

Universidad Nacional de Río Cuarto

Facultad de Ciencias Exactas, Físico-Químicas y Naturales

Departamento de Química



Preparación y caracterización de nanomateriales carbonosos avanzados. Aplicaciones en energía.

Zensich, Maximiliano Andrés

Tesis Doctoral

Doctorado en Ciencias Químicas

2019

Morales, Gustavo M.

Director

Fungo, Fernando G.

Co-Director

COMISIÓN ASESORA Y JURADO DE TESIS

Dra. María Alicia Zón

Universidad Nacional de Río Cuarto

Firma

Aclaración

Dr. Eduardo Andrés Coronado

Universidad Nacional de Córdoba

Firma

Aclaración

Dr. Rubén Darío Falcone

Universidad Nacional de Río Cuarto

Firma

Aclaración

Defensa Oral y Pública

Río Cuarto, 10 de mayo de 2019. U.N.R.C.

AGRADECIMIENTOS

A la Vicky, mi amor, mi compañera en todo este trayecto. Gracias por el apoyo constante, el aguante, los consejos. Gracias por enseñarme a ser mejor desde el ejemplo y a que uno podría cambiar el mundo sólo con una sonrisa. Gracias a mis viejos, que siempre me han dado fuerzas para seguir adelante aun cuando todo estuvo cuesta arriba. A mi tía Raquel, la gran responsable de todo esto; la que, hizo todo lo posible para que pudiera estudiar en la universidad pública. A mis hermanos: Eze, Rocío, Nayla, Ana Luz y Guille. Seguramente la vida no hubiera sido la misma sin ustedes.

A mi abuela Pitín, Tía Manuela y Tío Pedro. A mis Tíos y primos. A los chicos: Lucho, Kbza, Fede, Agu, Alejo, Pollo, Juan, Juli, Pablito, Santi, Willy, Alex, Pelado, Lukato, Mariano. Gracias por su acompañamiento constante e incansable, por ser un pilar en todo momento de la vida. A los demonios, los amigos que me ha dado la universidad y que hasta el día de hoy seguimos riéndonos un rato.

Al Gustavo (Director) y Nano (Co-Director). No es curioso el hecho de que sus funciones durante este doctorado vayan entre paréntesis. En estos 5 años, no sólo me han enseñado y transmitido sus conocimientos sin mezquindad, sino que me han formado como persona de bien, han sido consejeros en lo personal y profesional, han sido compañeros en el asado y en la política. ¡Gracias!

A los Jurados Alicia, Darío y Eduardo por el seguimiento realizado y sus aportes al crecimiento de este trabajo realizado. A los compañeros del Gran becario de quienes me llevo la riqueza de haber aprendido y compartido numerosas experiencias. Al personal técnico: Marisel, Cacho y Anita, por estar siempre dispuestos para que todo fuera más fácil. A CONICET por la beca doctoral y el financiamiento. A las políticas públicas argentinas que fueron llevadas adelante desde el año 2003 hasta el 2015 y que velaron, entre miles de derechos para el pueblo, por el desarrollo científico y tecnológico de mi país. Actualmente el gobierno de turno está aplicando fuertes recortes en el presupuesto destinado al sistema científico y tecnológico nacional. Mi mayor deseo es que los gobernantes de turno tengan a bien revertir las políticas de ajuste que han sido aplicadas desde el 2015. A todos los habitantes de la República Argentina, que con sus aportes hacen posible la educación Pública y Gratuita, derecho por el que militaré y defenderé durante el resto de mi vida.

A la Universidad Nacional de Río Cuarto por la formación académica, profesional y personal. Fueron 14 años inolvidables. Al Departamento de Química y a sus integrantes, por el tiempo compartido y por esas reuniones de consejo memorables!

Sinceramente. ¡Muchas Gracias! 

RESUMEN

En el presente trabajo de tesis, se aborda el desarrollo de nuevos métodos de síntesis de óxido de grafeno (GO) y el estudio de los efectos que se producen sobre su estructura luego de someter sus dispersiones a reacciones químicas, frente a reactivos con capacidad de producir reacciones de eliminación, adición y hasta la oxidación del mismo frente a metales capaces de formar nanoestructuras. Esto, por un lado, permitió obtener precisiones acerca de la estructura química del GO, como así la de los respectivos productos de reacción y; por el otro, permitió disponer de materiales con propiedades fisicoquímicas específicas, diferentes a la de su predecesor, dando lugar a una amplia familia de derivados de óxido de grafeno. La vasta literatura existente sobre la preparación de este tipo de materiales, se debe a su aplicación en catálisis, sensores, optoelectrónica, almacenamiento de energía, biomedicina, etc. Los estudios que se enmarcan en el desarrollo de esta tesis, se enfocan en un objetivo principal: ampliar el estado de arte sobre la química del GO.

Además, en el presente trabajo se focaliza en la descripción de las condiciones de síntesis por las que se permite la obtención de óxidos de grafeno reducido (rGO) y en la caracterización de éstos mediante el empleo de las técnicas convencionales como lo son la espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR), ultravioleta visible (UV-Visible), Raman, fotoelectrónica de rayos X (XPS) y las microscopías de fuerza atómica (AFM) y electrónica de transmisión (TEM). Luego, con base en las propiedades fisicoquímicas de los derivados reducidos, los materiales obtenidos son evaluados como adsorbentes del gas CO₂ para definir su potencial en aplicaciones de captura de carbono. Por otro lado, teniendo en cuenta la capacidad que presentan los derivados del GO frente a la formación espontánea y, en un único paso de nanoestructuras metálicas, se desarrolló la síntesis de materiales compuestos bi-(2D) y tri-dimensionales (3D) de AuNPs y GO o rGO. Además, los mismos fueron caracterizados estructuralmente a través de microscopía AFM, microscopía electrónica de barrido (SEM) y de técnicas espectroscópicas como espectroscopía de dispersión de rayos X (SEM-EDX), espectroscopía FT-IR de reflexión total atenuada (ATR) y XPS. Por último y explotando los conocimientos adquiridos sobre las estructuras 3D de rGO, se diseñaron cátodos de materiales compuestos de derivados autoensamblados de rGO con la finalidad de ser aplicados en sistemas de baterías de Li₂S.

ABSTRACT

In the present work of Thesis, the development of new methods of synthesis of graphene oxide (GO) and the study of the effects that occur on its structure after submitting its aqueous dispersions to different chemical processes is addressed. Using reagents with the capacity to produce elimination, addition and even oxidation reactions against metal cations capable of forming metal nanostructures. This, on the one hand, allowed to obtain relevant information about the chemical structure of the GO, as well as its evolution according to the reaction conditions used. This allowed, within certain experimental limitations, to design synthesis methods by which reaction products with specific physicochemical properties and different from its predecessor were obtained, giving rise to a wide family of graphene oxide derivatives. The vast existing literature on the preparation of said GO derivatives, is based on obtaining materials intended for a particular application, eg. catalysis, sensors, optoelectronics, energy storage, biomedicine, etc. In this Thesis work, the studies carried out are not only carried out with the purpose of technology transfer, but also focus on a main objective: to expand the state of the art on the chemistry of the GO.

Much of the work done focuses on the characterization of this type of materials derived from the GO. The complexity of its chemical structure and its high reactivity against any type of radiation or thermal change, makes its morphological and chemical characterization by microscopy or spectroscopy techniques, a challenge. For this reason, and in order to obtain a more accurate description of the physicochemical properties of the synthesized materials, several techniques of this type were used, among which are Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), ultraviolet visible spectroscopy (UV-Visible), Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM).

Finally, a family of graphene modified with heteroatoms, specifically designed to adsorb CO₂ and that have been designed for applications in carbon capture-storage devices, was synthesized and studied. Then, taking into account the capacity presented by the derivatives of the GO, with respect to the spontaneous formation and in a single step of metallic nanostructures, bi- (2D) and three-dimensional (3D) composite materials were obtained from AuNPs and GO or rGO, respectively. Finally, by exploiting the features of the rGO 3D structures and in order to be applied in energy conversion systems, composites of self-assembled derivatives of rGO were designed for use as cathodes in Li₂S batteries.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Comisión asesora y jurado de tesis	I
Agradecimientos.....	III
Resumen	V
Abstract.....	VII
Índice de Figuras	XIII
Índice de esquemas.....	XXI
Índice de Tablas.....	XXIII
Glosario de abreviaturas.....	XXV
1. Introducción.....	1
1.1. Del grafeno a su óxido: Óxido de grafeno (GO)	5
1.2. Reducción de óxido de grafeno: óxido de grafeno reducido (rGO).....	11
1.3. Funcionalización Química del óxido de grafeno	12
1.4. El uso estratégico del GO para la síntesis de materiales compuestos: Estudios fisicoquímicos y aplicaciones	14
2. Objetivos	17
2.1. Objetivos Generales	19
2.2. Objetivos específicos.....	19
3. Materiales y Métodos.....	21
3.1. Síntesis de Materiales	23
3.1.1. Óxido de grafeno (GO)	23
3.1.2. Reacción del GO con $[\text{AuCl}_4]^-$	25
3.1.3. Evaluación del comportamiento de GO en medio alcalino	26
3.1.4. Estudio del efecto en la modificación de las condiciones de síntesis sobre la estructura de GO. Cambios de presión y temperatura de sus dispersiones acuosas	27
3.1.5. Síntesis de Óxido de grafeno reducido (rGO)	29
3.1.6. Materiales compuestos de autoensamblados óxido de grafeno reducido (ArGO) y nanopartículas de oro (AuNPs).....	30
3.2. Técnicas de caracterización	31

3.2.1.	Espectroscopía de extinción UV-Visible	31
3.2.2.	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier FT-IR	31
3.2.3.	Microscopía de Fuerza Atómica	32
3.2.4.	Microscopía electrónica de barrido.....	32
3.2.5.	Voltamperometría Cíclica	32
3.2.6.	Espectroscopía Raman	33
3.2.7.	Espectroscopía foto-electrónica de rayos X (XPS)	35
3.3.	Aplicaciones	35
3.3.1.	Adsorción de CO ₂	35
4.	Resultados y Discusión	37
4.1.	Óxido de Grafeno	37
4.1.1.	Síntesis y caracterización de óxido de grafeno: una nueva alternativa de síntesis.	42
4.1.2.	Un nuevo método de caracterización: Reacción de GO y [AuCl ₄] ⁻¹	52
4.1.3.	El uso de la voltamperometría cíclica como método para explorar la electro actividad del GO.....	59
4.1.4.	Conclusiones parciales	63
4.2.	Comportamiento de óxido de grafeno en medio alcalino: ¿Purificación o reacción química?	65
4.2.1.	Efecto del aumento en el pH	69
4.2.2.	Estudio de la distribución superficial de defectos: Espectroscopía Raman.....	81
4.2.3.	Análisis de grupos reducibles por voltamperometría cíclica	97
4.2.4.	Conclusiones parciales	101
4.3.	Síntesis y caracterización de óxido de grafeno reducido	103
4.3.1.	Efecto de las condiciones de reacción	106
4.3.2.	Reducción de GO: efecto del reductor químico	113
4.3.3.	Conclusiones parciales	131
4.4.	Aplicaciones	133

4.4.1. Descontaminación ambiental de residuos provocados por el consumo de combustibles fósiles: Adsorción de CO ₂	135
4.4.2. Materiales compuestos de auto ensamblados de óxido de grafeno reducido (ArGO) y nanopartículas de oro (AuNPs).....	143
4.4.3. Diseño de materiales compuestos de Li ₂ S y rGO para cátodos de baterías Li-S	152
4.4.4. Conclusiones parciales.....	161
5. Conclusiones Generales	163
6. Referencias	167

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Estructuras de carbono entre las que se incluyen el (a) grafito, que consiste en láminas de grafeno apiladas, (b) diamante, y las nanoestructuras (c) 0D, fullerenos (C60), (d) nanotubos de carbono (CNT) y (e) 2D grafeno. Imagen extraída de referencia 4.....	4
Figura 1.2: Representación esquemática de modificaciones posibles en una red de carbonos sp^2	5
Figura 1.3. Modelos estructurales para el GO que han sido propuestos en bibliografía por diferentes autores.	7
Figura 1.4. A. Representación esquemática de una lámina de óxido de grafeno en donde se pueden observar los grupos funcionales oxigenados y defectos estructurales. B. Micrografía de una lámina de GO, obtenida por microscopía TEM de alta resolución, en donde pueden diferenciar los dominios oxidados (bordó), dominios aromáticos o gráficos (verde) y defectos estructurales (violeta). (Imagen extraída de referencia 21) C. Esquematización de una posible distribución de grupos funcionales oxigenados sobre una lámina de GO.....	8
Figura 1.5. Representación esquemática del “modelo de las dos estructuras” propuesto para el óxido de grafeno.	9
Figura 1.6. (a) Fotografía de una dispersión de 2 mg/mL de GO en agua antes y después de la reducción hidrotérmica a 180°C durante 24 h. (b) fotografía que muestra la fácil manipulación y resistencia mecánica de los (SGH) (c-e) Imágenes SEM con diferente magnificación de la microestructura interior de los (SGH) (f) Curva I-V a temperatura ambiente de los SGH que exhibiendo respuesta óhmica. Imagen extraída de ref 43.	13
Figura 3.1. Imagen de intermediarios de la reacción de obtención del óxido de grafeno. A la izquierda se observa el producto de la oxidación del grafito antes del agregado a la solución de H_2O_2 . A la derecha, se muestra el óxido de grafito obtenido luego del agregado al H_2O_2 . Sub-producto que será purificado para la obtención de GO.	23
Figura 3.2. A. Dispositivo experimental ensamblado para la evaluación del pH en función del tiempo durante el tratamiento hidrotérmico de GO. El mismo fue empleado hasta temperaturas de 50°C. B. Equipo de reflujo con GO en el interior del balón y con un electrodo de vidrio coectado por su entrada lateral. C. GO H_2O 100°C luego de finalizado el tratamiento hidrotérmico a 100°C. D. GO OH 100°C, obtenido luego del tratamiento hidrotérmico en medio alcalino y a 100°C.....	26
Figura 3.3. Autoclave Parr, modelo-4744, empleada en la síntesis de ArGO y sus derivados. De izquierda a derecha: recipiente de politetrafluoroetileno (PTFE) de 40mL, autoclave de acero inoxidable y accesorios de seguridad.....	28

Figura 3.4. A Fotografías de dispersiones de GO (2 mg mL^{-1}) antes del tratamiento hidrotérmico. **B.** Hidrogeles producto de dicho tratamiento. Como se puede observar en la imagen, los hidrogeles obtenidos conservan la forma del recipiente que los contiene..... 29

Figura 3.5: Espectros Raman obtenidos del material GO: En el espectro superior (línea negra), se muestra la línea de base (línea azul) a sustraer determinada por el software COBRA. El espectro inferior (línea roja) es el resultado luego de la sustracción de la línea de base y; en el mismo, se identifican las bandas características de los derivados del GO. 34

Figura 3.6: Esquema del dispositivo empleado en las determinaciones de adsorción de CO_2 . El mismo está integrado por (1) Bomba rotatoria (2) Bomba turbo-molecular (3) Válvula neumática (4) RGA. (5) Cámara de acero (6) Sensor de presión Baratron (7) Válvula aguja (8) Interfaz digital (9) Sistema de refrigeración (10) Sensor de presión (11) Cátodo caliente. 36

Figura 4.1. Espectros de extinción UV-Visible de los materiales GO_T (superior) y GO_Z (inferior)..... 44

Figura 4.2. A. Espectros de absorción FTIR de los materiales GO_T (superior) y GO_Z (inferior). B. Ampliación de la región comprendida por las frecuencias entre 1500 cm^{-1} y 1900 cm^{-1} de los espectros de absorción FT-IR de los materiales GO_T (superior) y GO_Z (inferior)..... 46

Figura 4.3. Ampliación de la región de energías abarcadas entre 900 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} , correspondiente a la zona de la huella digital de los materiales GO_T (superior) y GO_Z (inferior)..... 48

Figura 4.4. imágenes AFM del material GO_T . En la misma se pueden encontrar imágenes con resoluciones en orden creciente (A., B., C., y D.). E. Perfil de altura obtenido de la región de la imagen B. señalizada con amarillo. En la imagen B. se diferencian estructuras similares a láminas de nano-GO (círculo verde) y huecos (círculo amarillo)..... 50

Figura 4.5. imágenes de AFM del material GO_Z depositado sobre mica. En la misma se pueden encontrar imágenes con resoluciones en orden creciente (A., B., C., y D.). E. Perfil de altura obtenido de la región de la imagen C. señalizada con amarillo..... 51

Figura 4.6. Espectros de extinción de radiación UV-visible de los materiales compuestos AuNPs/GO. A la izquierda de la figura se presentan los espectros correspondientes a la serie de materiales obtenidos por la reacción a Au^{+3} y GO_T y; a la derecha, los correspondientes a la serie de materiales obtenidos por la reacción entre Au^{+3} y GO_Z 54

Figura 4.7. Imágenes AFM de los materiales en baja resolución A. GO_T^{5-4} y B. GO_Z^{5-4} y alta resolución C. GO_T^{5-4} y D. GO_Z^{5-4} 55

Figura 4.8. Imágenes TEM en orden de ampliación creciente de diferentes regiones de la muestra GO_T^{5-4} 56

Figura 4.9. Espectros de absorción FT-IR del material GO _T (superior) y del material compuesto GO _T ⁵⁻⁴ (inferior).	58
Figura 4.10. Voltamperogramas cíclicos (barrido de potencial catódico) de electrodos de carbono vitreo modificados con diferentes masas de GO _T . Los mismos fueron obtenidos a una velocidad de barrido de 0,05V/s y usando un electrodo de Hg/HgSO ₄ como referencia.	60
Figura 4.11. Voltamperogramas cíclicos (barrido de potencial catódico) de electrodos de carbono vitreo modificados con diferentes masas de GO _Z . Los mismos fueron obtenidos a una velocidad de barrido de 0,05V/s y usando un electrodo de Hg/HgSO ₄ como referencia.	61
Figura 4.12. Curva de decaimiento temporal del pH, obtenidas durante el tratamiento de GO en medio acuoso a 50°C (GO H₂O 50°C) y con 5 mL NaOH 0,098 M a las temperaturas de 5°C (GO OH 5 °C), 50 °C (GO OH 50 °C) y 100°C (GO OH 100 °C). El agregado del NaOH se realiza a tiempo cero.	69
Figura 4.13. Curva de decaimiento temporal de la concentración de OH ⁻ , calculados a partir de los datos obtenidos en la Figura 4.12 . En el eje de la derecha se representan los valores de concentración molar de OH ⁻ sólo para el caso el material GO OH 50 °C.	70
Figura 4.14. Curva de decaimiento temporal del pH, obtenidas durante el tratamiento de GO en: medio acuoso a 50°C (H₂O 50°C) y a cuyo producto se le agregó 5 mL NaOH 0,098 M a la temperatura de 50°C (H₂O 50°C/OH 5 °C) y; con 5 mL NaOH 0,098 M a la temperatura de 50°C (OH 5 °C) y a cuyo producto se le agregó una alícuota similar de NaOH a 50 °C (OH 50 °C/OH 50 °C). El agregado del NaOH se realiza a tiempo cero. ..	71
Figura 4.15. Espectros de extinción de radiación UV - Visible del GO y de los diferentes materiales obtenidos por el tratamiento térmico de GO en medio acuoso a las temperaturas de 50°C (GO H₂O 50°C) y 100°C (GO H₂O 100°C).....	73
Figura 4.16. Espectros de extinción de radiación UV - Visible del GO y de los diferentes materiales obtenidos por el tratamiento térmico de GO en medio acuso-alcalino a las temperaturas de 5°C (GO OH 50°C), 50°C (GO OH 50°C) y 100°C (GO OH 100°C).....	75
Figura 4.17. Espectros XPS de alta resolución de nivel 1s de átomos de carbono de los materiales obtenidos como consecuencia del tratamiento térmico de GO en medio alcalino (izquierda) y acuoso (derecha).	78
Figura 4.18. Espectros XPS de alta resolución de nivel 1s de átomos de carbono del GO , del material obtenido como consecuencia del tratamiento térmico de GO en medio alcalino a 100°C (GO OH 100°C) y del grafito	79
Figura 4.19. Representación de la relación I _D /I _G en función de la distancia inter-defecto (L _D) A. obtenidas mediante láser de diferente energía. B. obtenidas por irradiación láser, con	

energía de 1,96 eV (633 nm), en donde se distribuyen los estados sugeridos por Ferrari y Robertson. Imagen A. extraída de la referencia 36.	82
Figura 4.20. Espectros Raman del GO , de los materiales obtenidos como consecuencia del tratamiento hidrotérmico de GO (GO H₂O 100°C) e hidrotérmico-alcalino (GO OH 100°C).	86
Figura 4.21. Espectro Raman obtenido de la muestra GO en donde se muestra a modo de ejemplo la asignación de las señales características de dicho material.	86
Figura 4.22. A) Micrografía de AFM, topográfica, de dos láminas de GO superpuestas, depositadas sobre el sustrato de mica (fondo). B) Ampliación de una región de la imagen (A) en donde se pueden apreciar los defectos estructurales (huecos) del GO de partida.	91
Figura 4.23. Micrografías de la topografía de diferentes regiones de la muestra GO OH 100°C depositadas sobre un sustrato de mica. A) Superposición de varias láminas del material en donde se aprecian defectos estructurales macroscópicos. B) Parche del material, aislado con macro defectos estructurales. En la imagen embebida de fase se pueden apreciar las regiones correspondientes al sustrato y a la muestra. C) Topografía de una ampliación de la imagen A) en donde se aprecian los defectos estructurales producidos como consecuencia del tratamiento térmico en medio alcalino. D) Ampliación de una región de la imagen C). E) ampliación de una región de la imagen D).	92
Figura 4.24. (Izquierda) Espectros de absorción FTIR obtenidos por transmisión sobre depósitos de GO y de los materiales resultantes de su tratamiento térmico en dispersión acuosa y medio alcalino sobre obleas de silicio. (Derecha) Ampliación de la región de números de onda que se abarca entre 1000 y 2000 cm ⁻¹ . Con las franjas coloreadas se intenta facilitar la lectura de la aparición, desaparición y corrimiento de las señales presentes en dicha región.	94
Figura 4.25. Ampliación de la región abarcada entre los números de onda 1000 y 2000 cm ⁻¹ de los espectros de absorción FTIR de los materiales GO y GO OH 50°C. En la misma se muestran las consecuencias espectrales que produce la deprotonación de grupos carboxílicos de la estructura del GO.	96
Figura 4.26. Primer ciclo de voltamperogramas cíclicos de catódico de depósitos del GO y los materiales obtenidos por el tratamiento térmico en dispersión acuosa y en medio alcalino. Los voltamperogramas fueron obtenidos empleando como sustrato un electrodo de carbono vítreo y ciclados en solución de buffer PBS a pH= 6.9. Como electrodo de referencia se usó la cupla de Hg/Hg ₂ SO ₄ , K ₂ SO ₄ (sat.)	98
Figura 4.27. A. Espectros de extinción UV-Visible de dispersiones acuosas de los materiales GO y rGO-H ₂ O. B. Señales de alta resolución C1s obtenidas de los espectros XPS de los materiales GO, rGO-H ₂ O y ArGO-A. En el mismo pueden identificarse la	

emisión de enlaces C-C a 284,7eV, C-O 286,8eV y pérdida de energía por la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ a 292,1eV.	107
Figura 4.28. Espectros FTIR de transmisión de los materiales GO y rGO-H ₂ O y; variante ATR del material ArGO-A. B. ampliación de la región de energías que va desde 1500 cm ⁻¹ hasta 1900 cm ⁻¹	109
Figura 4.29. Espectro Raman del óxido de grafeno utilizado como material de partida en las diferentes reacciones de reducción. En el mismo se encuentran las deconvoluciones realizadas para las bandas características: D, G, 2D, D+D' y 2D.....	114
Figura 4.30. Espectro Raman obtenido de la muestra GO, expuesto con el fin de mostrar la deconvolución realizada para obtener posición y área de las señales necesarias en la aplicación del método de King y col.. Región de energías entre 900 cm ⁻¹ y 1900 cm ⁻¹ en donde se muestran A. Banda G, banda D' _{inf} y G verdadera B. Banda D y Banda G/G _{app} C. Bandas de segundo orden 2D, D+D' Y 2D'	117
Figura 4.31. Representación gráfica de los valores obtenidos para la diferencia D' _{inf} - G _{app} en función del material que fue determinada. En el mismo gráfico se señala el sentido en el aumento del grado de reducción y la clasificación propuesta por el método de King. ¹³²	119
Figura 4.32. Espectros de emisión fotoelectrónica de rayos X (XPS) de orbitales 1s de átomos de carbono (C1s) de los materiales obtenidos por el tratamiento térmico (ArGO A) y químico del GO (rGO NH ₄ OH, rGO Na ₂ S, rGO Na ₂ S ₂ O ₄ y rGO N ₂ H ₄).....	120
Figura 4.33. Espectros de extinción UV-Visible de los materiales reducidos, derivados del GO, normalizados frente a la masa dispersada en la solución empleada en la obtención de los mismos.....	122
Figura 4.34. A. Espectros de absorción FTIR realizados a films de los diferentes materiales obtenidos como producto del tratamiento químico del GO. B. ampliación de la región de la huella digital, comprendida por las energías que abarcan desde 1000 cm ⁻¹ hasta 1900 cm ⁻¹	124
Figura 4.35. Espectro XPS de orbitales 2p de átomos de azufre (S2p)	125
Figura 4.36. A. Espectros de emisión de niveles 1s de átomos de nitrógenos insertados en los materiales rGO H ₂ O, rGO NH ₂ OH y rGO N ₂ H ₄ . B. Esquema de la distribución de funcionalizaciones nitrogenadas en una lámina de rGO. Las mismas se encuentran discriminadas según su clasificación (N-5, N-6, N-Q y N-X) y emisión de niveles N1s...	127
Figura 4.37. Cinética de adsorción de CO ₂ del material rGO-NH ₄ OH, sometido a una presión de 23 Torr. En la imagen se pueden identificar la frecuencia a la presión de base (f ₀), aumento de frecuencia debido a la inyección de CO ₂ y la frecuencia de saturación (f _s).	136

Figura 4.38. Cinética de adsorción, a una presión de CO ₂ de 23 Torr, de los materiales A) GO y B) rGO-NH ₄ OH.	138
Figura 4.39. Cinéticas de adsorción para una película de GO con una masa de 32 µg/cm ² . Los valores a la derecha de la figura se corresponden con la presión de CO ₂ en la cámara medida en unidades de Torr.....	139
Figura 4.40. A. Gráfica que representa el cambio de la frecuencia de resonancia del cristal de cuarzo en función de la presión de CO ₂ en el compartimiento de medición. B. Representación de los valores de la respuesta en el cambio de frecuencia en función de la presión de CO ₂ del cristal de cuarzo desnudo (azul) y el cristal de cuarzo modificado con GO (naranja).	140
Figura 4.41: Isotermas de adsorción de CO ₂ , obtenidas a 20°C, correspondientes a los materiales derivados del GO, sintetizados en esta tesis.....	141
Figura 4.42. Imágenes obtenidas por microscopía SEM de diferentes secciones del material ArGO, con el fin de mostrar A. la superficie; B. y C. la estructura de la pared; D. la estructura porosa interna. E. morfología de poros.	145
Figura 4.43. Imágenes SEM/EDX obtenidas de los materiales i) ArGO, ii) ArGO A Au ⁺³ , iii) ArGO H Au ⁺³ (imp), iv) ArGO A Au ⁺³ (imp). En todas las imágenes se muestran las distribuciones de los elementos C, O y Au.	146
Figura 4.43. Espectros XPS de energía de electrones 4f de átomos de oro obtenido del material (A.) ArGO A Au ⁺³ . B. Simulación del espectro XPS de una distribución de átomos de oro con estado de oxidación Au ⁰ /Au ⁺¹ (10:1).	147
Figura 4.44: Espectros de absorción FT-IR obtenidos mediante la variante de reflectancia total atenuada (ATR) de los materiales ArGO y sus derivados modificados con oro mediante la técnica en un único paso, ArGO A Au ⁺³ ; e impregnación: ArGO H Au ⁺³ (IMP) y ArGO A Au ⁺³ (IMP).	148
Figura 4.45. Espectros XPS de electrones 1s de átomos de carbono obtenido del material A. ArGO A B. ArGO A Au ⁺³ . En los mismos se muestran las señales resultantes luego de realizado el análisis espectral.....	150
Figura 4.46 Espectros XPS de O1s obtenido del material A. ArGO-A y B. ArGO-A Au ⁺³ . En los mismos se muestran las señales resultantes luego de la deconvolución.	152
Figura 4.47. Imágenes SEM de (a) baja (b) mayor ampliación y (c) TEM del aerogel de rGO. Imágenes SEM de (d) baja (e) mayor ampliación y (f) TEM con el patrón SAED (imagen interna) del material compuesto MoS ₂ @rGO. (g) Segunda imagen SEM de material compuesto MoS ₂ @rGO y su correspondiente mapeo de elementos C, Mo y S obtenido por EDX. La barra interna indica la escala de 1 µm. Todas las imágenes fueron tomadas luego del pretratamiento que comprende el calentamiento de los aerogeles a 900°C en una atmósfera de argón.....	156

Figura 4.48. (a) Respuesta de la capacidad carga para el ciclado a 0,1 C de baterías Li-S con cátodos de MoS₂/rGO y MoS₂@rGO. **(b)** Evaluación de la retención de capacidad en función de la velocidad de carga.....158

Figura 4.49. Respuesta de la capacidad carga para el ciclado extendido (200 ciclos) a 0,1C de baterías Li-S con cátodos de MoS₂/rGO y MoS₂@rGO.....159

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 4.1. Representación esquemática de la síntesis de GO a partir del uso del método de Marcano y col.....	40
Esquema 4.2. Ilustración de una lámina de grafeno provista por defecto estructurales del tipo puntuales.	84
Esquema 4.3. Ilustración de una lámina de grafeno provista únicamente por defecto estructurales del tipo lineales (izquierda) en donde se destaca la distancia inter-cristalita L_a . Conjunción de dos tipos de defectos lineales y puntuales en una lámina de grafeno (derecha).	88
Esquema 4.4. Estructura química propuesta para el material ArGO-A. En la misma se pueden encontrar regiones aromáticas, regiones funcionalizadas con estructuras oxigenadas del tipo alcohol, quinona, éster, lactona, dioxano, pirano, furano y; por último, cadenas carbonadas y anillos insaturados.....	112
Esquema 4.5. Grupos funcionales con azufre en su estructura y sus correspondientes energías de emisión XPS de niveles 2p de átomos de azufre.....	126
Esquema 4.6. Posibles reacciones de modificación con nitrógeno mediada por la reacción entre el GO y el reductor, hidracina.	128
Esquema 4.7. Posibles reacciones de grafitización mediada por la deshidratación de láminas gráficas modificadas con grupos funcionales nitrogenados.	129

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1. Resumen de los diferentes GOAu obtenidos indicando volúmenes de soluciones de GO y $[\text{AuCl}_4]^{-1}$ para llevar adelante los protocolos de reacción.....	25
Tabla 4.1. Información espectral colectada de los espectros XPS de los diferentes materiales obtenidos como producto del tratamiento térmico del GO en medio acuoso y acuoso-alciano. En el mismo se indica la posición de las señales C1s, O1s; la composición atómica de C y O calculada a partir de las áreas de sus señales y; la relación C/O determinada a partir de la relación en la proporción atómica de C y O.	76
Tabla 4.2. Valores de la posición e intensidad promedio de las bandas D y G obtenidos del análisis de los espectros Raman del GO y los materiales obtenidos como consecuencia de su tratamiento térmico en dispersión acuosa y medio alciano. También se muestran los valores correspondientes a las relaciones I_D/I_G calculadas para cada material.	87
Tabla 4.3. Valores del área calculada para las bandas D y G (A_D y A_G) y la relación de las mismas (A_D/A_G); obtenidos del análisis de los espectros Raman del GO y los materiales obtenidos como consecuencia de su tratamiento térmico en dispersión acuosa y medio alciano. También se muestran los valores correspondientes a las variables $(A_D/A_G)E_L^4$ y el ancho de banda a mitad de altura de la banda G (Γ_G) calculadas para cada material.	89
Tabla 4.4. Resumen de los potenciales (vs la cupla de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{sat.})$) a los que aparecen las señales de los voltamperogramas cíclicos mostrados en la Figura 4.26 ; correspondientes al GO y a los materiales obtenidos por el tratamiento térmico en dispersión acuosa y en medio alciano.....	99
Tabla 4.5 Valores de la posición promedio de las bandas D, G, 2D, D+D' Y 2D' obtenidos del análisis de los espectros Raman de los materiales sintetizados. También se muestran los valores correspondientes a las relaciones I_D/I_G calculados para cada material.....	114
Tabla 4.6. Resumen de la posición de las señales XPS de alta resolución obtenidas para la emisión de orbitales C1s y O1s de los materiales obtenidos por el tratamiento térmico y químico del GO. Además, se muestran los valores obtenidos para la cuantificación de especies atómicas (C y O) y el valor obtenido para el cálculo de la relación C/O de todos los materiales.....	116
Tabla 4.7. Posición de las bandas G_{app} y 2D' extraídas de los espectros de los materiales. A partir de la banda 2D' se calculó la banda D'_{inf} lo que posteriormente, permitió calcular la diferencia $D'_{\text{inf}} - G_{\text{app}}$. Todos los valores se incluyen en la tabla.....	118
Tabla 4.8. Posiciones en energía de las señales de electrones C1s para muestras de ArGO y ArGO-A Au^{+3} . A partir de las concentraciones calculadas por el área de la señal	

deconvolucionada (Conc. %), se estableció la proporción relativa de la especie a calcular su proporción (Cx) frente al área de la señal de enlaces C=C. ($C_x/C_{C=C}$)..... 151

GLOSARIO DE ABREVIATURAS

AFM	Atomic force microscopy, Microscopía de fuerza atómica
ArGO	Autoensamblado de óxido de grafeno reducido
ArGO-A	Aerogel autoensamblado de óxido de grafeno reducido
ArGO-A Au ⁺³	Aerogel autoensamblado de óxido de grafeno reducido y oro sintetizado en un único paso
ArGO-A Au ⁺³ (imp)	Aerogel autoensamblado de óxido de grafeno reducido y oro sintetizado por impregnación
ArGO-H	Hidrogel autoensamblado de óxido de grafeno reducido
ArGO-H Au ⁺³	Hidrogel autoensamblado de óxido de grafeno reducido y oro sintetizado en un único paso
ArGO-H Au ⁺³ (imp)	Aerogel autoensamblado de óxido de grafeno reducido y oro sintetizado por impregnación
At %	Composición atómica porcentual
ATR	Attenuated total reflectance, Reflectancia total atenuada
AuNPs	Au Nanoparticles, Nanopartículas de oro
AuNPs@GO	Material compuesto de óxido de grafeno y nanopartículas de oro
C1s	Orbital 1s del átomo de carbono
CNT	Carbon nanotube, Nanotubo de carbono
col.	Colaboradores
DSM	Dynamic structural model, Modelo dinámico estructural
DXR	Doxorrubicina
EC	Eficiencia coulombica
EDS - EDX	Energy dispersive X-ray spectroscopy, Espectrometría de dispersión de energía de rayos X
EGO	Electrochemically generate graphite oxide, Óxido de grafito electroquímicamente generado

E_L	Energía de láser
f_0	Frecuencia de base
FMWH	Full width at half maximum, Anchor a la altura media del pico
f_s	Frecuencia de saturación
FT	Fourier transform, Transformada de Fourier
GO	Graphene oxide, Óxido de grafeno
GOs	Graphene óxides, Óxidos de grafeno
GO _T	Óxido de grafeno obtenido por el método de Marcano y col.
GO _Z	Óxido de grafeno obtenido por el método de Zensich.
HR-TEM	High-resolution transmission electron microscopy, Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
IR	Infrared Spectroscopy, Espectroscopía infrarroja
L_a	Distancia intercristalita
L_D	Distancia interdefecto
Li ₂ S/rGO	Material mezcla de óxido de grafeno reducido y sulfuro de litio
Li ₂ S@rGO	Material compuesto de óxido de grafeno reducido y sulfuro de litio
LiPS	Polisulfuro de litio
mGO	Modified graphene oxide, Óxido de grafeno modificado
MoS ₂ /rGO	Material mezcla de óxido de grafeno reducido y sulfuro de molibdeno
MoS ₂ @rGO	Material compuesto de óxido de grafeno reducido y sulfuro de molibdeno
MWCNT	Multi-walled carbon nanotube, Nanotubo de carbono de pared múltiple
NLO	Non lineal optic properties, Propiedades ópticas no lineales
O1s	Orbital 1s del átomo de oxígeno
OD	Oxidation Debris, Residuos de oxidación

PBS	Phosphate buffered saline, Solución amortiguadora de fosfatos
PL	Photoluminescence, Fotoluminiscencia
QCM	Quartz crystal microbalance, Microbalanza de cristal de cuarzo
rGO	Reduced graphene oxide, Óxido de grafeno reducido
rGO-H ₂ O	Óxido de grafeno reducido en medio acuoso
rGO-N ₂ H ₄	Óxido de grafeno reducido con hidracina
rGO-Na ₂ S	Óxido de grafeno reducido con sulfuro de sodio
rGO-Na ₂ S ₂ O ₄	Óxido de grafeno reducido con tiosulfato de sodio
rGO-NH ₄ OH	Óxido de grafeno reducido con hidróxido de amonio
rGOs	Reduced graphene oxides, Óxidos de grafeno reducidos
SAED	Selected area diffraction, Difracción de electrones área selecta
SCE	Saturated calomel electrode, Electrodo de calomel saturado
SEI	Solid electrolyte interphase layer, Lámina de electrolito sólido
SEM	Scanning Electron Microscopy, Microscopía electrónica de barrido
TEM	Transmission electron microscopy, Microscopía electrónica de transmisión
UHV	Ultra high vacuum, Vacío ultra alto, Ultra alto vacío
UV	Ultravioleta
VC	Voltamperometría cíclica
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy, Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
XRD	X-Ray Diffraction, Difracción de rayos X

1. INTRODUCCIÓN

La escasez de energía y la contaminación ambiental son problemas graves que la humanidad está empezando a sentir de manera concreta. Resulta así, la necesidad de desarrollar métodos y materiales que se presenten como alternativas a las fuentes de energía convencionales a partir de la generación de energía con bajo costo de producción, limpia, renovable y segura. El reciente aumento en la demanda de este tipo de fuentes energéticas, ha permitido el vertiginoso desarrollo de distintas áreas de la ciencia destinadas a la búsqueda de nuevos dispositivos que sean capaces de llevar adelante tres acciones en simultáneo: generación y almacenamiento de energía mediante procesos que no sean fuente de contaminación ambiental o que, en el mejor de los casos, produzcan la polución del ambiente circundante. Con la expectativa de satisfacer estos requisitos, se han logrado avances en el desarrollado de celdas solares, pilas de combustible, técnicas de disociación de agua ("*water splitting*"), etc. que permitieron la conversión de energía obtenida de fuentes renovables, especialmente del sol y del agua, en combustibles o electricidad. Por otro lado, la creación de dispositivos destinado al almacenamiento de energía tales como super-capacitores, baterías de ión-litio y, en menor medida, almacenadores de hidrógeno, han logrado suplir las características intermitentes de la mayoría de las fuentes de energías renovables ya existentes. Por último, y como producto de grandes esfuerzos en investigación, están surgiendo nuevos materiales con propiedades adsorbentes, capaces de capturar sustancias propensas a actuar como contaminantes del medioambiente. Estos materiales están siendo destinados a mitigar, o bien remediar, el daño ambiental causado por el uso de las actuales fuentes de energía.

Las modernas tecnologías destinadas a la generación y/o almacenamiento de energía, obtenidas a partir de fuentes renovables requieren, en la mayoría de los casos, de materiales con características tales como alta capacidad catalítica y selectividad, gran área superficial, resistencia mecánica y térmica, además de factibilidad para modular sus propiedades electrónicas y químicas, etc. Por lo general, los materiales que reúnen estas condiciones se presentan en una limitada disponibilidad, son costosos y/o poco amigables con el ambiente. A partir del desarrollo de nuevas áreas en la investigación de nanociencias, los nano-materiales y alótropos del carbono¹ (**Figura 1.1**) fueron presentados como potenciales alternativas, cumpliendo con las exigencias fisicoquímicas necesarias para suplir estas falencias. Su abundancia y ligereza junto a sus excelentes propiedades mecánicas, químicas y eléctricas permitieron que los fullerenos (estructuras 0D), los nanotubos de carbono (estructuras 1D) luego y, más recientemente, los grafenos (estructuras 2D), fueran materiales ideales para su uso en disciplinas involucradas en el desarrollo del sector energético². Particularmente, los nano-objetos derivados de carbono (nanotubos, grafenos y nanopartículas) tienen numerosas ventajas comparadas con materiales metálicos y semiconductores clásicos.^{3,4} i) Una de las ventajas más evidentes

es la capacidad que tiene el átomo de carbono para combinarse covalentemente con una gran cantidad de elementos de la Tabla Periódica.^{5,6}

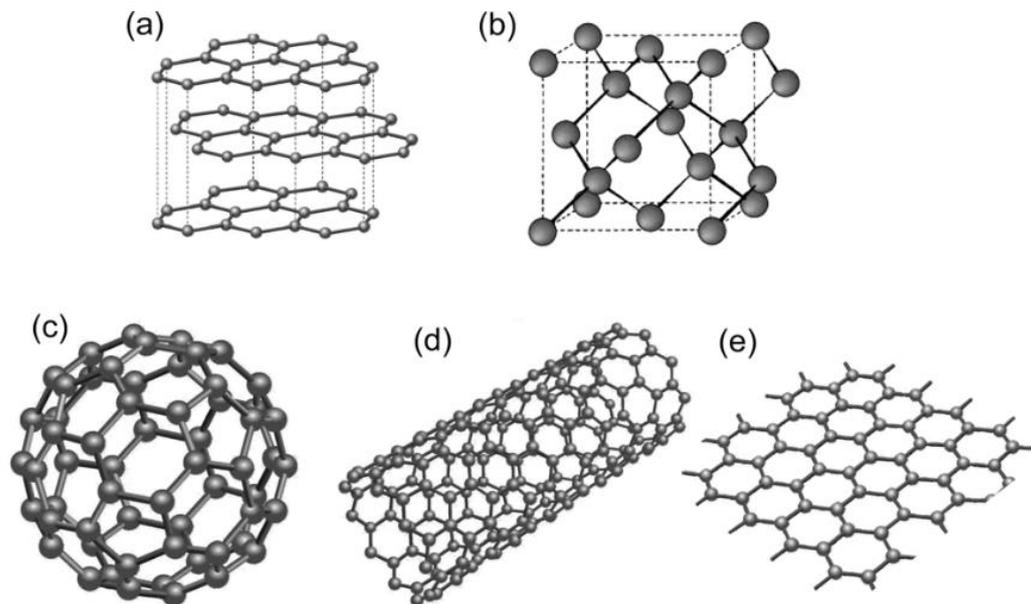


Figura 1.1: Estructuras de carbono entre las que se incluyen el **(a)** grafito, que consiste en láminas de grafeno apiladas, **(b)** diamante, y las nanoestructuras **(c)** 0D, fullerenos (C60), **(d)** nanotubos de carbono (CNT) y **(e)** 2D grafeno. Imagen extraída de referencia 4.

Esta característica química, permite la modificación de dichos nano-materiales mediante dos tipos de reacciones orgánicas clásicas: sustitución, situación en la que es reemplazado un átomo de la red sp^2 (**A en Figura 1.2**) o adición, que consiste en el anclaje de grupos funcionales a la red sp^2 (**R en Figura 1.2**). ii) Dependiendo del tipo de modificación insertada, se puede ver mejorada su procesabilidad, indispensable para la construcción de dispositivos y modular las propiedades fisicoquímicas (ópticas, electrónicas y superficiales), requeridas para una aplicación determinada. iii) Otra de las ventajas que presentan los nano-objetos de carbono son: por una parte, su gran área superficial y; por la otra, una estructura gráfitica que le confiere una gran estabilidad química y mecánica. iv) Por último, estos nano-objetos de carbonos y, dentro de estos los grafenos y nanopartículas, presentan la ventaja de ser abundantes, de económica obtención y de fácil modulación en sus dimensiones.⁷

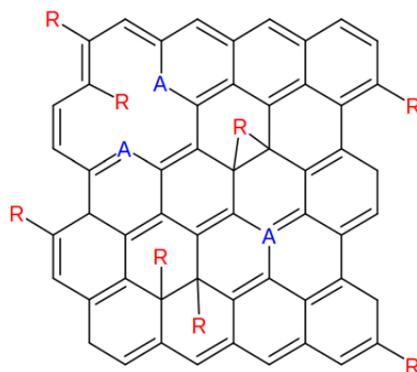


Figura 1.2: Representación esquemática de modificaciones posibles en una red de carbonos sp^2 .

1.1. DEL GRAFENO A SU ÓXIDO: ÓXIDO DE GRAFENO (GO)

El grafeno, que es una de las formas alotrópicas del carbono, tiene una estructura bidimensional dada por una monocapa de átomos de carbono con hibridación sp^2 . Si bien su denominación y, el primer indicio de su existencia, fue dada por Boehm en 1986,⁸ el material permaneció como una curiosidad hasta 2004 cuando Novoselov y Geim lograron aislar láminas de grafeno⁹. La disponibilidad física del material permitió estudiar sus propiedades físicoquímicas y así confirmar las afirmaciones realizadas por Boehm en las que se sugería que, dentro de los límites teóricos establecidos, las propiedades físicoquímicas del grafeno superaron ampliamente a las presentes en cualquier otro material: gran movilidad electrónica a temperatura ambiente, de $2,5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (límite teórico $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$);¹⁰ módulo de Young de 1 TPa, muy cercano al teórico;¹¹ muy alto valor de conductividad térmica, superior a 3000 W mK^{-1} ;¹² absorción óptica de exactamente $\pi\alpha \approx 2,3\%$ (en el límite del infrarrojo, en donde α es la constante de la estructura fina);¹³ impermeabilidad a muchos gases;¹⁴ posibilidad de soportar densidades de corriente extremadamente altas (un millón de veces más que el cobre).¹⁵

Síntesis

En la mayoría de las aplicaciones en las que se emplean grafenos, éstos son químicamente modificados con el fin de obtener materiales con sus propiedades físicoquímicas, superficiales, mecánicas, electrónicas y ópticas definidas.¹⁶ El principal precursor para la obtención a gran escala de estos derivados modificados es el óxido de grafeno (GO)¹ el cual puede ser sintetizado a partir de grafito utilizando métodos de bajo

¹ En la literatura se habla de "óxido de grafeno" como si se tratase de un único compuesto, cuya estructura y propiedades son definidas, reproducibles y constantes a lo largo del tiempo. Esto no es estrictamente correcto, se trata de una familia de compuestos cuyas propiedades dependen del grafito de partida, el proceso de oxidación del grafito para producir el óxido de grafito, el método utilizado para la purificación-exfoliación del óxido de grafito para dar el óxido de grafeno y la posterior purificación y almacenaje del mismo. Esto hace que los datos que se encuentran en la literatura muchas veces sean confusos y difíciles de reproducir.

costo y fácilmente escalables¹⁷. Particularmente, las técnicas empleadas para tal fin se basan en la adición de grupos funcionales oxigenados a las láminas de grafeno que componen al grafito, mediante el empleo de medios sumamente oxidantes, como así lo propone el método de Hummers y Offeman.¹⁸ Si bien, la técnica propuesta por Hummers es una de las más populares a la hora de sintetizar GO, ésta no brinda el control sobre las modificaciones insertadas en los dominios aromáticos de las láminas de grafeno; siendo esto causal de modificaciones en las propiedades fisicoquímicas del material resultante y la de sus derivados. Por este motivo, y como alternativa, surgieron otros métodos de síntesis que permitieron establecer un mayor control sobre las características químicas de los productos obtenidos a través de modificaciones en las condiciones de síntesis; tales como, la composición del medio oxidante¹⁹, la temperatura y el tiempo de reacción.²⁰ Entre estos métodos de obtención de GO es posible encontrar que en dos de ellos, los propuestos por Marcano¹⁹ y Eigler²⁰; cuyos productos son particularmente destacados ya que durante su obtención se conserva en gran medida la estructura gráfica del material del cual provienen.

Estructura

Paralelamente al desarrollo de los métodos de obtención de óxido de grafito, la elucidación estructural y por ende química, implicó un gran esfuerzo de investigación. Los consecutivos modelos propuestos para el óxido de grafeno concuerdan en que su estructura está compuesta por unidades repetitivas y regulares de ciclohexanos, funcionalizadas por átomos de oxígeno unidos covalentemente a la matriz de átomos de carbono. El tipo y distribución de interacciones que se producen entre los átomos de carbono y sus funcionalizaciones son los que permiten diferenciar un modelo del otro. La aparición de los primeros modelos de óxido de grafeno data del año 1939, cuando Hofmann y Holst propusieron que el material estaba formado por unidades repetitivas de 1,2-epóxido (C₂O) dispersos en los planos basales de una lámina de grafeno²¹. Luego, en 1947, Ruess lo modificó contemplando que solo $\frac{1}{4}$ de los ciclos hexanos se encontraban funcionalizados por 1,3-epóxidos y grupos oxhidrilos (-OH) en la posición 4; evidenciando un cambio parcial de sp² a sp³ en la hibridación de la estructura de Hofmann²². Cabe destacar que Ruess, fue el primero que incluyó a los átomos de H en la estructura del óxido de grafeno. Más tarde, en 1969, Sholz y Boehm sugirieron un modelo en donde fueron reemplazados los grupos epóxido y éter por una estructura regular de especies quinoidales y ácidos carboxílicos, los cuales explicaban la acidez de estos materiales²³. Por su parte, Nakajima y Matsuo presentaron una estructura similar a un compuesto de grafito intercalado. En el mismo, dos láminas de óxido de grafeno se encuentran unidas por enlaces C-C

perpendiculares y los grupos carbonilos e hidroxilos están presentes en un número que depende del grado de hidratación del óxido de grafeno ²⁴. Los modelos anteriormente mencionados, en su mayoría, se determinaron por estudios de composición elemental, reactividad química y difracción de rayos X (DRX). Dichos modelos se presentan en la **Figura 1.3**.

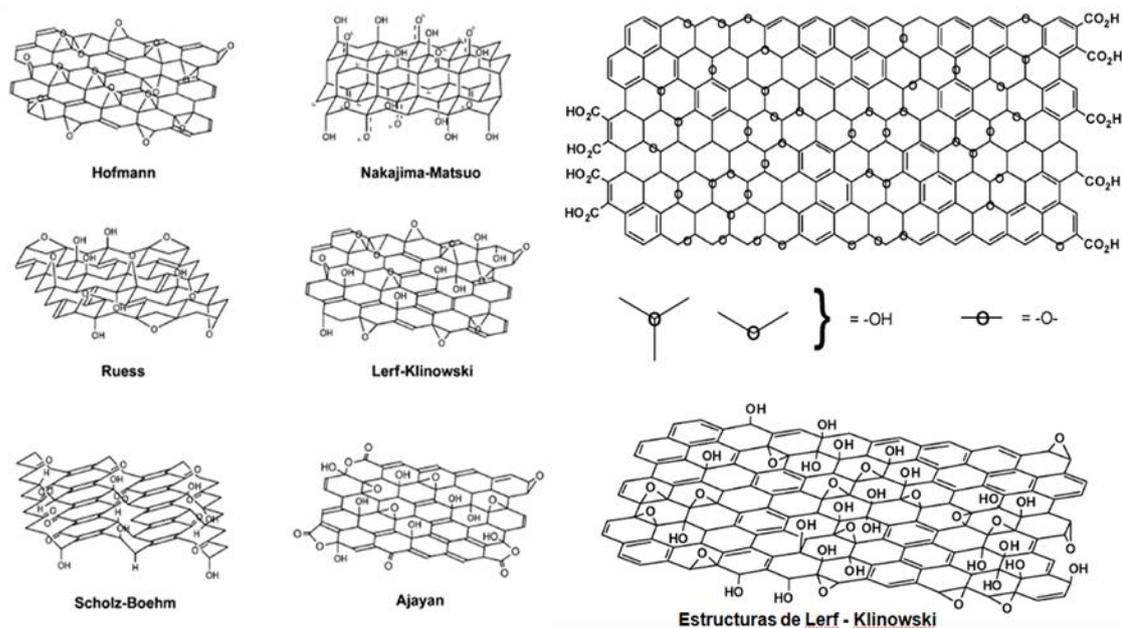


Figura 1.3. Modelos estructurales para el GO que han sido propuestos en bibliografía por diferentes autores.

El desarrollo de tecnologías aplicadas a técnicas para la caracterización de materiales facilitó, de cierta manera, la elucidación estructural del óxido de grafeno y sus derivados. Los modelos más recientes se enfocan en una alternativa meta estable, no estequiométrica y amorfa en lugar de una red de “panal de abeja”. Ciertamente, el más aceptado es el de A. Lerf y J. Klinowski. Utilizando técnicas de espectroscopía de resonancia magnética nuclear en estado sólido y ¹H y ¹³C MAS RMN diferenciaron dos tipos de regiones en el mismo material. El óxido de grafeno que ellos postularon consistía en una región aromática con anillos bencenos no oxidados y otra región con anillos alifáticos de 6 miembros. Las funcionalizaciones, tales como 1,2-epóxidos y grupos oxhidrilos, se encontraban ampliamente distribuidos en el plano basal mientras que en los bordes y defectos hallaban principalmente grupos carboxílicos (-COOH) entre algunos grupos -OH²⁵. De hecho, en observaciones recientes del óxido de grafeno por microscopía de transferencia electrónica de alta resolución (HR-TEM) se pudieron identificar la presencia de tales estructuras en las láminas de GO, de acuerdo con el modelo de Lerf-Klinowski.

Tour, en cambio, tomó un enfoque diferente en la elucidación estructural. Para esto, elaboró un nuevo método de síntesis en el que reemplazó el agua usada como solvente

por alcohol y obtuvo como producto un material con predominio de grupos epóxido al que llamó “óxido de grafito pristino”.²⁶ Esto le sirvió para establecer un contraste con la interpretación clásica en la cual los grupos responsables de la acidez son los grupos carboxílicos, sugiriendo que las propiedades ácidas son dadas por el equilibrio que presentan los grupos cetona con su forma hidratada y sulfatos parcialmente hidrolizados unidos al plano basal del GO. Esto indica que el óxido de grafito no existe como una estructura estática con un conjunto definido de grupos funcionales sino que, son generados gradualmente por la interacción del material con agua cambiando las propiedades ácidas del material²⁷.

En resumen, el GO se caracteriza por ser un material no estequiométrico y metaestable en solución acuosa,²⁷ dueño de una estructura híbrida en la que se conjugan, en una misma matriz, una distribución de zonas aromáticas o gráficas (**Figura 1.4 A y B**) compuestas por una red de átomos de carbono con hibridación sp^2 , aisladas por regiones con carbonos sp^3 producidas por la presencia de diversas funcionalizaciones orgánicas oxigenadas (**Figura 1.4 C**)²⁸; que hacen del GO, un material con una alta reactividad química.

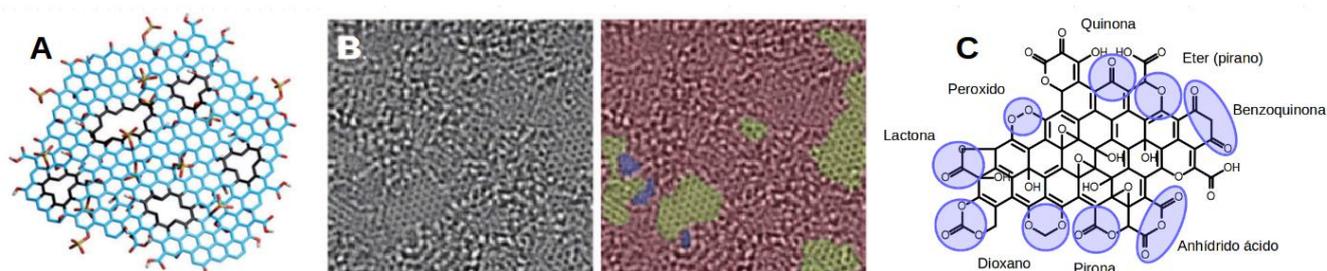


Figura 1.4. **A.** Representación esquemática de una lámina de óxido de grafito en donde se pueden observar los grupos funcionales oxigenados y defectos estructurales. **B.** Micrografía de una lámina de GO, obtenida por microscopía TEM de alta resolución, en donde pueden diferenciar los dominios oxidados (bordó), dominios aromáticos o gráficos (verde) y defectos estructurales (violeta). (Imagen extraída de referencia 21) **C.** Esquematización de una posible distribución de grupos funcionales oxigenados sobre una lámina de GO.

Recientemente, se ha propuesto un nuevo modelo estructural para el GO, denominado “el modelo de los dos componentes” en el que se sostiene que estos materiales se componen de una mezcla de residuos carbonosos altamente oxidados (OD, siglas que provienen de su nombre en inglés, *oxidation debris*) y láminas de grafito pobremente funcionalizadas (**Figura 1.5**).²⁹ Sin embargo, este modelo estructural de dos componentes fue muy criticado por Dimiev, quien propone que estos residuos de oxidación no son intrínsecos del material; sino que, son generados durante el tratamiento del GO con medios fuertemente alcalinos, empleados con el fin de eliminar estos OD.³⁰ En esta misma línea de pensamiento, recientemente se ha publicado un trabajo donde se sintetizó un sistema artificial de dos componentes y, mediante estudios espectroscópicos de absorción y fluorescencia, se muestra que la respuesta del sistema combinado es claramente

diferente a las del GO.³¹ Por estos motivos y, a pesar de varias décadas de esfuerzos en investigación, es claro que la estructura química del GO y sus derivados aún no se encuentra totalmente definida; siendo ésta una causa de un intenso debate.^{31,32} El que no existan precisiones exactas sobre la estructura química de estos materiales hace que sea muy difícil el diseño de rutas de síntesis para la obtención de derivados de óxido de grafeno con propiedades fisicoquímicas definidas. Resulta así que la mayor parte de los GO son modificados utilizando métodos y reactivos poco específicos; dando como resultado, materiales cuya estructura química no siempre se acerca a la deseada.

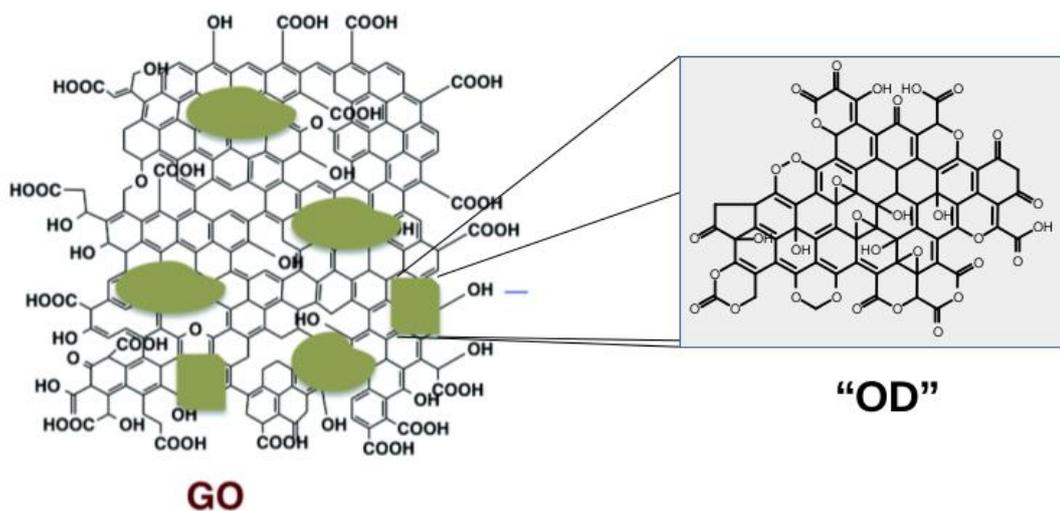


Figura 1.5. Representación esquemática del “modelo de las dos estructuras” propuesto para el óxido de grafeno.

Propiedades Fisicoquímicas

Debido a su estructura 2D y a la existencia de varios grupos funcionales oxigenados en ella, el GO exhibe varias propiedades que pueden ser sumamente dependientes del material de partida –grafito–, del método de síntesis –ej, en el caso de la síntesis oxidativa química: tipo y concentración de oxidante, medio utilizado, temperatura y tiempo de reacción– y purificación. La estructura química del GO y, por tanto, sus propiedades fisicoquímicas, también pueden resultar sensibles a las condiciones de almacenamiento: ej. en seco, hidratado, en solventes orgánicos, en presencia o ausencia de luz, etc. Entre las propiedades de interés para posibles aplicaciones se incluyen propiedades electrónicas, térmicas, ópticas, mecánicas y electroquímicas. Como se verá más adelante, algunas propiedades del GO se ven disminuidas frente a las del grafeno; pero, la mayor ventaja que presenta frente a éste es su reactividad química y procesabilidad, que permiten efectuar sobre él un sinnúmero de reacciones químicas. A continuación, se describen brevemente algunas de ellas.

La conductividad del GO, como propiedad electrónica, es fuertemente dependiente de su estructura atómica y grado de dopaje. Más precisamente, depende de la densidad de defectos que son producidos por átomos de carbono con hibridación sp^3 , presentes en la estructura base grafénica. En general, films hechos a base de GO se comportan como aislantes y esto es debido a la diferencia de energía existente entre la densidad de estados electrónicos π enlazantes y su estado excitado (banda de conducción), produciendo valores de resistencia del orden de $10^{12}\Omega/sq$ o mayores. La naturaleza aislante intrínseca del GO proviene de la cantidad de enlaces simples C-O en donde el carbono enlazante con hibridación sp^3 produce la ruptura de la extensión de la conjugación de dobles enlaces generando así una barrera al transporte de electrones por parte del GO. Estas propiedades pueden ser parcialmente recuperadas mediante una serie de tratamientos químicos y térmicos que se realizan sobre el GO con el fin de producir la reducción del mismo (rGO, remoción de grupos funcionales oxigenados). Como fruto de esto, el nuevo material rGO presenta menor resistencia al transporte de carga en varios órdenes de magnitud ($\sim 1000\Omega/sq$) adquiriendo propiedades de semiconductor y en muchos casos hasta de un semimetal.

Además de estas interesantes propiedades electrónicas, al GO se le pueden sumar propiedades ópticas como la fotoluminiscencia (PL). Se ha encontrado que esta luminiscencia produce emisión en el intervalo de longitudes de onda que va desde el UV cercano (azul) hasta el IR cercano del espectro electromagnético; y por esto, el GO es potencialmente aplicable en la fabricación de biosensores fluorescentes y en optoelectrónica. Por otra parte, se ha observado también que la PL puede ser “ajustada” por cambios de pH, energía de excitación y grado de reducción del GO. El origen de la emisión es aún hoy materia de estudio. En este sentido han sido propuestos distintos mecanismos que van desde los simples, en donde se propone que el origen de la fotoluminiscencia se da por transiciones electrónicas entre diferentes niveles de energía³³ o; los más complejos, como el recientemente propuesto “corrimiento al rojo por efecto de borde gigante” (“*giant red-edge effect*”)³⁴. Por otra parte, y al igual que el grafeno, GO posee propiedades ópticas no lineales (NLO). Al igual que las propiedades ópticas, las propiedades NLO pueden ser modificadas cambiando el grado de oxidación del GO³⁵.

Modificación química del óxido de grafeno

Debido a la polaridad que le confieren los diferentes grupos funcionales oxigenados (carboxilos, carbonilos, oxhidrilos, etc), el GO puede ser disperso en solventes como agua, N,N-dimetilformamida (DMF) y dimetilsulfóxido (DMSO). Esto hace posible que sobre la estructura carbonada del GO se puedan aplicar diferentes técnicas sintéticas que permiten

la adición, sustitución y eliminación de grupos funcionales de la misma; así como también formar parte de materiales compuestos y hasta formar estructuras tridimensionales en reacciones hidrotérmicas de dispersiones de GO. Por estos y más motivos, el GO se ha convertido en un precursor muy valioso para la obtención de materiales con propiedades similares a las del grafeno, pero con la capacidad de ser solubles o procesables, lo que lo hacen aplicables en un gran número de aplicaciones que van desde la generación y almacenamiento de energía hasta el transporte de drogas y materiales biomédicos.

1.2. REDUCCIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO: ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO (RGO)

El óxido de grafeno reducido (rGO) es un material derivado del grafeno producido por la reducción del GO a través de diferentes métodos químicos, térmicos, fotoquímicos, fototérmicos, electroquímicos, microbianos, técnicas que implican el uso de microondas,⁸ entre otras.^{8, 17, 36} En los últimos tiempos, el rGO ha sido considerado como el material bidimensional cuyas propiedades fisicoquímicas son las más cercanas a las del grafeno,³⁷ por lo que los procesos involucrados en su síntesis se han convertido en la principal alternativa para la obtención a gran escala de derivados grafénicos.

Una vía común para la obtención de rGO es a través de la reducción de GO mediante el empleo de agentes reductores. Se han informado una gran variedad de reductores químicos, condiciones de reacción en las que se alteran la temperatura, presión y se usan solventes de diferente polaridad³⁸. Algunos de los reductores químicos más utilizados incluyen a los hidruros, como ser hidruro de litio y aluminio (LiAlH_4), borohidruro de sodio, y trietilborohidruro de litio ($\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{BH}$); reactivos nitrogenados como NH_4OH , hidracina³⁹ y aminoácidos;⁴⁰ alcoholes, mezclas de ácido yodhídrico y ácido acético, hidróxido de sodio o potasio, polvo de hierro y aluminio; reactivos azufrados (NaHSO_3 , Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, SOCl_2 , y SO_2), y hasta la respiración celular de bacterias⁴¹. El uso de uno u otro método de reducción permitiría obtener diferentes productos o diferentes rGOs, con distinta densidad de defectos (relación de carbonos sp^2/sp^3), grado de reducción (relación C/O) y distribución de tipos de grupos oxigenados, y también, en algunos casos, la aparición de funcionalidades conteniendo otros heteroátomos (nitrógeno, azufre, etc.) propias del mecanismo de reducción empleado.

La hidracina (N_2H_4) es uno de los reductores más ampliamente usados para la producción de rGO a temperaturas bajas y en medio acuoso³⁹. Propuesto en 2007, el método consistía en el agregado de N_2H_4 , a una suspensión acuosa de GO y luego, someter a reflujo a una temperatura de 100 °C durante 24 h. Como producto se obtuvo un precipitado hidrofóbico, negro y de aspecto carbonoso conformado por láminas de rGO

aglomeradas. Las caracterizaciones realizadas sobre este material demostraron que se produce la reducción parcial en el número de grupos funcionales oxigenados (relación C:O igual a 12,5:1), dando un aumento en el grado de reducción y; como consecuencia de esto, los valores de conductividad alcanzaron 99,6 S/cm a la vez de que su área superficial se ve aumentada en varios órdenes de magnitud.

Otro método de reducción química es producido por la implementación de reacciones fotoquímicas usando reactivos sensibilizadores-fotocatalíticos. Un ejemplo de esto es la reducción de GO promovida por la irradiación con luz ultravioleta de una suspensión del material en una mezcla de H₂O/C₂H₅OH, en la cual se contiene como fotosensibilizador a nanopartículas de dióxido de titanio (TiO₂). Como producto de la misma y mediante el cambio de coloración de la suspensión que pasa de ser marrón a negra, se puede evidenciar fácilmente la presencia de rGO en la dispersión⁴². Dicho cambio es relacionado a los cambios electrónicos que son producidos por la reestructuración parcial de la conjugación extendida de dobles enlaces de la red de átomos de carbono. Este cambio es explicado por la separación de cargas que se producen en el TiO₂ al absorber la radiación ultra violeta, sugiriendo que los electrones son tomados por el GO y son los responsables de la reducción de sus grupos funcionales y; por otro lado, los huecos son repuestos por reacción con el solvente.

Otra técnica que permite la remoción de los grupos funcionales oxigenados presentes en el óxido de grafeno son las electroquímicas. La reducción electroquímica del GO puede llevarse a cabo a temperatura ambiente en una celda electroquímica normal de tres electrodos, utilizando soluciones acuosas de ácidos, bases o pH controlado por soluciones buffer⁴³. Este tipo de técnicas presenta ventajas respecto a las ya nombradas: i) como el proceso de reducción es consecuencia del intercambio de electrones entre el GO y un electrodo de trabajo inerte, el grado de reducción del producto puede ser controlado a través de la carga circulada durante el proceso electroquímico; ii) al no emplear reactivos químicos, se evitan co-productos o reacciones químicas indeseadas. Con respecto a las condiciones de reducción, se ha informado que los procesos son favorecidos a pH ácido y comienzan a un potencial de -0,6 V alcanzando un máximo a -0,87 V vs un electrodo de calomel saturado (vs SCE). Por otro lado, caracterizaciones composicionales de películas de rGO, obtenidos por este método, arrojaron relaciones C:O de 23,9:1 y una conductividad de 85 S/cm.⁴⁴

1.3. FUNCIONALIZACIÓN QUÍMICA DEL ÓXIDO DE GRAFENO

Los grupos funcionales oxigenados creados (o insertados) durante la oxidación del grafito pueden ser usados como reactivos para llevar adelante reacciones de

funcionalización específicas, utilizando reactivos químicos o aún con el mismo GO. En la mayoría de los casos, el GO es modificado covalentemente por reacciones de amidación o esterificación de moléculas pequeñas y/o polímeros a través de la reacción con grupos oxhidrilos o con grupos carboxilos previamente transformados en ésteres reactivos. Otros grupos funcionales presentes en la estructura química del GO son los grupos epoxi y también pueden ser utilizados para la modificación covalente de las láminas gráficas a partir de reacciones de apertura de anillo.

La química de los grupos funcionales oxigenados presentes en el GO hace posible que en condiciones hidrotérmicas (presiones y temperaturas altas) se dé la formación de hidrogeles monolíticos, caracterizados por una macroestructura tri-dimensional (3D) y por una microestructura con alto índice de porosidad (**Figura 1.6**)⁴⁵.

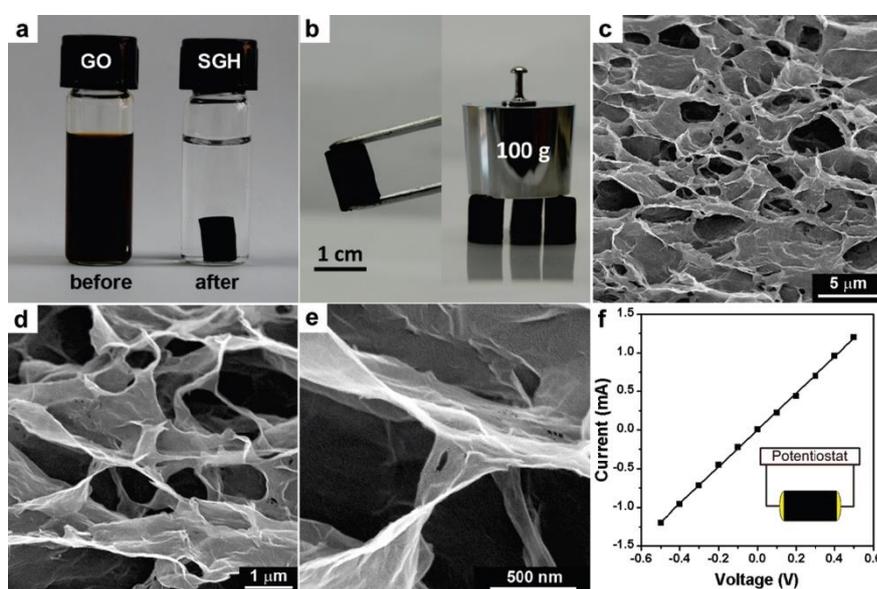


Figura 1.6. (a) Fotografía de una dispersión de 2 mg/mL de GO en agua antes y después de la reducción hidrotérmica a 180°C durante 24 h. (b) fotografía que muestra la fácil manipulación y resistencia mecánica de los (SGH) (c-e) Imágenes SEM con diferente magnificación de la microestructura interior de los (SGH) (f) Curva I-V a temperatura ambiente de los SGH que exhibiendo respuesta óhmica. Imagen extraída de ref 43.

Luego mediante la eliminación del agua por liofilización y con adecuados tratamientos térmicos de los hidrogeles, se hace posible la obtención de aerogeles monolíticos (ArGO) que conservan la estructura del material original pero con excelentes propiedades mecánicas y eléctricas.⁴⁶ Otro tipo de estructuras 3D derivadas del rGO son obtenidas (menos frecuentes) por la reacción entre el GO y sustancias entre cruzadoras que actúan como “puentes” entre láminas gráficas. Un ejemplo de esto es la reacción que se da entre el ácido bencen-1,4-diborónico y las láminas de GO por la cual se produce la esterificación entre dicho ácido y los grupos –OH del plano basal del GO; generando así, un material de estructura tridimensional con microestructura compuesta de láminas de rGO entrecruzadas⁴⁷.

Además de las funcionalizaciones covalentes, es posible la modificación no covalente del GO por el establecimiento de interacciones del tipo $\pi - \pi$, catión - π , Van der Waals con la nube π de las zonas hidrófobas, y por interacciones puente hidrógeno con los grupos funcionales de las zonas polares. Yang publicó un estudio sobre la síntesis de un material híbrido sin interacciones covalentes de GO e hidrocloreuro de doxorubicina (DXR)/GO⁴⁸. En dicho trabajo, se sugiere que se producen interacciones $\pi - \pi$ entre la estructura sp^2 sin oxidar del GO y la especie quinoide del DXR, así como interacciones del tipo puente hidrógeno entre -OH y -COOH del GO con grupos -NH₂ y -OH de la DXR.

1.4. EL USO ESTRATÉGICO DEL GO PARA LA SÍNTESIS DE MATERIALES COMPUESTOS: ESTUDIOS FÍSICOQUÍMICOS Y APLICACIONES

En base a los hechos que afirman la presencia de grupos funcionales oxigenados que le confieren al GO buena dispersabilidad en agua y alta reactividad, durante el desarrollo de esta tesis se realizaron modificaciones químicas cumpliendo dos objetivos en simultáneo: elucidar las propiedades químicas del GO a partir de la síntesis de nuevos materiales que, a la vez, resulten relevantes para aplicaciones tecnológicas. Para llevar a cabo esto, se sintetizaron dos óxidos de grafeno con estructuras químicas diferentes. Esto fue posible mediante el uso de protocolos de síntesis: el de Marcano y col., el cual se encuentra propuesto en literatura y; mediante un nuevo protocolo de síntesis el cual conserva la estructura carbonada del GO. Dichas modificaciones serán estudiadas mediante el uso de la reacción de reducción de Au⁺³ como sonda química. Además, se realizó el estudio sobre el efecto del tratamiento térmico y alcalino de dispersiones acuosas de GO. También, se estudió la estructura del GO luego de someter sus dispersiones a reacciones químicas frente a reactivos con capacidad de producir reacciones de eliminación, adición, etc. Este estudio permitió, por un lado, obtener precisiones acerca de la estructura química del GO, así como la de los respectivos productos de reacción y; por el otro, disponer de materiales con propiedades fisicoquímicas específicas, diferentes a la de su predecesor, dando lugar a una amplia familia de derivados de óxido de grafeno. La vasta literatura existente sobre la preparación de este tipo de materiales se debe a su aplicación en catálisis, sensores, optoelectrónica, almacenamiento de energía, biomedicina, etc. Los estudios que se irán enmarcando en el desarrollo de esta tesis, se enfocan en un objetivo principal: ampliar el estado de arte sobre la química del GO.

El trabajo presentado se focalizará en la descripción de las condiciones de síntesis empleadas en la obtención de óxidos de grafenos reducidos y; en la caracterización de éstos mediante el empleo de técnicas de espectroscopía FT-IR, UV-Visible, Raman y XPS.

Estos datos, se emplearán con el fin de determinar el grado de reducción y/o modificación, que permita la clasificación de estos como óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reducido (rGO) y óxido de grafeno modificado (mGO). Además, teniendo en cuenta las propiedades fisicoquímicas de los derivados reducidos, los materiales obtenidos serán evaluados como adsorbentes del gas CO₂ para definir el potencial en aplicaciones de captura de carbono. Por otro lado, teniendo en cuenta la capacidad que presentan los derivados del GO frente a la formación espontánea de nanoestructuras metálicas, se aplicaran procedimientos de modificación de GO en presencia y ausencia Au⁺³ con el fin de obtener materiales compuestos bi-(2D) y tri-dimensionales (3D) de AuNPs y GO o rGO. Los productos serán caracterizados estructuralmente mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y través de técnicas espectroscópicas como los son la espectroscopía de dispersión de rayos X (SEM-EDX), espectroscopía FT-IR de reflexión total atenuada (ATR) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Por último, con la experiencia adquirida en cuestiones relacionadas al ajuste de las propiedades fisicoquímicas del material, se diseñaron cátodos de materiales compuestos de derivados de rGO, con la finalidad de ser aplicados en sistemas de baterías de Li₂S.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GENERALES

Estudiar nuevos métodos de síntesis y propiedades de nano-objetos de carbono modificados por heteroátomos (N, S, y P), con el objeto de disponer de materiales carbonosos, derivados del grafeno, con características mejoradas (estructura, química superficial, conductividad eléctrica, resistencia térmica, etc.). La síntesis de estos materiales permitirá ampliar el estado de arte sobre su estructura fisicoquímica y así, ser empleados en aplicaciones en el área de la energía ya sea en su generación o almacenaje, como en la eliminación de contaminantes producidos por el uso de energías convencionales.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a. Sintetizar nanoestructuras de carbono modificadas (dopadas) utilizando las técnicas de “*top-down*” y “*bottom up*”.
- b. Caracterizar las estructuras sintetizadas empleando técnicas microscópicas, electroquímicas y espectroscópicas “*in-situ*” y “*ex-situ*”.
- c. Evaluar la utilidad de los materiales seleccionados para aplicaciones en generación (ej. reducción de oxígeno, disociación de agua (water splitting), etc.) y almacenaje (ej. supercapacitores, baterías de ion-litio) de energía.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. SÍNTESIS DE MATERIALES

3.1.1. Óxido de grafeno (GO)

Para el desarrollo experimental del siguiente trabajo se realizaron dos síntesis de óxido de grafeno (GO). En la primera, el óxido de grafeno (denominado GO_T por su procedencia) se obtuvo a partir de una variante del método de Hummers y Offeman¹⁸, propuesta por Marcano y col¹⁹ en donde una mezcla de 3 g de grafito en escamas (*Aldrich*) y 18 g de KMnO₄ (*Cicarelli*) fue dispersada bajo constante agitación, en 400 mL de una solución 9:1 de H₂SO₄/H₃PO₄ (*Cicarelli*), obtenida por la mezcla de ambos reactivos concentrados. Luego, manteniendo la agitación y a la temperatura de 50 °C, se deja la mezcla verdosa reaccionar hasta observar un cambio de coloración (a grisáceo, **Figura 3.1.**) que sucede en un tiempo de reacción de entre 36 a 72 h. Una vez alcanzado este punto, la reacción se desactiva mediante el vertido de ésta en hielo conteniendo H₂O₂ (*Cicarelli*) al 3%, obteniendo como producto una dispersión dorada (**Figura 3.1.**) correspondiente al óxido de grafeno en la dispersión de reacción.



Figura 3.1. Imagen de intermediarios de la reacción de obtención del óxido de grafeno. A la izquierda se observa el producto de la oxidación del grafito antes del agregado a la solución de H₂O₂. A la derecha, se muestra el óxido de grafeno obtenido luego del agregado al H₂O₂. Sub-producto que será purificado para la obtención de GO.

Posteriormente, mediante el empleo de tres protocolos consecutivos -decantación, centrifugado y finalmente diálisis- se procede a la purificación del óxido de grafeno. Durante dicho proceso de purificación se producen en simultáneo, la eliminación del ácido en exceso y de alguno de los sub-productos de reacción solubles, así como la exfoliación del óxido de grafeno para dar óxido de grafeno (GO). El primer paso, contemplado por la técnica de decantación, se realiza sobre la mezcla que contiene óxido de grafeno y el medio de

reacción. Durante unas horas, se deja precipitar la dispersión hasta observar la formación de dos fases claramente marcadas. Luego, se extrae al sobrenadante (conteniendo las sustancias solubles) y al precipitado se lo re-dispersa al volumen original usando agua ultra-pura (Dispenser *PureLab Classic*, *Elga Waters*, $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$). El procedimiento se repite hasta que el proceso de decantación se torna deficiente (la separación en dos fases toma un tiempo mayor a 24 h), típicamente son posibles tres decantaciones. Como continuidad en el protocolo de purificación, se realiza la centrifugación de la dispersión a 15000 r.p.m. (centrífuga *DragonLab* modelo D2012) durante 10-30 min; se extrae el sobrenadante y el pellet precipitado se lo re-dispersa utilizando agua ultra pura hasta completar el volumen original. El procedimiento se repite hasta que el pH del sobrenadante se mantiene constante entre sucesivos lavados, típicamente hasta alcanzar un $\text{pH} \approx 3,4$. Por último, la dispersión de GO se introduce dentro de membranas semipermeables y se dializa frente a agua ultra pura hasta que la conductividad eléctrica de ésta se mantenga constante, hasta alcanzar un valor cercano a $1 \mu\text{S cm}^{-1}$ (Conductímetro *Cole Parmer*, modelo RK-19815-00). El GO obtenido se almacena a aproximadamente $5 \text{ }^\circ\text{C}$ en ausencia de luz, dentro de un frasco de vidrio color caramelo, aguardando su uso final.

En lo que respecta al segundo procedimiento de síntesis de GO, surge como una modificación del procedimiento propuesto por Marcano, anteriormente descrito. Esto motiva a que, a continuación, sólo se nombrarán las modificaciones realizadas en tal protocolo. El material obtenido por el nuevo método experimental será denominado como GO_z en la **Sección 4.1.** y en los restantes procedimientos experimentales será empleado como material de partida. No obstante, en aquellos casos en donde se use el GO_T , se encontrará claramente detallado.

La modificación en el procedimiento de Marcano constó en el cambio de dos condiciones de síntesis precisas: la modificación en la temperatura de oxidación del grafito, que pasó de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y; que, en la purificación final del material, la membrana de diálisis de 14 KDa usada para el GO_T (Membrana de diálisis de celulosa *SIGMA-ALDRICH* modelo D9652-100FT) fue reemplazada por una de mayor tamaño de poro, 1000 KDa (Membrana de diálisis *SpectraPor* modelo *Biotech CE Tubing*, *MWCO: 1000 KDa*).

Cálculo de la concentración del GO y sus derivados.

La concentración de los materiales obtenidos fue determinada por gravimetría de films de los materiales, obtenido por el secado de sus dispersiones acuosas en atmosfera con bajo contenido de humedad a temperatura ambiente. Para alcanzar esta meta, 5 mL del material fueron colocados dentro de una cápsula de papel de aluminio previamente pesada (masa m_A). La cápsula se deja secar dentro de un desecador conteniendo gel de sílice (silica-gel) previamente deshidratado, como material desecante y a temperatura

ambiente hasta que; por pesadas diarias, típicamente 5 días, se obtiene un valor de masa constante del sistema (m_{A+GO}). La masa de material, se calcula como la diferencia entre los valores obtenidos para la cápsula con GO (expuesto como un caso particular) y la cápsula vacía ($m_{A+GO} - m_A$). Luego, al valor obtenido se lo divide por el volumen agregado al inicio del procedimiento. Como resultado se obtiene la concentración de la dispersión y a la misma se la expresó en unidades de masa de GO por volumen de dispersión ($mg mL^{-1}$). La concentración final del material se obtiene a partir del promedio de múltiples mediciones de masa (3 tres). Finalmente, las dispersiones de GO utilizadas en este trabajo tienen una concentración aproximada de $4 mg mL^{-1}$.

3.1.2. Reacción del GO con $[AuCl_4]^-$

Para evaluar el comportamiento de GO frente al catión Au^{+3} , inicialmente se prepararon dispersiones acuosas patrones de GO_T y GO_Z con concentración de $3,07 mg mL^{-1}$. Luego, cada patrón fue fraccionado en alícuotas de 3 mL a las que se le agregaron el volumen necesario de una solución acuosa de $HAuCl_4$ $8,02 \times 10^{-2} M$ o $5,01 \times 10^{-2} M$ para ajustar la concentración de Au^{+3} (ver **Tabla 3.1.**) en 10 mL finales de solución; alcanzado por el agregado de agua ultra-pura (siempre considerando volúmenes aditivos). Posteriormente, las mezclas fueron homogeneizadas durante 15 min por agitación con un buzo magnético. Luego de transcurrido este tiempo se dio inicio a la reacción mediante la termostatación de las mismas a $50\text{ }^\circ C$ y durante el transcurso de 21 h. En la **Tabla 3.1.** en la nomenclatura estipulada se hace referencia a un material genérico de GO cuyo subíndice refiere al protocolo sintético por el cual fue obtenido (en representación al GO_T o GO_Z según corresponda el sustrato empleado) y un superíndice cuyo número representa la concentración de oro empleada en la reacción (ej. 5-2 hace referencia a $5 \times 10^{-2} M$; 0 hace referencia al material sin agregado de $HAuCl_4$).

Material	GO (mL) $3,07 mg mL^{-1}$	Vol. $[AuCl_4]^{-1}$ mL		Vol. Final (mL)	Concentración	
		$8,02 \times 10^{-2} M$	$5,01 \times 10^{-2} M$		$[AuCl_4]^{-1}$ (M)	GO ($mg mL^{-1}$)
GO⁵⁻²	3	6,25	0	10	5×10^{-2}	0,921
GO¹⁻²	3	1,25	0		1×10^{-2}	0,921
GO⁵⁻³	3	0,62	0		5×10^{-3}	0,921
GO¹⁻³	3	0	2		1×10^{-3}	0,921
GO⁵⁻⁴	3	0	1		5×10^{-4}	0,921
GO⁰	3	0	0		0	0,921

Tabla 3.1. Resumen de los diferentes GOAu obtenidos indicando volúmenes de soluciones de GO y $[AuCl_4]^{-1}$ para llevar adelante los protocolos de reacción.

Luego de transcurrido el tiempo de reacción, los materiales obtenidos fueron cuidadosamente purificados por centrifugación a 15000 rpm, durante 10 min, lavando el

precipitado con agua ultra-pura y repitiendo el procedimiento por al menos 6 veces. Finalmente, los materiales fueron automáticamente caracterizados.

3.1.3. Evaluación del comportamiento de GO en medio alcalino

Tratamiento de GO en medio alcalino

El tratamiento de GO en medio alcalino se llevó adelante por el lavado de 25 mL de una dispersión del GO ($0,44 \text{ mg mL}^{-1}$) obtenido mediante la modificación del método de Marcano (GO_z), con 5 mL de Na(OH) $0,099\text{M}$ a 5°C (denominado en adelante como $\text{GO OH } 5^\circ\text{C}$), 50°C (denominado en adelante como $\text{GO OH } 50^\circ\text{C}$) y a reflujo (denominado en adelante como $\text{GO OH } 100^\circ\text{C}$). El agregado de base fue realizado mediante una bureta automática (*Schott Gerate* modelo T80-10) (**Figura 3.2. A.**). Dichos procedimientos fueron llevados adelante durante el transcurso de dos horas y a una velocidad de agitación continua de 300 rpm. Una vez finalizada la reacción, los materiales fueron purificados mediante sucesivas centrifugaciones (centrífuga *DragonLab* modelo D2012) a 15000 rpm y lavado con agua ultra-pura. El proceso de purificación continuó hasta que la conductividad del sobrenadante fue de $\sim 1 \mu\text{S}$.



Figura 3.2. **A.** Dispositivo experimental ensamblado para la evaluación del pH en función del tiempo durante el tratamiento hidrotérmico de GO. El mismo fue empleado hasta temperaturas de 50°C . **B.** Equipo de reflujo con GO en el interior del balón y con un electrodo de vidrio coetado por su entrada lateral. **C.** $\text{GO H}_2\text{O } 100^\circ\text{C}$ luego de finalizado el tratamiento hidrotérmico a 100°C . **D.** $\text{GO OH } 100^\circ\text{C}$, obtenido luego del tratamiento hidrotérmico en medio alcalino y a 100°C .

Por otro lado, se realizó un segundo tratamiento de las dispersiones acuosas de GO bajo las mismas condiciones de temperatura y en ausencia de medio alcalino. Para esto, a 25 mL de una dispersión acuosa de GO ($0,44 \text{ mg mL}^{-1}$) se le agregaron 5 mL de agua ultra-pura y, bajo agitación constante (300 rpm), fueron calentadas a 50°C ($\text{GO H}_2\text{O } 50^\circ\text{C}$) y a reflujo ($\text{GO H}_2\text{O } 100^\circ\text{C}$) durante el transcurso de 2 horas (**Figura 3.2. B.**).

Las medidas cinéticas se llevaron adelante realizando mediciones de pH en función del tiempo. Los valores de pH fueron obtenidos mediante el empleo de un pHmetro (*Denver Instruments* modelo UB-10) y el tiempo fue determinado por el uso de un cronómetro. El control de la temperatura se llevó adelante empleando una celda electroquímica, de doble camisa, que fue termostatzada a 5 °C y 50 °C. En el caso de los tratamientos realizados a 100 °C, los mismos se realizaron en un equipo diseñado con un balón de dos bocas, en el cual se encontraba el electrodo de vidrio acoplado (**Figura 3.2. A y B**).

Evaluación del efecto del medio alcalino sobre GO mediante mediciones de decaimiento de pH

Para evaluar las consecuencias producidas por el tratamiento en medio alcalino, se propuso un segundo experimento cinético que se basó en el tratamiento hidrotérmico de GO alternando medio alcalino y medio acuoso. Para esto a 30 mL de una dispersión acuosa con 11 mg de GO, sin base, fue calentada a 50 °C y durante el transcurso de 2h (H₂O 50 °C); tiempo durante el que se registraron los valores de pH de la dispersión. Una vez transcurrido este periodo, el producto fue cuidadosamente purificado por centrifugación a 15000 rpm con agua ultra pura hasta que en el sobrenadante se alcanzaron valores de conductividad constantes y aproximados a 1 µS. Luego, el pellet fue redispersado en el mismo solvente hasta 25 mL y se le agregaron 5 mL de NaOH 0,099 M, momento en el que se comenzó a registrar el pH en función del tiempo. (H₂O 50 °C / OH⁻ 50 °C).

Por otro lado, a 25 mL de una dispersión acuosa de GO (0,44 mg mL⁻¹), termostatzada a 50 °C, se le agregaron 5 mL de NaOH y se registraron los valores de pH de la dispersión durante el transcurso de 2 h (OH⁻ 50 °C). Una vez transcurrido este periodo, el producto fue cuidadosamente purificado por centrifugación a 15000 rpm con agua ultra pura hasta que en el sobrenadante se alcanzaron valores de conductividad constantes y aproximados a 1 µS. Luego, el pellet fue redispersado en el mismo solvente hasta 25 mL, termostatzado a 50 °C y nuevamente se le agregaron 5 mL de NaOH 0,099 M, momento en el que se comenzó a registrar el pH en función del tiempo. (OH⁻ 50 °C / OH⁻ 50 °C).

3.1.4. Estudio del efecto en la modificación de las condiciones de síntesis sobre la estructura de GO. Cambios de presión y temperatura de sus dispersiones acuosas

Uno de los métodos empleados en el estudio de las características químicas del GO se basó en la variación de las condiciones de presión y temperatura de dispersiones acuosas con una concentración determinada de GO.

Primeramente, para evaluar el efecto producido por el solvente (en este caso agua ultra-pura), 60 mL de una dispersión de GO (2 mg mL^{-1}) fueron introducidos en un balón al que luego le fue conectado un tubo refrigerante. La dispersión fue llevada hasta alcanzar la ebullición y la misma se mantuvo durante 20 h. Para tal fin, se utilizó como fuente de calor un baño de glicerina y se mantuvo la mezcla bajo agitación magnética constante.

Por otro lado, se realizó el tratamiento de dispersiones de GO en condiciones subcríticas e hidrotérmicas empleando una autoclave (*Parr Instrument Company*, modelo 4744) provista de un vaso de politetrafluoroetileno (PTFE) de 40 mL (**Figura 3.3**). Para esto, 10 mL de una dispersión de GO (2 mg mL^{-1}) fue introducida en el recipiente de PTFE y previo ajuste del autoclave, se la llevó a una temperatura de $180 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 6h.⁴⁵ Al finalizar la reacción, se deja enfriar el recipiente hasta alcanzar la temperatura ambiente y se retira el producto cuyo aspecto es el de un hidrogel (**Figura 3.4**), motivo por el cual se lo denominará en lo que sigue como hidrogel (H) auto-ensamblado (A) de óxido de grafeno reducido (rGO) y denotado por la sigla ArGO-H. Los hidrogeles obtenidos fueron purificados mediante lavados sucesivos con agua ultra-pura durante el transcurso de al menos 5 días. Una vez obtenido el ArGO-H limpio, se procede a la extracción del agua atrapada dentro de los mismos mediante un proceso de liofilización en donde los monolitos inmersos en agua ultra-pura fueron congelados con nitrógeno líquido. El proceso de liofilización se realiza a una temperatura de $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ y 10atm de presión durante 48 h. Como producto resultante se obtuvo un aerogel de material carbonoso de muy baja densidad al cual se denominó aerogel auto-ensamblado de óxido de grafeno reducido cuyas siglas son ArGO-A.



Figura 3.3. Autoclave Parr, modelo-4744, empleada en la síntesis de ArGO y sus derivados. De izquierda a derecha: recipiente de politetrafluoroetileno (PTFE) de 40mL, autoclave de acero inoxidable y accesorios de seguridad.

Cabe destacar que, por medio de estos procedimientos sintéticos, fue posible establecer dos condiciones de reacción disímiles. Por un lado, en la reacción hidrotérmica

en donde la presión es la atmosférica y la temperatura de 105 °C y; por el otro, una reacción hidrotérmica en condiciones subcríticas donde la presión puede alcanzar hasta 10 atm, dependiendo el volumen de líquido ocupando el reactor.⁴⁹

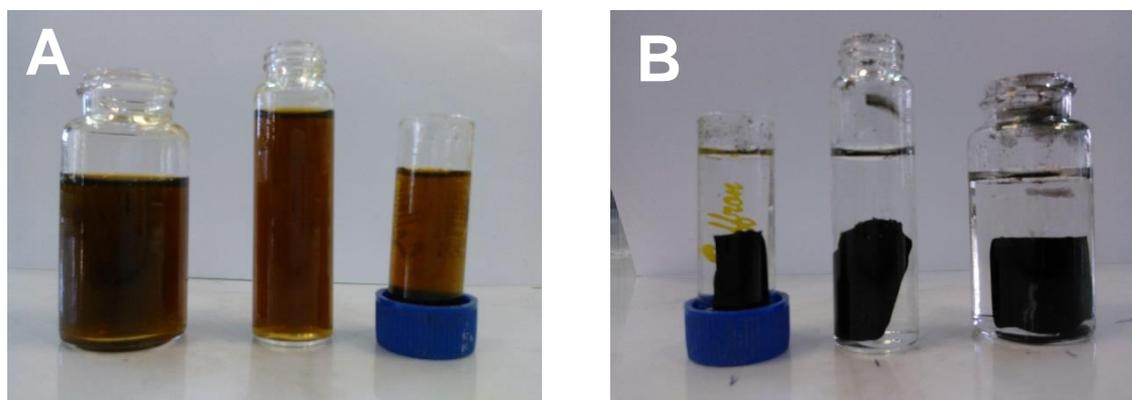


Figura 3.4. **A** Fotografías de dispersiones de GO (2 mg mL^{-1}) antes del tratamiento hidrotérmico. **B.** Hidrogeles producto de dicho tratamiento. Como se puede observar en la imagen, los hidrogeles obtenidos conservan la forma del recipiente que los contiene.

3.1.5. Síntesis de Óxido de grafeno reducido (rGO)

Se obtuvieron óxidos de grafeno reducidos mediante métodos de tratamiento hidrotérmico en los que se emplean diferentes reductores. En todos los casos dichos tratamientos consisten en someter a reflujo dispersiones acuosas de GO y dispersiones de GO conteniendo NH_4OH , N_2H_4 , Na_2S y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Las dispersiones base de GO, usadas en las reacciones, se obtuvieron mezclando 15 mL de la dispersión original de GO (4 mg mL^{-1}) con 35 mL de agua ultra-pura. Por otro lado, la mezcla de reacción se completó por la adición de 10 mL de solución concentrada en el caso del NH_4OH y de 10 mL de una solución al 1% p/v en el caso de los reactivos en estado sólido (N_2H_4 , Na_2S y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) según el material a obtener. Cabe aclarar que el volumen final de las mezclas de reacción fue de 60 mL, dando como resultado una dispersión de GO de 1 mg mL^{-1} . Las mezclas finales fueron colocadas en un balón conectado a un refrigerante y se calentaron hasta ebullición, bajo constante agitación, utilizando un baño de glicerina durante 20 horas. El código de los materiales obtenidos se confeccionó anteponiendo la leyenda rGO a la fórmula del reactivo empleado en su tratamiento; es decir, los materiales rGO- H_2O , rGO- NH_4OH , rGO- N_2H_4 , rGO- Na_2S y rGO- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ provienen del tratamiento de GO en dispersión acuosa y en soluciones de NH_4OH , N_2H_4 , Na_2S y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, respectivamente.

La purificación de los materiales se llevó adelante mediante el lavado de éstos con agua ultra-pura; empleando centrifugación y/o filtración, hecho que dependió de su capacidad de decantación. En el caso del material rGO- NH_4OH se utilizó centrifugación. Para llevar el proceso adelante, la mezcla de reacción fue fraccionada en tubos eppendorf y centrifugadas a 15000 r.p.m. durante 10 min. Luego, fue descartado el sobrenadante y

pellet precipitado fue re-dispersado con agua ultra pura hasta completar el volumen del tubo. El procedimiento fue repetido al menos 7 veces hasta la obtención del material final. Los materiales restantes (rGO-N₂H₄, rGO-Na₂S y rGO-Na₂S₂O₄) fueron purificados por filtración en papel. Luego de la primera filtración, se descartó el sobrenadante y el filtrado fue lavado con un volumen total de 250 mL de agua ultra-pura, agregada en fracciones de 10 mL. El filtrado final fue re-suspendido en 30 mL de agua ultra-pura.

3.1.6. Materiales compuestos de autoensamblados óxido de grafeno reducido (ArGO) y nanopartículas de oro (AuNPs)

Para la obtención de materiales compuestos auto ensamblados de rGO y nanopartículas de oro, se exploraron dos métodos de síntesis diferentes. Por un lado, un método que involucra la síntesis en un único paso de las estructuras 3D modificadas con las AuNPs y; por el otro, el empleo de un método de impregnación de hidrogeles y aerogeles de óxido de grafeno reducido.

Método en un único paso

En lo que comprende a la síntesis en un solo paso, se utilizó el mismo procedimiento que el empleado para la obtención de las estructuras 3D ArGO-H y ArGO-A con una variante que implicó el agregado de [AuCl₄]⁻¹ en la dispersión de óxido de grafeno inicial. Brevemente, 5 mL de GO (4 mg/ mL, 20 mg de GO) fueron diluidos a 9,4 mL por el agregado de 4,4 mL de agua ultra pura para luego, bajo intensa agitación, se agregaron 0,607 mL de una solución 8,24 x10⁻⁴ M de HAuCl₄ (5x10⁻⁷ moles de [AuCl₄]⁻¹). Manteniendo la agitación durante aproximadamente 30 min, la mezcla de reacción se fraccionó en alícuotas de 0,5 mL que fueron colocadas en recipientes de 1 mL. Por último, dentro del recipiente de PTFE de la autoclave se introdujeron 5 mL de agua ultra-pura y los recipientes de 1 mL conteniendo la mezcla. Se cerró la autoclave y fue llevada a reacción hidrotérmica durante 6 h a 180 °C. Como producto, se obtuvo un material de aspecto similar al material ArGO-H, al cual se lo denominó ArGO-H Au⁺³.

Para la conversión a aerogeles, se procedió de manera similar a la que se utilizó para la obtención de los ArGO-A. Los hidrogeles ArGO-H Au⁺³, cubiertos por agua ultra-pura, fueron congelados en nitrógeno líquido y liofilizados a una temperatura de -60 °C y 2x10⁻⁷ atm de presión durante 48 h. El producto resultante conserva las características macroscópicas de los ArGO-A por lo que se estableció como su nomenclatura a las siglas ArGO-A Au⁺³.

Método de impregnación

Usando como materiales de partida a ArGO-H y ArGO-A, se intentó formar nano estructuras de oro en su interior a partir de la difusión de iones Au^{+3} presentes en solución acuosa. Para esto, a los materiales ArGO-H y ArGO-A se los sumergió en 1 mL de agua ultra pura, se agregaron 0,0607 mL de una solución $8,24 \times 10^{-4}$ M (5×10^{-8} mol de Au^{+3}) y se lo dejó a 50 °C durante un tiempo de 20 h agitando esporádicamente. Transcurrido este tiempo, se extrajeron los materiales, se re-sumergieron en 1 mL de agua ultra pura y se congelaron con nitrógeno líquido para ser liofilizados a -60 °C y 2 bar de presión durante 48 h. Los aerogeles obtenidos fueron nombrados como compuestos auto-ensamblados de óxido de grafeno y oro por impregnación y se denominaron **ArGO-H Au^{+3} (imp)** y **ArGO-A Au^{+3} (imp)** por su proveniencia de ArGO-H y ArGO-A, respectivamente.

3.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.2.1. Espectroscopía de extinción UV-Visible

Las caracterizaciones realizadas por medio de esta técnica se llevaron a cabo usando una celda de cuarzo de 1 cm de paso óptico. Las soluciones fueron preparadas dispersando 50 μL de los materiales en agua ultra-pura hasta un volumen final de 3 mL. Para obtener los espectros se usó un espectrofotómetro *Agilent*, modelo 8453 y; en el único caso de la caracterización de los materiales compuestos de la serie $\text{GO}_z/\text{Au}^{+3}$, se empleó un espectrofotómetro de doble haz *Shimadzu*, modelo UV-2401 PC.

3.2.2. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier FT-IR

Absorción

En los estudios de absorción de radiación IR se utilizó la técnica FT-IR mediante un espectrofotómetro *BRUKER*, modelo TENSOR 27, equipado con una fuente de radiación térmica que emite en el infrarrojo medio y un detector de sulfato de triglicina deuterado (DTGS). Para tal fin, las muestras fueron dispersas en medio acuoso y depositadas por goteo sobre una oblea de silicio (111). Luego, las mismas fueron secadas en un desecador a presión atmosférica empleando silica-gel como material absorbente y desecante.

Reflectancia total atenuada (ATR)

Mediante la variante ATR, fueron tomados espectros FT-IR de todos los AEROGELLES sintetizados. Para tal fin, dichos aerogeles fueron cortados a la mitad y los espectros se adquirieron mediante la irradiación de la sección interior de los mismos. Para esto, se empleó un espectrofotómetro infrarrojo *Perkin Elmer*, modelo *Spectrum Two*,

dotado de un accesorio de reflexión horizontal simple *MIRacle*, provisto de una ventana de cristal de ZnSe; sitio donde se depositaron los aerogeles para su análisis.

3.2.3. Microscopía de Fuerza Atómica

Para la observación de las muestras, estas fueron depositadas a partir de dispersiones en agua sobre una lámina de mica moscovita V4 (Structure Probe, Inc. West Chester, West Chester, Pennsylvania, USA) previamente exfoliada. Se las dejó secar a temperatura ambiente en un desecador conteniendo silica gel como material desecante.

Las imágenes se obtuvieron por medio de un microscopio de fuerza atómica (AFM, Agilent Technologies, SPM modelo 5500) trabajando en modo acústico. Se usaron sondas AFM (Micromasch, HQ: XSC11 / A1 BS) con una frecuencia de resonancia de 155 kHz y una constante de fuerza para el cantiléver de 7 N/m en todas las mediciones. El análisis de las imágenes obtenidas se realizó utilizando el software gratuito Gwyddion v2.39.

3.2.4. Microscopía electrónica de barrido

Para este análisis se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM) Zeiss, EVO® MA 10, equipado con un detector de rayos X de baja energía (EDS, Oxford Instruments) trabajando a baja presión. Las muestras fueron liofilizadas y directamente fueron montadas sobre una cinta adhesiva conductora de carbono sin ningún tipo de tratamiento.

3.2.5. Voltamperometría Cíclica

Los estudios electroquímicos fueron llevados a cabo utilizando un potentiostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT30 (Eco Chemie B. V., Utrecht, The Netherlands) equipado con una computadora, los datos fueron adquiridos empleando el software Nova 2.1.

Las medidas se realizaron en una celda de tres electrodos, de un único compartimento. Se utilizó como referencia un electrodo de mercurio/sulfato mercurioso (CHI151, CH Instruments, Inc, Austin, Texas, USA), cuyo potencial E° es de aproximadamente 0,61 V vs el potencial del electrodo normal de hidrógeno (ENH) a 25 °C. El electrodo auxiliar fue una pieza de felpa de carbono y el electrodo de trabajo fue un disco de carbono vítreo de 3 mm de diámetro (CHI104, CH Instruments, Inc, Austin, Texas, USA).

Mediciones de la respuesta electroquímica de GO en función de la masa depositada.

Previo a la determinación electroquímica, el electrodo de carbono vítreo fue pre-acondicionado mediante su pulido con alúmina y posterior lavado (reiteradas veces) con agua ultra pura en un baño ultrasónico. Luego, a partir de una dispersión de GO 3 mg/mL, se prepararon diferentes diluciones del material con concentraciones de 0,01 – 0,03 – 0,05 – 0,08 y 0,1 mg/mL.

Para la modificación de los electrodos de carbono vítreo con diferentes masas de GO, de cada dispersión diluida se extrajeron 5 μ L y se depositaron sobre la superficie del electrodo asegurándose de que la gota cubriera la totalidad del disco de carbono vítreo. Luego el electrodo modificado con la dispersión acuosa, se dejó secar en una estufa a 30 °C. durante 15 min. Transcurrido este tiempo, se retiró el electrodo de la estufa y se introdujo dentro de la celda electroquímica con una solución salina amortiguada por fosfatos (PBS) 0,2 M desgasada por el burbujeo de argón o nitrógeno gaseoso.

Los experimentos se realizaron empleando los siguientes parámetros: velocidad de barrido de 0,05 V/s, un tiempo de espera previo a cada corrida voltamperométrica de 4 segundos y temperatura ambiente.

Caracterización de derivados de GO obtenidos por el tratamiento hidrotérmico e hidrotérmico en medio alcalino.

Para la caracterización electroquímica de los materiales se prepararon dispersiones acuosas de cada uno de los materiales (GO, GO H₂O 50 °C, GO H₂O 100 °C, GO OH 50 °C, GO OH 50 °C Y GO OH 100 °C) con concentración de 3 mg/mL. Luego, de igual manera que en el caso de la caracterización de GO, se depositaron 5 μ L de cada una de las dispersiones en electrodos de carbono vítreo previamente pulidos y sonicados. Luego, dichos electrodos fueron secados en estufa a 30 °C durante 15 min. Transcurrido este tiempo, se retiró el electrodo de la estufa y se introdujo dentro de la celda electroquímica con una solución salina amortiguada por fosfatos (PBS) 0,2M, desgasada por el burbujeo de argón o nitrógeno gaseoso.

Los experimentos se realizaron empleando los siguientes parámetros: velocidad de barrido de 0,05 V/s, un tiempo de espera previo a cada corrida voltamperométrica de 4 segundos y temperatura ambiente.

3.2.6. Espectroscopía Raman

Se realizaron medidas de espectroscopía Raman de películas de los diferentes materiales sobre substratos de silicio, formadas por deposición de las respectivas

dispersiones y posterior secado, utilizando el mismo procedimiento que el empleado en la preparación de muestras para las medidas de espectroscopía FT-IR. En el caso de los materiales obtenidos por el tratamiento hidrotérmico de GO en medio alcalino, las mediciones se llevaron adelante empleando un sistema Raman Jasco (Modelo NRS-4100), equipado con un láser de 0,1 mW de potencia (longitud de onda de excitación 532,1 nm).

Para el caso de mediciones realizadas para los derivados reducidos de GO (rGO) se utilizó un sistema LabRam010 (*Instruments S.A., Horiba*), equipado con un láser He-Ne de 5,5 mW (longitud de onda de excitación 632,8 nm). El sistema utiliza un microscopio óptico confocal Olympus, con un espectrómetro en una geometría de retrodispersión (*back-scattering geometry*), donde el haz incidente se encuentra polarizado linealmente y la detección espectral no es polarizada. Los espectros se tomaron a temperatura ambiente usando un objetivo 100x ($\sim 1 \mu\text{m}$ de tamaño de punto), con una resolución de energía de aproximadamente 1 cm^{-1} .

Los espectros obtenidos fueron resultado del promedio realizado sobre tres mediciones en diferentes sectores de la muestra, para lo cual se realizaron barridos de frecuencia desde 300 a 3600 cm^{-1} durante 16 s de irradiación a un 10% de la potencia total del láser para evitar posibles modificaciones estructurales.

Los espectros mostrados han sido corregidos sustrayendo la línea de base utilizando el software COBRA,⁵⁰ procedimiento que es representado a modo de ejemplo en la **Figura 3.5**. Luego, se los analiza por deconvolución de las señales usando la herramienta Ajuste múltiple de Picos (*Multiple Peak Fit*) disponible en el software Origin Pro 9. El análisis fue ejecutado utilizando los parámetros preestablecidos para el ajuste de

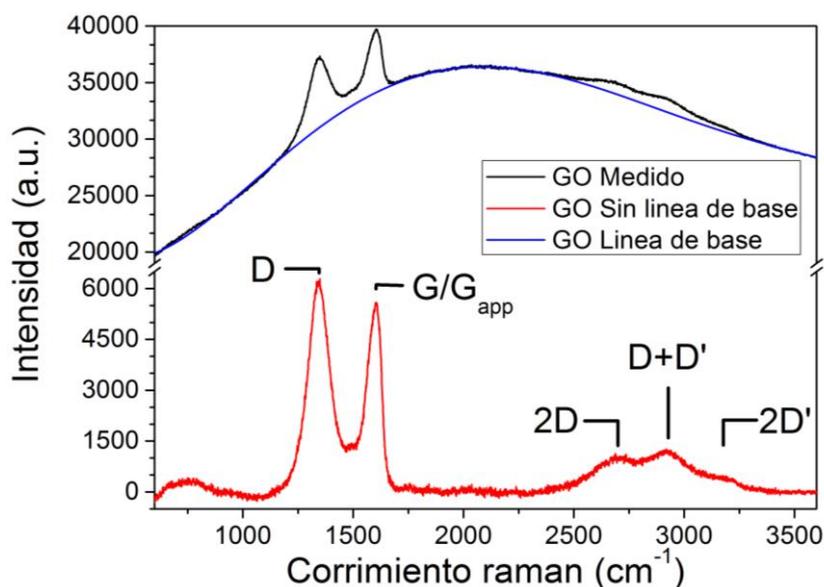


Figura 3.5: Espectros Raman obtenidos del material GO: En el espectro superior (línea negra), se muestra la línea de base (línea azul) a sustraer determinada por el software COBRA. El espectro inferior (línea roja) es el resultado luego de la sustracción de la línea de base y; en el mismo, se identifican las bandas características de los derivados del GO.

funciones de tipo Voight1, con un factor de ajuste R^2 mayor a 0,98. Esto, permitió obtener los valores de posición y de área integrada de las señales empleadas para la determinación del grado de reducción y estudios estructurales.

3.2.7. Espectroscopía foto-electrónica de rayos X (XPS)

Los experimentos XPS fueron realizados en una cámara de ultra-alto vacío con un equipo XPS *PHI 5600* para los que se empleó irradiación monocromática de la línea K-alpha de Aluminio a 350 W de potencia. Para el análisis de los espectros se empleó el software *CasaXPS*, mediante el cual se determinó el área de las señales analizadas.

3.3. APLICACIONES

3.3.1. Adsorción de CO₂

Para las mediciones de adsorción de CO₂ se utilizó una microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) equipada con un sistema de monitoreo de frecuencia de resonancia MDC, modelo SQM-310. El cabezal de la QCM se encuentra dentro de una cámara de vacío de acero que puede ser evacuada utilizando en combinación dos bombas de vacío, una mecánica y una tubo-molecular. Los cristales de cuarzo utilizados para las medidas son circulares del tipo AT, de 14 mm de diámetro y 0,6 mm de grosor. La oscilación se produce en un movimiento de corte transversal, con una frecuencia de resonancia entre 5 y 6 MHz. Durante las medidas, la temperatura del cristal de cuarzo se mantuvo constante a 20 °C usando un sistema de refrigeración con agua. La presión de base de la cámara (antes de la admisión del CO₂) fue de 1×10^{-7} Torr. La cámara de acero en donde se encuentra el sistema de monitoreo, es aislada de las bombas por una válvula de compuerta permitiendo la presurización de ésta con CO₂ gaseoso, a través de una válvula de escape en el intervalo de 3 a 100 Torr, (ver **Figura 3.6**).

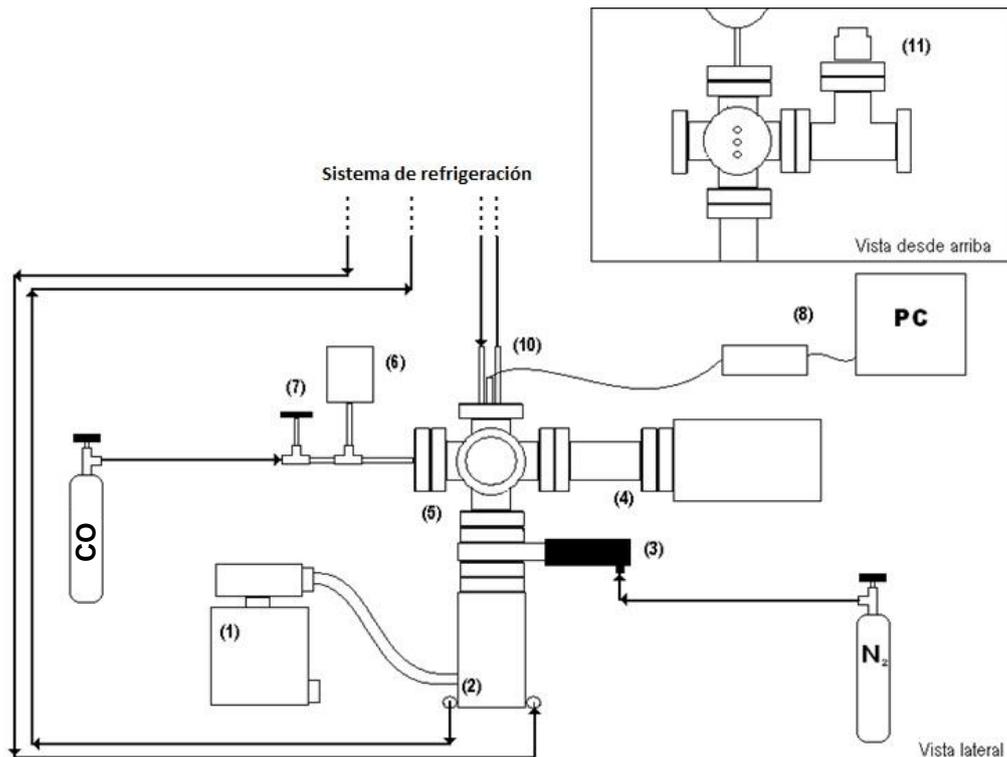


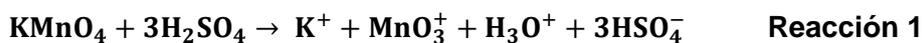
Figura 3.6: Esquema del dispositivo empleado en las determinaciones de adsorción de CO₂. El mismo está integrado por (1) Bomba rotatoria (2) Bomba turbo-molecular (3) Válvula neumática (4) RGA. (5) Cámara de acero (6) Sensor de presión Baratron (7) Válvula aguja (8) Interfaz digital (9) Sistema de refrigeración (10) Sensor de presión (11) Cátodo caliente.

El procedimiento de adsorción del gas consiste en la exposición del cristal –con o sin la película de GOs– a una determinada presión de CO₂ durante 14 min, seguida por la evacuación de la cámara hasta que se alcanza la presión de base. Luego, este proceso se repite inyectando una presión de CO₂ mayor. Durante el proceso de adsorción se miden las curvas de frecuencia de oscilación del cristal con respecto al tiempo. Con estos datos es posible cuantificar el desplazamiento de la frecuencia como consecuencia de la inyección de CO₂, lo que nos permite determinar la cantidad de gas adsorbido por la muestra.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. ÓXIDO DE GRAFENO

La obtención de óxido de grafeno (GO) se remonta a fines del siglo XIX, cuando la investigación sobre las propiedades fisicoquímicas y estructurales del grafito se encontraba en su mayor auge. Fue precisamente en el año 1859 cuando el químico e investigador de la Universidad de Oxford, el británico B.C. Brodie, explorando la reactividad del grafito preparó una dispersión de escamas de grafito en ácido nítrico fumante (HNO₃) a la que le agregó clorato de potasio (KClO₃).⁵¹ Como producto de la reacción, Brodie aisló un material cristalino que no pudo caracterizar debido a que, la única técnica de la que disponía (goniometría reflectiva), no le permitió medir ángulos interfaciales. No obstante, pudo determinar que, como consecuencia de la reacción, se había producido la incorporación de O en la estructura del material resultante, con el consecuente incremento en la masa del sistema. Dicho producto presentó una composición atómica de C:H:O de 61,04:1,85:37,11, respectivamente, lo cual correspondía a una fórmula molecular mínima de C_{2,19}H_{0,80}O_{1,00}. Además, dicho material presentaba buena dispersabilidad en agua pura y en medio acuoso-alcalino; y mala en medio ácido. Además, pruebas de estabilidad térmica del material obtenido demostraron que al ser calentado a 220 °C la composición atómica de C en la estructura del mismo aumentaba al 80,13 %; fenómeno que fue adjudicado a la liberación de ácido carbónico (H₂CO₃) y “óxido carbónico” (CO₂). Estos hechos llevaron a Brodie a nombrar a dicho material como “ácido gráfitico”. Si bien su trabajo no pudo definir con precisión la fórmula y peso molecular del grafito, el mismo lo convirtió en un pionero en el área ya que; sin saberlo descubrió un método para la obtención del material al que años más tarde se llamaría “óxido de grafito”. Cuarenta años más tarde, un químico de procedencia alemana, L. Staudenmaier, modificó el método de Brodie alterando dos pasos de síntesis: la adición del oxidante (KClO₃) se realizó gradualmente durante el transcurso de la reacción y se incrementó la acidez de la mezcla mediante la adición de H₂SO₄ concentrado⁵². Tal vez, en 1958, es cuando se produce uno de los avances más importantes en la obtención del óxido de grafeno (GO) por síntesis química, la cual tiene vigencia hasta tiempos actuales. W. S. Hummers y R. E. Offeman propusieron una alternativa para la oxidación de grafito utilizando un medio altamente oxidante compuesto por nitrato de sodio (NaNO₃), permanganato de potasio (KMnO₄) y ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado¹⁸. Si bien el permanganato es un oxidante ya establecido, se cree que la especie activa en la oxidación del grafito es el heptóxido de diamagnesio (Mn₂O₇).⁵³ El Mn₂O₇ es formado por la reacción de KMnO₄ con H₂SO₄ (**Reacciones 1 y 2**).



El Mn₂O₇, un líquido denso y de tonalidad marrón rojizo, es más reactivo que el anión permanganato frente a la oxidación y resulta explosivo si se calienta a más de 55 °C

Los autores sugirieron que, a diferencia del método convencional, el nuevo protocolo perturba en menor medida la estructura del plano basal del grafito ya que la oxidación se lleva a cabo por un mecanismo que involucra la formación de un anillo entre el ácido fosfórico y dos grupos -OH adheridos a la estructura carbonada.¹⁹ Más recientemente, en el año 2014, S. Eigler y A. Hirsch publicaron un nuevo método en el que, a consideración de los autores, se obtiene una estructura aromática del GO casi intacta como consecuencia de un estricto control en la temperatura de síntesis y de purificación. En el método, inicialmente se enfría la dispersión (~ 0 °C) formada por H₂SO₄ concentrado, NaNO₃ y grafito en escamas y; luego, por el agregado de KMnO₄ en pequeñas porciones, se da inicio a la reacción de exfoliación; el agregado del oxidante se realiza en el transcurso en el que ocurre la reacción.²⁰

Un hecho común que comparten todos los protocolos por los que se obtiene el óxido de grafito es que dispersiones acuosas de los productos obtenidos por una u otra técnica presentan el mismo aspecto; una suspensión viscosa y amarilla. No obstante, en dichas dispersiones se da la coexistencia de diferentes sustancias: reactivos sin reaccionar, principalmente grafito, H₂SO₄, H₃PO₄ y H₂O₂; el propio óxido de grafito; una mezcla de productos secundarios de reacción, entre los que se encuentra Mn⁺²; sustancias contaminantes preexistentes en el grafito y; por último, moléculas orgánicas de diferentes tamaños como, por ejemplo, policiclos oxidados y ácido fórmico. Es por esto que el proceso de purificación de dichas dispersiones (filtración, decantación y diálisis) se convierte en un paso muy importante del protocolo de síntesis. Además, es durante esta parte de la síntesis que se produce la mayor parte de exfoliación del óxido de grafito para dar GO. La purificación contribuye a eliminar dichas contaminaciones que podrían resultar perjudicial para las propiedades fisicoquímicas del material final.⁵⁵

La exfoliación propiamente dicha, es el proceso por el cual las láminas de GO que conforman al óxido de grafito son separadas y estabilizadas por el agua. El mismo se ve favorecido por las condiciones en las que evoluciona el medio dispersante (desde condiciones fuertemente ácidas a prácticamente ausencia de ácido) a medida que va avanzando el proceso de purificación empleando agua pura como solvente. Es decir, el aumento del pH de la dispersión junto con la eliminación de cationes multicargados, residuos y subproductos de la oxidación del grafito, favorecen la separación de las láminas del óxido de grafito. Finalmente, gracias a las funcionalizaciones orgánicas insertadas en las láminas de grafeno, se obtiene un material con propiedades hidrofílicas tales que favorecen su dispersabilidad en agua y que es comúnmente denominado óxido de grafeno (GO).

4.1.1. Síntesis y caracterización de óxido de grafeno: una nueva alternativa de síntesis.

La estructura y la química del óxido de grafeno (GO) es motivo de controversia. Debido a una morfología con una gran relación de aspecto (bidimensional, 2D), el GO es un material no-estequiométrico y metaestable; característica que hace compleja su caracterización química y su elucidación estructural. Como se ha mencionado previamente, el desarrollo de la síntesis de óxido de grafeno y por ende la obtención de GO, ha cobrado importancia a partir del descubrimiento del grafeno⁹. La fuerza impulsora más importante en el desarrollo del óxido de grafeno es que durante mucho tiempo se consideró a este material como un precursor de grafeno. Se creía que a partir de la reducción del GO era posible obtener grafeno, pero lamentablemente a la fecha si bien se puede eliminar prácticamente la totalidad de los grupos funcionales oxigenados del GO, la remediación total de defectos necesarios para obtener un grafeno no ha sido posible. No obstante, ha permitido desarrollar materiales, que como producto de reacciones de reducción de GO, presentan propiedades similares a las del grafeno, las cuales son de gran utilidad para muchas aplicaciones.

Con el pasar de los años, se fue demostrando que la estructura 2D de los materiales obtenidos por reducción de GO está compuestas por láminas con alta densidad de defectos estructurales; particularmente, vacancias atómicas y huecos generados por procesos de sobreoxidación de la estructura grafítica.^{36c} Si bien la síntesis de GO por exfoliación oxidativa viene realizándose durante más de cien años, desde que Brodie lo obtuvo por primera vez, el desarrollo de los protocolos sintéticos se basó en modificaciones en las condiciones experimentales, en la mayoría de los casos cambiando la composición de los medios oxidantes y modificaciones en las condiciones termodinámicas (principalmente la temperatura de síntesis). Esto permitió que se dispusiera de protocolos más seguros (evitar explosiones y subproductos menos nocivos) para el operador. Más recientemente, los esfuerzos realizados en el marco de la síntesis de GO se centraron en mejorar la calidad del producto final a partir del establecimiento de condiciones de oxidación y purificación que conserven la estructura sp^2 de las láminas de grafeno que componen el grafeno. Adicionalmente, se pretende que estos métodos utilicen reactivos y desechos, si los hay, amigables con el medioambiente.

Motivado por la búsqueda de un GO cuya estructura carbonada se vea más conservada se realizaron modificaciones sobre el protocolo propuesto por Tour y col.¹⁹ Particularmente, las modificaciones constaron en: i) disminuir de 50 °C a 20 °C, la temperatura de reacción de la mezcla inicial entre $KMnO_4$, grafeno y H_2SO_4/H_3PO_4 , y; ii) modificar los protocolos de purificación del óxido de grafeno resultante empleando para tal

fin una combinación de decantación, centrifugación a distintas velocidades y membranas de diálisis con dos diferentes tamaños de poro. Con fines comparativos, y como se contempla en la **Sección 3.1.1.**, se sintetizó GO mediante el método propuesto por Tour y col.,¹⁹ cuya purificación fue realizada por centrifugación y empleando una membrana de diálisis de 14 kDa, de ahora en más llamado GO_T. Por su parte, el material sintetizado mediante el protocolo modificado se denominará en lo siguiente GO_Z. Es necesario recordar nuevamente que la temperatura de reacción durante la oxidación de grafito fue modificada a 20 °C y el proceso de purificación se realizó por decantación, centrifugación, seguido de la diálisis de la dispersión en una membrana cuyo tamaño de poro es de 1000 kDa. Una vez finalizado el proceso de purificación, ambos materiales fueron conservados a baja temperatura (~ 4 °C) y en ausencia de luz, para luego ser caracterizados y así determinar posibles diferencias químicas en su estructura.

Las propiedades ópticas de la dispersión de síntesis, y por ende de los materiales involucrados en la misma, son unas de las características que se modifican drásticamente como consecuencia de la oxidación del grafito. Durante la síntesis del GO, en general, la dispersión de reacción toma diferentes coloraciones a medida que evoluciona el tiempo de reacción. Partiendo de los colores característicos del grafito (negro metálico) y permanganato de potasio (violeta), luego de mezclar los reactivos con la solución de ácidos (H₂SO₄/H₃PO₄ concentrados), la dispersión de reacción se torna de color verde correspondiente a la formación del oxidante, heptóxido de diamagnesio (Mn₂O₇). Además, durante el transcurso de la síntesis, la densidad de la mezcla de reacción aumenta conforme su tonalidad verde desaparece para convertirse nuevamente en violeta; indicando la desaparición del reactivo oxidante. Finalmente, se tiene una mezcla de apariencia pastosa de coloración grisácea, a la que se le agrega una solución de agua oxigenada a -5 °C. La dispersión adquiere un color dorado correspondiente al óxido de grafito, que con el tiempo y a medida que se le va aumentando el pH por eliminación del medio ácido se torna amarillada, dando a lugar al óxido de grafeno. Las dispersiones acuosas de GO presentan un color característico que depende de su concentración; variando de color marrón oscuro a amarillento a medida que disminuye la concentración del material en la dispersión acuosa.

Las características estructurales, inherentes a las láminas de GO, dadas por la coexistencia entre dominios aromáticos y del tipo amorfo,²⁸ hacen que el material presente una estructura electrónica híbrida formada por dos estados: los π-conductores y los estados-σ. Ambos, surgen como consecuencia de la hibridación con la que se presentan los átomos de carbono (sp² o sp³ en sitios aromáticos y defectuosos respectivamente) en la estructura carbonada de las láminas. Dichos estados, se encuentran energéticamente separados entre sí por brechas de energía (*bandgap*) relativamente grandes. La posibilidad

de controlar el grado de oxidación y; por ende, la relación de átomos con hibridación sp^2 y sp^3 , permiten sintonizar el *bandgap* transformándolo desde un material con propiedades aislantes hasta uno con características semiconductoras⁵⁶. Es por este motivo que el GO se presenta como un material que, no sólo se puede ver como precursor para obtener grafeno, sino más bien con un material con características fisicoquímicas sintonizables que lo hacen interesante por sí mismo.

Una de las técnicas que permite hacer una caracterización rápida de las transformaciones en la estructura química (y por tanto electrónica), es la espectroscopía de extinción UV-visible. Esta técnica de caracterización tiene varias ventajas, la información que da es muy valiosa considerando que se encuentra disponible en la mayoría de los laboratorios de materiales, es rápida, requiere de poco material y no es destructiva. Como se observa en la **Figura 4.1**, los espectros de extinción de los GOs en general y en particular el GO_z y GO_T sintetizados en este trabajo, se caracterizan por presentar una banda ancha de absorción a ~ 225 nm. En la literatura a dicha banda se la asigna a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ en dominios aromáticos y depende de dos tipos de efectos de conjugación: uno está relacionado con los dominios sp^2 en la escala manométrica y el otro surge de las unidades cromóforas C=C, C=O y C-O enlazadas a la red de carbono.⁵⁷

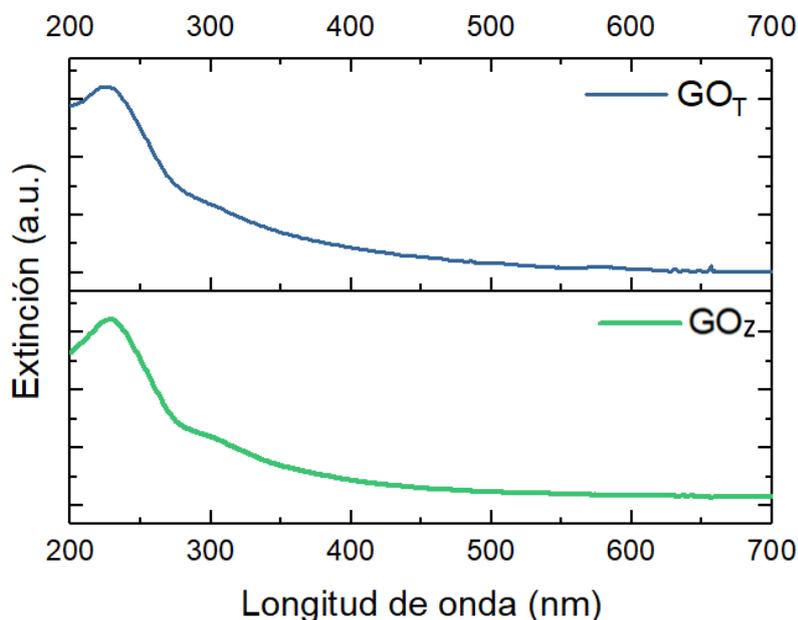


Figura 4.1. Espectros de extinción UV-Visible de los materiales GO_T (superior) y GO_z (inferior).

Además, a menores energías, esta banda ancha presenta un hombro, cuyo máximo se centra en los 300 nm y se corresponde con transiciones del tipo $n \rightarrow \pi^*$ que se dan por transición de electrones en el estado fundamental de orbitales no enlazantes en oxígenos formando enlaces C=O a estados excitados de los dominios π -conjugados.⁵⁸ A valores menores de energía, más precisamente a longitudes de onda mayores a 450 nm, los

espectros de los materiales no presentan banda de extinción alguna siendo prácticamente transparente en esta región del espectro.

Como puede observarse en los espectros de extinción UV-visible, ambos materiales presentan diferencias mínimas. En primer lugar, el GO sintetizado por el método de Marcano (GO_T), presenta un máximo de absorción a 225 nm mientras que el material sintetizado a partir de la modificación de dicho método y desarrollado en esta tesis (GO_Z), presenta la misma señal corrida batocrómicamente, a una longitud de onda de 229 nm. Además de esto, al comparar el espectro de extinción de ambos materiales, el obtenido a 20 °C (GO_Z) presenta una línea de base más alta en toda la región visible. Generalmente, este tipo de modificaciones espectrales surgen luego de que los GOs han sido sometido a procesos de reducción, a partir de los que se obtienen los llamados óxidos de grafeno reducidos (rGO's). En estos casos, el desplazamiento batocrómico de la banda principal se adjudica a la disminución en la energía de la transición electrónica $\pi \rightarrow \pi^*$, que se da como consecuencia del incremento de la longitud del estado π -conjugado. Es decir, por el aumento en la proporción y conjugación de átomos de carbono con hibridación sp^2 que dan a lugar al aumento en el área de los dominios aromáticos de las láminas grafénicas. Efectos similares han sido observados en trabajos donde GOs con distintos grados de oxidación son obtenidos a partir de la reacción entre grafito y distintas concentraciones de oxidante.⁵⁷ En este caso particular, en donde se modificaron las temperaturas de síntesis del GO_T , los espectros estarían indicando que el material obtenido a baja temperatura (GO_Z) presenta una estructura aromática más conservada que el material GO_T y; por ende, un aparente menor número de defectos. Esto indicaría que la disminución en la temperatura de síntesis del GO –desde 50 °C a 20 °C– estaría produciendo una mayor conservación de la estructura aromática en las láminas del derivado oxidado del grafeno. Como ya ha sido mencionado, la modificación en las propiedades electrónicas de los materiales sintetizados debería estar acompañada por diferencias en la distribución de grupos funcionales oxigenados en sus estructuras químicas. En este sentido, una de las técnicas que presenta gran potencial para el estudio de las funcionalidades oxigenadas en el GO es la espectroscopía de absorción FTIR.

Lamentablemente el estudio de GO y sus derivados funcionalizados tiene que lidiar con las limitaciones que presentan las técnicas de caracterización en las que se utiliza la interacción entre la radiación y la muestra.⁵⁹ Así por ejemplo, en la técnica de XPS la fuente de radiación puede producir cambios en la estructura del GO por al menos dos mecanismos i) la radiación X produce electrones secundarios que pueden ocasionar reducción del GO ⁶⁰ ii) los electrones secundarios producen calor por efecto Joule, el cual también produce alteraciones en la estructura del GO.^{36a} Por su parte, también se ha indicado que la irradiación con fuentes de luz láser, como las comúnmente utilizadas en la espectroscopía

Raman también produce reducción y ablación del GO.⁶¹ El daño y restructuración que se produce sobre la estructura del GO cuando se usa el haz de electrones en microscopía electrónica, es bien conocido en la literatura y; este persiste aun utilizando modernos microscopios corregidos por aberración y empleando bajas energías.⁶² La modificación de GO por radiación UV es muy conocida y de hecho se la ha utilizado como método para la reducción de GO.⁶³ Lo mismo podría decirse inclusive de la radiación infrarroja. No obstante, en las condiciones empleadas en esta tesis para los experimentos de FTIR el daño, si existe, es mínimo y no afecta las conclusiones finales.[†]

Para la realización de medidas por espectroscopía FTIR se reemplazó a la tradicional pastilla de bromuro de potasio (KBr) por obleas de silicio monocristalino. Las altas presiones (15 Mpa) a la que son sometidas las muestras durante la fabricación de los sustratos de KBr y alta potencia de irradiación de las lámparas IR (empleadas para bajar el contenido de humedad) pueden modificar la estructura química del GO y sus derivados antes de realizar su caracterización. Por esto, se utiliza un depósito sobre la superficie de silicio mediante el método de deposición por goteo con dispersiones acuosas de GO_z y GO_†. Luego, el solvente de las muestras (agua) fue extraído por el secado a presión atmosférica dentro de un desecador y usando silica-gel como material desecante. Como resultado se obtuvieron films de GOs, similares a un papel, adheridos a la superficie del silicio y cuyos espectros resultantes se muestran en la **Figura 4.2 A**.

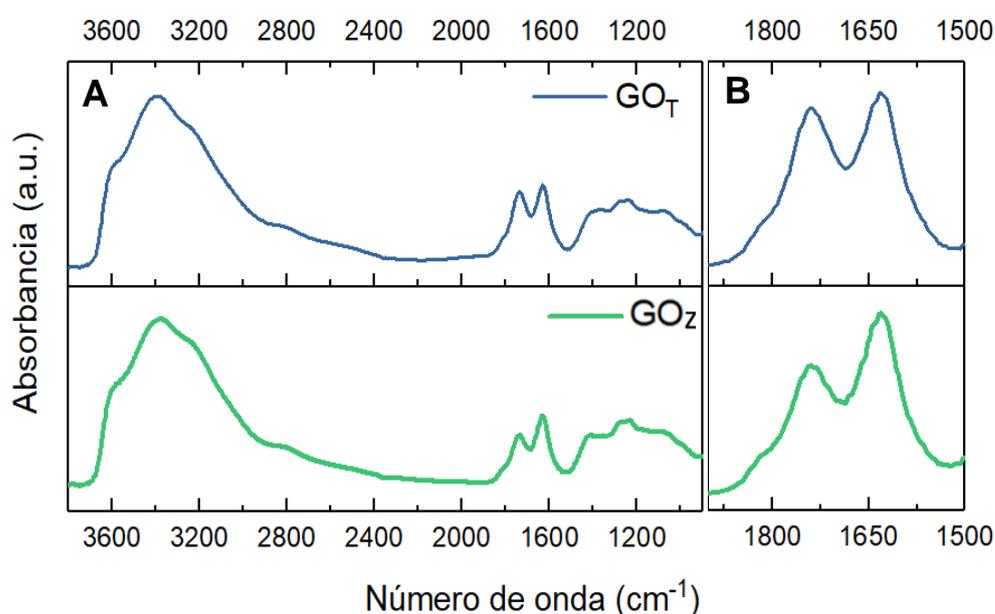


Figura 4.2. A. Espectros de absorción FTIR de los materiales GO_† (superior) y GO_z (inferior). **B.** Ampliación de la región comprendida por las frecuencias entre 1500 cm⁻¹ y 1900 cm⁻¹ de los espectros de absorción FT-IR de los materiales GO_† (superior) y GO_z (inferior).

† Experimentos de FTIR realizados durante 5h de irradiación continua por transmisión sobre una película de GO depositada sobre una oblea de silicio no mostraron alteraciones notorias en el espectro.

En todos los espectros FTIR, tomados usando este método, de aquí en adelante no se mostrarán los datos de absorbancia debajo de 900 cm^{-1} ya que está dominada por la absorción del silicio.

En los mismos, pueden diferenciarse tres regiones de frecuencias bien marcadas. La primera región, que abarca a los números de onda comprendidos entre 4000 cm^{-1} y 1900 cm^{-1} ; la segunda, limitada entre 1900 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} y; por último, la tercera región, comprendida por la zona de la huella digital del espectro, posicionada entre 1500 cm^{-1} y 900 cm^{-1} .

En la primera, que abarca la región entre 2200 cm^{-1} y 3700 cm^{-1} , se observa una banda de absorción muy ancha correspondiente a la contribución de vibraciones de estiramiento del enlace O-H perteneciente a diversas estructuras químicas. Los principales contribuyentes a esta señal son las moléculas de agua presentes en diferentes configuraciones espaciales (libre, orientada y fisiorbida) sobre las láminas de GO⁶⁴ y; en menor proporción, los grupos funcionales estructurales (-OH y -COOH) propios del GO.⁶⁵ Por otro lado, en la misma señal alrededor de 2800 cm^{-1} , se hace posible encontrar una ancha banda, procedente de señales superpuestas, correspondientes al estiramiento de enlaces C-H pertenecientes a cadenas alquílicas que posiblemente se dan en los dominios amorfos y que surgen como producto de la sobreoxidación de defectos y la estructura aromática del grafito. Esta región no es de gran ayuda ya que la superposición de bandas hace realmente muy difícil diferenciar cambios.

En la segunda región, los espectros (**Figura 4.2. B.**) presentan dos bandas que probablemente son las que más información estructural brinda, en GO y derivados funcionalizados, a la hora de estudiar su estructura química. La primera banda se encuentra entre 1640 y 1900 cm^{-1} . Esta región se corresponde con la absorción de vibraciones de estiramiento en enlaces C=O proveniente de grupos funcionales carbonílicos, tales como aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, anhídridos, carbonatos orgánicos, etc. En el caso particular del GO, ésta es una ancha banda en donde se pueden identificar al menos una banda principal con un hombro a mayor número de onda. El hombro a 1814 cm^{-1} puede ser asignado a la absorción de anhídridos y carbonatos orgánicos. A menores energías, 1740 cm^{-1} , se presenta una banda que surge como consecuencia del estiramiento simétrico de enlaces C=O presente en aldehídos, cetonas, quinonas, lactonas, ésteres y ácidos carboxílicos. La asignación de la banda cuyo máximo de absorción se encuentra a 1630 cm^{-1} resulta un poco más compleja. Por un lado, en una misma señal se da la vibración asimétrica del enlace C=O de grupos carboxilatos (entre 1590 cm^{-1}), vibraciones de flexión y de deformación de moléculas de agua adsorbidas sobre la superficie GO (centrada en 1620 cm^{-1})⁶⁶ y que forma parte de la estructura del mismo.^{27, 64} Por último, en esta región del espectro también se produce la absorción de

vibración de estiramiento en enlaces C=C (1580 cm^{-1}) en dominios aromáticos presentes en el GO.⁶⁷

Como puede notarse en los espectros de ambos materiales, las posiciones de las señales anteriormente numeradas no presentan variaciones significativas; no resultando igual en el caso de la intensidad de las mismas. Aquí hay que recalcar que el espectro FTIR de estos dos materiales es altamente reproducible, tanto en la posición como la intensidad relativa de las bandas, en la medida que se respete estrictamente el protocolo descrito en la **Sección 3.1.1.** donde se describe la síntesis. El espectro FTIR es tan característico para cada material que a lo largo de este trabajo se tomó como referencia para determinar si un GO estaba en condiciones de ser utilizado o; por ejemplo, si había “envejecido” y necesitaba ser descartado.

Si se observa, la banda asignada a carbonilos tiene menor intensidad relativa (en comparación con el resto de las bandas que conforman el espectro) en el material obtenido a temperaturas de síntesis a 20 °C (GO_Z) que en GO_T obtenido a 50 °C . Esto indica que la temperatura utilizada durante el proceso de oxidación determina en cierta medida el nivel de funcionalización del GO, evidentemente a mayor temperatura, mayor es la proporción de grupos conteniendo carbonilos en la estructura del material. Si se considera que dichos grupos funcionales se presentan como grupos de borde en las láminas y en dominios oxidados se puede inferir que a partir de la disminución en la temperatura de síntesis se obtiene un GO con una estructura aromática más conservada, con menor grado de modificación y de defectos estructurales.

La asignación de señales para los GO's en la región de la huella digital (**Figura 4.3.**) entre 900 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} , es controversial y de poca ayuda práctica debido al gran número de bandas superpuestas.

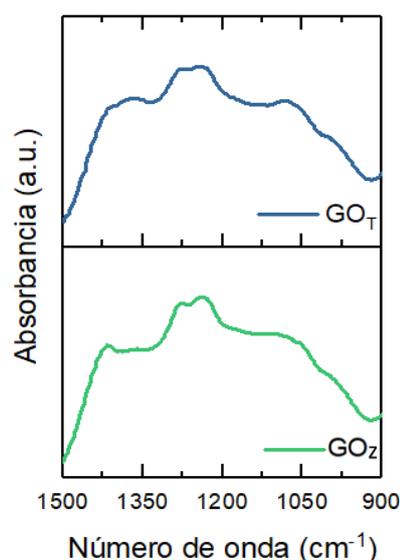


Figura 4.3. Ampliación de la región de energías abarcadas entre 900 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} , correspondiente a la zona de la huella digital de los materiales GO_T (superior) y GO_Z (inferior).

Asignaciones previas en bibliografía son confusas e inconsistentes, probablemente debido a las diferencias químicas existentes entre muestras producidas por diferentes métodos.

A pesar de esto, pueden realizarse estimaciones y realizar asignaciones de algunas de las bandas presentes en la zona de la huella digital. A 1370 cm^{-1} se presenta una banda que surge por la superposición de señales correspondientes a la vibración simétrica de grupos carboxilato y a sobretonos de enlaces C-O. Sobre ésta, se encuentra montada una señal de menor intensidad a 1414 cm^{-1} correspondiente al estiramiento C-O de fenoles. A menores números de onda, la banda a 1280 cm^{-1} proviene de vibraciones de flexión de enlaces C-O de grupos C-OH en grupos carboxílicos y; de vibraciones de estiramiento C-O de los grupos éter y epóxido. A 1240 cm^{-1} se observa un pico de absorción que es la superposición de dos señales, la de 1255 cm^{-1} y 1225 cm^{-1} correspondientes a vibraciones asimétricas y simétricas de grupos. Por último, el espectro presenta una banda a 1080 cm^{-1} , asignada al estiramiento C-O de fenoles ubicados en el plano basal.⁶⁸ Claramente, la distribución de señales en ambos materiales son diferentes, tanto en posición como en intensidad de absorción. Esto conlleva a reafirmar las hipótesis llevadas adelante hasta el momento, ya que es un indicativo de que, como consecuencias de modificaciones en el protocolo de síntesis, se producen GO's con diferente distribución de grupos funcionales oxigenados. Debido a que el espectro FTIR del GO es tan característico, este tipo de caracterizaciones se utilizó como estándar de prueba para garantizar que el GO sintetizado y empleado en todos los experimentos que serán llevado adelante en futuras secciones, es el mismo. Es por este motivo que, como producto de este trabajo de tesis, se logró estandarizar un nuevo método de síntesis de GO cuyo material resultante presenta una estructura química con gran reproducibilidad.

Para el estudio de la morfología de las láminas de los GOs sintetizados se empleó microscopía de fuerza atómica (al que se denominará por sus siglas en inglés, AFM) en modo acústico. Nuevamente, este tipo de técnicas permiten hacer un análisis de los materiales nanoestructurados sin la necesidad de emplear haz de electrones (como es en el caso de las microscopías de transmisión y barrido electrónica (denominadas TEM y SEM, respectivamente) que se sabe pueden modificar la estructura química del material. Para estos experimentos se emplearon sustratos de mica moscovita de grado V4, recientemente exfoliada, sobre los que se depositaron alícuotas de dispersiones acuosas de los materiales carbonosos. Luego, al igual que en el pretratamiento para las muestras analizadas por FTIR, los sustratos modificados fueron secados en un desecador a presión atmosférica y usando silica gel como material desecante. En la imagen de la **Figura 4.4**, se muestran imágenes del material GO_T en orden de ampliación creciente (A, B C y D). En la misma puede notarse que el GO obtenido por el método de Marcano (GO_T), se presenta como un material formado por láminas con morfología 2D, las cuales presentan bordes

irregulares y notorios huecos de tamaños nanométricos que dan a lugar a los nombrados defectos estructurales. Mediciones de perfiles de dichas láminas (**Figura 4.4. E.**) muestran que las mismas presentan alturas de ~ 1 nm que resultan características de parches de GO.¹⁹ Además, en baja (**Figura 4.4. A.**) y alta resolución (**Figura 4.4. B.**) se puede observar que, además de los defectos sobre las láminas se presentan pliegues y; sobre su superficie, presenta adheridos pequeños fragmentos similares a nanografeno.⁶⁹

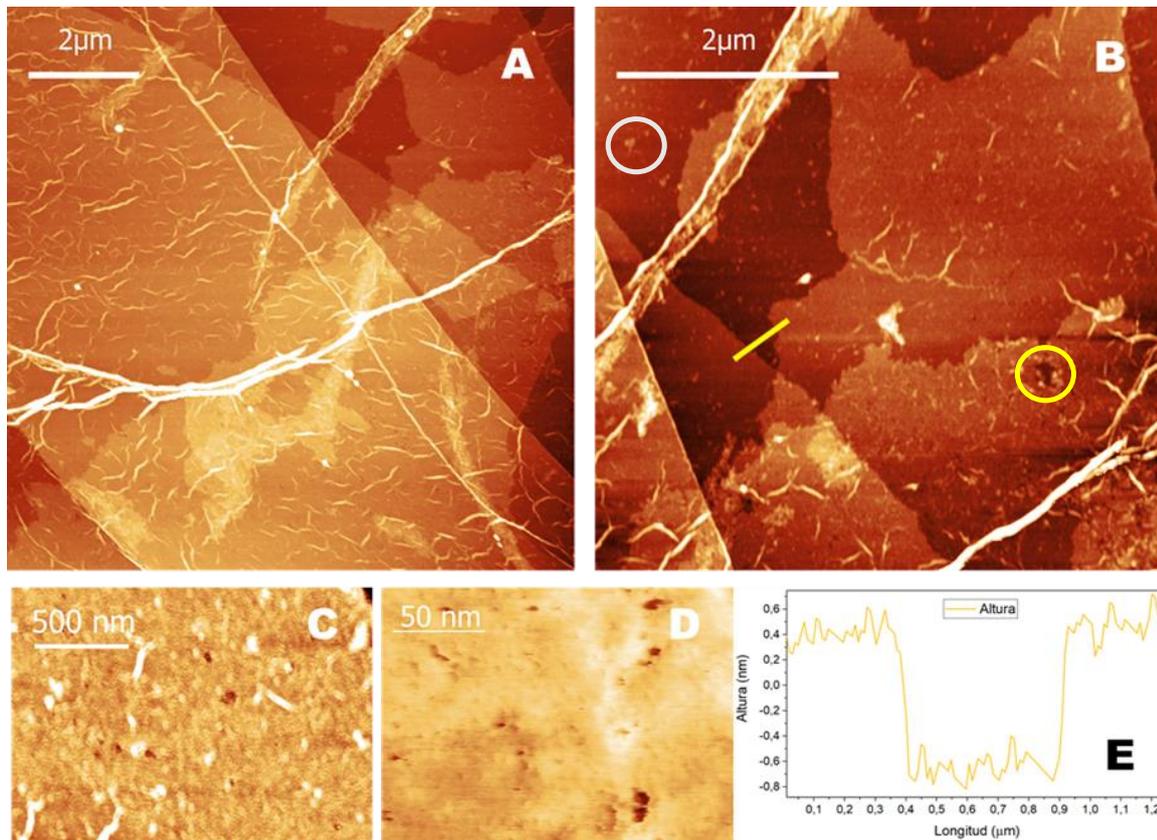


Figura 4.4. imágenes AFM del material GO_T. En la misma se pueden encontrar imágenes con resoluciones en orden creciente (**A.**, **B.**, **C.**, y **D.**). **E.** Perfil de altura obtenido de la región de la imagen **B.** señalizada con amarillo. En la imagen **B.** se diferencian estructuras similares a láminas de nano-GO (círculo verde) y huecos (círculo amarillo)

Por otro lado, las imágenes obtenidas para el GO_Z presentan similitudes, aunque también diferencias respecto a las características morfológicas encontradas para el GO_T (**Figura 4.5.**). Entre las similitudes, el material GO_Z se encuentra compuesto por láminas que presentan morfologías con una amplia relación de aspecto 2D. En el caso de las diferencias encontradas, estas son un poco más numerosas que las similitudes. En primer lugar, en los niveles de resolución mostrados en la **Figura 4.5.** no se pueden encontrar una gran densidad de defectos estructurales, ni bordes irregulares, ni gran cantidad de pliegues en los parches del material. Además, las mediciones de perfiles de dichas superficies muestran que la altura entre dos láminas resulta sensiblemente ≤ 1 nm. Por otro lado, imágenes de la topografía de ambos materiales muestran una superficie más irregular para el GO_T que para el GO_Z. Es posible afirmar que el GO_Z tiene menor número de defectos (al

menos mayores a ~5-6 nm, los observables por AFM empleando las puntas descritas en la parte experimental), los bordes de las láminas en general son regulares; hecho que hace suponer que la estructura carbonada en el GO_z presenta mayor conservación que en el GO_T. Estos resultados son coherentes con los obtenidos empleando técnicas de espectroscopía IR y UV-visible. Por un lado, la reducción en la temperatura en los protocolos de síntesis por los que se obtiene el GO_z, pareciera producir una menor funcionalización como consecuencia de condiciones más suaves durante la oxidación.

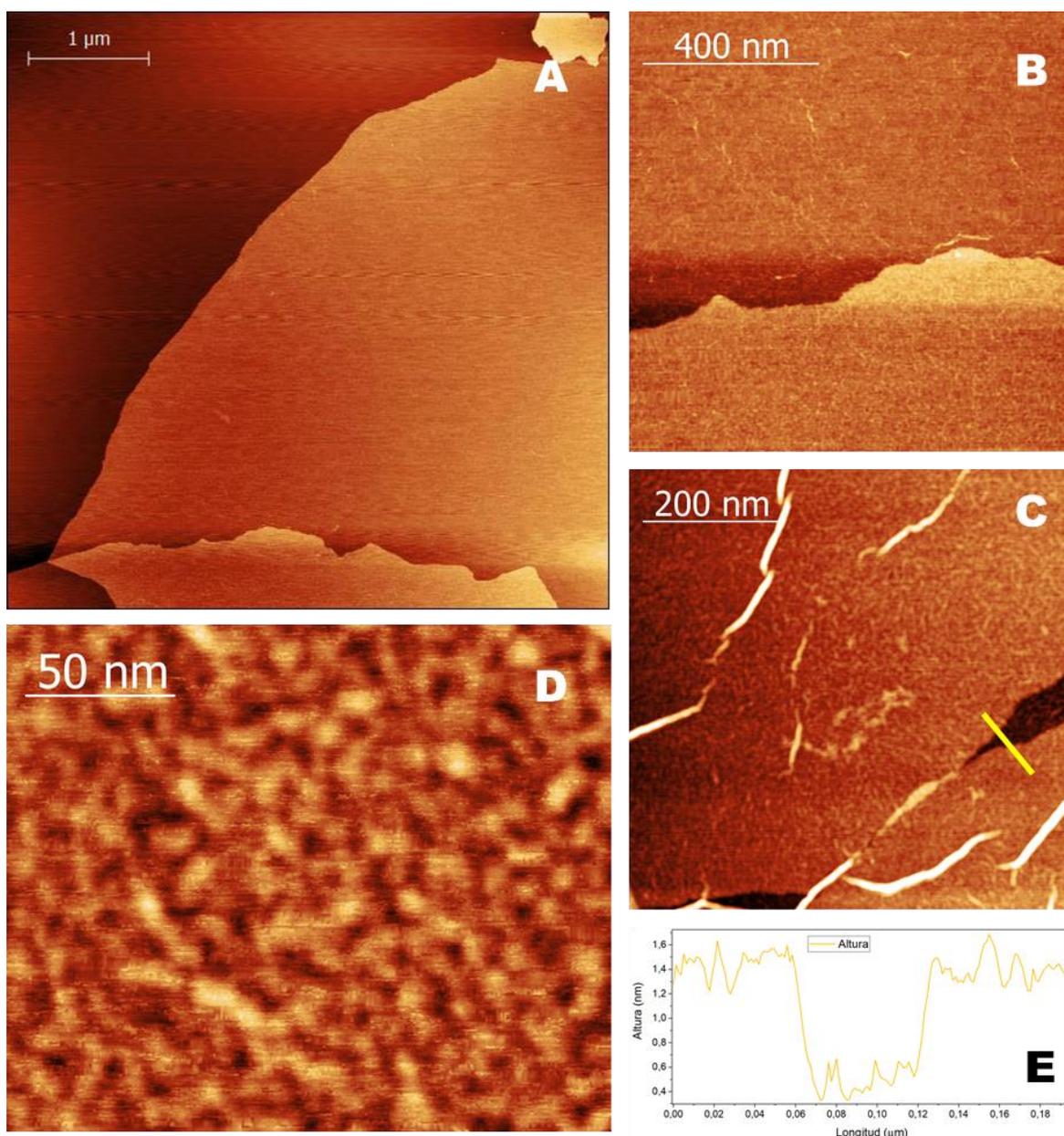


Figura 4.5. imágenes de AFM del material GO_z depositado sobre mica. En la misma se pueden encontrar imágenes con resoluciones en orden creciente (**A.**, **B.**, **C.**, y **D.**). **E.** Perfil de altura obtenido de la región de la imagen **C.** señalizada con amarillo.

Un aspecto que no puede pasar desapercibido del análisis de las imágenes son los pequeños fragmentos de material, con morfología 2D y que se encuentran dispersos sobre

las láminas del material obtenido por el método de Marcano. Nótese, que estos pequeños fragmentos no se observan en las imágenes de AFM del GO_Z, otro indicio de que las condiciones de síntesis contribuirían a hacer el proceso menos agresivo. En bibliografía se ha informado sobre la existencia de este tipo de estructuras en muestras de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) oxidados utilizando ácidos concentrados.⁷⁰ Estos fragmentos generados como consecuencia del proceso de oxidación en MWCNT, también pueden producirse en grafito y han sido definidos en la literatura como residuos de oxidación (en inglés *oxidation debris*, OD). Este tema será abordado en el próximo Capítulo y son estos fragmentos los que dan lugar a uno de los modelos estructurales propuesto para el GO denominado “modelo de los dos componentes”. La ausencia de estos fragmentos en GO_Z pueden explicarse desde las condiciones más suaves durante el proceso de oxidación. No obstante, no se pueden descartar las diferencias en un paso del proceso de purificación. Si bien en ambos protocolos de síntesis se empleó el mismo procedimiento (decantación – centrifugación – diálisis) hay una variante que no puede pasar desapercibida, el tamaño de poro de la membrana de diálisis. En este sentido, la membrana empleada en la purificación del material GO_Z, presenta un tamaño de poro mayor (1000 kDa) que la empleada para la purificación del material GO_T (14 kDa). Por este motivo, toda estructura presente en la dispersión de GO_Z y cuyas dimensiones sean menores al equivalente de 1000 kDa, podrían haber difundido a través de la membrana durante los reiterados “lavados” del material; siendo así desechados con el sobrenadante.

4.1.2. Un nuevo método de caracterización: Reacción de GO y [AuCl₄]⁻¹

La presencia de una gran diversidad de grupos funcionales orgánicos conteniendo oxígeno en su estructura, le ha permitido al GO ser empleado como agente quelante frente a distintos cationes metálicos.^{62, 71} Esto hace suponer que el GO y sus derivados presenten potenciales características como materiales activos en aplicaciones que buscan la remediación ambiental; por ejemplo, en la eliminación de cationes de metales pesados y adsorción de contaminantes orgánicos presentes en agua, captura de CO₂ proveniente de emisiones industriales y como producto del consumo de combustible fósiles, etc.⁷² Además, alguno de estos grupos funcionales que sirven como agentes quelantes, presentan también características oxidantes/reductoras, ej: quinonas/hidroquinonas, lactonas, alcohol/ácidos carboxilos, etc. Dicha diversidad química hace que el GO se presente como un potencial reductor de cationes metálicos; mediante el cual se puedan sintetizar nanopartículas en la superficie de sus láminas sin la necesidad de emplear un reductor químico externo. De hecho, se propone el desarrollo de una nueva técnica que resulte más práctica a la hora de obtener nanoestructuras metálicas: la reacción de los GO sintetizados frente a cationes

metálicos muy oxidantes como el Au^{+3} . Hasta el momento, existe en la literatura unos pocos estudios explorando este tipo de reacción química en GO y su mecanismo no ha sido explorado. El estudio que se plantea aquí tiene dos objetivos principales: el desarrollo de una técnica de caracterización que permita obtener mayor información acerca de la estructura química del GO y; a la vez, proponer un nuevo método sintético por el cual se puedan obtener materiales compuestos de Au^0 y GO.

Para evaluar el efecto del complejo $[\text{AuCl}_4]^{-1}$ sobre la estructura del GO, se prepararon dispersiones de los materiales GO_T y GO_Z , con igual concentración. A alícuotas iguales de dichas dispersiones se les agregaron diferentes volúmenes de una solución de HAuCl_4 con el fin de obtener una dispersión de GO con el anión $[\text{Cl}_4\text{Au}]^{-1}$ en diferentes concentraciones.‡ Luego, las mezclas fueron termostalizadas a $50\text{ }^\circ\text{C}$ durante 21 h (para más detalles véase **Sección 3.1.2.**). Como resultado, se observa un cambio en el aspecto de las dispersiones de GO con complejos de Au^{+3} . Más precisamente, se percibió la disminución en la dispersabilidad de los materiales en el solvente acuoso y la modificación en la coloración de las mismas respecto a la del material de partida. Dicho cambio en la coloración de las dispersiones se hizo más notorio en aquellas obtenidas a partir del material GO_T , tomando un color rojo cuya intensidad dependió de la concentración de $[\text{Cl}_4\text{Au}]^{-1}$ en el medio de reacción. Para explorar los motivos que producen estos cambios se tomaron espectros de extinción UV-visible de todas las muestras sintetizadas. Previamente y con el fin de eliminar los complejos de Au^{+3} solubles en exceso, los materiales fueron decantados por centrifugación extrayendo el sobrenadante. Luego, los precipitados fueron purificados por sucesivas centrifugaciones, empleando agua como solvente de lavado.

Los espectros UV-visible de todos los materiales resultantes (**Figura 4.6.**) muestran las bandas características del GO a 225 y 300 nm. Además, en el caso de los espectros correspondiente a los materiales GO_T^{5-4} y GO_T^{1-3} se puede encontrar una señal adicional, cuyo máximo de extinción se encuentra posicionado a 564 y 557 nm, respectivamente. Cabe destacar que, en el caso de aquellas dispersiones en donde se usó GO_Z , el GO obtenido a bajas temperaturas, no ha sido posible encontrar evidencias de bandas adicionales a las del material de partida. La banda cercana a los 560 nm es característica de la absorción del plasmón superficial en nanopartículas de oro (AuNPs) y sugiere que estos nano-objetos, en los materiales que se observa GO_T^{5-4} y GO_T^{1-3} , son de un diámetro mayor a 5 nm.⁷³

‡ Los números en la parte superior del GO_T y GO_Z , denotan la concentración final de Au^{+3} en la mezcla de reacción: 5-2 representa 5×10^{-2} M; 1-2 a 1×10^{-2} M; 5-3 a 5×10^{-3} M; 1-3 a 1×10^{-3} M; 5-4 a 5×10^{-4} M y 0 a ausencia del ion.

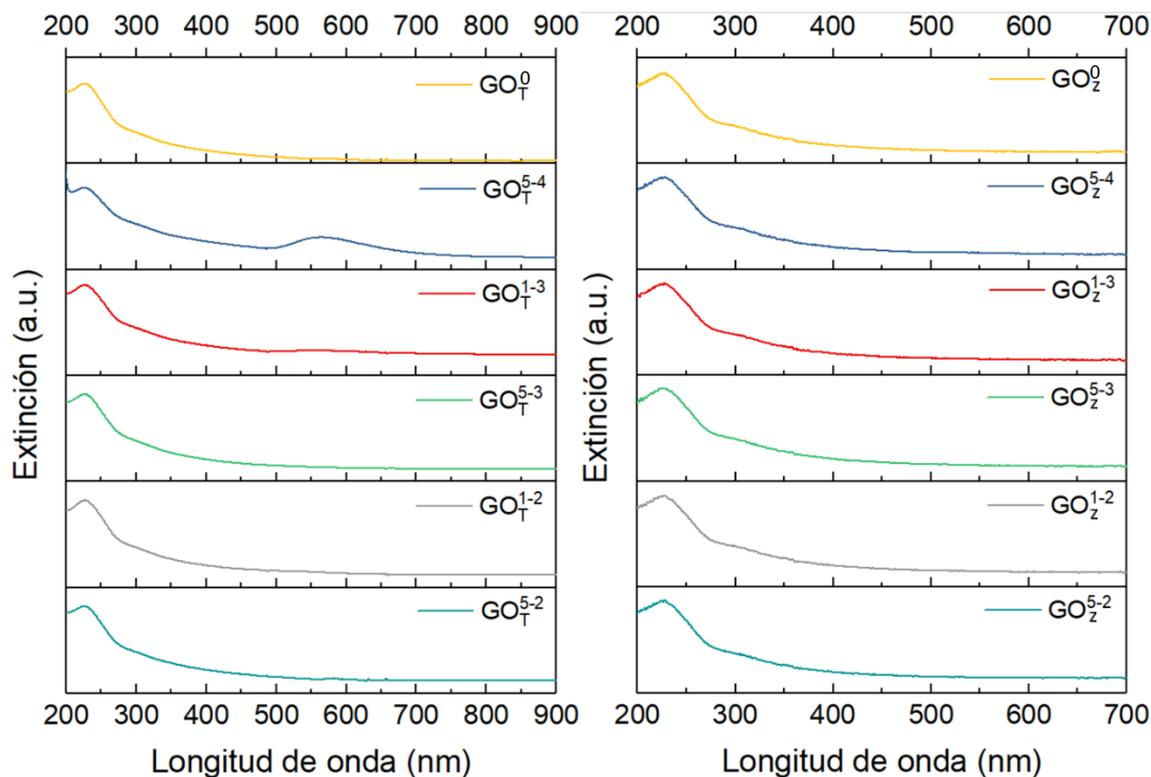


Figura 4.6. Espectros de extinción de radiación UV-visible de los materiales compuestos AuNPs/GO. A la izquierda de la figura se presentan los espectros correspondientes a la serie de materiales obtenidos por la reacción a Au^{+3} y GO_T y; a la derecha, los correspondientes a la serie de materiales obtenidos por la reacción entre Au^{+3} y GO_Z .

Si nos centramos en el análisis de los experimentos en los cuales se utiliza GO_T como material de partida, puede verse que las nanopartículas se forman únicamente si la concentración del complejo áurico es baja, esto es realmente sorprendente, se esperaría mayor cantidad de AuNPs a medida que se aumenta la concentración del precursor. No obstante, este comportamiento se podría entender si se tiene en cuenta que el mecanismo de reducción del Au^{+3} pudiera involucrar la existencia del intermediario Au^{+1} . Se conoce que este paso ocurre durante la reducción de Au^{+3} a Au^0 utilizando como reductor ácido ascórbico⁷⁴ y cisteína⁷⁵. Este es un paso de reacción rápido, siendo la reducción desde Au^{+1} a Au^0 y la posterior difusión de los átomos de Au^0 para terminar con la formación auto catalítica de nanopartículas quienes determinan la velocidad de reacción.⁷⁴ Si la concentración de iones conteniendo Au^{+3} en solución es grande comparada con los grupos funcionales oxidables, probablemente solamente se produzca la reducción rápida y parcial a Au^{+1} terminando allí la reacción, sin que haya disponibilidad de reductor para finalizar la reducción a Au^0 . Cuando, por el contrario, la concentración de grupos funcionales oxidables es mayor a la de Au^{+3} , ahora se cuenta con los electrones necesarios para producir la reacción de reducción completa desde Au^{+3} a Au^0 y así disponer de los átomos de oro metálico que requiere el proceso de nucleación y crecimiento. De esta manera, solamente crecerían AuNPs cuando las concentraciones de complejos de Au^{+3} es relativamente

inferior a la de grupos oxidables, cuando es mayor se produciría Au^{+1} que por ser soluble puede eliminarse durante el lavado.

Con el fin de comprobar si la absorción en el UV-visible a ~ 560 nm se debe realmente a la presencia de nanopartículas, los materiales GO_T^{5-4} y GO_Z^{5-4} fueron estudiados por AFM. Como se puede observar en las **Figura 4.7. A. y B.**, las imágenes de ambos materiales se corresponden a la que usualmente presenta el GO, una estructura 2D, en donde la altura de cada parche individual se corresponde con la de una única lamina de GO. No obstante, se observan claras diferencias entre la integridad de las láminas en ambas muestras. El material GO_T^{5-4} (**Figura 4.7. A y C**) revela la presencia de láminas cuya estructura carbonada se encuentra dañada, presenta una gran cantidad de huecos. Aquí hay que señalar que si bien en el caso de la muestra GO_T^{5-4} , el material de partida se encontraba dañado o con defectos estructurales (ver descripción AFM arriba), estos defectos no eran tan importantes, ya sea en lo que respecta al número y sobre todo en tamaño. Otra característica que diferencia ambos materiales, es la cantidad de lo que podrían ser AuNPs sobre las láminas.

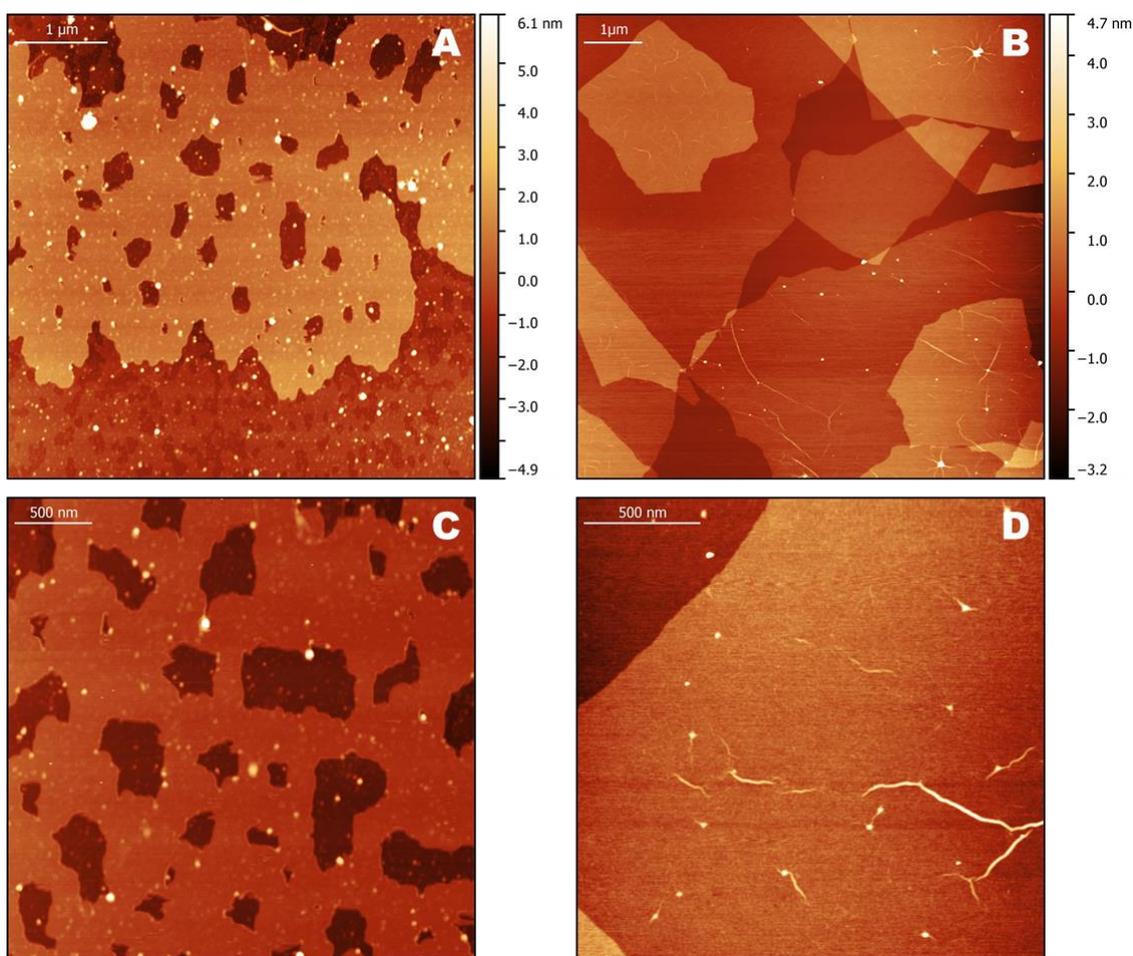


Figura 4.7. Imágenes AFM de los materiales en baja resolución **A.** GO_T^{5-4} y **B.** GO_Z^{5-4} y alta resolución **C.** GO_T^{5-4} y **D.** GO_Z^{5-4} .

En el caso de la muestra GO_T^{5-4} , estas nanopartículas se encuentran distribuidas homogéneamente sobre la lámina y con amplia polidispersidad de tamaños. Por su parte, en el material GO_Z^{5-4} (**Figura 4.7. B y D**) se observan unas pocas AuNPs sobre las láminas; es más, pareciera que existen láminas de GO en donde no se encuentran nanoestructuras superficiales y otras en donde si bien pocas si pueden apreciarse AuNPs (**Figura 4.7. D**). La presencia de tales nanoestructuras refuerza la hipótesis de que los grupos funcionales presentes en el GO son una pieza fundamental y necesaria para producir AuNPs. Su presencia es evidentemente necesaria, primero para atrapar los cationes metálicos ya sea como contraión (ácidos carboxílicos) o bien como agente quelante (alcoholes, éteres, etc.) y luego para producir la reducción química del catión Au^{+3} . La otra posibilidad sería que la reducción de los iones Au^{+3} se produjera por transferencia de electrones desde dominios gráfiticos ricos en electrones, si esto fuera así se esperaría que la capacidad de formar AuNPs fuera similar en ambos GOs o incluso más alta en GO_Z .

Para obtener más información sobre la estructura de las AuNPs, se realizaron estudios por microscopía electrónica de transmisión (TEM) del material AuNPs/GO_T (**Figura 4.8.**)[§]

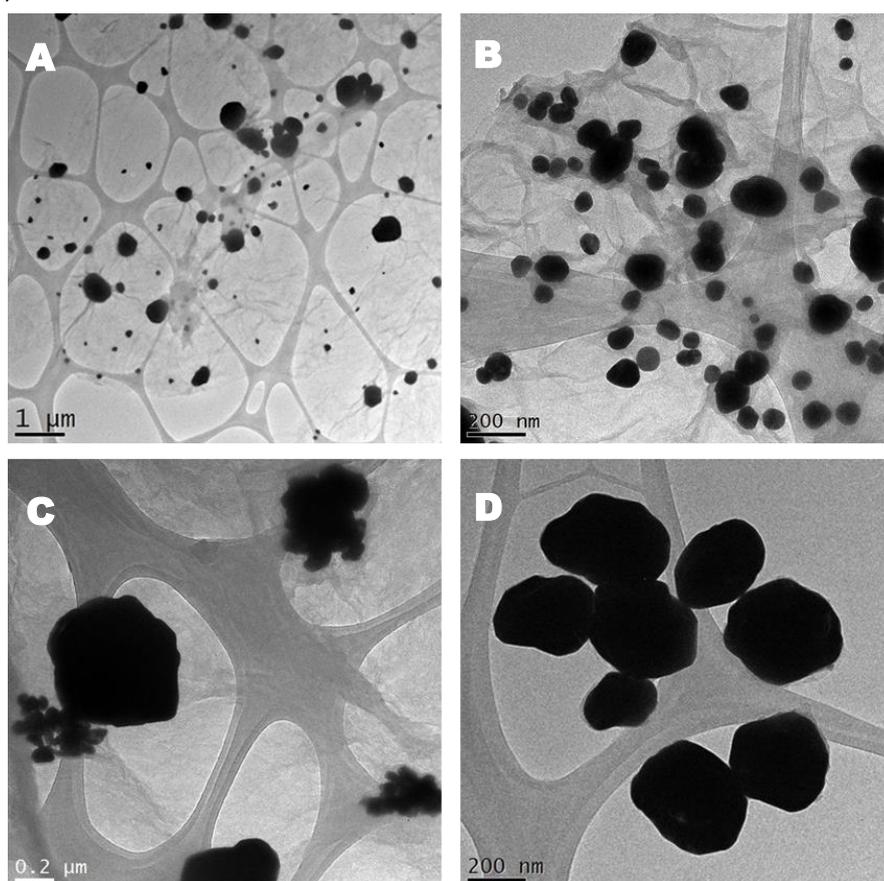


Figura 4.8. Imágenes TEM en orden de ampliación creciente de diferentes regiones de la muestra GO_T^{5-4} .

[§] Si bien se intentaron realizar los mismos estudios sobre el material GO_Z^{5-4} pero no fue posible obtener imágenes de las AuNPs, posiblemente por su escasa cantidad.

Las imágenes obtenidas de múltiples regiones del material, confirman la presencia de una alta concentración de nanopartículas de oro (según datos de EDS, no mostrados). Además, la polidispersidad de tamaños se hace más visible, encontrando partículas cuyo tamaño van desde unos pocos nanómetros hasta aproximadamente 500 nm.

Otro parámetro que presenta una gran variación es la morfología de las partículas, ya que se han encontrado partículas del tipo esféricas, cúbicas, triangulares y racimos de pequeñas partículas cuya forma es difícil de especificar. Si se observa con cuidado las imágenes de las **Figura 4.8. C.** y **D.**, se puede visualizar una fina la capa carbonosa que se encuentra recubriendo a las partículas. Claramente, la estabilidad de las partículas en el material compuesto se debe en mayor medida a esta capa protectora de láminas de GO o residuos carbonosos producto de la reacción de oxidación del GO por el Au^{+3} . Además, esto también sirve de explicación para dos hechos enunciados previamente y que se encontrarían íntimamente relacionados entre sí. El primero, es el aumento en la densidad de defectos en las láminas de GO_T como consecuencia de la reacción con Au^{+3} . Esto sugiere la posibilidad de que dichos faltantes de fragmentos carbonosos en las láminas de GO, sean producidos por reacciones de oxidación que provocan la ruptura de enlaces C-C en las láminas de GO. Luego, los mencionados fragmentos se adhieren a las partículas que se están formando evitando que continúe el crecimiento.

Por último, el efecto de baja concentración de AuNPs que se observa cuando se emplea GO_z como material de partida, puede explicarse por la menor concentración de sitios oxidables y defectos donde el Au^{+3} pueda reducirse. Con esto se hace referencia a que el cambio en las condiciones de la oxidación de grafito hace que se obtenga como producto un GO con una menor concentración de grupos funcionales oxigenados; razón por la que, como se ha mencionado anteriormente, la cadena carbonada se ve más conservada.

La generación de AuNPs por reacción del GO con complejos de Au^{+3} , estaría indicando un cambio en el estado de oxidación en los materiales. Es decir, al no utilizar un reductor químico para la formación de AuNPs, para que se lleve adelante el proceso de reducción superficial del catión metálico resulta necesario que se produzca la oxidación de GO, más precisamente, sus grupos funcionales. Por este motivo se supone que el proceso de formación de nanopartículas debería modificar la estructura química de las láminas de GO generando así un material con mayor grado de oxidación.

La **Figura 4.9.** muestra los espectros FTIR para GO_T y el producto de reacción con Au^{+3} , GO_T^{5-4} . En la comparación de los espectros de los materiales no se encuentra modificación alguna en la posición de las señales. No obstante, como consecuencia de la formación de AuNPs, se pueden notar variaciones en la intensidad relativa de las señales de adsorción. Más precisamente, se produce el aumento en la intensidad de la banda a

1740 cm^{-1} , correspondiente a vibraciones de estiramiento de enlaces C=O. Al principio de este Capítulo se observó que un aumento de la temperatura de oxidación empleada durante el proceso de oxidación de grafito producía un incremento en esta banda en el GO resultante. En ese caso, este aumento de intensidad fue asignado a un crecimiento en el número de grupos oxidados conteniendo C=O presentes en el material, y se racionalizaba como que se producía un GO más oxidado. En este caso, la interpretación es similar, el incremento en la intensidad de banda 1740 cm^{-1} se puede asociar a un aumento en la cantidad de grupos funcionales conteniendo grupos carbonilos y, por tanto, el grado de oxidación del material. Aquí también hay que decir que otros productos de oxidación posibles son por ejemplo el CO y CO_2 , ambos gases que por razones obvias no se detectan en el espectro IR del producto purificado.

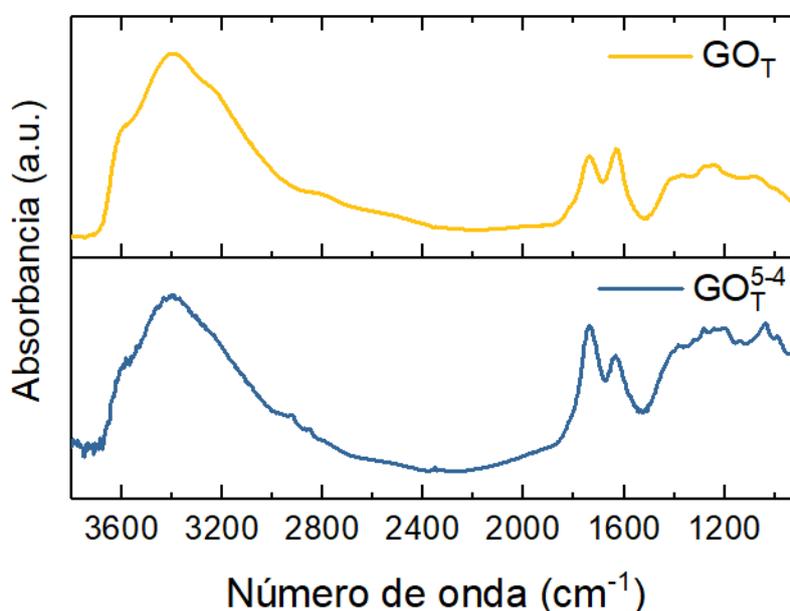


Figura 4.9. Espectros de absorción FT-IR del material GO_T (superior) y del material compuesto GO_T^{5-4} (inferior).

En resumen, los óxidos de grafeno por más oxidados que estén, presentan una estructura química rica en diversas funcionalizaciones oxidadas que sirven como mediadores químicos para la reducción de cationes metálicos y estabilización de nanopartículas; en este caso particular nanopartículas de oro. No obstante, la reacción redox es fuertemente dependiente de la relación entre grupos funcionales y $[\text{AuCl}_4]^{-1}$ existentes en la mezcla. Tal es así, que se puede diferenciar mediante esta reacción dos GO obtenidos utilizando un método de síntesis muy similar, donde el cambio más importante fue la disminución de la temperatura en 30 $^{\circ}\text{C}$, lo cual produjo que la concentración superficial de grupos oxidables se viera disminuida. Así, resulta que el control de algunas condiciones de síntesis, como ser la temperatura de oxidación del grafito, permite manipular el grado de funcionalización y defectos en GO, lo que a su vez determina las propiedades fisicoquímicas del material final. Por otro lado, se han observado

respuestas espectrales dependiendo de la composición de la mezcla de reacción. Finalmente, se detectó que cuando la relación de Au^{+3}/GO es alta, no se producen AuNPs (al menos no de tamaños > 5 nm). Esto puede deberse al menos a dos posibles razones: i) ante un exceso de Au^{+3} , la reducción es incompleta, por ejemplo se reduce a Au^{+1} y este permanece como catión adsorbido sobre la superficie del GO o bien es eliminado durante el lavado y ii) en un tiempo muy corto se generan una gran cantidad de núcleos que da como resultado AuNPs de unos pocos átomos que no presentan absorción de plasmón.⁷³

4.1.3. El uso de la voltamperometría cíclica como método para explorar la electro actividad del GO

Con el objetivo de obtener más información sobre posibles diferencias en el tipo de grupos funcionales presentes en las láminas de los GOs sintetizados por ambos métodos, se realizaron medidas electroquímicas. En este sentido, la electroquímica en general, y la técnica de voltamperometría cíclica (VC) en particular, ha sido muy empleada en la caracterización de materiales de carbono funcionalizados.⁷⁶ La reducción electroquímica de nanotubos⁷⁷ y materiales grafénicos⁷⁸ inmovilizados sobre la superficie de un electrodo empleando CV ha sido ampliamente estudiada en la literatura. En el caso particular del GO, la técnica ha sido utilizada para cuantificar grupos funcionales electroquímicamente reducibles.⁷⁹ De entre los grupos oxigenados que pueden existir en una lámina de GO, solamente no son reducibles en agua y a pH cercano a la neutralidad los grupos ésteres y ácidos carboxílicos, ya que requieren de potenciales más altos y medios fuertemente ácidos.⁸⁰ En general, la forma de los voltamperogramas que se pueden encontrar en la literatura, para la reducción de una película de GO sobre GC en solución acuosa a pH neutro son levemente diferentes, ya que como se dijo no sólo dependen del GO empleado, sino también de las condiciones experimentales utilizadas (cantidad de material, velocidad de barrido, etc.).

Para estudiar las propiedades electroquímicas del GO, como primera medida, se estudió la respuesta de electrodos de carbono vítreo modificados con depósitos de GO_T y GO_Z . Para esto, se prepararon dispersiones de los GO con diferentes concentraciones (ver concentraciones) de las cuales se extrajeron 5 μL y se depositaron (por la técnica de depósito por goteo) sobre la superficie activa de dichos electrodos. Luego, el desempeño electroquímico de los electrodos modificados fue evaluado empleando voltamperometría cíclica; empleando buffer PBS (pH= 6,9) como electrolito soporte (para más información véase **Sección 3.2.5.**). En las **Figura 4.10.** y **Figura 4.11.** se muestra el primer ciclo voltamperométrico para el barrido catódico para películas con distinta masa de GO_T y GO_Z , respectivamente. Como se puede notar para ambos materiales, los voltamperogramas

presentan picos cuya posición, intensidad e incluso forma dependen de la cantidad de material grafénico con la que el electrodo fue modificado. Claramente, en ambos materiales, el aumento en la masa del depósito hace perder información que puede resultar valiosa para la elucidación estructural.

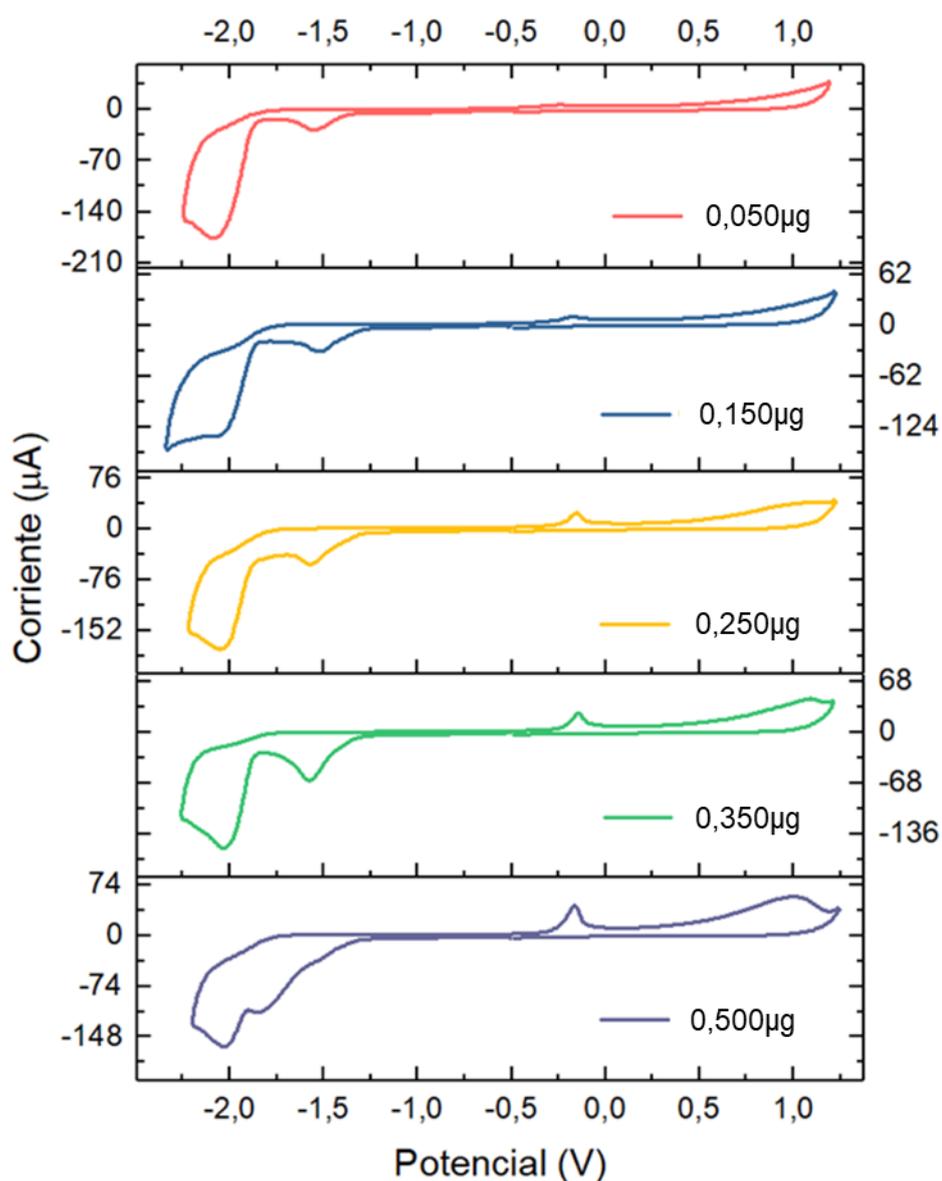


Figura 4.10. Voltamperogramas cíclicos (barrido de potencial catódico) de electrodos de carbono vitreo modificados con diferentes masas de GO_T. Los mismos fueron obtenidos a una velocidad de barrido de 0,05V/s y usando un electrodo de Hg/HgSO₄ como referencia.

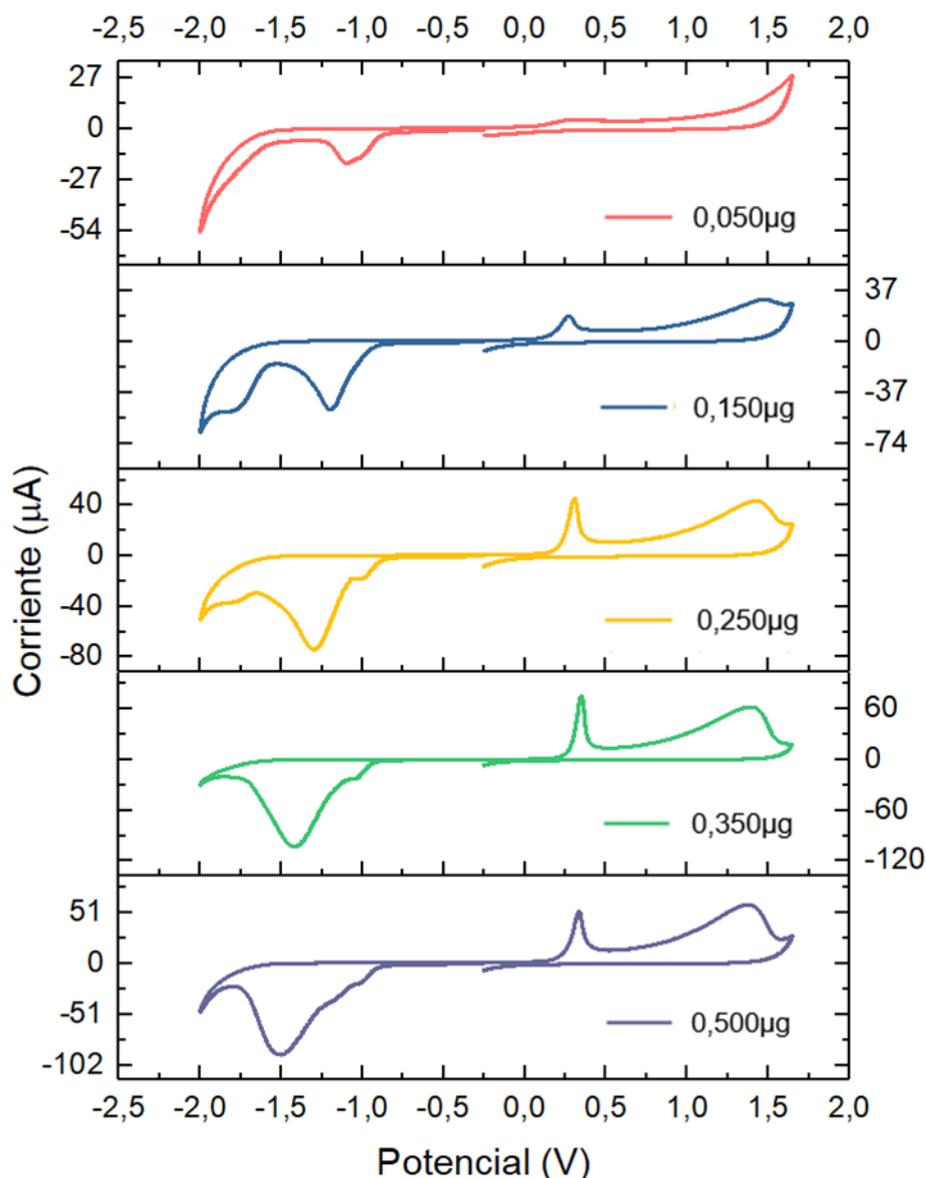


Figura 4.11. Voltamperogramas cíclicos (barrido de potencial catódico) de electrodos de carbono vítreo modificados con diferentes masas de GO_z. Los mismos fueron obtenidos a una velocidad de barrido de 0,05V/s y usando un electrodo de Hg/HgSO₄ como referencia.

Estos resultados no sorprenden, lo que quizás sorprenda es la escasa o nula importancia que se le da en la literatura al efecto de la masa sobre la señal electroquímica observada. Lo primero a tener en cuenta es que el GO es un material no conductor o muy poco conductor en su estado inicial, que luego aumenta su conductividad a medida que se produce su reducción sobre el electrodo. Esto hace que, si se deposita demasiado material sobre la superficie del electrodo, este no se reduzca en su totalidad y lo que se observe sea una combinación de señales provenientes de sitios cercanos a la superficie del electrodo y alejados del mismo. Por otro lado, hay que tener en cuenta que el proceso de oxidación y reducción de una película inmóvil está acompañado del intercambio de iones con el electrolito en solución. Dificultades en la transferencia de carga entre distintos sitios

dentro de la película y el electrodo, así como dificultades en el intercambio iónico entre la película y la solución producirán variaciones en la resistencia observada en el experimento. De hecho, la evolución en la separación entre los picos de oxidación y reducción que se observa en los voltamperogramas cíclicos a medida que se incrementa la masa depositada, es típica de un comportamiento resistivo de la película. Un efecto similar puede describirse para la velocidad de barrido. Por el contrario, si se deposita poco material, se corre el riesgo de que las contribuciones en la señal por parte del material que forma el electrodo (carbono vítreo, que es conductor) en comparación al GO (poco conductor) sea importante. Además, una cantidad demasiado baja de material producirá corrientes bajas que dificultan el análisis posterior. De esta manera, es crucial antes de realizar cualquier análisis de CV, un análisis previo del comportamiento con la masa, más si se quiere cuantificar grupos reducibles u oxidables de la manera en la que se reporta en la literatura.^{38, 55, 78-79, 81}

En nuestro caso, la voltamperometría cíclica será utilizada como una herramienta más para diferenciar entre GOs. Al comparar los voltamperogramas cíclicos de ambos materiales pueden notarse los mencionados efectos resistivos, así como claras diferencias en la forma y potencial al que aparecen las señales electroquímicas. Esta diferencia en comportamiento electroquímico sólo puede explicarse en base a diferencias estructurales entre ambos. Cualquier análisis cuantitativo que se quiera realizar, como ser carga necesaria para reducir u oxidar grupos funcionales, o la asignación de grupos funcionales a cada uno de los procesos faradaicos observados requeriría de un estudio más detallado. Este tipo de estudios está fuera del objetivo de esta tesis e implicaría el uso de técnicas espectroscópicas "*in-situ*", entre otras. Sin embargo, la VC parece ser una herramienta muy útil para identificar cambios en la estructura de los materiales derivados del grafeno.

4.1.4. Conclusiones parciales

Ha sido posible la síntesis de óxido de grafeno a partir del método de Marcano. El mismo, se presentó como un material formado por láminas 2D modificadas con grupos funcionales oxigenados y con una gran densidad de defectos estructurales en la red carbonada. En un esfuerzo por reducir el número de grupos funcionales y defectos estructurales que permitan obtener un GO dispersable en agua pero con una mayor integridad, se realizaron modificaciones en los protocolos de síntesis propuestos por dichos autores. En este sentido, se disminuyó la temperatura en la oxidación del grafito de 50 °C a 20 °C y; el proceso de purificación, fue modificado empleando técnicas de centrifugación y membranas para diálisis con gran tamaño de poro. La serie de caracterizaciones de estos materiales, realizadas por AFM, y espectroscopía FTIR y UV-visible, indican que el obtenido (GO_z) es similar a los GOs informados en la literatura. No obstante, se encontró que la estructura química del mismo difiere sensiblemente a la del GO_T. Más precisamente, en la densidad de defectos estructurales, que son los que definen la calidad del material resultante y; por ende, las propiedades físicoquímicas. Las imágenes AFM demostraron que la existencia y abundancia de estos defectos en las láminas de GO depende fuertemente de la temperatura utilizada durante el proceso de oxidación de grafito para obtener óxido de grafeno. Por este motivo se puede afirmar que, mediante la disminución en la temperatura durante el paso de oxidación (y manteniendo esta temperatura durante el proceso de purificación), se obtiene un GO con mayor calidad estructural que el GO_T.

Al igual que los GOs, el material sintetizado posee una estructura híbrida que conjuga en una misma matriz zonas aromáticas con hibridación sp² aisladas por regiones con carbonos sp³. Estas regiones conteniendo carbono sp³ contienen diversas funcionalizaciones oxigenadas que hacen de éste un material muy versátil para su modificación mediante técnicas convencionales de síntesis orgánica. En este trabajo se intentó obtener información estructural, y a su vez explorar la posibilidad de desarrollar un material de interés destinado a aplicaciones en optoelectrónica y en catálisis. Por esto, utilizando las propiedades de óxido-reducción del GO en general y algunos grupos funcionales que lo componen en particular, se evaluó su desempeño frente a un catión metálico fuertemente oxidante. Se pudo demostrar que estos materiales pueden reducir Au⁺³ a Au⁰ y formar nanopartículas, esto siempre y cuando la relación de grupos oxidables en GO a Au⁺³ sea lo suficientemente alta como para asegurar la reducción completa a Au⁰. Si bien con estos resultados no se puede proponer un mecanismo de reacción que explique detalladamente el proceso redox, si es posible asegurar que el Au⁺³ se reduce para formar AuNPs, cambiando la estructura de los óxidos de grafeno. En adición, se puede afirmar que la eficiencia con la que el GO produce la reducción de oro y su estabilización como

AuNPs presenta una íntima dependencia con el grado de funcionalización y la calidad estructural de las láminas. Es posible afirmar esto ya que los resultados sugieren que, como consecuencia de la reacción, se oxidan algunos de sus grupos funcionales y aparecen huecos estructurales. Finalmente, no hay que perder de vista que se ha logrado sintetizar materiales compuestos por GO y nanopartículas de oro (AuNPs@GO) en un único paso de reacción, sin la necesidad de utilizar reductores químicos ni estabilizantes.

**4.2. COMPORTAMIENTO DE ÓXIDO DE GRAFENO EN MEDIO ALCALINO:
¿PURIFICACIÓN O REACCIÓN QUÍMICA?**

En el modelo de los dos componentes para el GO, propuesto por Rourke y col, postula al GO como una lámina de grafeno poco funcionalizada, sobre la que se encuentra adsorbidos fragmentos poliaromáticos de bajo peso molecular y altamente oxidados.^{29, 82} Este modelo se basa en observaciones realizadas sobre nanotubos de carbono (CNT) oxidados químicamente,⁷⁰ y es lo que dio el origen de su denominación, residuos de oxidación (OD). Según lo postulado por el modelo de los dos componentes, los OD se originan durante el proceso de exfoliación oxidativa del grafito y comprenden entre un 30 y un 40 % de la masa bruta del material. Los mismos se encuentran fuertemente unidos a la superficie de las láminas de GO (un GO prácticamente sin defectos, muy similar a un grafeno) mediante el establecimiento de interacciones del tipo $\pi - \pi$, puente hidrógeno y van der Waals. Según lo observado en CNT, estas fuertes interacciones hacen que la separación de las láminas del material gráfitico sea posible solo a través del tratamiento térmico del material disperso en medio alcalino.⁷⁰

El proceso o “lavado” en un medio fuertemente alcalino hace que las propiedades fisicoquímicas –electrónicas, térmicas, ópticas, mecánicas, químicas y electroquímicas– del GO purificado sean sustancialmente diferentes. Es decir, luego de la eliminación de los OD, el GO se torna poco dispersable en solución acuosa, adquiere una coloración más oscura (prácticamente negra) y su composición química se modifica desde una relación C/O = 2:1 en GO sin purificar a C/O = 4:1 para el GO lavado con base.²⁹ Por otro lado, los valores de conductividad eléctrica del material tratado se encuentran en el intervalo de 10^0 a 10^1 S m⁻¹; valores que se asemejan más al grafeno que al GO previo al lavado, el cual posee valores de conductividad cinco ordenes de magnitud menor.²⁹

De acuerdo a este modelo, los grupos funcionales oxidados presentes en los OD (generalmente carbonilos y carboxilos) son los responsables de las principales características espectroscópicas (por ejemplo UV - Visible, FTIR, Raman y XPS), que presenta el GO sin tratamiento.⁸³ De manera similar, muchos trabajos han asignado a la presencia de OD propiedades presentes en el GO que desaparecen o se ven disminuidas luego del lavado en medio básico. Por ejemplo, Thomas y col. mostraron que el GO presenta una ancha banda de emisión de fluorescencia alrededor de 610 nm que desaparece luego de la eliminación de los OD.⁸⁴ En catálisis, se ha indicado que la ausencia de los OD en el GO lavado con base favorece la conversión de aminas a iminas.⁸⁵ Por otro lado, se sostiene que los OD son los responsables de la actividad electroquímica de GO, y que la eliminación de éstos por técnicas de ultra sonido durante extensos períodos de tiempo, produce efectos negativos sobre la respuesta electroquímica del material sin OD.^{81a} Además, se ha afirmado que los OD afectan los procesos de transferencia electrónica heterogénea del GO en aplicaciones para la cuantificación de diferentes especies electroactivas.⁸⁶ Los ejemplos podrían continuar y, evidentemente, como

consecuencia de asumir el modelo de dos componentes, aun hoy hay muchas propiedades del GO que podrían ser asignadas a los OD.

A pesar de todo lo detallado previamente, el modelo estructural de dos componentes propuesto por Rourke resultó un postulado polémico y que ha llevado a discrepancias. Particularmente, su labor fue muy criticada por Dimiev, quien propone que estos residuos de oxidación no son intrínsecos del material sino que son generados durante el tratamiento del GO con medios fuertemente alcalinos, empleados con el fin de eliminar estos OD.³⁰ También, se debe decir que la reactividad del GO en medio alcalino ha sido estudiada desde antes de la presentación del modelo de los dos componentes. Wallace y col. demostraron que la deprotonación del GO, promovida por el aumento en el pH de sus dispersiones acuosas, lleva a la disminución del potencial Z del material.⁸⁷ Fan y col. observaron que, a temperaturas moderadas y en soluciones alcalinas fuertes, el GO puede sufrir una desoxigenación rápida por lo que propusieron al método como una ruta verde para la síntesis de grafeno con excelente propiedades de dispersabilidad en agua.¹¹ Años más tarde Tour y col., buscando explicar la propiedades ácidas e inestabilidad del GO en agua propusieron un modelo denominado modelo estructural dinámico (DSM). Este modelo considera al GO como un sistema carbonoso funcionalizado el cual cambia constantemente su estructura química debido a la interacción con el agua. Según este modelo, el GO no contiene ninguna cantidad significativa de grupos funcionales ácidos preexistentes; sino que, los mismos son generados gradualmente, a través de la interacción con el agua. Es así que, como resultado, la reacción del GO con agua da origen a la rotura de enlaces C–C, la formación de ácidos carboxílicos vinílicos y la generación de protones. Una doble capa eléctrica formada en la interfaz GO/H₂O juega un papel importante en la química observada. Se propone que la exposición prolongada al agua degrada gradualmente las láminas de GO, convirtiéndolas en estructuras similares a los ácidos húmicos.²⁷

En un intento más por comprobar la aplicabilidad del modelo de dos componentes Numov y col. sintetizaron un sistema artificial de GO y OD y, mediante estudios espectroscópicos de absorción y fluorescencia, demostraron que la respuesta del sistema combinado es claramente diferente a las del GO.³¹

Según lo indicado en la sección previa, los grupos funcionales presentes en la estructura del GO son los responsables, al menos parcialmente, de la reducción de Au⁺³ a Au⁰. En este contexto, los OD dentro de la estructura de GO propuesta por Rourke podrían ser los responsables de dicho proceso de reducción y estabilización de los materiales nanoestructurados obtenidos por la reacción entre Au⁺³ y GO. Por este motivo, a continuación, se presentarán una serie de protocolos experimentales y caracterizaciones fisicoquímicas que permitirán ampliar el estado del arte de la estructura del GO.

Particularmente, los esfuerzos se enfocarán en la detección de los OD y en responder a la pregunta que da origen a esta sección y que busca explicar lo que sucede con el GO en medio alcalino: *¿Purificación o reacción química?*

4.2.1. Efecto del aumento en el pH

De acuerdo a lo propuesto por los autores que sostienen el modelo de los dos componentes para el GO, la remoción de los residuos de oxidación se lleva a cabo como consecuencia de la deprotonación de aquellos grupos funcionales oxigenados que presentan propiedades ácidas a expensas de la reacción de los mismos con los grupos OH^- del medio circundante. El establecimiento de una carga negativa en dichos grupos funcionales aumenta la solubilidad de los OD posterior a la ruptura de diferentes tipos de interacciones establecidas entre dichos OD y GO (electroestáticas, hidrofóbicas, puente hidrógeno, interacciones de apilamiento π - π). En efecto, esta afirmación sugiere que la reacción química entre el GO y los iones OH^- debería ser una reacción de neutralización ácido base, cuya velocidad es muy alta.⁸⁸ Por este motivo, es que se supone que la concentración de especies OH^- en el medio varía rápidamente una vez iniciada la reacción y que; luego, se mantengan constantes durante el tiempo en que transcurre la misma. Para estudiar la evolución de la concentración de OH^- con el tiempo, dispersiones idénticas de GO fueron mezcladas con una solución de NaOH, a una concentración fija y conocida (lavado) (**Figura 4.12**).

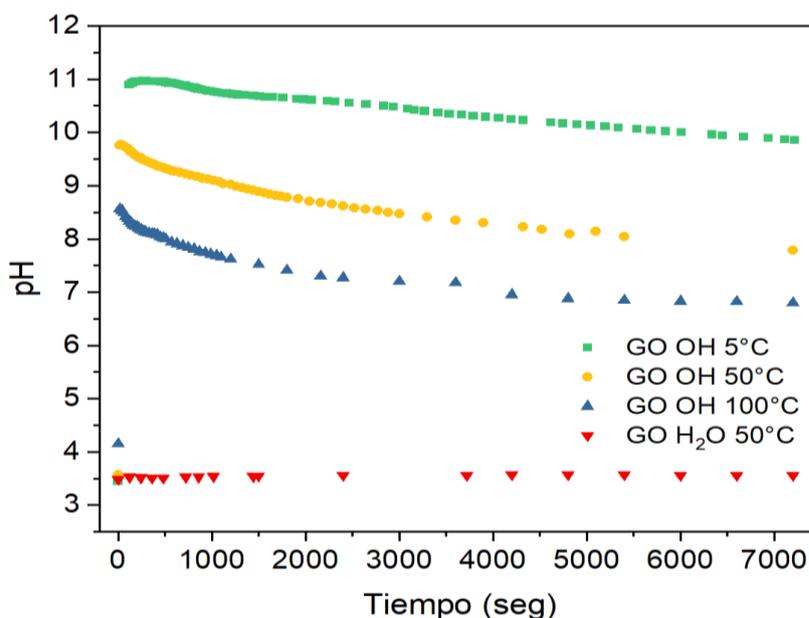


Figura 4.12. Curva de decaimiento temporal del pH, obtenidas durante el tratamiento de GO en medio acuoso a 50°C (**GO H₂O 50°C**) y con 5 mL NaOH 0,098 M a las temperaturas de 5°C (**GO OH 5 °C**), 50 °C (**GO OH 50 °C**) y 100°C (**GO OH 100 °C**). El agregado del NaOH se realiza a tiempo cero.

Estos lavados fueron realizados a tres temperaturas diferentes (5 °C, 50 °C y 100 °C) durante 2h; tiempo durante el cual se realizó el seguimiento de la concentración de especies OH^- en función del tiempo a partir de mediciones de pH.

En la **Figura 4.13** se presenta la evolución de la concentración molar calculada para OH^- en función de tiempo, a 5, 50 y 100 °C. Como se puede observar, durante el transcurso del lavado se produce la disminución en la concentración de iones hidroxilo, con una cinética fuertemente dependiente de la temperatura del tratamiento aplicado. La velocidad de disminución en la concentración de OH^- se hace más lenta a medida que se reduce la temperatura de lavado. Además, al momento del agregado de la máxima concentración de OH^- , la cinética muestra una rápida caída; de hecho, el cambio es más rápido que el tiempo de respuesta del electrodo de pH, lo que no permitió realizar mediciones de mayor precisión. No obstante, luego de unos pocos segundos de iniciado el proceso de lavado, el valor de pH se estabiliza y comienza a decaer gradualmente, manteniendo esta tendencia a lo largo del tiempo (**Figura 4.13**).

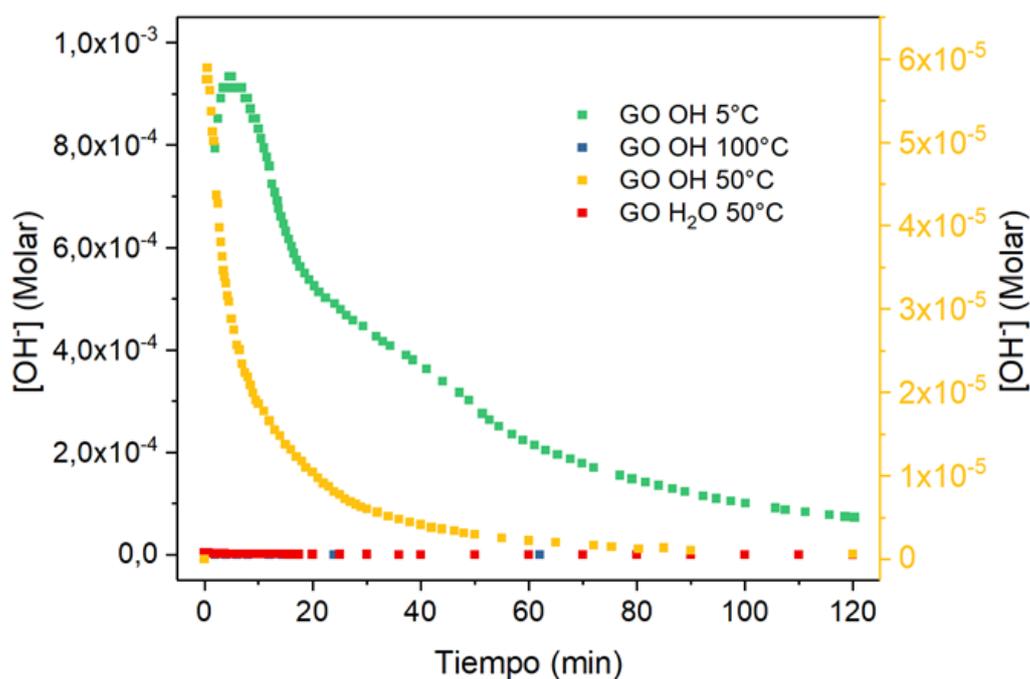


Figura 4.13. Curva de decaimiento temporal de la concentración de OH^- , calculados a partir de los datos obtenidos en la **Figura 4.12**. En el eje de la derecha se representan los valores de concentración molar de OH^- sólo para el caso el material GO OH 50 °C.

Previamente, se han informado estudios similares en donde se analiza el comportamiento del pH de dispersiones acuosas de GO ante el agregado de base.^{27, 89} En estos casos, el decaimiento en la concentración OH^- ha sido justificado por la reacción de neutralización entre los OH^- del medio y protones generado por el GO en condiciones basicas.²⁷ Así, en este tipo de tratamientos no pueden pasar desapercibidas las

características químicas y estructurales del GO, en donde el número, tipo y posición de los grupos funcionales en las láminas del mismo aún no es conocida con precisión (**Sección 4.1.**). Por este motivo, existe una alta probabilidad de que, en el proceso por el cual se produce la disminución del pH de la dispersión durante el tratamiento, puedan ser incluidas otro tipo de reacciones químicas, más allá de las de neutralización ácido-base y; especular sobre el tipo de reacciones que podrían ocurrir sería realmente poco práctico. No obstante, es posible afirmar que, en un paso inmediato y posterior al agregado de base, se producen reacciones rápidas (como ser neutralización ácido base) que hacen disminuir el pH casi de manera instantánea en la escala del tiempo del experimento. Sin embargo, es más que evidente que le siguen procesos químicos cuya velocidad es más lenta y dependen de la temperatura. Entonces, parecería ser que lo que se considera un simple proceso de lavado de GO en medio básico conlleva algo más que una separación entre dos componentes, estructuras solubles o ionizables y una parte insoluble. Aparentemente, este proceso de lavado, si existe como tal, está acompañado de reacciones químicas entre el OH^- y el GO.

Claramente, la temperatura resulta una variable importante en el proceso de lavado del GO, y los efectos que ésta produce sobre su estructura química son controvertidos.⁹⁰ Por ejemplo, existen evidencias de que el tratamiento hidrotérmico de GO genera CO_2 como consecuencia de la descomposición térmica de grupos funcionales inestables.⁹¹ Experimentos control donde se realiza el tratamiento de GO en agua (en ausencia de base) a 50°C , muestran una variación de pH muy pequeña durante las primeras 2 h de reacción ($\text{H}_2\text{O } 50^\circ\text{C}$ en **Figura 4.14**).

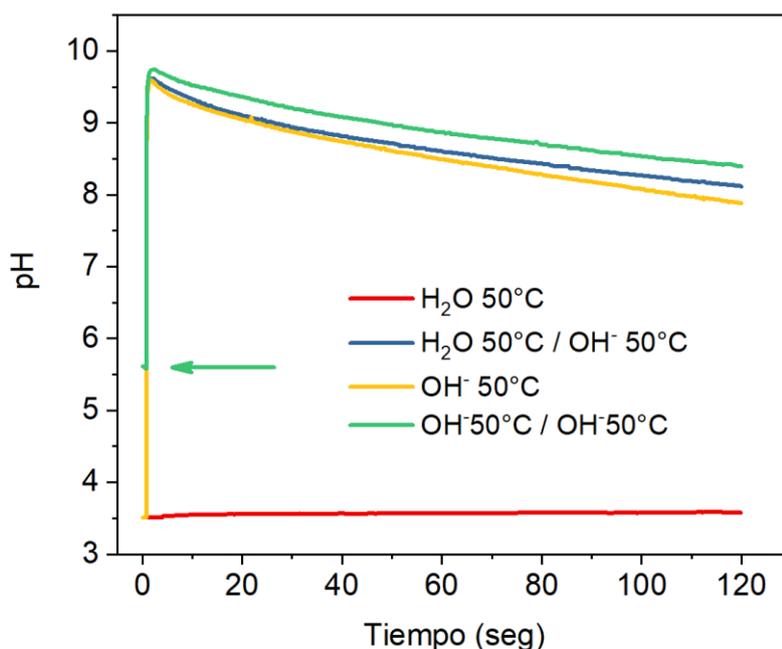


Figura 4.14. Curva de decaimiento temporal del pH, obtenidas durante el tratamiento de GO en: medio acuoso a 50°C ($\text{H}_2\text{O } 50^\circ\text{C}$) y a cuyo producto se le agregó 5 mL NaOH 0,098 M a la temperatura de 50°C ($\text{H}_2\text{O } 50^\circ\text{C}/\text{OH}^- 5^\circ\text{C}$) y; con 5 mL NaOH 0,098 M a la temperatura de 50°C ($\text{OH}^- 5^\circ\text{C}$) y a cuyo producto se le agregó una alícuota similar de NaOH a 50°C ($\text{OH}^- 50^\circ\text{C}/\text{OH}^- 50^\circ\text{C}$). El agregado del NaOH se realiza a tiempo cero.

Con el fin de investigar posibles reacciones entre las posibles nuevas funcionalizaciones generadas por el tratamiento térmico y los OH^- del medio alcalino, el producto de la reacción en agua (H_2O 50 °C) fue cuidadosamente purificado por centrifugación a 15000 rpm, redispersado en agua hasta alcanzar la concentración inicial del GO de partida. Luego, la dispersión del material H_2O 50 °C fue sometida a un nuevo lavado, esta vez en medio alcalino y a 50 °C (H_2O 50 °C/ OH^- 50 °C en **Figura 4.14**). Los resultados experimentales muestran que la concentración de iones hidroxilo disminuye con el tiempo siguiendo un comportamiento similar al observado previamente para el GO sin tratar. Esto indica que el calentamiento a 50 °C no produce cambios estructurales significativos o nuevos grupos funcionales que pueden ser responsables de las reacciones químicas con los iones hidroxilo y su consiguiente reducción de la concentración con el tiempo. Para hacer una comparación cuantitativa, la cinética del consumo de iones hidroxilo en presencia de GO también se presenta en la **Figura 4.14**. Si se hace una comparación entre las cinéticas para los protocolos de lavado de GO y de H_2O 50 °C en medio básico, se puede observar que la concentración de iones hidroxilo disminuye con velocidades similares en todo el intervalo de tiempo medido. Aunque el comportamiento es similar para ambos materiales, se observa un pequeño aumento en el pH cuando se usa el material H_2O 50 °C, el cual se mantiene a lo largo del tiempo medido (H_2O 50 °C/ OH^- 50 °C en **Figura 4.14**). Con el fin de identificar posibles cambios que el medio alcalino pudiera haber realizado sobre en la estructura química GO, se purificó** el material OH^- 50 °C y se lo lavó por segunda vez con OH^- a 50 °C registrando (nuevamente) las variaciones de pH en función del tiempo (OH^- 50 °C/ OH^- 50 °C, en **Figura 4.14**). Como se puede observar, luego del agregado de NaOH la velocidad con la que decae la concentración de OH^- es similar a los casos donde se usa GO y H_2O 50 °C como materiales de partida. Sin embargo, se observa que el pH de la dispersión previo al agregado de base tiene un valor cercano a 5,6, casi dos unidades de pH más altas que la medida al comienzo de las cinéticas usando GO (OH^- 50 °C en **Figura 4.14**) y el material lavado previamente con agua pura (H_2O 50 °C/ OH^- 50 °C en **Figura 4.14**). Este resultado indica que el número de funcionalidades ácidas en la lámina disminuye después del primer tratamiento con OH^- . Szabó y col. informaron que el pH de las dispersiones que contienen óxidos de grafeno con diferente grado de oxidación disminuye con la oxidación progresiva del material gráfitico y asignó este comportamiento a un aumento en el número de sitios ácidos en las láminas.⁸⁹ Además del pH inicial, la concentración máxima de OH^- alcanzada después de la adición de la base a OH^- 50 °C es

** La purificación se realizó por sucesivos ciclos, lavando con agua ultra-pura y hasta que el pH del sobrenadante de ciclos contiguos se mantuviera constante; una vez realizado esto el material purificado se re-suspendió en agua ultra-pura hasta alcanzar la concentración inicial, usada en el primer tratamiento.

ligeramente más alta que cuando se usa como GO y la tendencia se mantiene durante las dos horas del experimento. Es más, también se observa una respuesta similar pero menos intensa en el pH a lo largo del curso del experimento cuando el material inicial es H₂O 50 °C. Ambos resultados indican que la presencia de iones hidroxilo, y en menor medida la temperatura, producen cambios en la estructura química del GO en el agua. De hecho, el lavado con base parece disminuir la acidez –por eliminación de grupos ácidos– y el número de sitios reactivos en GO susceptibles de ataque por el ion hidroxilo. Finalmente, la temperatura también produce pequeños cambios en la naturaleza y/o distribución química de los grupos funcionales en la hoja de GO.

Tanto el tratamiento con base como el tratamiento a diferentes temperaturas producen cambios del aspecto óptico de las dispersiones acuosas de GO. Estos cambios dependen de la concentración de la base y la temperatura aplicada. Como ya ha sido discutido en la **sección 4.1.**, las dispersiones acuosas de GO presentan espectros UV-Visible con un máximo de extinción a 225 nm, correspondientes a transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ entre orbitales aromáticos de enlace y antienlace respectivamente. Alrededor de los 300 nm aparece un hombro que es atribuido a transiciones $n \rightarrow \pi^*$, las cuales implican la promoción de un electrón libre desde un orbital no enlazante hasta el orbital π^* antienlazante (C=O)⁹² (**Figura 4.15**).

En los espectros de los productos obtenidos por el tratamiento de GO en dispersión acuosa y a diferentes temperaturas (**Figura 4.15**), no es posible encontrar cambios apreciables en la posición de la banda principal a 225 nm.

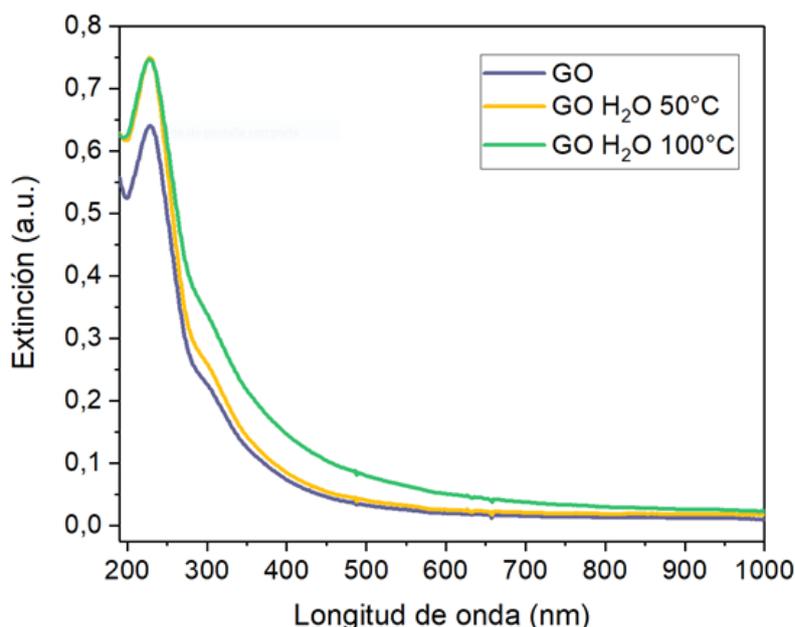


Figura 4.15. Espectros de extinción de radiación UV - Visible del GO y de los diferentes materiales obtenidos por el tratamiento térmico de GO en medio acuoso a las temperaturas de 50°C (GO H₂O 50°C) y 100°C (GO H₂O 100°C)

No sucede lo mismo con la intensidad de la misma, la cual se ve incrementada conforme aumenta la temperatura del tratamiento. Además de esto, el calentamiento de las dispersiones produce el ensanchamiento espectral y el incremento en la extinción de la radiación a longitudes de onda correspondientes a la región Visible-IR cercano del espectro. Efectos similares han sido observados en materiales obtenidos por la reducción de GO con diferentes reductores químicos y en materiales obtenidos por el tratamiento de GO en soluciones acuosas de KOH. En estos casos, las modificaciones espectrales fueron asociadas al incremento en la concentración de electrones π ; un reordenamiento de la estructura química grafénica por reestructuración de la red carbonada con hibridación sp^2 ,⁸⁷ y al posible reordenamiento de átomos de carbono en las láminas de GO.⁹³

Los espectros de los materiales tratados hidrotérmicamente permiten suponer que las transformaciones estructurales responsables del crecimiento de la banda a 225 nm no son las mismas que aquellas que producen el efecto de ensanchamiento espectral. El tratamiento a 50 °C produce el crecimiento de la intensidad de las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ con pequeñas variaciones hacia la región visible del espectro. Sin embargo, en el espectro de dispersiones del material obtenido por el tratamiento de GO bajo reflujo no se aprecian modificaciones significativas en la intensidad de la banda a 225 nm, pero se presenta el aumento considerable de la extinción de base en la región visible del espectro. Este comportamiento espectral hace pensar que cambios en la aromaticidad del GO no necesariamente están directamente relacionados con alteraciones en grupos carbonilos presentes en el material. De todos modos, las variaciones no son tan grandes como para realizar otras conclusiones que no sean las ya obtenidas de las medidas cinéticas; los cambios estructurales en GO producidos por tratamiento térmico son mínimos.

Los espectros de las dispersiones acuosas de los materiales obtenidos por tratamiento de GO a diferentes temperaturas y en medio alcalino se muestran en la **Figura 4.16**. Al igual que en el comportamiento observado en las titulaciones potenciométricas, las propiedades ópticas de los materiales carbonosos tratados con y sin base son diferentes. De hecho, el espectro de dispersiones de productos purificados, obtenidos por tratamiento de GO a 50 °C, muestran el incremento en la intensidad de extinción en toda la región UV-Visible sin corrimientos importantes en la energía de los picos principales. No obstante, es evidente que a partir de la limpieza del GO a 100 °C y en base, producen un material cuyo espectro se diferencia de su predecesor (GO) por presentar la línea de base aumentada en intensidad, el máximo de extinción de la banda principal corrido hacia mayores longitudes de onda y con mayor intensidad de extinción y; por último, la aparente desaparición de la banda asociada a las transiciones $n \rightarrow \pi^*$. En efecto, los espectros

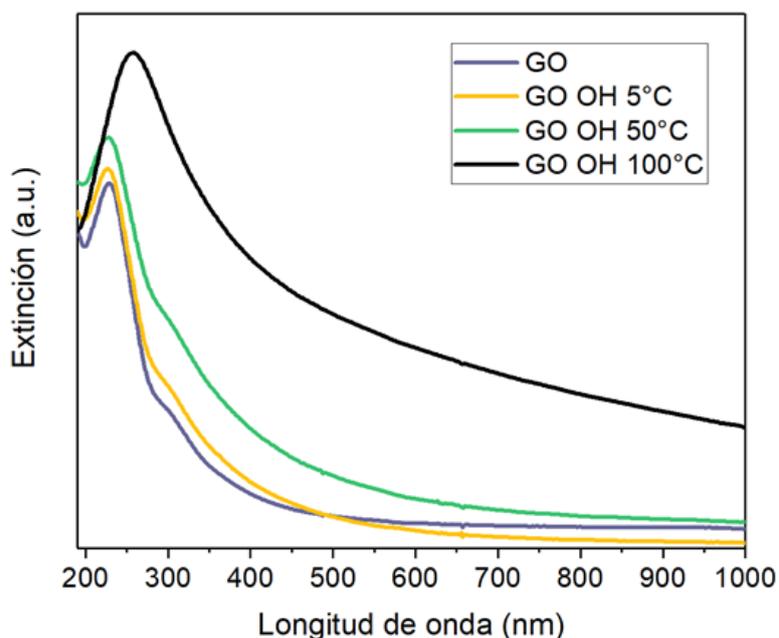


Figura 4.16. Espectros de extinción de radiación UV - Visible del **GO** y de los diferentes materiales obtenidos por el tratamiento térmico de GO en medio acuso-alciano a las temperaturas de 5°C (**GO OH 50°C**), 50°C (**GO OH 50°C**) y 100°C (**GO OH 100°C**)

obtenidos de los materiales lavados con base presentan gran similitud al de los óxidos de grafeno reducidos, preparados a partir de una gran variedad de reactivos reductores.^{87, 94} En este sentido y, al igual que lo afirmado por medidas potenciométricas, la espectroscopía UV-Visible demuestra que tanto la temperatura como la presencia de iones OH^- producen modificaciones en las propiedades electrónicas y en la estructura química del GO. Los espectros ópticos de las dispersiones de GO dependen de la naturaleza y distribución de grupos funcionales orgánico y la extensión de los dominios aromáticos definidos por la conjugación de electrones π . Estos últimos, frecuentemente asociados a la reestructuración de la aromaticidad la cual es usada para monitorear el grado de reducción de los materiales grafénicos. Sin embargo, recientemente se ha demostrado que para el caso de grafeno⁹⁵ y óxido de grafeno reducido⁹⁶, los espectros de extinción UV-Visible contienen información sobre el tamaño y número de láminas. Las principales características de la respuesta óptica de las dispersiones de los materiales obtenidos por el tratamiento de GO por reflujo en medio alcalino son: i) el desplazamiento hacia mayores longitudes de onda de la señal principal, inicialmente ubicada a 230 nm, corrimiento asignado al crecimiento de los dominios sp^2 ; ii) La banda a 300 nm asociada a grupos carbonilos cambia aparentemente de intensidad, aunque es difícil de definir si la misma desaparece o se enmascara detrás del ensanchamiento de la banda principal. Por último, iii) el aumento en la intensidad de la extinción en todo el espectro está relacionado a procesos de dispersión de luz dados por el aumento en las interacciones entre láminas; que termina produciendo agregados. En resumen, los cambios relativos en las

características ópticas entre GO y los materiales lavados son más evidentes cuando se utiliza medio básico en lugar de agua pura y cuanto más alta es la temperatura del tratamiento. Estas alteraciones deben interpretarse como transformaciones en la estructura química del GO obtenidas bajo esas condiciones experimentales.

Con el objetivo de obtener mayor información sobre la naturaleza química de los materiales obtenidos por tratamiento térmico de GO en medio acuoso y acuoso-alcalino se llevaron adelante medidas de espectroscopía XPS. En dichos espectros se ha podido encontrar que los materiales bajo estudio están compuestos por los elementos C y O en proporciones C/O = 1,5 – 1,8 – 2,0 - 2,4 – 2,5 – 6,7 para los materiales GO - GO H₂O 50 °C - GO H₂O 100 °C - GO OH 5 °C - GO OH 50 °C - GO OH 100 °C, respectivamente (Tabla 4.1).

	Señal		Concentración		C/O
	C1s (eV)	O1s (eV)	C (%Atómico)	O (%Atómico)	
GO	286,83	532,48	60,74	39,25	1,5
GO H ₂ O 50 °C	284,78	531,97	64,35	35,65	1,8
GO H ₂ O 100 °C	284,79	530,28	65,87	34,13	2,0
GO OH 5 °C	286,30	532,99	71,08	28,90	2,4
GO OH 50 °C	285,93	533,72	71,35	28,64	2,5
GO OH 100 °C	285,99	531,56	87,01	12,99	6,7

Tabla 4.1. Información espectral colectada de los espectros XPS de los diferentes materiales obtenidos como producto del tratamiento térmico del GO en medio acuoso y acuoso-alcalino. En el mismo se indica la posición de las señales C1s, O1s; la composición atómica de C y O calculada a partir de las áreas de sus señales y; la relación C/O determinada a partir de la relación en la proporción atómica de C y O.

La relación de C/O para GO indicadas en la literatura es muy variada. Éstas van desde valores de 1 a 5 y; hasta en unos pocos casos se han informado valores de 20. Esta dispersión de valores, podría explicarse en diferencias en el material producto de distintos métodos de síntesis, grafito de partida, etc. No obstante, prácticamente nadie pone atención sobre los valores absolutos y la mayoría sólo analiza los valores relativos, que depende del material y tipo de estudio realizado. Evidentemente, los valores absolutos de C/O obtenidos por XPS en algunos casos son ridículamente bajos, si un material tiene una relación C/O de 1 significa que tiene un átomo de oxígeno por cada átomo de carbono (técnicamente es monóxido de carbono). Está más que claro que este tipo de relaciones C/O tan bajas no pueden existir en un material bidimensional ya que; químicamente, es imposible generar una estructura de este tipo con esa estequiometría. Sin embargo, es muy normal ver valores de C/O en ese orden. Este caso no es la excepción, también son relativamente bajos. Por ejemplo, para estos valores de C/O, las fórmulas mínimas van desde C₃O₂ a C₇O. Al menos para el primer caso, la relación estequiométrica entre átomos

de C y O se corresponde más con moléculas orgánicas de pequeño tamaño que con materiales de estructura grafénica. Es decir, considerando que los materiales bajo estudio son nanomateriales 2D, cuyas láminas están mayormente formadas por átomos de carbono con hibridación sp^2 y; en menor proporción, por átomos de carbono con hibridación sp^3 (que se encuentran formando defectos o funcionalizaciones con átomos de oxígeno) es de esperar que las relaciones C/O fueran mucho mayores. Una manera de justificar estos bajos valores experimentales obtenidos para la relación C/O se encuentra en las propiedades hidrofílicas de los materiales en cuestión. Más precisamente, el aumento en la intensidad de la señal de O1s se debería a la contribución de átomos de oxígeno químicamente diferentes, los que conforman los grupos funcionales adheridos a las láminas de los materiales grafénicos y al oxígeno de moléculas de agua estructural y atrapada entre dichas láminas que permanecen aún en condiciones de UHV. Si éste es realmente el caso, la interpretación de datos debería realizarse teniendo en cuenta la existencia de estas moléculas de agua, además de los grupos funcionales en GO y su análisis cuantitativo debería ser llevado adelante con mayor cautela.

A pesar de lo antedicho, se pueden establecer conjeturas a partir de la tendencia de los valores de C/O obtenidos para la serie investigada. Lo primero que se observa es que esta relación siempre aumenta, o lo que es lo mismo el tratamiento térmico en agua disminuye la proporción de oxígeno en los materiales, siendo esta disminución más importante en medio básico. Claro está que esta disminución puede ocurrir por pérdida de grupos funcionales oxigenados y/o disminución en el contenido de agua producto de un aumento en el carácter hidrofóbico de la lámina. Eso último puede deberse al incremento del tamaño de dominios grafiticos como consecuencia de reacciones de deshidratación seguidas de aromatización y/o por segregación entre regiones sp^2 y sp^3 .^{93b}

En general, el uso de XPS en el análisis de GO se realiza a fines de determinar la cantidad relativa de grupos funcionales existentes en el material. Para ello, se realiza la deconvolución de las señales empleando funciones y parámetros estadísticos ajustables, usados con el fin de cumplir con los requerimientos del operador. Teniendo en cuenta lo dicho más arriba sobre la existencia de agua en la estructura, en este trabajo consideramos que los resultados obtenidos a partir de la aplicación de ciertos protocolos en los que se contempla la deconvolución de señales del O1s pueden como poco resultar subjetivos. A estos problemas de la técnica para el análisis de GOs se le debe sumar que las condiciones experimentales a la que las muestras son sometidas a la hora de la recolección de sus espectros XPS (altas energías de irradiación de rayos X, ultra-alto vacío, tiempo de recolección, entre otras) pueden modificar la estructura del material durante el acondicionamiento de la técnica o en el transcurso de la medición. Un hecho muy particular se dio durante el análisis de los materiales obtenidos a partir del tratamiento térmico de las

dispersiones acuosas de GO (serie H₂O 50 °C y 100 °C) y el efecto resultante puede notarse en los espectros de la **Figura 4.17**.

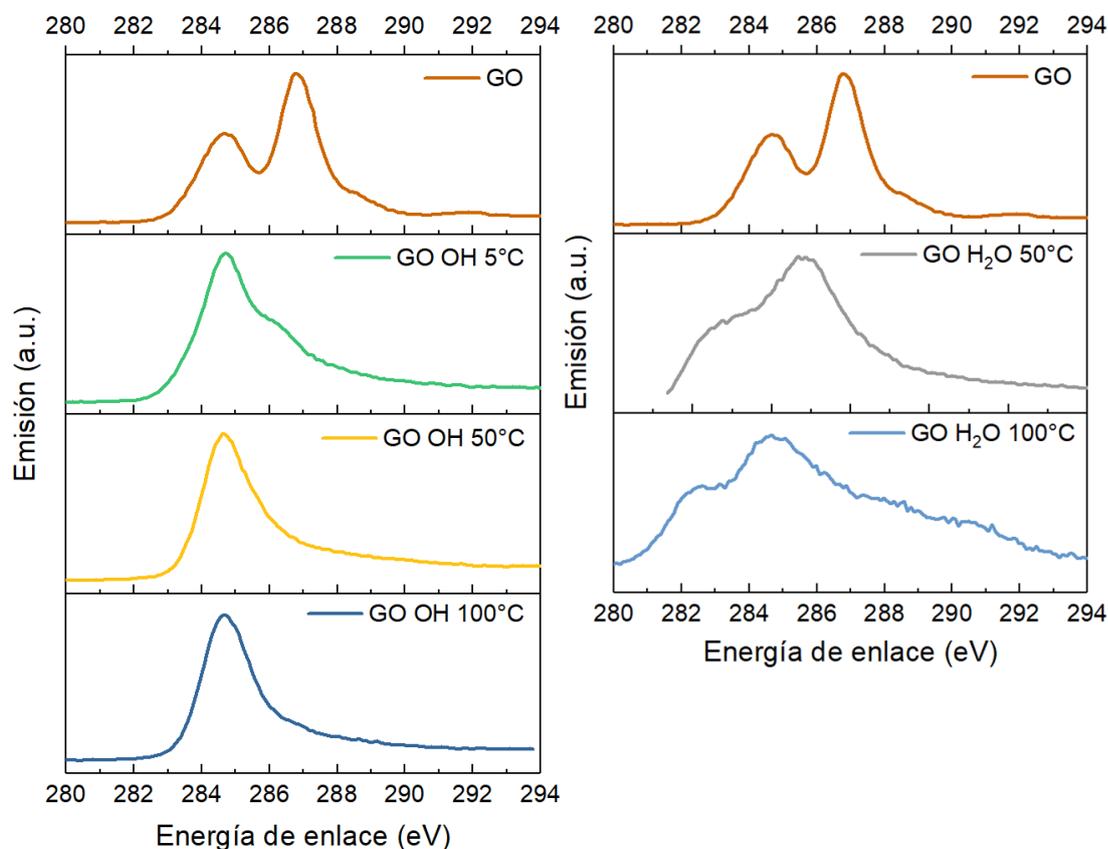


Figura 4.17. Espectros XPS de alta resolución de nivel 1s de átomos de carbono de los materiales obtenidos como consecuencia del tratamiento térmico de GO en medio alcalino (izquierda) y acuoso (derecha).

Durante la adquisición experimental, el haz de rayos X empleado, provocó el aumento en la carga electrostática de la muestra que; como consecuencia, produjo espectros de C1s con severos corrimientos en energía y con intensidad de emisión fluctuante (lo que se puede asociar como ruido en la señal). Esto, hizo que el ajuste en la energía de la señal no se pudiera llevar adelante de manera óptima, haciendo a dichos resultados poco confiables y que las conclusiones de su análisis sean consideradas con reservas. Es por este motivo (y por los ya nombrados) que, para el estudio de los materiales carbonosos derivados del GO, se hizo necesario complementar resultados provenientes de diversas técnicas de caracterización morfológica y química que así permitan aumentar la precisión con la que se describirán las estructuras de los materiales bajo estudio.

A partir del análisis de las señales de emisión fotoelectrónica de niveles 1s de átomos de carbono (C1s) se hace posible la identificación cualitativa de los diferentes tipos de grupos funcionales oxigenados presentes en los derivados del GO. Para el caso general de los derivados del GO y, en el caso particular de la señal C1s, la misma surge de la superposición de la emisión desde átomos de carbono unidos covalentemente a otros carbonos C-C (C-C 284,0 eV y C=C 284,8 eV y; de átomos de carbono unidos

covalentemente a oxígeno (C-O, 286,9 eV, incluye C-OH y C-O-C; C=O, 286,5 - 287,5 eV, proveniente de grupos quinonas y aldehídos; y O-C=O, 288,6 – 289,2 eV, de ácidos carboxílicos y derivados de ácidos).^{97,98}. Como puede observarse en la **Figura 4.17**, en todos ellos se da la presencia de una señal a 284,6 eV, posicionada en energías resultantes por la contribución de emisiones de enlaces C-C provenientes de dominios aromáticos (sp^2) y de dominios amorfos (sp^3). En este sentido y, con fines comparativos, se ha tomado un espectro del grafito empleado en la síntesis del GO que permitirá ahondar el análisis sobre la señal centrada a 284,6 eV. En la **Figura 4.18** se puede apreciar que el espectro de alta resolución C1s del grafito consta de una única banda centrada a 284,1 eV, de morfología asimétrica y angosta, producida por la contribución mayoritaria de enlaces C-C del tipo sp^2 .

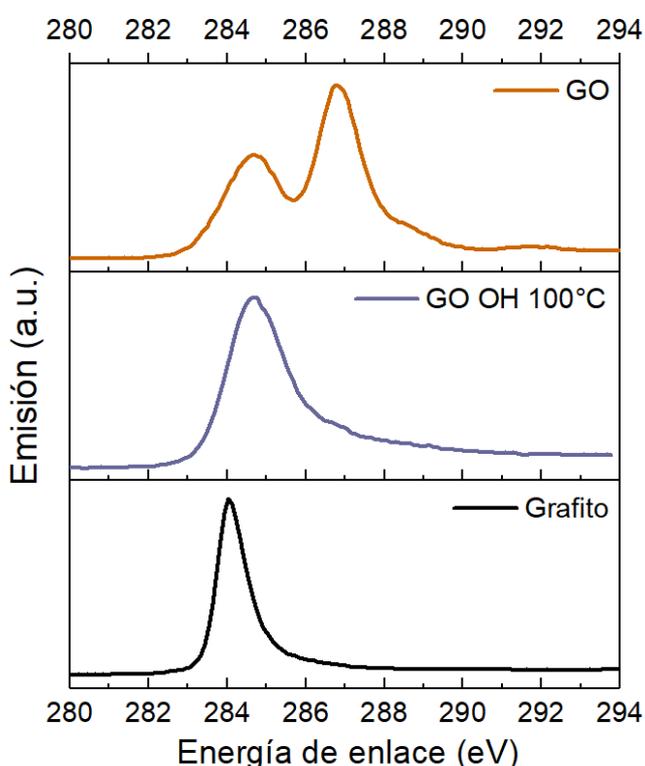


Figura 4.18. Espectros XPS de alta resolución de nivel 1s de átomos de carbono del **GO**, del material obtenido como consecuencia del tratamiento térmico de GO en medio alcalino a 100°C (**GO OH 100°C**) y del **grafito**.

Cabe aclarar que el grafito es un material que ha sido estudiado en detalle y cuya estructura química consta de láminas de grafeno casi perfectas debido a una muy baja funcionalización química; es decir, la relación de especies C-C (sp^2) / C-C (sp^3) presentes en el material es muy alta. Es por este motivo que dicho espectro XPS es usado como referencia ya que la comparación entre este último y los materiales derivados del GO bajo estudio hace posible realizar conjeturas acerca del grado de grafitización de los mismos.

A partir de la comparación con el espectro XPS del grafito es posible identificar que el espectro de GO se debe a una emisión mayoritaria de enlaces C-C con hibridación sp^3 ,

presentes en defectos tanto como carbono sp^3 en el plano basal o de bordes. Según la teoría del modelo de los dos componentes para el GO, los residuos de oxidación presentan un alto contenido de grupos funcionales oxigenados y las láminas de GO se asemejan a láminas de grafeno perfecto con un grado muy bajo de modificación. Esto significa que, si el tratamiento resultara efectivo, el porcentaje de la contribución de la emisión de enlaces C-C sp^3 a la señal C1s debería disminuir dramáticamente en el espectro del material tratado en medio alcalino. Es decir, la contribución de la emisión de enlaces C-C con hibridación sp^2 a la señal C1s debería ser mayor que la C-C sp^3 , desplazando el máximo de emisión a energías próximas a 284,4 eV. El espectro de GO OH⁻ 100 °C demuestra que el tratamiento en medio alcalino no promueve la eliminación de los residuos de oxidación de la superficie de los parches de GO con la consecuente grafitización del material, más bien se puede decir que aumenta la relación de C unidos a otros átomos de C respecto a la de C unidos a O.

Algo similar, aunque en menor magnitud, se da en los espectros de alta resolución de los materiales obtenidos como producto del tratamiento en agua a 50 °C y 100 °C (**Figura 4.17**). Los mismos presentan la señal correspondiente a la emisión de enlaces C-C con hibridación sp^2 y sp^3 . Al igual que en medio alcalino, el tratamiento térmico por sí mismo no produce la grafitización del sistema carbonoso. Además, a diferencia de lo sucedido en medio alcalino, no es posible observar grandes diferencias en la intensidad de emisión de enlaces C-O. Esto último indica que, si bien el tratamiento térmico en agua cambia la estructura del GO, este cambio no es muy significativo si se lo compara con los cambios observados en presencia de medio alcalino. En este punto, se hace necesario aclarar que, debido a las dificultades experimentales y que producen en el corrimiento en la posición de las señales, las conclusiones realizadas no resultan definitivas; hecho por el que sólo se hizo el análisis cualitativo de la forma de los espectros.

La comparación entre la forma de los espectros de emisión correspondientes al grafito con aquellos obtenidos luego del tratamiento de GO, permite encontrar diferencias en la forma general. Así, el grafito presenta una señal con un máximo de emisión a 285 eV, que luego decae rápidamente con el aumento de la energía. En el caso de los GO tratados, claramente se presentan contribuciones en energía de hasta 290 eV. Aun cuando estas contribuciones en los espectros de GO tratados en medio básico disminuyen a medida que aumenta la temperatura del tratamiento, en ningún caso desaparecen. Además, si bien no se realiza una deconvolución de las señales que permita la especiación, se puede decir que la emisión desde átomos de carbono en ácidos carboxílicos (288,6 – 289,2 eV) disminuye de manera importante con el tratamiento con base. Estas observaciones están de acuerdo a lo afirmado en las cinéticas de decaimiento del pH y durante las caracterizaciones realizadas por espectroscopía UV-Visible. El aumento en temperatura de

las dispersiones de GO, aún en lapsos de tiempo de 2 h, produce la modificación de la estructura química y electrónica del mismo. Dichas modificaciones resultan más drásticas cuando el tratamiento térmico se hace en un medio alcalino, en donde los OH⁻ presentes en la dispersión reaccionan con las láminas de GO reduciendo el contenido del oxígeno en éstas y; por ende, reduce el número de las funcionalizaciones oxigenadas.

4.2.2. Estudio de la distribución superficial de defectos: Espectroscopía Raman

Como se ha mencionado en secciones previas, en el GO y sus derivados, los defectos estructurales de las láminas gráficas resultan de la funcionalización química de la misma con especies oxigenadas o por la formación de enlaces saturados entre átomos carbonos. Es decir, en ambos casos y como consecuencia del proceso de oxidación del grafito, se produce la transformación química de aquellos átomos de carbono que presentaban hibridación sp² a la configuración sp³. En este sentido, la espectroscopía Raman se ha sido en el área de materiales de carbono una herramienta que se presenta como complementaria a la espectroscopía IR para para la elucidación estructural y mediante la cual es posible determinar la distribución superficial de dichos defectos.

Para el estudio de materiales carbonosos mediante el empleo de espectroscopía Raman, Ferrari y Robertson propusieron un modelo de tres estados en el cual se analiza el grado de desorden con la se disponen los átomos de carbono en la estructura carbonada.^{99,100} El primer estado (1) contempla al conjunto que va desde materiales con estructura carbonada formada por átomos rigurosamente ordenados en una amplia red aromática (como es el caso del grafito) hasta materiales con estructuras similares, pero de menor longitud de conjugación y aisladas entre sí, a las que se las denomina grafito nano cristalino. El segundo estado (2) incluye a materiales que van desde el grafito nano cristalino hasta aquellos compuestos por dominios aromáticos y zonas más extensas con carbón hibridado sp³ (generadas por la formación de enlaces C-C o con otros átomos) que dan a lugar a la aparición de regiones denominadas amorfas. Por último, el tercer estado (3) que inicia en estructuras de materiales levemente amorfos hasta, los que presentan una muy alta concentración de átomos con configuración geométrica tetraédrica (sp³), comúnmente llamado carbono amorfo (**Figura 4.19**).

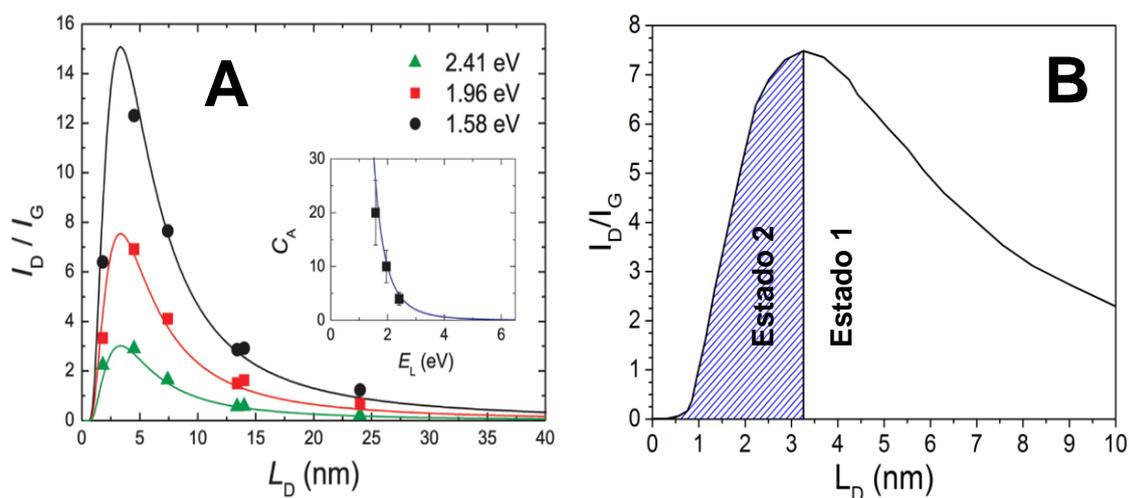


Figura 4.19. Representación de la relación I_D/I_G en función de la distancia inter-defecto (L_D) **A.** obtenidas mediante láser de diferente energía. **B.** obtenidas por irradiación láser, con energía de 1,96 eV (633 nm), en donde se distribuyen los estados sugeridos por Ferrari y Robertson. Imagen **A.** extraída de la **referencia 36.**

En los estudios sobre grafenos y derivados del GO, los estados más relevantes y utilizados son los 1 y 2; caracterizados por sus diferencias en la respuesta espectroscópica. Por un lado, en el estado 1, conforme aumenta el grado de desorden, la respuesta espectral se ve modificada dando: i) aparición de la banda D en conjunto con el incremento de la relación de intensidades I_D/I_G ; ii) aumento del ancho de pico a media altura (FWMH) de las señales Raman debido al desorden estructural (contribución de átomos de carbono con hibridación sp^3); iii) aparición de la banda D' a 1620 cm^{-1} ; iv) aparición de los modos $D + D'$; v) a altos valores de I_D/I_G , en energías aproximadas a los 1600 cm^{-1} , se da la aparición de una única banda producto de la superposición de las señales G y D' ; vi) corrimiento de la banda G desde ~ 1580 a $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$. Por otro lado, en el estado 2, a medida que aumenta la concentración de defectos se producen cambios en los espectros Raman que consisten en: i) la posición de la banda G, que en materiales con menor densidad de defectos se encuentra ubicada en proximidades de los 1600 cm^{-1} , sufre un desplazamiento en contraposición con lo observado para el estado 1, hasta aproximadamente 1510 cm^{-1} ; ii) disminución de la relación I_D/I_G ; con lo cual no es más válida la relación propuesta por Tuinstra y Koenig¹⁰¹ iii) el modo G, se vuelve dispersivo y se hace dependiente de la energía de la fuente de excitación y; iv) pérdida de definición en las señales de segundo orden, produciendo una señal ancha que va desde $\sim 2300\text{ cm}^{-1}$ hasta $\sim 3200\text{ cm}^{-1}$, producto de la superposición de los modos $2D$, $D + D'$ y $2D'$.

Estas diferencias en la respuesta espectroscópica producidas por parte de los materiales carbonosos, permiten establecer conjeturas acerca del grado de desorden o densidad de defectos estructurales. Por un lado, podemos encontrar materiales que poseen sólo una estructura de anillos conjugados de átomos con hibridación sp^2 con ínfimas proporciones de átomos de carbono hibridado sp^3 (uniones C-C u otro átomo),

caracterizados por la posición constante de la banda G a aproximadamente a 1600 cm^{-1} e invariante con la energía de la fuente de excitación, en donde se puede enmarcar al grafeno. Por otro lado, aquellos materiales cuya estructura está formada por extensiones de dominios amorfos formados por carbono con hibridación sp^3 en comunión con dominios aromáticos, que dan espectros Raman dominados por: i) una señal D, que luego de alcanzar un máximo disminuye a medida que aumenta la cantidad de defectos¹⁰² y; ii) una banda G, cuya posición e intensidad depende de la intensidad de la fuente excitación; respuesta característica de los óxidos de grafeno y sus derivados¹⁰³.

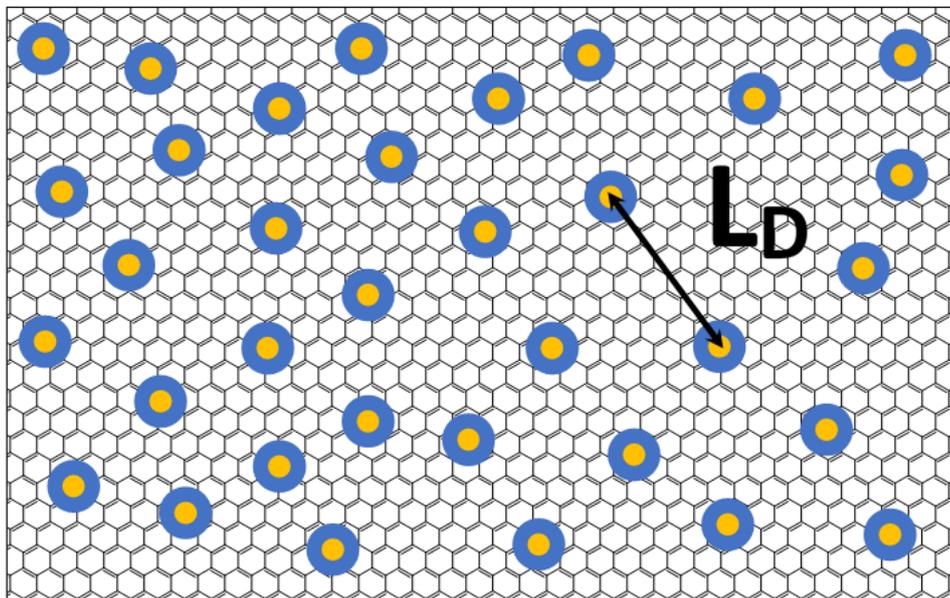
Generalmente, los espectros Raman de los derivados grafénicos presentan tres picos principales. La banda D, ubicada en energías de $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$, sirve como un parámetro de calidad estructural del material y es asociada al modo de respiración de los anillos aromáticos con enlaces en sus extremos que presentan libre rotación.¹⁰⁰ La banda G, localizada a $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$, se origina por modos de vibración en el plano de los átomos de carbono con hibridación sp^2 y; finalmente, el pico localizado a $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ es asociado a un sobre tono de la banda D.¹⁰⁴ En resumen, la banda D es atribuida a los defectos y al carbono con hibridación sp^3 ; la banda G se corresponde con átomos de carbono con hibridación sp^2 , perteneciente a dominios aromáticos o grafiticos. En el grafito es posible observar una débil banda D y un pico G, de fuerte intensidad y bien definido; razón que indica que el grafito posee una estructura de láminas de grafeno apiladas. La aplicación de técnicas de espectroscopía Raman sobre materiales grafénicos o derivados del GO se encuentra en constante desarrollo; razón por la cual el análisis de los resultados puede resultar controversial.

En el caso del óxido de grafeno, en cuya estructura se da la convergencia de dominios aromáticos, defectos, dominios amorfos y funcionalizaciones oxigenadas (**Sección 4.1.**) que; cuyos espectros Raman presentan claras diferencias con los del grafeno. El pico G se ensancha y se posiciona a números de onda mayor ($\sim 1590\text{ cm}^{-1}$), producto del aumento en la frecuencia de resonancia de enlaces C=C aislados;¹⁰⁵ la intensidad de la banda D aumenta substancialmente hasta alcanzar un máximo en el cual permanece invariante.¹⁰² Estas modificaciones espectrales, se ven asociadas a los efectos que producen las inserciones de grupos funcionales oxigenados en el esqueleto carbonado de las láminas grafénicas y que producen la disminución significativa en el tamaño de los dominios sp^2 .^{81b} Por último, la banda 2D se da como un sobre tono de la banda D y es de morfología ancha cuya posición se da a frecuencias de $\sim 2832\text{ cm}^{-1}$ y es atribuida a la superposición de láminas de GO y a la presencia de defectos estructurales en las mismas.^{106,107} Otras bandas características, pero menos prominentes tales como D', D + G, D + D', G + D', 2D', etc. son también detectables en algunos casos.³⁹ Sin embargo, debido a que la banda G describe la extensión de dominios grafiticos sp^2 y la banda D está

asociada con defectos estructurales, en la discusión que se llevará adelante y que implica la elucidación estructural de los derivados reducidos del GO, se hará hincapié sólo en las bandas G y D a través del uso de técnicas en las que se analizan la relación de intensidades de éstas (relación I_D/I_G) o de las áreas integradas de las mismas (A_D/A_G), según corresponda.

Análisis de la densidad de defectos mediante la determinación de la distancia intercrystalita (L_A) e interdefecto (L_D)

En un esfuerzo para intentar cuantificar los cambios producidos por los tratamientos hidrotérmicos e hidrotérmicos en medio alcalino, se intentó aplicar métodos de análisis de espectros Raman por lo que se pueda obtener mayor detalle sobre el tipo y número de defectos. Una herramienta poderosa que posibilita determinar la distribución superficial de defectos en materiales gráfenicos empleando espectroscopía Raman fue desarrollada por Lucchese y col.¹⁰² a partir de una herramienta teórica propuesta por Tuinstra y Koenig¹⁰¹. La misma, se basa en la determinación de la densidad superficial de defectos a partir del cálculo de la distancia interdefecto L_D , una medida del grado de desorden. Este parámetro podría ser de gran importancia, ya que permitiría evaluar la eficiencia con la que los tratamientos químicos producen la transformación y remoción de grupos funcionales, así como la posible restructuración de la estructura carbonada del GO (**Esquema 4.2**).



Esquema 4.2. Ilustración de una lámina de grafeno provista por defecto estructurales del tipo puntuales.

Para la determinación de L_D en los materiales bajo estudio es indispensable contar con el valor I_D/I_G el cual es determinado a partir de la relación entre las intensidades de las bandas D y G de los espectros Raman obtenidos experimentalmente. Resulta así que el valor de L_D depende de dos factores: i) la intensidad del láser empleado en las

determinaciones y ii) del grado de funcionalización de los materiales, lo que permite la clasificación de éstos en los ya mencionados estados 1 y 2. En la **Figura 4.19 A** puede observarse que, para ambos estados, los valores de I_D/I_G presentan una relación inversa frente a la energía del láser empleado en las determinaciones; es decir, a energías de irradiación cada vez menores $-2,41$ eV (514,5 nm), $1,96$ eV (633 nm) y $1,58$ eV (785 nm)— el valor de la relación I_D/I_G aumenta proporcionalmente. Si ahora se centra la atención en las curvas I_D/I_G vs L_D , pueden observarse que, para todos los valores de energía de excitación, la relación I_D/I_G aumenta a medida que disminuye L_D hasta alcanzar un máximo cuando $L_D \approx 3$ (estado 1), luego la relación I_D/I_G disminuye hasta que $L_D = 0$ (estado 2).¹⁰⁸ Es decir, cuando $L_D > 3$ nm, las intensidades de las banda D y G son proporcionales tanto al número de defectos como a la extensión de los dominios aromáticos que se encuentran en el área de irradiación del láser empleado. Así, el valor de la relación de intensidades I_D/I_G es recíproca al cuadrado de la distancia interdefecto (L_D^2). Por otro lado, cuando $L_D < 3$ nm, los valores de I_D/I_G son directamente proporcionales al cuadrado de la distancia interdefecto (L_D^2); hecho producido por aumento de átomos de carbono con hibridación sp^3 . Claramente, este tipo de comportamiento en L_D se da para materiales con defectos y modificaciones “puntuales”; es decir, se considera que la estructura química del material bajo estudio está compuesta por una extensa conjugación de átomos de carbono con hibridación sp^2 que presenta alteraciones aisladas, producidas por átomos de carbono con hibridación sp^3 (defectos estructurales y/o grupos funcionales). Como se observa en el **Esquema 4.2**, la disposición espacial y cercanía entre cada defecto de la estructura sp^2 es lo que va a determinar el valor de la relación I_D/I_G y, por ende, va a determinar si el material se lo clasifica en el estado 1 o 2.

En nuestro caso, se tomaron espectros Raman de GO y los materiales obtenidos por el tratamiento en medio alcalino depositadas sobre superficies silicio para luego ser analizados mediante el método propuesto por Lucchese.¹⁰² Para esto, se determinó la relación I_D/I_G para cada material a partir de las intensidades de las señales D y G, obtenidas de cada espectro. En la **Figura 4.21** se muestra el espectro del GO que fue utilizado como material sometido al tratamiento y la deconvolución que permite analizar las contribuciones de cada una de las bandas, como descripción general del procedimiento que se llevó adelante para todos los materiales. En este caso particular del GO, las señales de los modos D y G se observan a 1344 cm^{-1} y 1593 cm^{-1} , respectivamente.

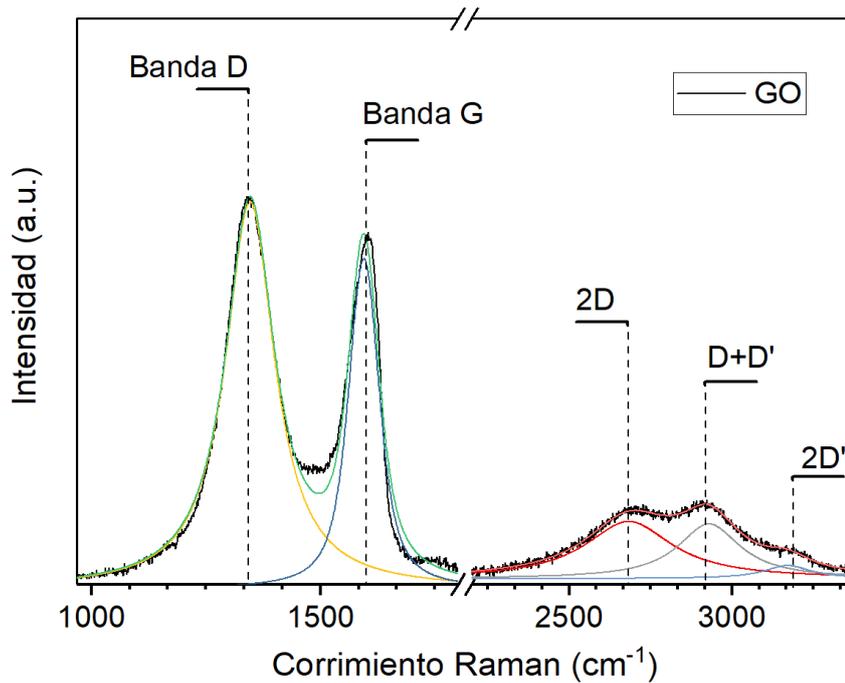


Figura 4.21. Espectro Raman obtenido de la muestra GO en donde se muestra a modo de ejemplo la asignación de las señales características de dicho material

Además, también presenta señales de segundo orden 2D, D+D' y 2D' a 2681 cm^{-1} , 2927 cm^{-1} y 3175 cm^{-1} respectivamente. Como es posible notar en la **Figura 4.20.**, los espectros de los materiales obtenidos como consecuencia del tratamiento hidrotérmico en medio alcalino (GO OH 100 °C) y en ausencia de éste (GO H₂O 100 °C), a simple vista, no parecieran presentar variaciones significativas.

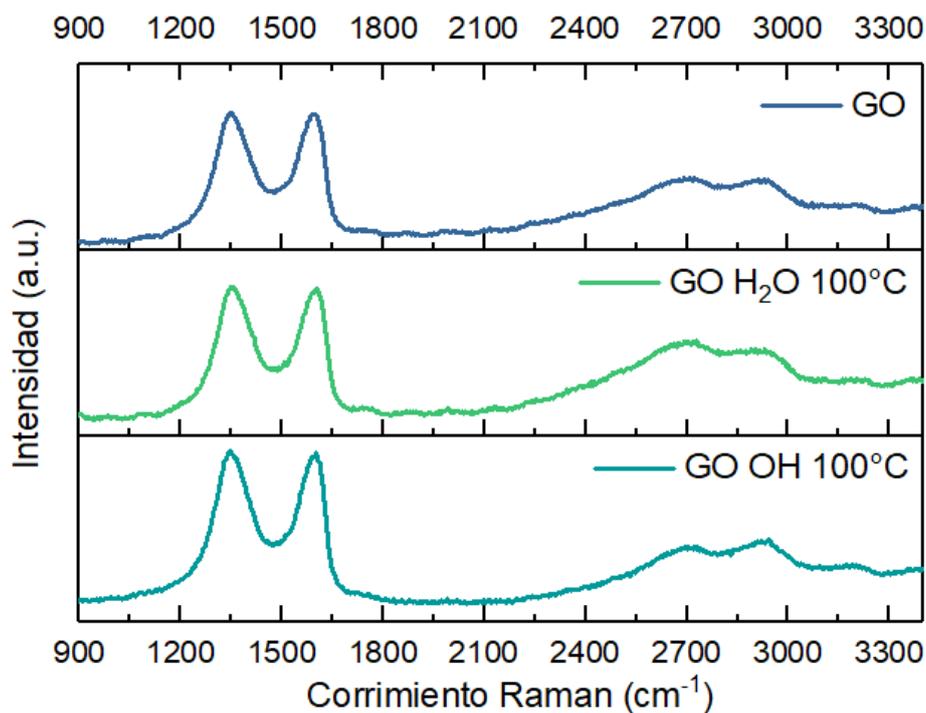


Figura 4.20. Espectros Raman del GO, de los materiales obtenidos como consecuencia del tratamiento hidrotérmico de GO (GO H₂O 100°C) e hidrotérmico-alcalino (GO OH 100°C).

Por este motivo, las posiciones y áreas de las señales D y G fueron obtenidas a partir del procesamiento de los espectros (del GO y sus derivados) a los que se le sustrajo la línea de base previa deconvolución de las bandas D y G mediante el empleo del programa de análisis gráfico OriginPro 2017 y los valores obtenidos se representan en la **Tabla 4.2**. En la misma se puede encontrar las posiciones de cada banda y los valores de la relación I_D/I_G obtenidas para cada material.

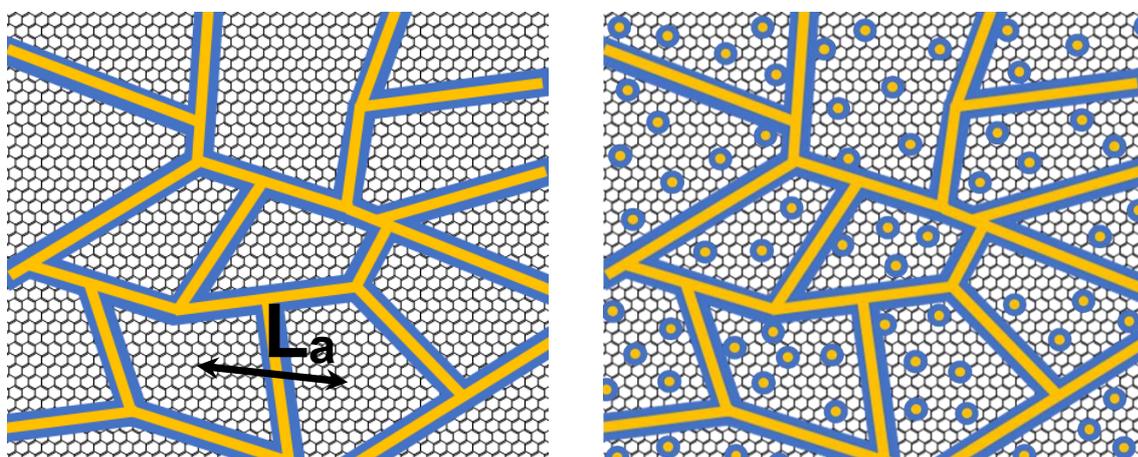
		Material					
		GO	GO				
			H ₂ O 50 °C	H ₂ O 100 °C	OH 5 °C	OH 50 °C	OH 100 °C
Banda D	(cm ⁻¹)	1355	1354	1360	1350	1351	1348
I _D	(a.u.)	744,55	606,05	368,03	381,98	662,05	425,25
Banda G	(cm ⁻¹)	1587	1589	1590	1597	1602	1600
I _G	(a.u.)	711,55	580,20	357,04	363,21	633,29	399,31
I _D / I _G		1,04	1,04	1,03	1,39	1,04	1,06

Tabla 4.2. Valores de la posición e intensidad promedio de las bandas D y G obtenidos del análisis de los espectros Raman del GO y los materiales obtenidos como consecuencia de su tratamiento térmico en dispersión acuosa y medio alcalino. También se muestran los valores correspondientes a las relaciones I_D/I_G calculadas para cada material.

El análisis de los valores obtenidos a partir de los espectros pertenecientes al GO y sus derivados, se hizo posible encontrar que las relaciones I_D/I_G calculadas, no presentan variaciones significativas entre ellas. Según este diagnóstico, no pareciera haber alteraciones en la estructura del GO que puedan ser detectadas por Raman. No obstante, y por tratarse de materiales bastante funcionalizados (basado en los datos obtenidos por XPS), se puede asumir que su comportamiento correspondería al estado 2. Si efectivamente estos materiales pertenecen a dicho conjunto de materiales, variaciones tan pequeñas como las observadas, se corresponderían con cambios en L_D prácticamente despreciables y difíciles de verificar utilizando cualquier tipo de método de microscopía. Si, por otro lado, se asumiera de que los materiales pertenecen al estado 1, los valores obtenidos para la relación I_D/I_G indica que se trataría de materiales con un L_D de más de 17 nm; un valor demasiado grande para derivados grafénicos con este nivel de defectos. De igual manera, los valores colectados no permiten establecer certezas acerca de que los materiales bajo estudio se correspondan con el modelo estructural propuesto por el postulado teórico empleado (ver **Esquema 4.2**). No obstante, como dichos valores de I_D/I_G no se cumplen con la condición ($I_D/I_G \propto L_D^{-2}$) de decaimiento para valores de $L_D > 3$ nm, los materiales obtenidos por el tratamiento de GO en medio alcalino no se corresponden con aquellos pertenecientes al estado 1 cuya estructura se asimila a la del grafeno perfecto y

se caracteriza por dominios aromáticos de gran extensión, modificados con unos pocos grupos funcionales o con defectos estructurales. Estos postulados no pueden pasar desapercibidos ya que, y en línea a lo afirmado por XPS, resultan indicadores de que las láminas de los materiales bajo estudio presentan una densidad de defectos estructurales y número de funcionalizaciones superiores a los especulados por el método de análisis. Además, esto permite poner en duda la eficiencia con la que los tratamientos aplicados eliminan los OD adheridos a la superficie o; haciendo referencia a los estudios cinéticos realizados, suponer la no existencia de los mismos.

Si se recuerdan las definiciones estructurales realizadas para el GO, en las que se proponía que dentro de las láminas coexisten dominios aromáticos en la que se presentan defectos y funcionalizaciones que a la vez se encuentran aislados por regiones con huecos y otras con altas densidades de grupos funcionales oxigenados, queda claro que el uso del modelo propuesto por L.G. Cançado y col.¹⁰⁸ para el análisis de los espectros Raman del GO y los derivados de su “lavado” no se correspondería con tal estructura (**Esquema 4.2**). Cançado y col., observaron esta problemática a la hora de aplicar la técnica de espectroscopía Raman en la caracterización de materiales grafénicos con altas densidades de defectos. Para esto, y basándose en cálculos teóricos y mediciones experimentales, propusieron una novedosa interpretación de los resultados experimentales, aduciendo que en grafenos altamente desordenados se puede dar la coexistencia de dos tipos de defectos: los puntuales y los lineales (**Esquema 4.3**).¹⁰⁹



Esquema 4.3. Ilustración de una lámina de grafeno provista únicamente por defecto estructurales del tipo lineales (izquierda) en donde se destaca la distancia inter-cristalita L_a . Conjunción de dos tipos de defectos lineales y puntuales en una lámina de grafeno (derecha).

En este sentido, sostuvieron que los materiales carbonosos que se adaptan a la nueva metodología de interpretación presentan una estructura conformada por dos sistemas: a) un ensamble de regiones aromáticas delimitadas por defectos lineales (defectos mono dimensionales o 1D) denominadas cristalitas nanografíticas, cuya longitud de cristalita media está definida por el parámetro L_a y su área por L_a^2 y; b) los ya conocidos defectos

puntuales cuya distancia entre ellos puede ser denotada por el conocido parámetro L_D . Como se puede notar en la ilustración del **Esquema 4.3**, la conjunción de ambos tipos de defectos montados sobre un patrón de carbono con hibridación sp^2 (grafeno perfecto) representa la nueva estructura que presentaría mayor similitud a la del GO. Los protocolos más comunes que son empleados a la hora del análisis de espectros Raman y, como tal es el caso en la determinación de L_a^{101} y L_D^{102} , se basan en el cálculo de la relación de intensidades I_D/I_G . Para este tipo de estructuras con dos tipos de defectos, los autores han propuesto que la determinación de L_a y L_D sea realizada a partir de la extrapolación de los valores experimentales $(A_D/A_G)E_L^4$ y Γ_G en curvas calculadas empíricamente donde, A_D/A_G es la relación entre las áreas de la banda D y banda G, E_L la energía del láser empleado en las determinaciones experimentales y Γ_G el ancho a media altura de la banda G (*FMWH* por su sigla en inglés).

Empleando los datos obtenidos de la caracterización por espectroscopía Raman del GO y de los productos del tratamiento hidrotérmico e hidrotérmico en medio básico, se realizó el análisis para determinar si los mismos se corresponden con el modelo estructural propuesto por L.G. Cançado. Para esto, se deconvolucionaron las bandas D y G con funciones del tipo Voigt1 y se determinó el ancho a mitad de altura de la banda G (Γ_G) de los espectros Raman obtenidos para cada uno de los materiales. Luego, a cada una se le calculó el área, se determinó la relación A_D/A_G para cada material. Por último, a esta relación se la multiplicó por la cuarta potencia de la energía del láser empleado en las determinaciones experimentales (2,33 eV) para así realizar la extrapolación en los gráficos empíricos propuestos por el método.

Como se puede encontrar en la **Tabla 4.3**, la correlación entre los valores calculados no encuadra dentro de los límites impuestos por el protocolo.

		Material					
		GO					
		GO	GO				
			H ₂ O 50 °C	H ₂ O 100 °C	OH 5 °C	OH 50 °C	OH 100 °C
A_D	(a.u) cm	178070	152756	78005	99782	173901	114023
A_G	(a.u) cm	99760	75440	52544	54247	92959	55027
A_D / A_G		1,71	2,02	1,48	1,83	1,88	2,08
$(A_D / A_G) E_L^4$	(eV ⁴)	50,4	59,7	43,8	53,9	55,3	61,2
Γ_G	(cm ⁻¹)	93,1	89,7	95,7	87,9	86,5	79,6

Tabla 4.3. Valores del área calculada para las bandas D y G (A_D y A_G) y la relación de las mismas (A_D/A_G); obtenidos del análisis de los espectros Raman del GO y los materiales obtenidos como consecuencia de su tratamiento térmico en dispersión acuosa y medio alcalino. También se muestran los valores correspondientes a las variables $(A_D/A_G)E_L^4$ y el ancho de banda a mitad de altura de la banda G (Γ_G) calculadas para cada material.

No obstante, y a excepción del material GO H₂O 100 °C, los demás materiales presentan menores valores de $(A_D/A_G)E_L^4$ frente al GO; no ocurriendo lo mismo para el parámetro Γ_G en donde, para el GO, éste representa un máximo de la serie. Que Γ_G establezca al GO como un límite superior no puede pasar desapercibido. Si se tiene en cuenta la teoría por la que se explican las razones que dan lugar al incremento en el FMWH de la banda G, se puede encontrar que el valor Γ_G , presenta una dependencia lineal con la concentración de defectos en la estructura carbonada;¹¹⁰ es decir, la densidad de los mismos. Esto implica que, para valores mayores de Γ_G resulta mayor el desorden de la estructura sp² de las láminas grafénicas; causado por el cambio de hibridación a sp³. No obstante, al igual que en el caso del análisis de la relación I_D/I_G, estos valores arrojan información que puede ser considerada importante. Si bien la aplicación del protocolo no se puede llevar adelante de manera estricta, y por ende no se puede asegurar que los materiales puedan ser enmarcados dentro del modelo descrito, se pueden realizar algunos comentarios generales al relacionar estos datos con los obtenidos por otras técnicas de caracterización. Primeramente, si se analiza la posición de las bandas D y G, se puede observar que para todos los materiales (excepto en el GO H₂O 100 °C) se produce el corrimiento de la posición de la banda G y D hacia menores y mayores números de onda, respectivamente. Por otro lado, los valores obtenidos para $(A_D/A_G)E_L^4$ y Γ_G indicarían un leve incremento en los valores de tamaño de cristalita (L_a) y mayor distancia inter-defecto (L_D) respecto al material de partida, indicando que se produce la disminución de defectos como consecuencia de los tratamientos aplicados. Esto está de acuerdo a lo previamente presentado en los análisis de espectroscopía UV visible y XPS en donde se sostuvo que, como producto de dichos tratamientos, se estaban generando modificaciones en la estructura química de los materiales. Si se tiene en cuenta que, junto al corrimiento de las bandas D y G^{37a,111,112}, en el espectro XPS de C1s también se produce la disminución en la intensidad correspondiente a la energía del C-O y el corrimiento batocrómico en UV-visible, es posible indicar de que todos los materiales presentan un aumentado grado de reducción respecto al GO. Cabe aclarar que la disminución en el número de defectos también se advierte en los materiales tratados con base a baja temperatura y; tal como se observa en las cinéticas, se puede afirmar que el tratamiento en medio alcalino produce la reacción química entre los OH⁻ del medio y las láminas de GO. No obstante, un número relativamente grande de defectos estructurales y de funcionalizaciones químicas siguen presentes en las láminas de los derivados del tratamiento de GO. Estos grupos y defectos remanentes, son los responsables de la forma de los espectros XPS y de que los parámetros que arrojan los datos experimentales de la microscopía Raman no permitan utilizar para su análisis el modelo de modelos estructurales propuestos por Cançado.¹⁰⁸

Es de suponer que las alteraciones producidas en la estructura química del GO, promovidas por los tratamientos hidrotérmicos en medio alcalino deberían estar acompañadas por algún tipo de impacto en la morfología de las láminas de dicho material. Para estudiar estos posibles cambios, se recurrió a la microscopía de fuerza atómica (AFM). Así, se realizaron imágenes de muestras del GO, del material resultante del tratamiento acuoso térmico GO H₂O 100 °C y su homónimo térmico pero tratado en medio alcalino GO OH 100 °C; todos ellos depositados sobre sustratos de mica.

Como se ha mencionado en secciones anteriores, empleando la exfoliación oxidativa de grafito se pueden obtener parches de GO de gran tamaño de manera simple y escalable (**Figura 4.22 A**).

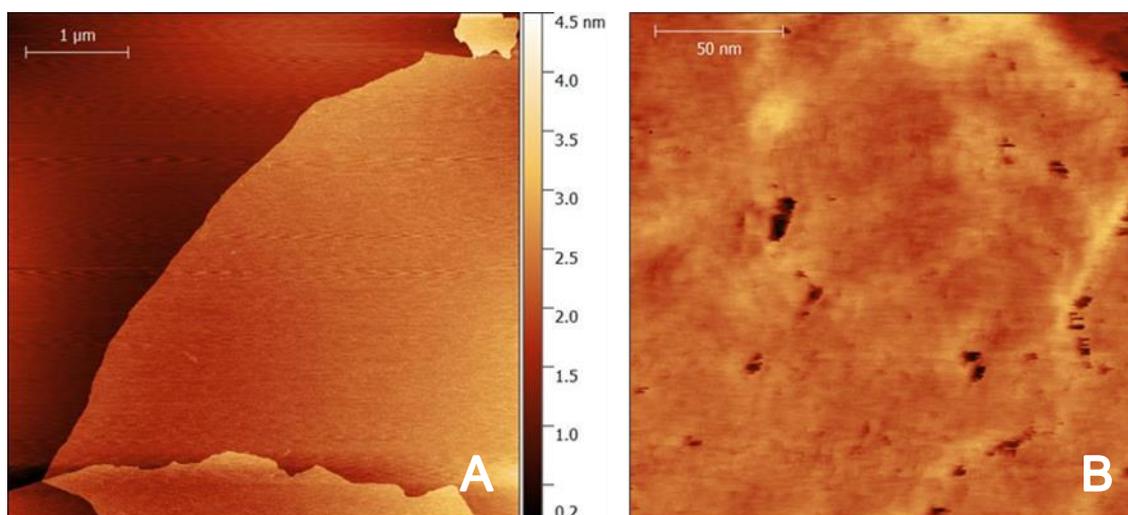


Figura 4.22. A) Micrografía de AFM, topográfica, de dos láminas de GO superpuestas, depositadas sobre el sustrato de mica (fondo). **B)** Ampliación de una región de la imagen (**A**) en donde se pueden apreciar los defectos estructurales (huecos) del GO de partida.

No obstante, debido a las condiciones a las que el grafito es sometido durante el proceso, se generan defectos estructurales en las láminas grafénicas. En este sentido, existen distintos tipos de defectos, aquellos con un tamaño que los hacen visibles bajo un microscopio óptico (casi no presentes en el GO bajo estudio) y los de tamaño microscópicos; para los que se requeriría del uso de microscopías con mayor poder de resolución tales como AFM o microscopía electrónica (TEM o SEM).¹¹³ Como se ha venido afirmando hasta el momento, el uso de microscopías electrónicas para la observación de la estructura en materiales metaestables (como lo es el GO y sus derivados funcionalizados) puede no ser adecuada; ya que, como ha sido ampliamente informado en bibliografía, dichas técnicas modificarían la estructura química de dichos materiales.⁶² Finalmente, existen defectos de tamaño atómico que no pueden observarse fácilmente ya que requieren de resolución atómica (HR-TEM o microscopía de efecto túnel) y ambas técnicas producen modificaciones estructurales en el material. En este caso, donde se aplicó AFM como técnica microscópica de caracterización, sólo fue posible observar

defectos (**Figura 4.22 B**) similares a huecos, cuyo tamaño superan ampliamente las dimensiones del tip empleado para el barrido de la superficie. Como ha sido explicado previamente, dichos defectos surgen como producto de deficiencias sobre el control en las condiciones de síntesis y que; como consecuencia, conduce a procesos de sobre-oxidación promovidos por el oxidante Mn_2O_7 .⁵³

Un fenómeno quizás similar, pero de mayor magnitud ocurre en la estructura del material luego del tratamiento hidrotérmico en medio alcalino a 100 °C. En las imágenes correspondientes al GO OH 100 °C (**Figura 4.23 A**), se observa una mayor cantidad de defectos estructurales, de tamaño lateral detectable por AFM (> 5-10 nm) y con dimensiones que van desde algunos nanómetros (**Figura 4.23 C, D y E**) hasta centenas de nanómetros (**Figura 4.23 B**). En ciertos casos, como producto de la concentración y del tamaño de los mismos, la integridad de las láminas se ve seriamente afectada. (**Figura 4.23 B**). Tales características estructurales no han sido observadas en el GO de partida ni en sus derivados obtenidos por el tratamiento hidrotérmicos a 100 °C. Por este motivo, el aumento en la porosidad de las láminas se asociaría principalmente a la reacción que se produce entre los OH^- del medio y las láminas de GO. Como consecuencia de dicha reacción, se produce la ruptura de las láminas posiblemente en las regiones altamente funcionalizadas. En bibliografía, mediante estudios de TEM ha sido indicado que el tratamiento de GO en condiciones fuertemente alcalinas produce un efecto de daño similar.³⁰

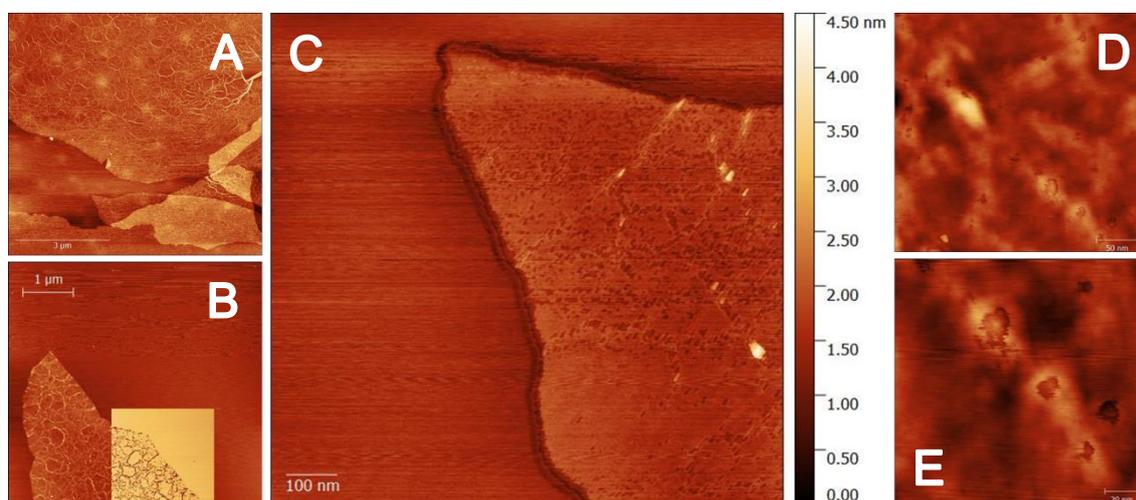


Figura 4.23. Micrografías de la topografía de diferentes regiones de la muestra GO OH 100°C depositadas sobre un sustrato de mica. **A)** Superposición de varias láminas del material en donde se aprecian defectos estructurales macroscópicos. **B)** Parche del material, aislado con macro defectos estructurales. En la imagen embebida de fase se pueden apreciar las regiones correspondientes al sustrato y a la muestra. **C)** Topografía de una ampliación de la imagen A) en donde se aprecian los defectos estructurales producidos como consecuencia del tratamiento térmico en medio alcalino. **D)** Ampliación de una región de la imagen C). **E)** ampliación de una región de la imagen D).

Si se recuerda los postulados sobre la estructura del GO (**secciones 1 y 4.1.**), se puede afirmar que los huecos presentes en las láminas de los mismos se encuentran

funcionalizados con grupos de borde (-COOH, -OH, C=O formando diferentes tipos de grupos funcionales) y; posiblemente, la mayor concentración de grupos funcionales oxigenados se concentre en las regiones con alta densidad de defectos. Mediante las caracterizaciones espectroscópicas llevadas adelante, se ha podido determinar que las láminas de GO evolucionan a un material con menor contenido en grupos funcionales oxigenados (XPS), con indicios de un reordenamiento de la estructura sp^2 (inferido por la disminución en el parámetro Γ_G en espectroscopía Raman y por UV-visible); sin que necesariamente se produzca una reestructuración de la red carbonada sp^2 o “grafenización” de las mismas. Todos estos resultados indicarían que, en medio alcalino, se produce el desprendimiento de las regiones altamente funcionalizadas próximas a los bordes de defectos. Una vez desprendidas, la alta concentración de grupos funcionales oxigenados presentes en tales residuos, facilita su dispersión en medio alcalino; motivo por el cual son desechadas durante los protocolos de purificación de las muestras. En el conjunto de imágenes adquiridas tanto para GO como para GO OH 100 °C no ha sido posible percibir fragmentos carbonosos que se correspondan con estructuras similares a las propuestas para los OD. De igual manera, no se han encontrado residuos que se correspondan con los fragmentos producidos como consecuencia de la formación de los huecos en la estructura carbonada de las láminas. Esto, no significa que los OD no existan en las dispersiones de GO ya que, los mismos pudieron haber sido eliminados durante los protocolos de purificación de las muestras por su alta solubilidad en medio alcalino. La caracterización morfológica termina por demostrar que el tratamiento de GO en medio alcalino produce un nuevo material, con mayor concentración de defectos y menos funcionalizado que su antecesor, el GO.

Claramente, y como ya ha sido demostrado, la inserción de nuevos defectos (huecos) está acompañada por la modificación en la estructura química del GO. Particularmente, al alterar las proporciones en las que se encuentran los átomos de C y O, consecuentemente se modifican un gran número de grupos funcionales de borde y; principalmente, aquellos del plano basal de las láminas. En este sentido, y como ya se ha mencionado anteriormente, la espectroscopía FTIR resulta una técnica con mayor potencial y confiabilidad que otro tipo de espectroscopía para la identificación de grupos funcionales orgánicos. Con el fin de identificar algunos grupos funcionales, y sobre todo analizar posibles cambios originado por los tratamientos en GO, se registraron espectros de transmitancia IR en la región del infrarrojo medio, en el intervalo de energías que abarca entre 1000 y 4000 cm^{-1} (**Figura 4.24**).

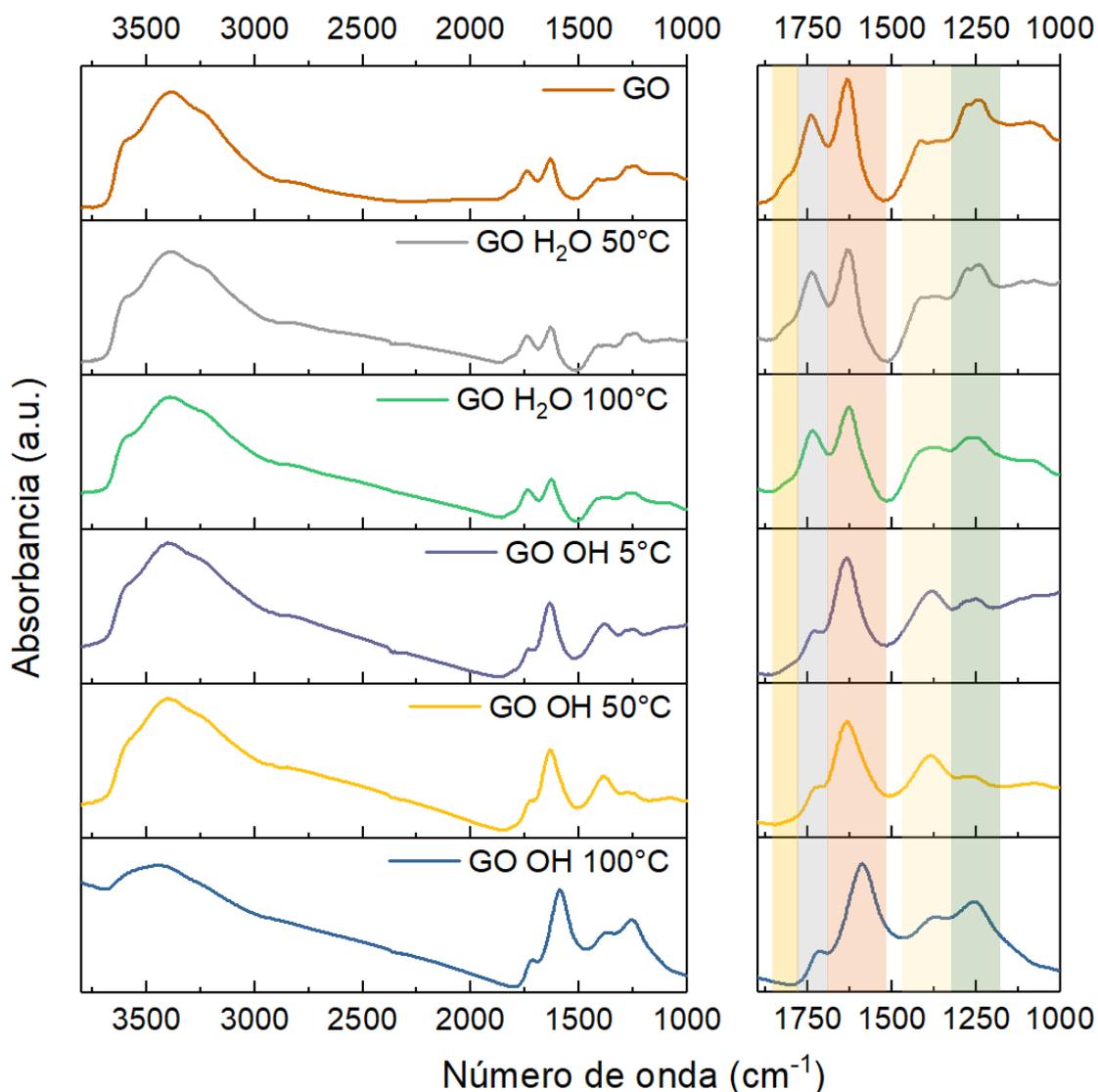


Figura 4.24. (Izquierda) Espectros de absorción FTIR obtenidos por transmisión sobre depósitos de GO y de los materiales resultantes de su tratamiento térmico en dispersión acuosa y medio alcalino sobre obleas de silicio. **(Derecha)** Ampliación de la región de números de onda que se abarca entre 1000 y 2000 cm^{-1} . Con las franjas coloreadas se intenta facilitar la lectura de la aparición, desaparición y corrimiento de las señales presentes en dicha región.

Como se ha detallado previamente, en el intervalo de mayores números de onda ($2400 - 3700 \text{ cm}^{-1}$), los espectros se caracterizan por presentar una ancha e intensa banda correspondiente a vibraciones de estiramiento de diferentes enlaces O-H ($\nu_{\text{O-H}}$). Cabe recordar que el origen de esta señal se corresponde con moléculas de agua presentes en entornos químicos diferentes; es decir adsorbidas en diferentes regiones de la lámina.²⁷ Al igual que en el caso del GO, en estos materiales dichas señales enmascaran a aquellas producidas por el estiramiento de enlaces O-H provenientes de grupos funcionales en las láminas de GO. No obstante, como consecuencia del tratamiento aplicado, en esta región del espectro FTIR se presenta una nueva característica. Los espectros de materiales tratados con base, como en dispersión acuosa, muestran la aparición de una nueva banda ancha (para valores de número de onda $> 1800 \text{ cm}^{-1}$ y que se prolonga hacia el infrarrojo

cercano) que afecta la línea de base espectral y cuya intensidad de absorción se ve incrementada acorde al aumento de la temperatura utilizada en el tratamiento. Comportamientos similares han sido encontrados en los espectros de óxidos de grafeno reducido (rGO) sintetizados por métodos químicos o térmicos y que han recibido poca o ninguna atención en la literatura existente. A pesar de que no se ha estudiado a fondo cual es el fenómeno asociado a esta absorción. No obstante se lo responsabiliza por el efecto fototérmico generado tanto por el GO como por rGO,¹¹⁴ y que ha sido utilizado para aplicaciones en terapia fotodinámica,¹¹⁵ sensores, entre otras. La atención que se ha puesto sobre esta banda es tan poca que, en muchos casos, casi como un procedimiento de rutina, simplemente se la elimina como una corrección de línea de base previo al análisis espectral.¹¹⁶ En general, las pocas referencias que existen en la literatura se refieren a que esta banda se origina como consecuencia de la restauración parcial de la conjugación π . Ambos tratamientos térmicos –en agua o medio alcalino– producen materiales cuyos espectros FTIR (y UV-visibles) presentan similares comportamientos en cuanto a la absorción de luz en esa región del espectro; no obstante, el efecto se hace más notorio en los materiales obtenidos por el tratamiento acuoso-alcalino. Esto indicaría que durante el tratamiento hidrotérmico se generan nuevos –o aumentan de dimensión lateral– dominios gráfiticos.

Las dos bandas ubicadas entre 1900 cm^{-1} y 1500 cm^{-1} usualmente son bastante sensibles a cambios de estructura en el GO y sus derivados. Originalmente en el GO, se presentan dos bandas con máximos a 1740 cm^{-1} , con un hombro a 1812 cm^{-1} , y 1630 cm^{-1} . Estas bandas, luego del tratamiento acuoso-térmico (serie H_2O $50\text{ }^\circ\text{C}$ y $100\text{ }^\circ\text{C}$) se mantienen sin demasiada variación en su posición, aunque cambian levemente en su intensidad relativa. La situación es diferente cuando el medio de tratamiento es el alcalino, en donde, las tres bandas mencionadas previamente presentan transformaciones que ocurren (nuevamente) en sintonía con el aumento en la temperatura del tratamiento. En primer lugar, la intensidad de la banda a 1820 cm^{-1} (asignada a grupos anhídridos y carbonatos orgánicos), disminuye a partir del tratamiento a $5\text{ }^\circ\text{C}$ y desaparece de los espectros, como consecuencia de los tratamientos a 50 y $100\text{ }^\circ\text{C}$ (ver espectros de GO OH $50\text{ }^\circ\text{C}$ y GO OH $100\text{ }^\circ\text{C}$). Esto resulta razonable si se tiene en cuenta de que ambos grupos funcionales son fácilmente hidrolizables en medio acuoso y la reacción es catalizada por bases. Por otro lado, el incremento de la temperatura hace que la señal del GO a 1740 cm^{-1} disminuya su intensidad de absorción relativa y se desplace levemente hacia menores número de onda (ej. 1714 cm^{-1} , en GO OH $100\text{ }^\circ\text{C}$). Estos cambios se producen simultáneamente con el ensanchamiento y aumento en la intensidad de la señal a 1630 cm^{-1} en los materiales GO OH $5\text{ }^\circ\text{C}$ y GO OH $50\text{ }^\circ\text{C}$ y; el corrimiento a menores números de onda (a 1585 cm^{-1}) en el espectro obtenido luego del tratamiento en base a $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Además, también fue posible encontrar que la señal posicionada a 1384 cm^{-1} presenta la misma tendencia de comportamiento con la temperatura; aumenta su intensidad conforme a la temperatura de tratamiento y desaparece luego de emplear la más alta de las temperaturas (100 °C). Inicialmente, a temperaturas bajas e intermedias, este efecto de variación puede ser asignado a reacciones ácido base de los ácidos carboxílicos presente en las láminas de GO (**Figura 4.25**).

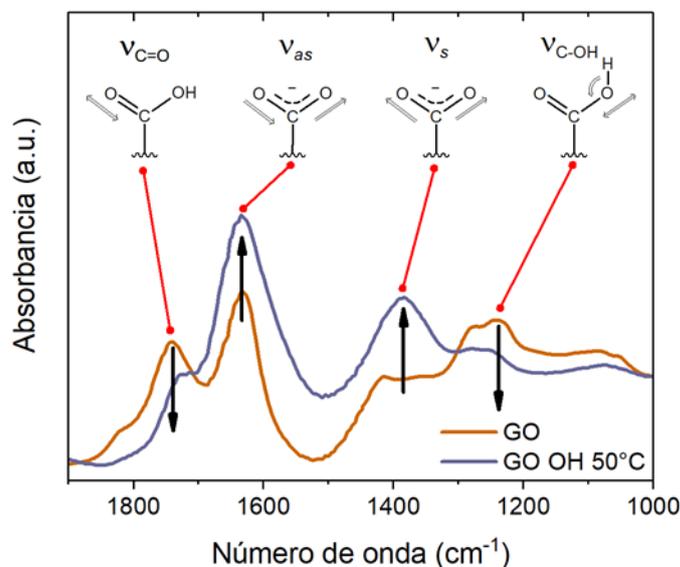


Figura 4.25. Ampliación de la región abarcada entre los números de onda 1000 y 2000 cm^{-1} de los espectros de absorción FTIR de los materiales GO y GO OH 50 °C . En la misma se muestran las consecuencias espectrales que produce la deprotonación de grupos carboxílicos de la estructura del GO.

El ácido carboxílico en su estado protonado, produce dos bandas de absorción: la primera se posiciona a 1740 cm^{-1} y es generada por la vibración de estiramiento del grupo carbonilo ($\nu_{\text{C=O}}$) y la segunda surge de vibraciones adjudicadas al grupo C-OH ($\nu_{\text{C-OH}}$) que se dan entre 1100 y 1300 cm^{-1} (dependiendo si se trata de un grupo ácido aromático o saturado, los aromáticos lo hacen a mayores números de onda). Luego de la deprotonación, el anión carboxilato resultante produce dos bandas de absorción, una entre los 1540 y 1640 cm^{-1} asignada al estiramiento asimétrico del grupo O=C-O^- y la otra en el intervalo 1450 - 1360 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento asimétrico del mismo.¹¹⁷ El comportamiento de ambas bandas se muestra en la **Figura 4.25**, en donde se comparan los espectros del GO con aquel del GO tratado en medio básico. La deprotonación de los ácidos carboxílicos presentes en GO permiten explicar buena parte de los cambios en el espectro FTIR al pasar de medio ácido a básico a bajas temperaturas. El corrimiento de la banda asignada a los carbonilos hacia menor energía se debe a que dentro de los grupos que contienen carbonilo, el grupo ácido es el que absorbe a mayor energía, luego los grupos remanentes son obviamente menos (por eso la banda disminuye en intensidad) y su energía de absorción ocurre a valores más chicos (lo cual explica el desplazamiento del máximo).

A temperaturas de tratamiento de 100 °C, las modificaciones sobre estas bandas son mayores. La señal de estiramiento del grupo carbonilo disminuye en intensidad y se corre a 1717 cm^{-1} , la banda a 1630 cm^{-1} se corre a 1590 cm^{-1} y; por último, la señal de vibración simétrica del grupo carboxilato a 1380 cm^{-1} ya no resulta evidente. En primer lugar, se puede afirmar que las bandas asignadas al grupo carboxilato han, como poco, disminuido considerablemente. Esto, sugiere que el tratamiento a altas temperaturas promueve la remoción de los grupos ácidos de las láminas de GO, hecho que concuerda con las observaciones realizadas en los experimentos de cinética y XPS.

Otra de las reacciones que pueden ocurrir en medio básico es la deshidratación de grupos aldehídos y cetonas, previa reacción de enolización, dando lugar a la formación de dobles enlaces C=C a expensas de grupos carbonilos. Ahora, si tenemos en cuenta que la banda de absorción entre 1500 y 1640 cm^{-1} está compuesta por al menos dos absorciones, la del agua (~1600 cm^{-1}) y la C=C aromática (~1580 cm^{-1}), su posición, intensidad y ancho dependerá de la relación entre estos componentes dentro de la lámina de GO. Resulta así que el comportamiento de esta banda puede interpretarse como consecuencia de la reestructuración parcial de la red sp^2 de los dominios gráfiticos; aumentando la intensidad de la banda a 1580 cm^{-1} , y la eliminación de ácidos carboxílicos, aldehídos y cetonas; disminuyendo el carácter hidrofílico de la lámina con la consecuente disminución de agua asociada y la señal a 1600 cm^{-1} .

Parte importante del estudio de la zona de la huella digital de los espectros ha sido realizada anteriormente. No obstante, resulta evidente que el tratamiento térmico en medio básico produce alteraciones en el tipo y cantidad de grupos funcionales cuyos enlaces absorben energía vibracional en esa región del espectro. La asignación de bandas en esta región sería muy arbitraria y puramente especulativa.

A pesar de esto, en los materiales obtenidos por el tratamiento alcalino a altas temperaturas se da la presencia de alcoholes terciarios (1374 cm^{-1}) y de diferentes especies oxigenadas con conformación cíclica como lactonas, ésteres cíclicos, éteres cíclicos, grupos carbonilo de borde, etc. (1255 cm^{-1}). Esto está de acuerdo con la presencia de la señal de absorción a altas energías y a resultados expuestos en las caracterizaciones por espectroscopía XPS. Aun a altas temperaturas de tratamiento, las láminas de los materiales conservan en su estructura átomos de oxígeno formando grupos funcionales orgánicos.

4.2.3. Análisis de grupos reducibles por voltamperometría cíclica

Como ya ha sido demostrado en secciones anteriores (**sección 4.1.**), los estudios electroquímicos han resultado ser una importante técnica para la caracterización de la

estructura química del GO y sus derivados. En lo que respecta a los GO tratados hidrotérmicamente en presencia y ausencia del medio alcalino, la técnica fue aplicada con el fin de obtener información respecto a grupos reducibles y como estos pueden cambiar como consecuencia de los tratamientos aplicados. Para esto, se midieron voltamperogramas cíclicos de diferentes electrodos de carbono vítreo modificados con una película fina de cada uno de los materiales bajo estudio (por detalles sobre la preparación de los electrodos ver la Sección 3.2.5).

En la **Figura 4.26**, se muestran los voltamperogramas cíclicos de barrido catódico resultantes de la caracterización electroquímica de las muestras. Inicialmente, en el GO, es posible encontrar cuatro señales: dos de reducción, cuyo máximo se posicionan a -1,57 V y -2,02 V y dos de oxidación a -0,14 V y 1,1 V.

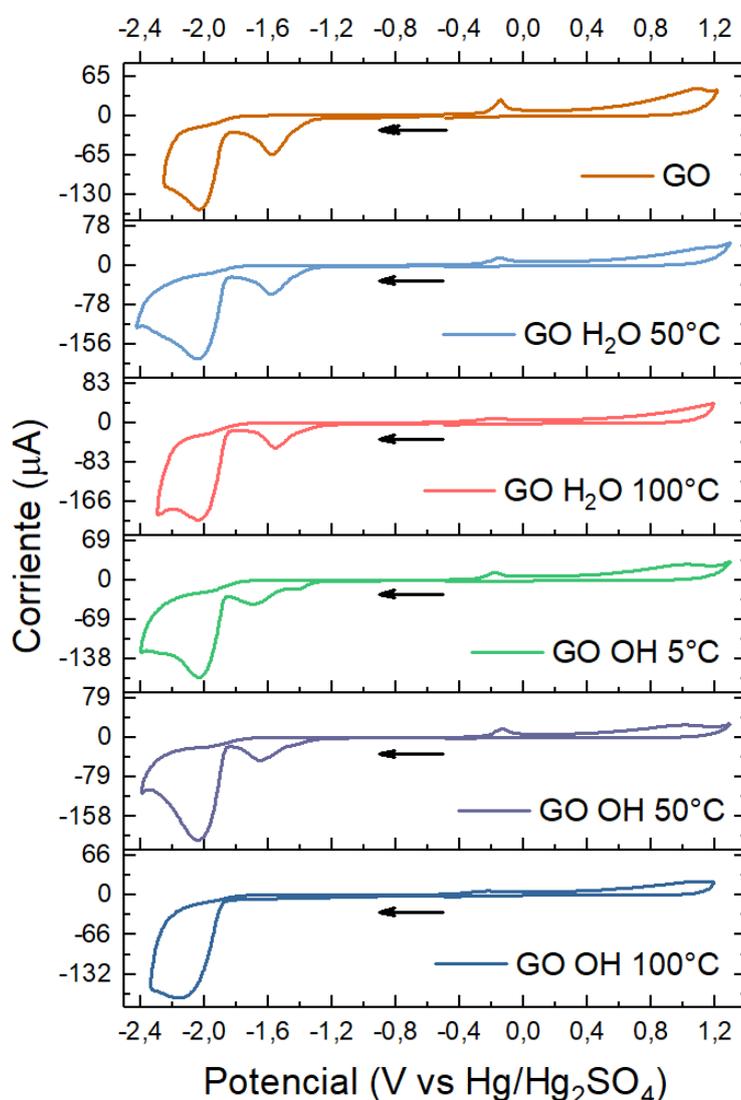


Figura 4.26. Primer ciclo de voltamperogramas cíclicos de catódico de depósitos del GO y los materiales obtenidos por el tratamiento térmico en dispersión acuosa y en medio alcalino. Los voltamperogramas fueron obtenidos empleando como sustrato un electrodo de carbono vítreo y ciclados en solución de buffer PBS a pH= 6.9. Como electrodo de referencia se usó la cupla de Hg/Hg₂SO₄, K₂SO₄(sat.)

De la comparación entre la forma de los voltamperogramas cíclicos de los materiales tratados con los del GO de partida, surgen las diferencias, que son más evidentes en los casos donde se emplea el tratamiento hidrotérmico en medio básico. Por un lado, el tratamiento hidrotérmico produce VC similares, sin que se produzcan grandes cambios en el proceso de reducción. Con respecto a la posición de las señales (**Tabla 4.4**), es posible encontrar que para GO H₂O 50 °C las señales se mantienen a los mismos potenciales. Por su parte, para GO H₂O 100 °C pareciera haber un pequeño corrimiento de el máximo (se desplaza a potenciales menores, -1,55 V) con la aparición de un pre pico a -1,39 V. Este cambio, posiblemente se vea promovido por modificaciones en la estructura química del GO, aunque su identificación no es posible.

	Señal (V vs Hg/Hg ₂ SO ₄)			
GO	-1,57	-2,02	-0,17	1,1
GO H ₂ O 50 °C	-1,57	-2,04	-0,17	1,1
GO H ₂ O 100 °C	-1,55	-1,39	-2,04	-0,17
GO OH 5 °C	-1,69	-1,42	-2,02	-0,17
GO OH 50 °C	-1,65	-1,39	-2,04	-0,17
GO OH 100 °C	-	-2,16	-0,22	1,12

Tabla 4.4. Resumen de los potenciales (vs la cupla de Hg/Hg₂SO₄, K₂SO₄(sat.)) a los que aparecen las señales de los voltamperogramas cíclicos mostrados en la **Figura 4.26**; correspondientes al GO y a los materiales obtenidos por el tratamiento térmico en dispersión acuosa y en medio alcalino.

Por otro lado, a simple vista se puede notar que como consecuencia del tratamiento hidrotérmico en medio alcalino los voltamperogramas cíclicos se modifican en mayor magnitud. La diferencia más marcada se puede encontrar en la señal de reducción que aparece a -1,57 V en GO y que, por efecto del medio alcalino, en GO OH 5 °C se desdobra en dos: una a -1,67 V y un pre-pico a -1,39 V. Además de esto, el aumento en la temperatura del tratamiento produce la disminución de la carga puesta en juego en el proceso de reducción hasta el punto tal de que, en el caso de que el tratamiento fue a 100 °C, no se percibe proceso farádico alguno en esos potenciales.

La interpretación de los datos electroquímicos ha sido realizada sin hacer hincapié en relacionar cada proceso faradaico con una característica estructural del material. Si bien hacer esto puede ser interesante, este tipo de análisis se encuentran fuera de los objetivos de esta tesis. Como se ha afirmado en secciones anteriores (**sección 4.1.**) el comportamiento electroquímico de estos materiales a base de grafenos modificados es complejo, y su estudio detallado requiere de acoplar a las técnicas electroquímicas

convencionales técnicas espectroscópicas *in-situ*". No obstante, las diferencias en el comportamiento voltamperométrico entre el GO y GO tratados estaría indicando modificaciones en el tipo de funcionalidades oxigenadas. Dichas variaciones estructurales son más notorias en el caso del material obtenido por el tratamiento del GO en medio alcalino que las observadas en agua. Esta observación es coherente con la información que se obtiene de otras técnicas, ya sea espectroscópicas como microscópicas.

4.2.4. Conclusiones parciales

Las modificaciones químicas y estructurales que se advierten empleando distintas técnicas de análisis químico y morfológico confirman la reacción química entre el GO y los OH^- del medio alcalino empleado para la remoción de los OD. Así, del análisis espectroscópico se puede decir que los materiales obtenidos por tratamiento en medio acuoso básico hasta $100\text{ }^\circ\text{C}$ a presión atmosférica presentan una disminución en el contenido de grupos funcionales conteniendo oxígeno. Además, si se tienen en cuenta los datos obtenidos por espectroscopía Raman se puede establecer que dicha reducción procede sin la reestructuración (al menos en gran extensión) de la red carbonada con hibridación sp^2 . En adición, el pequeño aumento en los valores de los parámetros L_D y L_a luego del tratamiento del GO y en conjunto con el análisis morfológico de las láminas, hace posible proponer que la reacción entre los iones OH^- y el GO se da dentro de las regiones defectuosas u oxidados del mismo. Esta afirmación en realidad no es nueva, se ha propuesto que el óxido de grafito generado electroquímicamente (EGO) “se hidroliza” por encima de $\text{pH}=10$ ⁷⁶ y se utiliza esta propiedad para “pulir electroquímicamente” electrodos de carbono vítreo¹¹⁸ o erosionar superficies de carbono para microfabricación.¹¹⁹ En este sentido, el aumento en el grado de reducción de los materiales no sólo se debe a la eliminación de grupos orgánicos oxigenados en el GO; sino que además de esto, el medio alcalino promueve la eliminación o rotura de enlaces en las regiones altamente funcionalizadas de las láminas de GO. Esto produce dos efectos, formación de huecos dentro de la lámina o rotura de la lámina en parches más pequeños. Aquí hay que tener en cuenta de que si se produce el achicamiento del tamaño de las láminas durante el tratamiento como producto del ataque por OH^- , el pH alcalino produce la deprotonación de los grupos ácidos presentes en estos pequeños parches (se los podría llamar OD). Como consecuencia de la deprotonación de estas estructuras, su solubilidad en agua se ve favorecida pudiéndose eliminar durante los protocolos de purificación empleados.

En este sentido, no se puede asegurar que los OD no existan en el GO prístino y que el tratamiento en base termine solubilizándolos. Los OD son uno de los componentes del modelo de los dos componentes para el GO. Lo que sí se puede afirmar es que el medio básico empleado para la supuesta limpieza del GO produce reacciones químicas en el GO, y que bajo las condiciones en la que se lo utiliza afectan seriamente la estructura del mismo produciendo un nuevo material cuya estructura fisicoquímica y propiedades no son las del GO.

4.3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO

Como se ha visto hasta el momento, el óxido de grafeno (GO) resulta un material cuya comprensión acerca de su reactividad y estructura química aún se encuentran en constante desarrollo. La discusión en torno al modelo de los dos componentes para el GO, cuyas contribuciones propias al estado del arte fueron analizadas en la **Sección 4.2** anterior, han planteado ciertas incertidumbres acerca de la estructura química del material. Tal como ha sido abordado en la sección previa, el GO es un material metaestable y el sólo cambio en la temperatura de sus dispersiones acuosas produce modificaciones en la estructura química de las láminas del mismo; más precisamente, el tratamiento acuoso-térmico de GO conduce a un material con menor grado de oxidación. Curiosamente, el tratamiento por el cual se intentan remover los residuos de oxidación produce una disminución en el grado de reducción del material. Dichos cambios en la relación C/O pueden ser interpretados como consecuencia de la eliminación de grupos funcionales oxigenados para dar lugar a nuevos materiales derivados del GO.

El no tener precisiones exactas sobre la estructura química de estos materiales hace que sea muy difícil el diseño de rutas de síntesis que permitan obtener derivados de óxido de grafeno, que puedan ser empleados en aplicaciones que requieran una estructura con propiedades fisicoquímicas definidas. Resulta así que la mayor parte de los GO modificados se sintetizan utilizando métodos y reactivos poco específicos con lo cual, el resultado es un material con una estructura química que no siempre se acerca a la deseada. De esta manera, cualquier aporte que pueda realizarse respecto de las propiedades y características químicas del GO, producirán un impacto muy importante en el área.

Considerando la presencia de grupos funcionales oxigenados que le confieren al GO una buena dispersabilidad en agua y alta reactividad, se planean realizar modificaciones químicas con dos objetivos: elucidar las propiedades químicas del GO a partir de la síntesis de nuevos materiales que, a la vez resulten relevantes para aplicaciones tecnológicas. Para llevar a cabo esto, se estudió el efecto que produce el tratamiento térmico realizado sobre dispersiones acuosas de GO y, en presencia de reactivos que en algunos casos, en la literatura, han sido calificados como reductores y/o capaces de modificar la estructura química del GO mediante reacciones de eliminación, adición, etc. Este estudio permitiría, por un lado, obtener precisiones acerca de la estructura química del GO, así como la de los respectivos productos de reacción y por el otro, disponer de materiales con propiedades fisicoquímicas específicas, diferentes a la de su predecesor, dando lugar a una amplia familia de derivados de óxido de grafeno. Los estudios realizados a lo largo del desarrollo de esta tesis, se enfocan en un objetivo principal: ampliar el estado de arte sobre la química del GO.

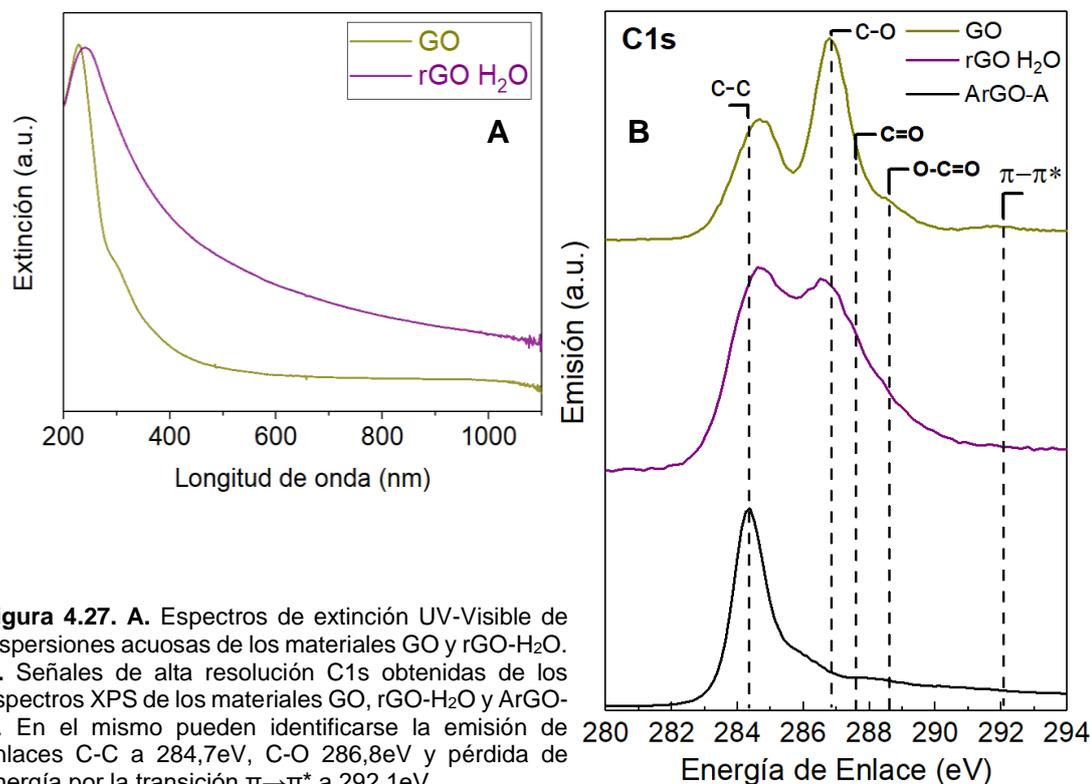
4.3.1. Efecto de las condiciones de reacción

Se ha visto que el empleo de diversas reacciones que tienen como fin la eliminación de grupos funcionales oxigenados en el GO para obtener grafeno, a menudo resultan poco eficientes produciendo aumento en el grado de reducción. Incluso, en algunos casos, la modificación de la estructura carbonada con heteroátomos provenientes de los reactivos involucrados en los protocolos aplicados. Esto hace explícita las limitaciones que presentan las técnicas de reducción química existentes a la hora de restaurar, aunque sea de manera parcial, la estructura grafénica sp^2 , previamente existente en el material de partida. Las razones por las cuales a la fecha no se ha tenido éxito en el proceso de reparación o reducción del GO pueden encontrarse en: i) los defectos estructurales (huecos) generados por procesos de sobreoxidación que se dan durante la síntesis de GO (ver **Sección 4.1.**) y que no son en su mayoría reconstruibles simplemente eliminando grupos funcionales; y ii) los propios grupos funcionales oxigenados adicionados (y, posiblemente, conteniendo heteroátomos) cuya estabilidad química los hacen permanecer en la estructura carbonada de las láminas de rGO aún luego de someter el GO a fuertes condiciones de reducción química. iii) En algunos casos es muy posibles que, durante el proceso de eliminación de grupos oxigenados, se generen vacancias como consecuencia de la descomposición de los mismos dando como productos sustancias de bajo peso molecular que se eliminan durante la purificación o incluso gases.

Un caso particular de modificación química es el que se da cuando sobre el GO se realizan tratamientos hidrotérmicos a baja temperaturas ~ 100 °C y presiones entre 1 y ~ 10 atm. En este sentido, dispersiones acuosas de GO (1 mg mL^{-1}) fueron expuestas a dos condiciones diferentes: i) a ebullición (~ 105 °C) durante tiempos prolongados (20 h) y presión atmosférica. Bajo estas condiciones se obtuvo como producto una dispersión acuosa oscura de un material carbonoso al que se denominó rGO-H₂O y; ii) dentro de una autoclave y bajo condiciones subcríticas (180 °C y ~ 10 atm), condiciones en las que se obtuvo un material monolítico similar a un hidrogel. Al igual que las dispersiones de rGO, los hidrogeles presentan un color negro y, además, su forma copia la del recipiente que lo contiene. A dicho hidrogel, denominado ArGO-H (*auto ensamblado de óxido de grafeno reducido - hidrogel*), se le extrajo el agua retenida dentro de su estructura porosa mediante un proceso de liofilización y fue transformado en un aerogel de baja densidad al cuál se lo denominó ArGO-A (*auto ensamblado de óxido de grafeno reducido – aerogel*).

El cambio en la coloración característica de las dispersiones de óxido de grafeno a negro es la primera evidencia visual que se presenta y que indica la modificación de la estructura química de las láminas del GO. El cambio en las propiedades ópticas se observa

en los espectros de extinción UV-visible del material rGO-H₂O en el cual el máximo de extinción de la banda principal del espectro se encuentra a 240 nm (**Figura 4.27. A**).



De la misma manera que se ha descrito previamente para el caso de otros tratamientos térmicos en agua o en base acuosa, el máximo de extinción se presenta a menores energías respecto a la posición en la que aparece en el espectro del GO (225 nm). Además de esto, el ancho a la altura media de la señal (FMWH) es mayor en el rGO que en el GO. En adición, no es posible visualizar el hombro asociado a transiciones $n-\pi^*$ presente en el GO (330 nm) y; además, se produce un incremento en la línea de base que se extiende hasta el infrarrojo cercano, efecto que es responsable del oscurecimiento de la dispersión del rGO. Al igual que lo afirmado en el caso del tratamiento térmico en medio acuoso-alcalino del GO (**Sección 4.2**), las variaciones observadas se asignan a la modificación en la estructura química durante el tratamiento térmico, más precisamente en la reducción en el número de grupos funcionales oxigenados presentes en las láminas de GO. La reducción del material por pérdida de grupos funcionales oxigenados justificaría la evolución del espectro, ya sea el desplazamiento batocrómico del máximo de absorción por aumento de la conjugación extendida, como la desaparición o disminución de la banda $n-\pi^*$ a 330 nm.

Con el objeto de confirmar la hipótesis de reducción, los materiales rGO-H₂O y ArGO-A fueron estudiados por espectroscopía XPS, FTIR y FTIR ATR. Inicialmente, mediante el análisis de los espectros XPS ha sido posible encontrar que los únicos

elementos que componen la estructura química de los materiales son C, O é H. Los mismos se hacen presentes en relaciones atómicas porcentuales de carbono a oxígeno iguales a 1,54; 2,55 y 5,94 para GO, rGO-H₂O y ArGO-A, respectivamente. Al igual que lo sucedido en la sección anterior, los valores obtenidos del cálculo de las relaciones atómicas C/O son bajas y difíciles de justificar para un material bidimensional cuya estructura química se encuentra compuesta, principalmente, por carbono y oxígeno en menor proporción (**Sección 4.2**). Estos valores pueden ser adjudicados a falencias en el tratamiento de las muestras previo a la determinación experimental por XPS; en donde el fin principal es extraer el agua remanente que queda atrapada entre las láminas de los materiales. No obstante, los valores del grado de reducción determinados resultan interesantes para su análisis.

Por otro lado, en la **Figura 4.27 B** se muestran espectros XPS de alta resolución correspondientes a electrones provenientes de orbitales 1s pertenecientes a núcleos de átomos de carbono (C1s) presentes en el GO y en los materiales producto del tratamiento térmico del mismo. En dichos espectros se discriminan la posición de las señales de emisión más características de los derivados del GO, en donde es posible encontrar la señal de emisión a 284,8 eV resultante de la contribución de enlaces C-C con hibridación sp² y sp³. Además, a 286,8 eV se observa la emisión correspondiente a C en enlaces C-O asignables a diversos grupos funcionales, como lo son grupos alcohol o fenol (C-OH), éter (C-O-C), epóxido (C₂O), entre otros. Por último, a 287,6 eV y 288,6 eV, se da la contribución de C en especies C=O y O-C=O.¹²⁰

Teniendo en cuenta la relaciones C/O para cada material y sumando a esto la disminución en la intensidad de las señales centradas a 286,8 eV, 287,6 eV y 288,6 eV para los materiales tratados, se puede concluir que el contenido de grupos funcionales oxigenados en la estructura sigue el siguiente orden ArGO-A < rGO-H₂O < GO. Si se analiza la señal del C1s para los tres materiales, se puede encontrar que (en línea con lo afirmado a partir de la relación C/O) los mismos presentan diferencias significativas en la distribución de grupos funcionales oxigenados. A medida que se aumenta la temperatura del tratamiento hidrotérmico, la señal correspondiente a enlaces C-C en el GO y GO H₂O, se hace más angosta y se desplaza a menores valores de energía hasta 284,7 eV en ArGO-A. Esto surge como resultado del aumento en la proporción con la que los enlaces C=C se hacen presentes en la estructura carbonada.¹²⁰ Además, dado el hecho que sobre ésta señal se encuentran superpuestas diferentes señales (C-O, C=O y O-C=O), se puede confirmar la existencia de grupos funcionales oxigenados remanentes en la estructura carbonada de las láminas de rGO. En fin, los resultados terminan por demostrar que los tratamientos hidrotérmicos aplicados no terminan de producir la eliminación total de los

grupos oxigenados presentes en las láminas de GO, aunque generan modificaciones irreversibles en la estructura química del mismo.

Las diferencias en la masa reducida (μ) en torno a los diferentes tipos de enlaces que se forman entre el átomo de carbono y oxígeno, andamiaje que da a lugar a las funcionalizaciones oxigenadas, hace que las técnicas de absorción de radiación IR sean una importante herramienta a la hora de identificar los componentes de la estructura química del GO y sus derivados. Por este motivo y con la finalidad de identificar las funcionalizaciones oxigenadas, se registraron espectros FTIR por transmisión a través de películas de los materiales dispersables en agua (GO y rGO-H₂O) y espectros en la modalidad ATR de los monolitos carbonosos (ArGO-A).

Como se puede observar en la **Figura 4.28 A**, y al igual que en la espectroscopía XPS, los espectros FTIR de los materiales sintetizados presentan diferencias en la distribución de grupos funcionales oxigenados.

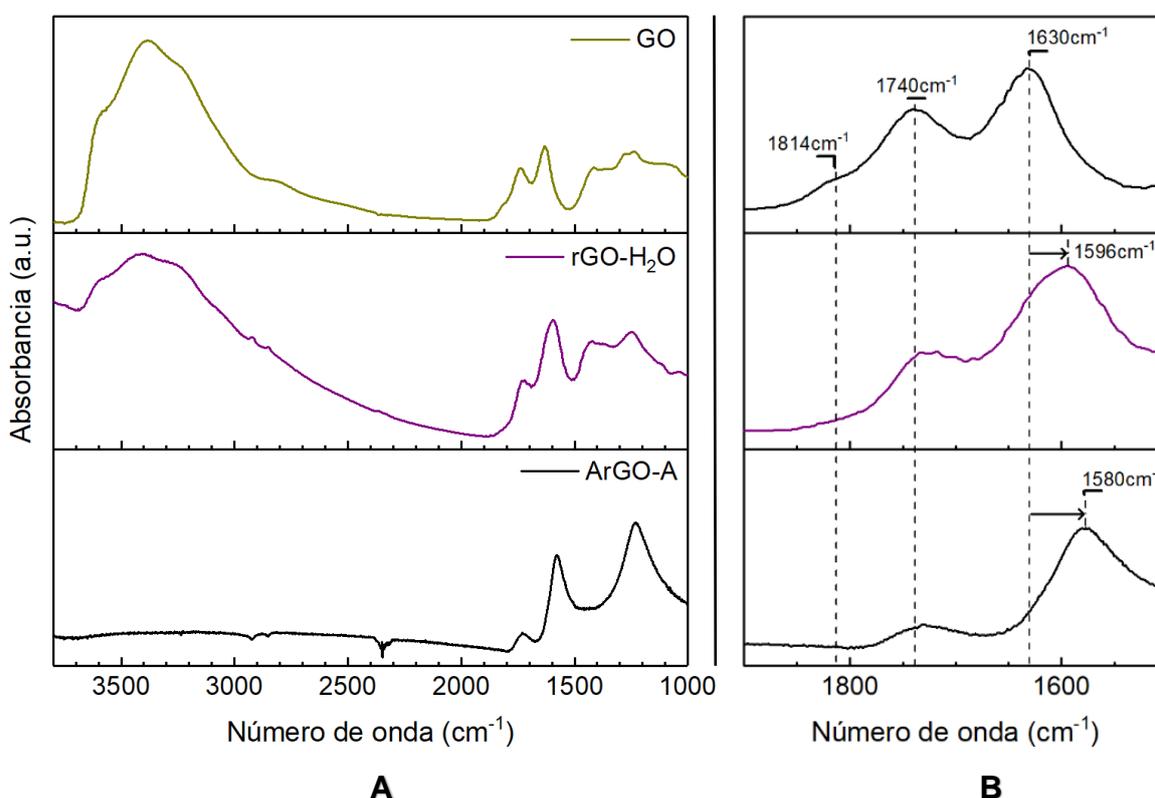


Figura 4.28. Espectros FTIR de transmisión de los materiales GO y rGO-H₂O y; variante ATR del material ArGO-A. **B.** ampliación de la región de energías que va desde 1500 cm⁻¹ hasta 1900 cm⁻¹.

La asignación de señales de dichos espectros ya ha sido realizada en secciones anteriores, por lo que sólo se recordarán las más importantes para facilitar el análisis de los mismos. En primer lugar, en la región de energía que abarca entre 3800 y 2800 cm⁻¹ se encuentra una banda ancha correspondientes a las vibraciones de estiramiento de enlaces O-H en grupos OH presentes en agua adsorbida y de funcionalizaciones, tales como -OH en alcoholes, fenoles y ácidos carboxílicos de las láminas del material. Esta señal es

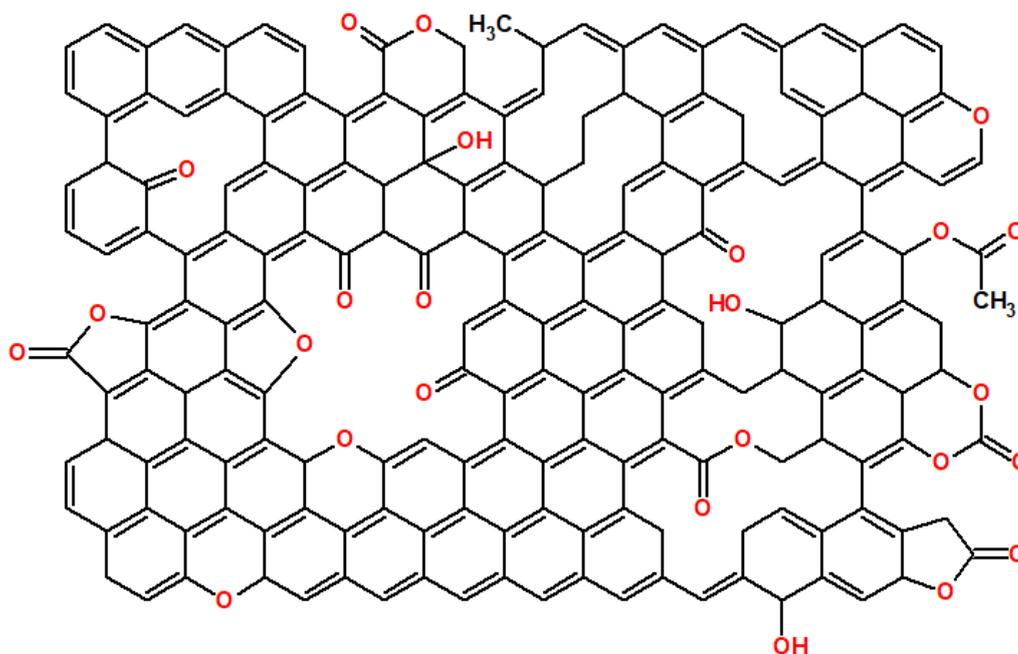
claramente visible en el GO, disminuye en intensidad en rGO-H₂O y no se observa en el aerogel. Luego, es posible encontrar alteraciones, que se corresponden con lo observado previamente, en las señales que se encuentran en el intervalo de números de onda que van desde los 1500 cm⁻¹ hasta los 1900 cm⁻¹. Previamente, se hace necesario recordar que en dicha región se encuentran las dos bandas características del GO. La primera banda es ancha, a 1736 cm⁻¹ con un hombro a 1814 cm⁻¹ correspondiente a vibraciones de estiramiento del grupo carbonilo (>C=O), el hombro es asignado a grupos anhídridos y carbonatos orgánicos y la banda a 1736 cm⁻¹ a aldehídos y cetonas, quinonas y lactonas. La segunda banda, a 1630 cm⁻¹, debe su origen a la contribución del estiramiento C=C en regiones aromáticas (~1580 cm⁻¹) y las vibraciones de flexión y deformación del agua adsorbida (centrada en 1620 cm⁻¹). A la contribución de estas dos especies, y considerando que el pH del medio del que se aisló el material grafénico es > 3-4, se le suma la absorción del estiramiento asimétrico de los grupos carboxilatos. En este sentido, cabe aclarar que los grupos carboxilatos presentan una banda adicional debido al estiramiento simétrico a 1380 cm⁻¹, claramente visible en GO y rGO-H₂O y ausente o de muy baja intensidad en ArGO-A.

Como ya se ha mencionado y se puede notar en la **Figura 4.28 B**, la modificación en las condiciones de presión y temperatura producen alteraciones en el espectro del GO. En términos generales, se puede decir que la intensidad relativa de banda y su correspondiente hombro asignados a grupos carbonílicos, disminuye a medida que se aumenta la temperatura y presión del tratamiento. Particularmente, se puede detectar que la intensidad de absorción de la banda a 1814 cm⁻¹ disminuye para rGO-H₂O y prácticamente desaparece en ArGO-A. Por otro lado, la banda a 1736 cm⁻¹, presenta un comportamiento similar, aunque no tan drástico; la intensidad disminuye conforme se aumentan los valores de presión y temperatura. Por último, la banda a 1630 cm⁻¹ sufre un corrimiento a menores energías, pasando por 1596 cm⁻¹ cuando la temperatura de reacción fue a 105 °C a presión atmosférica y hasta un mínimo a 1580 cm⁻¹, a 180 °C y alta presión. Cabe aclarar que, en este tipo de sistemas, la ausencia de una banda en el espectro FTIR no hace referencia a que el grupo funcional haya sido eliminado como tal de la estructura carbonada, sino que puede deberse a su conversión, mediada por reacción química, en otro tipo de especies. Es decir, las condiciones de reacción (pH, temperatura y presión) brindan el medio ideal para que sucedan ciertas reacciones químicas que involucran a las funcionalizaciones orgánicas del GO modificando así su estructura química. Más precisamente, en el material rGO-H₂O la disminución en la intensidad de la señal de los grupos carbonílicos se ve acompañada por el ensanchamiento y desplazamiento de la señal a 1596 cm⁻¹. Esto podría ser un indicio de la transformación de grupos carbonílicos o de reordenamiento estructural que se extienden hasta la formación de especies de alta

estabilidad como lactonas, etc. El cambio de esta banda es más dramático en el material tratado en condiciones subcríticas. Aquí hay que tener en cuenta que el agua en condiciones subcríticas cambia sus propiedades fisicoquímicas, aumentando el valor del producto iónico con el correspondiente incremento en la concentración de iones H^+ y OH^- , lo que conduce a un aumento significativo en el poder de la reacción de hidrólisis, descarboxilación y ciclación catalizada por ácidos. Por otra parte, la constante dieléctrica decrece en condiciones subcríticas y, por tanto, disminuye la polaridad del agua y hace posible disolver sustancias orgánicas que no se disuelven en agua en condiciones atmosféricas.¹²¹ La consecuencia de estas reacciones son la disminución de grupos funcionales carbonílicos, ya sea por descarboxilación o reacciones de ciclación, o bien reacciones de hidrólisis que dan como productos sustancias de bajo peso molecular que se eliminan con el lavado. Retornando al análisis del espectro FTIR, el corrimiento de la banda de 1630 cm^{-1} a 1580 cm^{-1} (**Figura 4.28 B**) en parte, también puede explicarse como una consecuencia de un aumento relativo de la absorción por dominios aromáticos con el consecuente incremento en la contribución de la banda a 1580 cm^{-1} . Esto último, no necesariamente por un aumento de tamaño o cantidad de dominios aromáticos, sino más bien por una desaparición de dominios altamente funcionalizados. Junto a la eliminación de grupos funcionales carbonílicos, las láminas aumentan su hidrofobicidad haciendo que disminuya el número de moléculas de agua adsorbida, y la consecuente disminución de la banda a 1620 cm^{-1} . Esto último se corresponde con la ausencia de absorción del agua en la región $>2800\text{ cm}^{-1}$.

Por último, en FTIR, la eliminación de los grupos funcionales carbonílicos también se ve reflejada en los cambios observados en la zona de la huella digital. Evidentemente, la distribución y tipo de grupos que contienen enlaces C-O presentes en esta región ha cambiado durante el tratamiento hidrotérmico. Este cambio es también más dramático para el caso del tratamiento subcrítico, donde se observa una única banda centrada a $\sim 1220\text{ cm}^{-1}$. Es importante notar que esta banda también aparece en los espectros de los otros dos materiales, sólo que acompañada de otras señales a mayor y menor energía. Lo observado por espectroscopía XPS permite realizar algunas conjeturas respecto a esta banda: i) la misma se asigna a diferentes especies oxigenadas unidas por enlaces simples al carbono, como ser furano, pirano, lactona, éter, etc y ii) se sabe que estos grupos son relativamente estables a las reacciones que podrían estar ocurriendo en las condiciones descritas. En una interpretación distinta para esta banda, se ha sugerido que la señal surge de una mezcla de modos de vibración de enlaces C-C con hibridación sp^2 y sp^3 de regiones aromáticas nano-cristalinas y amorfas, respectivamente.^{68b}

Como resumen de esta sección es posible establecer que, mediante el tratamiento térmico en dispersiones acuosas, la estructura química del GO puede ser modificada. Más específicamente, el aumento en la temperatura y la presión permite aumentar el grado de reducción de los materiales,^{††} siendo mayor en reacciones llevadas a cabo bajo condiciones subcríticas. Esto fue confirmado a partir del análisis comparativo de la información espectroscópica obtenida de rGO-H₂O y ArGO-A. En el mismo, se pudo determinar que ambos materiales presentan marcadas diferencias entre sus estructuras químicas y, por ende, presentan propiedades fisicoquímicas diferentes; resultando la estructura del rGO-H₂O similar a la del GO, pero con menor distribución superficial de grupos oxigenados. Con respecto a la estructura química del ArGO-A se puede establecer que la misma presenta una menor concentración superficial de grupos funcionales oxigenados que el rGO-H₂O (**Esquema 4.4**).



Esquema 4.4. Estructura química propuesta para el material ArGO-A. En la misma se pueden encontrar regiones aromáticas, regiones funcionalizadas con estructuras oxigenadas del tipo alcohol, quinona, éster, lactona, dioxano, pirano, furano y; por último, cadenas carbonadas y anillos insaturados.

En esta última observación, no puede descartarse que la modificación en la estructura química del material no sea sólo producto de las condiciones solvotérmicas; sino que también, producto del proceso de liofilización al que fue sometido. En este sentido, si se considera el método a partir del cual se obtiene el rGO-H₂O, las condiciones de reducción empleadas se limitan al empleo de un sistema de reflujo en el cual se alcanza una temperatura máxima de 105 °C a presión atmosférica (~1 atm) y pH (~ 4) característico de las dispersiones del GO en agua. Ahora, si consideramos las condiciones de presión y pH

^{††} Nuevamente, entendiéndose por aumento en el grado de reducción un aumento de la relación C/O en el material.

dentro del autoclave en la que se obtuvo el material ArGO-A se puede encontrar que las mismas son fuertemente dependientes de la temperatura y el volumen de reacción; es decir, teniendo en cuenta que la temperatura de reacción es de 180 °C y que el volumen ocupado dentro del recipiente fue 20 mL, la presión dentro del autoclave asciende desde 1 a 10 atm y el pH se vuelve más ácido.⁴⁹

4.3.2. Reducción de GO: efecto del reductor químico

Hasta el momento se ha visto que el empleo de diversas reacciones a relativamente baja temperatura para la eliminación de grupos funcionales oxigenados en el GO resultan poco eficientes. En el mejor de los casos, sólo producen el aumento en el grado de reducción del material para dar lugar al denominado rGO, que puede (o no, dependiendo de las condiciones de reacción) estar acompañado de la modificación de la estructura carbonada con heteroátomos. Algunos grupos funcionales persisten en los rGO debido a la alta estabilidad química que presentan frente a las condiciones de reacción a las cuales es sometido el GO. En concreto, mediante la modificación de la estructura química del GO, ha resultado hasta la fecha imposible restaurar la estructura grafénica sp^2 presente en el material de partida. Con el fin de seguir obteniendo información estructural y la química del GO, se plantearon diversas experiencias en las que se evaluó el comportamiento del GO frente a diferentes reactivos químicos, utilizados en la literatura como reductores en algunos casos y/o como fuente de heteroátomos en otros. Así, por reflujo a presión atmosférica, se hizo reaccionar a una dispersión de GO en soluciones acuosas de Na_2S que en medio ácido produce H_2S ,¹²² $Na_2S_2O_4$ que en agua produce espontáneamente HSO_3^- ,¹²³ NH_4OH ¹²⁴ que puede reducir por sus propiedades básicas¹²⁵ o bien por reacción con NH_3 ,¹²⁶ N_2H_4 ³⁹ el reductor más utilizado para GO, y para fines comparativos agua pura (por detalles sobre la síntesis ver **Sección 3.1.5**).

Con motivo de estudiar la distribución de defectos en los derivados obtenidos por el tratamiento químico y térmico del GO, se tomaron espectros Raman de cada uno de los materiales sintetizados. En la **Figura 4.29** se muestra, a modo de ejemplo, la deconvolución realizada y por la que se determinó las contribuciones de cada una de las bandas en el espectro del GO utilizado como material de partida. En este caso particular, las señales de los modos D y G se observan a 1344 y 1593 cm^{-1} , y señales de segundo orden 2D, D+D' y 2D' a 2681, 2927 y 3175 cm^{-1} , respectivamente.

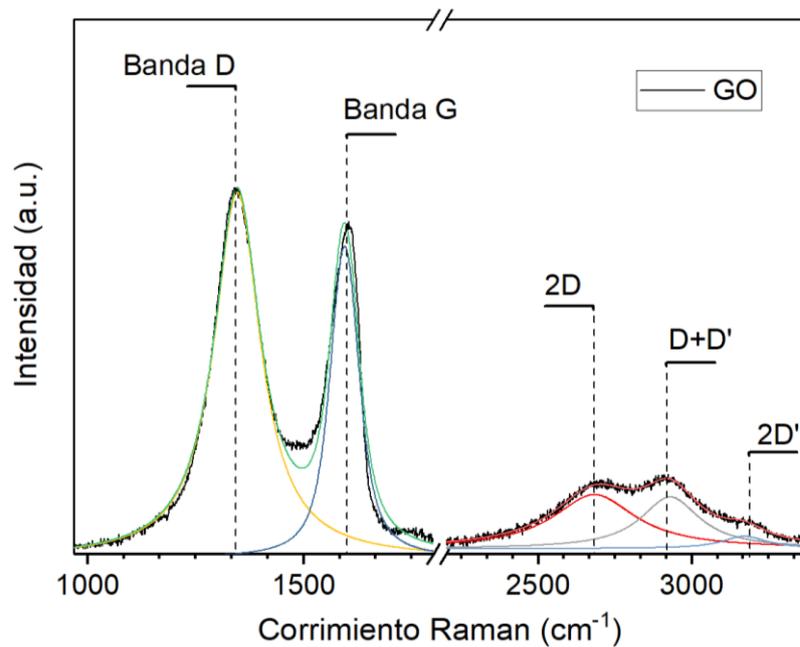


Figura 4.29. Espectro Raman del óxido de grafeno utilizado como material de partida en las diferentes reacciones de reducción. En el mismo se encuentran las deconvoluciones realizadas para las bandas características: D, G, 2D, D+D' y 2D'.

Más precisamente, las posiciones y áreas de las señales D y G fueron obtenidas a partir del procesamiento de los espectros (del GO y sus derivados) a los que se le sustrajo la línea de base previa deconvolución de las bandas D y G mediante el empleo de programas de computadora para análisis gráfico. En la **Tabla 4.5** se resumen los valores de posición de las bandas presentes en cada uno de los espectros. Inicialmente, el análisis de los espectros fue realizado mediante el método propuesto por Jorio y col.¹⁰⁸ Para esto, se determinó la intensidad Raman máxima de las bandas D y G de cada material para así calcular la relación I_D/I_G .

		Material					
		GO	rGO				
			H ₂ O	NH ₄ OH	N ₂ H ₄	Na ₂ S	Na ₂ S ₂ O ₄
Banda D	(cm ⁻¹)	1344,8	1315,0	1335,9	1307,2	1336,5	1333,2
Banda G	(cm ⁻¹)	1594,0	1567,5	1588,9	1562,5	1591,6	1591,7
I_D / I_G		1,08	1,09	1,11	1,29	1,10	1,20
2D	(cm ⁻¹)	2681,8	2648,3	2654,0	2630,9	2653,5	2647,6
D + D'	(cm ⁻¹)	2924,3	2900,5	2907,3	2887,4	2911,8	2912,2
2D'	(cm ⁻¹)	3167,4	3143,4	3129,2	3148,5	3167,8	3174,6

Tabla 4.5 Valores de la posición promedio de las bandas D, G, 2D, D+D' Y 2D' obtenidos del análisis de los espectros Raman de los materiales sintetizados. También se muestran los valores correspondientes a las relaciones I_D/I_G calculados para cada material.

Los resultados expuestos en la **Tabla 4.5** presentan dos tendencias que serán foco del análisis inicial. El corrimiento a menores números de onda de la posición de la banda G y los valores de la relación I_D/I_G calculados para la serie de todos los materiales modificados son en todos los casos mayores que en el GO de partida. Así, el GO presenta su banda G posicionada a mayor energía que en los demás casos. Si se considera que en materiales carbonosos la posición de la banda G es un indicador del grado de reducción de los mismos, se puede interpretar que el GO de partida es el material con mayor densidad de defectos superficiales en comparación a los restantes.^{37a, 111-112, 127} Esta información es consistente con la tendencia observada en los valores de la relación I_D/I_G . En este sentido, si el GO es el material más oxidado y, por tanto, con mayor densidad de defectos estructurales, y el valor I_D/I_G calculado para éste se presenta como un mínimo en la serie. Claramente, los resultados indican que la relación I_D/I_G aumenta con el grado de reducción del material o mejor dicho con el aumento de la distancia inter-defecto. Por este motivo, los materiales sintetizados no estarían cumpliendo la condición de $I_D/I_G \propto L_D^{-2}$ que los clasificaría como un material del estado 1 (baja densidad de defectos) sino que; pertenecería al grupo de los materiales del estado 2 en donde $I_D/I_G \propto L_D^2$ (ver **Sección 4.2.2.**). Hecho que da lugar a las primeras aproximaciones estructurales generales: i) las estructuras de los materiales bajo estudio se corresponden con estructuras carbonadas que presentan alta densidad de defectos y ii) al igual que lo sucedido en medio alcalino, los tratamientos químicos promueven la disminución en la densidad superficial de defectos como consecuencia de una posible modificación de la estructura química del material de partida.

Los protocolos de síntesis explorados dan lugar a materiales que contiene una densidad de defectos inferior al GO de partida; sin embargo, este número pareciera todavía muy alto. Por lo general y, como ya se ha nombrado en secciones anteriores, el grado de reducción de los GOs viene dado por la relación atómica entre los elementos C y O presentes en la estructura química. Al igual que lo realizado hasta el momento con otros materiales, los estudios de composición se realizaron mediante espectroscopía XPS. En lo que respecta a los resultados obtenidos de XPS, la **Tabla 4.6** muestra el máximo de energía para los electrones emitidos desde los orbitales 1s de átomos de carbono y oxígeno respectivamente. Para fines comparativos se muestran también los datos correspondientes al tratamiento hidrotérmico a presión atmosférica y en condiciones subcríticas. Los valores de concentración atómica porcentual (At %) fueron calculados a partir de las integraciones del área bajo dichas señales y; cuyo valor permitió el cálculo de las relaciones C/O.

		Material						
		GO	rGO					
			ArGO-A	H ₂ O	NH ₄ OH	N ₂ H ₄	Na ₂ S	Na ₂ S ₂ O ₄
C 1s	Posición (eV)	286,8	284,4	284,5	284,5	284,5	284,8	284,7
	Porcentaje atómico (At %)	60,20	84,28	71,35	76,05	76,60	83,01	79,36
O1s	Posición (eV)	532,5	532,9	532,5	531,5	531,5	532,2	532,2
	Porcentaje atómico (At %)	38,91	15,08	27,99	18,97	19,05	16,31	18,72
C/O		1,54	5,94	2,55	4,01	4,02	5,09	4,24

Tabla 4.6. Resumen de la posición de las señales XPS de alta resolución obtenidas para la emisión de orbitales C1s y O1s de los materiales obtenidos por el tratamiento térmico y químico del GO. Además, se muestran los valores obtenidos para la cuantificación de especies atómicas (C y O) y el valor obtenido para el cálculo de la relación C/O de todos los materiales.

Como se puede observar, en todos los casos las relaciones C/O de los materiales tratados químicamente son mayores que la obtenida para el GO (C/O = 1,54) sugiriendo que, de manera similar a que lo hace el tratamiento hidrotérmico, el empleo de diferentes reactivos químicos produce la reducción del GO. En lo que respecta al aumento de la relación C/O, es interesante notar que el efecto que los reactivos empleados producen sobre la estructura química del GO es claramente diferenciable del que produce el agua pura. Es más, los valores de la relación C/O se acercan bastante a los obtenidos en agua, pero en condiciones subcríticas.

Resulta así que según la relación C/O calculada de datos de XPS, los materiales ordenados desde mayor a menor grado de oxidación^{††} sigue el siguiente orden: GO > rGO-H₂O > rGO-NH₄OH ≈ rGO-N₂H₄ > rGO-Na₂S₂O₄ > rGO-Na₂S > ArGO-A. Nuevamente, es bueno recordar que un menor contenido de oxígeno en el material no necesariamente implica que se logre restaurar el sistema bidimensional conjugado. Para tener información sobre los defectos se debe recurrir a parámetros como la distancia interdefecto L_D calculada por espectroscopía Raman. En este caso, la L_D calculada produce el siguiente orden (GO > rGO-H₂O > rGO-Na₂S > rGO-NH₄OH > rGO-Na₂S₂O₄ > rGO-N₂H₄). En este sentido, considerando que L_D es una medida de la integridad de la estructura sp² de la lámina grafénica y de los grupos funcionales oxigenados que contribuyen –junto con huecos, modificaciones heteroatómicas, vacancias y carbonos sp³ no unido a oxígeno– como defectos estructurales.¹¹² En primer lugar, ambos resultados muestran que el material con mayor contenido de oxígeno también es el que presenta la distancia inter-defecto más

^{††} La relación C/O puede considerarse inversamente proporcional al grado de oxidación del óxido de grafeno.

pequeña ($\sim 1,2 \text{ nm}^{\text{§§}}$). No obstante, la diferencia en L_D de este material con la calculada para los tratados no pareciera ser significativa ($\sim 1,2 \text{ nm}$ para GO y $\sim 1,3 - 1,6 \text{ nm}$ para los modificados) y, además, difícil de compatibilizar con los correspondientes cambios observados en la relación C/O. La relación C/O presente en GO aumenta prácticamente al doble para el material tratado en agua y hasta tres veces para los restantes tratamientos en presencia de un reactivo químico. Por otra parte, la progresión en el orden y grado de oxidación entre los materiales modificados tampoco parece consistente. Teniendo en cuenta de que la herramienta métrica utilizada para el análisis de los espectros Raman es siempre discutible, se realizaron análisis empleando otros métodos informados en la literatura. A continuación se muestra el estudio de los espectros Raman realizados empleando la herramienta teórica desarrollada por King y col.¹²⁸

Basándose en la correlación entre datos obtenidos por XPS y espectroscopía Raman, los autores encontraron que, para derivados del GO y rGOs con diferentes grados de reducción, existe una relación entre las proporciones C/O de la muestra y la diferencia entre la energía a la cual aparecen las bandas G aparente (G_{app}) y D'_{inf} ($D'_{\text{inf}} - G_{\text{app}}$) (**Figura 4.30**).

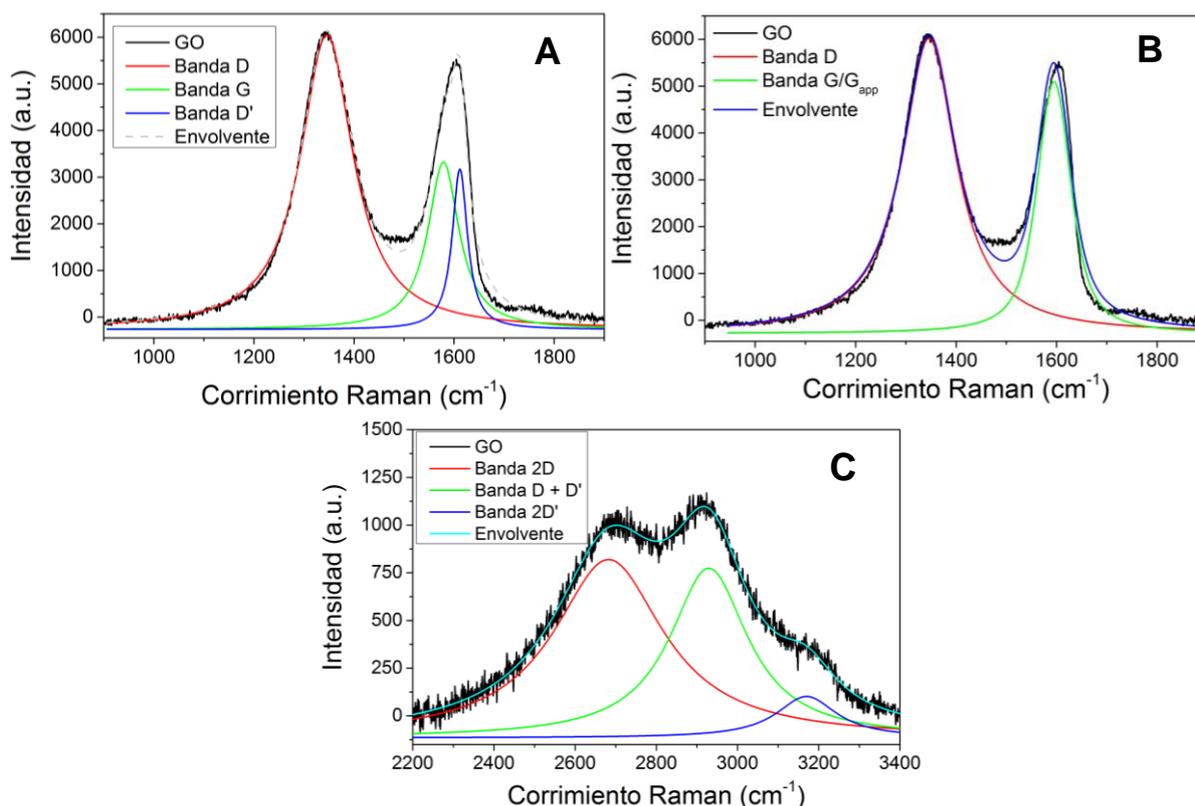


Figura 4.30. Espectro Raman obtenido de la muestra GO, expuesto con el fin de mostrar la deconvolución realizada para obtener posición y área de las señales necesarias en la aplicación del método de King y col.. Región de energías entre 900 cm^{-1} y 1900 cm^{-1} en donde se muestran **A.** Banda G, banda D'_{inf} y G verdadera **B.** Banda D y Banda G/ G_{app} **C.** Bandas de segundo orden 2D, D+D' Y 2D'

^{§§} Si se tiene en cuenta de que el “ancho” de un anillo bencénico en grafito es de $0,246 \text{ nm}$, esta distancia correspondería a aproximadamente 5 anillos.

Como puede notarse en la **Figura 4.30. A.**, la banda G_{app} (incluida dentro de la banda G en el cálculo de relación de intensidades I_D/I_G) es el resultado de la superposición de la verdadera banda G y la banda D' , denominada por estos autores como D'_{inf} . Esta nueva denominación de D' a D'_{inf} se debe a que su posición es calculada como la mitad de la energía observada para el modo $2D'$.

Utilizando este modelo, dependiendo de la diferencia $D'_{inf} - G_{app}$ los autores identifican y clasifican a los derivados del GO en tres categorías como sigue:

$$\text{Óxido de grafeno} = D'_{inf} - G_{app} < 0; C/O < 10$$

$$\text{Óxido de grafeno reducido} = 0 < D'_{inf} - G_{app} < 25; 10 < C/O < 500$$

$$\text{Grafeno} = D'_{inf} - G_{app} > 25; C/O > 500$$

El análisis de los espectros Raman para los materiales obtenidos por tratamiento del GO supone, como primera aproximación, que el área de la muestra en la que incide el láser ($\sim 1 \mu\text{m}$) es representativa del total del material. Luego, se determina la posición correspondiente a las señales atribuidas a modos $2D'$ ($3100 \text{ cm}^{-1} - 3200 \text{ cm}^{-1}$) y G_{app} ($1550 \text{ cm}^{-1} - 1600 \text{ cm}^{-1}$). Para calcular la posición de la banda D'_{inf} , tal como lo sugieren King y col, se divide a la mitad el valor de energía obtenido para la señal $2D'$, y como paso final se calcula la diferencia $D'_{inf} - G_{app}$ (ver **Tabla 4.7**).

	Material					
	GO	rGO				
		H ₂ O	NH ₄ OH	N ₂ H ₄	Na ₂ S	Na ₂ S ₂ O ₄
G_{app} (cm ⁻¹)	1594,8	1568,0	1588,1	1562,5	1591,2	1593,5
$2D'$ (cm ⁻¹)	3170,3	3148,1	3173,1	3148,5	3176,4	3172,5
D'_{inf} (cm ⁻¹)	1585,1	1574,1	1586,5	1574,3	1588,2	1586,2
$D'_{inf} - G_{app}$ (cm ⁻¹)	-9,6	6,0	-1,6	11,7	-3,0	-7,3

Tabla 4.7. Posición de las bandas G_{app} y $2D'$ extraídas de los espectros de los materiales. A partir de la banda $2D'$ se calculó la banda D'_{inf} lo que posteriormente, permitió calcular la diferencia $D'_{inf} - G_{app}$. Todos los valores se incluyen en la tabla.

La **Figura 4.31** permite visualizar la variación en el grado de reducción en la serie de materiales analizados según este método. Esta tiene al GO como el material con mayor contenido de oxígeno, seguido por los rGO obtenidos por tratamiento con compuestos azufrados y luego por el rGO-NH₄OH. También puede encontrarse que los materiales con mayor grado de reducción, según este método, son los obtenidos por reflujo de GO en agua pura y en solución acuosa de hidracina. Nótese que, en la misma, también se

discriminan los materiales según la clasificación propuesta por los autores del método. En este sentido, sólo aquellos materiales obtenidos por el tratamiento del GO en agua pura e hidracina pertenecerían a la familia de los óxidos de grafeno reducidos. En el resto de los materiales estudiados, la diferencia $D'_{\text{inf}} - G_{\text{app}} < 0$, serían parte de la familia de GOs y estrictamente deberían ser clasificados y denominados como óxidos de grafeno modificados (mGO).

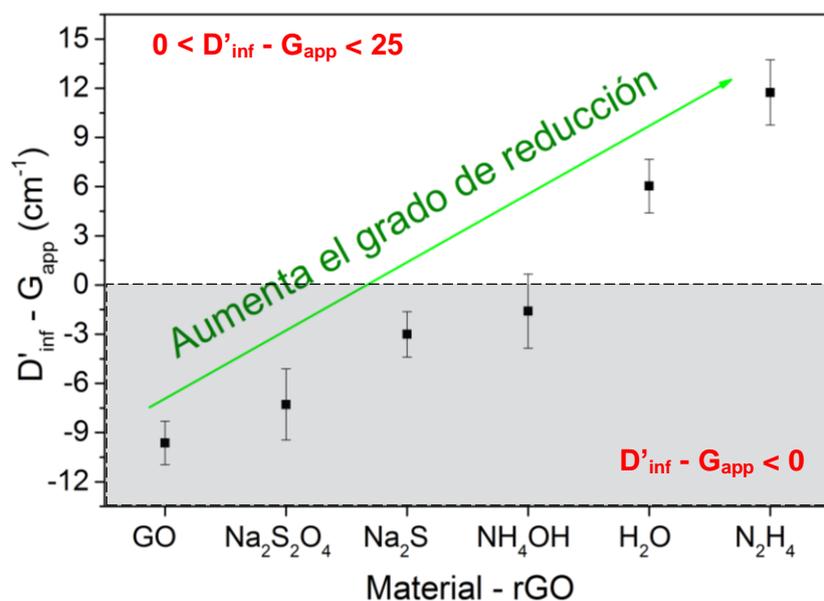


Figura 4.31. Representación gráfica de los valores obtenidos para la diferencia $D'_{\text{inf}} - G_{\text{app}}$ en función del material que fue determinada. En el mismo gráfico se señala el sentido en el aumento del grado de reducción y la clasificación propuesta por el método de King.¹³²

Hasta el momento, los resultados obtenidos y referidos al grado de oxidación de las muestras no han resultado consistentes entre sí a la hora de establecer un orden según su grado de reducción, el orden obtenido de XPS no se corresponden con el obtenido por Raman. Esto demuestra las limitaciones que presentan los diversos métodos para la caracterización de la estructura química de derivados grafénicos. Los cambios ya mencionados en la capacidad de quimiosorber agua por parte de los distintos materiales a medida que se disminuye el contenido de oxígeno, complica el análisis de la relación C/O en XPS. Por otra parte, las diferencias estructurales entre materiales pueden afectar el nivel de reducción fototérmica durante el análisis por espectroscopía Raman y llevar a conclusiones equivocadas.⁶¹

Con el fin de obtener mayor información estructural sobre los materiales se realiza un análisis semicuantitativo de los espectros XPS de alta resolución en la región correspondiente a energías de emisión desde el C1s. Como se muestra en la **Figura 4.32**, la emisión desde átomos de carbono unidos covalentemente a átomos de oxígeno C-O a 285,9 eV que incluye C-OH y C-O-C, C=O en el intervalo 286,5 - 287,5 eV proveniente de grupos quinonas y aldehídos, y O-C=O (288,6 - 289,2 eV, de ácidos carboxílicos y

derivados de ácidos) disminuye considerablemente respecto a la señal emitida por átomos de carbono unidos covalentemente a otros carbonos C-C (C-C 284,5 eV y C=C 285,6 eV) centrada en ~284,8 eV.^{97,98}

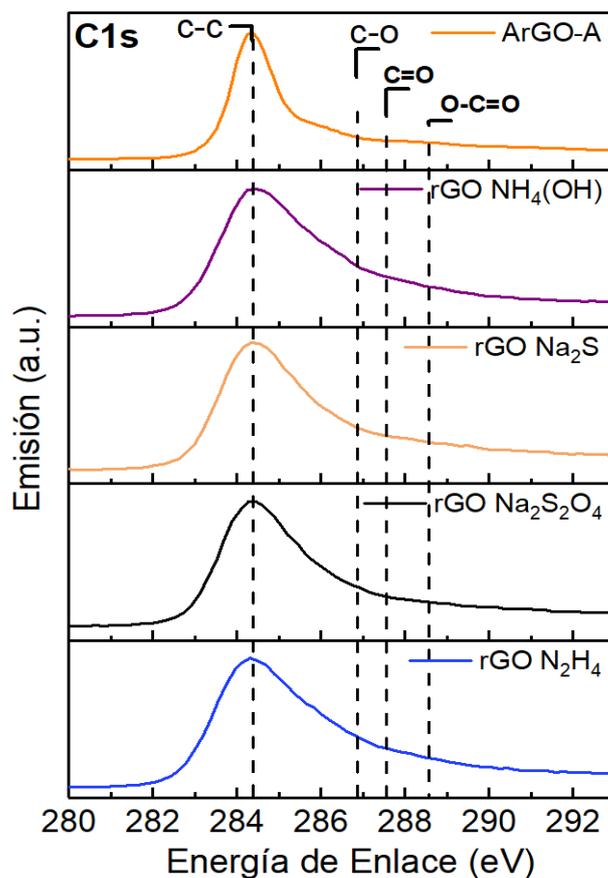


Figura 4.32. Espectros de emisión fotoelectrónica de rayos X (XPS) de orbitales 1s de átomos de carbono (C1s) de los materiales obtenidos por el tratamiento térmico (ArGO A) y químico del GO (rGO NH₄OH, rGO Na₂S, rGO Na₂S₂O₄ y rGO N₂H₄).

Esto sugiere que, como consecuencia de la reacción química, las funcionalizaciones oxigenadas presentes en el GO, han sido eliminadas o transformadas en especies con menor contenido de átomos de oxígeno. En este sentido, los espectros en general muestran variaciones mínimas en su forma, sugiriendo que al igual que lo sucedido para los materiales rGO-H₂O y ArGO-A, en las láminas de rGO hay funcionalizaciones oxigenadas que permanecen luego de la reacción de modificación. Nótese que, según los espectros XPS, la estructura química de los materiales producidos se asemeja más a la del aerogel ArGO que al rGO-H₂O. Esto indica que los reactivos agregados realmente intervienen en reacciones químicas que modifican la estructura del GO y los cambios en ésta no se pueden adjudicar únicamente a reacciones con el agua. Cabe aclarar que los cambios en el grado de reducción sólo hacen alusión a la eficiencia con la que el reactivo produce la disminución de la cantidad de grupos oxigenados en el material; ya que, según

los datos de Raman, éstos no son capaces de reestablecer la estructura sp^2 en las láminas de rGO. De hecho, los valores de las distancias interdefecto calculadas usando la relación I_D/I_G se encuentran en el intervalo que va desde 2 a 3 nm, que corresponde a un aumento en la distancia interdefecto de sólo unos pocos átomos de longitud.¹⁰⁸ Análisis similares han sido informados en trabajos anteriores, aunque con un claro contraste en la interpretación de los resultados obtenidos.^{39, 129} Mientras que otros autores no proponen a que estado pertenecen los derivados del GO. En esta tesis y, en lo que a defectos se refiere, los resultados experimentales han demostrado que los materiales son relativamente defectuosos y muy similares entre sí; hecho que posibilita establecer su clasificación dentro del estado 2. Esto estaría indicando que, en todos los casos, el efecto que el tratamiento hidrotérmico produce sobre la estructura del GO es la de reducir el contenido de grupos oxigenados en regiones altamente funcionalizadas, sin que cambie demasiado la región de dominios gráfiticos. Incluso se puede pensar que los reactivos químicos promuevan la escisión de enlaces C-C haciendo que regiones altamente funcionalizadas se desprendan de las láminas de GO. Este tipo de comportamiento se explicaría considerando las variaciones en la distancia interdefecto de décimas de nanómetro. No obstante, dichas variaciones podrían deberse a: i) la eliminación de grupos funcionales del plano basal de las láminas o su reemplazo por funcionalizaciones heteroatómicas o ii) a posibles reacciones de aromatización de regiones amorfas ubicadas muy próximas a los bordes de las regiones aromáticas (décimas de nanómetro).^{93a}

Como se ha discutido ampliamente a lo largo de este trabajo, el aumento en el grado de reducción y alteraciones en el tamaño de los dominios gráfiticos, por más pequeños que sean, deberían causar la modificación de la estructura electrónica de los GO modificados. Resulta así que el efecto reductor de los tratamientos anteriores para GO, observado por XPS y Raman, también produce cambios en las propiedades ópticas y la apariencia al ojo de las dispersiones acuosas de sus productos. Las dispersiones en agua de los materiales purificados después del proceso hidrotérmico, excluyendo a rGO-H₂O, presentan la misma apariencia a la vista; son de color oscuro y presentan partículas en suspensión que interactúan fuertemente entre sí y precipitan relativamente rápido. El efecto de la reducción/modificación sobre las propiedades ópticas se refleja en los espectros de extinción UV-visible (**Figura 4.33**) de las dispersiones acuosas de dichos materiales.

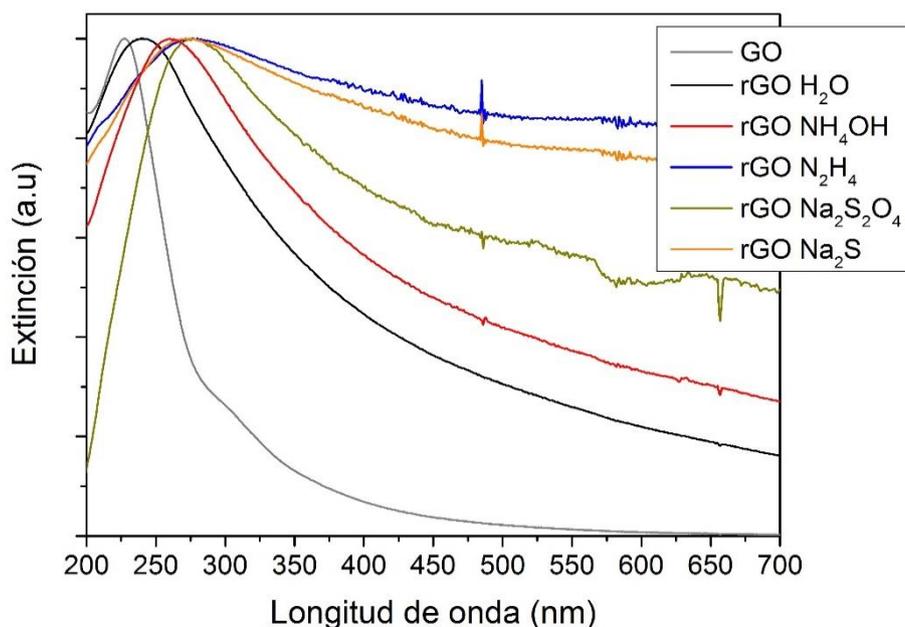


Figura 4.33. Espectros de extinción UV-Visible de los materiales reducidos, derivados del GO, normalizados frente a la masa dispersada en la solución empleada en la obtención de los mismos.

En líneas generales, el espectro de los materiales bajo estudio tienen una apariencia que se corresponde con la de GOs y rGO^{37b} que se presentan en la literatura. Estos presentan tres características principales: i) el máximo de extinción observado en los materiales tratados se encuentra desplazado hacia menor energía, respecto a la posición en el GO del cual provienen, ii) la ausencia del hombro asociado a transiciones $n-\pi^*$ o imposibilidad de ser observado y iii) el incremento en la línea de base en todos los materiales. Los cambios que presentan los espectros pueden atribuirse, principalmente, a alteraciones en la estructura electrónica y química de las láminas gráficas asociadas principalmente a la reducción química, como producto del tratamiento aplicado sobre el GO. Específicamente, el corrimiento hacia el rojo de la banda a 225 nm, refleja el aumento en la deslocalización superficial de electrones π compatible con el aumento del tamaño de los dominios sp^2 , causado por la posible reordenación de los átomos de carbono.¹³⁰ Aquí hay que tener en cuenta que pequeños incrementos en el tamaño de la estructura conjugada produce cambios apreciables en la energía de la transición $\pi-\pi^*$.^{93a} En lo que respecta al hombro, la eliminación de grupos funcionales que se observa por XPS, incluidos los que contienen enlaces C=O, produce la desaparición de la señal a 300 nm asignada a transiciones $n-\pi^*$. Finalmente, la aparición de una marcada extinción de base es consecuencia del aumento en el carácter hidrofóbico de las láminas gráficas que se produce durante la transformación de GO a rGO.¹³¹ Consecuentemente, esto promueve la eliminación de moléculas de agua quimisorbidas sobre la lámina favoreciendo la formación de coloides, responsables del efecto de dispersión de luz que produce el aumento en la intensidad de extinción. Un efecto similar ha sido observado en GOs con distintos grados

de oxidación obtenidos a partir de la reacción entre grafito y distintas concentraciones de oxidante⁵⁷ o bien en GOs reducidos químicamente con hidracina.⁸⁷ Si se presta atención en el corrimiento de la banda π - π^* se encuentra que correlaciona directamente con el aumento de intensidad de extinción de base y, lo que es más interesante, lo hace bastante bien con el grado de reducción inferido del análisis de datos obtenidos por espectroscopía Raman. Esto realmente no debería sorprender ya que en todos los casos se estaría midiendo una magnitud que depende de los dominios aromáticos del material. Así, el uso de la espectroscopía UV-visible para medir grados de oxidación en materiales grafénicos no ha sido sugerido previamente, y parece ser un método sencillo que permitiría estimarla, al menos en sistemas donde se requieren datos comparativos.

Como se ha afirmado anteriormente, el efecto de disminución de grupos funcionales oxigenados se refleja en los espectros XPS C1s de alta resolución. Más precisamente, en la disminución relativa en la intensidad de emisión de las señales en la región de energías que va desde 286,5 hasta 289,2 eV respecto a la banda a 284,7 eV (**Figura 4.32**). No obstante, la forma de las señales C1s y la pérdida de asimetría de la banda centrada a 284,7 eV sugieren la modificación covalente de los materiales con funcionalizaciones oxigenadas y/o con otros heteroátomos (N^{132,133} y S¹³⁴).

Con el fin de ampliar el estudio sobre los grupos funcionales presentes en los materiales obtenidos por reacción de GO con distintos reductores en medio acuoso, se obtuvieron espectros FTIR para cada material (**Figura 4.34**).

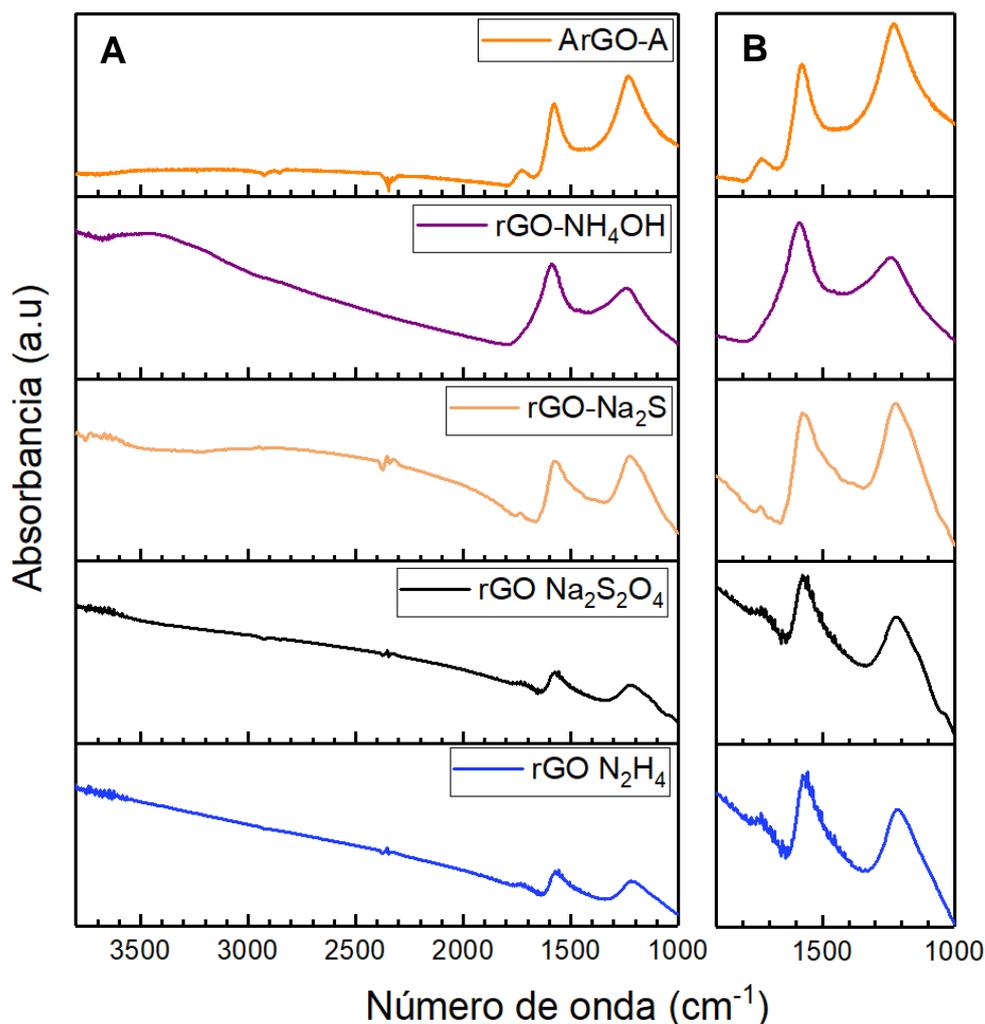


Figura 4.34. A. Espectros de absorción FTIR realizados a films de los diferentes materiales obtenidos como producto del tratamiento químico del GO. B. ampliación de la región de la huella digital, comprendida por las energías que abarcan desde 1000 cm^{-1} hasta 1900 cm^{-1} .

Al igual que en el caso de los espectros de XPS, los estudios de FTIR, muestran en general, que todos los espectros tienen una apariencia bastante similar entre sí. Por otra parte, al compararlos con los espectros del GO tratado hidrotérmicamente a baja y alta presión, estos se diferencian del material rGO-H₂O y se asemejan a la absorción que se tiene del material ArGO-A. Esto último sugiere la existencia de similitudes entre las estructuras químicas de estos materiales, los cuales a su vez son similares a derivados reducidos de GO que pueden ser encontrados en la literatura.¹³⁵ En este sentido, los espectros de los materiales derivados del GO (rGO-NH₄OH, rGO-N₂H₄, rGO-Na₂S y rGO-Na₂S₂O₄) presentan sólo tres señales principales que han sido previamente discutidas para ArGO-A: i) la señal a números de onda mayores a 2800 cm^{-1} , asignada previamente a la absorción de los enlaces O-H, con una contribución mayoritaria por parte del agua que se observa de manera leve únicamente en rGO-NH₄OH. Hay que tener en cuenta que en este caso particular, en la misma región también aparecen las vibraciones de estiramiento N-H que pueden existir en este material; ii) entre 1620 y 1800 cm^{-1} se encuentran las

absorciones por vibración de estiramiento de los enlaces C=O en grupos funcionales carbonílicos (**Figura 4.34**); iii) la banda que abarca el intervalo entre 1500 y 1650 cm^{-1} que surge por la contribución mayoritaria de vibraciones en el plano de enlaces C=C con hibridación sp^2 presentes en dominios aromáticos y, en menor medida, por vibraciones de flexión del agua adsorbida (**Figura 4.34.**); vi) la señal ubicada en el intervalo de 1000 a 1300 cm^{-1} , asignada a sobretonos de enlaces C-O y vibraciones de enlaces C–O–C (**Figura 4.34**).

Por otro lado, y como se ha nombrado previamente, las señales de alta resolución de C1s de los materiales rGO- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ y rGO- Na_2S confirman la reducción química del GO debido a la atenuación en la intensidad de emisión desde carbonos en enlaces C-O, C=O y O=C-O. Un cuidadoso análisis del espectro XPS completo del material rGO- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ permitió observar una leve señal en la región del S2p. Esto implica que, en este medio, la reacción modificó químicamente el material con especies azufradas, aunque en concentraciones relativamente bajas (< 4%). Para una determinación más precisa de los grupos funcionales se tomaron espectros de alta resolución (**Figura 4.35.**). En los mismos, se pudo determinar que el azufre se encuentra formando parte de funcionalizaciones del tipo sulfóxidos, sulfonas y ésteres de grupos sulfitos, cuyas emisiones se dan a 167,5; 167,2 y 168,0 eV, respectivamente (**Esquema 4.5**).¹³⁴

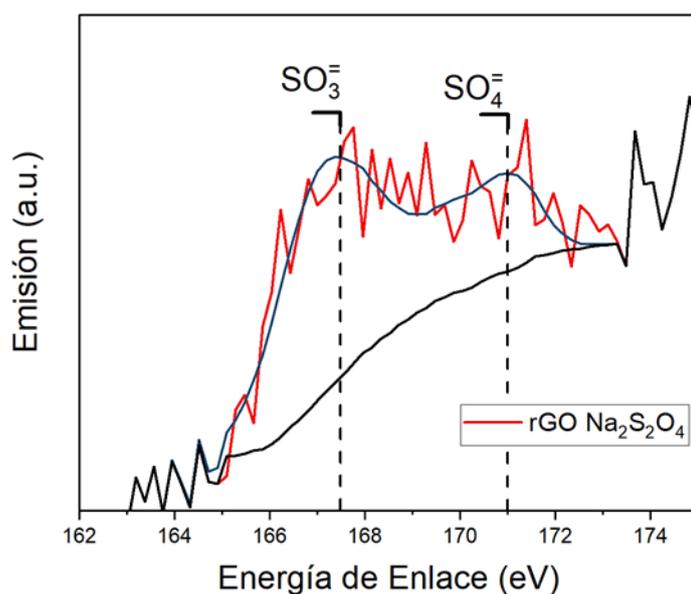
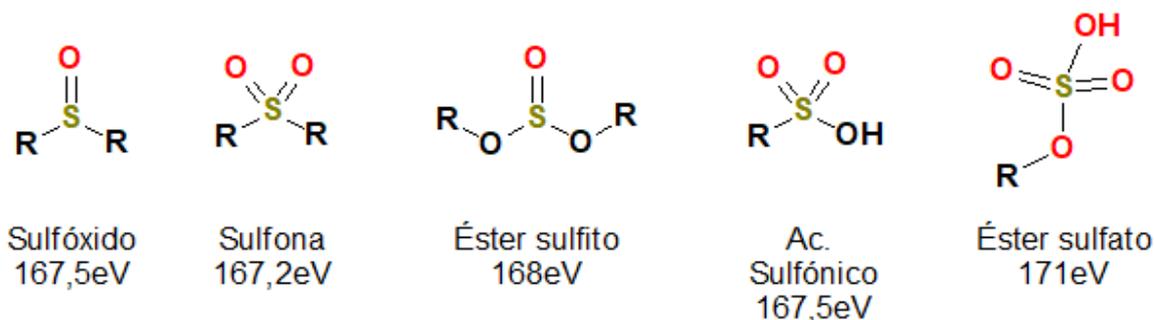


Figura 4.35. Espectro XPS de orbitales 2p de átomos de azufre (S2p)

Adicionalmente, también se pueden asignar bandas a ácidos sulfónicos y ésteres de grupos sulfato cuyas emisiones se dan a energías de enlace próximas a 171,0 eV (**Esquema 4.5**).¹³⁶



Esquema 4.5. Grupos funcionales con azufre en su estructura y sus correspondientes energías de emisión XPS de niveles 2p de átomos de azufre.

A diferencia del material anterior, el espectro correspondiente al material rGO- Na_2S no presenta indicios de la presencia de azufre en su espectro XPS. Sin embargo, en el espectro FTIR se encuentran señales de absorción que normalmente son asignadas a grupos organosulfato y ésteres sulfónicos superficiales.^{137,26} Estas últimas se presentan como dos señales de baja intensidad a 1183 y 1051 cm^{-1} , respectivamente y están ubicadas sobre la banda centrada a 1225 cm^{-1} previamente asignada a la absorción de radiación por parte de vibraciones de enlaces C-O y C-O-C. Cabe aclarar que la señal a 1051 cm^{-1} también se encuentra en los espectros de los materiales GO y rGO- H_2O , pero no en los de aquellos obtenidos como producto del tratamiento del GO con reactivos nitrogenados. Se sabe que el GO obtenido por exfoliación oxidativa en ácido sulfúrico presenta grupos organosulfatos unidos covalentemente que son estables en agua a pH cercanos a la neutralidad o levemente ácido, aún bajo calentamiento a temperaturas moderadas.¹³⁷ Esto complicaría el análisis, ya que no se puede asegurar que la presencia de azufre sea producto de la reacción con los compuestos azufrados o simplemente grupos organosulfatos ya presentes en el material de partida. No obstante, estos organosulfatos sufren hidrólisis alcalina,¹³⁸ lo cual puede explicar su ausencia en el caso de las reacciones con hidracina o NH_4OH . Por otro lado, la no detección de azufre por espectroscopía XPS no resulta suficiente a la hora de afirmar la existencia o no de heteroátomos en estructuras gráficas, ya que puede deberse a una baja concentración de la especie atómica adherida a las láminas.

El mismo análisis espectral fue realizado para la región de N1s del espectro XPS de aquellos materiales obtenidos por reacción entre el GO y los reactivos que contienen nitrógeno en su estructura (**Figura 4.36.**).

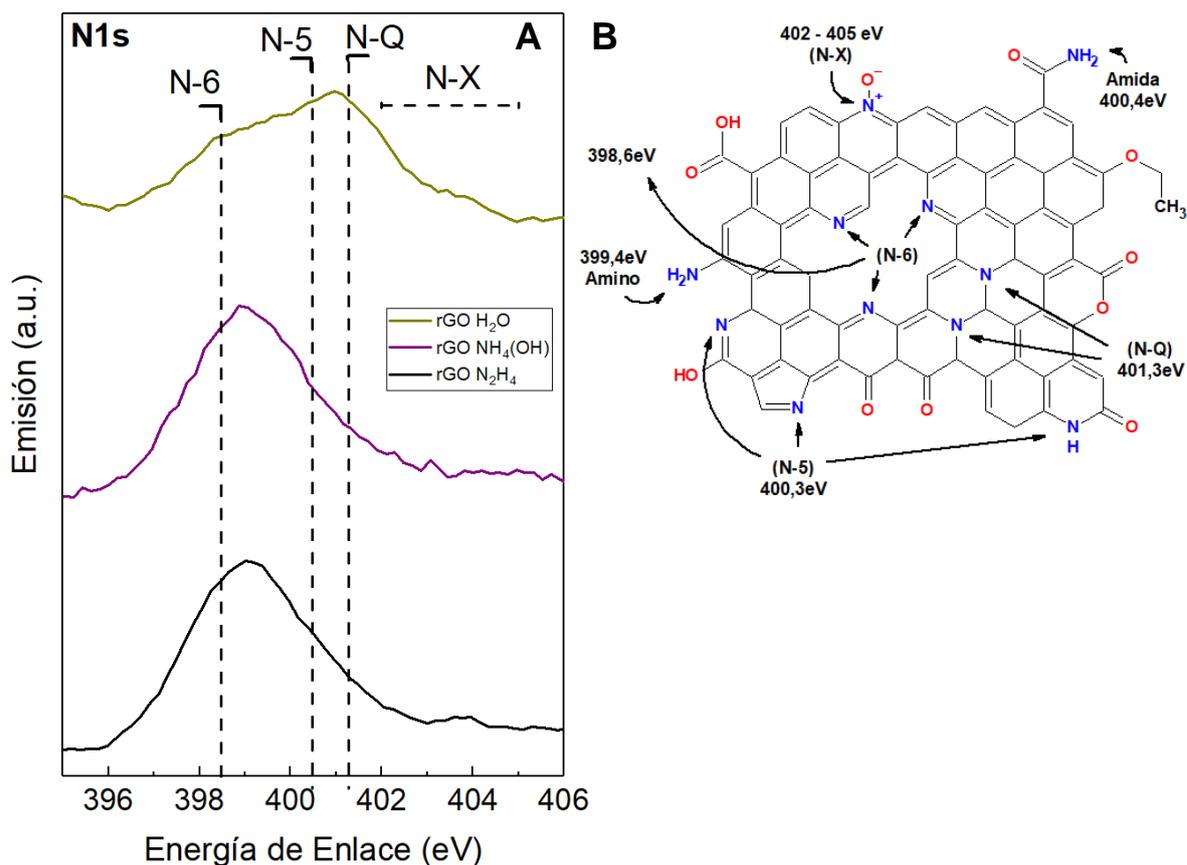
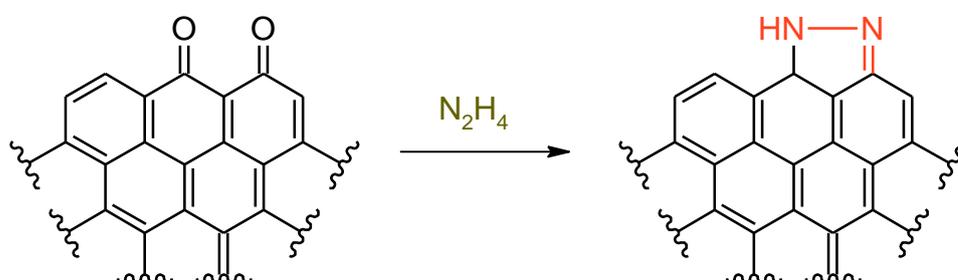


Figura 4.36. A. Espectros de emisión de niveles 1s de átomos de nitrógenos insertados en los materiales rGO H₂O, rGO NH₄OH y rGO N₂H₄. B. Esquema de la distribución de funcionalizaciones nitrogenadas en una lámina de rGO. Las mismas se encuentran discriminadas según su clasificación (N-5, N-6, N-Q y N-X) y emisión de niveles N1s.

Mediante el mismo, se pudo encontrar que las funcionalizaciones nitrogenadas no sólo se hacen presentes en los materiales obtenidos por el tratamiento con hidracina e hidróxido de amonio, sino que también en el material de partida GO y rGO-H₂O. No obstante, la abundancia de nitrógeno no es la misma, el GO de partida y el producto del tratamiento hidrotérmico rGO-H₂O presentan aproximadamente un 0,7 % del total de muestra analizada (valor que está de acuerdo con lo indicado por el proveedor del grafito usado en la exfoliación oxidativa ya que su procedencia es de origen mineral) mientras que para los materiales rGO-N₂H₄ y rGO-NH₄OH, la abundancia es de un 4,8 y 5,1 %, respectivamente. Para obtener información sobre el tipo de especies presentes en el material se analizó la señal de alta resolución centrada a 400 eV, correspondiente a la emisión de niveles 1s de núcleos de nitrógeno (N1s). Para su análisis se asumió que la señal surge como consecuencia de la contribución de cuatro especies orgánicas nitrogenadas: N formando estructuras tipo piridinas (N-6) a $398,6 \pm 0,3$ eV, N en estructuras similares a pirroles, piridonas o una mezcla de ambas (N-5) a $400,3 \pm 0,3$ eV; N cuaternarios de estructuras piridínicas aromáticas de extensa conjugación o iones amonio-piridinas (N-Q) a $401,3 \pm 0,3$ eV y; por último, a 402 – 405 eV N de piridinas N-oxidadas o N-funcionalizadas (N-X).¹³⁹ El

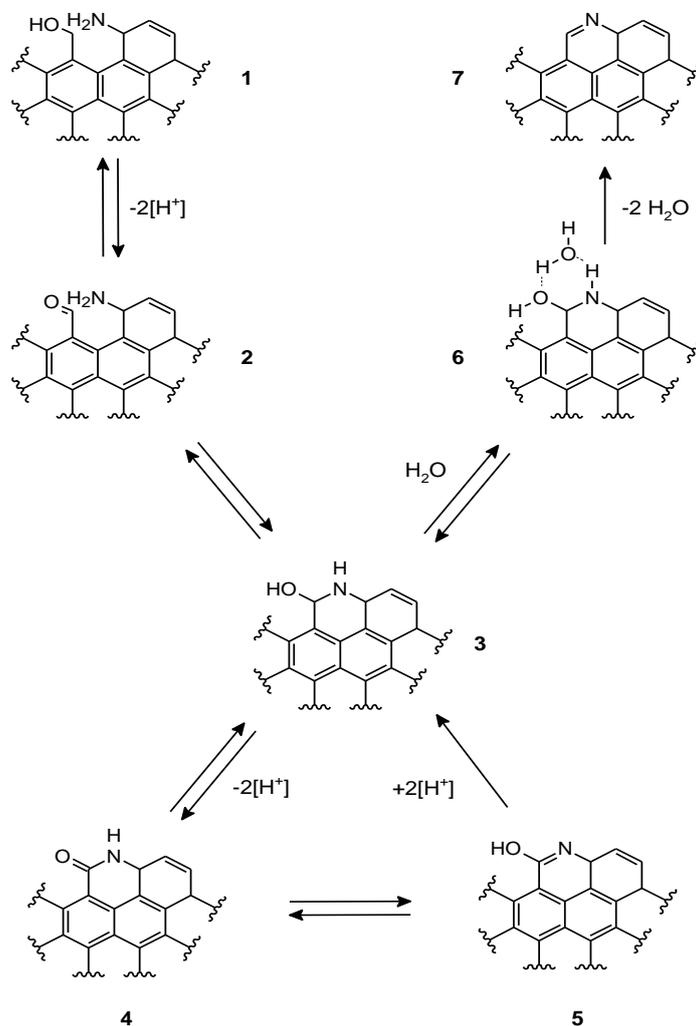
espectro XPS de alta resolución para rGO-H₂O (**Figura 4.36. A**) y GO (dato no mostrado) presentan prácticamente la misma forma y contienen funcionalizaciones nitrogenadas de prácticamente los cuatro tipos, incluso N-X. Por otra parte, en la estructura química de los materiales rGO-N₂H₄ y rGO-NH₄OH, la concentración de nitrógeno es mayor y éste se encuentra mayormente como especies orgánicas del tipo N-6 y N-5. Evidentemente, el origen del nitrógeno presente en las estructuras tratadas con reductores nitrogenados no es la misma que la del material tratado en agua. Desafortunadamente, ya que no se esperaba la presencia de nitrógeno, no se obtuvieron XPS de alta resolución en esta región de energía para los materiales ArGO-A ni para los reducidos en presencia de Na₂S y Na₂S₂O₄. No obstante, si contienen nitrógeno, debe ser en concentraciones comparables a las de GO y rGO-H₂O, ya que si fueran mayores se observarían sin necesidad de alta resolución.

El conjunto de datos obtenidos sobre los distintos materiales permite llegar a algunas conclusiones respecto a su estructura. Así, para el rGO-H₂O la espectroscopía XPS sugiere que la presencia de nitrógeno en el material se debe a grupos amino de borde oxidados o nitrógenos piridínicos y piridínicos protonados (cationes piridonio) (**Figura 4.36 B.**). Es importante notar que, por su concentración, se puede inferir que en este caso el heteroátomo se encontraría formando parte de la estructura del grafito de origen. También se debe señalar que en los espectros FTIR no se observan evidencias claras de la presencia de las mismas; lo cual es esperable si se tiene en cuenta su baja concentración y superposición con otras bandas del espectro. Por otro lado, y teniendo en cuenta el gran número de especies oxigenadas presentes en las láminas de GO, las posibles reacciones de éstas con N₂H₄ y NH₃ que den como producto la inclusión de nitrógeno en la estructura son difíciles de predecir. Así, a la ya propuesta reacción de apertura de epóxidos por hidracina,³⁹ se le pueden sumar reacciones de ciclación vía reacción de grupos β-dicarbonílicos con hidracina¹⁴⁰ (**Esquema 4.6**), ataque nucleofílico del amoníaco e hidracina a carbonos carbonílicos, etc.



Esquema 4.6. Posibles reacciones de modificación con nitrógeno mediada por la reacción entre el GO y el reductor, hidracina.

Estos grupos son los que luego pueden dar lugar a estructuras del tipo lactama y piridonas por mecanismos que involucran deshidratación y otras reacciones de eliminación seguidas de ciclación, todos procesos promovidos por el tratamiento térmico (**Esquema 4.7**).



Esquema 4.7. Posibles reacciones de grafritización mediada por la deshidratación de láminas gráficas modificadas con grupos funcionales nitrogenados.

Estas afirmaciones son consistentes con lo que se observa en los espectros FTIR de los materiales. Por ejemplo, el espectro del material rGO-NH₄OH, presenta en la región de 3600 a 3000 cm⁻¹ la absorción de vibraciones de estiramiento de enlaces N-H de grupos amina y una banda ancha que va de 1780 a 1430 cm⁻¹ y centrada a 1580 cm⁻¹ cuya forma se origina de la superposición de absorciones de enlaces C=C, C=N, C=O¹⁴¹ y de la flexión de agua estructural.

Si se observa la señal que va desde 1560 a 1590 cm⁻¹ en los espectros FTIR (ver **Figura 4.34**), se encuentra que, a diferencia del resto, para el rGO-NH₄OH esta banda se encuentra levemente desplazada a mayor energía 1585 cm⁻¹ un valor muy cercano al de rGO-H₂O (1596 cm⁻¹). Si se considera que la estructura aromática del GO no es alterada

en gran magnitud durante el tratamiento, en todos los espectros se debería encontrar la banda a 1580 cm^{-1} asignada C=C en dominios aromáticos, lo cual efectivamente se observa en rGO-N₂H₄, rGO-Na₂S y rGO-Na₂S₂O₄. Adicionalmente, esta banda en rGO-NH₄OH pareciera tener contribuciones a mayor número de onda, lo cual estaría en línea con la hipótesis de que presenta mayor grado de oxidación y, por tanto, mayor contenido de agua estructural. Esto último, también explica la aparición de una banda ancha a $\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ aunque, como se mencionó, no se puede descartar la absorción de N-H en esa región y C=N aromático en las contribuciones a $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$.¹⁴² Del análisis anterior se puede concluir que, de los materiales modificados por reductores, el rGO-NH₄OH es el más hidrofílico y que esa propiedad está asociada a un mayor contenido de heteroátomos. Esto último también está de acuerdo con un ligero aumento en la intensidad de extinción de línea de base de los espectros de dispersiones acuosas de rGO-N₂H₄, rGO-Na₂S y rGO-Na₂S₂O₄ (**Figura 4.33**).

4.3.3. Conclusiones parciales

A partir de un análisis y evaluación conjunta de datos espectroscópicos (XPS, FTIR y UV-Vis) de los materiales derivados del GO se han podido establecer afirmaciones sobre la estructura del GO y de sus derivados. Primeramente, bajo las condiciones de trabajo usadas, se ha encontrado que las reacciones que promueven la reducción del GO no lo hacen reestructurando la red aromática del esqueleto carbonado; sino que, reducen la cantidad y el estado de oxidación química de los grupos funcionales oxigenados presentes en el GO de partida. Es importante aclarar que, si bien el producto se llama GO reducido (rGO), las reacciones involucradas en su obtención no son necesariamente reacciones de oxidación-reducción propiamente dichas; en algunos casos, sólo son una sucesión de reacciones acopladas, que terminan con la eliminación de grupos funcionales y aumento de la proporción de carbono sp^2/sp^3 . A partir de los espectros Raman no ha sido posible encontrar diferencias en el número de defectos, aunque en los casos aquí analizados tampoco resulta extraño. De hecho, los espectros han permitido estimar que un incremento longitudinal de la conjugación sp^2 de ~0,25 nm como máximo. De los métodos analizados, las condiciones de reducción por el cual se obtiene el material ArGO-A parece ser la alternativa experimental que presenta mayor eficiencia para la eliminación de grupos funcionales oxigenados sin introducir modificaciones heteroatómicas. Por otra parte, la espectroscopía XPS resultó poco efectiva a la hora de brindar información para el cálculo de la relación C/O, ya que los valores obtenidos fueron bajos e inconsistentes con una hipotética estructura grafitica, así como con los resultados obtenidos por otras técnicas. Por ejemplo, para el material ArGO-A el valor de la relación C/O calculado fue de 5,94, el cual implica una estructura química similar a la de la molécula de fenol (C_6H_5OH , C/O = 6) lo que claramente no coincide con los demás datos y propiedades observados con otras técnicas. Lo que también queda claro es que lo que se cree es un simple proceso de reducción, entendiendo por reducción la eliminación de oxígeno, no es estrictamente real. Prueba de ello es la incorporación del heteroátomo que compone el reductor a la cadena carbonada. Este tipo de funcionalizaciones heteroatómicas se encuentran dispuestas de dos maneras: i) en menor proporción, como parte de la estructura grafitica, reemplazando átomos de carbono con hibridación sp^2 o ii) en mayor proporción, formando parte de grupos funcionales en dominios con átomos de carbonos con hibridación sp^3 , en su mayoría oxidados. Por otro lado, según el análisis de datos obtenidos de espectroscopía Raman propuesto por King, sugieren que los materiales obtenidos como producto del tratamiento químico con NH_4OH , $Na_2S_2O_4$ y Na_2S no pueden ser clasificados como óxidos de grafeno reducidos (rGO). En cambio, se deben clasificar como derivados funcionalizados del óxido de grafeno o óxidos de grafeno modificados (mGO). Finalmente, y basado en el análisis

realizado, se propone el siguiente orden de grado de oxidación para los materiales sintetizados. $GO > rGO-H_2O > rGO-Na_2S \approx rGO-Na_2S_2O_4 > rGO-N_2H_4 > ArGO-A$.

4.4.1. Descontaminación ambiental de residuos provocados por el consumo de combustibles fósiles: Adsorción de CO₂

Los sistemas energéticos de baja emisión de carbono basados en la captura y almacenamiento de carbono han adquirido gran interés debido a la imperiosa necesidad de mitigar la huella de carbono derivada de las tecnologías energéticas basadas en el consumo de combustibles fósiles. En este sentido, la adsorción de CO₂ a bajas temperaturas y presiones moderadas, sobre nanomateriales carbonosos, resulta particularmente atractiva desde varios puntos de vista.^{143,144} Por otra parte, informes recientes, indican que los materiales a base de carbono, dopados con N y S, presentan excelentes características que los hacen potenciales adsorbentes para su uso en este tipo de aplicaciones.¹⁴⁵ En particular, los grafenos dopados con O, N y S (como los sintetizados en la **Sección 4.3**) se presentan como potencial alternativa a los materiales carbonosos tradicionales; esto debido a las características fisicoquímicas que los derivados del grafeno presentan; como ser, alta área superficial, flexibilidad a la hora de modificar las propiedades fisicoquímicas superficiales, posibilidad de generar estructuras 3D con porosidad controlada, baja densidad, rápida cinética de adsorción / desorción, naturaleza potencialmente benigna para el medio ambiente, facilidad de procesamiento, entre otras. En este punto se debe dejar claro que, si bien se asume la importancia que representan las estructuras locales (vacancias atómicas y funcionalidades hetero atómicas) de las láminas de grafeno en el proceso de adsorción de CO₂ el rol que cumplen los heteroátomos en la cinética de adsorción, así como el mecanismo por el cual se da la reacción/interacción entre el adsorbato y los centros activos de adsorción, no se encuentra claramente definido. Por este motivo, se plantea evaluar la capacidad de absorción de CO₂ que presentan tanto el GO como sus derivados rGO y mGO, obtenidos y previamente caracterizados en la **Sección 4.3.** de esta tesis.

La evaluación de la capacidad de adsorción de los materiales sintetizados fue realizada utilizando una microbalanza de cristal de cuarzo. En este sistema, se monitorea la frecuencia de resonancia del cristal de cuarzo sobre el que se han depositado dos electrodos de oro para inducir el movimiento piezoeléctrico. Si sobre uno de estos electrodos de oro se deposita una cierta masa de un material acústicamente rígido, la frecuencia de resonancia disminuye. Bajo estas condiciones, el cambio (disminución) en la frecuencia de resonancia es directamente proporcional a la masa depositada sobre el electrodo.

Así, uno de los electrodos de oro que posee la oblea del cristal de cuarzo fue modificada con depósitos de GO y GO modificados/reducidos descritos en el capítulo anterior. Luego el cristal se adaptó en la balanza, que se encuentra dentro de una cámara

en ultra alto vacío (UHV), la cual luego de ser evacuada se llena con CO₂ a una determinada presión y temperatura, ambos parámetros minuciosamente controlados. Los cambios de frecuencia del cristal de cuarzo se registraron durante el proceso de evacuación y llenado de la cámara con CO₂. Los cambios en la frecuencia de resonancia del cristal se pueden correlacionar con los cambios en la masa del depósito sobre el electrodo de oro y de esa manera cuantificar la adsorción. Las determinaciones así realizadas son altamente reproducibles y permiten obtener información temporal del proceso de adsorción.

En la **Figura 4.37** se muestra una curva característica para el decaimiento de la frecuencia de resonancia en función del tiempo registrada durante el proceso de adsorción de CO₂ sobre una película de rGO-NH₄OH. En esta curva se pueden identificar tres tipos de respuestas en orden de frecuencias claramente definidas. i) *Frecuencia bajo condiciones de vacío*: es constante y se da al comienzo de la experiencia debido a que en la cámara de vacío la presión se mantiene constante e igual a 9×10^{-7} Torr (presión de base). A este valor de frecuencias se lo define como f_0 . ii) *Frecuencia durante la adsorción de CO₂*: se da luego de un período de estabilización del resonador (60 s) cuando se abre la válvula de alimentación de CO₂ y se produce un rápido incremento de la frecuencia de resonancia, producto del aumento de la presión dentro de la cámara.

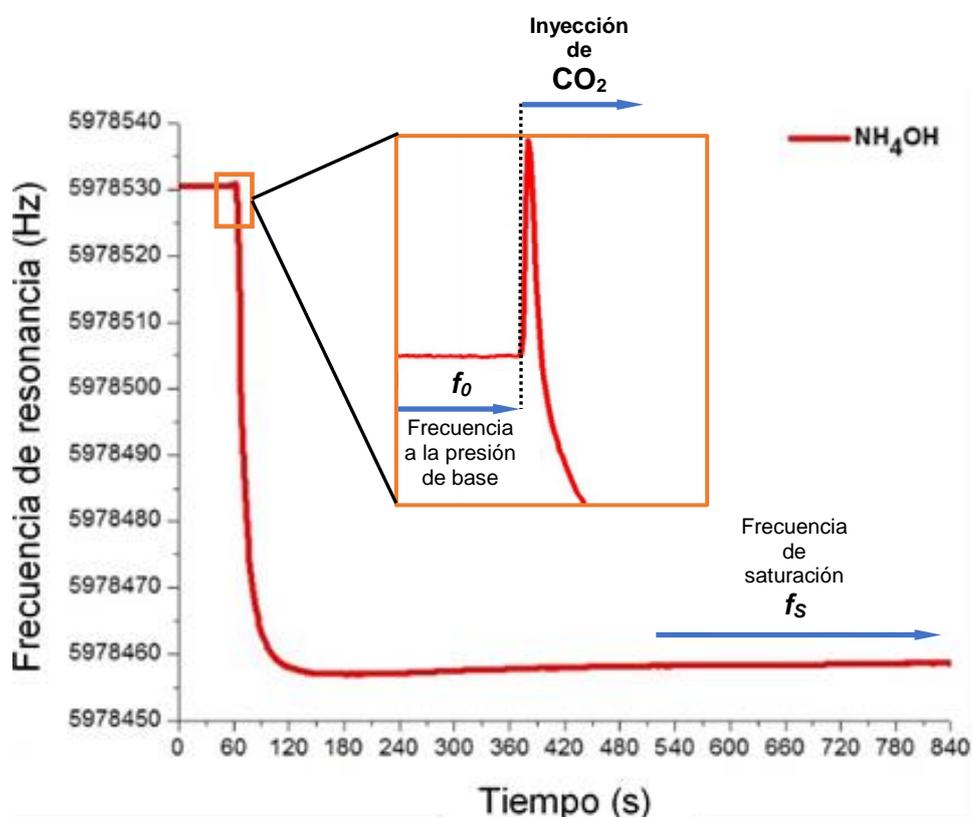


Figura 4.37. Cinética de adsorción de CO₂ del material rGO-NH₄OH, sometido a una presión de 23 Torr. En la imagen se pueden identificar la frecuencia a la presión de base (f_0), aumento de frecuencia debido a la inyección de CO₂ y la frecuencia de saturación (f_s).

Seguido a esto, se da la disminución gradual en la frecuencia como consecuencia del aumento en la masa del electrodo modificado, producto del proceso de adsorción de gas.

iii) *Frecuencia en la región de saturación*: A largos tiempos de medición, el valor de frecuencia llega hasta un valor mínimo e invariante denominado frecuencia de saturación (f_s). En este punto, los valores de frecuencia se mantienen constantes debido a que el sistema llega al equilibrio, en el cual la masa del electrodo modificado se mantiene en un valor fijo. Es decir, las moléculas de gas adsorbido en el depósito carbonoso se encuentran en equilibrio con las moléculas presentes en la atmósfera de la cámara, situación que implica que la velocidad de adsorción iguale a la velocidad de desorción. Luego de alcanzar este estado, se continúa con las mediciones repitiendo el proceso a presiones de CO₂ crecientes, para así obtener la capacidad de adsorción del material en función de la presión de CO₂.

El cálculo de la masa de CO₂ adsorbida sobre los materiales se realiza empleando la ecuación de Sauerbrey (**Ecuación 4.1.**),¹⁴⁶ la cual relaciona los cambios en la frecuencia de resonancia de un cristal de cuarzo y la masa de una fina película, acústicamente rígida, añadida a la superficie de uno de los electrodos de oro.

$$\Delta f = -C \Delta m \quad \text{Ecuación 4.1.}$$

Esta relación permite calcular la masa de gas adsorbido (Δm) a partir del cambio en la frecuencia de resonancia (Δf). El cambio de frecuencia Δf , se calcula como la diferencia entre los valores experimentales de frecuencia del cristal en condiciones de saturación (f_s) y en el vacío (f_0). La constante de proporcionalidad C viene determinada por las constantes características del cristal, que se relacionan por la ecuación:

$$C = \frac{2f^2}{A\sqrt{\rho \times \mu}} \quad \text{Ecuación 4.2.}$$

en donde f es la frecuencia de resonancia del cristal de cuarzo sin depósito, ρ la densidad del cristal, μ el módulo de corte y A el área activa. Para los cristales empleados en este trabajo, C tiene un valor aproximado de 81 Hz cm² μg⁻¹.

Las cinéticas realizadas para el GO y sus derivados reducidos/modificados muestran que existe una dependencia entre el grado de reducción del sustrato y la velocidad con la que se da el proceso de adsorción. Como ejemplo, la **Figura 4.38** muestra la respuesta de la frecuencia versus tiempo para GO y rGO-NH₄OH. Este último se comporta como el resto de los materiales reducidos/modificados. Se puede observar que para los depósitos de GO (**Figura 4.38 A.**) no es posible alcanzar el equilibrio de adsorción/desorción en los tiempos que dura el experimento (20 min). Sin embargo, la

velocidad de adsorción de CO₂ sobre el derivado reducido es notoriamente más rápida que sobre el GO (**Figura 4.38. B**), permitiendo alcanzar la condición de saturación a cortos tiempos de exposición (≈ 150 s para rGO-NH₄OH).

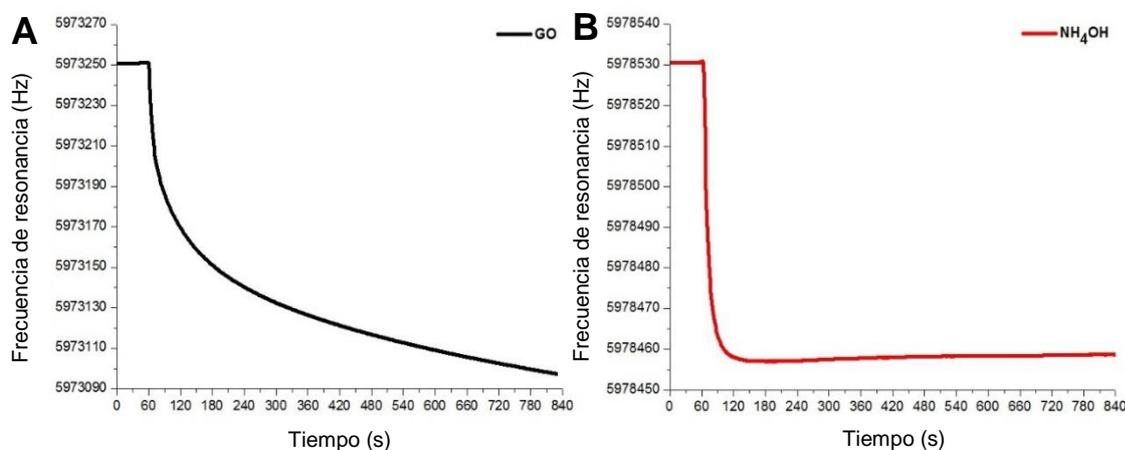


Figura 4.38. Cinética de adsorción, a una presión de CO₂ de 23 Torr, de los materiales **A)** GO y **B)** rGO-NH₄OH.

Esta diferencia en la cinética de adsorción entre el GO y los materiales modificados podría estar relacionado a: i) causas relacionadas a la cantidad de material depositado sobre el electrodo, asociadas en todos los casos a diferencias en la velocidad de difusión del gas dentro de la película ó ii) causas relacionadas con la naturaleza química del material, como ser diferencias en la relación de CO₂ interactuando por quimisorción y fisisorción. Como es posible notar, ambas causas dependen de la estructura química del material.

Para poder comprender si la lentitud en alcanzar el equilibrio para GO se debe a efectos de espesor de la película adsorbente, se realizaron experimentos depositando distinta masa de GO. Así se depositaron 32 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (2597 Hz), 156 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (12650 Hz) y 255 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (20615 Hz), las áreas de cada depósito se mantuvieron constantes en los tres casos. En general, se observa que al momento de exponer óxido de grafeno a CO₂ se produce un proceso de adsorción, pero no es posible alcanzar un equilibrio; la frecuencia de resonancia cae en el tiempo sin estabilizarse. Únicamente para la muestra con menos masa depositada fue posible observar una situación de equilibrio para “altas” presiones (**Figura 4.39**).

Por otra parte, se encontró que entre las tres muestras se presentaron diferencias en la capacidad de adsorción de CO₂. Cabe aclarar que la capacidad de adsorción se define como la razón entre la masa adsorbida de gas y la masa depositada de GO. Estos datos claramente muestran que la cantidad de material depositado y la presión del gas dentro de la cámara, es determinante al momento de realizar este tipo de medidas. Lo que es evidente es que si el depósito de GO es suficientemente fino, ≈ 170 nm para la película

de $32 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, asumiendo una densidad para el GO de $1,8 \text{ g cm}^{-3}$,¹⁴⁷ el equilibrio puede alcanzarse dentro de tiempos razonables de medida.

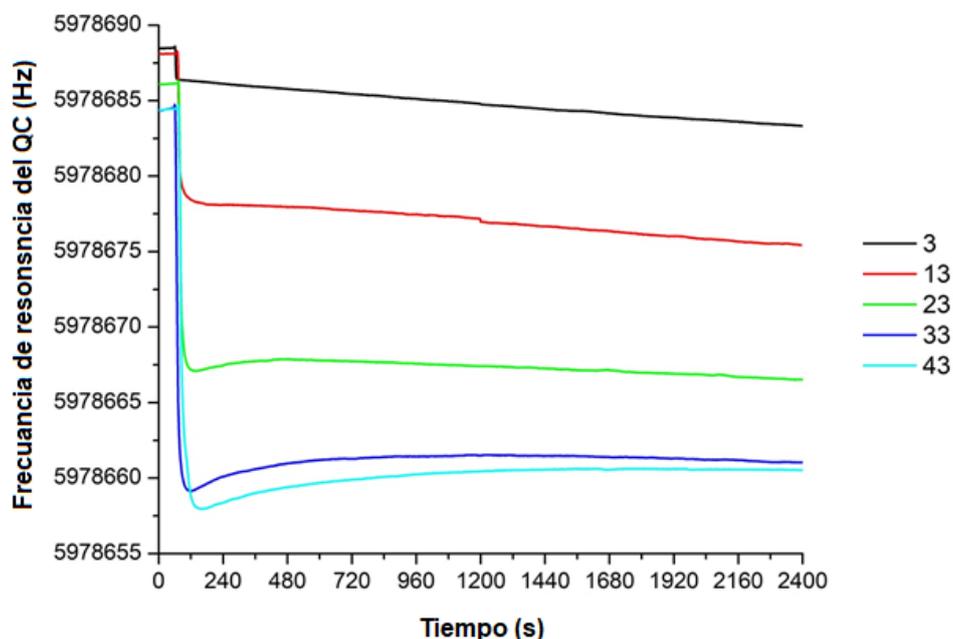


Figura 4.39. Cinéticas de adsorción para una película de GO con una masa de $32 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Los valores a la derecha de la figura se corresponden con la presión de CO_2 en la cámara medida en unidades de Torr.

Esto demuestra que el coeficiente de difusión en fase sólida, para el CO_2 en GO, es más chico que en los GO modificados químicamente. Las razones por las que se da la disminución de dicho coeficiente pueden ser varias, a continuación, se tratará es racionalizar esta observación teniendo en cuenta aspectos estructurales. Se ha visto experimentalmente que, a medida que el GO pierde grupos funcionales o bien su relación C/O aumenta, la distancia entre láminas disminuye y las láminas se hacen más planas. En este cuadro de situación, los depósitos de GO deberían, para la misma masa tener una distancia entre láminas más grande y estar más “arrugados”. Esto debería hacer que el gas se pudiera mover a una mayor velocidad dentro del espaciado interlamina. Sin embargo, lo que ocurre es exactamente lo opuesto, evidentemente la estructura química dentro del espaciado interlámina –ambiente por el que debe difundir el CO_2 – juega un papel más importante en el proceso de adsorción. En el GO este espacio contiene una cantidad considerable de grupos funcionales polares, capaces de interactuar muy eficientemente con el CO_2 , disminuyendo así la movilidad del gas. Por otro lado, la presencia de estos grupos polares hace que dentro del poro o espaciado se encuentre una mayor cantidad de moléculas de agua estructural que no se puede eliminar mediante vacío. De esta manera, para que las moléculas de CO_2 puedan interactuar con los grupos funcionales deberían desplazar a las moléculas de agua. Así, parece razonable el hecho de que los rGO modificados presenten una cinética de adsorción más rápida que el GO.

La disminución en la velocidad de difusión del CO₂ dentro del espacio interlaminar puede resultar ventajoso desde el punto de vista de su captura. Es decir, un mayor tiempo de residencia de la molécula podría producir el incremento de la capacidad de adsorción como producto de la combinación de dos procesos: adsorción y absorción. En lo siguiente, se describen experimentos para cuantificar la capacidad de absorción de los materiales grafénicos.

A partir de la medida de frecuencias de resonancia y por el tratamiento de los datos experimentales mediante de la ecuación de Sauerbrey, fue posible determinar la masa inicial de material depositado sobre el electrodo de oro (medido en UHV antes de llenar la cámara con CO₂). Para ello, se registra la disminución de la frecuencia de resonancia del cristal Δf en ausencia y presencia del depósito dentro de la cámara en UHV con el cristal termostaticado a 20 °C, y usando la **Ecuación 4.1** se calcula la masa depositada. Es importante puntualizar que esta ecuación sólo es válida en condiciones de baja presión, ya que, en presencia de una atmosfera gaseosa (o líquida) se producen pérdidas viscoelásticas (dependiendo el medio) que causan alteraciones en la frecuencia de resonancia del cristal que no son atribuibles a la masa. Como se puede ver en la **Figura 4.40 A**, el aumento en la presión de CO₂ en la cámara del sistema de medición produce la disminución de la frecuencia de resonancia del cristal de cuarzo, aun cuando éste no se encuentra cargado con el adsorbente. Dicho decaimiento, que tiene una respuesta cuadrática con la presión ejercida, no afecta de manera significativa a los valores de adsorción obtenidos para los materiales grafénicos, ya que éstas representan valores inferiores al 5 % del valor medido para los materiales empleados como adsorbentes (**Figura 4.40 B**).

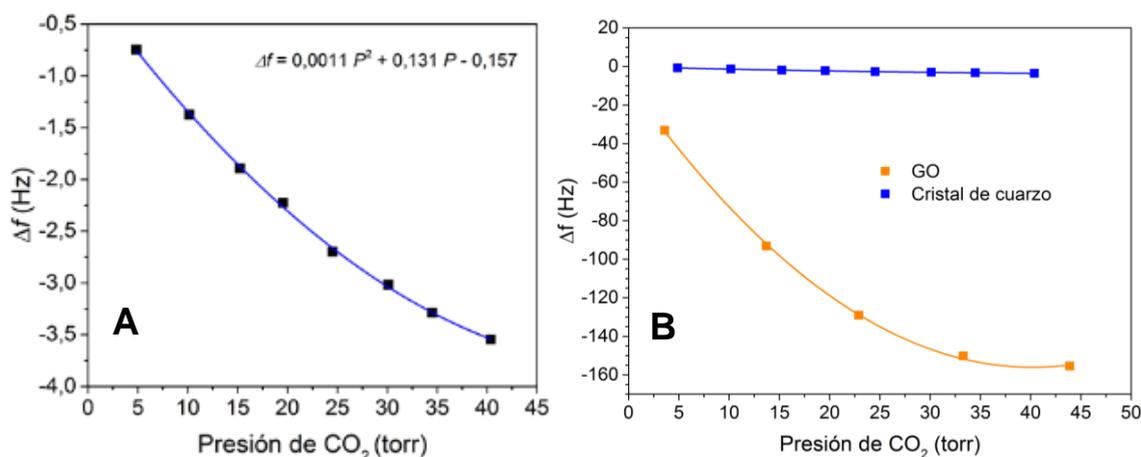


Figura 4.40. A. Gráfica que representa el cambio de la frecuencia de resonancia del cristal de cuarzo en función de la presión de CO₂ en el compartimiento de medición. **B.** Representación de los valores de la respuesta en el cambio de frecuencia en función de la presión de CO₂ del cristal de cuarzo desnudo (azul) y el cristal de cuarzo modificado con GO (naranja).

Una vez que se comprobó que las condiciones experimentales de medición fueron la correctas, se realizaron experimentos depositando GO y los mGO, y se los expuso a una

atmosfera de CO₂ con el objeto de cuantificar su capacidad de adsorción. Con los valores obtenidos de las cinéticas, se confeccionaron las respectivas isothermas de adsorción (T_{cte} = 20 °C) para cada uno de los materiales bajo estudio (**Figura 4.41.**). Para esto, se realizaron los cálculos de % en masa de CO₂ adsorbido empleando la siguiente ecuación:

$$\text{masa de CO}_2 \text{ adsorbido (\% másico)} = 100 \times \frac{\Delta f \text{ adsorción de gas}}{\Delta f \text{ material depositado}} \quad \text{Ecuación 4.3.}$$

en donde Δf adsorción de gas es el cambio en la frecuencia de resonancia del sistema cristal/GOs, como consecuencia del cambio de masa que se produce por la adsorción del gas. Δf material depositado es el cambio en la frecuencia de resonancia debido al cambio de masa del sistema resonante producido por su modificación con el material carbonoso. En resumen, Δf adsorción de gas es proporcional a la masa de gas adsorbido y Δf material depositado a la masa del material adsorbente.

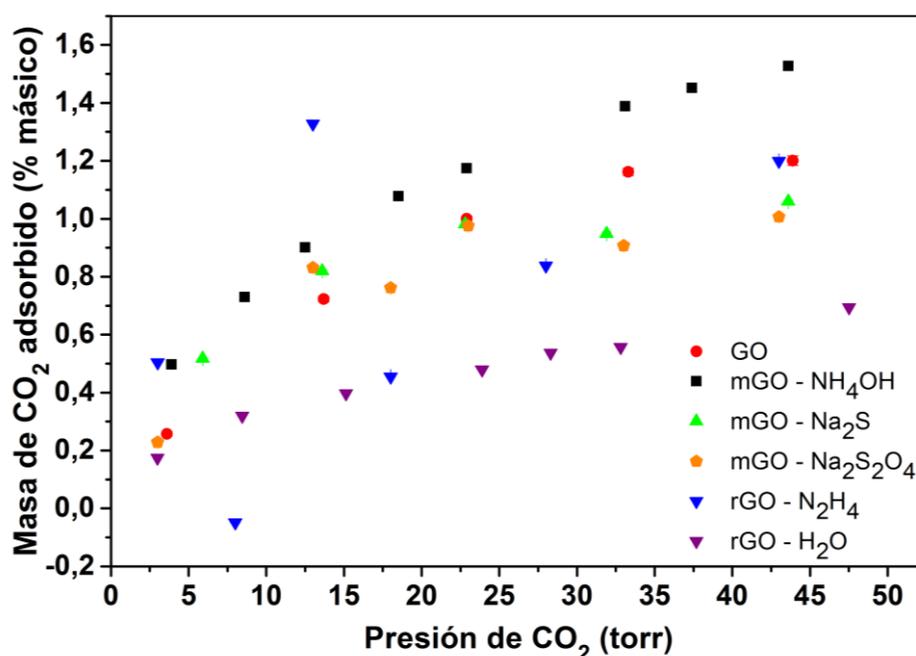


Figura 4.41: Isothermas de adsorción de CO₂, obtenidas a 20°C, correspondientes a los materiales derivados del GO, sintetizados en esta tesis.

En primer lugar, se ha observado que, a bajas presiones la diferencia en la capacidad de adsorción entre los distintos materiales disminuye. Si bien el depósito es de unas pocas láminas de grafeno, este comportamiento puede deberse a la micro porosidad de los depósitos. No obstante, las isothermas obtenidas para cada material (**Figura 4.41**) muestran que entre ellos existe una clara diferencia en las propiedades de adsorción. Las mismas pueden justificarse considerando variaciones en la estructura química de cada uno, considerando que los materiales se encuentran modificados por heteroátomos, poseen distinta relación de carbonos sp²/sp³ y hasta, en algunos casos, la existencia de cierta porosidad en las láminas.

En una primera aproximación, el análisis de la respuesta que presentan los materiales frente a la adsorción de CO₂ se realiza en función del heteroátomo con el que se encuentra modificado. En el caso de aquellos materiales que sólo presentan oxígeno en su estructura (GO y rGO H₂O) el porcentaje másico de adsorción de CO₂ es dependiente de la cantidad de funcionalidades oxigenadas, siendo el material con menor grado de reducción (GO) el que posee mayor capacidad de adsorción^{145a}. En estos casos, el CO₂ se adsorbe a la superficie de las láminas por interacciones del tipo puente hidrógeno que se dan entre uno de los oxígeno de la molécula gaseosa y los protones con características ácidas (grupos -OH presentes en ácidos, alcoholes alifáticos primarios y secundarios, hidroquinonas, etc.) presentes en los materiales (-OH···O=C=O).¹⁴⁸ Esto explica la baja capacidad de adsorción de CO₂ que se da cuando se usa rGO H₂O como adsorbente y, a la vez, confirma las afirmaciones realizadas en secciones anteriores, en donde se consideró a este material como el rGO con mayor grado de reducción. Para corroborar estas afirmaciones es necesario la reproducción de las isothermas producidas por el material rGO-N₂H₄, ya que las obtenidas presentaron una gran dispersión en los valores de capacidad de adsorción. Hay que mencionar que rGO-N₂H₄ presenta baja dispersabilidad en agua y por esto resulta difícil –de hecho, no se logró– obtener una película homogénea sobre el electrodo de oro que permitiera obtener resultados reproducibles.

De los materiales sintetizados, el que presentó mejor desempeño frente a la adsorción fue el material mGO-NH₄OH, el cual presentó una capacidad de adsorción un 40% mayor a la del GO. La importancia de la presencia de grupos funcionales nitrogenados en adsorbentes empleados para la captura de CO₂ es conocida, con lo cual este incremento es de alguna manera esperable.¹⁴⁹ De hecho, mGO-NH₄OH presenta en su estructura grupos funcionales que contienen nitrógeno. Como se ha demostrado en secciones anteriores, los espectros XPS del material muestran la presencia de grupos funcionales del tipo piridina, pirrolidina y oxinitruros, estando además de acuerdo lo encontrado para grafenos modificados utilizando condiciones de síntesis similares.^{142a} Por otra parte, si se consideran las condiciones de síntesis del material y las caracterizaciones realizadas sobre éste, el pH alcalino del medio de reacción provoca la funcionalización de las láminas de rGO con grupos oxigenados similares a los presentes en los materiales tratados con bases alcalinas. Todo lo expuesto indica que estamos ante la presencia de N y O en el mismo material y, evidentemente, esto produce un efecto sinérgico frente a la adsorción de CO₂. El mecanismo por el que se da el proceso de adsorción es similar al que ocurre en el GO, en donde la molécula de CO₂ interacciona formando puentes hidrógenos del tipo -OH···O=C=O y, además, se adsorbe sobre las funcionalidades nitrogenadas de tres diferentes maneras, entre las que se contemplan: i) interacciones del tipo puente hidrógeno entre hidrógenos de grupos amina y el oxígeno electronegativo del CO₂ (-NH···O=C=O)¹⁴⁸,

ii) interacciones ácido-base del tipo de Lewis en donde el par de electrones libres del nitrógeno son compartidos con el carbono electropositivo del CO_2 ^{150,151} dando a lugar a estructuras del tipo carbamato¹⁵² y iii) fuertes interacciones electrostáticas entre el cuádruplo presente en la molécula de CO_2 y regiones polares asociadas a grupos funcionales nitrogenados.¹⁵³ Este último tipo de interacciones también se dan en los materiales modificados con azufre mGO- Na_2S y mGO- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, cuyas isothermas se asemejan a las del GO. Si se compara a estos materiales con el rGO H_2O , la presencia de grupos funcionales azufrados, producen un incremento en la capacidad de adsorción, aunque no lo hagan con la misma efectividad presentada por los derivados del GO modificados con nitrógeno. En este sentido, los estudios realizados demuestran que el control sobre la estructura del material grafénico es de fundamental importancia para determinar no sólo la eficiencia, sino que también la velocidad de captura de CO_2 .

4.4.2. Materiales compuestos de auto ensamblados de óxido de grafeno reducido (ArGO) y nanopartículas de oro (AuNPs)

Estudios enmarcados dentro de este trabajo de tesis han demostrado que la estructura química del GO puede modificarse mediante tratamientos hidrotérmicos a baja temperatura ($< 100\text{ }^\circ\text{C}$), en presencia o no de aditivos moleculares al medio de reacción. En todos los casos, los cambios estructurales son importantes, aunque difíciles de identificar y cuantificar empleando técnicas analíticas y de microscopías convencionales. Una manera de poder obtener más información estructural es analizar el desempeño del sustrato grafénico frente a una reacción característica. Se conoce que el GO puede catalizar reacciones en química orgánica,¹⁵⁴ reacciones fotoquímicas,¹⁵⁵ electroquímicas,¹⁵⁶ etc. En este caso, se utilizó la capacidad del GO para actuar como potencial reductor de cationes metálicos. Particularmente, en este trabajo se utilizó el catión áurico para formar nanopartículas sin la necesidad de involucrar reductores químicos. Este sistema se eligió con un doble propósito: i) por una parte, utilizar la reacción de reducción de Au^{+3} como “indicador” de alteraciones en la estructura de grupos reductores durante los tratamientos, la reducción en general termina formando nanopartículas cercanas al centro reductor, que luego pueden detectarse mediante microscopía. Este aspecto fue abordado en el **Capítulo 4.1**, por lo que; ahora, se describe la segunda parte, en la que ii) combinando esta característica química junto a la capacidad de autoensamblado por reducción hidrotérmica en condiciones subcríticas, se podrían sintetizar aerogeles nanoestructurados, compuestos por óxido de grafeno reducido (ArGO-A) con nanopartículas de oro (AuNPs) homogéneamente dispersas. Este tipo de estructuras porosas ofrece grandes ventajas, como ser baja densidad, alta área superficial, buenas

propiedades mecánicas y alta velocidad de transporte de carga y masa, capacidad de diseño de las propiedades fisicoquímicas del material modificando químicamente los precursores, entre otras. Como se mencionó anteriormente, estas propiedades lo hacen un material con gran potencial en distintas áreas de aplicación: en energía (super-capacitores, baterías, celdas de combustibles, celdas solares, sensores, almacenamiento de H₂, almacenamiento de energía térmica), medioambiente (adsorción de gases contaminantes o tóxicos, remediación de aguas, fotocatalizadores, adsorción de CO₂) y medicina (andamios para ingeniería de tejidos). Una de las ventajas que ofrecen las propiedades reductoras de los óxidos de grafenos (GOs) dispersables en agua es que, en condiciones hidrotérmicas, puede realizarse en un único paso la síntesis de materiales porosos compuestos a base de rGOs-nanopartículas. Los métodos convencionales de síntesis en donde las nanopartículas son producidas por impregnación en la estructura 3D y su posterior reducción, en general, producen materiales cuya composición cambia con el volumen del monolito como consecuencia de fenómenos de difusión de los reactivos.

Con el objetivo de comprobar estas potenciales ventajas ofrecidas por la síntesis en un único paso, en comparación a la síntesis por impregnación, se realizaron síntesis de estructuras 3D rGOs-AuNPs utilizando ambas técnicas. Así, se obtuvieron los materiales denominados ArGO-A Au⁺³, ArGO-H Au⁺³(imp) y ArGO-A Au⁺³(imp). Una vez sintetizados y purificados estos materiales fueron caracterizados morfológicamente usando microscopía electrónica de barrido (SEM).

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Como puede observarse en la **Figura 4.42**, el material ArGO-A no es completamente homogéneo. El mismo, muestra tres regiones con diferente morfología estructural: una superficial relativamente compacta, con poco desarrollo de poros (**Figura 4.42 A**), inmediatamente después una zona de porosidad intermedia similar a una coraza (**Figura 4.42. B y C**) y; finalmente, en el interior, una morfología altamente porosa tipo esponja (**Figura 4.42. D**). En la **Figura 4.42 A** se observa que la superficie del aerogel presenta una estructura robusta y aparentemente compacta. En esta pueden encontrarse, en muy baja densidad superficial, poros superficiales con un tamaño del orden del micrómetro, formados por superposición de láminas de rGO. El aumento en la relación C/O que se da en el derivado grafénico (**sección 4.3**) durante el transcurso de la síntesis, hace que se establezcan interacciones del tipo Van Der Waals y, en particular, las π - π entre láminas adyacentes, produciendo la condensación de la dispersión acuosa, en una estructura entrecruzada, para dar lugar a un hidrogel poroso.^{157,91}

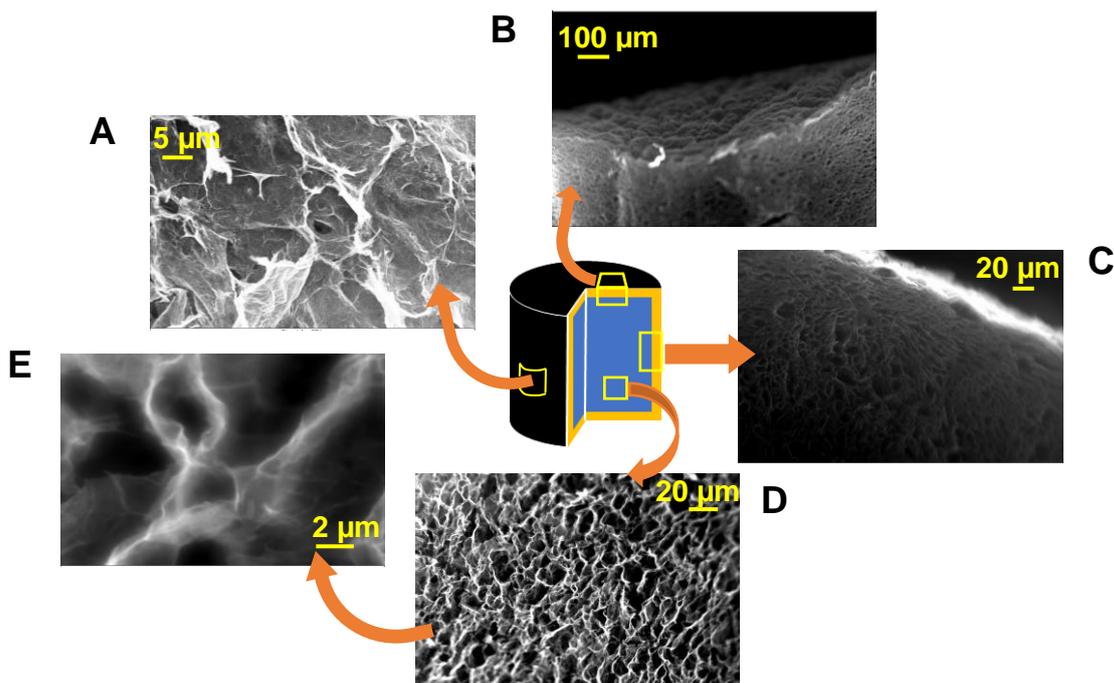


Figura 4.42. Imágenes obtenidas por microscopía SEM de diferentes secciones del material ArGO, con el fin de mostrar **A.** la superficie; **B.** y **C.** la estructura de la pared; **D.** la estructura porosa interna. **E.** morfología de poros.

Hacia el interior del material, aparece una región de 25 μm de espesor (en las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo), con propiedades intermedias y ubicada entre la zona compacta y porosa (ver **Figura 4.42 B y C**). En esta región, se observa una estructura de tipo coraza compuesta por una mayor densidad de láminas de rGO compactadas y orientadas en dirección paralela a la superficie del aerogel. Por último, en su interior el aerogel se evidencia como un material con poros bien definidos, con una gran polidispersión en tamaño y forma de los mismos¹⁵⁸.

Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X / SEM

El estudio de la distribución espacial de nanoestructuras de oro en los materiales compuestos se llevó a cabo mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX) montada en un microscopio SEM. El análisis de los datos obtenidos, permite detectar significativas diferencias entre ellos. En la **Figura 4.43 ii)** se muestra que en el caso del material ArGO A Au^{+3} , el oro se encuentra distribuido uniformemente en todo el volumen del aerogel. Por otra parte, en los materiales obtenidos por el método de impregnación del hidrogel (ArGO-H $\text{Au}^{+3}(\text{imp})$) y del aerogel (ArGO-A $\text{Au}^{+3}(\text{imp})$) (**Figura 4.43 iii) y iv)**, respectivamente) presentan, en ambos casos, un gradiente de concentración de oro cuyo máximo se da en la superficie del monolito y disminuye a medida que se ingresa al seno del material. Estas características pueden explicarse teniendo en cuenta la estructura superficial de los aerogeles e hidrogeles obtenidos.

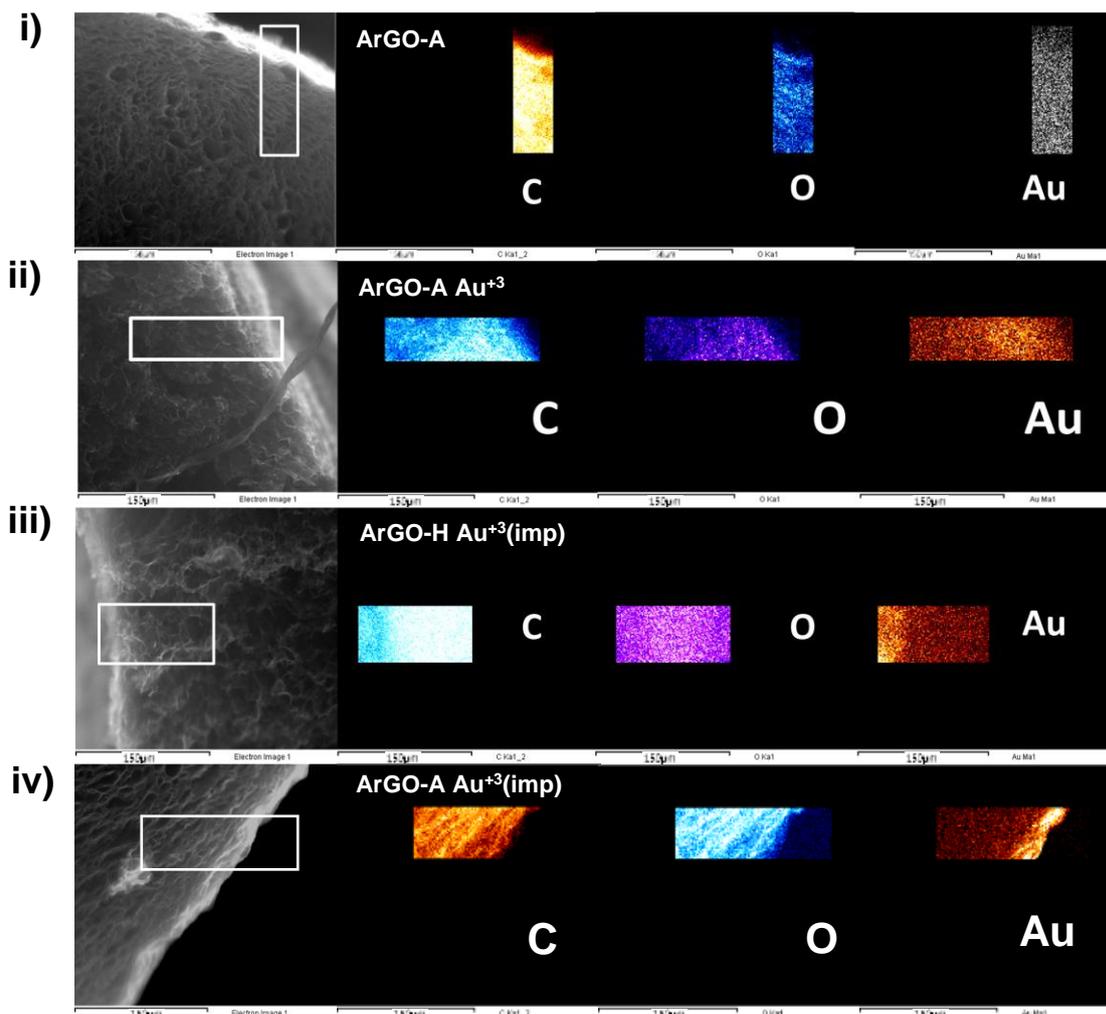


Figura 4.43. Imágenes SEM/EDX obtenidas de los materiales **i)** ArGO, **ii)** ArGO A Au⁺³, **iii)** ArGO H Au⁺³ (imp), **iv)** ArGO A Au⁺³(imp). En todas las imágenes se muestran las distribuciones de los elementos C, O y Au.

Como se explicó anteriormente, la superficie exterior consiste de una estructura cerrada con escasa presencia de poros formada por múltiples láminas de rGO solapadas. Esta superficie, sumada a la capa de porosidad intermedia que le sigue, genera una especie de membrana que dificulta la difusión de especies en solución hacia el interior del material, en este caso el catión Au⁺³. Además, como consecuencia las bajas presiones exigidas por la técnica de liofilización, en los aerogel se producen modificaciones estructurales que los convierten en materiales más hidrofóbicos. Es decir, debido a la reducción del material y a la eliminación del agua estructural la mojabilidad del aerogel se ve afectada y, como consecuencia, el ingreso de solución dentro del mismo.

Caracterización química de Au mediante espectroscopía XPS

Hasta el momento, se ha podido demostrar que la síntesis de estructuras 3D de rGO y oro es posible en un único paso. No obstante, y al igual a lo observado para las láminas de GOs dispersas en agua, se están produciendo transformaciones químicas en

la estructura de la cadena carbonada que hacen posible la reducción de átomos de Au^{+3} a Au^0 que, luego, terminan formando nanopartículas. El siguiente objetivo planteado implica investigar estos posibles cambios estructurales y así obtener información sobre las reacciones químicas involucradas durante el proceso de formación del hidrogel-AuNPs.

Como lo indican las caracterizaciones por EDX, realizadas sobre el material ArGO–A Au^{+3} , dentro del aerogel es posible encontrar una distribución uniforme de oro. No obstante, la técnica no permite conocer el estado de oxidación de los átomos de oro. Previamente, mediante microscopía AFM, se demostró que sobre las láminas de GO's obtenidos por dos diferentes protocolos de síntesis, se forman nanopartículas de tamaños polidispersas. Si bien se puede presuponer que las nanopartículas son de Au^0 , no se pueden descartar que exista en el material Au en estado de oxidación +3 ó +1, interaccionando con el GO. Para poder confirmar la presencia de Au^0 y analizar la presencia de especies oxidadas de Au, se realizaron experimentos de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) en el monolito ArGO-A Au^{+3} . En la **Figura 4.43 A**, se muestra la región del espectro XPS en el intervalo de energías que van desde 80 eV hasta 96 eV, donde se puede apreciar las señales producidas desde los orbitales 4f de las diferentes especies de Au (Au^0 , Au^{+1} , Au^{+3}).

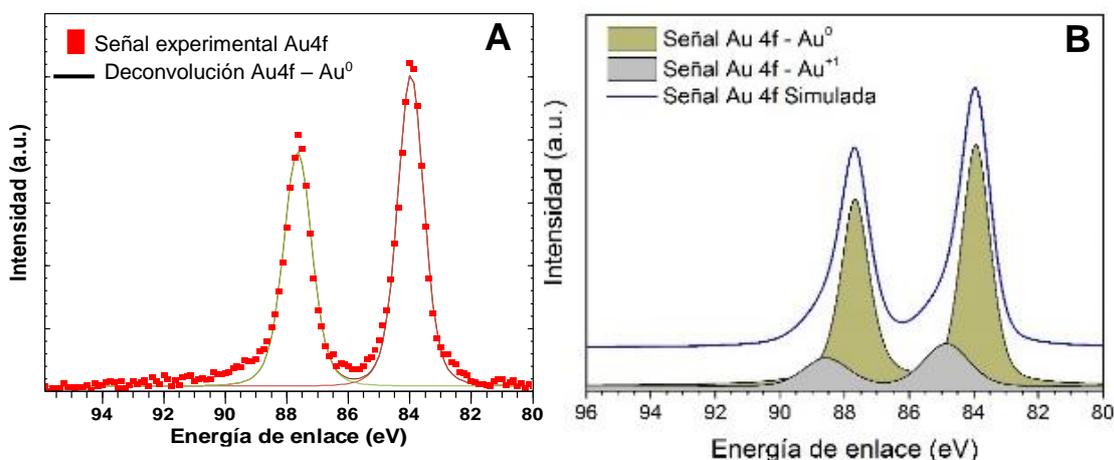


Figura 4.44. Espectros XPS de energía de electrones 4f de átomos de oro obtenido del material **(A.)** ArGO A Au^{+3} . **B.** Simulación del espectro XPS de una distribución de átomos de oro con estado de oxidación $\text{Au}^0/\text{Au}^{+1}(10:1)$.

La deconvolución del mismo arrojó la contribución de dos señales, cuyos máximos se posicionan en aproximadamente 84 eV y 87,5 eV; señales correspondientes a la emisión producida por especies de Au^0 presentes como nanopartículas.¹⁵⁹ Como se puede observar en la **Figura 4.43 A**, el ajuste realizado mediante el software Casa XPS del espectro con dos señales, no reproduce correctamente los valores experimentales obtenidos del material compuesto. En un intento por determinar si esta discrepancia se pueda deber a contribuciones de las especies Au^{+1} , a partir de datos bibliográficos¹⁶⁰ se simuló un espectro XPS para una distribución de especies de Au^0 y Au^{+1} con una relación atómica de $\text{Au}^0:\text{Au}^{+1}$

= 10:1. El resultado se muestra en la **Figura 4.43 B**; si se comparan los espectros del material compuesto con el obtenido por simulación, la similitud en la forma de ambos sugiere la existencia de especies de Au^{+1} dentro del aerogel modificado.

Caracterización química de aerogeles de óxido de grafeno reducido (ArGO)

Espectroscopía FT-IR por técnicas de reflectancia total atenuada (ATR)

Falta analizar el efecto que tiene la presencia de Au^{+3} sobre la estructura química del esqueleto carbonado del GO, su posterior reducción para dar lugar a la formación de AuNPs y cómo estos cambios de estructura pueden afectar el proceso de autoensamblado de rGO. Para esto, se realizaron estudios por espectroscopía de absorción IR a través del método de ATR para sólidos.

En la **Figura 4.44** se muestran los espectros FT-IR de los diferentes aerogeles sintetizados.

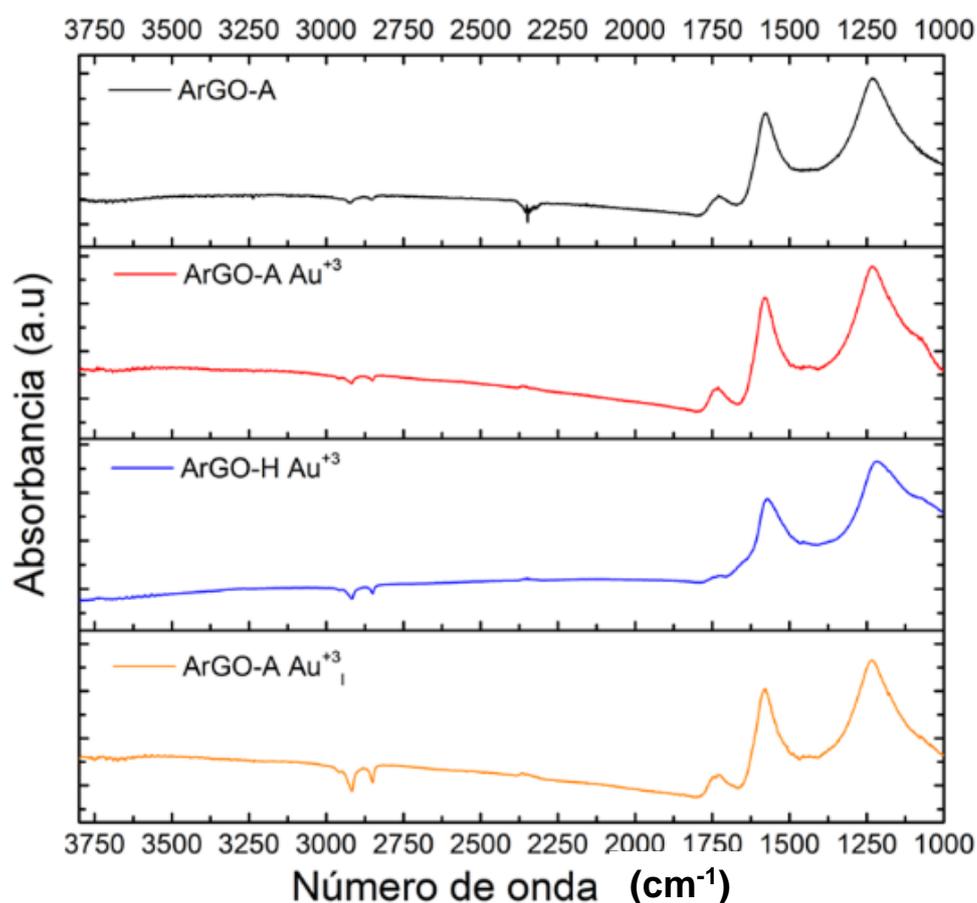


Figura 4.45: Espectros de absorción FT-IR obtenidos mediante la variante de reflectancia total atenuada (ATR) de los materiales ArGO y sus derivados modificados con oro mediante la técnica en un único paso, ArGO A Au^{+3} ; e impregnación: ArGO H Au^{+3} (IMP) y ArGO A Au^{+3} (IMP).

Así, a diferencia de los espectros de transmisión tomados para películas obtenidas por el secado de dispersiones de rGO en aire seco (**Capítulo 4.3**), en este caso se destaca la

ausencia de señales a altos números de onda, alrededor de los 3600 cm^{-1} . Esta banda ancha se corresponde con la absorción asignada a vibraciones de estiramiento de enlaces O-H (mayormente asociada a agua interaccionando fuertemente con la lámina de rGO)⁶⁷. Evidentemente, el secado por liofilización es más eficiente que por evaporación en aire seco a presión atmosférica. Por otra parte, en la región de bajas energías se observa la presencia de tres señales relativamente anchas. La señal a 1736 cm^{-1} presenta baja intensidad y al igual que en películas de rGO, se asigna a vibraciones de estiramiento de enlaces C=O en grupos carboxílicos y carbonílicos de derivados de ácido carboxílico, presentes en el borde y/o defectos estructurales. La segunda, de intensidad media y posicionada a 1580 cm^{-1} es producto de la vibración de estiramiento de los enlaces C=C presentes en los dominios gráfiticos de los rGO. Por último, la banda de mayor intensidad a 1230 cm^{-1} se debe a los sobretonos y vibraciones de enlaces C-O de los grupos remanentes en las láminas de rGO luego de la reducción.

La comparación de los espectros de los materiales compuestos ArGO-A Au^{+3} , ArGO-H Au^{+3} A(imp) y ArGO-A Au^{+3} (imp) con el del material ArGO-A; como consecuencia de la reacción con oro, se puede encontrar la aparición de tres señales de baja intensidad de absorción a 1080 cm^{-1} y 1440 cm^{-1} . Además, se observan cambios en la relación de intensidades entre las señales a 1720 cm^{-1} y 1580 cm^{-1} . Así, y marcando una clara diferencia con el caso de los materiales compuestos de GO/ Au^{+3} , los espectros resultantes de los aerogeles muestran la disminución en la señal correspondiente a la vibración de enlaces C=O (1720 cm^{-1}). Estos datos, en principio, indicarían que durante el proceso de formación de estructuras 3D y la formación de AuNPs, el proceso hidrotérmico produce reducción de los nuevos grupos funcionales generados en el material gráfenico. Como resultado, la estructura química de los aerogeles de rGO, se vería modificada por la presencia de Au^{+3} en el medio de reacción.

Caracterización del sustrato carbonoso mediante espectroscopía XPS

La modificación de la estructura química del esqueleto de los GO modificados es un tema que ha sido ampliamente discutido a lo largo de esta tesis. Con el objetivo de disponer de más información sobre los cambios estructurales que se producen en condiciones hidrotérmicas subcríticas, se realizaron estudios de XPS sobre los materiales ArGO-A y ArGO-A Au^{+3} .

Hasta el momento y, con el fin de evitar caer en subjetividades, a la hora de cuantificar las modificaciones estructurales por XPS, los análisis realizados sobre los espectros fueron llevado adelante cualitativamente. Además, en consideración de que se obtiene más información, para el análisis de la estructura química de los materiales se puso

atención mayoritaria a los espectros de absorción FT-IR. No obstante, no se puede negar la importancia y utilidad que tienen los datos obtenidos por XPS para el análisis de este tipo de materiales.

Así, con el fin de verificar si las modificaciones estructurales son causadas por la presencia del catión Au^{+3} durante la síntesis de los mismos, se realizó un análisis mediante la deconvolución de dichos espectros.

Al igual que en análisis realizados en secciones anteriores, el grado de reducción de los materiales se calcula a partir de las áreas de C1s y O1s presentes en los espectros XPS de ambos materiales. Para ello, los espectros se corrigieron utilizando una línea de base del tipo “Shirley”, para luego calcular el área bajo la curva de ambas señales A_{C1s} y A_{O1s} . Dichas áreas, bajo las condiciones de medición, pueden ser consideradas proporcionales a la concentración atómica; por lo que el cociente $A_{\text{C1s}}/A_{\text{O1s}}$ produce como resultado la relación C/O en los materiales bajo estudio. En este trabajo, se encontraron relaciones C/O de 5,94 y 5,52 para ArGO-A y ArGO-A Au^{+3} , respectivamente; las que, expresados a valores de relaciones atómicas C:O, arrojaron valores de 6:1 y 5,5:1, respectivamente. Esto confirma la diferencia existente en el grado de reducción de los materiales obtenidos en ausencia (ArGO-A) y presencia (ArGO-A Au^{+3}) de oro, siendo el último material el que contiene más oxígeno.

Por otro lado, mediante deconvolución de las señales correspondientes al C1s y O1s, se pueden obtener datos cualitativos y cuantitativos sobre la naturaleza y entorno químico de los átomos de C y O presentes en la muestra. Deconvolucionando la señal a energías de enlace entre 282-294 eV, correspondiente a electrones provenientes de orbitales 1s de átomos de carbono, C1s (**Figura 4.45**), se puede obtener información referente a los distintos tipos de átomos de C presente en el material carbonoso.

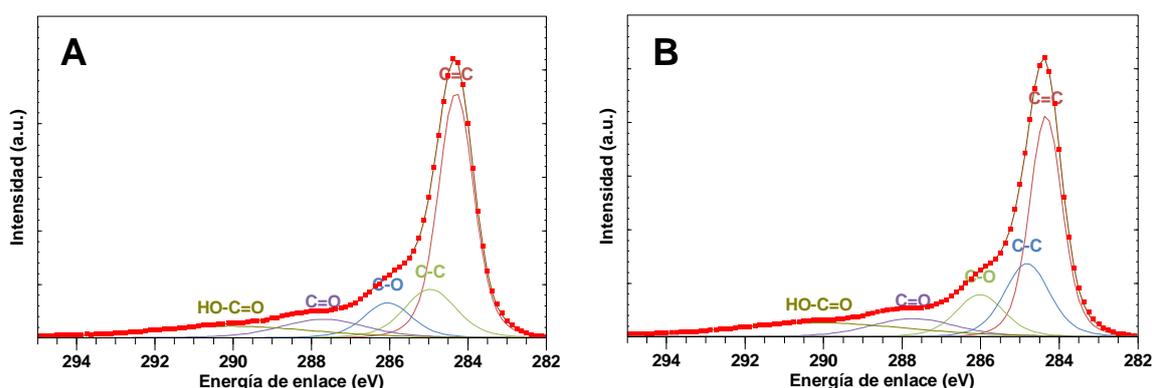


Figura 4.46. Espectros XPS de electrones 1s de átomos de carbono obtenido del material **A.** ArGO **A** **B.** ArGO Au^{+3} . En los mismos se muestran las señales resultantes luego de realizado el análisis espectral.

De acuerdo a lo informado en la literatura,¹⁶¹ se eligieron diferentes tipos de átomos de carbono, los involucrados en enlaces $\text{C}=\text{C}$ de los dominios gráficos (284,3 eV), C-C de enlaces no oxigenados presentes en defectos y bordes (284,9 eV), C-O correspondiente a

grupos funcionales carboxílicos, anhídridos, ésteres, éteres, epóxidos, lactonas y alcoholes (285,9 eV); C=O de diferente extensión de conjugación con regiones aromáticas (287,8 eV) y HO-C=O (289,0 eV) en residuos de borde.

Los valores de concentración obtenidos de los espectros XPS de la nanoestructura sintetizada en ausencia y presencia de oro se muestran en la **Tabla 4.8**.

	ArGO-A			ArGO-A Au ⁺³		
	Posición (eV)	Conc. %	C _x /C _{C=C}	Posición (eV)	Conc. %	C _x /C _{C=C}
C=C	284,3	53,10	1	284,3	46,50	1
C-C	285,0	15,40	0,29	284,9	14,90	0,32
C-O	286,0	10,20	0,19	285,9	14,80	0,31
C=O	287,7	9,60	0,18	287,8	8,20	0,17
HO-C=O	290,0	11,70	0,22	290,0	15,60	0,33

Tabla 4.8. Posiciones en energía de las señales de electrones C1s para muestras de ArGO y ArGO-A Au⁺³. A partir de las concentraciones calculadas por el área de la señal deconvolucionada (Conc. %), se estableció la proporción relativa de la especie a calcular su proporción (Cx) frente al área de la señal de enlaces C=C.(C_x/C_{C=C}).

Se observa que la proporción de carbonos asociados a defectos sp³ y a grupos oxigenados (C_x/C_{C=C}) es mayor en el material tratado en presencia de Au⁺³. Esto sugiere que, al igual que en el caso de GO tratado con Au⁺³, se produce una reducción del ión áurico a oro metálico, con la consecuente oxidación del material carbonoso. Dicho aumento en el grado de oxidación, viene acompañado por el aumento en las cantidades atómicas de los componentes C-O y HO-C=O. Si bien los datos muestran un aumento en el grado de oxidación, el aumento en la proporción de las especies oxigenadas no es el mismo en todos los casos. En realidad, es lo que se esperaría para una reacción redox, donde las especies menos oxidadas se convierten en más oxidadas. Así, la concentración relativa de ácido carboxílico y C-O aumentan considerablemente mientras que, las especies C=O, permanecen sin mucha variación. Para poder dar una explicación a este tipo de comportamiento, se debería conocer con más detalle el mecanismo de reducción del Au⁺³ por GO. Además, para complicar la interpretación, hay que tener en cuenta que: i) el Au⁺³ es un oxidante muy fuerte en pH ácido y muchas de estas funcionalidades oxigenadas terminan en la producción de CO₂, que no es detectada en el espectro XPS y ii) en condiciones hidrotérmicas subcríticas los grupos funcionales formados por reacción con el Au⁺³ pueden reaccionar entre ellos o bien sufrir reacciones de eliminación o descarboxilación.

El cambio en la distribución de especies oxidadas en el monolito tratado en presencia de Au⁺³ en comparación con el que no contenía la especie oxidante es evidente al analizar el espectro XPS en la región entre 526 y 541 eV (**Figura 4.46**).

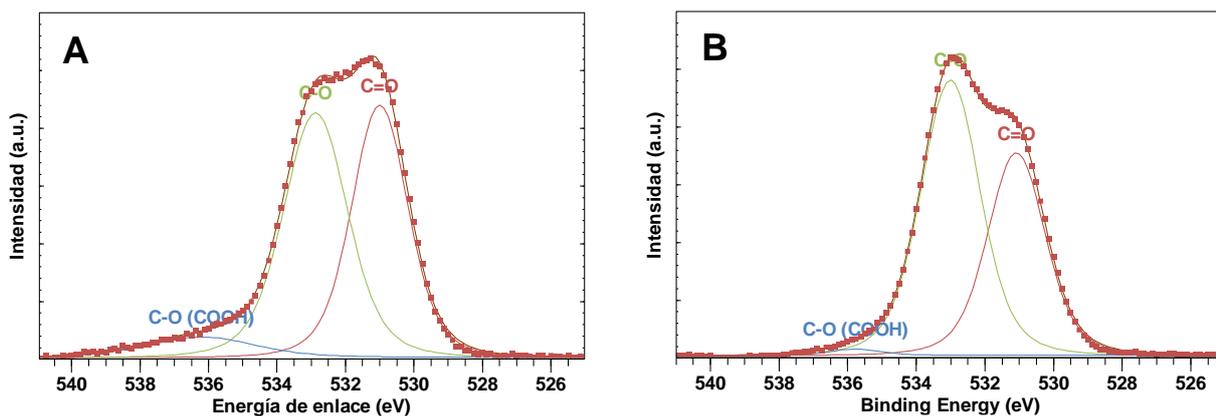


Figura 4.47 Espectros XPS de O1s obtenido del material **A.** ArGO-A y **B.** ArGO-A Au⁺³. En los mismos se muestran las señales resultantes luego de la deconvolución.

Esta es la región donde se encuentra la energía cinética característica de un fotoelectrón emitido desde el nivel 1s del oxígeno. Esta banda se deconvolucionó en tres señales correspondientes a oxígenos en enlaces C-O (531,1 eV), C=O (533 eV) y HO-C=O (535,8 eV),^{93a} permitiendo apreciar las diferencias en la distribución de grupos marcados anteriormente.

En resumen, la presencia del catión Au⁺³ produce cambios en la estructura química final de los aerogeles. Los datos de XPS muestran que junto a la producción de Au reducido (Au⁺¹ y Au⁰) se producen defectos sp³ y grupos oxigenados a expensas de la disminución de C asociado a dominios gráficos sp².

4.4.3. Diseño de materiales compuestos de Li₂S y rGO para cátodos de baterías Li-S

Debido a su alta densidad de energía teórica (2,6 kWh kg⁻¹, aproximadamente un orden de magnitud mayor que las baterías convencionales de ion-litio) y, a su bajo costo de producción, las baterías de litio-azufre (Li-S) han sido objeto de gran atención durante la última década. Esto, las ha convertido en una potencial alternativa como “dispositivos de próxima generación” para el almacenamiento de altas densidades de energía y, así, satisfacer las futuras demandas energéticas del mercado.¹⁶²

Desafortunadamente, la aplicación práctica de las baterías Li-S aún se ven retrasadas por dos causas: la baja (re)utilización del azufre y la rápida pérdida de capacidad de carga. Esto último, ocurre como consecuencia de múltiples factores, la mala conductividad eléctrica/iónica del sulfuro/(di)sulfuro de litio (Li₂S₂/Li₂S, $\rho_{\text{Li}_2\text{S}} > 10^{12} \Omega\text{m}$, $D_{\text{Li}} \approx 10^{15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$); los grandes cambios de volumen del material activo que se dan durante los ciclos de carga y descarga de la batería y; principalmente, por el llamado efecto de transporte (del inglés *shuttle effect*) de los intermediarios de polisulfuro de litio (LiPS). Este efecto no deseado se presenta cuando los polisulfuros de cadena larga (Li₂S_n, $8 \geq n > 4$),

que son formados durante el proceso de descarga, se solubilizan en los electrolíticos apróticos que comúnmente son empleados en baterías de Li y migran desde el cátodo al ánodo. Este proceso de migración se produce como consecuencia del gradiente de concentración y del campo eléctrico. Cuando los LiPS alcanzan el ánodo de litio se reducen a $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$, formando una película que pasiva la superficie del mismo. Durante el proceso de carga, aquellos intermediarios de LiPS remanentes que no han reaccionado, se reoxidan difundiendo nuevamente hacia al cátodo de azufre. Resulta así que dicho efecto de transporte produce una baja utilización de materiales activos, alta auto-descarga, baja eficiencia coulombica y la degradación del ánodo de litio.^{162a, 163}

En bibliografía existen numerosos trabajos en los se proponen diferentes estrategias para superar estos problemas. En los mismos se contemplan el diseño de nuevos cátodos de azufre nanoestructurados;^{162c, 164} el desarrollo de aditivos electrolíticos específicos, capaces de interactuar con los intermediarios polares de LiPS;¹⁶⁵ la reconfiguración de la celda de Li-S mediante el empleo de una capa intermedia conductora o un separador híbrido recubierto con una capa funcional;¹⁶⁶ y la protección de los ánodos de litio.¹⁶⁷ A pesar de estos avances, aún no ha sido posible superar estas deficiencias en las baterías con alto contenido de azufre, necesarias en los sistemas de almacenamiento de energía a gran escala.¹⁶⁸

En este contexto, la química de la reacción electroquímica entre el Li y disulfuro de molibdeno (MoS_2) se presenta como una potencial alternativa para suplir las falencias de los dispositivos de Li-S. El MoS_2 ha sido ampliamente estudiado en electrodos de intercalación (como cátodo) y de conversión (como ánodo) en baterías de litio primarias y secundarias, respectivamente.¹⁶⁹ Se conoce que el MoS_2 (fase 2H) reacciona reversiblemente con un mol de iones Li^+ para formar Li_xMoS_2 (fase 1T) a través de una reacción de intercalación a un potencial de $\approx 1.1\text{V vs. Li/Li}^+$ ($\text{MoS}_2 + x \text{Li}^+ + x \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}_x\text{MoS}_2$; $0 < x \leq 1$).¹⁷⁰ A potenciales $< 0,6 \text{ vs Li/Li}^+$, se produce la conversión electroquímica de MoS_2 a Li_2S y Mo^0 por la reacción de más de un mol de Li por mol de MoS_2 .¹⁷¹ En el proceso inicial de descarga se registran capacidades por encima de 1100 mAh g^{-1} , valor que es significativamente alto si se considera que para la reacción de conversión completa del MoS_2 ($\text{MoS}_2 + 4\text{Li}^+ + 4\text{e}^- / 2 \text{Li}_2\text{S} + \text{Mo}^0$) la capacidad teórica es de 669 mAh g^{-1} . Esta capacidad, que resulta anormalmente alta, generalmente se atribuye a la degradación del electrolito y la capacidad de almacenamiento resultante de la intercalación/inserción de Li^+ en los sitios con defectos de MoS_2 o en estructuras de carbono utilizadas como soporte/aditivo conductor.¹⁷² Además, generalmente, se cree que el producto de descarga (Li_2S) se convierte reversiblemente a MoS_2 en el proceso de carga posterior. Sin embargo, estudios experimentales y teóricos han demostrado que, después de la descomposición completa de MoS_2 a Li_2S (y Mo^0), los siguientes ciclos de carga/descarga son controlados

por la química del par redox $\text{Li}_2\text{S}/\text{S}$ ($\text{Mo} + 2\text{Li}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Mo} + 2\text{S} + 4\text{Li}$).^{170, 173} Por lo tanto, después del ciclo inicial el mecanismo de reacción sugiere que el electrodo actúa como un electrodo de azufre, el cual es quien contribuye principalmente a la capacidad específica en los ciclos de descarga/cargas posteriores. Como se ha nombrado en la **Sección 1**, las propiedades fisicoquímicas del grafeno, el óxido de grafeno (GO) y el óxido de grafeno reducido (rGO) han convertido a estos materiales en potenciales alternativas para diversas aplicaciones de conversión y almacenamiento de energía en general¹⁷⁴ y baterías de Li-S en particular.¹⁷⁵ En este sentido, los estudios y caracterizaciones físicoquímicas que han sido llevadas adelante en el transcurso de esta tesis, han brindado información valiosa y necesaria a la hora de aplicar procedimientos para la obtención de derivados del GO con propiedades fisicoquímicas específicas.

Tanto la gran relación de aspecto de las láminas (2D), como el tipo y número de grupos funcionales de las mismas, hicieron posible el diseño de protocolos hidrotérmicos de síntesis por las que se generaron materiales con arquitecturas tridimensionales y con un grado de reducción determinado (menor al del GO). Por lo tanto, aprovechando la simplicidad de dichos protocolos y las propiedades de estos materiales monolíticos, se plantea el diseño de un nuevo material que contribuya a suplir las problemáticas presentadas en los cátodos de dispositivos de Li-S; haciendo foco principal en el denominado efecto de transporte de los polisulfuros. Para esto, se generaron aerogeles compuestos de MoS_2 y rGO que; mediante tratamientos electroquímicos posteriores, han sido transformados en un nuevo material nanoestructurado conformado por nanopartículas de Li_2S envueltas por unas pocas láminas de rGO ($\text{Li}_2\text{S}@r\text{GO}$).

Síntesis del precursor para el cátodo: $\text{MoS}_2@r\text{GO}$.

La síntesis del material precursor del cátodo presenta varios desafíos. El principal es que se requiere de un material poroso con alto contenido de MoS_2 (no conductor) sin perder estabilidad química, mecánica y, sobre todo, conductividad eléctrica. Para satisfacer estos requerimientos, se ideó la síntesis de un material compuesto a base de grafenos que por tratamiento hidrotérmico bajo condiciones subcríticas permitiera obtener un hidrogel híbrido $\text{MoS}_2@r\text{GO}$.

Desde un principio, se pensó que el hecho de maximizar las interacciones entre los grupos funcionales oxigenados del material grafénicos y el MoS_2 sería muy importante para lograr la estabilidad de la dispersión que, luego, sería sometida a condiciones hidrotérmicas. Por otra parte, la proporción másica de los materiales y, particularmente los tamaños relativos de las láminas de ambos, serían determinantes no sólo para contribuir a la estabilidad de la dispersión; sino también, para incrementar el número de interacciones

que permiten la formación y que son responsables de la posterior estabilidad mecánica del monolito. Por un lado, se postula que, en la medida que la lámina de material carbonoso sea mucho más grande que las del segundo material (en este caso MoS_2), esta será la que determine y por tanto asegure la formación del monolito 3D durante el proceso hidrotérmico. Teniendo en cuenta la densidad de grupos funcionales y los tamaños de lámina, se pensó que de los materiales sintetizados a lo largo de esta tesis el GO cumplía “*a priori*” con los requisitos necesarios del material carbonoso. Por otra parte, se requería que el MoS_2 se encontrara finamente dividido para asegurar buena interacción con el GO. El MoS_2 es un material laminar y, por tanto, puede ser exfoliado, con lo cual, de lograrse la exfoliación en al menos unas pocas láminas de espesor, garantizaría una buena interacción entre componentes. La naturaleza laminar de estos materiales, sumado a la interacción entre los grupos funcionales del GO y el MoS_2 evitaría el fenómeno de segregación y reapilamiento durante la síntesis hidrotérmica. Finalmente, el tamaño relativo de láminas entre los dos componentes era fundamental para la estabilidad de la dispersión, la posterior formación del monolito y, sobre todo, para lograr una buena conductividad eléctrica. Resulta así que se pensó en exfoliar polvo de MoS_2 (diámetro $< 2 \mu\text{m}$) para asegurar un tamaño de lámina muy inferior al del GO. Este polvo resultó fácil de dispersar en agua, hecho que permitió intentar su exfoliación en este medio por simple sonicado. La síntesis realizada siguiendo este razonamiento permitió obtener dos hidrogeles que, mediante liofilización y posterior pretratamiento a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de argón, produjeron aerogeles de rGO y de $\text{MoS}_2@\text{rGO}$. Estudios realizados por análisis termogravimétrico (TGA) han demostrado que los materiales compuestos presentan altos valores de carga de MoS_2 ; más precisamente, los aerogeles $\text{MoS}_2@\text{rGO}$ presentaron una composición de 86,9% de MoS_2 de la masa total de la muestra.

La morfología de los materiales sintetizados se caracterizó empleando microscopía electrónica de transmisión (TEM) y barrido (SEM) (**Figura 4.47**). En este caso, el aerogel de rGO sintetizado presenta la estructura ya expuesta en la **Sección 4.4.2** Por su parte, el material compuesto $\text{MoS}_2@\text{rGO}$ sintetizado hidrotérmicamente presenta una morfología similar a la del aerogel de rGO (**Figura 4.47 D**). Esto último resulta muy llamativo, ya que se podría esperar que con la carga tan alta de MoS_2 , esta impidiera el fenómeno de autoensamblado necesario para la formación del hidrogel. El otro punto de interés aquí es conocer si durante alguna etapa del tratamiento se produce segregación o reapilamiento del MoS_2 . Un análisis microscópico con mayor resolución permite corroborar que el MoS_2 se encuentra homogéneamente distribuido dentro del material (**Figura 4.47 E y F**).

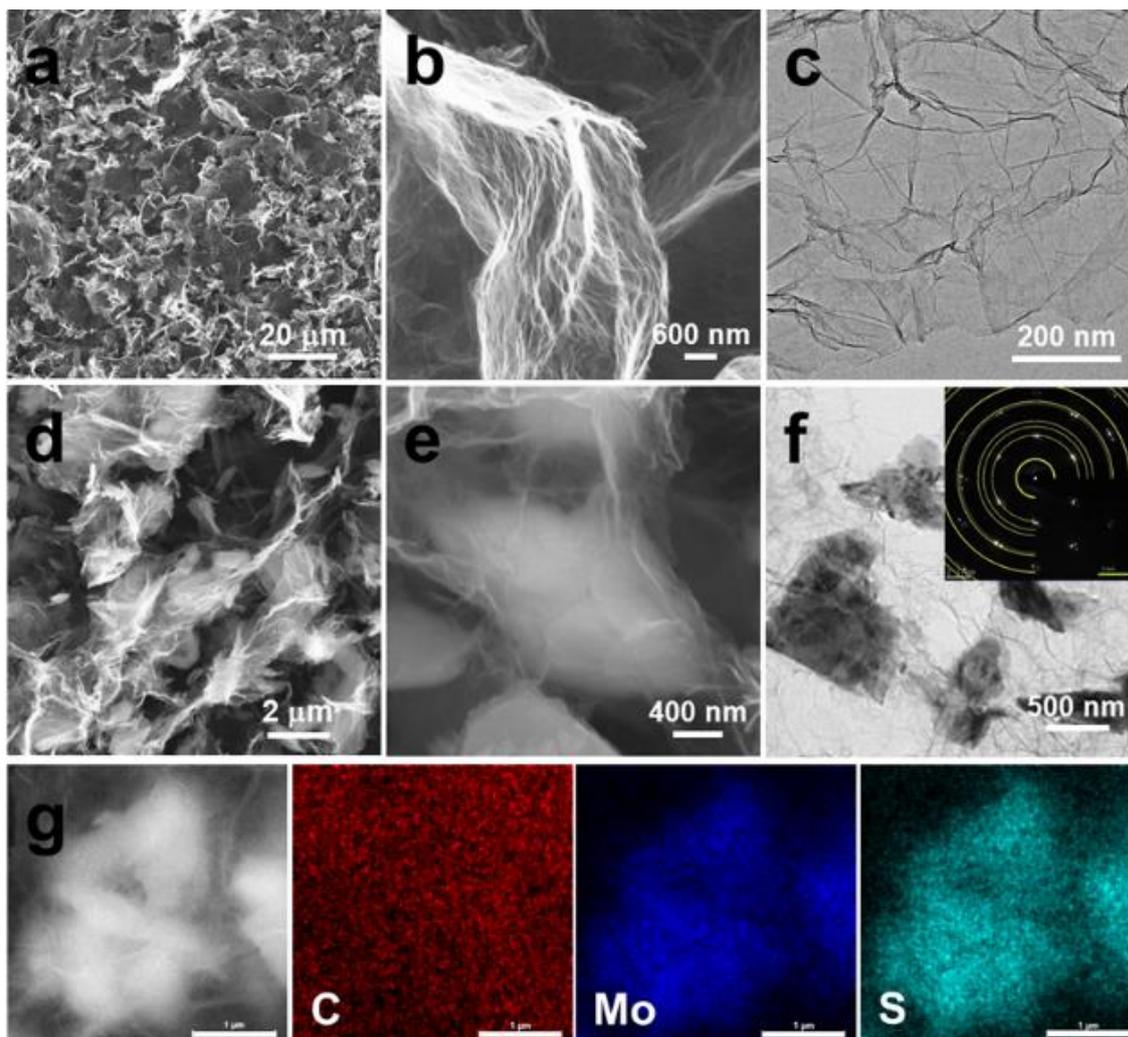


Figura 4.48. Imágenes SEM de **(a)** baja **(b)** mayor ampliación y **(c)** TEM del aerogel de rGO. Imágenes SEM de **(d)** baja **(e)** mayor ampliación y **(f)** TEM con el patrón SAED (imagen interna) del material compuesto MoS₂@rGO. **(g)** Segunda imagen SEM de material compuesto MoS₂@rGO y su correspondiente mapeo de elementos C, Mo y S obtenido por EDX. La barra interna indica la escala de 1 μm. Todas las imágenes fueron tomadas luego del pretratamiento que comprende el calentamiento de los aerogeles a 900°C en una atmósfera de argón.

Adicionalmente, la difracción de electrones de área selecta, SAED por sus siglas en inglés (Figura inserta en **Figura 4.47 f**), muestra un patrón hexagonal múltiple, indicando el carácter cristalino de ambos componentes y el apilamiento AB de láminas rGO y MoS₂ (simetría *P6₃/mmc*).¹⁷⁶ Finalmente, la espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) demuestra la distribución uniforme de C, Mo y S en toda la muestra, verificando la formación de un híbrido estructural entre el MoS₂ y el aerogel de rGO (**Figura 4.47 g**).

Los resultados confirman, en cierta manera, que la estrategia de síntesis empleada fue correcta. Estudios previos, han demostrado que la morfología y la microestructura final de materiales compuestos de rGO y MoS₂ es fuertemente dependiente de la composición de los reactivos MoS₂:rGO en la mezcla inicial de reacción.¹⁷⁷ No obstante, las características monolíticas de los aerogeles de rGO se ve conservada en el material compuesto final aún con altas proporciones de MoS₂ (86.9% en masa). Esto estaría

indicando que la presencia del MoS₂ sobre las láminas del GO no resultan un factor determinante a la hora de producirse el autoensamblado de los componentes. El tamaño relativo de las láminas de cada componente es un factor al que en la literatura no se le ha prestado demasiada atención y, evidentemente, en este tipo de materiales compuestos, parece ser un factor determinante. En resumen, las interacciones establecidas entre el MoS₂ y los grupos funcionales de la superficie del GO evitan la auto agregación de las nanoestructuras de MoS₂ durante el tratamiento hidrotérmico. No obstante, dichas interacciones entre los componentes son fuertes, ya que permiten el entrecruzamiento de las láminas de GO durante la reacción hidrotérmica. Esta condición resulta necesaria para dar lugar a la formación de la matriz carbonosa (bajo condiciones hidrotérmicas) y; por ende, la fabricación de un material compuesto monolítico con altos niveles de carga de MoS₂.^{177b} Finalmente, la formación de este tipo de materiales híbridos 3D nanoestructurados, lleva a pensar que la síntesis de hidrogeles a base de GO (llevada adelante mediante condiciones hidrotérmicas subcríticas) debe ser estudiado en mayor detalle; ya que, como método, presenta un potencial muy importante –quizás mucho más del que se cree– para la obtención de materiales 3D compuestos a base de GO, rGO o mGO dispersables.

Síntesis electroquímica y evaluación del material Li₂S@rGO como cátodo en dispositivos de Li-S.

La conversión completa del precursor (MoS₂@rGO) en el material activo que formará parte del electrodo (Li₂S@rGO) se realiza electroquímicamente. Esta parte y su posterior uso y caracterización como parte de la batería fue realizada por el Dr. Juan Balach en el Instituto Leibniz de Investigación en Estado Sólido y Materiales (Dresden, Alemania). El material compuesto MoS₂@rGO fue usado como cátodo en la batería de Li-S. Una vez ensamblado y dentro del dispositivo, se le realizó un ciclo de carga/descarga entre 0,01 y 3,00 V vs Li/Li⁺ (procedimiento que, posteriormente, será llamado ciclo de activación).¹⁷⁸ Luego, el rendimiento electroquímico del compuesto Li₂S@rGO fue estudiado en el intervalo de potenciales que comprenden desde 0,8 hasta 3,00 V.

Con el fin de comparar el rendimiento del material sintetizado (MoS₂@rGO) con la mezcla de los componentes, se fabricó un nuevo cátodo (referencia) mezclando el aerogel rGO con las partículas de MoS₂ en proporciones másicas similares a las empleadas en la síntesis del material MoS₂@rGO (87% en masa). Como se observa en la **Figura 4.48 a**, ambos cátodos, el fabricado con Li₂S@rGO y Li₂S/rGO, presentan similares y altos valores de capacidad inicial, 975 mAh g_{Li₂S}⁻¹ (1401 mAh g_S⁻¹) y 956 mAh g_{Li₂S}⁻¹ (1373 mAh g_S⁻¹), respectivamente. Después de 50 ciclos, el cátodo compuesto por Li₂S@rGO exhibe una capacidad de 606 mAh g_{Li₂S}⁻¹ (870 mAh g_S⁻¹) y una eficiencia coulombica (EC) de 99.8%.

En contraste, el cátodo $\text{Li}_2\text{S}/\text{rGO}$ mantiene su capacidad durante los primeros 20 ciclos, pero después del ciclo 30, la misma tiende a decaer con mayor velocidad que con la que decae la capacidad del electrodo compuesto por $\text{Li}_2\text{S}@r\text{GO}$. Así, la capacidad específica del cátodo $\text{Li}_2\text{S}/\text{rGO}$ disminuye hasta alcanzar un valor de $448\text{mAh g}_{\text{Li}_2\text{S}}^{-1}$ ($644\text{mAh g}_\text{S}^{-1}$) y con una EC de 104.5%. Este aumento en la EC, respecto al cátodo de $\text{Li}_2\text{S}@r\text{GO}$, es un buen indicio de reacciones secundarias que se dan a lugar en el electrodo; por ejemplo: desprendimiento de las partículas Li_2S de la matriz de rGO y/o la descarga del electrolito en el electrodo.

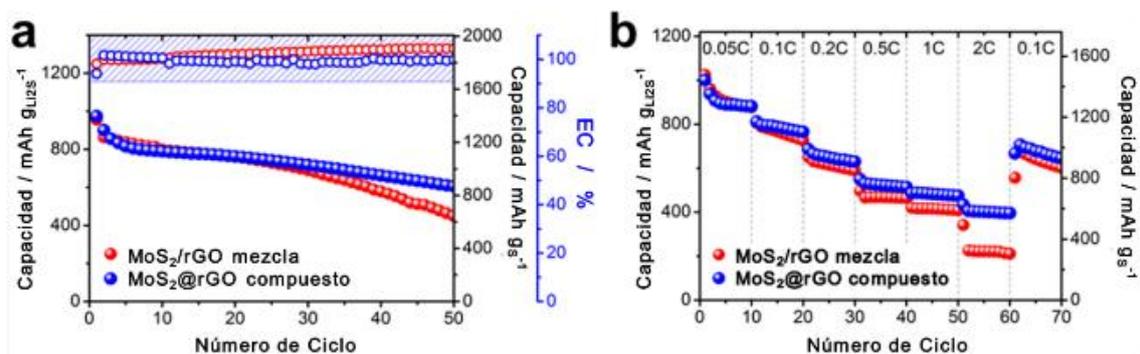


Figura 4.49. (a) Respuesta de la capacidad carga para el ciclado a 0,1 C de baterías Li-S con cátodos de MoS_2/rGO y $\text{MoS}_2@r\text{GO}$. (b) Evaluación de la retención de capacidad en función de la velocidad de carga.

Por otro lado, en la **Figura 4.48 b**, se muestran las respuestas de la capacidad específica en función del cambio en la velocidad de carga de la batería en velocidades que van desde 0,05 C hasta 2 C. Como se puede notar, la capacidad específica del dispositivo fabricado con el cátodo de $\text{Li}_2\text{S}@r\text{GO}$ se mantuvo estable, conservando una capacidad reversible de $402\text{mAh g}_{\text{Li}_2\text{S}}^{-1}$ ($577\text{mAh g}_\text{S}^{-1}$) a 2 C. Por su parte, el cátodo formado por la mezcla $\text{Li}_2\text{S}/\text{rGO}$ solamente alcanza una capacidad de $230\text{mAh g}_{\text{Li}_2\text{S}}^{-1}$ ($330\text{mAh g}_\text{S}^{-1}$) a velocidades de 2 C. Esto demuestra que el compuesto $\text{Li}_2\text{S}@r\text{GO}$ también presenta una respuesta mejorada con el cambio en la velocidad de carga de la batería. Esta diferencia surge como consecuencia de que en el electrodo con MoS_2/rGO , los procesos electroquímicos están gobernados por una cinética de transferencia electrónica más lenta; haciendo a dicho cátodo más deficiente a la hora de retener la capacidad a altas velocidades. Uno de los principales responsables de este fenómeno es la naturaleza aislante del azufre y Li_2S . La resistencia eléctrica del material activo limita la velocidad con la que los electrones se transportan desde éste a la estructura carbonada del cátodo, disminuyendo así la cantidad de material activo efectivamente útil. Por este motivo, los cátodos con altas proporciones de Li_2S y alta carga de Li_2S resultan perjudiciales para la utilización completa del material activo. Si se observa la **Figura 4.48 b**, cuando la densidad de corriente restituye de 2 C a 0,1 C, ambos cátodos muestran una buena recuperación de la capacidad. No obstante, la respuesta del compuesto $\text{Li}_2\text{S}@r\text{GO}$ presenta mayor

reversibilidad de la capacidad bajo las mencionadas condiciones de operación, hecho que indica que el material compuesto presenta mejores propiedades de conducción eléctrica y iónica.

En pruebas de ciclado extendido a 200 ciclos y a altas velocidades, el compuesto $\text{Li}_2\text{S}@r\text{GO}$ exhibe una capacidad inicial de $539 \text{ mAh g}_{\text{Li}_2\text{S}}^{-1}$ ($774 \text{ mAh g}_\text{S}^{-1}$), un porcentaje de degradación de $0,18\%$ por ciclo y una notable EC de 99.8% . Por su parte, la mezcla $\text{Li}_2\text{S}/r\text{GO}$, nuevamente carece de una buena retención de la capacidad reversible (**Figura 4.49**).

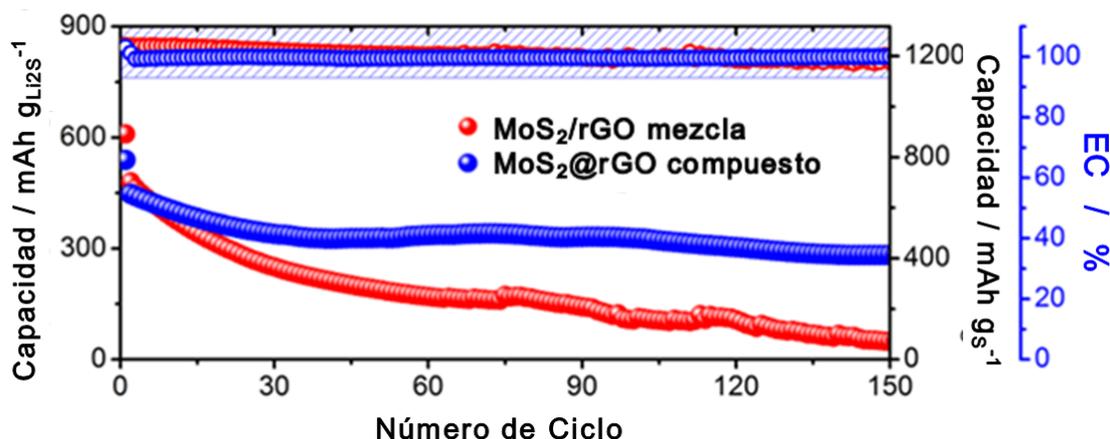


Figura 4.50. Respuesta de la capacidad carga para el ciclado extendido (200 ciclos) a $0,1\text{C}$ de baterías Li-S con cátodos de $\text{MoS}_2/r\text{GO}$ y $\text{MoS}_2@r\text{GO}$.

Una razón por la que esto sucede se encuentra en la formación de LiPS aniónicos en solución. Estos polisulfuros se solubilizan en el electrolito y debido a su alta reactividad con el solvente a base de carbonato (el más utilizado en las baterías de ión litio), se produce la falla repentina de la celda.¹⁷⁹ Sin embargo, la buena reversibilidad que presentó el $\text{Li}_2\text{S}@r\text{GO}$ en el electrolito, revela la ausencia de LiPS en la solución y; por lo tanto, la eliminación del efecto de transporte de polisulfuros, principal responsable de la disminución de la densidad de energía de los dispositivos Li-S. El confinamiento de los LiPS intermediarios en el electrodo podría explicarse por el anclaje químico de las cadenas de LiPS sobre las partículas de Mo. Estas partículas de Mo se encuentran embebidas y protegidas dentro de una matriz polimérica similar a un gel formada por la degradación del electrolito durante el ciclo de activación.^{173a, 180} Para entender el mejor desempeño electroquímico del cátodo de $\text{Li}_2\text{S}@r\text{GO}$, se realizaron mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica.¹⁸⁸ Mediante las mismas se pudo determinar que en el primer ciclo y luego de 50 ciclos a velocidades de 2 C , el cátodo del material compuesto ($\text{Li}_2\text{S}@r\text{GO}$) presenta un 52% y 85% menor resistencia a la transferencia de carga que los cátodos fabricados con el material $\text{MoS}_2/r\text{GO}$; hecho que sugiere una rápida cinética de transferencia de carga y una buena conservación de la capa sólida de electrolito (SEI) que protege al material activo.¹⁷⁸ La capacidad para una rápida transferencia de carga, es

responsable de que el cátodo de $\text{Li}_2\text{S}@r\text{GO}$ presente mayor eficiencia de recuperación a altas velocidades de carga. Estos resultados electroquímicos también resaltan el efecto sinérgico que existe entre las partículas de MoS_2 y el sustrato de rGO en el compuesto $\text{MoS}_2@\text{GO}$ y que por el que se pudo obtener un cátodo estable y con cargas relativamente altas de Li_2S .

4.4.4. Conclusiones parciales

Los materiales derivados de la modificación y reducción de GO fueron evaluados como potenciales adsorbentes en aplicaciones de saneamiento ambiental. Más precisamente, se emplearon para la captura de CO₂ en condiciones similares a las ambientales (20 °C) y a diferentes presiones del gas, demostrando desempeños prometedores. El material con mayor eficiencia como adsorbente fue el mGO-NH₄OH, que presentó una capacidad de adsorción de 15 mg g⁻¹, un 40% superior al GO. Esta respuesta se logró como consecuencia de un efecto sinérgico que representan la combinación de grupos funcionales oxigenados y nitrogenados en un mismo material. Cabe destacar que resta realizar la reproducción de estos estudios de adsorción de CO₂, empleando estos materiales y nuevos materiales compuestos obtenidos a partir de la reacción entre GO y aminas aromáticas de distinta naturaleza.

Por otro lado, se informa la síntesis de estructuras monolíticas de rGO y materiales compuestos rGO/AuNPs con características tridimensionales en un único paso y sin la necesidad de emplear reductores químicos. En este sentido, estudios previos realizados sobre la reducción espontánea de Au⁺³ y la posterior formación de nanopartículas de oro en dispersiones acuosas de GO, han sido aplicados para la obtención de estas estructuras 3D. Cuando se realizó la reacción hidrotérmica de una dispersión acuosa de GO en presencia de oro se obtuvo un arreglo 3D de rGO con AuNPs uniformemente distribuidas. Este método de síntesis se contrastó con el método de impregnación y posterior reducción, resultando un material donde el oro se encuentra adherido sólo en la superficie externa del material. El mecanismo por el cual el catión Au⁺³ se reduce, no se encuentra claramente definido. Sin embargo, se puede afirmar que, durante la síntesis del material compuesto, la reducción del catión se produce casi de manera simultánea a la oxidación del sitio reductor presente en el sustrato carbonoso. A excepción de lo ocurrido en los materiales compuestos GO/Au⁺³, en este caso de síntesis hidrotérmica bajo condiciones solvotérmicas, se produce un paso posterior en el que; dicho sitio reductor (o grupo funcional), como consecuencia de las condiciones de reacción, se reduce nuevamente. En fin, se puede afirmar que el proceso ocurre por la oxidación de grupos funcionales presentes en dominios oxidados y por reacciones que se dan en los dominios gráficos. Posiblemente, en estas últimas, se vean involucrados fenómenos de transferencia de carga y la oxidación de la estructura carbonada que como consecuencia da a lugar a nuevas regiones con hibridación sp³.

Por último, a partir de técnicas de síntesis de bajo costo y escalables se diseñó y obtuvo un material compuesto, con morfología 3D MoS₂@rGO, conformado por partículas laminares de MoS₂ cubiertas por unas pocas láminas de rGO. Además, a partir de la

conversión electroquímica total de éste, se obtuvo un material compuesto de $\text{Li}_2\text{S}@r\text{GO}$ que fue empleado como cátodo en dispositivos de Li-S. El material $\text{MoS}_2@r\text{GO}$ fue completamente litiado a bajos potenciales (0,01 V vs. Li/Li^+) para producir, “*in situ*”, el compuesto $\text{Li}_2\text{S}@r\text{GO}$ con un alto porcentaje en masa de Li_2S . El cátodo resultante fue evaluado en una batería de Li-S en presencia de electrolito a base de carbonato. Como cátodo, el material exhibió una alta capacidad inicial ($975 \text{ mAh g}_{\text{Li}_2\text{S}}^{-1}$ y $1401 \text{ mAh g}_\text{S}^{-1}$ a 0,1 C), un bajo porcentaje de degradación (0.18% por ciclo después de 200 ciclos a 2C) y una notable eficiencia coulombica ($\approx 99.5\%$). Este muy buen rendimiento electroquímico del cátodo $\text{Li}_2\text{S}@r\text{GO}$ se atribuye a la arquitectura única del compuesto, ya que facilita la rápida difusión de iones/electrones. Esto hace que mejore la cinética del proceso, soporte los cambios de volumen que se dan durante los ciclos de carga/descarga y proteja el material activo de reacciones no deseadas con los electrolitos. Este trabajo proporciona una estrategia simple para fabricar cátodos para dispositivos Li-S, con altas proporciones másicas de Li_2S y de alto rendimiento en los que se manifiesta la ausencia de efectos de transporte de polisulfuros.

5. CONCLUSIONES GENERALES

La presencia de grupos funcionales oxigenados le confiere al GO buena dispersabilidad en agua y alta reactividad, sin embargo, aun hoy y a pesar de los esfuerzos realizados se desconoce su naturaleza, distribución en la lámina, concentración relativa, dinámica de interconversión, etc. Durante el desarrollo de esta tesis se realizaron modificaciones químicas con un objetivo doble: i) por un lado, obtener información estructural a partir de reacciones químicas conocidas que permitan poder comprender las propiedades químicas del GO y ii) sintetizar nuevos materiales que, a la vez resulten relevantes para aplicaciones tecnológicas.

En primer lugar, basándose en los métodos conocidos, se buscaron variaciones en la síntesis de GO que permitieron reducir el número de grupos funcionales. Así, se sintetizaron dos GOs diferentes basado en la síntesis propuesta por Marcano y col., y un nuevo protocolo, basado en la síntesis anterior que permitió conservar de manera más eficiente la estructura carbonada del GO, el llamado GO_z. Para estudiar las diferencias estructurales entre estos dos materiales se utilizó la reacción de reducción del ion $[Cl_4Au]^-$ como sonda química. Además, se estudió el efecto que produce sobre la estructura química del GO el tratamiento hidrotérmico a temperaturas inferiores a 100 °C a presión atmosférica, y también en condiciones subcríticas. De la misma manera, se estudió cual es el papel que juega el ion OH⁻ en dispersiones acuosas de GO en medio básico. Finalmente, se estudiaron los cambios estructurales observados en GO luego de someter sus dispersiones acuosas a reacciones químicas utilizando compuestos catalogados como reductores en la literatura. En todos los casos se producen alteraciones químicas en la estructura del GO, que permitieron obtener información cualitativa sobre los distintos grupos funcionales y como los mismos varían dependiendo de las condiciones empleadas en su síntesis. Por otro lado, los cambios en las condiciones y reactivos utilizados en las modificaciones químicas produjeron una amplia familia de derivados de óxido de grafeno, con distintos grupos funcionales confiriéndole a cada uno de ellos diferentes propiedades fisicoquímicas.

Los avances logrados en el control de la estructura y, por tanto, propiedades del GO permitió que fuera utilizado en aplicaciones para adsorber CO₂ en un proceso llamado *captura de CO₂*; aplicación de gran relevancia en el área de la energía y el medioambiente. En este sentido, se realizaron medidas preliminares que impulsaron el desarrollo de nuevos materiales compuestos basados en GO fuertemente funcionalizado con grupos aminos que actualmente se encuentra en ejecución dentro del grupo de trabajo. Por otra parte, teniendo en cuenta la capacidad que presentan los derivados del GO frente a la formación espontánea de nanoestructuras metálicas, se utilizó la reacción de GO en presencia de $[Cl_4Au]^-$ con el fin de obtener materiales híbridos de rGO@AuNPs. Controlando las condiciones de síntesis, estos materiales pueden conservar la estructura bidimensional

(2D) o autoensamblarse para producir un monolito tridimensional (3D). Por último, con la experiencia adquirida en cuestiones relacionadas al ajuste de las propiedades fisicoquímicas del material, se diseñó un método de síntesis que permitió obtener cátodos de $\text{Li}_2\text{S}@r\text{GO}$. Este material final se sintetizó por litación electroquímica de un monolito 3D compuesto de rGO cubierto por nano láminas de MoS_2 obtenido por síntesis hidrotérmica. Los electrodos fueron utilizados en una batería de Li-S, donde el cátodo mantiene su alta capacidad inicial, bajo nivel de degradación y excelente eficiencia coulombica.

En todos los casos, dada la complejidad química de los materiales, estos fueron caracterizados por distintas técnicas espectroscópicas (UV-visible, FTIR por transmisión y ATR, Raman, XPS y EDS), microscópicas (óptica, AFM, SEM y TEM) y electroquímicas (voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica).

6. REFERENCIAS

1. Tour, J. M.; Kittrell, C.; Colvin, V. L., Green carbon as a bridge to renewable energy. *Nature materials* **2010**, 9 (11), 871-874.
2. Krueger, A., *Carbon materials and nanotechnology*. John Wiley & Sons: 2010.
3. Candelaria, S. L.; Shao, Y.; Zhou, W.; Li, X.; Xiao, J.; Zhang, J.-G.; Wang, Y.; Liu, J.; Li, J.; Cao, G., Nanostructured carbon for energy storage and conversion. *Nano Energy* **2012**, 1 (2), 195-220.
4. Scarselli, M.; Castrucci, P.; De Crescenzi, M., Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2012**, 24 (31), 313202.
5. Karfunkel, H. R.; Dressler, T., New hypothetical carbon allotropes of remarkable stability estimated by MNDO solid-state SCF computations. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114 (7), 2285-2288.
6. Diederich, F.; Rubin, Y., Synthetic approaches toward molecular and polymeric carbon allotropes. *Angewandte Chemie International Edition* **1992**, 31 (9), 1101-1123.
7. Hirsch, A., The era of carbon allotropes. *Nature materials* **2010**, 9 (11), 868.
8. Bianco, A.; Cheng, H.-M.; Enoki, T.; Gogotsi, Y.; Hurt, R. H.; Koratkar, N.; Kyotani, T.; Monthieux, M.; Park, C. R.; Tascon, J. M., All in the graphene family—a recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. Elsevier: 2013.
9. Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A., Electric field effect in atomically thin carbon films. *science* **2004**, 306 (5696), 666-669.
10. Morozov, S.; Novoselov, K.; Katsnelson, M.; Schedin, F.; Elias, D.; Jaszczak, J. A.; Geim, A., Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Physical review letters* **2008**, 100 (1), 016602.
11. Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J. W.; Hone, J., Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *science* **2008**, 321 (5887), 385-388.
12. Shahil, K. M.; Balandin, A. A., Graphene–multilayer graphene nanocomposites as highly efficient thermal interface materials. *Nano letters* **2012**, 12 (2), 861-867.
13. Nair, R. R.; Blake, P.; Grigorenko, A. N.; Novoselov, K. S.; Booth, T. J.; Stauber, T.; Peres, N. M.; Geim, A. K., Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science* **2008**, 320 (5881), 1308-1308.
14. Bunch, J. S.; Verbridge, S. S.; Alden, J. S.; Van Der Zande, A. M.; Parpia, J. M.; Craighead, H. G.; McEuen, P. L., Impermeable atomic membranes from graphene sheets. *Nano letters* **2008**, 8 (8), 2458-2462.
15. Moser, J.; Barreiro, A.; Bachtold, A., Current-induced cleaning of graphene. *Applied Physics Letters* **2007**, 91 (16), 163513.

16. Liu, J.; Tang, J.; Gooding, J. J., Strategies for chemical modification of graphene and applications of chemically modified graphene. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22* (25), 12435-12452.
17. Park, S.; Ruoff, R. S., Chemical methods for the production of graphenes. *Nature nanotechnology* **2009**, *4* (4), 217-224.
18. Hummers Jr, W. S.; Offeman, R. E., Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, *80* (6), 1339-1339.
19. Marcano, D. C.; Kosynkin, D. V.; Berlin, J. M.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Alemany, L. B.; Lu, W.; Tour, J. M., Improved synthesis of graphene oxide. *ACS nano* **2010**, *4* (8), 4806–4814.
20. Eigler, S.; Enzelberger-Heim, M.; Grimm, S.; Hofmann, P.; Kroener, W.; Geworski, A.; Dotzer, C.; Röckert, M.; Xiao, J.; Papp, C., Wet chemical synthesis of graphene. *Advanced materials* **2013**, *25* (26), 3583-3587.
21. Hofmann, U.; Holst, R., Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1939**, *72* (4), 754-771.
22. Ruess, G., Über das graphitoxhydroxyd (graphitoxyd). *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften* **1947**, *76* (3-5), 381-417.
23. Scholz, W.; Boehm, H., Untersuchungen am graphitoxid. VI. Betrachtungen zur struktur des graphitoxids. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1969**, *369* (3-6), 327-340.
24. Nakajima, T.; Matsuo, Y., Formation process and structure of graphite oxide. *Carbon* **1994**, *32* (3), 469-475.
25. Lurf, A.; He, H.; Riedl, T.; Forster, M.; Klinowski, J., ¹³C and ¹H MAS NMR studies of graphite oxide and its chemically modified derivatives. *Solid State Ionics* **1997**, *101*, 857-862.
26. Dimiev, A.; Kosynkin, D. V.; Alemany, L. B.; Chaguine, P.; Tour, J. M., Pristine graphite oxide. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (5), 2815-2822.
27. Dimiev, A. M.; Alemany, L. B.; Tour, J. M., Graphene oxide. Origin of acidity, its instability in water, and a new dynamic structural model. *ACS nano* **2012**, *7* (1), 576-588.
28. Erickson, K.; Erni, R.; Lee, Z.; Alem, N.; Gannett, W.; Zettl, A., Determination of the local chemical structure of graphene oxide and reduced graphene oxide. *Advanced Materials* **2010**, *22* (40), 4467-4472.
29. Rourke, J. P.; Pandey, P. A.; Moore, J. J.; Bates, M.; Kinloch, I. A.; Young, R. J.; Wilson, N. R., The real graphene oxide revealed: stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets. *Angewandte Chemie* **2011**, *123* (14), 3231-3235.

30. Dimiev, A. M.; Polson, T. A., Contesting the two-component structural model of graphene oxide and reexamining the chemistry of graphene oxide in basic media. *Carbon* **2015**, *93*, 544-554.
31. Naumov, A.; Grote, F.; Overgaard, M.; Roth, A.; Halbig, C. E.; Nørgaard, K.; Guldi, D. M.; Eigler, S., Graphene oxide: a one-versus two-component material. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (36), 11445-11448.
32. Rourke, J. P.; Wilson, N. R., Letter to the Editor: A defence of the two-component model of graphene oxide. *Carbon* **2016**, *96*, 339-341.
33. Li, M.; Cushing, S. K.; Zhou, X.; Guo, S.; Wu, N., Fingerprinting photoluminescence of functional groups in graphene oxide. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22* (44), 23374-23379.
34. Li, D.; Mueller, M. B.; Gilje, S.; Kaner, R. B.; Wallace, G. G., Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature nanotechnology* **2008**, *3* (2), 101-105.
35. Shi, H.; Wang, C.; Sun, Z.; Zhou, Y.; Jin, K.; Redfern, S. A.; Yang, G., Tuning the nonlinear optical absorption of reduced graphene oxide by chemical reduction. *Optics express* **2014**, *22* (16), 19375-19385.
36. (a) Zhang, H.-B.; Wang, J.-W.; Yan, Q.; Zheng, W.-G.; Chen, C.; Yu, Z.-Z., Vacuum-assisted synthesis of graphene from thermal exfoliation and reduction of graphite oxide. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21* (14), 5392-5397; (b) Toh, S. Y.; Loh, K. S.; Kamarudin, S. K.; Daud, W. R. W., Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: synthesis and characterisation. *Chemical Engineering Journal* **2014**, *251*, 422-434; (c) Eigler, S.; Grimm, S.; Enzelberger-Heim, M.; Müller, P.; Hirsch, A., Graphene oxide: efficiency of reducing agents. *Chemical Communications* **2013**, *49* (67), 7391-7393.
37. (a) Gómez-Navarro, C.; Weitz, R. T.; Bittner, A. M.; Scolari, M.; Mews, A.; Burghard, M.; Kern, K., Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets. *Nano letters* **2007**, *7* (11), 3499-3503; (b) Eda, G.; Fanchini, G.; Chhowalla, M., Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nature nanotechnology* **2008**, *3* (5), 270-274.
38. Chua, C. K.; Pumera, M., Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (1), 291-312.
39. Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S., Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *carbon* **2007**, *45* (7), 1558-1565.
40. Fernández-Merino, M. J.; Guardia, L.; Paredes, J.; Villar-Rodil, S.; Solís-Fernández, P.; Martínez-Alonso, A.; Tascon, J., Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114* (14), 6426-6432.

41. Mao, S.; Pu, H.; Chen, J., Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress. *Rsc Advances* **2012**, 2 (7), 2643-2662.
42. Williams, G.; Seger, B.; Kamat, P. V., TiO₂-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide. *ACS nano* **2008**, 2 (7), 1487-1491.
43. Ramesha, G. K.; Sampath, S., Electrochemical reduction of oriented graphene oxide films: an in situ Raman spectroelectrochemical study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, 113 (19), 7985-7989.
44. Zhou, M.; Wang, Y.; Zhai, Y.; Zhai, J.; Ren, W.; Wang, F.; Dong, S., Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films. *Chemistry-A European Journal* **2009**, 15 (25), 6116-6120.
45. Xu, Y.; Sheng, K.; Li, C.; Shi, G., Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process. *ACS nano* **2010**, 4 (7), 4324-4330.
46. Shao, J. J.; Lv, W.; Yang, Q. H., Self-assembly of graphene oxide at interfaces. *Advanced Materials* **2014**, 26 (32), 5586-5612.
47. Burrell, J. W.; Gadipelli, S.; Ford, J.; Simmons, J. M.; Zhou, W.; Yildirim, T., Graphene oxide framework materials: theoretical predictions and experimental results. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49 (47), 8902-8904.
48. Yang, X.; Zhang, X.; Liu, Z.; Ma, Y.; Huang, Y.; Chen, Y., High-efficiency loading and controlled release of doxorubicin hydrochloride on graphene oxide. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, 112 (45), 17554-17558.
49. Sasikala, S. P.; Poulin, P.; Aymonier, C., Advances in Subcritical Hydro-/Solvothetical Processing of Graphene Materials. *Advanced Materials* **2017**.
50. Galloway, C.; Ru, E. L.; Etchegoin, P., An iterative algorithm for background removal in spectroscopy by wavelet transforms. *Applied spectroscopy* **2009**, 63 (12), 1370-1376.
51. Brodie, B. C., On the atomic weight of graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **1859**, 249-259.
52. Staudenmaier, L., Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1898**, 31 (2), 1481-1487.
53. Dimiev, A. M.; Tour, J. M., Mechanism of graphene oxide formation. *ACS nano* **2014**, 8 (3), 3060-3068.
54. Trömel, M.; Russ, M., Dimanganese heptoxide for the selective oxidation of organic substrates. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1987**, 26 (10), 1007-1009.
55. Wang, L.; Ambrosi, A.; Pumera, M., "Metal-free" catalytic oxygen reduction reaction on heteroatom-doped graphene is caused by trace metal impurities. *Angewandte Chemie* **2013**, 125 (51), 14063-14066.

56. Eda, G.; Mattevi, C.; Yamaguchi, H.; Kim, H.; Chhowalla, M., Insulator to semimetal transition in graphene oxide. *The Journal of Physical Chemistry C* **2009**, *113* (35), 15768-15771.
57. Mathkar, A.; Tozier, D.; Cox, P.; Ong, P.; Galande, C.; Balakrishnan, K.; Leela Mohana Reddy, A.; Ajayan, P. M., Controlled, stepwise reduction and band gap manipulation of graphene oxide. *The journal of physical chemistry letters* **2012**, *3* (8), 986-991.
58. Oxide, C. D. G., Towards Large-Area Thin-Film Electronics and Optoelectronics Eda, Goki; Chhowalla, Manish. *Advanced Materials (Weinheim, Germany)* **2010**, *22* (22), 2392-2415.
59. Rogala, M.; Dabrowski, P.; Kowalczyk, P.; Wlasny, I.; Kozlowski, W.; Busiakiewicz, A.; Karaduman, I.; Lipinska, L.; Baranowski, J.; Klusek, Z., The observer effect in graphene oxide—How the standard measurements affect the chemical and electronic structure. *Carbon* **2016**, *103*, 235-241.
60. Lin, C.-Y.; Cheng, C.-E.; Wang, S.; Shiu, H. W.; Chang, L. Y.; Chen, C.-H.; Lin, T.-W.; Chang, C.-S.; Chien, F. S.-S., Synchrotron radiation soft X-ray induced reduction in graphene oxide characterized by time-resolved photoelectron spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119* (23), 12910-12915.
61. Mehta, J. S.; Faucett, A. C.; Sharma, A.; Mativetsky, J. M., How reliable are Raman spectroscopy measurements of graphene oxide? *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121* (30), 16584-16591.
62. Boothroyd, C.; Moreno, M.; Duchamp, M.; Kovács, A.; Monge, N. E.; Morales, G. M.; Barbero, C. A.; Dunin Borkowski, R., Atomic resolution imaging and spectroscopy of single Barium atoms and functional groups on graphene oxide. *Ultramicroscopy* **2014**, *145*, 66-73.
63. Li, J.; Qi, X.; Hao, G.; Ren, L.; Zhong, J., In-situ investigation of graphene oxide under UV irradiation: Evolution of work function. *AIP Advances* **2015**, *5* (6), 067154.
64. Szabó, T.; Berkesi, O.; Dékány, I., DRIFT study of deuterium-exchanged graphite oxide. *Carbon* **2005**, *43* (15), 3186-3189.
65. Hontoria-Lucas, C.; López-Peinado, A.; López-González, J. d. D.; Rojas-Cervantes, M.; Martin-Aranda, R., Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: physical and chemical characterization. *Carbon* **1995**, *33* (11), 1585-1592.
66. Gao, W. Graphite oxide: Structure, reduction and applications. Rice University, 2012.
67. Szabó, T.; Berkesi, O.; Forgó, P.; Josepovits, K.; Sanakis, Y.; Petridis, D.; Dékány, I., Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. *Chemistry of materials* **2006**, *18* (11), 2740-2749.

68. (a) Frogley, M. D.; Wang, C.; Cinque, G.; Barber, A. H., Polarised infrared microspectroscopy of edge-oriented graphene oxide papers. *Vibrational Spectroscopy* **2014**, *75*, 178-183; (b) Țucureanu, V.; Matei, A.; Avram, A. M., FTIR spectroscopy for carbon family study. *Critical reviews in analytical chemistry* **2016**, *46* (6), 502-520.
69. Sun, X.; Liu, Z.; Welsher, K.; Robinson, J. T.; Goodwin, A.; Zaric, S.; Dai, H., Nano-graphene oxide for cellular imaging and drug delivery. *Nano research* **2008**, *1* (3), 203-212.
70. Verdejo, R.; Lamoriniere, S.; Cottam, B.; Bismarck, A.; Shaffer, M., Removal of oxidation debris from multi-walled carbon nanotubes. *Chemical Communications* **2007**, (5), 513-515.
71. (a) Sitko, R.; Turek, E.; Zawisza, B.; Malicka, E.; Talik, E.; Heimann, J.; Gagor, A.; Feist, B.; Wrzalik, R., Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide. *Dalton transactions* **2013**, *42* (16), 5682-5689; (b) Kasaeian, M.; Ghasemi, E.; Ramezanzadeh, B.; Mahdavian, M., Graphene Oxide as a Potential Nanocarrier for Zn (II) to Fabricate a Dual-functional Active/passive Protection; Sorption/Desorption Characteristics and Electrochemical Evaluation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2019**, *73*, 162-174.
72. (a) Zhao, G.; Li, J.; Ren, X.; Chen, C.; Wang, X., Few-layered graphene oxide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management. *Environmental science & technology* **2011**, *45* (24), 10454-10462; (b) Kumar, S.; Terashima, C.; Fujishima, A.; Krishnan, V.; Pitchaimuthu, S., Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water Using Graphene Oxide Composite. In *A New Generation Material Graphene: Applications in Water Technology*, Springer: 2019; pp 413-438; (c) Tian, J.; Wei, J.; Zhang, H.; Kong, Z.; Zhu, Y.; Qin, Z., Graphene oxide-functionalized dual-scale channels architecture for high-throughput removal of organic pollutants from water. *Chemical Engineering Journal* **2019**, *359*, 852-862.
73. Muszynski, R.; Seger, B.; Kamat, P. V., Decorating graphene sheets with gold nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (14), 5263-5266.
74. Luty-Błocho, M.; Wojnicki, M.; Fitzner, K., Gold Nanoparticles Formation via Au (III) Complex Ions Reduction with L-Ascorbic Acid. *International Journal of Chemical Kinetics* **2017**, *49* (11), 789-797.
75. Cappellari, P. S.; Buceta, D.; Morales, G. M.; Barbero, C. A.; Moreno, M. S.; Giovanetti, L. J.; Ramallo-López, J. M.; Requejo, F. G.; Craievich, A. F.; Planes, G. A., Synthesis of ultra-small cysteine-capped gold nanoparticles by pH switching of the Au (I)-cysteine polymer. *Journal of colloid and interface science* **2015**, *441*, 17-24.
76. McCreery, R. L., Advanced carbon electrode materials for molecular electrochemistry. *Chemical reviews* **2008**, *108* (7), 2646-2687.

77. Masheter, A. T.; Xiao, L.; Wildgoose, G. G.; Crossley, A.; Jones, J. H.; Compton, R. G., Voltammetric and X-ray photoelectron spectroscopic fingerprinting of carboxylic acid groups on the surface of carbon nanotubes via derivatisation with aryl nitro labels. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17* (33), 3515-3524.
78. Ambrosi, A.; Chua, C. K.; Latiff, N. M.; Loo, A. H.; Wong, C. H. A.; Eng, A. Y. S.; Bonanni, A.; Pumera, M., Graphene and its electrochemistry—an update. *Chemical Society Reviews* **2016**, *45* (9), 2458-2493.
79. Chng, E. L. K.; Pumera, M., Solid-state electrochemistry of graphene oxides: Absolute quantification of reducible groups using voltammetry. *Chemistry—An Asian Journal* **2011**, *6* (11), 2899-2901.
80. Kashimura, S.; Ishifune, M., Reduction of Oxygen-containing Compounds. *Encyclopedia of Electrochemistry: Online* **2007**, 203-207.
81. (a) Bonanni, A.; Ambrosi, A.; Chua, C. K.; Pumera, M., Oxidation debris in graphene oxide is responsible for its inherent electroactivity. *ACS nano* **2014**, *8* (5), 4197-4204; (b) Sofer, Z.; Jankovský, O.; Libánská, A.; Šimek, P.; Nováček, M.; Sedmidubský, D.; Macková, A.; Mikšová, R.; Pumera, M., Definitive proof of graphene hydrogenation by Clemmensen reduction: use of deuterium labeling. *Nanoscale* **2015**, *7* (23), 10535-10543.
82. Thomas, H. R.; Day, S. P.; Woodruff, W. E.; Vallés, C.; Young, R. J.; Kinloch, I. A.; Morley, G. W.; Hanna, J. V.; Wilson, N. R.; Rourke, J. P., Deoxygenation of graphene oxide: reduction or cleaning? *Chemistry of Materials* **2013**, *25* (18), 3580-3588.
83. Guo, Z.; Wang, S.; Wang, G.; Niu, Z.; Yang, J.; Wu, W., Effect of oxidation debris on spectroscopic and macroscopic properties of graphene oxide. *Carbon* **2014**, *76*, 203-211.
84. Thomas, H. R.; Vallés, C.; Young, R. J.; Kinloch, I. A.; Wilson, N. R.; Rourke, J. P., Identifying the fluorescence of graphene oxide. *Journal of Materials Chemistry C* **2013**, *1* (2), 338-342.
85. Su, C.; Acik, M.; Takai, K.; Lu, J.; Hao, S.-j.; Zheng, Y.; Wu, P.; Bao, Q.; Enoki, T.; Chabal, Y. J., Probing the catalytic activity of porous graphene oxide and the origin of this behaviour. *Nature communications* **2012**, *3*, 1298.
86. Li, X.; Yang, X.; Jia, L.; Ma, X.; Zhu, L., Carbonaceous debris that resided in graphene oxide/reduced graphene oxide profoundly affect their electrochemical behaviors. *Electrochemistry Communications* **2012**, *23*, 94-97.
87. Li, D.; Müller, M. B.; Gilje, S.; Kaner, R. B.; Wallace, G. G., Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature nanotechnology* **2008**, *3* (2), 101-105.
88. Eigen, M., Proton transfer, acid-base catalysis, and enzymatic hydrolysis. Part I: elementary processes. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1964**, *3* (1), 1-19.

89. Szabó, T.; Tombácz, E.; Illés, E.; Dékány, I., Enhanced acidity and pH-dependent surface charge characterization of successively oxidized graphite oxides. *Carbon* **2006**, *44* (3), 537-545.
90. Goldstein, A. P.; Mickelson, W.; Machness, A.; Lee, G.; Worsley, M. A.; Woo, L.; Zettl, A., Simultaneous sheet cross-linking and deoxygenation in the graphene oxide sol-gel transition. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (49), 28855-28860.
91. Hu, K.; Xie, X.; Szkopek, T.; Cerruti, M., Understanding Hydrothermally Reduced Graphene Oxide Hydrogels: From Reaction Products to Hydrogel Properties. *Chemistry of Materials* **2016**, *28* (6), 1756-1768.
92. Lai, Q.; Zhu, S.; Luo, X.; Zou, M.; Huang, S., Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides. *AIP Advances* **2012**, *2* (3), 032146-1 - 032146-5.
93. (a) Mattevi, C.; Eda, G.; Agnoli, S.; Miller, S.; Mkhoyan, K. A.; Celik, O.; Mastrogiovanni, D.; Granozzi, G.; Garfunkel, E.; Chhowalla, M., Evolution of electrical, chemical, and structural properties of transparent and conducting chemically derived graphene thin films. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19* (16), 2577-2583; (b) Kumar, P. V.; Bardhan, N. M.; Tongay, S.; Wu, J.; Belcher, A. M.; Grossman, J. C., Scalable enhancement of graphene oxide properties by thermally driven phase transformation. *Nature chemistry* **2014**, *6* (2), 151-158.
94. Zhang, J.; Yang, H.; Shen, G.; Cheng, P.; Zhang, J.; Guo, S., Reduction of graphene oxide via L-ascorbic acid. *Chemical Communications* **2010**, *46* (7), 1112-1114.
95. Backes, C.; Paton, K. R.; Hanlon, D.; Yuan, S.; Katsnelson, M. I.; Houston, J.; Smith, R. J.; McCloskey, D.; Donegan, J. F.; Coleman, J. N., Spectroscopic metrics allow in situ measurement of mean size and thickness of liquid-exfoliated few-layer graphene nanosheets. *Nanoscale* **2016**, *8* (7), 4311-4323.
96. Su, R.; Lin, S. F.; Chen, D. Q.; Chen, G. H., Study on the absorption coefficient of reduced graphene oxide dispersion. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (23), 12520-12525.
97. Muilenberg, G., Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. *Perkin-Elmer Corporation* **1979**, *64*.
98. Hoflund, G., Spectroscopic Techniques: X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Auger Electron Spectroscopy (AES) and Ion Scattering Spectroscopy (ISS). *Handbook of Surface and Interface Analysis: Methods in Problem Solving*, Marcel Dekker, Inc., New York **1998**, 57-158.
99. Ferrari, A. C.; Robertson, J., Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical review B* **2000**, *61* (20), 14095 -14107.

100. Ferrari, A.; Robertson, J., Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Physical Review B* **2001**, *64* (7), 075414-1 - 075414-13.
101. Tuinstra, F.; Koenig, J. L., Raman spectrum of graphite. *The Journal of Chemical Physics* **1970**, *53* (3), 1126-1130.
102. Lucchese, M. M.; Stavale, F.; Ferreira, E. M.; Vilani, C.; Moutinho, M.; Capaz, R. B.; Achete, C.; Jorio, A., Quantifying ion-induced defects and Raman relaxation length in graphene. *Carbon* **2010**, *48* (5), 1592-1597.
103. Schmucker, S. W.; Cress, C. D.; Culbertson, J. C.; Beeman, J. W.; Dubon, O. D.; Robinson, J. T., Raman signature of defected twisted bilayer graphene. *Carbon* **2015**, *93*, 250-257.
104. Neto, A. C.; Guinea, F.; Peres, N. M.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K., The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics* **2009**, *81* (1), 109 - 157.
105. Sun, H.; Xu, Z.; Gao, C., Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels. *Advanced Materials* **2013**, *25* (18), 2554-2560.
106. Zhao, X.; Zhang, Q.; Chen, D.; Lu, P., Enhanced mechanical properties of graphene-based poly (vinyl alcohol) composites. *Macromolecules* **2010**, *43* (5), 2357-2363.
107. Wang, F.; Zhang, K., Reduced graphene oxide–TiO₂ nanocomposite with high photocatalytic activity for the degradation of rhodamine B. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2011**, *345* (1), 101-107.
108. Cançado, L. G.; Jorio, A.; Martins Ferreira, E.; Stavale, F.; Achete, C.; Capaz, R.; Moutinho, M.; Lombardo, A.; Kulmala, T.; Ferrari, A., Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. *Nano letters* **2011**, *11* (8), 3190-3196.
109. Cançado, L. G.; Da Silva, M. G.; Ferreira, E. H. M.; Hof, F.; Kanioti, K.; Huang, K.; Pénicaud, A.; Achete, C. A.; Capaz, R. B.; Jorio, A., Disentangling contributions of point and line defects in the Raman spectra of graphene-related materials. *2D Materials* **2017**, *4* (2), 025039-1 - 025039-12
110. Falkovsky, L.; Camassel, J., Disorder effect on optical phonons. *Physica B: Condensed Matter* **2000**, *284*, 1145-1146.
111. Krishnamoorthy, K.; Veerapandian, M.; Mohan, R.; Kim, S.-J., Investigation of Raman and photoluminescence studies of reduced graphene oxide sheets. *Applied Physics A* **2012**, *106* (3), 501-506.
112. Vecera, P.; Chacón-Torres, J. C.; Pichler, T.; Reich, S.; Soni, H. R.; Görling, A.; Edelthammer, K.; Peterlik, H.; Hauke, F.; Hirsch, A., Precise determination of graphene functionalization by in situ Raman spectroscopy. *Nature Communications* **2017**, *8*, 15192-1 - 15192-9.

113. Feicht, P.; Eigler, S., Defects in Graphene Oxide as Structural Motifs. *ChemNanoMat* **2018**, *4* (3), 244-252.
114. Sahadev, N.; Anappara, A. A., Enhanced photothermal effect in reduced graphene oxide in solid-state. *Journal of Applied Physics* **2017**, *122* (18), 185103-1 - 185103-6.
115. Robinson, J. T.; Tabakman, S. M.; Liang, Y.; Wang, H.; Sanchez Casalongue, H.; Vinh, D.; Dai, H., Ultrasmall reduced graphene oxide with high near-infrared absorbance for photothermal therapy. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (17), 6825-6831.
116. Bagri, A.; Mattevi, C.; Acik, M.; Chabal, Y. J.; Chhowalla, M.; Shenoy, V. B., Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. *Nature Chemistry* **2010**, *2*, 581 -587.
117. (a) Sposito, G., *The Chemistry of Soils* Oxford Univ. Press, New York, USA **1989**; (b) Stevenson, F. J., *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. John Wiley & Sons: 1994; (c) Cabaniss, S. E.; McVey, I. F., Aqueous infrared carboxylate absorbances: aliphatic monocarboxylates. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **1995**, *51* (13), 2385-2395; (d) Goulden, J.; Scott, J., Infrared frequency and dissociation constant of the carboxylate group. *Nature* **1968**, *220* (5168), 698-699; (e) Dunn, G.; McDonald, R., Infrared spectra of aqueous sodium benzoates and salicylates in the carboxyl-stretching region: chelation in aqueous sodium salicylates. *Canadian Journal of Chemistry* **1969**, *47* (24), 4577-4588.
118. Kiema, G. K.; Aktay, M.; McDermott, M. T., Preparation of reproducible glassy carbon electrodes by removal of polishing impurities. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, *540*, 7-15.
119. Kiema, G. K.; Ssenyange, S.; McDermott, M. T., Microfabrication of glassy carbon by electrochemical etching. *Journal of the Electrochemical Society* **2004**, *151* (2), C142-C148.
120. Skákalová, V.; Kotrusz, P.; Jergel, M.; Susi, T.; Mittelberger, A.; Vretenár, V.; Šiffalovič, P.; Kotakoski, J.; Meyer, J. C.; Hulman, M., Chemical Oxidation of Graphite: Evolution of the Structure and Properties. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *122* (1), 929-935.
121. (a) Kus, N. S., Organic reactions in subcritical and supercritical water. *Tetrahedron* **2012**, *4* (68), 949-958; (b) IWAMURA, H.; SATO, T.; OKADA, M.; SUE, K.; HIAKI, T., Organic reactions in sub-and supercritical water in the absence of any added catalyst. *Journal of Research Institute of Science and Technology, College of Science and Technology, Nihon University* **2014**, *2014* (132), 132-1 - 132-9.
122. Zhang, C.; Lv, W.; Zhang, W.; Zheng, X.; Wu, M. B.; Wei, W.; Tao, Y.; Li, Z.; Yang, Q. H., Reduction of Graphene Oxide by Hydrogen Sulfide: A Promising Strategy for

Pollutant Control and as an Electrode for Li-S Batteries. *Advanced Energy Materials* **2014**, 4 (7), 1301565-1 - 1301565-5.

123. (a) Chen, W.; Yan, L.; Bangal, P., Chemical reduction of graphene oxide to graphene by sulfur-containing compounds. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, 114 (47), 19885-19890; (b) Zhang, W.; Chen, J.; Hu, Y.; Fang, Z.; Cheng, J.; Chen, Y., Adsorption characteristics of tetrabromobisphenol A onto sodium bisulfite reduced graphene oxide aerogels. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2018**, 538, 781-788.

124. Liu, C.; He, C.; Xie, T.; Yang, J., Reduction of graphite oxide using ammonia solution and detection Cr (VI) with graphene-modified electrode. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **2015**, 23 (2), 125-130.

125. Fan, X.; Peng, W.; Li, Y.; Li, X.; Wang, S.; Zhang, G.; Zhang, F., Deoxygenation of exfoliated graphite oxide under alkaline conditions: a green route to graphene preparation. *Advanced Materials* **2008**, 20 (23), 4490-4493.

126. Li, X.; Wang, H.; Robinson, J. T.; Sanchez, H.; Diankov, G.; Dai, H., Simultaneous nitrogen doping and reduction of graphene oxide. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, 131 (43), 15939-15944.

127. Kudin, K. N.; Ozbas, B.; Schniepp, H. C.; Prud'Homme, R. K.; Aksay, I. A.; Car, R., Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. *Nano letters* **2008**, 8 (1), 36-41.

128. King, A. A.; Davies, B. R.; Noorbehesht, N.; Newman, P.; Church, T. L.; Harris, A. T.; Razal, J. M.; Minett, A. I., A New Raman Metric for the Characterisation of Graphene oxide and its Derivatives. *Scientific reports* **2016**, 6, 19491-1 - 19491-6.

129. (a) Guo, H.-L.; Wang, X.-F.; Qian, Q.-Y.; Wang, F.-B.; Xia, X.-H., A green approach to the synthesis of graphene nanosheets. *ACS nano* **2009**, 3 (9), 2653-2659; (b) Xue, T.; Cui, X.; Chen, J.; Liu, C.; Wang, Q.; Wang, H.; Zheng, W., A switch of the oxidation state of graphene oxide on a surface plasmon resonance chip. *ACS applied materials & interfaces* **2013**, 5 (6), 2096-2103.

130. (a) Robertson, J., Diamond-like amorphous carbon. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2002**, 37 (4), 129-281; (b) Eda, G.; Lin, Y. Y.; Mattevi, C.; Yamaguchi, H.; Chen, H. A.; Chen, I. S.; Chen, C. W.; Chhowalla, M., Blue photoluminescence from chemically derived graphene oxide. *Advanced materials* **2010**, 22 (4), 505-509.

131. (a) Paulista Neto, A. J.; Fileti, E. E., Impact of edge groups on the hydration and aggregation properties of graphene oxide. *The Journal of Physical Chemistry B* **2018**, 122 (9), 2578-2586; (b) Loh, K. P.; Bao, Q.; Eda, G.; Chhowalla, M., Graphene oxide as a

chemically tunable platform for optical applications. *Nature chemistry* **2010**, 2 (12), 1015-1024.

132. Wang, Z.; Qie, L.; Yuan, L.; Zhang, W.; Hu, X.; Huang, Y., Functionalized N-doped interconnected carbon nanofibers as an anode material for sodium-ion storage with excellent performance. *Carbon* **2013**, 55, 328-334.

133. Ramanathan, T.; Fisher, F.; Ruoff, R.; Brinson, L., Amino-functionalized carbon nanotubes for binding to polymers and biological systems. *Chemistry of Materials* **2005**, 17 (6), 1290-1295.

134. Terzyk, A. P., The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro: Part II. TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2001**, 177 (1), 23-45.

135. Mattson, E.; Johns, J.; Pande, K.; Bosch, R.; Cui, S.; Gajdardziska-Josifovska, M.; Weinert, M.; Chen, J.; Hersam, M.; Hirschmugl, C., Vibrational excitations and low-energy electronic structure of epoxide-decorated graphene. *The journal of physical chemistry letters* **2013**, 5 (1), 212-219.

136. Marchini, F.; Herrera, S. E.; Calvo, E. J.; Williams, F. J., Surface studies of lithium-oxygen redox reactions over HOPG. *Surface Science* **2016**, 646, 154-159.

137. Eigler, S.; Dotzer, C.; Hof, F.; Bauer, W.; Hirsch, A., Sulfur species in graphene oxide. *Chemistry-A European Journal* **2013**, 19 (29), 9490-9496.

138. Kaiser, E. T., Reactions of Sulfonate and Sulfate Esters. In *Organic Chemistry of Sulfur*, Springer: 1977; pp 649-679.

139. Pels, J.; Kapteijn, F.; Moulijn, J.; Zhu, Q.; Thomas, K., Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis. *Carbon* **1995**, 33 (11), 1641-1653.

140. Singh, S. P.; Kumar, D.; Batra, H.; Naithani, R.; Rozas, I.; Elguero, J., The reaction between hydrazines and β -dicarbonyl compounds: proposal for a mechanism. *Canadian Journal of Chemistry* **2000**, 78 (8), 1109-1120.

141. Shafeeyan, M. S.; Daud, W. M. A. W.; Houshmand, A.; Shamiri, A., A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2010**, 89 (2), 143-151.

142. (a) Mangun, C. L.; Benak, K. R.; Economy, J.; Foster, K. L., Surface chemistry, pore sizes and adsorption properties of activated carbon fibers and precursors treated with ammonia. *Carbon* **2001**, 39 (12), 1809-1820; (b) Przepiórski, J.; Skrodzewicz, M.; Morawski, A., High temperature ammonia treatment of activated carbon for enhancement of CO₂ adsorption. *Applied Surface Science* **2004**, 225 (1), 235-242; (c) Biniak, S.;

- Szymański, G.; Siedlewski, J.; Świątkowski, A., The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups. *Carbon* **1997**, *35* (12), 1799-1810.
143. Creamer, A. E.; Gao, B., Carbon-based adsorbents for postcombustion CO₂ capture: A critical review. *Environmental science & technology* **2016**, *50* (14), 7276-7289.
144. Lu, A.-H.; Dai, S., *Porous materials for carbon dioxide capture*. Springer Science & Business: 2014.
145. (a) Liu, Y.; Wilcox, J., CO₂ adsorption on carbon models of organic constituents of gas shale and coal. *Environmental science & technology* **2010**, *45* (2), 809-814; (b) Liu, T.; Li, Y.; Peng, N.; Lang, Q.; Xia, Y.; Gai, C.; Zheng, Q.; Liu, Z., Heteroatoms doped porous carbon derived from hydrothermally treated sewage sludge: Structural characterization and environmental application. *Journal of Environmental Management* **2017**, *197*, 151-158; (c) Badosz, T. J.; Seredych, M.; Rodríguez-Castellón, E.; Cheng, Y.; Daemen, L. L.; Ramírez-Cuesta, A. J., Evidence for CO₂ reactive adsorption on nanoporous S- and N-doped carbon at ambient conditions. *Carbon* **2016**, *96*, 856-863.
146. Sauerbrey, G., Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* **1959**, *155* (2), 206-222.
147. Dikin, D. A.; Stankovich, S.; Zimney, E. J.; Piner, R. D.; Dommett, G. H.; Evmenenko, G.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S., Preparation and characterization of graphene oxide paper. *Nature* **2007**, *448* (7152), 457 - 460.
148. Xing, W.; Liu, C.; Zhou, Z.; Zhang, L.; Zhou, J.; Zhuo, S.; Yan, Z.; Gao, H.; Wang, G.; Qiao, S. Z., Superior CO₂ uptake of N-doped activated carbon through hydrogen-bonding interaction. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5* (6), 7323-7327.
149. Plaza, M.; Pevida, C.; Arenillas, A.; Rubiera, F.; Pis, J., CO₂ capture by adsorption with nitrogen enriched carbons. *Fuel* **2007**, *86* (14), 2204-2212.
150. Hao, G. P.; Li, W. C.; Qian, D.; Lu, A. H., Rapid Synthesis of Nitrogen-Doped Porous Carbon Monolith for CO₂ Capture. *Advanced Materials* **2010**, *22* (7), 853-857.
151. Wang, L.; Yang, R. T., Significantly increased CO₂ adsorption performance of nanostructured templated carbon by tuning surface area and nitrogen doping. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *116* (1), 1099-1106.
152. Yang, H.; Xu, Z.; Fan, M.; Gupta, R.; Slimane, R. B.; Bland, A. E.; Wright, I., Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of environmental sciences* **2008**, *20* (1), 14-27.
153. Vaidyanathan, R.; Iremonger, S. S.; Shimizu, G. K.; Boyd, P. G.; Alavi, S.; Woo, T. K., Direct observation and quantification of CO₂ binding within an amine-functionalized nanoporous solid. *Science* **2010**, *330* (6004), 650-653.
154. (a) Acocella, M. R.; Guerra, G., Graphene-Based Carbocatalysts for Thermoset Polymers and for Diastereoselective and Enantioselective Organic Synthesis.

- ChemCatChem* **2018**, *10* (11), 2350-2359; (b) Mohammadi, O.; Golestanzadeh, M.; Abdouss, M., Recent advances in organic reactions catalyzed by graphene oxide and sulfonated graphene as heterogeneous nanocatalysts: a review. *New Journal of Chemistry* **2017**, *41* (20), 11471-11497.
155. (a) Putri, L. K.; Tan, L.-L.; Ong, W.-J.; Chang, W. S.; Chai, S.-P., Graphene oxide: exploiting its unique properties toward visible-light-driven photocatalysis. *Applied Materials Today* **2016**, *4*, 9-16; (b) Pan, Y.; Wang, S.; Kee, C. W.; Dubuisson, E.; Yang, Y.; Loh, K. P.; Tan, C.-H., Graphene oxide and Rose Bengal: oxidative C–H functionalisation of tertiary amines using visible light. *Green chemistry* **2011**, *13* (12), 3341-3344.
156. Sun, T.; Zhang, G.; Xu, D.; Lian, X.; Li, H.; Chen, W.; Su, C., Defect chemistry in 2D materials for electrocatalysis. *Materials Today Energy* **2019**, *12*, 215-238.
157. Chabot, V.; Higgins, D.; Yu, A.; Xiao, X.; Chen, Z.; Zhang, J., A review of graphene and graphene oxide sponge: material synthesis and applications to energy and the environment. *Energy & Environmental Science* **2014**, *7* (5), 1564-1596.
158. Sheng, K.-x.; Xu, Y.-x.; Chun, L.; Shi, G.-q., High-performance self-assembled graphene hydrogels prepared by chemical reduction of graphene oxide. *New Carbon Materials* **2011**, *26* (1), 9-15.
159. Boyen, H.-G.; Kästle, G.; Weigl, F.; Koslowski, B.; Dietrich, C.; Ziemann, P.; Spatz, J. P.; Riethmüller, S.; Hartmann, C.; Möller, M., Oxidation-resistant gold-55 clusters. *Science* **2002**, *297* (5586), 1533-1536.
160. (a) Thanh, T. D.; Balamurugan, J.; Hwang, J. Y.; Kim, N. H.; Lee, J. H., In situ synthesis of graphene-encapsulated gold nanoparticle hybrid electrodes for non-enzymatic glucose sensing. *Carbon* **2016**, *98*, 90-98; (b) Sharma, A. S.; Kaur, H.; Shah, D., Selective oxidation of alcohols by supported gold nanoparticles: recent advances. *RSC Advances* **2016**, *6* (34), 28688-28727; (c) Fujigaya, T.; Kim, C.; Hamasaki, Y.; Nakashima, N., Growth and deposition of Au nanoclusters on polymer-wrapped graphene and their oxygen reduction activity. *Scientific reports* **2016**, *6*, 21314.
161. Stobinski, L.; Lesiak, B.; Malolepszy, A.; Mazurkiewicz, M.; Mierzwa, B.; Zemek, J.; Jiricek, P.; Bieloshapka, I., Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2014**, *195*, 145-154.
162. (a) Rosenman, A.; Markevich, E.; Salitra, G.; Aurbach, D.; Garsuch, A.; Chesneau, F. F., Review on Li-sulfur battery systems: An integral perspective. *Advanced Energy Materials* **2015**, *5* (16), 1500212-1 - 1500212-21; (b) Seh, Z. W.; Sun, Y.; Zhang, Q.; Cui, Y., Designing high-energy lithium–sulfur batteries. *Chemical Society Reviews* **2016**, *45* (20), 5605-5634; (c) Peng, H. J.; Huang, J. Q.; Cheng, X. B.; Zhang, Q., Review on high-loading

and high-energy lithium–sulfur batteries. *Advanced Energy Materials* **2017**, *7* (24), 1700260-1 - 1700260-54.

163. (a) Barchasz, C.; Molton, F.; Duboc, C.; Leprêtre, J.-C.; Patoux, S. b.; Alloin, F., Lithium/sulfur cell discharge mechanism: an original approach for intermediate species identification. *Analytical chemistry* **2012**, *84* (9), 3973-3980; (b) Yang, Y.; Zheng, G.; Cui, Y., Nanostructured sulfur cathodes. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42* (7), 3018-3032.

164. (a) Ji, X.; Lee, K. T.; Nazar, L. F., A highly ordered nanostructured carbon–sulphur cathode for lithium–sulphur batteries. *Nature materials* **2009**, *8* (6), 500 - 506; (b) Jayaprakash, N.; Shen, J.; Moganty, S. S.; Corona, A.; Archer, L. A., Porous hollow carbon@ sulfur composites for high-power lithium–sulfur batteries. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50* (26), 5904-5908; (c) Balach, J.; Linnemann, J.; Jaumann, T.; Giebeler, L., Metal-based nanostructured materials for advanced lithium–sulfur batteries. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6* (46), 23127-23168.

165. (a) Suo, L.; Hu, Y.-S.; Li, H.; Armand, M.; Chen, L., A new class of solvent-in-salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries. *Nature communications* **2013**, *4*, 1481-1 - 1481-9 ; (b) Ma, L.; Zhuang, H.; Lu, Y.; Moganty, S. S.; Hennig, R. G.; Archer, L. A., Tethered Molecular Sorbents: Enabling Metal-Sulfur Battery Cathodes. *Advanced Energy Materials* **2014**, *4* (17), 1400390-1 - 1400390-9

166. Su, Y.-S.; Manthiram, A., Lithium–sulphur batteries with a microporous carbon paper as a bifunctional interlayer. *Nature communications* **2012**, *3*, 1166-1 - 1166-6.

167. (a) Liang, X.; Wen, Z.; Liu, Y.; Wu, M.; Jin, J.; Zhang, H.; Wu, X., Improved cycling performances of lithium sulfur batteries with LiNO₃-modified electrolyte. *Journal of Power Sources* **2011**, *196* (22), 9839-9843; (b) Pang, Q.; Liang, X.; Shyamsunder, A.; Nazar, L. F., An in vivo formed solid electrolyte surface layer enables stable plating of Li metal. *Joule* **2017**, *1* (4), 871-886.

168. (a) Lee, S.-K.; Lee, Y. J.; Sun, Y.-K., Nanostructured lithium sulfide materials for lithium-sulfur batteries. *Journal of Power Sources* **2016**, *323*, 174-188; (b) Chung, S. H.; Han, P.; Chang, C. H.; Manthiram, A., A Shell-Shaped Carbon Architecture with High-Loading Capability for Lithium Sulfide Cathodes. *Advanced Energy Materials* **2017**, *7* (17), 1700537-1 - 1700537-7.

169. (a) Julien, C., Lithium intercalated compounds: charge transfer and related properties. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2003**, *40* (2), 47-102; (b) Gao, M.-R.; Xu, Y.-F.; Jiang, J.; Yu, S.-H., Nanostructured metal chalcogenides: synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42* (7), 2986-3017.

170. Fang, X.; Hua, C.; Guo, X.; Hu, Y.; Wang, Z.; Gao, X.; Wu, F.; Wang, J.; Chen, L., Lithium storage in commercial MoS₂ in different potential ranges. *Electrochimica Acta* **2012**, *81*, 155-160.
171. Xiao, J.; Wang, X.; Yang, X. Q.; Xun, S.; Liu, G.; Koech, P. K.; Liu, J.; Lemmon, J. P., Electrochemically induced high capacity displacement reaction of PEO/MoS₂/graphene nanocomposites with lithium. *Advanced Functional Materials* **2011**, *21* (15), 2840-2846.
172. (a) Mao, Y.; Duan, H.; Xu, B.; Zhang, L.; Hu, Y.; Zhao, C.; Wang, Z.; Chen, L.; Yang, Y., Lithium storage in nitrogen-rich mesoporous carbon materials. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5* (7), 7950-7955; (b) Stephenson, T.; Li, Z.; Olsen, B.; Mitlin, D., Lithium ion battery applications of molybdenum disulfide (MoS₂) nanocomposites. *Energy & Environmental Science* **2014**, *7* (1), 209-231.
173. (a) Sen, U. K.; Johari, P.; Basu, S.; Nayak, C.; Mitra, S., An experimental and computational study to understand the lithium storage mechanism in molybdenum disulfide. *Nanoscale* **2014**, *6* (17), 10243-10254; (b) Zhang, L.; Sun, D.; Kang, J.; Feng, J.; Bechtel, H. A.; Wang, L.-W.; Cairns, E. J.; Guo, J., Electrochemical reaction mechanism of the MoS₂ electrode in a lithium-ion cell revealed by in situ and operando X-ray absorption spectroscopy. *Nano letters* **2018**, *18* (2), 1466-1475.
174. (a) Li, X.; Zhi, L., Graphene hybridization for energy storage applications. *Chemical Society Reviews* **2018**, *47* (9), 3189-3216; (b) Zeng, M.; Xiao, Y.; Liu, J.; Yang, K.; Fu, L., Exploring two-dimensional materials toward the next-generation circuits: From monomer design to assembly control. *Chemical reviews* **2018**, *118* (13), 6236-6296.
175. Zhang, Y.; Gao, Z.; Song, N.; He, J.; Li, X., Graphene and its derivatives in lithium-sulfur batteries. *Materials today energy* **2018**, *9*, 319-335.
176. Dickinson, R. G.; Pauling, L., The crystal structure of molybdenite. *Journal of the American Chemical Society* **1923**, *45* (6), 1466-1471.
177. (a) Gong, Y.; Yang, S.; Zhan, L.; Ma, L.; Vajtai, R.; Ajayan, P. M., A Bottom-Up Approach to Build 3D Architectures from Nanosheets for Superior Lithium Storage. *Advanced Functional Materials* **2014**, *24* (1), 125-130; (b) Jiang, L.; Lin, B.; Li, X.; Song, X.; Xia, H.; Li, L.; Zeng, H., Monolayer MoS₂-graphene hybrid aerogels with controllable porosity for lithium-ion batteries with high reversible capacity. *ACS applied materials & interfaces* **2016**, *8* (4), 2680-2687; (c) Xu, X.; Wu, L.; Sun, Y.; Wang, T.; Chen, X.; Wang, Y.; Zhong, W.; Du, Y., High-rate, flexible all-solid-state super-capacitor based on porous aerogel hybrids of MoS₂/reduced graphene oxide. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2018**, *811*, 96-104.
178. Zensich, M.; Jaumann, T.; Morales, G. M.; Giebeler, L.; Barbero, C. A.; Balach, J., A top-down approach to build Li₂S@ rGO cathode composites for high-loading lithium-sulfur batteries in carbonate-based electrolyte. *Electrochimica Acta* **2019**, *296*, 243-250.

179. (a) Cañas, N. A.; Wolf, S.; Wagner, N.; Friedrich, K. A., In-situ X-ray diffraction studies of lithium–sulfur batteries. *Journal of Power Sources* **2013**, *226*, 313-319; (b) Zhang, S. S., Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: fundamental chemistry, problems, and solutions. *Journal of Power Sources* **2013**, *231*, 153-162.
180. Balach, J.; Jaumann, T.; Giebeler, L., Nanosized Li₂S-based cathodes derived from MoS₂ for high-energy density Li–S cells and Si–Li₂S full cells in carbonate-based electrolyte. *Energy Storage Materials* **2017**, *8*, 209-216.

