre-graphitic structure, with

similar values of  $d_{002}$  (around 0.34 nm) in all cases, demonstrating the low order of the crystalline structure present in all the samples [25]. The different  $L_c$  and  $L_a$  values of the cokes (**Table 1**) reflect their different crystalline structure. The optical texture of the cokes [26], measured by means of optical microscopy (**Fig. 1**), is homogeneous in all cases, with crystalline sizes ranging from very well oriented structures known as flow domains (500/700  $\mu\text{m}$ , CkP) to very small crystalline domains (narrower than  $\sim 50/70 \mu\text{m}$ - and shorter than  $\sim 100/200 \mu\text{m}$  to CkA), in agreement with their  $L_c$  and  $L_a$  values. The Raman spectra of the cokes (**Table 1**) show broad bands at  $\approx 1350$  and  $\approx 1590 \text{ cm}^{-1}$  which are assigned to the characteristic defect –D- and graphite –G- bands. The  $I_D/I_G$  ratio 0.8-0.9 is higher than that of a graphite (0.1-0.2) in agreement with the less ordered structure of the cokes [27].

### 3.2 Preparation and characterization of the coke-based graphene oxides.

Prior to the preparation of the coke oxides (CkO-X), all the cokes were ground and sieved (< 75  $\mu\text{m}$ ) to within the closest possible particle size (see **S.I.** for details) to minimize their impact on the properties of the resultant coke-based graphene oxides (GO-Ck-X).

The calculated yields of the CkO-X are in the 60-70 % range which is lower than that of the graphite oxide used for comparative purposes (85%) and others reported in the literature (90%). When using coke directly, the graphitization step in any case avoided. A possible explanation for this is the elimination of all unstable carbon material present in the cokes during the acid treatment.

The GO-Cks were obtained after sonication periods of 2, 4 and 8h, with GO-Ck-X exfoliation yields of  $\approx$ 10-30 wt.% (**Fig. 2**). This value is lower than that obtained for the sample prepared from graphite (GO-Gr, 40 wt.%),

similarly to that observed by authors in previous studies [12]. Furthermore, similar exfoliation yields to the coke-based materials have been reported for certain graphite-base materials which depends on their characteristics [23]. Interestingly, these values decrease in samples from cokes of decreasing crystallinity (in the following order GO-Ck-P > GO-Ck-C > GO-Ck-A). This suggests that a crystalline structure composed of large domains in the parent coke facilitates the exfoliation of oxidized coke when it is subjected to ultrasound treatment.

Analysis of the characteristics of the GO-Ck-X by XPS (**Table 2**, see **S.I.** for details) shows that the C/O atomic ratios of all the GO-Ck-X are in the range expected for this type of materials (from 3.2 to 3.7) and similar to that obtained for the sample prepared from graphite (2.2). Deconvolution of the XPS C1s peak reveals that the coke-

base samples contain 60.1-67.8 % of  $sp^2$  hybridized carbon atoms, higher than that obtained for the graphite-based sample GO-Gr (50.1%, **Table 2**). In these samples, there is a larger contribution of C-O (15.9-11.8 %) and COO (8.7-11.8) bonds, than C=O bonds (5.1-6.8 %) in all cases.

The Raman spectra of GO-Cks are also very similar, with a G band at  $\approx 1349$ - $1355 \text{ cm}^{-1}$ , and G band at  $\approx 1588$ - $1603 \text{ cm}^{-1}$  (**Table 2**). The Raman  $I_D/I_G$  ratios of all the samples (0.93) are similar to those observed for other graphene oxides obtained from graphite [23], including GO-Gr (0.95), which again shows that the graphene oxides obtained from cokes are similar to those derived from graphites.

AFM analysis of the GO-Ck-X suspensions evidences a dispersion of mono-layers graphene oxides (**Fig. 3**) in all cases (average height of  $\approx 1.1$ - $1.4 \text{ nm}$ ,

typical characteristic of GOs) with an exfoliation yield to mono-layers of graphene oxide of 24% GO-Ck-A, 25% GO-Ck-C and 27 % GO-Ck-P, but the analysis also shows of a small numbers of GO-Ck-X layers, the number of stacked layers being different in each case (2-5 layers in GO-Ck-A (8%), and GO-Ck-C (7%) and 5-6 layers in GO-Ck-P (5%)) and the rest percentage it is a non exfoliated material in each case. The AFM images also reveal that the lateral size of the layers depends on the type of coke used. The largest size corresponds to GO-Ck-P (with an average size of  $\approx 699$ - $900 \text{ nm}$ ), followed by GO-Ck-C and GO-Ck-A (with sizes of  $\approx 300$ - $400 \text{ nm}$ ) (**Fig. 3 a-c**).

This trend indicates that there is a relationship between the crystal size of the parent coke and the size of the GO layer obtained from it, irrespective of the type (nature) of coke used. It can be concluded therefore that, when cokes

are used as parent materials, the larger the size of the crystals in the parent coke, the larger the lateral size of the graphene oxide sheets from coke.

### Conclusions

Readily available coke materials of different origin (petroleum and coal) can be employed as precursor of graphene oxides by using the standard procedure without the need for a graphitization process. The

### Acknowledgements.

The authors thank MICINN(CONSOLIDER INGENIO 2010 MULTICAT; MAT2010-16194), FICYT (COF11-34); Dr. P. A. thanks MICINN for her Ramon y Cajal contract. U. S. thanks MICINN FPI2011.

### References

[1] Singh V, Joung D, Zhai L, Das S, Khondaker SI, Seal S. Graphene based

characteristics of these particular coke-based graphene oxides in terms of defects and type and content of oxygen functional groups are similar to those reported for other graphene oxides obtained from graphite.

It has been established that an increase in the degree of orientation of the crystalline structure of the parent cokes enhances the yield of the graphene oxides and also leads to an increase in the size of the sheets.

materials: past, present and future. *Prog Mater Sci* 56 (2011) 1178-271.

[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] Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, Ruoff RS. The chemistry of graphene oxide. *Chem Soc Rev* 2010; 39: 228-40.

[4] Gao J, Liu F, Liu Y, Ma N, Wang Z, Zhang X. Environment-friendly method

to produce graphene that employs vitamin C and amino acid. *Chem Mater* 2010; 22: 2213-18.

[5] Park S, Ruoff RS. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat Nanotech* 2009; 4: 217-24.

[6] Coleman J. Liquid Exfoliation of Defect-Free Graphene. *Acc Chem Res* 2013; 46: 14-22.

[7] Lee S, Eom SH, Chung JS, Hur SH. Large-scale production of high-quality reduced graphene oxide. *Chemical Engineering Journal* 2013; 233: 297-304.

[8] Buseck PR, Huang BJ. Conversion of carbonaceous material to graphite during metamorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 1985; 49: 2003-16.

[9] Bonijoly M, Oberlin M, Oberlin A. A possible mechanism for natural graphite formation. *International Journal of Coal Geology* 1982; 1: 283-312.

[10] Oberlin A. Carbonization and graphitization. *Carbon* 1984; 22: 521-41.

[11] Hackley RC. Manufacture of graphitizable petroleum coke. US patent 2922755; 1960.

[12] Sierra U, Álvarez P, Blanco C, Granda M, Santamaría R, Menéndez R. New alternatives to graphite for producing graphene materials. *Carbon* 2015; 93: 812-8.

[13] Fitzer E, Kochling KH, Boehm HP, Marsh H. Recommended terminology for the description of carbons as a solid. *Pure & Appl Chem* 1995; 63: 475-506.

[14] Loison R, Foch P, Boyer A. *Coke: Quality and Production*. Butterworths, Cambridge; UK: 1989.

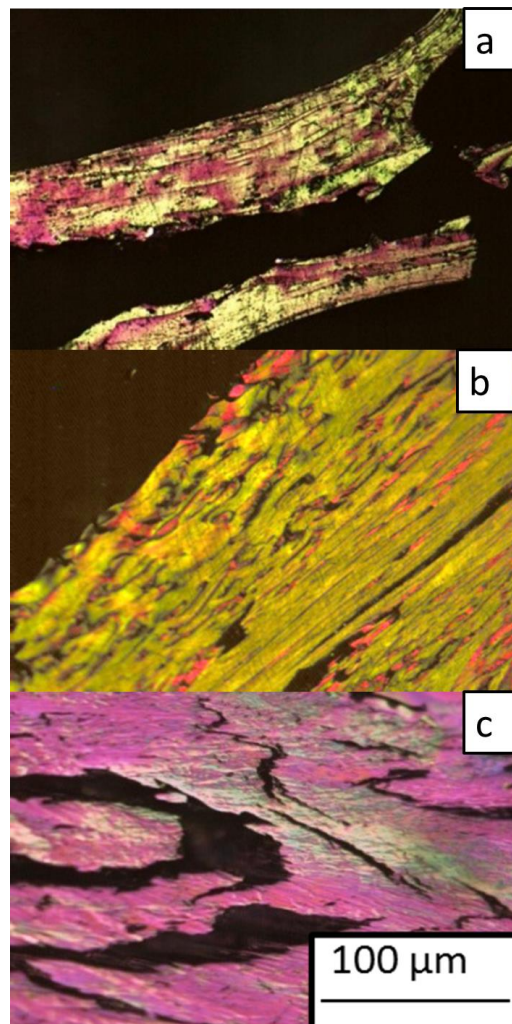
[15] Wu Z, Ren W, Gao L, Liu B, Jiang C, Cheng H. Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers. *Carbon* 2009; 47: 493-9.

- [16] Inagaki M, Kim YA, Endo M. Graphene: preparation and structural perfection. *J Mater Chem* 2011; 21: 3280–94.
- [17] 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.
- [18] Botas C, Alvarez P, Blanco C, Santamaria R, Granda M, Ares P et al. The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. *Carbon* 2012; 50: 275-82.
- [19] Evans EL, Lopez-Gonzalez JdeD, Martin-Rodriguez A, Rodriguez-Reinoso F. Kinetics of the formation of graphite oxide. *Carbon* 1975; 13: 461–4.
- [20] Granda M, Blanco C, Alvarez P, Patrick JW, Menéndez R. Chemicals from Coal Coking. *Chem Rev* 2014; 114:1608–36.
- [21] Hummers WS, Offeman RE. Preparation of graphite oxide. *J Am Chem Soc* 1958; 80: 1339.
- [22] Botas C, Alvarez P, Blanco P, Granda M, Blanco C, Santamaría R et al. Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods. *Carbon* 2013; 65: 156-64.
- [23] Botas C, Pérez-Mas A M, Alvarez P, Santamaría R, Granda M, Blanco C et al. Optimizing the size and exfoliation yield of graphene oxide. *Carbon* 2013; 63:576-78.
- [24] Yang D, Velamakanni A, Bozoklu G, Park S, Stoller M, Piner R. 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: 145-52.
- [25] Botas C, Alvarez P, Blanco C, Santamaría R, Granda M, Gutierrez MD et al. Critical temperatures in the

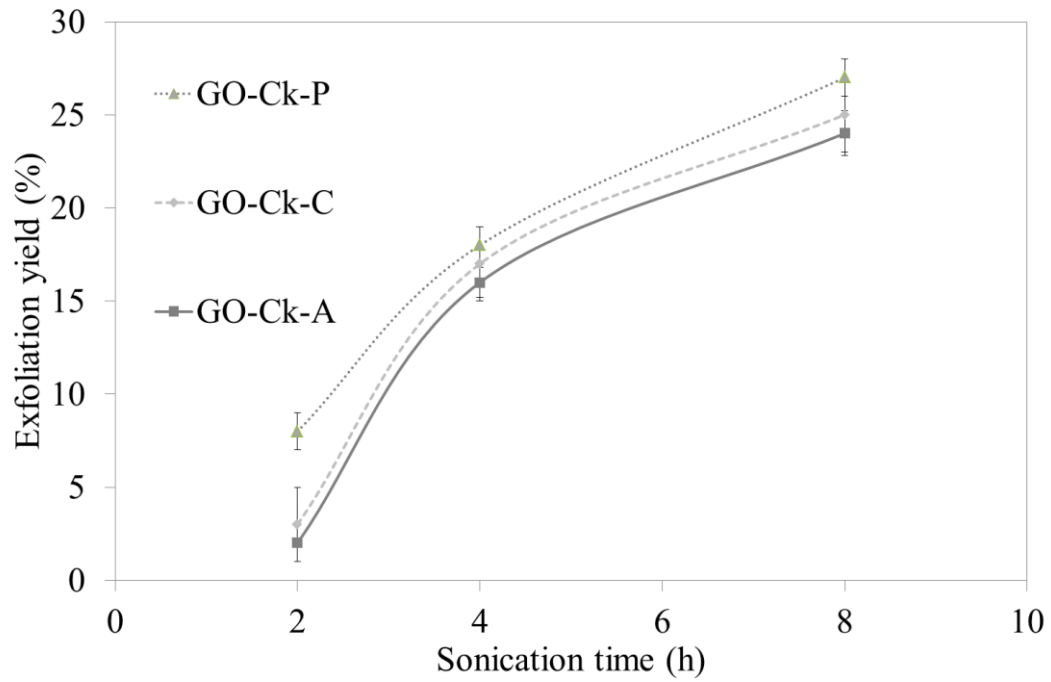
synthesis of graphene-like materials by thermal exfoliation-reduction of graphite oxide. *Carbon* 2013; 52: 476-85.

[26] Alvarez P, Diez N, Santamaría R, Blanco C, Menendez R, Granda M. Novel coal-based precursors for cokes with highly oriented microstructures. *Fuel*. 2012; 95: 400-6.

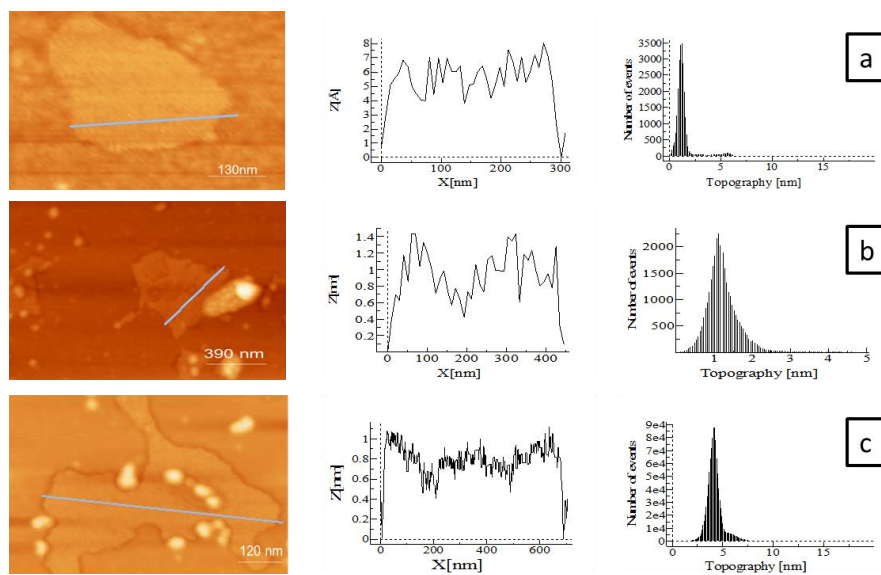
[27] Peter D. Green, Catherine A, Mark Thomas. Applications of laser Raman microprobe spectroscopy to the characterization of coals and cokes. *Fuel*. 1983; 62: 1013-23.



**Fig. 1:** Optical images of cokes a) CkA, b) CkC and c) CkP.



**Fig. 2:** Exfoliation yield vs sonication time for coke-based graphene oxides.



**Fig. 3:** AFM image (left), profiles (centre) and histograms (right) of GO-Ck-A (a), GO-Ck-C (b) and GO-Ck-P (c).



**Table 1.** Main characteristics of the cokes (CkA, CkC and CkP) and graphite (Gr).

Sample	Optical Texture ( $\mu\text{m}$ )		Elemental Analysis (wt. %)						XRD (nm)			Raman Spectroscopy		
	W	L	C	H	N	S	O	Ash	$d_{002}$	$L_c$	$L_a$	$I_D/I_G$	$W_D(\text{cm}^{-1})$	$W_G(\text{cm}^{-1})$
CkA	20-50	100-200	96.5	1.0	1.4	0.3	0.8	-	0.345	3.7	4.7	0.91	1352	1587
CkC	50-70	200-300	98.4	0.1	0.9	0.3	0.3	0.3	0.346	4.2	10.6	0.82	1349	1580
CkP	50-100	500-700	99.0	0.2	0.3	0.4	0.1	0.8	0.346	5.4	7.9	0.88	1352	1590
Gr	10-20	100-200	99.5	0.1	0.2	0.0	0.2	0.1	0.336	5.3	70.7	0.15	1350	1580

W= Microcrystallite Width, L= Microcrystallite Length

**Table 2.** Main characteristics of coke-based graphene oxides.

Sample	XPS (%)								Raman Spectroscopy		
	C/O	C	O	$\text{Csp}^2$	$\text{Csp}^3$	C-O	C=O	COO	$I_D/I_G$	$W_D(\text{cm}^{-1})$	$W_G(\text{cm}^{-1})$
GO-Ck-A	3.5	70.6	20.4	64.9	8.6	11.8	5.1	9.6	0.93	1353	1589
GO-Ck-C	3.2	78.4	24.4	60.0	5.5	15.9	6.8	11.8	0.93	1349	1588
GO-Ck-P	3.7	72.6	19.4	67.9	5.1	12.2	6.1	8.7	0.93	1355	1603
GO-Gr	2.2	67.4	30.6	50.1	10.7	23.8	10.4	5.1	0.95	1342	1601



# **SUPPLEMENTARY INFORMATION**

## **ADVANTAGES OF USING THE CRYSTALLINITY OF COKES FOR PRODUCING GRAPHENE OXIDE.**

Uriel Sierra, Patricia Álvarez, Clara Blanco, Marcos Granda, Ricardo Santamaría and  
Rosa Menéndez.

Instituto Nacional del Carbón, INCAR-CSIC, P.O. Box, 73, 33080-Oviedo, Spain.

Author to whom correspondence should be addressed:

Prof. Rosa Menéndez

Instituto Nacional del Carbón, CSIC

Department of Chemistry of Materials

P.O. Box 73, 33080-Oviedo, Spain

Tel.: +34 985 11 89 78

Fax: +34 985 29 76 62

e-mail: rosmenen@incar.csic.es

### **Index:**

1-Characterization of cokes and graphite

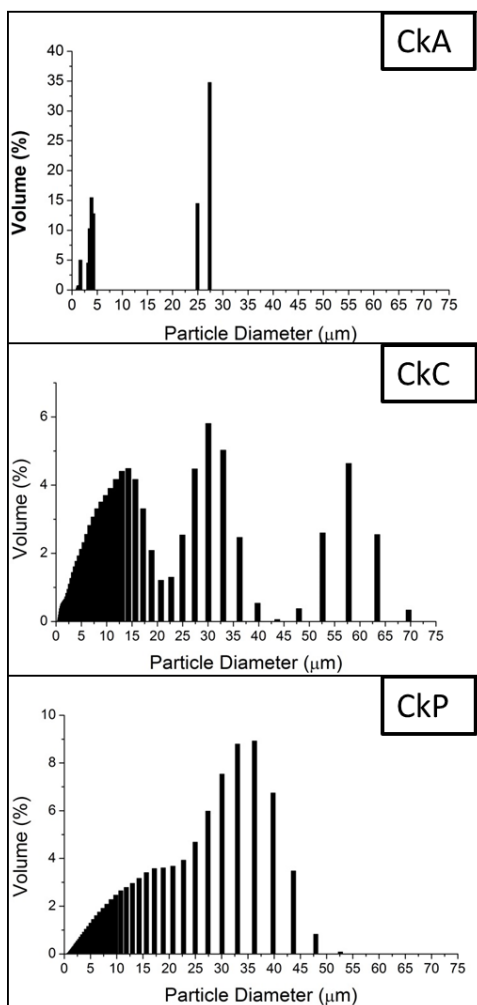
2- XPS characterization of GO-Ck-X

## 1.- Characterization of cokes

*Optical microscopy:* The optical texture of the cokes and graphite was analyzed by polarized light microscopy using a Zeiss Axioplan microscope, equipped with an adjusted ocular lens (10x), an oil-immersion objective (20x, 50x and 100x), a polarizer and a one-wave retarder plate to generate interference colours. Prior to the analysis, the samples were immersed in an epoxy resin, then polished and finally examined under polarized light.

*Elemental analysis:* 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 1mg of ground sample. The results were quoted from an average of four measurements. 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 under an air flow of 100 mL min<sup>-1</sup>. The samples were run in heat mode at 10 °C min<sup>-1</sup> from 40 to 1000 °C.

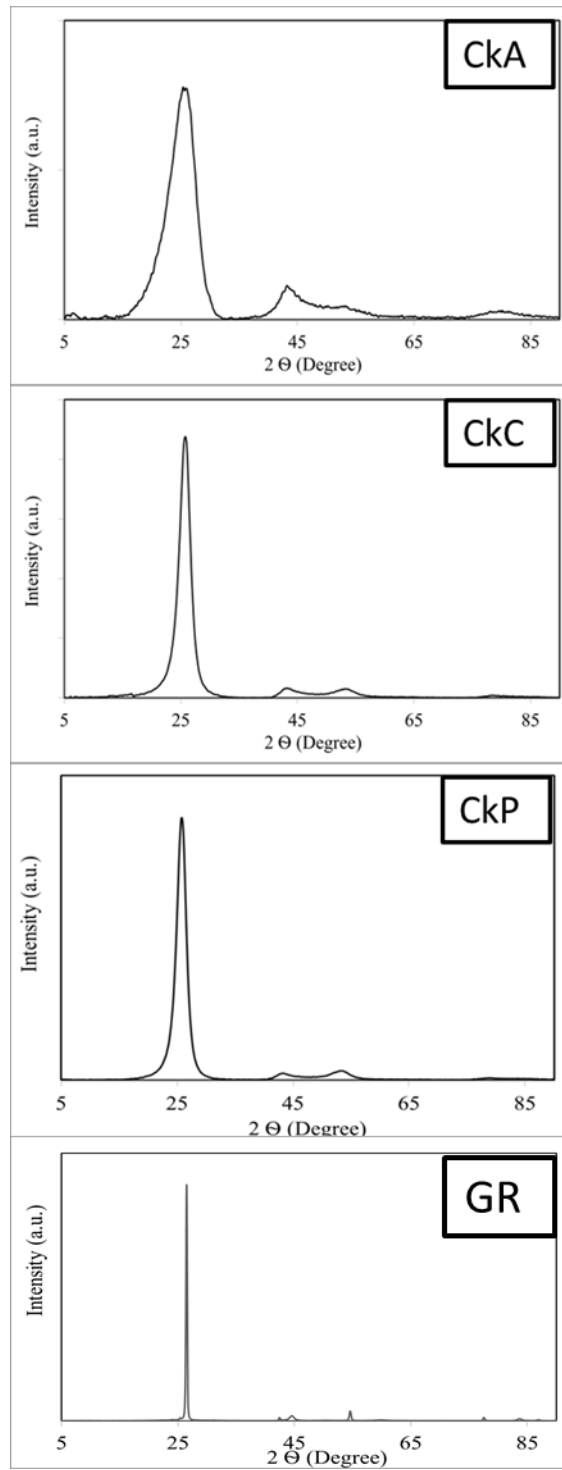
*Particle size analysis:* In order to measure the particle size of the samples, they were placed in solution. Prior to their analysis, the cokes were ground and sieved to < 75 µm. The samples thus obtained were immersed in toluene. The particle size distribution within the suspension was performed using a COULTER BEKMAN LD 13 320 instrument, covering a particle size range from 0.04 µm to 2000 µm. Duplicate experiments were performed for repeatability. To increase the reliability of the results the samples were measured in short periods of time. The mathematical method used in the procedure assumes spherical particles (**Fig. S1**). All the samples exhibit a similar particle size.



**Figure S 1:** Particle size distributions of CkA, CkC and CkP.

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

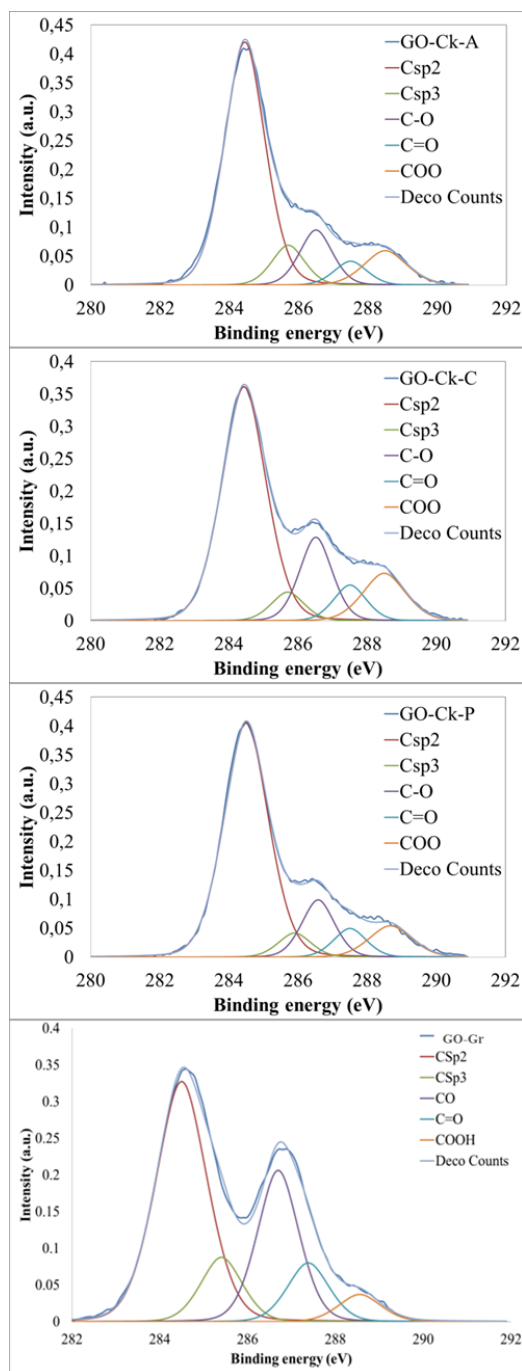
*X-ray diffraction:* XRD analysis of the cokes was performed using a Bruker D8 Advance diffractometer. The radiation frequency selected was the  $\text{K}\alpha_1$  line from Cu (1.5406 Å), connected to a power supply of 40 kV and 40 mA. The crystallite size along the c-axis ( $L_c$ ) and the interlaminar distances between the sheets were obtained from the (002) reflection of the XRD patterns by applying the Scherrer equation.



**Figure S 2:** XRD pattern of CkA, CkC, CkP and graphite Gr.

## 2- XPS characterization of graphene oxides

The XPS C1s curves obtained for the GO-Cks are plotted in **Fig. S 3**. An analysis of the results is provided in the main text.



**Figure S 3:** XPS C1s curves of GO-Ck-A, GO-Ck-C, GO-Ck-P and GO-Gr.





## **5. CONCLUSIONES**



De acuerdo a lo descrito en esta tesis doctoral, las principales conclusiones extraídas se describen a continuación:

1. Se ha desarrollado un método por pasos para la exfoliación de óxidos de grafito que permite, en comparación con el método tradicional de exfoliación en continuo, aumentar el rendimiento de exfoliación a la vez que mantiene el tamaño de lámina del material exfoliado. Como resultado se obtiene óxido de grafeno con alto rendimiento y con propiedades de lámina más homogéneas.
2. Se optimizó el proceso de exfoliación/reducción de óxido de grafito. La utilización de un proceso en dos etapas (calentamiento inicial rápido, seguido de otro lento en continuo) permite controlar las propiedades del material grafénico obtenido. De esta forma se ajusta el grado de reducción (dependiente de la temperatura utilizada en la segunda etapa), se aumenta el área superficial BET (con la temperatura del calentamiento inicial flash) y se obtiene un material grafénico que puede ser conformado en forma de electrodos estables tras la adición del electrolito.
3. Se ha demostrado que es posible preparar materiales de grafeno directamente de un material pregrafítico, en vez de grafito, con rendimientos similares. Los óxidos de grafeno obtenidos a partir de coque muestran características similares a los obtenidos a partir de grafito, el contenido de grupos ácidos es su principal diferencia. Los óxidos de grafeno reducidos obtenidos a partir de óxido de coque y óxido de grafito por exfoliación/reducción térmica son similares. Como resultado de una alta presencia de defectos, el grafeno de pocas capas obtenido por exfoliación con disolvente a partir de coque muestra un tamaño lateral de lámina más pequeña y un mayor contenido de enlaces C-O/C-N en comparación al obtenido por exfoliación con disolvente del grafito.
4. En general el rendimiento y características de los óxidos de grafeno obtenidos a partir de coques de distinto origen (petróleo, carbón), dependen del orden estructural (grado de cristalinidad) del material de partida. El rendimiento en óxido de grafeno y tamaño de láminas mejoran con una mayor cristalinidad del coque.



# **BIBLIOGRAFÍA**



- 
- [1] F. Reinoso. Alótopos del carbono: Experimentos de laboratorio que se hacen famosos años después. *Boletín del GEC* 2001; 19: 1-3.
- [2] C. Soldano et al. Production, properties and potencial of graphene. *Carbon* 2010; 48: 2127-2150.
- [3] 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.
- [4] V. Singh et al. Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science* 2011; 56: 1178-1271.
- [5] J. Jecquidez and C. Mazieres. A study of some alkali metal-furan-graphite compounds and of their charge transfer characteristics. *Carbon* 1986; 24 (6): 757-756.
- [6] H. Wang et al. Graphene Frequency Multiliers. *IEE Electron Device Letters*. 2009; 30: 547-549.
- [7] K. S. Novoselov et al. A roadmap for graphene. *Nature*. 2012; 490: 192-200.
- [8] K. S. Novoselov et al. Electric field effect in atomically thin carbón films. *Science* 2004; 306: 666
- [9] [www.nasa.gov](http://www.nasa.gov)
- [10] [www.thinfilm.no](http://www.thinfilm.no)
- [11] Yeou-Fu Lin, et al. Facile synthesis of graphene sheets for heat sink application. *Solid States Sciences.*, 2015; 43: 22-27.
- [12] L. Xuesong, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*. 2009; 324: 1312-1314.
- [13] Y. M. Lin, et al. 100 GHz Transistors from wafer-scale epitaxial graphene. *Science*. 2010; 327: 662.
- [14] C. Berger, et al. Ultrathin epitaxial graphite: D electron gas properties and a route toward graphene-based nanoelectronics. *J. Phys. Chem. B* 2004; 108: 19912-19916.
- [15] X. Li, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*. 2009; 324(5932): 1312-1314.
- [16] M. Terrones, et al. Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. *Nano Today*. 2012; 5: 351-372.
- [17] 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.
- [18] A.G. Cano-Marquéz, et al. ExMWNTs: Graphene sheet and ribbons produced by lithium intercalation and exfoliation of carbon nanotubes. *Nano Lett.* 2009; 9: 1527-1533.
- [19] D.V. Kosynkin, et al. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*. 2009; 458: 872-876.
- [20] M. Terones. Unzipped nanotubes. *Nature*. 2009; 485: 845-846.

- 
- [21] L. Jiao, et al. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature*. 2009; 458: 877-880.
- [22] M. Inagaki et al. Graphene: preparation and structural perfection. *J. Mater. Chem.* 2011; 21: 3280-3294.
- [23] F. Bonaccorso. et al. Production and processing of graphene and 2d crystals. *Mat. Today*. 2012; 15; 12: 564-589.
- [24] D. Nuvoli, et al. The production of concentrated dispersions of few-layer graphene by the direct exfoliation of graphite in organosilanes. *Nanoscale Research Letters*. 2012; 7: 674.
- [25] Hernandez, Y. et al. High yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nature Nanotech.* 2008; 3: 569-568.
- [26] D. R. Dreyer, R. S. Ruoff. et al. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* 2010; 39: 228-240.
- [27] S. Park & R. S. Ruoff. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat. Nanotech.* 2009; 112: 6027-6053.
- [28] B.C. Brodie. On the atomic weight of graphite. *Trans. R. Soc. London*. 1859; 179: 249-259.
- [29] L. Staudenmaier. Verfahren zur darstellung der draphitsäure. *Ver. Dtsch. Chem. Ges.* 1898; 31: 1481-1487.
- [30] 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.
- [31] W. Hummers & R. Offeman. Preparation of graphite oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 1958; 80: 1339-1340
- [32] C. Botas, P. Álvarez, R. Menéndez et al. The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. *Carbon*. 2012; 50: 275-282.
- [33] S. Satnkovich, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*. 2007; 45: 1558-1565.
- [34] D. H. Kim, et al. Difference of dispersion behavior between graphene oxide and oxidized carbon nanotubes in polar organic solvents. *Current Applied Physics*. 2012; 12: 637-642.
- [35] S. Park, R. S. Ruoff, et al. Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents. *Nano Lett.* 2009; 9: 1593-1597
- [36] D. W. Boukhalov, M. I. Katsnelson. Oxidation of graphite Surface: the role of water. *J. Am. Chem. Soc.* 2008; 130: 10697.
- [37] S. Mao, et al. Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress. *RSC. Adv.* 2012; 2: 2643-2662.
- [38] 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.
- [39] G. Wang, et al. Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets. *J. Phys. Chem.* 2008; C 112: 8192-8195.
- [40] Z. Yang, Q. Zheng, H. Qiu et al. A simple method for the reduction of graphene oxide by sodium borohydride with CaCl<sub>2</sub> as a catalyst. *New Carbon Materials*. 2015; 30(1): 41-47.



- [41] S. Pei & H. Cheng. The reduction of graphene oxide. *Carbon*. 2012; 50: 3210-3228.
- [42] 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.
- [43] 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.
- [44] M. J. McAllister, J.L. Li, et al. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chem. Mater.* 2007; 19: 4396-4404.
- [45] 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.
- [46] 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.
- [47] M. Zhou, T. Tian, L-C. Qin, et al. Production of graphene by liquid-phase exfoliation of intercalated graphite. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2014; 9: 810-820.
- [48] A. Ciesielski, P. Samorí. Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation. *Chem. Soc. Rev.* 2013. DOI: 10.1039/c3cs60217f
- [49] V. Alzari, D. Nuvoli, S. Scognamillo, et al. Graphene-containing thermoresponsive nanocomposite hydrogels of poly(N-isopropylacrylamide) prepared by frontal polymerization. *J. Mater. Chem.* 2011; 21: 8727-8733.
- [50] R. Sanna, D. Sanna, D. Nuvoli, et al. Synthesis and characterization of graphene-containing thermoresponsive nanocomposite hydrogels of poly(N-vinylcaprolactam) prepared by frontal polymerization. *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem.* 2012; 50: 4110-4118.
- [51] D. Wencheng, J. Xiaoqing, et al. From graphite to graphene: direct liquid-phase exfoliation of graphite to produce single- and few-layered pristine graphene. *J. Mater. Chem. A.* 2013; 1: 10592.
- [52] Y. Hernandez, V. Nicolosi, J. Coleman, et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat. Nanotech.* 2008; 3: 563-568.
- [53] K. Paton, E. Varrla, J. Coleman, et al. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nat. Mat.* 2014; 13: 624-630.
- [54] K. Whitener Jr., P. Sheehan. Graphene synthesis. *Diamond & Related Materials*. 2014; 46: 25-34.
- [55] C. Botas. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo. 2013.
- [56] F. Fanjul. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo. 2002.
- [57] F. Rodríguez-Reinoso. Comité internacional para la caracterización y la terminología del carbón. *Carbon*. 1989; 27(2): 305-312
- [58] I.C. Lewis. *Carbon*. 1982; 6: 519.
- [59] P. Álvarez, M. Granda, R. Menéndez, et al. Characterization and pyrolysis behavior of novel anthracene oil derivatives. *Energy & Fuels*. 2008; 22: 4077-4086.
- [60] J.W. Patrick, J. Reynolds y F.H. Shaw. *Carbon*. 1975; 13: 509.

- 
- [61] J. L. Eilertsen, S. Rrvik, T. Foosns, et al. An automatic image analysis of coke texture. *Carbon*. 1996; (34) 3: 375-385.
- [62] A.M. Merino. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo. 2001.
- [63] M. A. Forrest & H. Marsh. *Coal and coal products: Analytical Characteristics Techniques*. Ed. E Fuller Jr. ACS, Washington DC, USA 1982; 205:1.
- [64] P. R. Eduardo. Tesis Doctoral Universidad de Alicante. 1990.
- [65] <http://www.graphenea.com/products/graphene-oxide>
- [66] O. Sahin, S. Magonov, C. Su, et al. An atomic force microscope tip designed to measure time-varying nanomechanical forces. *Nature Nanotech*. 2007; 2: 507-514.
- [67] C. Botas, P. Álvarez, R. Menéndez, et al. Optimization of the size and yield of graphene oxide sheets in the exfoliation step. *Carbon*. 2013; 63: 562-592.
- [68] M. Inagaki, et al. Graphene: preparation and structural perfection. *J. Mater. Chem*. 2011; 21: 3280-3294.
- [69] P. Lespade, et al. Caracterisation de materiaux carbonés par microspectrometrie Raman. *Carbon*. 1984; 22(4-5): 375-385.
- [70] A. Centeno. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo. 2010
- [71] O. Frank, M. Mohr, C. Galiotis, et al. Raman 2D-band splitting in graphene: theory and experiment. *ACS Nano*. 2011; 5: 3: 2231-2239.
- [72] N. Iwashita et al. Specification for standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials. *Carbon*. 2004; 42: 701-714.
- [73] J. H. Biscoe & B. E. Warren. An X-ray study of carbon black. *J. Appl. Phys*. 1942; 13 (6): 364-371.
- [74] 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.
- [75] D. Deng, et al. Toward N-doped graphene via solvothermal synthesis. *Chem. Mater*. 2011; 23: 1188-1193.
- [76] H. Estrade-Szwarckopf. XPS photoemission in carbonaceous materials: A "defect" peak beside the graphitic asymmetric peak. *Carbon*. 2004; 42: 1713-1721.
- [77] T. Kuila, S. Bose, J. Hee Lee, et al. A Green approach for the reduction of graphene oxide by wild carrot root. *Carbon*. 2012; 50: 914-921.
- [78] M. Hsiao, S. Liao, M. Yen, et al. Preparation and properties of a graphene reinforced nanocomposite conducting plate. *J. Mater. Chem*. 2010; 20: 8496-8505.
- [79] J. M. M. Martínez. "Adsorción física de gases y vapores por carbonés". Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante, 1990.
- [80] J. M. Martínez. Adsorción física de gases y vapores por carbonés. Universidad de Alicante. 1990.
- [81] M. J. McAllister, et al. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chem. Mater*. 2007; 19: 4396-4404.
- [82] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman. *Principios de análisis instrumental*. McGraw-Hill/Interamericana de España S.A.U. 2001.

- 
- [83] W. Shen, Z. Li, Y. Liu. Surface chemical functional groups modification of porous carbon. Recent Patents on chemical Engineering, 2008; 1: 27-40
- [84] H.p: Boehm. Some aspects of the Surface chemistry of carbon blacks and other carbons Review. Carbon. 1994; 32: 759-769.

# **Anexos**



## **PRESENTACIONES A CONGRESOS**

- **Carbon 2013. Copacabana, Rio de Janeiro (Brasil). 14-19 July, 2013.**
  - *Low cost alternatives to graphite for graphene materials preparation.* Uriel Sierra, Rosa Menéndez, Clara Blanco, Marcos Granda, Ricardo Santamaría, Patricia Álvarez. Comunicación oral.
- **XII Reunión del Grupo Español del Carbón (GEC). Madrid (España). 20-23 de Octubre de 2013.**
  - *Preparación de grafeno a partir de materiales grafitizables.* Uriel Sierra, Rosa Menéndez, Clara Blanco, Marcos Granda, Ricardo Santamaría, Patricia Álvarez. Comunicación tipo póster.
- **International Conference on Coal Science & Technology (ICCS&T). Pennsylvania, USA. 29 Oct-3 Nov, 2013.**
  - *Coal-based low cost alternatives to graphite for graphene production.* Uriel Sierra, Rosa Menéndez, Clara Blanco, Marcos Granda, Ricardo Santamaría, Patricia Álvarez. Comunicación tipo póster.
- **Graphene 2014. Toulouse (France). 6-9 May, 2014.**
  - *Growth, synthesis techniques and integration methods.* Uriel Sierra, Zoraida González, Matías Blanco, M. Victoria, Javier Fernández Tornos. Comunicación tipo póster.
- **Graphene 2014. Toulouse (France). 6-9 May, 2014.**
  - *Preparation of coke-based graphenes and their application in batteries and catalysis.* Uriel Sierra, Zoraida González, Patricia Álvarez, Matías Blanco, Clara Blanco, M. Victoria, Javier Fernández Tornos, Jesús J. Pérez-Torrente, Luis A. Oro, Rosa Menéndez. Comunicación tipo póster.
- **Carbon 2014. Jeju Island (South Korea). 29 Jun- 4 Jul, 2014.**
  - *Coke-based graphenes as effective electrodes in redox flow batteries.* Uriel Sierra, Patricia Álvarez, Zoraida González, Clara Blanco, Marcos Granda, Ricardo Santamaría, Rosa Menéndez. Comunicación oral.
- **Imaginenano 2015 and Graphene 2015. Bilbao (Spain). 10-13 March, 2015.**
  - *New alternatives to graphite for graphene production by solvent exfoliation.* Uriel Sierra, Patricia Álvarez, Clara Blanco, Marcos Granda, Ricardo Santamaría, Rosa Menéndez. Comunicación tipo póster.
- **Carbon 2015. Dresden (Germany). 12-17 July, 2015.**
  - *Production of few-layer graphene from carbon singular raw materials by shear exfoliation.* Uriel Sierra, Eswaraiah Varrla, Zoraida González, Clara Blanco, Ricardo

Santamaría, Patricia Álvarez, Marcos Granda, Jonathan Coleman, Rosa Menéndez.  
Comunicación oral.

- **XIII Reunión del Grupo Español del Carbón (GEC). Alicante (España). 18-21 de Octubre de 2015.**
  - *Nuevas alternativas al grafito para la obtención de grafeno mediante la exfoliación con disolventes.* Uriel Sierra, Patricia Álvarez, Clara Blanco, Marcos Granda, Ricardo Santamaría, Rosa Menéndez. Comunicación oral.

## **PATENTES**

- **Patente Internacional**
  - Method for obtaining pre-graphitic oxide materials, graphene oxide or graphene from pre-graphitic materials. Rosa Menéndez, Patricia Álvarez, Uriel Sierra, Clara Blanco, Marcos Granda, Ricardo Santamaría. País: España. Entidad: CSIC. Numero de Patente: PCT/ES2014/070178 (2014).