



Síntesis y Caracterización de Nanohojas y Nanolistones de Óxido de Grafeno Mediante Oxidación Química

Synthesis and Characterization of Graphene Oxide Nanosheets and Nanoribbons by Chemical Oxidation

Horacio Garrafa-Gálvez^a, Estefanía Silva-Osuna^a, Clemente Alvarado-Beltrán^a,
Andrés Castro-Beltrán^{a,*}

^aFacultad de Ingeniería Mochis, Universidad Autónoma de Sinaloa, Los Mochis, Sinaloa, México

*Corresponding author: andres.castro@uas.edu.mx

Abstract— Graphene oxide (GO) has recently attracted the attention of the scientific community due to its unique chemical and physical properties. In this work, nanosheets and nanoribbons of GO were prepared by means of a chemical oxidation treatment, using graphite flakes and multiple wall carbon nanotubes (MWCNT) as precursor agents to obtain GO. The structural, optical, morphological and thermal properties of nanosheets and nanoribbons were characterized by means of infrared spectroscopy (FTIR), visible ultraviolet (UV-vis) X-ray photoelectrons (XPS), scanning electron microscopy (SEM) and thermogravimetric analysis (TGA). SEM micrographs show the characteristic morphology of nanosheets and nanoribbons obtained from graphite flakes and MWCNT, respectively. While the results of FTIR, UV-vis, TGA and XPS confirmed the existence of numerous oxygen-based functional groups (hydroxyl, epoxy, carbonyl and carboxyl) in the nanosheets and nanoribbons of GO. These results indicate that the nanosheets and nanoribbons could be used as a very promising material for obtaining composite materials due to the numerous functional groups.

Keywords— Graphene oxide, nanosheets, nanoribbons.

Resumen— El óxido de grafeno (GO) ha atraído recientemente la atención de la comunidad científica debido a sus propiedades químicas y físicas únicas que este presenta. En este trabajo, se prepararon nanohojas y nanolistones de GO mediante un tratamiento de oxidación química, utilizando hojuelas de grafito y nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) como agentes precursores para la obtención de GO. Las propiedades estructurales, ópticas, morfológicas y térmicas de las nanohojas y nanolistones de GO se caracterizaron por medio de espectroscopía de infrarrojo (FTIR), ultravioleta visible (UV-vis) fotoelectrones de emisión de rayos X (XPS), microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis termogravimétrico (TGA). Las micrografías de SEM muestran la morfología característica de las nanohojas y nanolistones de GO obtenidos a partir de hojuelas de grafito y MWCNT, respectivamente. Mientras que los resultados de FTIR, UV-vis, TGA y XPS confirmaron la existencia de grupos funcionales a base de oxígeno (hidroxilo, epoxi, carbonilo y carboxilo) en las nanohojas y nanolistones de GO. Estos resultados indican que tanto las nanohojas como los nanolistones de GO se podrían utilizar como un material muy prometedor para la obtención de materiales compuestos por los numerosos grupos funcionales que contienen.

Palabras Claves— Óxido de grafeno, nanohojas, nanolistones.

I. INTRODUCCIÓN

Durante la última década, los nanomateriales a base de carbono, como el fullereno, los nanotubos de carbono (CNT) y el grafeno, han generado gran interés dentro

de la comunidad científica debido a sus potenciales usos como materiales multifuncionales generando una amplia gama de aplicaciones en diferentes tipos de dispositivos [1,2].

Entre estos materiales, el grafeno se ofrece como una buena alternativa debido a que es una monocapa dos dimensional

que está compuesta únicamente por átomos de carbono con hibridaciones sp^2 dispuestos en una red hexagonal en forma de panal de abejas, el cual ha atraído mucha atención desde su descubrimiento en el 2004 [3,4]. Debido a sus excelentes propiedades electrónicas, mecánicas, ópticas y térmicas [5], es un buen candidato para aplicarse en la nanoelectrónica, sensores, catálisis, conversión y almacenamiento de energía, etc. [6]. Para lograr estas potenciales aplicaciones, se han tenido que desarrollar métodos eficientes, a bajo costo y que tengan una producción a gran escala. En la actualidad, se han desarrollado una gran variedad de métodos para la preparación del grafeno, entre los cuales se incluyen la exfoliación mecánica, la deposición química de vapor (CVD), crecimiento epitaxial, exfoliación térmica y en fase líquida y la reducción del óxido de grafeno (GO) [7,8]. Por lo tanto, la reducción de óxido de grafeno se considera como un enfoque muy prometedor para la producción a bajo costo y a gran escala del grafeno [9]. El producto obtenido por este método se denomina comúnmente como óxido de grafeno reducido (RGO). Sin embargo, el GO es el principal precursor para la obtención del RGO y se define como una capa de grafeno decorada con numerosos grupos funcionales a base de oxígeno, como los grupos hidroxilo (OH) y epoxi (C–O–C) en el plano basal, carbonilo (C=O) y carboxilo (COOH) en los bordes de la capa [10]. Aunque la estructura exacta de GO es difícil de determinar, está claro que la red aromática se ve interrumpida por los grupos funcionales a base de oxígeno generando un material no conductor de la electricidad, hidrofílico y de fácil modificación para producir otros materiales. El GO se puede obtener de dos formas: (1) nano Hojas mediante la exfoliación de hojuelas de grafito natural o (2) nanolitos por la descompresión longitudinal de nanotubos de carbono, ambas reacciones se llevan a cabo por medio de una reacción de oxidación [11,12]. Las nano Hojas de GO (GONS) fueron sintetizadas por primera vez por Brodie en 1859, donde agregó una porción de clorato de potasio a una suspensión de grafito en ácido nítrico [13]. En 1898, Staudenmaier mejoró el procedimiento al usar ácido sulfúrico concentrado, así como ácido nítrico y agregó múltiples alícuotas de clorato a lo largo de la reacción [14]. Este pequeño cambio en el procedimiento hizo que la producción de GO altamente oxidado fuera significativamente más práctico. En 1958, Hummers reportó el método que más utiliza en la actualidad: el grafito se oxida por medio de un tratamiento con permanganato de potasio y nitrato de sodio en una solución de ácido sulfúrico concentrado [15]. El GO preparado a partir del grafito puede dispersarse fácilmente en agua, lo que facilita la producción de películas delgadas y de gran tamaño, generando un gran número de aplicaciones en la electrónica, como aglutinante para productos de carbono y como un componente de un cátodo en las baterías de litio [16]. Los nanolitos de GO (GONR) fueron sintetizados por primera vez por el grupo de James Tour, donde reportó un método de oxidación en el

que los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) se abren debido a una mezcla de permanganato de potasio, ácido sulfúrico y ácido fosfórico, lo que genera una descompresión longitudinal a lo largo del nanotubo [17]. Dependiendo de la cantidad de agente oxidante que se utiliza determina el grado de abertura de los MWCNT. Se ha reportado una alta eficiencia y altos rendimientos (ambos cercanos al 100%) cuando se ha utilizado este método. Los nanolitos obtenidos tienen bordes oxidados haciéndolos altamente solubles en solventes polares, lo que puede facilitar su aplicación.

En el presente trabajo, se preparó GO utilizando dos diferentes precursores: (1) exfoliación-oxidación química de hojuelas de grafito para obtener nano Hojas de GO (GONS); (2) descompresión longitudinal de MWCNT para obtener nanolitos de GO (GONR). Para ambos precursores del GO se utilizó una reacción de oxidación química. Se estudiaron las propiedades del GONS y GONR incluyendo las propiedades ópticas, térmicas, estructurales y morfológicas mediante espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-vis), espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Se realizó una comparación entre las propiedades del GONS y GONR para ver su efecto en el grado de oxidación.

II. METODOLOGÍA

2.1 Materiales

Los MWCNTs fueron sintetizados por CVD en la Universidad Estatal de Pensilvania, Estados Unidos. Mientras que el polvo de grafito (<20 μm), permanganato de potasio (KMnO_4) 99% grado reactivo ACS y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30% en peso en solución acuosa, fueron adquiridos en Sigma-Aldrich. El ácido sulfúrico (H_2SO_4) 96.6% de pureza se adquirió en CTR Scientific y el ácido clorhídrico (HCl) al 37% en Fermont.

2.2 Síntesis del GONS

La síntesis de GONS se llevó a cabo mediante el método modificado de Hummers [18]. Primeramente, a un matraz se le agregaron 250 ml de ácido sulfúrico concentrado y 5 gr de grafito. Posteriormente la solución se colocó en un baño de aceite a 40 °C. Después se agregaron cuidadosamente 30 gr de KMnO_4 bajo agitación y se dejó en agitación durante 4 h. Transcurrido el tiempo de agitación, se le agregó 1 L de agua desionizada muy lentamente, esto en un baño de agua fría a 5 °C, cuidando que la temperatura de la solución no sobrepasara los 30 °C, posteriormente se volvió a dar agitación mecánica para agregarle 25 ml de peróxido de hidrogeno gota a gota para terminar la reacción de oxidación del KMnO_4 y se dejó 1 h más en agitación. Después se agregó 20% en volumen de

ácido clorhídrico y se agitó durante 1 h para la eliminación de desechos generados después de la reacción. Por último se le dieron lavados con agua desionizada en una centrifuga hasta obtener un pH neutro de la solución final [19].

2.3 Síntesis de GONR

Para la síntesis de los GONR se utilizaron 200 mg de MWCNT que fueron dispersados en 60 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) mediante tratamiento de ultrasonido durante 1 h. La solución viscosa que se obtuvo se colocó en un baño de aceite a $60\text{ }^\circ\text{C}$ y se agregó 1 gr de permanganato de potasio ($KMnO_4$), después se dio agitación durante 2 h hasta estabilizar la temperatura a $60\text{ }^\circ\text{C}$. Una vez pasado ese tiempo, la solución resultante se colocó en un baño de agua fría hasta obtener una temperatura de $5\text{ }^\circ\text{C}$ dentro de la solución y después se añadieron lentamente 300 ml de agua desionizada, cuidando que la temperatura no excediera de $35\text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente se añadió peróxido de hidrogeno (H_2O_2) gota a gota (3 ml) y se dejó en agitación 1 h, transcurrido ese tiempo, se agregó ácido clorhídrico (HCl) en una cantidad del 20% de la solución total y se agitó durante 1 h. La solución obtenida se sometió a lavados (2 con HCl y 5 con agua desionizada) mediante centrifugado hasta que se alcanzó un pH de 7 (neutro) [20].

2.4 Caracterización

Las muestras GONR y GONS fueron caracterizadas por diferentes técnicas. Las propiedades ópticas se obtuvieron mediante espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-vis) en un espectrofotómetro UV-Vis 1800 marca Shimadzu analizando un rango de 200 a 800 nm. Los espectros de infrarrojo fueron adquiridos en un espectrofotómetro FTIR marca Bruker modelo alpha, los espectros fueron adquiridos en un intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} . Los análisis termogravimétricos fueron realizados en un equipo TA SDT Q600 TGA-DSC utilizando una atmosfera de nitrógeno, con una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, en un rango de temperatura de $25\text{-}800\text{ }^\circ\text{C}$. La composición química se determinó por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X en un equipo Axis-Ultra, Kratos, UK con una fuente de irradiación de rayos X de aluminio ($Al\alpha$), usando como referencia el pico principal del carbono (C1s) a una energía de enlace de 284.5 eV . La morfología fue analizada por microscopia electrónica de barrido (SEM), las micrografías fueron obtenidas con un equipo JEOL JSM-5300 scanning microscope con un voltaje de aceleración de 15 kV.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Dispersión en medio acuoso

En la Figura 1 se muestran las dispersiones en medio acuoso de GONS y GONR. Para el GONS (Figura 1b) se

observa una dispersión estable, homogénea y de color marrón, la cual es característica de este material. Este comportamiento se atribuye a la decoración de una gran cantidad de grupos funcionales a base de oxígeno (carbonilo, hidroxilo, epoxi, entre otros) dentro de la red grafitica, los cuales generan una repulsión electrostática entre hojas debido a las cargas negativas que presentan los grupos a base de oxígeno por estar en medio acuoso [21]. Para el GONR (Figura 1a) se observa una suspensión coloidal con las mismas características que las que presenta el GONS pero con una coloración más oscura, esto se puede atribuir a que hay una menor cantidad de grupos funcionales a base de oxígeno dentro de la red grafitica [22]. Estos resultados nos indican que las capas de GONS y GONR se encuentran decoradas con grupos funcionales a base de oxígeno debido a que estos grupos facilitan su dispersión en medio acuoso.



Figura 1. Fotografía de las dispersiones de (a) GONR y (b) GONS en medio acuoso.

3.2 Espectroscopia de infrarrojo

En la Figura 2 se puede observar el espectro de FTIR de GONS y GONR. En el espectro FTIR del GONS (Figura 2b) se observan las bandas características de su estructura; una banda amplia a 3400 cm^{-1} y otra a 1401 cm^{-1} las cuales se deben a las vibraciones de estiramiento del grupo hidroxilo (OH). Otra banda se muestra a 1733 cm^{-1} debida a las vibraciones de estiramiento de los grupos carboxílicos (C=O) los cuales se encuentran en los bordes del GONS. La banda a 1044 cm^{-1} se debe a las vibraciones de C-O de los grupos epoxi y alcoxi, lo cual confirmaría la oxidación exitosa del grafito [23]. Para el espectro FTIR del GONR (Figura 2a) se presentan dos bandas a 3418 cm^{-1} y 1394 cm^{-1} que corresponde a la vibración del estiramiento de los grupos hidroxilos (OH). La banda a 2923 cm^{-1} es debida a las vibraciones simétricas y asimétricas de estiramiento del CH_2 , lo cual indica que aún se mantienen los planos basales de carbono. Dos bandas más que se encuentran en 1739 y 1056 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento de C=O y C-O respectivamente, de los grupos COOH [24]. Estos resultados confirman que después del tratamiento del grafito y a los nanotubos se logró su oxidación de forma

exitosa, ya que se observaron los grupos funcionales a base de oxígeno característicos del óxido de grafeno.

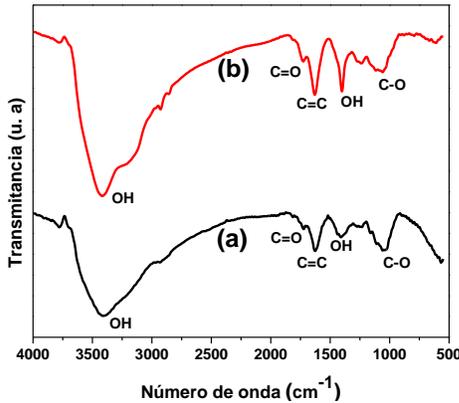


Figura 2. Espectros FTIR de (a) GONS y (b) GONR.

3.3 Espectroscopía de ultravioleta visible

En la Figura 3 se muestran los espectros UV-vis de GONS y GONR. En la dispersión de GONS se observa una banda de absorción a 231 nm, la cual es atribuida a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ del enlace C=C del anillo aromático, debido a que el grado de conjugación entre enlaces dobles (C=C) y sencillos (C-C) del carbono está siendo interrumpida por la oxidación. Además se observa un pequeño hombro alrededor de 300 nm el cual puede ser atribuido a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de los grupos carbonilos [25]. Mientras que para la dispersión de GONR se observan dos picos de absorción al igual que para el GONS. Sin embargo, la primera banda de absorción sufrió un corrimiento a 238 nm (transición $\pi \rightarrow \pi^*$), esto se atribuye a que las conjugaciones de enlaces C=C y C-C tiene menos interrupciones lo que significa que la mayoría de los grupos funcionales a base de oxígeno se encuentran en los bordes y no en el plano basal de la capa [26]. Estos resultados son consistentes con trabajos reportados previamente [27].

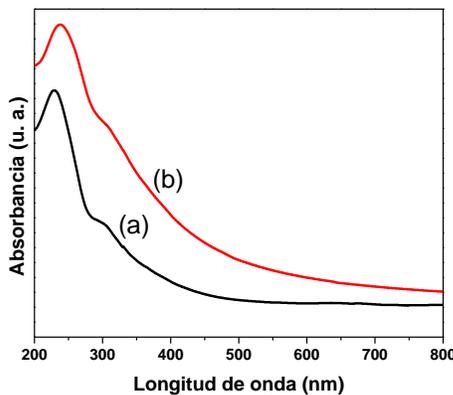


Figura 3. Espectros de UV-vis de GONS (a) y GONR (b).

3.4 Análisis termogravimétrico

En la Figura 4 se puede observar la estabilidad térmica del GONS y GONR medida en una atmósfera de Nitrógeno. El termograma del GONS se pueden observar tres pérdidas que son características del material. La primera pérdida de peso (15%) se observa a los 100 °C, la cual se atribuye a las moléculas de agua que se encuentran adsorbidas en la superficie del GO. La segunda pérdida de peso (38%) se produce en un rango de temperatura alrededor de 100-300 °C y se le atribuye a la descomposición de los grupos funcionales a base de oxígeno más inestables como los hidroxilos, epoxis, carboxilos y moléculas de agua remanentes, los cuales posteriormente son liberados como vapor de agua y gases como el CO y CO₂ [28]. La tercera pérdida de peso se observa por arriba de los 300 °C (8%) y puede ser atribuido a la liberación de los grupos funcionales a base de oxígeno más estables como los carbonilos y fenoles [29]. Por último, se observa una ligera pérdida de peso por encima de los 500 °C atribuida a la descomposición de la red gráfica de carbono [30]. Para el termograma del GONR se observan las mismas pérdidas de peso en los intervalos de temperaturas que para el GONS, pero con diferente porcentaje de pérdida. La primera tiene una pérdida de peso alrededor del 20%, lo que nos indica que tiene una mayor cantidad de moléculas de agua adsorbidas. Para la segunda y tercera pérdida de peso se obtuvo 33% y 13%, respectivamente. Estos resultados nos indican que para el GONR presenta una menor cantidad de grupos hidroxilos y epoxis, pero una mayor cantidad de grupos carbonilos y fenoles en comparación con el GONS. Estos resultados confirman que el GONS y GONS están oxidados porque contienen un gran número de grupos funcionales a base de oxígeno.

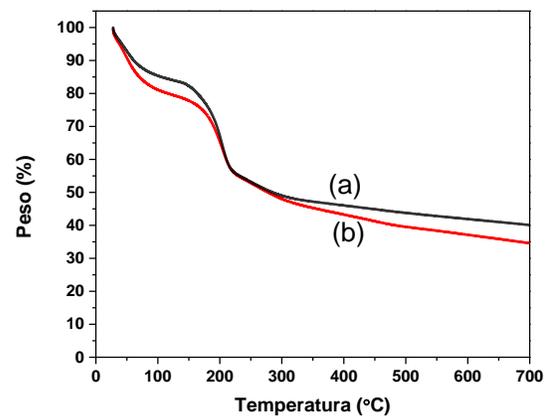


Figura 4. Termogramas TGA de GONS (a) y GONR (b).

3.5 Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 5 se puede observar la morfología del GONS y GONR por medio de SEM. En la micrografía del

GONS (Figura 5a) se observa una morfología característica del material, en donde se observan corrugaciones a lo largo de toda la superficie de las hojas debido a la repulsión electrostáticas que existe entre los bordes de las hojas, provocando un enrollamiento parcial [31]. Mientras que la micrografía del GONR (Figura 5b) se observa nanoliones con un ancho alrededor de 500 nm lo que nos indica que después del tratamiento de oxidación de los MWCNT se llevó a cabo con éxito su descompresión longitudinal [32]. Estos resultados nos confirman que los materiales obtenidos después de la reacción de oxidación en el grafito y los MWCNT son nano Hojas y nanoliones, respectivamente.

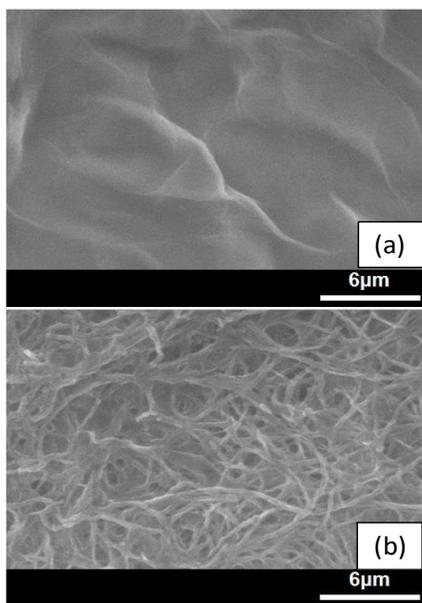


Figura 5. Micrografías SEM de GONS (a) y GONR (b).

3.6 Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

Los estados químicos de GONS y GONR se analizaron por medio de XPS. En la Figura 6a y 6c se muestran los espectros generales XPS, donde se observa la presencia de dos picos para ambos materiales, el primero corresponde al pico principal del carbono (C1s) [33] y el segundo corresponde al pico principal del oxígeno (O1s) [34]. En el GONS, el pico C1s se observa a 284.2 eV y el pico del O1s a 531.5 eV, mientras que en el GONR el pico C1s se encuentra a 284.6 eV y el pico del O1s a 532.5 eV, lo que nos indica que el GO se sintetizó de manera exitosa partiendo de hojuelas de grafito (nano Hojas) y MWCNT (nanoliones). De los espectros anteriores se realizó un análisis cuantitativo obteniendo los siguientes valores: para el GONS fue de 66.27% para el carbono y 33.73% para el oxígeno (C/O=1.96), mientras que para el GONR fue de 67.88% para el carbono y 32.12% para el oxígeno (C/O=2.11). Estos resultados nos indican que el GONS tiene un mayor grado de oxidación que el GONR, lo que respalda los resultados obtenidos en el TGA y UV-vis. Se

obtuvieron espectros XPS de alta resolución del pico principal del carbono (C 1s) del GONS y GONR para su deconvolución (Figura 6b y 6d). Para el GONS se pueden observar un elevado grado de oxidación con cuatro componentes los cuales corresponden a átomos de carbono enlazados a diferentes grupos funcionales de oxígeno. La primera componente se encuentra a 284.5 eV y se asigna a enlaces entre átomos de carbono con hibridación sp^2 (C-C/C=C), una segunda componente se encuentra a 286.7 eV que se atribuye a átomos de carbono enlazados a grupos hidroxilos y epoxis (C-OH/C-O-C), así como una tercera, que está a 287.7 eV y se le atribuye al grupo carbonilo (C=O) y por último, otra que se encuentra a 289 eV, debida a la presencia del grupo funcional carboxilato (O-C=O) [35]. Para GONR se encontraron las mismas componentes que para GONS indicando que ambos materiales se encuentran oxidados. Sin embargo, la diferencia que existe entre estos dos materiales se observa en los porcentajes de algunas componentes. Para el GONS la componente de C-OH/C-O-C presenta un mayor porcentaje que para GONR, debido a que estos grupos se encuentran en el plano basal y las nano Hojas tienen mayor plano basal que los nanoliones, mientras que las componentes de C=O y O-C=O tienen un menor porcentaje debido a que se sitúan en los bordes y los nanoliones presentan más bordes que las nano Hojas (ver Tabla 1). Estos resultados concuerdan con las estructuras propuestas más aceptada para las nano Hojas y nanoliones de GO [36].

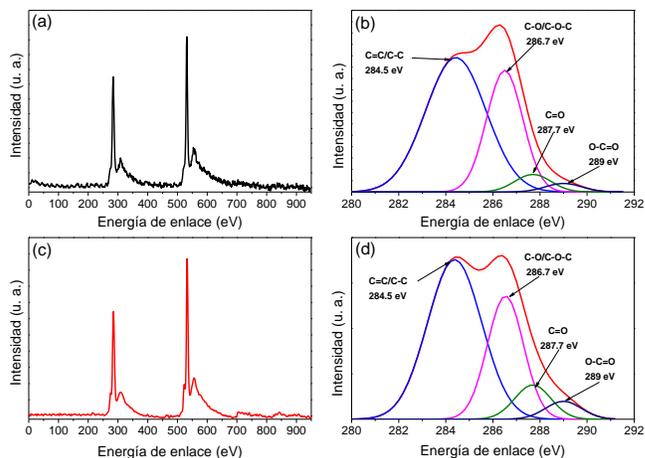


Figura 6. Análisis de XPS. Espectros generales y de deconvolución del pico principal C1s del GONS (a y b) y GONR (c y d).

Tabla 1. Cuantificación de las componentes del C 1s en el GONR y GONS.

Muestra	C=C/C-C (%)	C-O/C-O-C (%)	C=O (%)	O-C=O (%)
GONR	57.75	29.68	8.26	4.31

GONS	60.25	32.73	4.71	2.31
-------------	-------	-------	------	------

V. AGRADECIMIENTOS

IV. CONCLUSIONES

Se logró la síntesis de GO partir de hojuelas de grafito y de MWCNT mediante una reacción de oxidación química. El SEM confirmó que la morfología obtenida del GO eran nanohojas y nanolistas partiendo del grafito y de MWCNT, respectivamente. Los resultados de FTIR, UV-vis, TGA y XPS confirmaron la existencia de grupos funcionales a base de oxígeno en las nanohojas y nanolistas confirmando la oxidación exitosa para ambos materiales. Por último, el análisis cualitativo y cuantitativo del XPS mostró que el GONS tiene mayor grado de oxidación (2.11) que el GONR (1.96).

Los autores agradecen al Programa para el Desarrollo del Personal Docente (PRODEP) a través del proyecto con Folio UAS-PTC-127 y al CONACyT (beca mixta #604446), por el financiamiento para el desarrollo de este trabajo. Además del Dr. Rodolfo Cruz Silva, por su apoyo durante la realización de este proyecto.

REFERENCIAS

- [1] M.P. Down, S.J. Rowley-Neale, G.C. Smith, C.E. Banks, Fabrication of Graphene Oxide Supercapacitor Devices, *ACS Appl. Energy Mater.* 1 (2018) 707–714. doi:10.1021/acsaem.7b00164.
- [2] L. Zong, X. Li, L. Zhu, J. You, Z. Li, H. Gao, M. Li, C. Li, Photo-responsive heterojunction nanosheets of reduced graphene oxide for photo-detective flexible energy devices, *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 7736–7744. doi:10.1039/C8TA11442K.
- [3] A.K. GEIM, K.S. NOVOSELOV, The rise of graphene, in: *Nanosci. Technol.*, Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, 2009: pp. 11–19. doi:10.1142/9789814287005_0002.
- [4] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V Grigorieva, A.A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Sci.* 306 (2004) 666–669. doi:10.1126/science.1102896.
- [5] D.G. Papageorgiou, I.A. Kinloch, R.J. Young, Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites, *Prog. Mater. Sci.* 90 (2017) 75–127. doi:https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.07.004.
- [6] L. Ou, B. Song, H. Liang, J. Liu, X. Feng, B. Deng, T. Sun, L. Shao, Toxicity of graphene-family nanoparticles: a general review of the origins and mechanisms, *Part. Fibre Toxicol.* 13 (2016) 57. doi:10.1186/s12989-016-0168-y.
- [7] H.C. Lee, W.-W. Liu, S.-P. Chai, A.R. Mohamed, A. Aziz, C.-S. Khe, N.M.S. Hidayah, U. Hashim, Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene, *RSC Adv.* 7 (2017) 15644–15693. doi:10.1039/C7RA00392G.
- [8] K.K.H. De Silva, H.-H. Huang, R.K. Joshi, M. Yoshimura, Chemical reduction of graphene oxide using green reductants, *Carbon N. Y.* 119 (2017) 190–199. doi:https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.04.025.
- [9] S. Thakur, N. Karak, Alternative methods and nature-based reagents for the reduction of graphene oxide: A review, *Carbon N. Y.* 94 (2015) 224–242. doi:https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.06.030.
- [10] S.H. Dave, C. Gong, A.W. Robertson, J.H. Warner, J.C. Grossman, Chemistry and Structure of Graphene Oxide via Direct Imaging, *ACS Nano.* 10 (2016) 7515–7522. doi:10.1021/acsnano.6b02391.
- [11] J. Chen, Y. Zhang, M. Zhang, B. Yao, Y. Li, L. Huang, C. Li, G. Shi, Water-enhanced oxidation of graphite to graphene oxide with controlled species of oxygenated groups, *Chem. Sci.* 7 (2016) 1874–1881. doi:10.1039/C5SC03828F.
- [12] A.M. Dimiev, A. Khannanov, I. Vakhitov, A. Kiiamov, K. Shukhina, J.M. Tour, Revisiting the Mechanism of Oxidative Unzipping of Multiwall Carbon Nanotubes to Graphene Nanoribbons, *ACS Nano.* 12 (2018) 3985–3993. doi:10.1021/acsnano.8b01617.
- [13] B.B. Collins, XIII. On the atomic weight of graphite, *Philos. Trans. R. Soc. London.* 149 (1859) 249–259. doi:10.1098/rstl.1859.0013.
- [14] L. Staudenmaier, Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure, *Berichte Der Dtsch. Chem.*

- Gesellschaft. 31 (1898) 1481–1487. doi:10.1002/cber.18980310237.
- [15] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339. doi:10.1021/ja01539a017.
- [16] Y. Zhang, Q. Ma, S. Wang, X. Liu, L. Li, Poly(vinyl alcohol)-Assisted Fabrication of Hollow Carbon Spheres/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites for High-Performance Lithium-Ion Battery Anodes, *ACS Nano.* 12 (2018) 4824–4834. doi:10.1021/acsnano.8b01549.
- [17] D. Torres, J.L. Pinilla, R. Moliner, I. Suelves, On the oxidation degree of few-layer graphene oxide sheets obtained from chemically oxidized multiwall carbon nanotubes, *Carbon N. Y.* 81 (2015) 405–417. doi:https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.09.073.
- [18] W.S.H. Jr., R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339. doi:10.1021/ja01539a017.
- [19] J. Chen, B. Yao, C. Li, G. Shi, An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide, *Carbon N. Y.* 64 (2013) 225–229. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.055
- [20] D. V Kosynkin, A.L. Higginbotham, A. Sinitskii, J.R. Lomeda, A. Dimiev, B.K. Price, J.M. Tour, Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons, *Nature.* 458 (2009) 872–876. doi:http://dx.doi.org/10.1038/nature07872.
- [21] W. Chen, L. Yan, Preparation of graphene by a low-temperature thermal reduction at atmosphere pressure, *Nanoscale.* 2 (2010) 559–563. doi:10.1039/B9NR00191C.
- [22] Q. Peng, Y. Li, X. He, X. Gui, Y. Shang, C. Wang, C. Wang, W. Zhao, S. Du, E. Shi, P. Li, D. Wu, A. Cao, Graphene Nanoribbon Aerogels Unzipped from Carbon Nanotube Sponges, *Adv. Mater.* 26 (2014) 3241–3247. doi:10.1002/adma.201305274.
- [23] M. Jahanshahi, A.M. Rashidi, A.A. Ghoreyshi, Synthesis and Characterization of Thermally-Reduced Graphene 1, 4 (2013) 53–59. doi:10.5829/idosi.ijee.2013.04.01.
- [24] B. Xiao, X. Li, X. Li, B. Wang, C. Langford, R. Li, X. Sun, Graphene Nanoribbons Derived from the Unzipping of Carbon Nanotubes: Controlled Synthesis and Superior Lithium Storage Performance, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 881–890. doi:10.1021/jp410812v.
- [25] L. SHAHRIARY, A.A. ATHAWALE, Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach, *Int. J. Renew. Energy Environ. Eng.* 02 (2014) 58–63.
- [26] D.C. Marcano, D. V Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, Improved Synthesis of Graphene Oxide, *ACS Nano.* 4 (2010) 4806–4814. doi:10.1021/nn1006368.
- [27] E. Andrijanto, S. Shoelarta, G. Subiyanto, S. Rifki, Facile synthesis of graphene from graphite using ascorbic acid as reducing agent, *AIP Conf. Proc.* 1725 (2016) 20003. doi:10.1063/1.4945457.
- [28] A. Alazmi, S. Rasul, S.P. Patole, P.M.F.J. Costa, Comparative study of synthesis and reduction methods for graphene oxide, *Polyhedron.* 116 (2016) 153–161. doi:https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.04.044.
- [29] K. Haubner, J. Murawski, P. Olk, L.M. Eng, C. Ziegler, B. Adolphi, E. Jaehne, The Route to Functional Graphene Oxide, *ChemPhysChem.* 11 (2010) 2131–2139. doi:10.1002/cphc.201000132.
- [30] M. Fathy, T. Abdel Moghny, M.A. Mousa, A.-H.A.-A. El-Bellihi, A.E. Awadallah, Absorption of calcium ions on oxidized graphene sheets and study its dynamic behavior by kinetic and isothermal models, *Appl. Nanosci.* 6 (2016) 1105–1117. doi:10.1007/s13204-016-0537-8.
- [31] H. Mahmood, A. Habib, M. Mujahid, M. Tanveer, S. Javed, A. Jamil, Band gap reduction of titania thin films using graphene nanosheets, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 24 (2014) 193–199. doi:10.1016/j.mssp.2014.03.038.
- [32] M. Fathi, M. Saghafi, F. Mahboubi, Graphene oxide nanoribbons and their applications in supercapacitors, *J. Ultrafine Grained Nanostructured Mater.* 47 (2014) 71–76. doi: 10.7508/JUFGNSM.2014.02.003
- [33] D. Rosenthal, M. Ruta, R. Schlögl, L. Kiwi-Minsker, Combined XPS and TPD study of oxygen-functionalized carbon nanofibers grown on sintered metal fibers, *Carbon N. Y.* 48 (2010) 1835–1843. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2010.01.029
- [34] D. Briggs, G. Beamson, XPS studies of the oxygen 1s and 2s levels in a wide range of functional polymers, *Anal. Chem.* 65 (1993) 1517–1523. doi:10.1021/ac00059a006.

- [35] M.F. Abdullah, R. Zakaria, S.H.S. Zein, Green tea polyphenol-reduced graphene oxide: derivatisation, reduction efficiency, reduction mechanism and cytotoxicity, RSC Adv. 4 (2014) 34510. doi:10.1039/C4RA04292A.
- [36] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, Chem. Soc. Rev. 39 (2010) 228–240. doi:10.1039/B917103G.

Este estudio fue financiado por los autores. Los autores declaran no tener ningún conflicto de interés.

Copyright © 2020 Horacio Garrafa Gálvez, Estefanía Silva Osuna, Clemente Alvarado Beltrán, Andrés Castro-Beltrán



Este texto está protegido por una licencia [Creative Commons 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Usted es libre para Compartir —copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato— y Adaptar el documento —remezclar, transformar y crear a partir del material— para cualquier propósito, incluso para fines comerciales.

Atribución: Usted debe dar crédito a la obra original de manera adecuada, proporcionar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que tiene el apoyo del licenciante o lo recibe por el uso que hace de la obra.

[Resumen de licencia](#) - [Texto completo de la licencia](#)