

Obtención de grafeno mediante la reducción química del óxido de grafito

Andrés Castro-Beltrán^{A,B}, Selene Sepúlveda-Guzmán^{A,B}, Wencel J. De La Cruz-Hernández^C, Rodolfo Cruz-Silva^D

^AFIME-UANL

^BCIIDIT-UANL

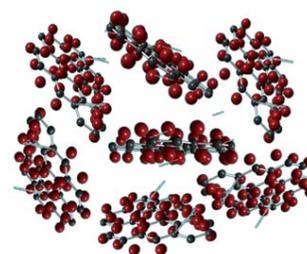
^CCentro de Nanociencias y Nanotecnología, CNyN-UNAM

^DResearch Center for Exotic NanoCarbon, Shinshu University, Wakasato, Nagano

selene.sepulvedagz@uanl.edu.mx , rcruzsilva.rcen@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio de la capacidad de desoxigenación de dos reductores químicos, el ácido ascórbico (vitamina C) y el borohidruro de sodio hacia el óxido de grafito (GO), siendo éste un precursor para la obtención de grafeno. Se estudió la estructura química del grafeno químicamente modificado (CMG) obtenido después de la reducción del GO por diferentes técnicas espectroscópicas tales como la espectroscopía de UV-vis y espectroscopía de infrarrojo (FTIR). La morfología de los materiales se obtuvo utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM) y se midió la conductividad eléctrica por el método de las 4 puntas. Se encontró que la estabilidad coloidal del CMG resultante no solamente depende de la efectividad del reductor si no también es fuertemente dependiente del pH.



PALABRAS CLAVE

Óxido de grafito, reductores químicos, grafeno, ácido ascórbico, borohidruro de sodio.

ABSTRACT

This paper presents a study of the reducing power of two chemical reducing reagents, the ascorbic acid (vitamin C) and sodium borohydride towards graphite oxide (GO), a graphene precursor. Chemical structure of the modified graphene (CMG) obtained after reduction of GO was characterized by different spectroscopic techniques such as UV-vis spectroscopy and infrared spectroscopy (FTIR). The morphology of the materials was obtained using scanning electron microscopy (SEM) and electrical conductivity was measured by the method of the 4 corners. It was found that the resulting chemically modified graphene colloidal stability is not only a function of the effectivity of the reducing agent but also strongly dependent on the pH.

KEYWORDS

Graphite oxide, chemical reductions, graphene, ascorbic acid, sodium borohydride.

INTRODUCCIÓN

Durante las últimas tres décadas los materiales a base de carbón han llamado la atención debido principalmente a las excepcionales propiedades electrónicas y mecánicas que presentan.^{1,2} El fullereno es una estructura cero dimensional (0D) con un diámetro aproximado de 1.0 nanómetro, cuyo arreglo de átomos de carbono asemeja a un balón de fútbol (figura 1a). Este material fue descubierto por los doctores Kroto, Curl y Smalley en 1985,³ y ha adquirido gran importancia debido a que era un nuevo alótropo del carbono y a diferencia del diamante y del grafito, podría ser procesado en solución, lo que impulsó su aplicación en dispositivos electrónicos.

Los nanotubos de carbono (CNT) fueron descubiertos por el Dr. Endo en 1976 y posteriormente fue publicado un artículo en la revista Nature por el Dr. Iijima en 1991,⁴ generando gran interés por sus propiedades mecánicas (figura 1b). Estas son estructuras 1 dimensional (1D) debido a que la longitud se sale de la escala de los 100 nm alcanzando dimensiones de varias micras manteniendo su diámetro en la escala nanométrica. Los CNTs, son las estructuras a base de carbón más conocidos y han mostrado tener excelentes propiedades mecánicas y eléctricas, actualmente hay una gran variedad de productos que contienen NTC.

Por último, Novoselov y Geim en el año 2004, lograron aislar la hoja de grafeno (figura 1c). Esta clase de carbón es una estructura dos dimensional (2D) ya que puede tener una superficie de hasta varios centímetros cuadrados, mientras que el espesor de la hoja es de un átomo de carbón. Debido a la contribución con los experimentos de grafeno se les otorgó el premio Nobel de Física en el 2010.⁵⁻⁷ El retraso en el descubrimiento del grafeno

puede atribuirse en gran parte a la naturaleza de que las hojas tienen un átomo de espesor, se creía inicialmente que era termodinámicamente inestable.⁸ Sin embargo, el grafeno no sólo es estable, sino también exhibe impresionantes propiedades mecánicas y electrónicas. Además, el grafeno puede obtenerse en grandes cantidades mediante procesos mecánicos y químicos simples.

En la actualidad, han sido desarrollados varios métodos para la producción de grafeno. Uno de ellos es la exfoliación mecánica, el cual incluye hacer la exfoliación con cinta adhesiva o someter hojuelas de grafito a ultrasonido. Este procedimiento es laborioso y la probabilidad de encontrar hojas grandes y aisladas de grafeno suele ser baja.⁶

También existen métodos que producen grafeno mediante el crecimiento epitaxial de las hojas individuales⁷ como la técnica de deposición química de vapor (CVD) de monocapas de grafeno.⁹ Estos son los métodos más atractivos para la industria electrónica debido a que típicamente se puede obtener una hoja de grafeno con una superficie de varios centímetros cuadrados. Sin embargo, estos métodos requieren ya sea de condiciones de alto vacío o de sistemas especializados y aunque los avances recientes en la técnica de CVD han facilitado el camino hacia la generación de monocapas de grafeno con grandes superficies, estos métodos aun no se han desarrollado completamente.¹⁰ Además se ha reportado que la descompresión longitudinal de los CNTs^{8,11} resulta en la obtención de nanolistones de grafeno cuya anchura depende del diámetro de los CNTs, sin embargo la obtención de grandes cantidades de grafeno mediante esta técnica aun no se ha desarrollado debido a que este método fue descubierto recientemente.

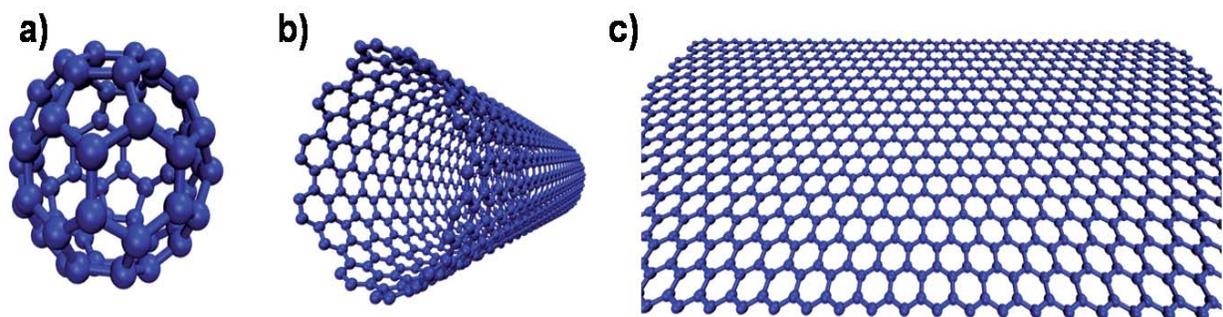


Fig. 1. Representaciones esquemáticas de alótropos del carbono a nivel nanométrico (a) fullereno, (b) nanotubo de carbono y (c) grafeno.

Finalmente otro método que ha demostrado su efectividad en la preparación de grafeno en grandes cantidades es la reducción de los derivados del grafito: como el óxido de grafito (GO) y el fluoruro de grafeno.^{12,13} Además, después de la reducción el grafeno resultante presenta grupos funcionales remanentes, los cuales favorecen su dispersión en medio ácido.

El GO, en particular es un precursor prometedor para la producción a granel de materiales basados en grafeno. Una de las ventajas es que se puede sintetizar en grandes cantidades a partir del polvo de grafito, el cual es de bajo costo por lo que es atractivo desde el punto de vista de aplicaciones industriales.¹⁴ Generalmente se prepara haciendo reaccionar las hojuelas de grafito con oxidantes fuertes, seguido de una exfoliación suave.¹⁵ El material resultante a diferencia del grafito carece de conjugación electrónica porque contiene numerosos grupos funcionales como ácido carboxílicos, hidroxilos fenólicos y epóxidos.¹⁶ Estos grupos funcionales permiten que el GO tome un color marrón, que sea dispersable en agua y con conductividad eléctrica en el intervalo de aislante o de semiconductor dependiendo del grado de oxidación.

El GO es muy reactivo y puede reducirse fácilmente con agentes químicos, tales como la hidracina y sus derivados,^{17,18} o por tratamiento térmico en diversas atmósferas inertes o reductoras^{19,20} para dar lugar a la forma de óxido de grafito reducido. En el cual, los grupos funcionales de la superficie del GO son en gran parte removidos por una reacción de reducción, pero no en su totalidad de manera que el material resultante está modificado con grupos a base de oxígeno de ahí el nombre de Grafeno químicamente modificado (CMG).

Recientemente ha habido una intensa investigación en la búsqueda de reductores para la producción de CMG con buenas propiedades eléctricas.²¹ La reducción térmica ha probado una mayor eficiencia en cuanto a la desoxigenación del GO, sin embargo el CMG que resulta presenta pobre estabilidad coloidal. Esto ha impulsado el estudio a la reducción en medio acuoso. Bajo estas condiciones, uno de los reductores más eficientes es la hidracina¹⁸ sin embargo, su uso a gran escala representa un problema debido a que es altamente tóxico y potencialmente

explosivo. Otras alternativas de reductores químicos son el borohidruro de sodio y el ácido ascórbico los cuales han sido probados de manera eficiente desoxigenando el óxido de grafito.²¹ Sin embargo, en la búsqueda de alternativas de reductores de GO, se busca una reacción eficiente en cuanto a la desoxigenación del GO y en aras de la mayor capacidad de procesamiento, el material reducido debe de conservar su capacidad de dispersión, tomando en cuenta, los factores ambientales y de seguridad. Hasta el momento, no hay estudios que relacionen las propiedades eléctricas y de estabilidad coloidal del CMG obtenido mediante la reducción química y su estructura.

En este trabajo se presenta un estudio de la capacidad de desoxigenación de GO mediante la reducción térmica y utilizando dos agentes reductores; el ácido ascórbico (vitamina C) y el borohidruro de sodio. Para esto, el CMG fue caracterizado por técnicas espectroscópicas tales como la espectroscopía de UV-vis y espectroscopía de infrarrojo (FTIR). Se caracterizó la morfología de los materiales utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM) y se midieron las propiedades eléctricas. Además se estudio la estabilidad en dispersión del CMG resultante en medio acuoso a distintos valores de pH.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Materiales

El GO fue sintetizado a partir de grafito natural (adquirido en Sigma-Aldrich), por el método modificado de Hummers.¹⁵ El borohidruro de sodio (NaBH_4 98.5% de Sigma-Aldrich) y el ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 99% de Sigma-Aldrich) se utilizaron para la reducción del GO. Se usó como disolvente agua desionizada con una resistencia de 18 M Ω . Todos los reactivos se utilizaron tal como se recibieron sin ningún tratamiento adicional.

Reducción del óxido de grafito sin reductor (RGO)

Se dispersó GO (1 mg·mL⁻¹) en agua desionizada y se agitó mecánicamente durante 1 h para obtener una solución homogénea. La solución se colocó en un baño de aceite a 90°C durante 24 h, sin ninguna clase

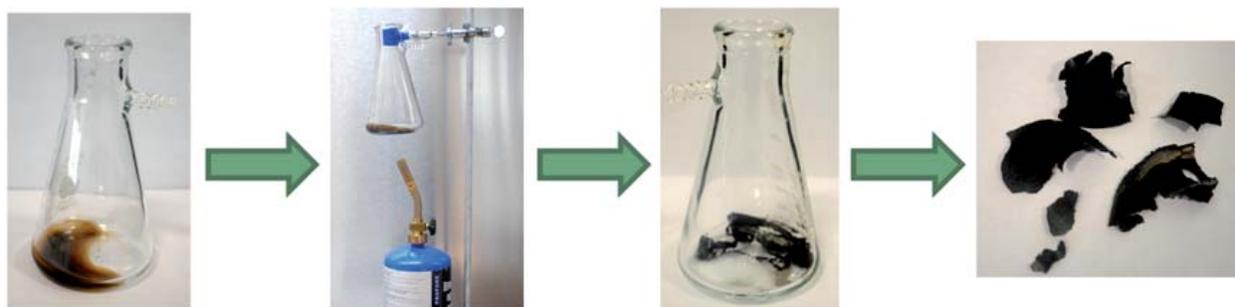


Fig. 2. Esquema del procedimiento usado para la reducción térmica del GO (TRGO).

de reductor. Este producto se congeló y después se secó con el liofilizador. El polvo obtenido se utilizó para hacer las caracterizaciones pertinentes.

Obtención del grafeno químicamente modificado (CMG)

Se dispersó GO ($1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) en agua desionizada y se agitó mecánicamente durante 1 h para obtener una solución homogénea. Posteriormente se adicionó el agente reductor, en donde la concentración final del reductor en la dispersión de GO fue de 10 mM para el borohidruro (BH) y 2 mM para el ácido ascórbico (VC). La mezcla de la reacción se colocó en un baño de aceite a 90°C durante 24 h. La reducción del GO precipita gradualmente como un sólido negro. Este producto fue lavado con abundante agua y después se secó mediante liofilización. El polvo obtenido se utilizó para hacer las caracterizaciones pertinentes.

Reducción térmica del óxido de grafito (TRGO)

5 mL de la dispersión acuosa del GO ($1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$) se adicionaron en un matraz Erlenmeyer de 500 mL y se dejó secar a temperatura ambiente. El GO formó una película en el fondo del matraz que se calentó con un mechero durante 2 minutos (figura 2). Una vez terminada la reacción la película experimentó un cambio en la coloración, de color marrón a negro. La película obtenida de color negro se almacenó para su posterior caracterización.

Caracterización

Se realizaron análisis de espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), para esto cada una de las muestras fue mezclada con KBr para formar una pastilla transparente. Los espectros fueron adquiridos en

modo de transmisión con una resolución de 4 cm^{-1} utilizando un espectrofotómetro de IR Nicolet 6700. Se analizaron las muestras dispersadas en medio acuoso mediante espectroscopía de UV-vis Perkin Elmer Lambda 55. La morfología se observó en un microscopio electrónico de barrido (SEM) Nova NanoSEM 200 FEI, operado a 8 KV y a una distancia de trabajo de 5 mm. Se preparó una pastilla de CMG con una prensa mecánica para medir la resistencia eléctrica del material la cual se obtuvo por el método de cuatro puntas a temperatura ambiente.

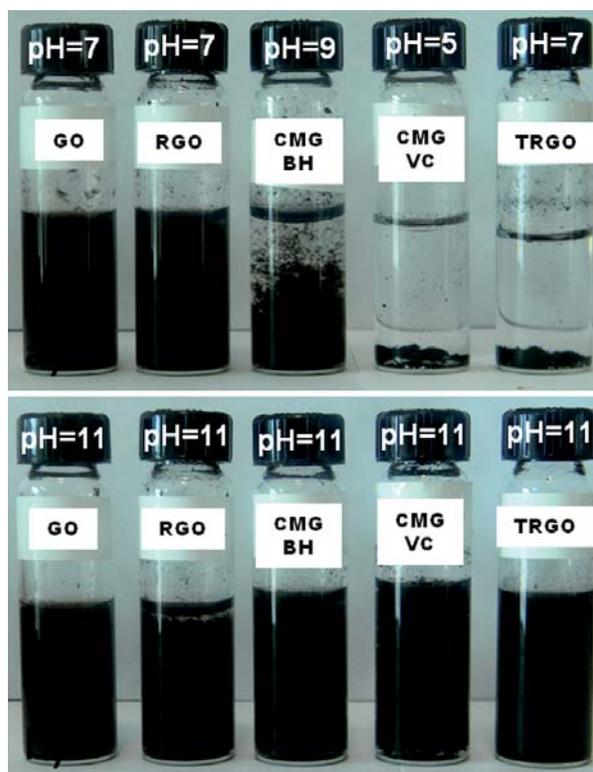


Fig. 3. (a) Fotografía de las dispersiones de GO, RGO, CMG-BH, CMG-VC y TRGO en medio acuoso ($1 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$). (b) Fotografía de las dispersiones a condiciones de pH básico.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 3 muestra las fotografías de los viales que contienen la dispersión acuosa del GO y las dispersiones acuosas del CMG obtenido mediante la reducción química utilizando borohidruro de sodio y ácido ascórbico; además de las dispersiones del RGO y el TRGO. Durante la reacción de reducción, la dispersión de color marrón de GO sufre un cambio en la coloración tomando un color negro y para todos los casos se observa la formación de agregados, lo cual está asociado a la pérdida de estabilidad coloidal. Sin embargo, es posible notar que el CMG obtenido con borohidruro de sodio y el RGO son los que presenta una mayor tendencia a la dispersión.

Esta diferencia en la capacidad de dispersión puede ser atribuida principalmente a dos factores, la estabilización electrostática para el CMG con borohidruro y a la presencia de grupos a base de oxígeno (hidroxilos, carboxílicos, éter) remanentes que incrementen la polaridad del CMG. La estabilización electrostática del CMG ha sido reportada previamente²² y es fuertemente afectada por cambios en el pH de la solución.²³

Se midió el pH de todas las dispersiones resultantes y se observó que la dispersión del CMG obtenida utilizando borohidruro de sodio presenta un pH de 9, mientras que aquella obtenida utilizando ácido ascórbico tiene un pH de 5, lo que sugiere que el CMG es dispersable a valores de pH básicos (figura 3a), debido a la presencia de grupos carboxílicos residuales. Esto se pudo corroborar modificando el pH a 11 de la dispersión acuosa del CMG reducida con ácido ascórbico y se observó un

cambio en la dispersabilidad, siendo muy similar al obtenido utilizando borohidruro de sodio como reductor (figura 3b). Esto es un indicativo de la estabilización electrostática del CMG a valores de pH básicos.

En la figura 4 se observa un esquema propuesto de la reducción del GO para la obtención de CMG.²⁴ El GO tiene una estructura intercalada por grupos funcionales tales como hidroxilo, carbonilos, grupos éter y epoxi. Durante la reacción de reducción los grupos funcionales son removidos de la superficie. En este caso los reductores que se utilizaron fueron el borohidruro de sodio y el ácido ascórbico, los cuales remueven parcialmente los grupos funcionales obteniendo así el CMG pero manteniendo la intercalación (figura 4). Este cambio en la estructura es lo que da lugar al cambio en la coloración y en la estabilidad de las dispersiones observado en las fotografías de las dispersiones resultantes (figura 3).

Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR)

Para estudiar los cambios estructurales las muestras fueron analizadas por FTIR. En la figura 5 se muestra el espectro obtenido del GO, RGO, también de las diferentes muestras del CMG obtenido mediante la reducción química y por reducción térmica (TRGO). El espectro del GO (figura 5a), presenta las bandas características de su estructura, una banda alrededor de 1633 cm^{-1} la cual corresponde a la vibración de estiramiento del enlace $\text{C}=\text{C}$, debido a la estructura del óxido de grafito, otra banda a 1100 cm^{-1} que corresponde a la vibración característica de los grupos éter, además de las bandas asociadas

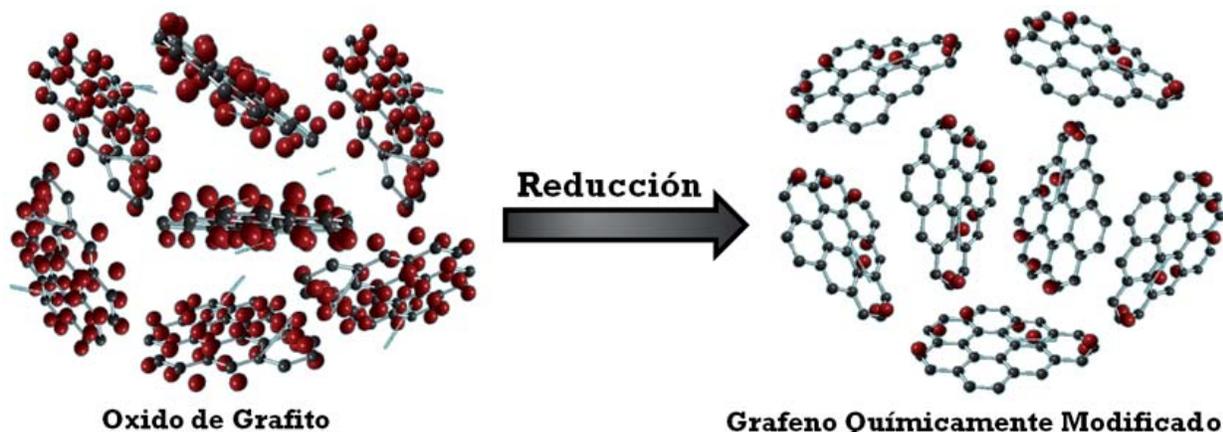


Fig. 4. Esquema representativo de la reducción del GO para la obtención de CMG.

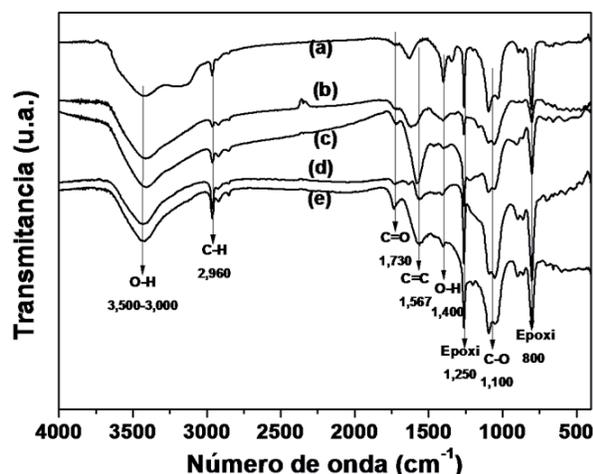


Fig. 5. Espectros FTIR de las muestras: (a) GO, (b) RGO, (c) CMG-BH, (d) CMG-VC y (e) TRGO.

a la vibración del estiramiento y de flexión del enlace O-H alrededor de $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ y a 1400 cm^{-1} respectivamente. También se observan dos bandas a 1260 y 800 cm^{-1} las cuales son atribuidas a vibraciones del grupo epoxi.

Estos resultados sugieren que el GO tiene una estructura con abundantes grupos a base de oxígeno, lo cual es consistente con su alta capacidad de dispersión en medio acuoso como se muestra en la figura 3. En los espectros obtenidos de las muestras reducidas (figura 5b-d), la intensidad de las bandas asociadas a los grupos funcionales con oxígeno, como la banda del O-H ($3500\text{-}3000$), C-H (2960 cm^{-1}) y las de los grupos epoxi (1250 y 800 cm^{-1}), tienen una disminución en relación con las del GO sin reducir, mientras que la banda asociada al enlace C=C (1630 cm^{-1}) sufre un corrimiento a menor frecuencia y la banda relacionada al grupo O-H (1400 cm^{-1}) desaparece completamente.

Estos resultados sugieren que se lleva a cabo una reducción limitada. Sin embargo, comparando los espectros la disminución en la intensidad de las bandas es más significativo en la muestra que esta reducida con el ácido ascórbico (figura 5c), mientras que en el CMG reducido con borohidruro de sodio la intensidad de las bandas asociadas a los grupos epoxi y éter es mayor, lo que nos indica que hay más grupos funcionales a base de oxígeno sobre la superficie en esa muestra. Sin embargo, no es posible hacer un análisis cuantitativo a partir de estos resultados por lo que estudios adicionales son necesarios. La obtención

de CMG a partir de la desoxigenación parcial del GO da como resultado una mejor capacidad de dispersión en medio acuoso.

Espectroscopía de UV-vis

El proceso de reducción se monitoreó mediante espectroscopía de UV-vis de las dispersiones del GO, RGO y las dispersiones reducidas química y térmicamente. La dispersión acuosa de GO (figura 6a), presenta una banda de absorción debido a transición $\pi\text{-}\pi^*$ con un máximo a 230 nm característica de las dispersiones de GO no reducidas.²⁵ Para la dispersión de RGO se observa que la banda de absorción tiene un corrimiento hacia el rojo y su máximo está a 247 nm . El espectro de la dispersión del TRGO muestra una banda de absorción a 275 nm , este movimiento hacia la región visible del pico puede atribuirse al cambio en la estructura producida por la desoxigenación.

Algunos autores han reportado que entre mayor es el movimiento del espectro de adsorción hacia la región visible, mayor es el nivel de desoxigenación.²¹ De manera similar los espectros de absorción de las dispersiones del CMG se desplazan a la región visible, pero cuando se utiliza como reductor el borohidruro de sodio el máximo de absorción se localiza a 262 nm mientras que cuando se usa el ácido ascórbico como reductor se observa a 270 nm . Esto puede ser atribuido a diferencias en el grado de desoxigenación de ambas muestras. El máximo de la banda de absorción se encuentra a una longitud de onda intermedio entre el espectro del GO y el TRGO,

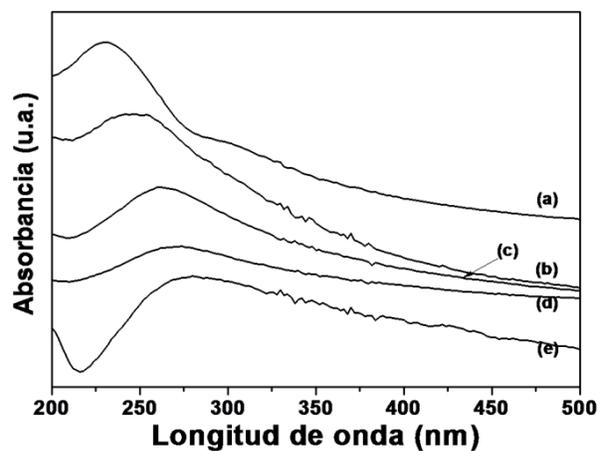


Fig. 6. Espectros UV-vis de las muestras: (a) GO, (b) RGO, (c) CMG-BH, (d) CMG-VC y (e) TRGO.

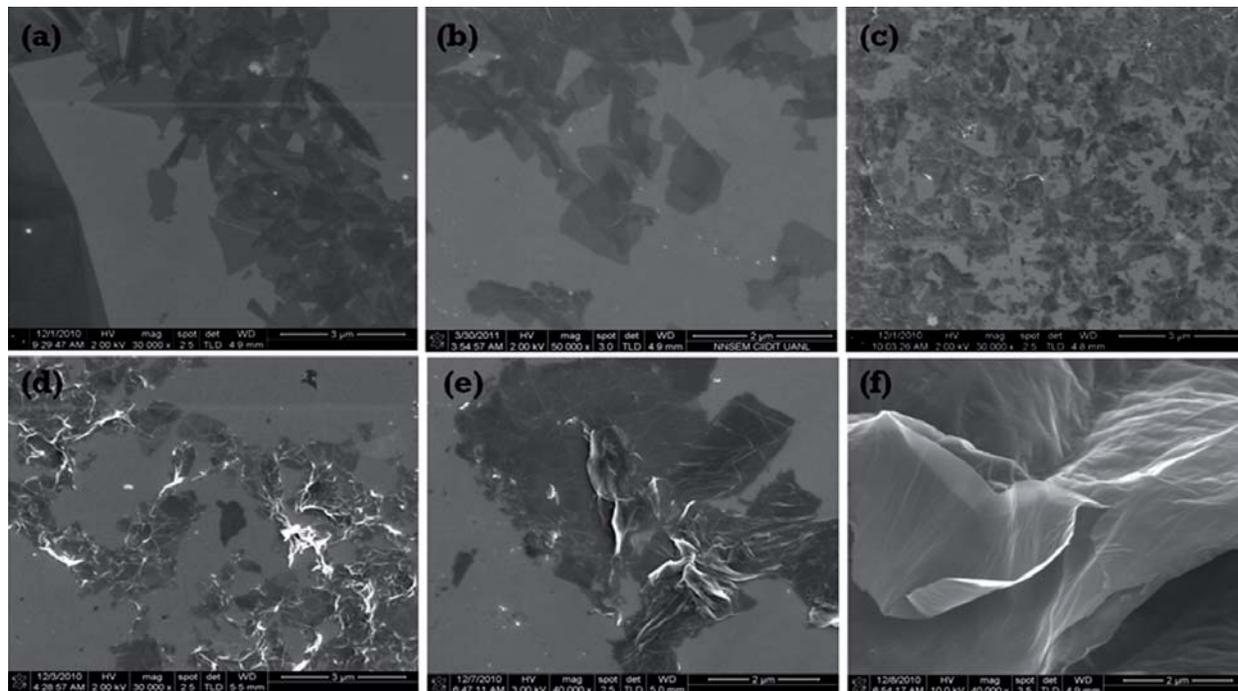


Fig. 7. Micrografías del SEM de las siguientes muestras: (a) GO, (b) RGO, (c) CMG-BH, (d) CMG-VC y (e-f) TRGO.

lo que sugiere que no se redujo completamente ninguna de las dos. Estos resultados son consistentes con los resultados de desoxigenación parcial obtenidos del análisis por FTIR. Los resultados de este análisis abre la posibilidad de poder identificar el grado de reducción del GO mediante un análisis de espectroscopía de UV-vis.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la figura 7 se muestran las micrografías de SEM del GO, RGO y de las muestras CMG y TRGO. En la micrografía de la muestra de GO (figura 7a) se observa como las hojas están muy bien dispersas en medio acuoso debido a la naturaleza anfifílica de las hojas de GO las cuales son de tamaño aproximado a 1 μm de ancho en promedio.

Para la muestra de RGO su reducción es muy limitada por lo cual su dispersión sigue siendo buena como se observa en la figura 7b debido a una pobre desoxigenación. La micrografía del CMG-BH se observan algunas hojas dispersas y otras agregadas (figura 7c) mientras que en la micrografía de la muestra de CMG-VC se observa una mayor abundancia de agregados (figura 7d). Esto se debe posiblemente a que en la reacción de reducción con

Vitamina C la desoxigenación es mayor y disminuye la polaridad de la muestra.

Este comportamiento es consistente con lo observado en las micrografías de las dispersiones en medio acuoso de GO, RGO y CMG-BH (figura 3a), en donde se observa una mayor dispersión posiblemente por la abundancia de grupos a base de oxígeno debido a una pobre desoxigenación.

Para la muestra TRGO se obtuvo una imagen del material disperso en medio acuoso (figura 7e) y otra imagen del material como película (figura 7f), donde se observa que al momento que el material esta en contacto con el agua, las hojas se empieza a precipitarse, debido a sus propiedades hidrofóbicas.

Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica se considera como un indicador muy sensible de la conjugación. En la tabla I se presentan los valores de la conductividad eléctrica de las muestras del GO, RGO, CMG-BH, CMG-VC y el TRGO. El GO es considerado como un material aislante o semiconductor, según su grado de oxidación, pero en este trabajo el GO presenta una conductividad de 2.3×10^{-6} S/cm, debido a una fuerte oxidación de grafito.

Tabla I. Conductividad eléctrica del GO, RGO, CMG-BH, CMG-VC y TRGO.

Muestra	Conductividad Eléctrica (S/cm)
GO	2.30×10^{-6}
RGO	6.96×10^{-4}
CMG-BH	4.90×10^{-4}
CMG-VC	3.16×10^1
TRGO	1.52×10

De acuerdo con los resultados, la restauración de la estructura de π -conjugados es más eficaz con el uso de la vitamina C (valores de conductividad de 3.16×10^1 S/cm), en caso intermedio para la reducción térmica (1.52 S/cm), y relativamente ineficientes con el borohidruro de sodio y la que no contiene reductor (4.90×10^{-4} y 6.96×10^{-4} S/cm). Hasta ahora, la vitamina C y el TRGO muestran un aumento considerable en la conductividad de 7 y 6 órdenes de magnitud respectivamente, en comparación al GO. Los resultados obtenidos muestran que a diferencia de otros reductores, el ácido ascórbico puede ser un sustituto de la hidracina.

CONCLUSIONES

Se llevó a cabo la desoxigenación térmica y química del GO. De acuerdo a los resultados obtenidos mediante espectroscopía de FTIR y espectroscopía de UV-vis, la vitamina C es la que presenta una mejor capacidad en la desoxigenación en la superficie de las hojas de GO. El grado de dispersión del CMG depende en gran manera del pH.

La conductividad eléctrica depende del método de reducción del GO y resultó ser mayor para las muestras reducidas con ácido ascórbico y la reducida térmicamente de 7 y 6 órdenes de magnitud respectivamente en comparación con el GO.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento otorgado por CONACYT con el proyecto CB-106365 y también al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología de la Universidad Autónoma de Nuevo León. (CIIDIT-UANL), por el apoyo brindado con los laboratorios.

REFERENCIAS

1. A. K. Geim, K. S. Novoselov, The rise of graphene. *Nat. Mater.* 2007, 6, 183–191.
2. P. Avouris, Z. H. Chen, V. Perebeinos. Carbon-based electronics *Nat. Nanotechnol.* 2007, 2, 605–615.
3. H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley. C60: Buckminsterfullerene. *Nature.* 1985, 318, 162–163.
4. S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature.* 1991, 354, 56–58.
5. S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon* 2007, 45, 1558–1565.
6. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films *Science* 2004, 306, 666–669.
7. C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, W. A. de Heer. Electronic Confinement and Coherence in Patterned Epitaxial Graphene. *Science* 2006, 312, 1191–1196.
8. D. V. Kosynkin, A. L. Higginbotham, A. Sinitskii, J. R. Lomeda, A. Dimiev, B. K. Price, J. M. Tour. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature* 2009, 458, 872–876.
9. K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J.-H. Ahn, P. Kim, J.-Y. Choi, B. H. Hong. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature* 2009, 457, 706–710.
10. A. N. Obraztsov. Chemical vapour deposition: Making graphene on a large scale. *Nat. Nanotechnol.* 2009, 4, 212–213.
11. L. Jiao, L. Zhang, X. Wang, G. Diankov, H. Dai. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature* 2009, 458, 877–880.
12. D. Li, M. B. Muller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. G. Wallace, Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat. Nanotechnol.* 2008, 3, 101–105.

13. L. J. Cote, F. Kim, J. X. Huang. Langmuir–Blodgett Assembly of Graphite Oxide Single Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 1043–1049.
14. Li, D., Kaner. R.B. Graphene-Based Materials. *Science* 2008, 320, 1170–1171.
15. Hummers, W. S.; Offeman, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 1339–1339.
16. Cai, W. W.; Piner, R. D.; Stadermann, F. J.; Park, S.; Shaibat, M. A.; Ishii, Y.; Yang, D. X.; Velamakanni, A.; An, S. J.; Stoller, M.; An, J. H.; Chen, D. M.; Ruoff, R. S. Synthesis and solid-state NMR structural characterization of ¹³C-labeled graphite oxide. *Science* 2008, 321, 1815–1817.
17. Eda, G.; Fanchini, G.; Chhowalla, M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nat. Nanotechnol.* 2008, 3, 270–274.
18. Tung, V. C.; Allen, M. J.; Yang, Y.; Kaner, R. B. High-throughput solution processing of large-scale graphene. *Nat. Nanotechnol.* 2009, 4, 25–29.
19. Becerril, H. A.; Mao, J.; Liu, Z.; Stoltenberg, R. M.; Bao, Z.; Chen, Y. Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors. *ACS Nano* 2008, 2, 463–470.
20. Wang, X.; Zhi, L. J.; Mullen, K. Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Nano Lett.* 2008, 8, 323–327.
21. M. J. Fernández-Merino, L. Guardia, J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís Fernández, A. Martínez-Alonso, and J. M. D. Tascon. Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions. *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 6426–6432.
22. J. Luo, L. J. Cole, V. C. Tung, A. T. Tan, P. E. Goins, J. Wu and J. Huang. Graphene oxide nanocolloids. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 17667–17669.
23. F. Yang, Y. Liu, L. Gao and J. Sun. pH-Sensitive Highly Dispersed Reduced Graphene Oxide Solution Using Lysozyme via an in Situ Reduction Method. *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 22085–22091.
24. O. C. Compton and S. T. Nguyen. Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials. *J. Small*, 2010, 6, 711–723.
25. C. Eun-Young, H. Tae Hee, H. Ji Hyun, K. Ji Eun, L. Sun Hwa, K. Hyun Wook and K. Sang. Noncovalent functionalization of graphene with end-functional polymers. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 1907–1912.

Anúnciese en:

Ingenierías



INFORMES:
Tel: (52) (81) 83294020 Ext. 5854
Fax: (52) (81) 83320904
E-mail: revistaingenierias@gmail.mx
Internet: <http://ingenierias.uanl.mx>