

Influencia de la etapa de exfoliación en el proceso de obtención de óxidos de grafeno a partir de diferentes grafitos

Ana Matilde Pérez Mas

Dirigido por:

Dra. Rosa Menéndez López

Dra. Patricia Álvarez Rodríguez

Instituto Nacional del Carbón

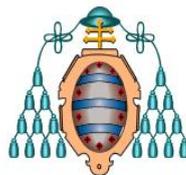


Trabajo fin de master en Ciencia y Tecnología de materiales

Departamento de ciencia y Tecnología de los Materiales e
Ingeniería Metalúrgica

Universidad de Oviedo

Julio, 2013



UNIVERSIDAD DE OVIEDO

D. JUAN MANUEL DíEZ TASCÓN, DIRECTOR DEL INSTITUTO NACIONAL DEL CARBÓN, DEL CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS,

CERTIFICA:

Que el trabajo correspondiente a la presente Memoria, titulado **“INFLUENCIA DE LA ETAPA DE EXFOLIACIÓN EN EL PROCESO DE OBTENCIÓN DE ÓXIDOS DE GRAFENO A PARTIR DE DIFERENTES GRAFITOS”**, ha sido realizado en este instituto por Ana Matilde Pérez Mas, bajo la dirección de Dña. Patricia Álvarez Rodríguez y Dña. Rosa Menéndez López, dentro del master en Ciencia y Tecnología de los Materiales 2012-2013.

Oviedo, 16 de Julio de 2013

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Juan Manuel Díez Tascón', with a long horizontal stroke extending to the right.

Fdo: Juan Manuel Díez Tascón

Índice

página

Certificaciones	i
Índice	iii
Agradecimientos	iv
1. Introducción al grafeno y óxidos de grafeno	1
1.1. Grafeno	6
1.2. Óxido de grafeno	11
1.2.1. Oxidación del grafito	12
1.2.2. Exfoliación del óxido de grafito	14
1.2.3. Estructura del óxido de grafeno	15
1.2.4. Propiedades y aplicaciones del óxido de grafeno	17
1.3. Microscopía de fuerza atómica	18
2. Objetivos	23
3. Experimental	27
3.1. Materiales de partida	29
3.1.1. Grafito Natural	29
3.1.2. Grafito Sintético	29
3.2. Método de oxidación de los grafitos	29
3.3. Método de exfoliación de los óxidos de grafito	30
3.4. Caracterización de los grafitos, óxidos de grafito y óxidos de grafeno	30
3.4.1. Microscopía óptica de luz polarizada	30
3.4.2. Distribución del tamaño de partícula	30
3.4.3. Difracción de rayos-X	31
3.4.4. Análisis elemental	31
3.4.5. Espectroscopía Raman	32
3.4.6. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos	32
3.4.7. Espectroscopía ultravioleta visible	33
3.4.8. Microscopía de fuerza atómica	35

4. Resultados y discusión	37
4.1. Características de los grafitos	39
4.2. Efecto de la cristalinidad del grafito en la estructura del óxido de grafeno	40
4.3. Efecto de la estructura del óxido de grafeno en su comportamiento durante la exfoliación	41
5. Conclusiones	49
Bibliografía	53
Anexo	59

Agradecimientos

A la Dra. Patricia Álvarez Rodríguez y a la Dra. Rosa Menéndez López, directoras del presente trabajo, por su esfuerzo en la corrección de esta Memoria, por su apoyo, gran paciencia y por todo lo que me han enseñado.

Nuevamente a Patricia Álvarez Rodríguez, por su confianza en mí para la realización de este trabajo, y al Ministerio de Economía y Competitividad (IPT 2011-0951-390000) y al Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) por la financiación del mismo.

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), y en especial a D. Juan Manuel Díez Tascón, Director del Instituto Nacional del Carbón, por permitir el desarrollo del presente trabajo en este centro.

A todos mis compañeros, algunos doctores en acto y otros en potencia: Cris, Dani, David, Matías, Nati, Noel, Patricia D. Patri B, Silvia, Uriel, Zoraida por su acogida y por dar respuesta a mis preguntas. En especial, a Cris, Natalia y Patri B. que desde el primer día han ido enseñándome pacientemente todo el trabajo en el laboratorio.

Agradecer al Dr. Jaime Viña y a la Dra. Inés Fernández por la coordinación del master, y a todos los profesores por su cercanía. A mis compañeros: Aníbal, Dani, Isabel, Israel, Itziar, Marta, Vanessa y Victoria, por la puesta en común de todo lo aprendido y por los largos debates en todas las asignaturas.

A mis amigos, especialmente a Irene y a Natalia por todo lo que aprendo de ellas y por su peculiar punto de vista. Y a Felipe, por darme el empujón que necesitaba.

A mis padres, a mis abuelos y a mi hermana Nuria, por toda su luz.

Capítulo 1

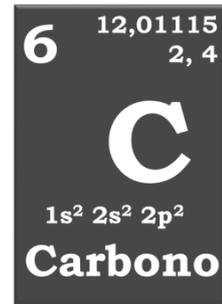
Introducción al grafeno y óxidos de grafeno.

1.1. Grafeno

1.2. Óxido de grafeno

1.3. Microscopía de fuerza atómica

El carbono es un elemento químico muy versátil. Su configuración electrónica ($1s^2 2s^2 2p^2$) le permite formar distintos enlaces con otros elementos o consigo mismo que dan lugar a una gran variedad de materiales con estructuras y propiedades muy diferentes.



Algunas de las formas alotrópicas del carbono son conocidas desde la antigüedad, como el grafito y el diamante y otras son de reciente descubrimiento como fullerenos nanotubos de carbono y grafeno. En los ochenta, se descubrió el fullereno, una molécula de sesenta átomos de carbono (C_{60}) y con forma de balón de fútbol. Los nanotubos fueron descubiertos en los noventa, como láminas muy finas de grafito enrolladas en forma de tubo. Finalmente, a principios de este siglo se demostró que podía aislarse y manipularse láminas de grafito con espesor de un solo átomo: el grafeno[Carmona2010].

A continuación se resumen los principales tipos de hibridaciones y enlaces que dan lugar a las formas alotrópicas del carbono:

- En la combinación de átomos de carbono con hibridación **sp¹** (Figura 1.1.1a), participan un electrón del orbital 2s y uno orbital 2p, dando lugar a cadenas de átomos en las que cada átomo de carbono está unido a otro átomo de carbono por un enlace triple y a un segundo átomo de carbono por un enlace sencillo. Este tipo de estructuras constituyen una forma alotrópica del carbono poco común: los **carbinos**, con una estructura lineal o cíclica (Figura 1.1.1b).
- Hibridación **sp²**, uniones mediante **enlaces σ y π** (Figura 1.1.1c). En este tipo de hibridación, el orbital atómico 2s se mezcla con dos orbitales 2p para generar tres orbitales moleculares. Se forma una red plana de tipo hexagonal, que da lugar a la forma alotrópica del **grafeno** (Figura 1.1.1d). Además, si las láminas de grafeno se encuentran unidas entre sí mediante fuerzas de Van der Waals, el material resultante es el **grafito** (Figura 1.1.1e).

- Hibridación **intermedia entre la sp^2 y la sp^3** . Este tipo de hibridación hace posible que los átomos de carbono puedan combinarse formando hexágonos y pentágonos en estructuras cerradas, dando lugar a **fullerenos** (Figura 1.1.1f), **nanotubos de carbono** (Figura 1.1.1g)
- Hibridación **sp^3** , mediante **enlaces σ** (Figura 1.1.1h). El orbital 2s se une a los tres orbitales 2p. De forma, que se generan cuatro orbitales dispuestos en una estructura con forma de tetraedro, que dan lugar a sólidos con estructuras tridimensionales, rígidas e isotropas como el **diamante** (Figura 1.2i).

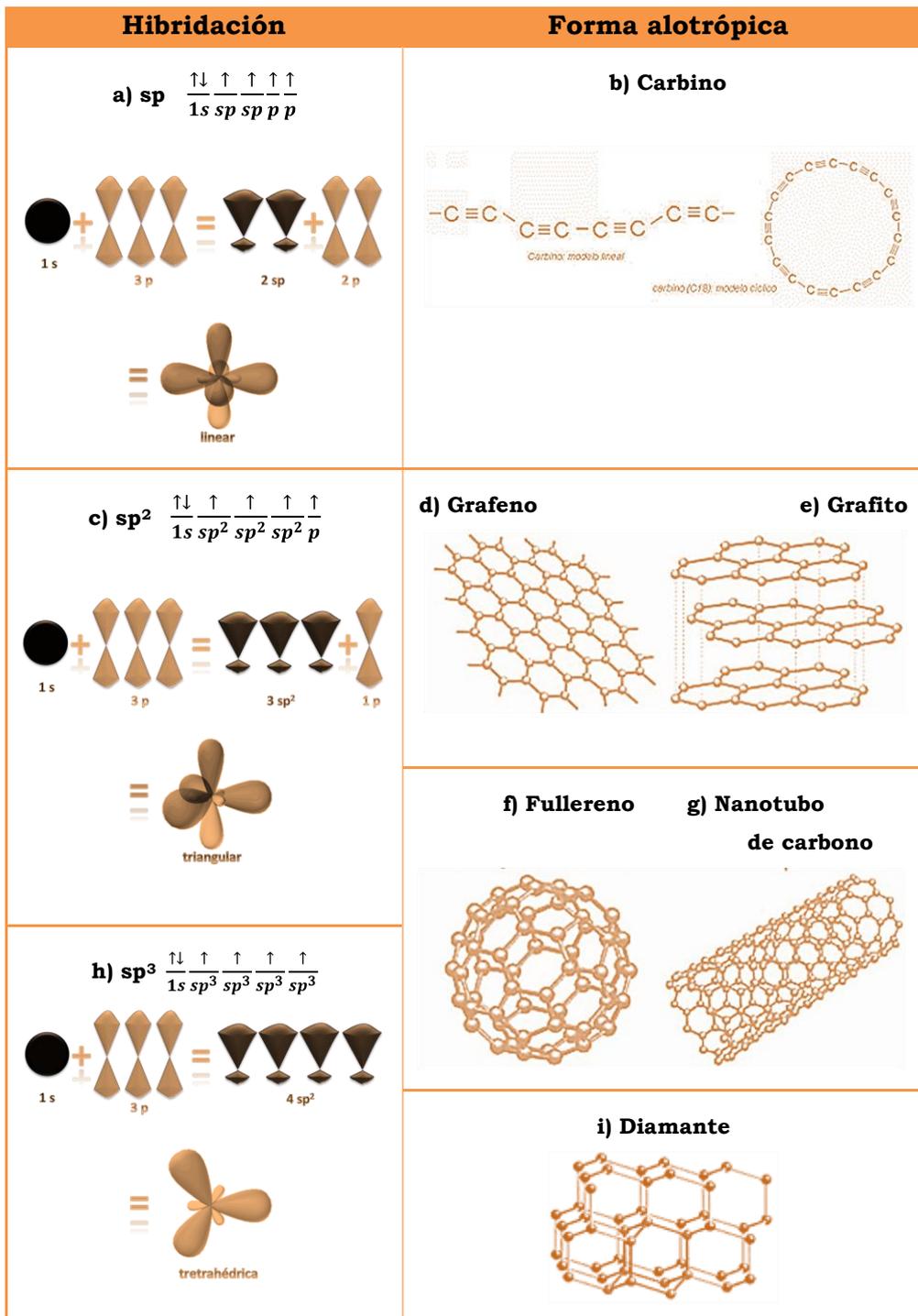


Figura 1.1.1. Hibridaciones del átomo de carbono con sus correspondientes formas alotrópicas. En 3D el grafito y el diamante, en 2D la lámina de grafeno, en 1D nanotubos de carbono y los 0D buckyballs o fullerenos.

1.1. El grafeno

Existen varias definiciones para el grafeno. Se considera como un *hidrocarburo aromático policíclico infinitamente alternante de anillos de sólo seis átomos de carbono*. También es habitual definirlo como una *lámina infinita de átomos de carbono dispuestos en forma hexagonal plana*.

Si bien el grafeno se ha aislado recientemente, ya había sido descrito en 1962 [Boehm1962]. Sin embargo, los estudios teóricos de Landau [Landau1937] descartaban la posibilidad de aislar un material completamente bidimensional, ya que sería termodinámicamente inestable [Mermin1968].

El grafeno es un material con propiedades únicas, que le hacen especialmente atractivo, tanto desde el punto de vista de la investigación fundamental como por sus posibles aplicaciones.

Las propiedades metálicas o aislantes de un material vienen dadas por la posición del nivel de Fermi (ϵ_F) y su estructura de bandas electrónicas (Figura 1.1.2.). El nivel de Fermi corresponde al nivel energético más alto ocupado. Los niveles energéticos desocupados conforman la banda de conducción (superior) y los de mayor energía conforman la banda de valencia (inferior). En los metales, la banda de conducción y la de valencia se solapan. En los no metales, aparece un pequeño gap energético que dificulta el paso de una banda a otra. La banda electrónica del grafeno lo sitúa a caballo entre metales y semiconductores. Además de sus excelentes propiedades electrónicas, destacan [Guinea2010]:

- El grafeno es a la vez flexible y transparente, lo que le permite un gran número de aplicaciones en distintos campos.
- El grafeno es muy rígido, y sus constantes elásticas son las más altas medidas en un material. Admite tensiones muy elevadas sin romperse.
- El grafeno es muy impermeable, y no permite el paso de átomos y moléculas, a pesar de su pequeño espesor.

- El grafeno es inerte químicamente, y mantiene sus propiedades a temperatura ambiente y presión atmosférica.

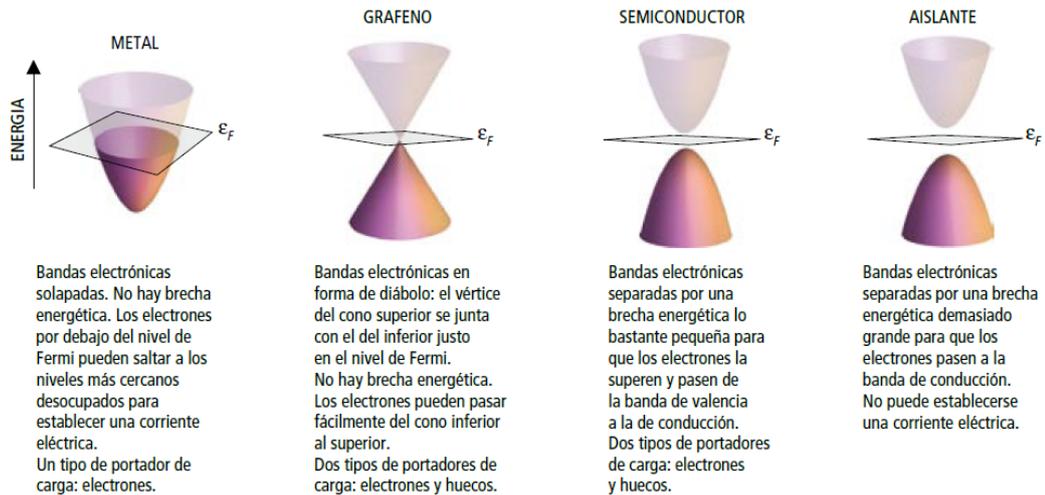


Figura 1.1.2. Bandas electrónicas de metales, aislantes, semiconductores y grafeno [Carmona2010].

Existen dos vías para producir grafenos:

- **Bottom-up.** Procedimientos basados en el crecimiento de la lámina a partir de descomposición de unidades grafíticas básicas como hidrocarburos, crecimiento epitaxial, precipitación,...
- **Top-down.** Como material de partida se usan materiales como el grafito que por diversos tratamientos físicos, químicos, etc.. dan lugar la lámina de grafeno.

Geim y Novoselov obtuvieron por primera vez láminas de grafeno por **exfoliación mecánica** de grafito altamente orientado (High oriented pyrolytic graphite, HOPG) que les permitió ganar el premio Nobel de física en 2010 [Novoselov2004].

El método consiste en ir separando capas de HOPG manualmente con cinta adhesiva. Para ello se pega la cinta adhesiva sobre el grafito y después se despega lentamente; este proceso se repite con el grafito que está depositado

en la cinta, hasta que se consigue una sola capa (lámina de grafeno). No obstante, presenta desventajas importantes como por ejemplo la falta de control en el tamaño de las láminas, ya que se trata de un método totalmente manual.

Por los motivos anteriormente expuestos, la exfoliación mecánica tal y como se viene realizando no es un método a emplear industrialmente. De ahí que se haya seguido indagando en nuevos procedimientos de síntesis de grafenos. Actualmente, hay muchos métodos, pero ninguno es perfecto ya que, generalmente, los que proporcionan láminas de alta calidad no permiten una producción elevada a un precio razonable. Por otro lado, los que sí permiten una elevada producción de monoláminas, dan lugar a grafenos con más defectos y por lo tanto, con peores propiedades eléctricas. Esto no es necesariamente negativo, ya que no todas las aplicaciones del grafeno requieren el mismo grado de perfección estructural.

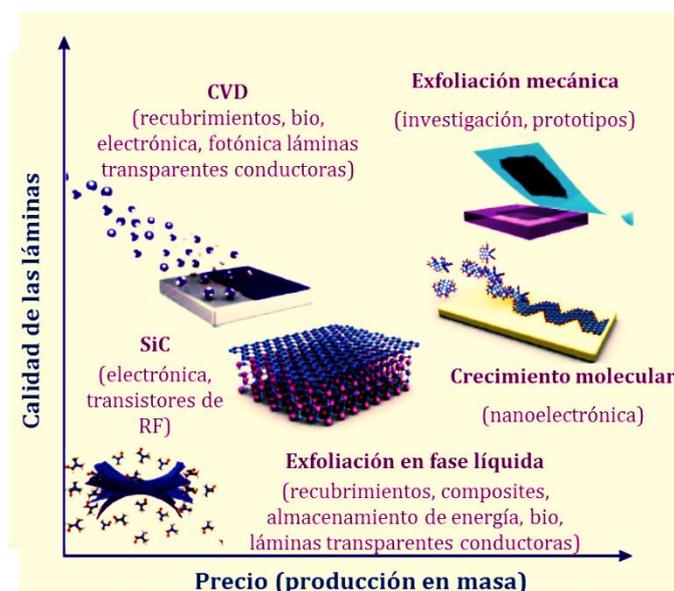


Figura 1.1.3. Precio de la producción en gran escala de grafenos frente a la calidad de las láminas. Entre paréntesis se mencionan algunas de las posibles aplicaciones de los materiales grafénicos según el método de síntesis. [Novoselov2012]

Una alternativa a la exfoliación mecánica (Figura 1.1.4a) es la **exfoliación en fase líquida** (Figura 1.1.4d). Éste método se basa en aumentar la distancia interlamina de las capas del grafito para disminuir la interacción entre ellas (fuerzas de Van der Waals) y poder separar las láminas grafénicas, generalmente empleando ultrasonidos.

Otra vía para separar las capas del grafito incluye la intercalación de pequeñas moléculas (cloruros o fluoruros metálicos, NaCl, SbF₅, AsF₅⁻, H₂O₂, H₂SO₄, etanol o ácido acético, entre otras) o polímeros, lo que genera compuestos de intercalación de grafito que son fácilmente exfoliables mediante ultrasonidos. El principal inconveniente de esta técnica es que los compuestos de intercalación necesitan largos tiempos de ultrasonidos, que conducen a la formación de láminas individuales de pequeño tamaño, a la vez que se generan defectos estructurales. La ventaja es que permite elevados rendimientos y bajos costes (Figura 1.1.3). Si previamente se oxida el grafito se acortan considerablemente los tiempos de ultrasonidos requeridos para separar las láminas. Además, ésta es una de las alternativas que mejores rendimientos ofrece actualmente.

Al oxidar el grafito casi se triplica la distancia interlaminar (de 0,335 a ~ 0,9 nm) debido a la incorporación de los grupos oxigenados, los cuales además aumentan la hidrofilia de las láminas favoreciendo su exfoliación para obtener óxido de grafeno (GO). En el siguiente apartado se comentarán en más profundidad las características del GO y el proceso de obtención de grafeno mediante esta técnica.

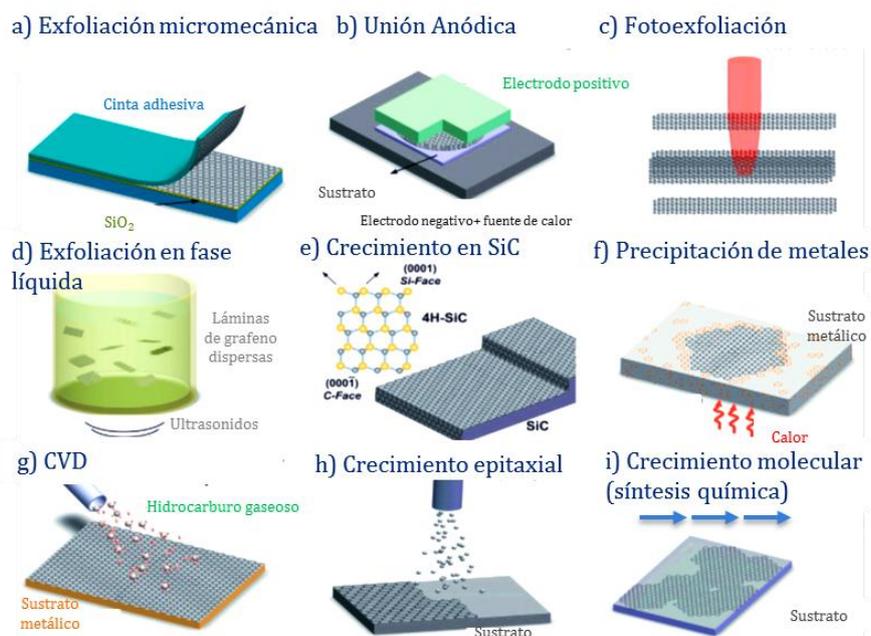


Figura 1.1.4. Representación esquemática de distintas técnicas para producir grafenos [Bonaccorso2012].

Otra opción para obtener grafenos es la **intercalación de metales alcalinos**, formando así un compuesto de intercalación del grafito con el metal alcalino (generalmente potasio, KC_8) el cual se puede tratar térmicamente con vapor de isopreno para que las moléculas de isopreno reaccionen con el potasio y polimericen, lo que provoca la exfoliación del grafito, también se puede emplear etanol en lugar de isopreno, las láminas de grafeno obtenidas de esta manera suelen estar enrolladas o presentar ondulaciones, especialmente en los bordes, denominándose por ello *nanoscrolls*. Si se hace reaccionar con tetrahidrofurano (THF) se forma un compuesto, $K(THF)_x C_{24}$, que exfolia espontáneamente en N-metilpirrolidona (NMP) para dar láminas de grafeno monocapa y nanoribbons. Los grafenos producidos de esta manera están cargados negativamente y son sensibles al aire [Inagaki2011].

La **apertura de nanotubos y nanofibras** da lugar a grafenos denominados *nanoribbons*, ya que son estrechos y alargados. Actualmente existen varios métodos para preparar nanoribbons, como la intercalación-exfoliación, que implica tratamientos con NH_3 líquido y Li, y la posterior exfoliación utilizando HCl y tratamientos térmicos o la ruta química, donde se emplean ácidos y agentes oxidantes (por ejemplo H_2SO_4 y $KMnO_4$) para comenzar a romper los enlaces C-C. En los métodos catalíticos (Figura 1.1.4c) nanopartículas metálicas cortan el nanotubo longitudinalmente [Terrones2009], también se puede hacer pasar una corriente eléctrica a través del nanotubo, método eléctrico [Terrones2010] (Figura 1.1.4d) o incrustar los nanotubos en una matriz polimérica para cortarlos con un plasma de Ar, método fisicoquímico.

Los grafenos obtenidos por este procedimiento presentan peores cualidades a los obtenidos por exfoliación mecánica de grafito debido a los defectos que presentan en los bordes, pero se puede controlar su tamaño con facilidad y, por su forma de cinta, pueden ser de gran interés en ciertas aplicaciones, principalmente en electrónica. Así, uno de los retos principales en este campo es la eliminación de los defectos de los bordes. Actualmente se está investigando al respecto, así como en la producción de nanoribbons a partir de otros materiales (BN, MoS_2 , WS_2 , ZnO, TiO_2).

Un ejemplo en el sentido opuesto, siguiendo la vía bottom-up es la **descomposición térmica de carburo de silicio** (Figura 1.1.4e), que consiste

en el tratamiento térmico de cristales de carburo de silicio, lo que causa la eliminación por evaporación de los átomos de silicio, provocando así una grafitización parcial de la lámina superior al reorganizarse los átomos de carbono. Sin embargo, el control sobre el número de láminas, la separación de las láminas del sustrato y/o la transferencia de las mismas a otros sustratos, son etapas que aún deben ser perfeccionadas para poder aplicar esta técnica a la producción en gran escala.

Otros métodos englobados dentro de las técnicas *bottom-up* son el **crecimiento molecular** de pequeñas moléculas orgánicas, como benceno (Figura 1.1.4i) o policarburos aromáticos, cuya estructura y grupos funcionales pueden ser controlados, para producir policarburos aromáticos denominados *nanografenos* o el **CVD** (Figura 1.1.4g), que se basa en la descomposición a alta temperatura de hidrocarburos sobre un sustrato metálico (los más empleados son el cobre y el níquel) [Kim2009] donde los átomos de carbono resultantes de la descomposición se reorganizan, produciendo así una o varias láminas de grafeno. Mediante el control de las orientaciones cristalográficas del sustrato metálico se pueden obtener grafenos de tamaño considerable, en teoría sólo limitado por el tamaño del sustrato. A pesar de que es un proceso muy lento ya se está empleando para la producción industrial de grafenos, debido a la buena calidad y bajo coste de las láminas de grafeno producidas (Figura 1.1.3).

Existen otros métodos, como los electroquímicos (Figura 1.1.4b), la fotoexfoliación (Figura 1.1.4c) o la segregación y precipitación del carbono presente en sustratos metálicos (Figura 1.1.4f). Dado que existe una actividad investigadora frenética en la búsqueda de nuevas vías de síntesis o la mejora de las ya existentes, es de esperar importantes avances en un periodo corto de tiempo.

1.2. El óxido de grafeno

El GO, puede ser considerado como un precursor del grafeno o un material grafénico en sí mismo, al ser en realidad un grafeno funcionalizado con grupos

oxigenados. Es un material aislante, higroscópico, con un alto contenido en oxígeno y muy hidrofílico [Ruoff2009].

El GO se suele sintetizar en dos pasos (Figura 1.2.1), en primer lugar (A) se oxida el grafito, normalmente con agentes químicos en medio ácido, para obtener el óxido de grafito. En una segunda etapa (B) el óxido de grafito es dispersado en un disolvente compatible y exfoliado [Chen2012].



Figura 1.2.1. Preparación de óxido de grafeno a partir de grafito.

Una vez obtenido, el GO se puede mantener en suspensión en agua o en disolventes orgánicos; se puede secar y moler para tener polvo de GO (Figura 1.2.2.b) o secar previo depósito en finas láminas obteniendo así las denominados películas de GO (Figura 1.2.2.c).



Figura 1.2.2. a) Suspensión acuosa de GO, b) polvo de GO y c) película de GO.

1.2.1. OXIDACIÓN DEL GRAFITO

Hace más de medio siglo que se conocen los métodos más empleados actualmente para oxidar grafito; pueden tener algunas modificaciones pero fundamentalmente no han cambiado. Estos son el método Hummers, el Staudenmaier, el Brodie y el Hofmann. Todos ellos tienen en común que emplean medios ácidos y agentes oxidantes fuertes. Los óxidos de grafito

preparados por estos métodos tienen un alto grado de oxidación, siendo los más estables los preparados por el método de Brodie.

El más antiguo de estos métodos, desarrollado por B.C. Brodie en 1859, surgió en un intento de conocer la estructura del grafito (su fórmula y peso molecular) a través de su reactividad. Una de las reacciones utilizadas implicaba la adición de clorato potásico (KClO_3) a una suspensión de grafito en ácido nítrico fumante (HNO_3). El resultado fue un sólido marrón cuya fórmula molecular, calculada por Brodie, era $\text{C}_{2.19}\text{H}_{0.80}\text{O}_{1.00}$ (C:H:O 61.04:1.85:31.11). Brodie observó que el material se dispersaba en agua neutra o básica, pero no en medio ácido, lo que le llevó a denominarlo ácido grafitico[Dreyer2010].

Cuarenta años después L. Staudenmaier mejoró el método de Brodie añadiendo ácido sulfúrico (H_2SO_4) para aumentar la acidez de la reacción y el KClO_3 en múltiples alícuotas durante el transcurso de la reacción, en lugar de en un solo paso. Lo que modificó la estequiometría del óxido obtenido (C:O ~ 2:1).

Unos años después (1937) Hofmann modificó nuevamente el método de oxidación del grafito, cambiando el HNO_3 fumante por HNO_3 concentrado. Este método es el menos usado para la producción de GO.

Finalmente, en 1958 Hummers y Offeman desarrollaron un método de oxidación alternativo, que hoy en día es el más empleado para preparar GOs. En este método se hace reaccionar grafito con una mezcla de permanganato potásico (KMnO_4), nitrato sódico (NaNO_3) y H_2SO_4 concentrado. Aunque, el KMnO_4 es un oxidante comúnmente utilizado, la especie reactiva en realidad es el óxido de manganeso (VII) o Mn_2O_7 que se forma al reaccionar el KMnO_4 con el H_2SO_4 . El Mn_2O_7 es explosivo cuando se calienta a temperaturas superiores a $55\text{ }^\circ\text{C}$ o se pone en contacto con especies orgánicas, motivo por el cual la adición del KMnO_4 a la mezcla (NaNO_3 , H_2SO_4 y grafito) se hace empleando un baño de hielo (a $0\text{ }^\circ\text{C}$); durante el tiempo de reacción (1h para el método original) ésta se mantiene a $30\text{-}35\text{ }^\circ\text{C}$.

Los métodos que se emplean actualmente presentan algunas variaciones respecto a los métodos originales. En lo que respecta al método Hummers, por ejemplo, en algunos casos se ha duplicado la proporción de KMnO_4 o se ha usado como medio ácido una mezcla de H_2SO_4 y ácido fosfórico ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$ 9:1), duplicando nuevamente la proporción de KMnO_4 . Pero en más de 50 años, en lo fundamental, no han cambiado mucho. La mayor parte de estas pequeñas modificaciones, se hicieron con el fin de aumentar el grado de oxidación del grafito y por lo tanto, su hidrofilia o con el objetivo de reducir la emisión de gases tóxicos durante las reacciones (NO_2 , N_2O_4 , ClO_2 ...). Además, se ha observado [Paci2007] que un alto grado de oxidación contribuye sustancialmente a la separación de las láminas, facilitando la exfoliación.

El método de oxidación seleccionado tendrá una gran influencia en las características estructurales, tanto del óxido de grafito como del óxido de grafeno resultante. Se han obtenido GOs con relaciones atómicas C/O desde 4:1 a 2:1 [Pei2012].

1.2.2. EXFOLIACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFITO

El óxido de grafito, al igual que el GO, es higroscópico e hidrofílico, por lo que las moléculas de agua se pueden intercalar entre sus láminas, pudiendo aumentar en función de la humedad la distancia entre los mismos, de forma reversible, de 6 a 12 Å. Por este motivo, una de las formas más sencillas y efectivas para obtener GO es someter al óxido de grafito a ultrasonidos en agua o en un disolvente adecuado [Paredes2008]. Otra vía consiste en agitar mecánicamente la mezcla el tiempo suficiente para que se deslamine. Es conveniente controlar los tiempos de ultrasonidos o de agitación mecánica, ya que la energía externa aplicada sobre las láminas de GO reduce su tamaño por acumulación de tensiones [Pan2011].

Los grupos funcionales introducidos entre los planos basales del grafito aumentan su distancia interlaminar, lo que hace que disminuyan las fuerzas de Van der Waals y, que por lo tanto, las capas se separen con facilidad al aplicar ultrasonidos. Además, los grupos funcionales aumentan el carácter hidrofílico de las láminas ya separadas y provocan fuerzas de atracción y repulsión electrostática que hacen que las suspensiones de GO sean estables.

1.2.3. ESTRUCTURA DEL ÓXIDO DE GRAFENO

No existe un consenso sobre la fórmula molecular, estructura y tipo y distribución de los grupos oxigenados en el GO. Lo cual no es de extrañar, ya que su estequiometría depende tanto del tipo de grafito del que provenga como de las condiciones del proceso de oxidación. Se debe por tanto hablar de óxidos de grafeno, y no de óxido de grafeno, porque dos GOs pueden ser sustancialmente diferentes entre sí.

A continuación (Figura 1.2.3.), se muestran algunos de los modelos estructurales propuestos para el GO. Primero Hofmann presentó una configuración atómica con grupos epoxi distribuidos al azar a través del plano basal. En la estructura propuesta por Ruess además hay hidroxilos y los epoxis no sólo se limitan a conectar átomos de carbono en posiciones 1,2, sino que también presenta 1,3-éteres por lo que el esqueleto de C es tridimensional y está fuertemente distorsionado por los hidroxilos y los 1,3-éteres. Scholz y Boehm eliminaron los epoxis de su estructura, donde podemos observar grupos carbonilo. La estructura propuesta por Nakajima-Matsuo difiere de las anteriores en que los átomos de oxígeno en los epoxis unen capas adyacentes. A. Lerf y J. Klinowski propusieron otro modelo al comprobar que todos los anteriormente propuestos (con la excepción de proponer 1,2-éteres en lugar de 1,3-ethers), estaban de acuerdo con sus resultados obtenidos mediante RMN. Mientras que el modelo de Dékány incorpora las características de las estructuras propuestas por Sholz-Boehm y Ruess.

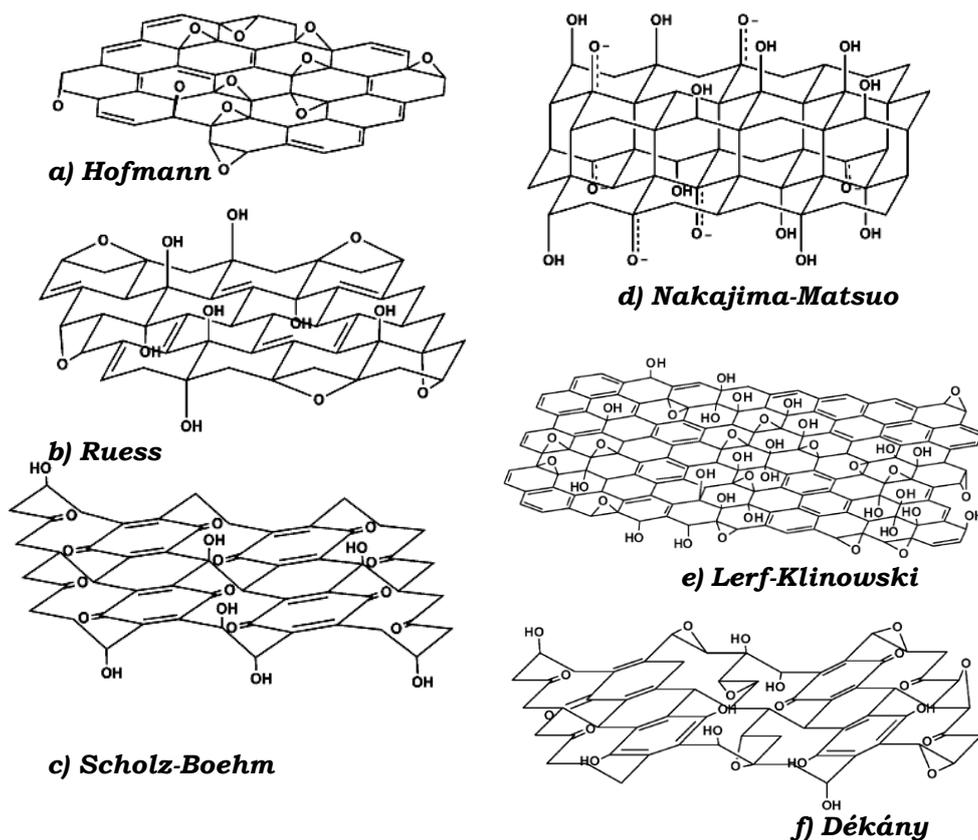
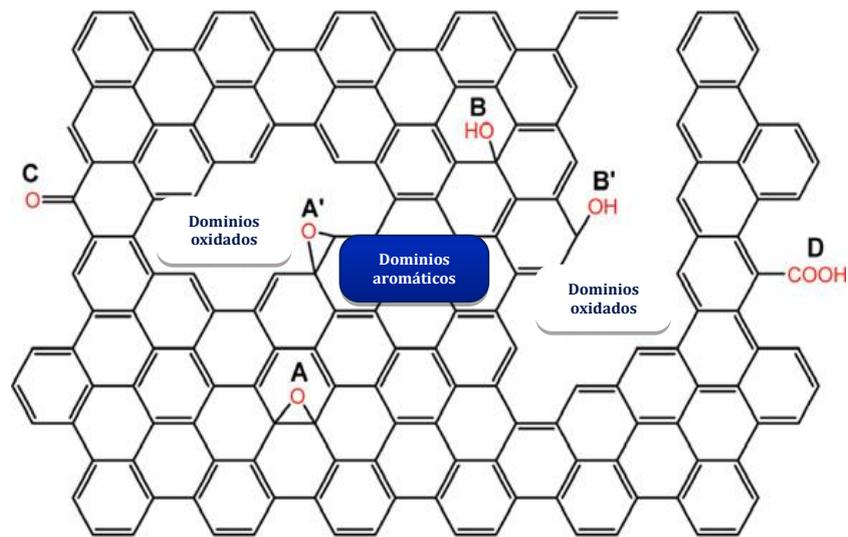


Figura 1.2.3. Configuraciones propuestas para el GO [Dreyer2010].

Actualmente, el modelo más aceptado incluye grupos epoxi (1,2-éter), carbonilo e hidroxilo distribuidos al azar a través del plano basal de las láminas de GO y carboxilos y carbonilos en el borde de las láminas (Figura 1.2.4.). Como ya se comentó anteriormente, no se puede proponer un modelo exacto para el GO, ya que el tipo de grupos funcionales y su distribución vienen determinados por las variaciones en el grado de oxidación causada por las diferencias en los materiales de partida (principalmente el grafito de partida) o el método de oxidación empleado, así estos varían sustancialmente la estructura y propiedades del GO.



Dominios aromáticos: áreas de Csp^2

Dominios oxidados: áreas de Csp^3 , vacantes, etc.

Figura 1.2.4. Estructura esquemática de un GO con grupos oxigenados: A, epoxi en el interior de los dominios aromáticos; A', en el borde de los dominios aromáticos; B, hidroxilos localizados en los dominios aromáticos; B', en el borde de los dominios; C y D carbonilos y ácidos carboxílicos, respectivamente, en el borde de los dominios aromáticos [Gao2009].

1.2.4. PROPIEDADES Y APLICACIONES DEL ÓXIDO DE GRAFENO

El GO como precursor de materiales grafénicos es susceptible de ser reducido y/o funcionalizado. Sin embargo, tiene entidad por sí mismo, es un material bidimensional al igual que el grafeno, con muchas propiedades interesantes y posibles aplicaciones:

- La conductividad del GO depende de sus propiedades químicas y estructurales, especialmente del desorden producido por los grupos Csp^3 . En general es un aislante. Sin embargo, al reducirlo para obtener grafeno (u óxido de grafeno reducido-rGO-) sus propiedades cambian, por lo que puede llegar a ser un semiconductor, o incluso un semi-metal como el grafeno. Se han llegado a sintetizar rGOs con conductividades del orden de 2300 S cm^{-1} [Pei2012].

- Es anfílico, una propiedad de los tensoactivos que pueden tanto atraer como repeler el agua, ya que parte de la estructura del GO repele el agua.
- Se ha demostrado que las películas de GO son antibacterianas, por lo que podrían tener aplicaciones que van desde vendas a envases alimentarios [Hu2010].
- El equipo de Andre Geim, Rahul Nair e Irina Grigorieva ha comprobado que las membranas hechas de GO son impermeables a todos los gases y líquidos, a excepción del agua
- Puede emplearse para eliminar residuos radioactivos de aguas[Yu2013].
- Los GOs son fácilmente funcionalizables, tanto covalente como no covalentemente, lo que abre una puerta a un sinfín de aplicaciones, entre las que se encuentra el campo de la catálisis. Un ejemplo es su aplicación en sistemas fotocatalíticos, para lo cual generalmente es decorado con TiO_2 y, posteriormente, reducido[Min2012].

1.3. Microscopía de fuerza atómica.

A finales del s.XX surge la microscopía de campo cercano (Scanning Probe Microscopy, SPM). La principal ventaja de estas técnicas es la posibilidad de obtener perfiles de altura, de tal forma que se pueden obtener imágenes tridimensionales y la capacidad de trabajar a escala nanométrica.

El elemento común en este tipo de microscopías es una punta afilada que rastrea la superficie de la muestra a una distancia de decenas de nanómetros hasta el anström. A este nivel ocurren diferentes interacciones entre la punta y la muestra, lo que permite realizar un mapeado de la muestra por toda la superficie y estudiar sus propiedades.

El primero de la familia es el microscopio de efecto túnel (Scanning Tunneling Microscope, STM) [Binnig1987] basado en una consecuencia de la mecánica cuántica, la existencia de una corriente túnel entre dos superficies conductoras separadas por un aislante. Dicha corriente permite obtener

información sobre la estructura electrónica de una superficie a partir de la dependencia de la corriente túnel con el voltaje aplicado.

En esta técnica, la pequeña punta metálica se aproxima a la superficie de la muestra hasta una distancia de aproximadamente 1\AA , de tal manera que si se aplica una diferencia de potencial del orden de 10^{-2} V se establece, por efecto túnel, una corriente eléctrica débil ($\sim 1\text{nA}$). Se obtienen así, imágenes topográficas de la superficie de la muestra sin utilizar campos eléctricos externos muy intensos. La muestra no tiene porqué ser metálica, aunque sí conductora.

El Microscopio de Fuerza Atómica (“Atomic Force Microscope”, AFM) [Binnig1986] es la extensión más directa del microscopio de efecto túnel y es válido para muestras conductoras y no conductoras. En lugar de detectar la corriente túnel entre la punta y la muestra, controla la fuerza que experimenta la punta al aproximarse a la superficie del material (aislante o conductor). Además de obtener imágenes de a escala atómica es capaz de medir fuerzas aplicadas a una escala de nN. La fuerza entre la punta y la superficie de la muestra es muy pequeña, normalmente menos de 10^{-9} N . El sistema de detección no mide la fuerza directamente, lo que se detecta es la deflexión de la sonda o cantilever.

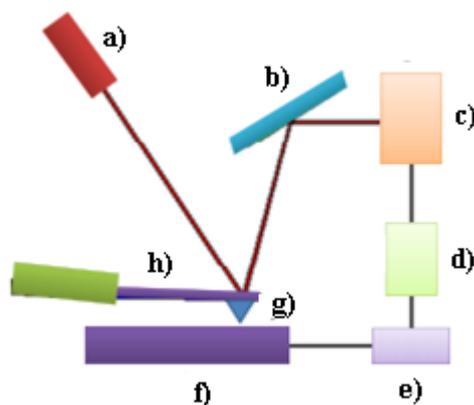


Figura 1.3.1. Esquema de básico de un AFM. a) láser, b) espejo, c) fotodetector, d) amplificador, e) registro, f) muestra, g) punta, h) sonda.

En el esquema básico del instrumento (Figura 1.3.1.) se representan la reflexiones del haz laser hasta llegar al fotodetector. En primer lugar, el haz (a)

incide en la parte posterior del cantiléver (h), se refleja en un espejo (b) y llega al fotodetector, a continuación se amplía la señal (d). El sistema opera en lazo cerrado, de forma que una vez registrada e interpretada (e) la señal se corrige (o no) la posición de la muestra (f). Con esta disposición una pequeña deflexión del cantiléver inclinará el haz reflejado y cambiará la posición del haz sobre el fotodetector (Figura 1.3.2.).

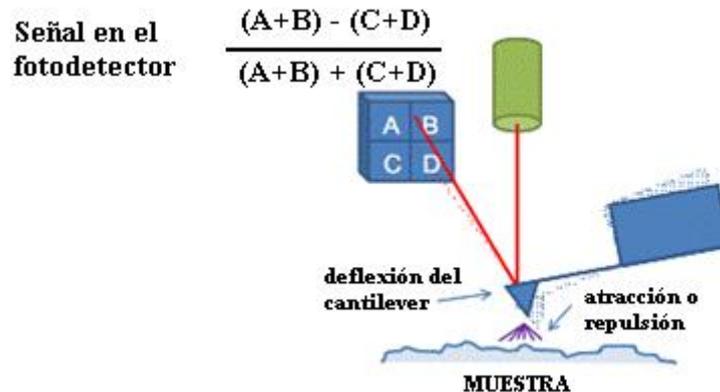


Figura 1.3.2. Seguimiento de las fuerzas de atracción o repulsión en función del impacto del haz reflejado en el cantiléver por la deflexión.

En función de la interacción entre la punta y la superficie de la muestra, se establecen dos modos de trabajo.

Modo de contacto: Se utilizan puntas de nitruro de silicio. En determinadas muestras se puede alcanzar resolución atómica o molecular. En este modo se puede también obtener la imagen correspondiente, y simultáneamente, de fricción gracias al fotodetector de cuatro partes que lleva incorporado el AFM. También se tiene la posibilidad de efectuar medidas de modulación de fuerzas así como imágenes de "volumen de fuerzas" que pueden dar información sobre propiedades elásticas. Todos estos análisis se pueden llevar a cabo tanto en condiciones ambientales como en medio líquido. Esta última posibilidad es muy interesante ya que en las medidas en aire se producen fuertes fuerzas laterales durante la medida, las fuerzas aplicadas pueden ser de unos 10 nN, que pueden afectar a la estabilidad mecánica de la muestra si ésta es blanda (por ejemplo de naturaleza orgánica). En ambiente líquido estas fuerzas desaparecen llegándose a aplicar fuerzas en el rango de los 10 pN.

Modo de contacto intermitente ("tapping"): Este modo se utiliza para analizar muestras cuyo estudio en el modo de contacto resulta problemático. Se emplean puntas de silicio y no es posible alcanzar resolución atómica. En este modo la punta no está en contacto continuo con la superficie de la muestra sino en contacto intermitente o discreto. De esta manera se reduce la interacción entre la punta y la muestra.

A modo de resumen, se hace una comparación entre AFM y el resto de microscopías [UC3M]:

a) AFM frente a STM

En algunos casos, la resolución del STM es mejor que la del AFM debido a la dependencia exponencial de la corriente túnel con la distancia. La dependencia fuerza-distancia en AFM es mucho más compleja teniendo en cuenta la influencia que tienen la forma de la punta y la fuerza de contacto. El STM sólo es aplicable a muestras conductoras mientras que el AFM se utiliza tanto para aislantes como para conductores (más versátil). Además, el AFM ofrece la ventaja de que el voltaje de entrada y el espaciado entre la punta y la muestra se pueden controlar independientemente, mientras que en STM los dos parámetros están integralmente unidos.

b) AFM frente a SEM

AFM provee un extraordinario contraste topográfico a partir de la medida directa de alturas sin oscurecer vistas de algunas características de la superficie. Además no es necesario realizar recubrimientos conductores en muestras que no son conductoras.

c) AFM frente a TEM

En comparación con la microscopía electrónica de transmisión las imágenes tridimensionales de AFM se pueden obtener sin una preparación excesivamente cara de la muestra a observar y da lugar a una información más completa que las que se obtienen de dos dimensiones a partir de secciones transversales de muestras. No obstante con AFM no se pueden realizar análisis de difracción.

d) AFM frente a microscopía óptica

En comparación con la microscopía óptica interferométrica (perfiles ópticos), el AFM provee medidas no ambiguas de alturas independientemente de las diferencias de reflectividad entre materiales.

Capítulo 2

Objetivos

El objetivo final de la presente Memoria es el estudio de la influencia de la duración del tiempo de exfoliación del óxido de grafito en ultrasonidos en el óxido de grafeno.

Específicamente se proponen los siguientes objetivos:

- Determinación de los parámetros cristalinos de los grafitos de partida.
- Oxidación de los grafitos para obtener los correspondientes óxidos de grafito.
- Caracterización estructural de los óxidos de grafito.
- Exfoliación en fase líquida de los óxidos de grafito mediante ultrasonidos a diferentes tiempos para obtener óxidos de grafeno.
- Determinación de la concentración de los óxidos de grafeno y cálculo de del rendimiento de exfoliación.
- Caracterización del tamaño de lámina de los óxidos de grafeno.

Capítulo 3

Experimental

3.1. Materiales de partida

3.1.1 *Grafito Natural*

3.1.2 *Grafito Sintético*

3.2. Método de oxidación de los grafitos

3.3. Método de exfoliación de los óxidos de grafito

3.4. Caracterización de los grafitos, óxidos de grafito y óxidos de grafeno

3.4.1. *Microscopía óptica de luz polarizada*

3.4.2. *Distribución del tamaño de partícula*

3.4.3. *Difracción de rayos-X*

3.4.4. *Análisis elemental*

3.4.5. *Espectroscopía Raman*

3.4.6. *Espectroscopía fotoelectrónica de rayos*

3.4.7. *Espectroscopía ultravioleta visible*

3.4.8. *Microscopía de fuerza atómica*

3.1 Materiales de partida

Se utilizaron dos grafitos con diferente origen y cristalinidad como materiales de partida. Uno natural (NG) y otro sintético (SG).

3.5.1. Grafito Natural

El grafito natural, es un grafito comercial suministrado por *Sigma Aldrich*.

3.5.2. Grafito Sintético

El grafito sintético se obtuvo a partir de una brea de aceite de antraceno suministrada por Industrial Química del Nalón. 25 g de dicha brea molida se carbonizaron en un horno horizontal eléctrico con un tubo cerámico hasta 950 °C utilizando una rampa de temperatura de 5 °C min⁻¹ bajo atmósfera inerte (N₂ de 100 ml·min⁻¹) y se mantuvieron a dicha temperatura durante 1 h. El coque resultante se molió en un molino de *bolas Retsch S100* a 450 rpm durante 1 h y se tamizó (< 75 µm). La fracción del coque de tamaño de partícula inferior a 75 µm (10 g) se grafitizó en un horno *Pyrox VI 150/25* bajo flujo de argón a 2800 °C durante 45 min. El rendimiento medio de este proceso (calculado como el cociente del peso de coque inicial y el peso de grafito obtenido x 100) fue del 95 %.

3.2 Oxidación de los grafitos

Los grafitos fueron oxidados mediante un método de Hummers modificado [Botas2012]. Este método hace uso de los mismos reactivos con cantidades adicionales de NaNO₃ y KMnO₄.

Se añadió ácido sulfúrico concentrado H₂SO₄ (360 mL) a una mezcla de grafito (7.5 g) y NaNO₃ (7.5 g), la mezcla total se enfrió hasta 0°C. Seguidamente, se añadió KMnO₄ (45 g) lentamente para mantener la temperatura de la reacción por debajo de 20°C.

A continuación, la solución se calentó hasta 35°C bajo agitación mecánica. A las 3 horas se añadió lentamente H₂O₂ al 3% (1.5 L) dando lugar a un gran efecto exotérmico y alcanzando temperaturas de 98°C. La mezcla final se mantuvo 30 bajo agitación y finalmente se centrifugó. El sólido remanente se lavó sucesivamente con 600mL de agua desmineralizada y se centrifugó de

nuevo hasta conseguir pH neutro. Los sólidos se identificaron como NGrO o SGrO dependiendo del grafito inicial.

3.3 Exfoliación de los óxidos de grafito

Se prepararon mezclas de GrO y agua milli-Q de una concentración inicial de $1\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Para la exfoliación del GrO en agua, las mezclas se sometieron a diferentes tiempos de ultrasonidos ($t= 1/2, 1, 2, 4, 8, 10$ y 24 h) con un *Branson ultrasonic cleaner 5510E-MTH*. Las suspensiones se centrifugaron a 3500 rpm durante 30 minutos, el precipitado se almacenó y el sobrenadante se filtró sobre papel de celulosa, etiquetando cada muestra como XGO-t, donde X es el grafito de partida y t es el tiempo de exfoliación.

3.4 Caracterización de los grafitos, óxidos de grafito y óxidos de grafeno

3.5.1. Microscopía óptica de luz polarizada

La microestructura cristalina de los grafitos de partida fue observada por microscopía óptica de luz polarizada. Para ello se usó un microscopio *ZeissAxioplan* con un polarizador y una lámina de retardo de media longitud de onda. Se usaron dos objetivos con diferentes aumentos: $10X$ en aire y $20X$ en aceite. Para obtener imágenes representativas de la microestructura se acopló una cámara *Leica DC100*.

Las muestras fueron embebidas en una resina que fue tratada hasta conseguir un aspecto superficial especular. Para ello, fue desbastada utilizando papel de lija de SiC de 5 grados diferentes: $120, 600, 1200, 2400$ y 4000 . A continuación se llevó a cabo el pulido utilizando alúmina de tamaño de partícula de 0.3 y 0.05 μm sobre paños *Texmet* y *Mastertex*, respectivamente.

3.5.2. Distribución del tamaño de partícula.

El análisis granulométrico de los grafitos se realizó por el método LASER *Módulo de fluidos* en un equipo *Coulter LS 130*. Este equipo determina de

forma automática la distribución del tamaño de las partículas en un rango de 0,04 hasta 2000 μm .

El método se fundamenta en el efecto que esta radiación ejerce sobre un conjunto de partículas en un fluido, en este caso metanol, y calcula el diámetro esférico equivalente de las partículas a partir de la medida del ángulo y la intensidad de la luz láser dispersada [Fanjul2002].

3.5.3. Difracción de rayos-X

El tamaño de cristal de cada grafito se determinó a través de los difractogramas de XRD. Las medidas se llevaron a cabo en Bruker D8 Advanced diffractometer. La frecuencia de radiación fue la línea $\text{K}\alpha_1$ de Cu (1.5406 Å), de 40kW de potencia y 40 mA de intensidad.

Los tamaños de cristal a lo largo del eje-c (L_c) y del eje-a (L_a) se calcularon a partir de la ecuación de Scherrer haciendo uso de las reflexiones (002) (Eq.3.5.3.1) and (110) (Eq. 3.5.3.2) del difractograma [Warren1942], respectivamente.

$$L_c = \frac{0.9\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta_{002}} \quad \text{Eq. 3.5.3.1}$$

$$L_a = \frac{1.84\lambda}{\beta_{1/2} \cos \theta_{110}} \quad \text{Eq. 3.5.3.2}$$

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad \text{Eq. 3.5.3.3}$$

Donde λ representa la longitud de onda de incidencia, θ es el ángulo de difracción y $\beta_{1/2}$ es la anchura a mitad de pico de la reflexión correspondiente (B) corregida por una factor de ensanchamiento del propio equipo (b) según la expresión: $\beta_{1/2} = B^2 - b^2$ ^{1/2}. Además, con la ayuda de la ecuación de Bragg (Eq. 3.5.3.3), podemos conocer la distancia interplanar y estimar el número de capas, n, (Eq. 3.5.3.4).

$$n \approx \frac{L_c}{d_{hkl}} + 1 \quad \text{Eq. 3.5.3.4}$$

3.5.4. *Análisis Elemental*

El contenido en carbono, oxígeno, nitrógeno, hidrógeno y azufre de los óxidos de grafito se determinó en un equipo LECO-CHNS-932 mediante la combustión de 1 mg de cada una de las muestras a 1050°C. En estas condiciones el carbono forma CO₂, el hidrógeno H₂O y el azufre SO₂. Estos tres compuestos seon detectados y valorados por su adsorción en el espectro de infrarrojo (IR). El nitrógeno forma NO_x que son reducidos por Cu a N₂, cuantificándose esta especie a partir de la señal obtenida con un detector de de conductividad térmica (TCD).

3.5.5. *Espectroscopía Raman*

Es una técnica fotónica que proporciona información química y estructural que una amplia gama de materiales. Se basa en la dispersión inelástica de un haz de luz monocromático por el material a analizar. Los cambios de frecuencia son característicos de cada material y son independientes de la frecuencia de incidencia.

Esta técnica se emplea habitualmente para determinar la calidad del grafito y del grafeno. En estos casos aparecen tres bandas importantes a lo largo del espectro. En primer lugar, la banda D ubicada a 1350 cm⁻¹ se denomina banda de defectos y principalmente es debida a la hibridación sp³, aunque puede deberse también a efectos de borde. A 1590 cm⁻¹ aparece la banda G asociada a los enlaces sp² tanto en anillos como en cadenas. Finalmente, la banda 2D (~2690 cm⁻¹) que se define como una banda de segundo orden de la banda D. En el caso del grafito la banda 2D tiene un hombro, sin embargo en el grafeno el pico es único. La relación entre la banda D y G da idea de grado de desorden y a partir de la banda 2D se puede determinar el número de capas [Ferrari2007], recientemente se ha descubierto una banda también importante a 50 cm⁻¹ [Ferrari2013], con la que se puede perfeccionar el contaje de capas.

3.5.6. *Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X*

Es una técnica de análisis superficial que proporciona información sobre los enlaces atómicos característicos de cada elemento.

Los análisis se llevaron a cabo en un equipo *VG-Microtech Mutilab 3000*, con una fuente de rayos X de Mg-K α (100W) trabajando en condiciones de Ultra Alto Vacío (UHV, ultra high vacuum) a 10^{-7} Pa. Se emplearon los espectros generales para determinar los porcentajes de cada elemento presente en las muestras y se analizaron los espectros de alta resolución correspondientes a los picos C1s, N1s y O1s con el fin de identificar y cuantificar los grupos funcionales mediante aproximaciones gaussianas y lorentzianas. A continuación se detalla la energía correspondiente a cada enlace [Botas2013].

- En la banda C1s: C=C (284.5 eV), C-C (285.5 eV), C-O (286.5 eV), O-C-O y C=O (287.7 eV) y C(O)OH (288.7 eV)
- En la banda O1s: C-O-C, C=O y C(O)OH (531 eV), y C-O (533 eV).
- En la banda N1s: C=N (398.7 eV), C-N de N pirrólico (400.3 eV) y C-N de N grafitico (401.0 eV).

3.5.7. Espectroscopía ultravioleta visible UV-Vis

Esta técnica se utiliza para determinar la concentración de las suspensiones de óxido de grafeno.

La espectroscopia de absorción molecular se basa en la medida de la transmitancia (T) o de la absorbancia (*Abs*) de disoluciones que se encuentran en cubetas de anchura *b*. La concentración *c* está linealmente relacionada con la absorbancia según la ecuación de Lambert-beer (Eq. 3.5.7.1):

$$Abs = \epsilon bc \quad \text{Eq. 3.5.7.1}$$

Las medidas se llevaron a cabo mediante *UV-1800 Shimadzu*. Se han tomado curvas características entre 600 y 190 nm. Las cubetas usadas tienen una anchura de 1 cm. El pico de máxima absorbancia del óxido de grafeno (GO) está a 230 nm, describe la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de enlaces aromáticos C-C. Otro pico a 300 nm está atribuido a la transición $n \rightarrow \pi^*$ de los enlaces C=O.

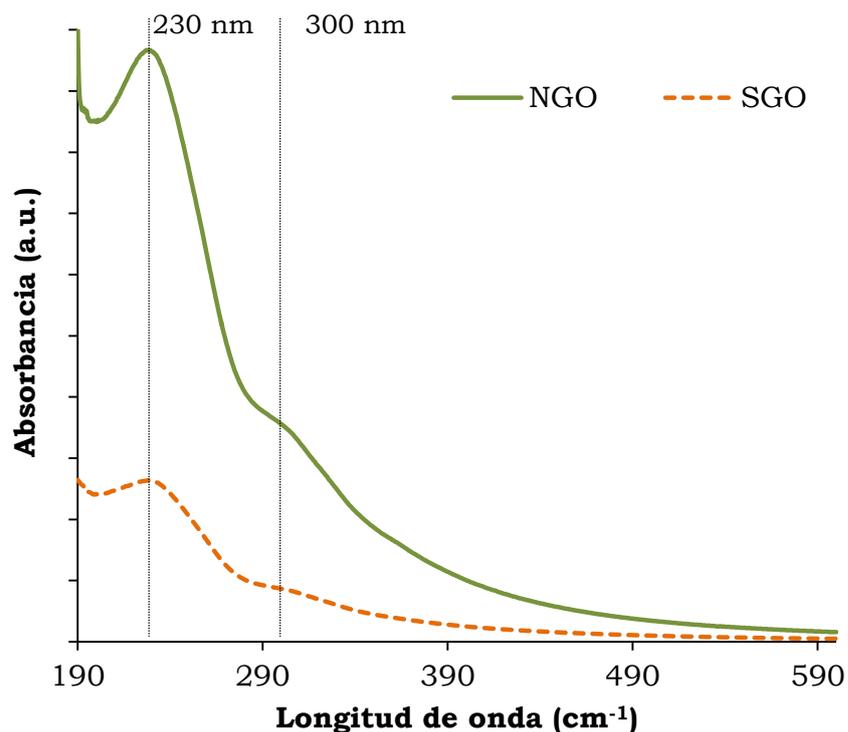


Figura 3.5.7.1. Espectro característico de los óxidos de grafeno con las bandas 230nm y 300 nm.

Cada XGO-t se midió por triplicado en las mismas condiciones y se anotó la intensidad a 230 nm (Figura 3.5.7.1).

Cálculo de la concentración de óxido de grafeno.

Para conocer la concentración de cada vial se hizo una recta de calibrado (Figura 3.5.7.2). Puesto que contienen grupos funcionales distintos, presentan coeficientes de absorción distintos. Por tanto, para cada muestra es necesario hacer una recta de calibrado.

En primer lugar, se asoció la concentración de una suspensión de GO (calculada por pesada) con la absorbancia medida por UV-Vis a 230 nm de la misma muestra. A partir de dicha suspensión, se prepararon diferentes diluciones, se midió la absorbancia para cada una por UV-Vis y se anotó el valor de la intensidad a 230 nm.

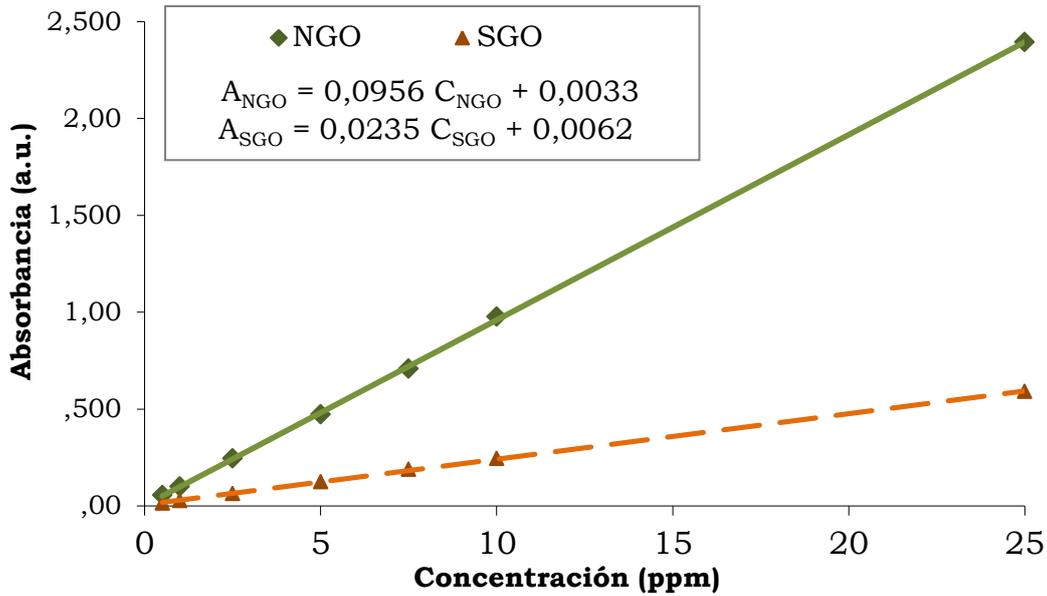


Figura 3.5.7.2. Rectas de calibrado para diferentes concentraciones de la suspensión a 10h.

Para conocer la eficiencia del proceso de exfoliación, se calculó el rendimiento de exfoliación (Eq. 3.5.7.2) como el cociente de la concentración inicial de óxido de grafito ($[GrO]=1 \text{ mg mL}^{-1}$) y la final de óxido de grafeno ($[GO]$), ya que el volumen del sobrenadante no varió significativamente.

$$Y_{exf}(\%) = \frac{g \text{ GO}}{g \text{ GrO}} \times 100 = \frac{[GO] \times V}{[GrO] \times V} \times 100 = \frac{[GO]}{1000} \times 100 = \frac{[GO]}{10}$$

Eq. 3.5.7.2

Es un valor relativo entre la cantidad de óxido de grafito sometida a ultrasonidos y la cantidad de óxido de grafeno obtenida tras el proceso de decantación.

3.5.8. Microscopía de fuerza atómica

Las láminas se observaron a través de un microscopio de fuerza atómica (AFM) Cervantes de NanotecElectrónica en condiciones estándar. El tratamiento de datos se llevó a cabo con el software WSxM [Horcas2007]. Las muestras fueron preparadas vertiendo dos gotas de XGO-t en un sustrato de mica y se dejaron secar al aire durante una noche. Las imágenes fueron tomadas bajo las mismas condiciones de temperatura ($\approx 20 \text{ }^\circ\text{C}$) y humedad ($\approx 80 \%$). Se

utilizaron puntas de Nanosensor™ PPP-NCH PointProbe®Plusen en régimen atractivo con amplitud modulada para evitar deformar la muestra.

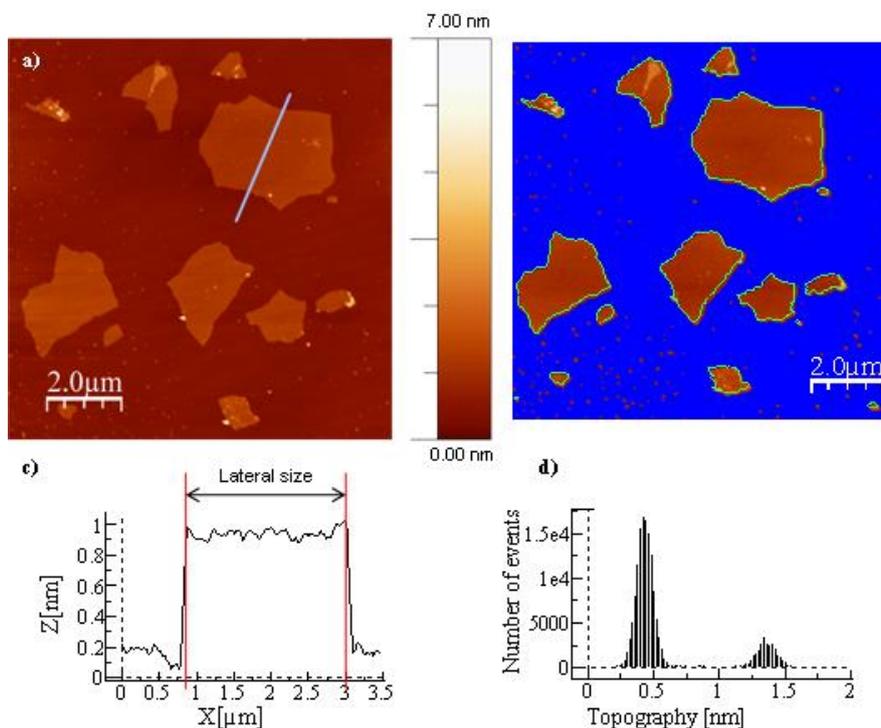


Figura 3.5.8.1. Imágenes AFM. a) Topografía, b) Flooding, c) Altura de una sección, d) Distribución de alturas de la imagen total.

La opción *Flooding* del software WSxM software se utilizó para visualizar monoláminas (Figura 3.5.8.1b). Las áreas de las muestras fueron además calculadas midiendo las áreas laterales en las dos direcciones del espacio y aproximando las formas a cuadriláteros o triángulos.

Capítulo 4

Resultados y discusión

- 4.1. Caracterización de los grafitos
- 4.2. Efecto de la cristalinidad del grafito en la estructura del óxido de grafito
- 4.3. Efecto de la estructura del óxido de grafito en su comportamiento durante la exfoliación

A continuación se presentan y discuten las principales características estructurales de los grafitos y los óxidos de grafeno, así como los rendimientos obtenidos para cada tiempo de ultrasonidos y los tamaños de lámina

4.1. Caracterización de los grafitos

Ambos grafitos contienen partículas mayoritariamente de tamaño menor a $20\mu\text{m}$, presentan estructuras cristalinas homogéneas (Figura 4.1.1) de tipo dominios fluidos de acuerdo a la observación realizada mediante microscopía óptica de luz polarizada.

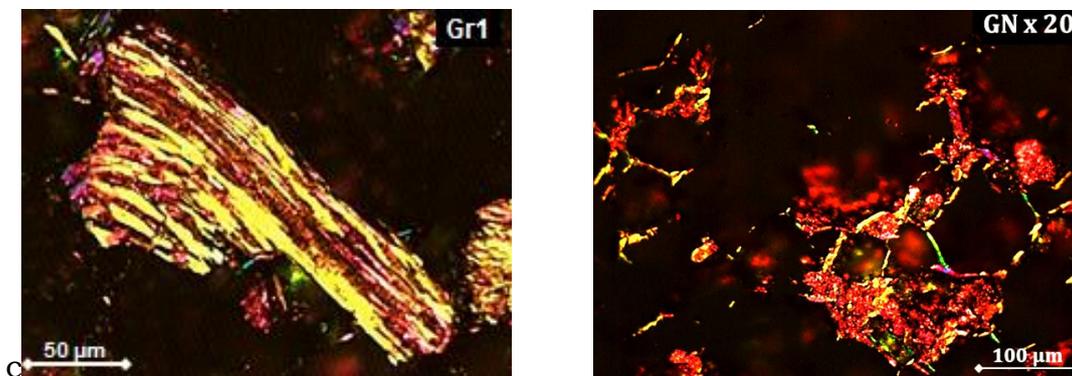


Figura 4.1.1. Caracterización por microscopía óptica de los grafitos de partida.

Los datos obtenidos mediante difracción de rayos X evidencian el mayor tamaño de cristal de NG que SG, con valores de L_c 59,49 nm frente a 26,20nm (Tabla 4.1.1). Sin embargo, el SG presenta un menor contenido en defectos, de acuerdo con los resultados de espectroscopia Raman, con una relación de intensidades D/G de 0.085 frente a 0,11 del NG (Figura 4.1.2).

Tabla 4.1.1. Posición angular, distancia interlamina y tamaños del cristal de NG y SG.

	NG	SG
2θ (°)	26,5	26,5
d_{002} (nm)	0,336	0,337
L_c (nm)	59,49	26,20
L_a (nm)	82,80	65,41

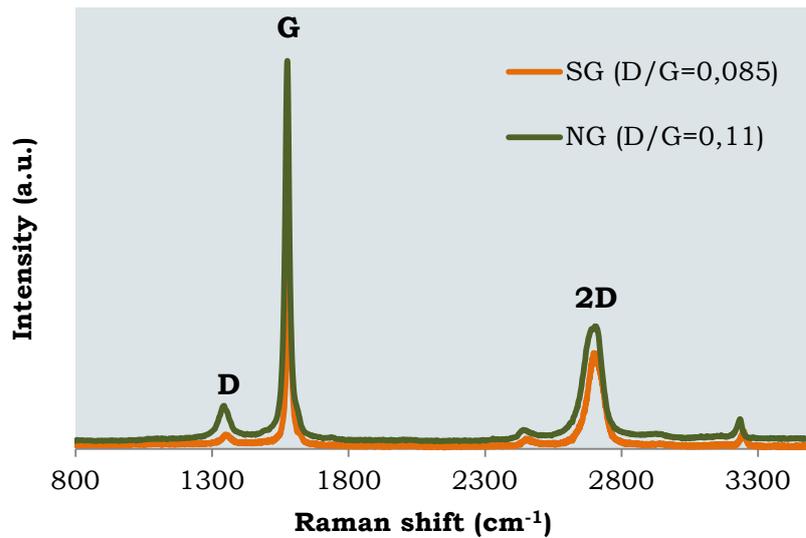


Figura 4.1.2. Espectro Raman con los picos D y G característicos de un material grafítico. Entre paréntesis se muestra el cociente de intensidades.

4.2. Efecto de la cristalinidad del grafito en la estructura del GrO

La oxidación de los grafitos ha sido muy efectiva como corrobora la desaparición del pico a 26° y la aparición del pico a 10,4° y a 10,6° para NGrO y SGrO, respectivamente (Figura 4.2.1).

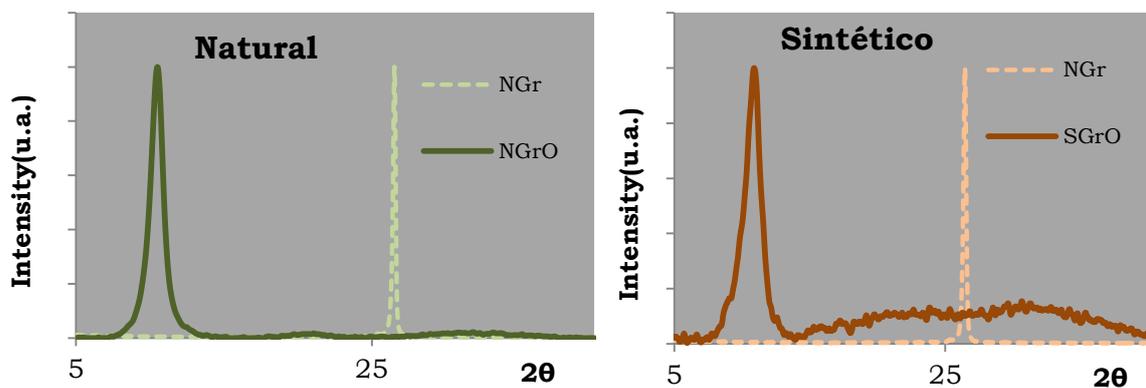


Figura 4.2.1. Difractograma normalizado de los grafitos y de los óxidos de grafito.

El contenido en oxígeno de ambos es muy similar, siendo la relación C/O de aproximadamente 2, de acuerdo con los resultados de XPS. No obstante, se observan diferencias importantes en relación con el tipo de grupos funcionales oxigenados. NGrO contiene mayoritariamente grupos hidroxilo (36,2 % frente a 1,9% de SGrO), mientras que SGrO contiene una mayor proporción de grupos epoxi (39,4% frente a 14,3%) y carboxilo (10,7 % frente a 4,4%) localizados en los bordes de lámina. El mayor contenido de Csp³ de NGrO (12,8% frente a 4,9% de SGrO) indica una localización preferente de los grupos funcionales en el interior del plano basal (grupos hidroxilo y epoxi) (Tabla 4.2.1).

Tabla 4.2.1. Datos XPS C1s de NGrO y SGrO.

(%)	C/O	Csp ² 284.5eV	Csp ³ 285.3eV	C-OH 286.1eV	C-O-C C=O 287.0eV	C(O)OH 288.5eV
NGrO	1.8	32.2	12.8	36.2	14.3	4.4
SGrO	2.0	45.1	4.9	1.9	39.4	10.7

4.3. Efecto de la estructura del óxido de grafeno en el comportamiento durante la etapa de ultrasonidos.

Suspensiones acuosas de los óxidos de grafito se someten a diferentes tiempos de ultrasonidos. Por medio de inspección visual, (Figura 4.3.1.) se observa un aumento progresivo de la concentración con el tiempo, siendo este efecto más notable a partir de las 4h de tratamiento.

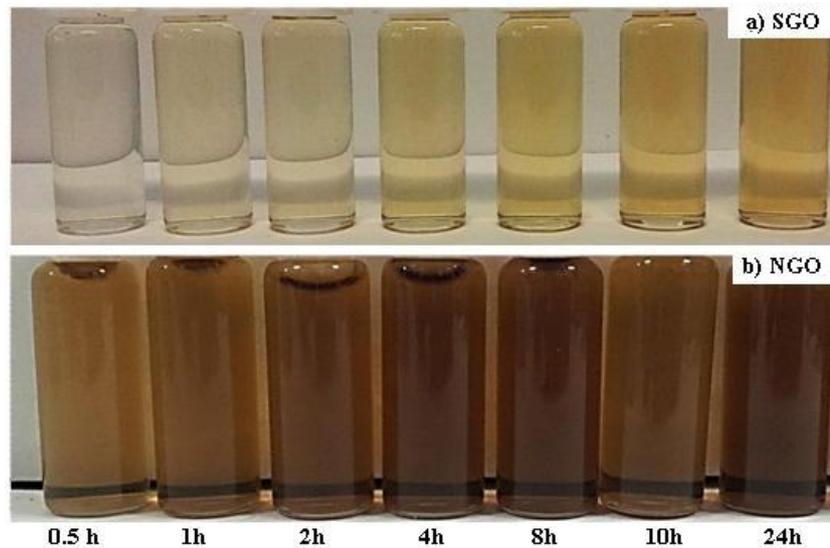


Figura 4.3.1. Suspensiones acuosas de SGO (a) y NGO (b) obtenidos a diferentes tiempos de ultrasonidos, desde 0.5 hasta 24h.

Los espectros Raman de los óxidos de grafeno (Figura 4.3.2.) muestran un grado de desorden mayor que en los grafitos por la introducción de grupos funcionales. En este caso hay una ligera diferencia entre los cocientes de las bandas D y G de los dos GOs estudiados (0,95 en SGO frente a 0,89 en NGO).

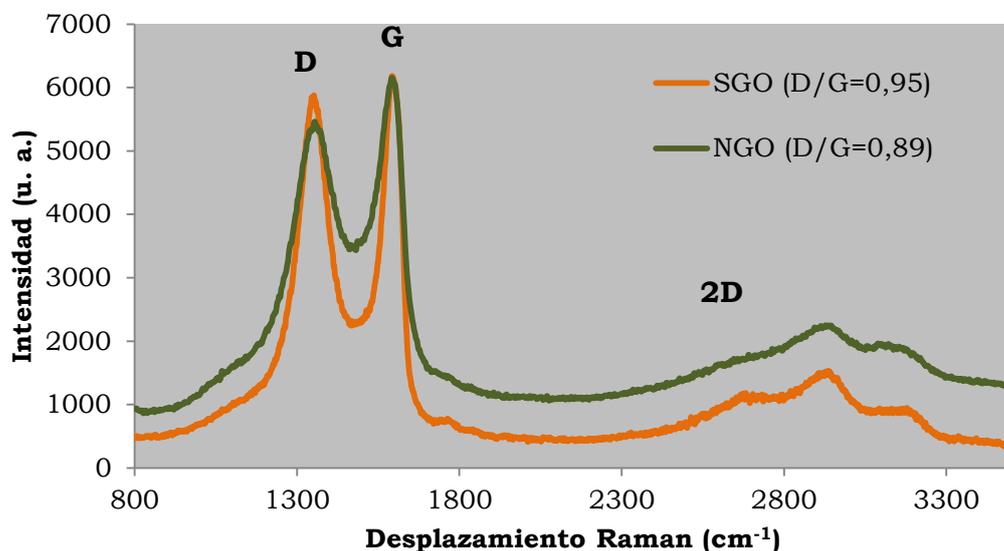


Figura 4.3.2. Espectro Raman de NGO y SGO. En paréntesis se muestra el cociente de intensidades.

Mediante absorción ultravioleta visible se ha calculado la concentración a partir de las rectas de calibrado (Figura 3.5.7.2). Se calculó el rendimiento de la exfoliación (Eq 3.5.7.2) y se representó frente al tiempo de tratamiento de

ultrasonidos (Figura 4.3.4.). SGrO tiene un rendimiento de exfoliación más bajo durante todo el tratamiento de ultrasonidos. Además, durante las primeras horas el rendimiento de exfoliación aumenta más despacio que en el caso de NGrO. Y a partir de las 10h se observa un cambio en la pendiente, el rendimiento de exfoliación varía gradualmente hasta alcanzar un 58% a las 24h.

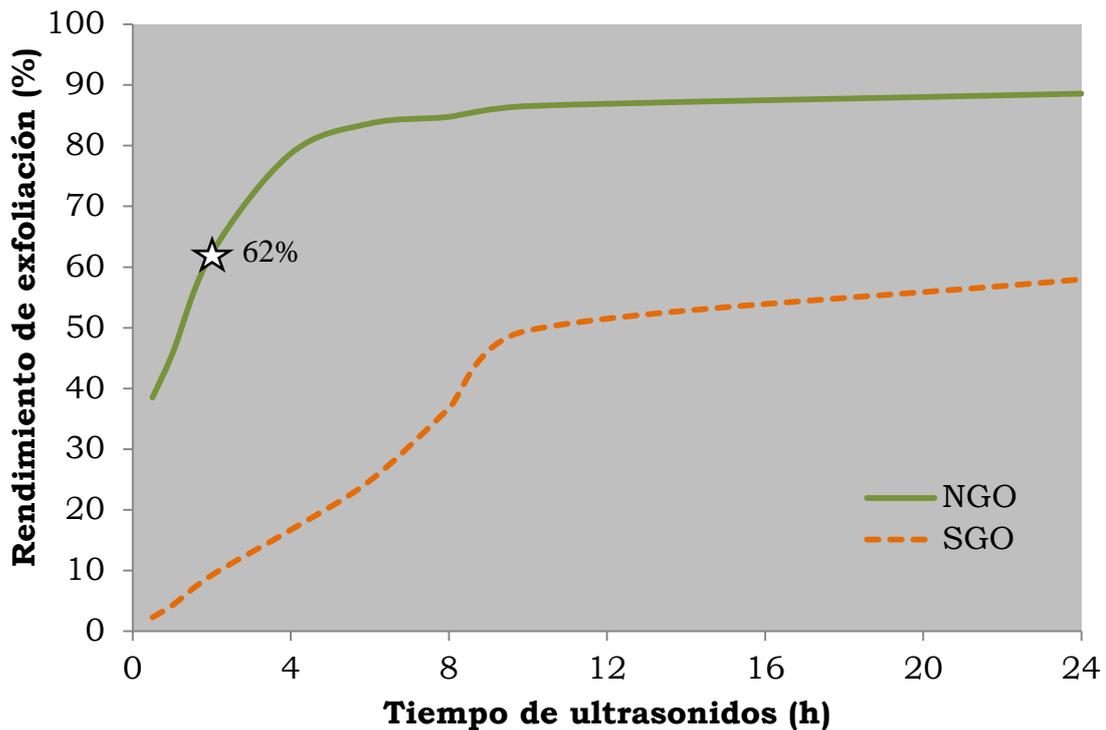


Figura 4.3.4. Rendimiento de exfoliación *vs.* tiempo de ultrasonidos.

Cuanto mayor sea el tiempo de ultrasonidos, mayor rendimiento de exfoliación se obtiene, siendo mayor cuanto mayor sea el tamaño del cristal del grafito de partida.

Por otra parte, según se observó por AFM (Figura 4.3.5.), las láminas de NGrO experimentan una significativa pérdida de tamaño durante las primeras 4h, de $2\mu\text{m}$ a $1\mu\text{m}$ y a partir de entonces el decrecimiento es más moderado. En el caso de SGO también se observa un decrecimiento significativo durante las 4 primeras horas pero menos pronunciado. A partir de las 4h no se observan cambios significativos.

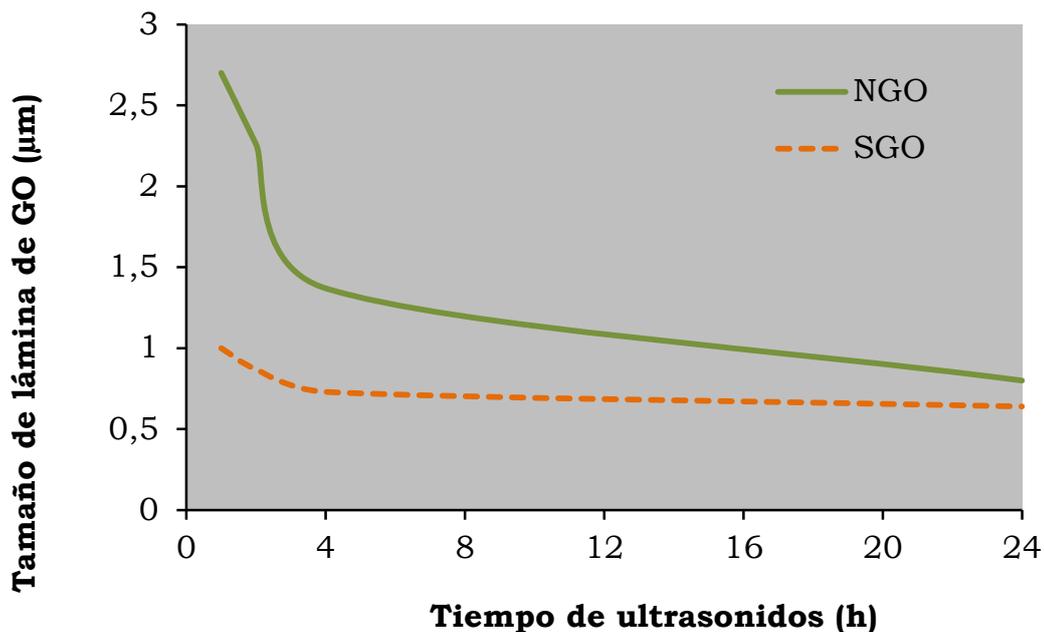


Figura 4.3.4. Rendimiento de exfoliación *vs.* tiempo de ultrasonidos.

En resumen, se puede decir que durante las primeras horas hay una diferencia significativa de tamaño entre las láminas de SGO y NGO, siendo mayores las del óxido de grafeno proveniente del grafito de mayor cristalinidad. Sin embargo, a medida que el tiempo de ultrasonidos aumenta, la diferencia disminuye y alcanzan tamaños comparables.

Las imágenes de topografía por AFM (Figura 4.3.6.), ilustran claramente el comportamiento descrito sobre el rendimiento del coeficiente de exfoliación y el tamaño de las láminas. Durante las primeras horas NGO muestra una mayor cantidad de monoláminas que en SGO. Y a medida que el tiempo aumenta, las monoláminas se vuelven parecidas en tamaño aunque la cantidad de láminas es extremadamente más pequeña que en el caso de SGO.

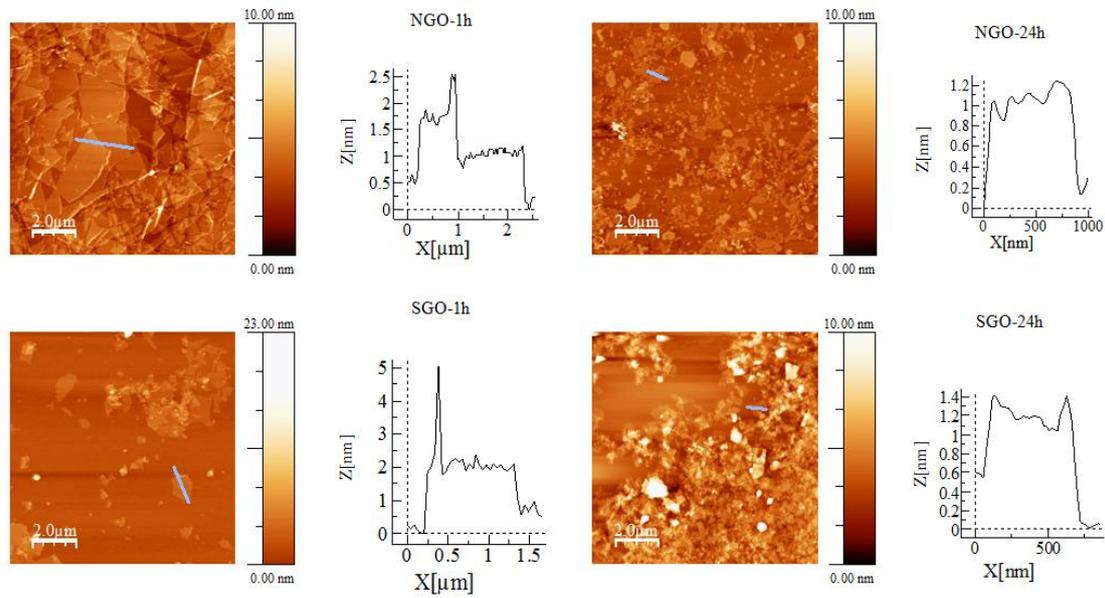


Figura 4.3.6. Topografía de las láminas de NGO y SGO a 1h y a 24h. Al lado de cada imagen de topografía se presentan los perfiles de altura correspondientes a las láminas indicadas por la línea azul.

Se observó además el precipitado mediante AFM y SEM (Figura 4.3.7), se demostró que las láminas exfoliadas remanentes en el precipitado tienen un tamaño semejante a las encontradas en el sobrenadante, es decir, no se detectaron monoláminas de mayor tamaño, aunque es conveniente no descartarlas, ya que pueden estar presentes en una pequeña cantidad.

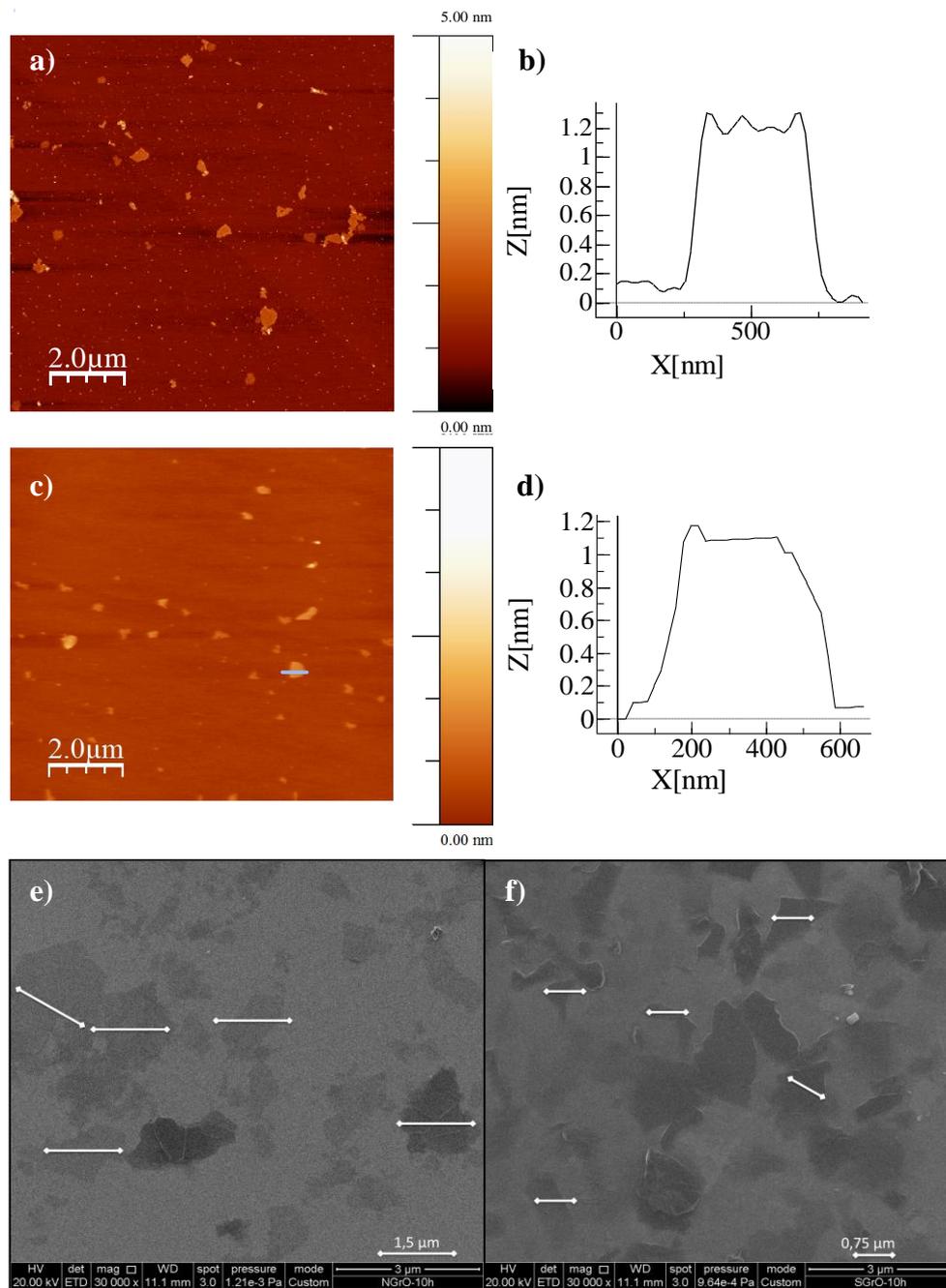


Figura 4.3.7. a) Topografía AFM del precipitado de NGrO-10h y c) SGrO-10h y sus perfiles de altura (b). Imágenes SEM imágenes del precipitado de e) NGrO-10h y f) SGrO-10h. En blanco se señala el tamaño medio de las láminas de GO.

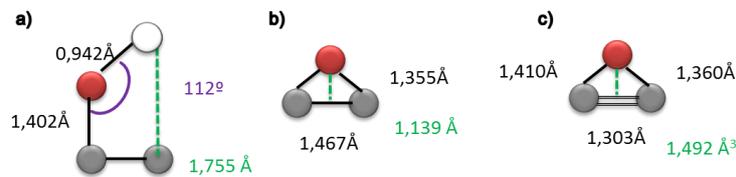


Figura 4.3.8. ChemBioDraw de CambridgeSoft©. Alturas de los grupos funcionales que sobresalen de la lámina. a) grupos -OH en la lámina, b) epoxy en el plano y c) epoxy en el plano basal y en el borde de la lámina.

La facilidad de exfoliación de NGrO puede ser atribuida a la gran cantidad de grupos hidroxilo (36.2 % versus 1.8 % in SGrO) localizados en el interior del plano basal con mayores distancias (Figura 4.3.8.) de enlace que los grupos epoxy (más abundantes en SGrO). Además, los grupos oxigenados (hidroxilo y epoxy) situados en los planos basales son puntos débiles ya que, favorecen la rotura de las láminas sometidas a largos tratamientos de ultrasonidos.

El óxido de grafito de mayor tamaño de cristal presenta una mayor cantidad de grupos -OH en el plano basal que ocupan más espacio que otros grupos funcionales, como los epoxy, separan las láminas, debilitan las fuerzas de Van del Waals y facilitan la exfoliación. Por otra parte, los grupos oxigenados localizados en los planos basales constituyen puntos débiles que provocan la rotura de las láminas expuestas a largos tiempos de ultrasonidos.

Capítulo 5

Conclusiones

Con este trabajo se ha demostrado que existe una dependencia del rendimiento y el tamaño de lámina de los óxidos de grafeno con el grafito de partida, como consecuencia de las diferentes estructuras de los óxidos de grafito.

- Se ha comprobado el efecto de la estructura cristalina del grafito de partida en el comportamiento del GrO durante la etapa de exfoliación.
- Para exposiciones cortas a ultrasonidos, grafitos con estructura cristalina de mayor tamaño generan GO de mayor tamaño de lámina.
- Cuanto mayor sea el tamaño de cristal, mayor es el rendimiento de exfoliación. El óxido de grafito obtenido a partir del grafito de mayor tamaño de cristal presenta una mayor cantidad de grupos $-OH$ en el plano basal que ocupan más espacio que otros grupos funcionales, propiciando una mayor separación entre capas que facilita la exfoliación.
- Los grupos oxigenados en el interior de los planos basales (hidroxilo y epoxi) representan puntos débiles en la lámina que provocan la rotura de la misma durante la etapa de exfoliación. Cuanto mayor sea la lámina de GrO mayor es la susceptibilidad de rotura con el tiempo.

BIBLIOGRAFÍA

- [Binning1986] Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic force microscope. **Phys. Rev. Lett.** **1986**, 56, 930–933
- [Binning1987] G. Binnig & H. Rohrer. Scanning tunneling microscopy – from birth to adolescence.
- [Binning1999] G. Binnig & H. Rohrer. In touch with atoms. **Rev. Mod. Phys.** **1999**, 71, S324–S330
- [Botas2012] C. Botas et al. The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. *Carbon* 2012; 50: 275–82.
- [Botas2013] C. Botas. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo. **2013**
- [Carmona2010] J. González Carmona et al. Electrónica del grafeno. **Investigación y ciencia** **2010**; 408: 42-48.
- [Chen2012] D. Chen et al. Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications. **Chem. Rev.** **2012**; 112: 6027–6053.
- [Dreyer2010] D.R. Dreyer et al. The chemistry of graphene oxide. **Chem. Soc. Rev.** **2010**; 39: 228–240.
- [Fanjul2002] F. Fanjul. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo. **2002**
- [Ferrari2007] A. Ferrari. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State* 2007, 143, 1-2, 47-57.

- [Ferrari2013] A. Ferrari & D. Basko. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology* 2013, 8, 235–246.
- [Gao2009] X. Gao et al. Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: reaction mechanisms, product structures and reaction design. **J. Phys. Chem. C** **2009**;114 (2): 832-842
- [Guinea2011] F. Guinea. El grafeno y sus propiedades especiales. **Bol. Grupo Español del Carbón** **2011**, nº19, 3-6
- [Horcas 2007] I. Horcas et al. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. **Rev Sci Instrum** **2007**; 78: 013705-13.
- [Hu2010] W. Hu et al. Graphene-Based Antibacterial Paper. **ACS Nano** **2010**; 4(7): 4317-4323
- [Hummers1958] W. Hummers & R. Offeman. Preparation of graphitic oxide. **J. Am. Chem. Soc.** **1958**; 80: 1339-1340.
- [Inagaki2011] M. Inagaki et al. Graphene: preparation and structural perfection **J. Mater. Chem.** **2011**; 21: 3280–3294.
- [Kim2009] K.S Kim et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. **Nature** **2009**; 457:706-710.
- [Landau1937] L.D. Landau. Zur Theorie der phasenumwandlungen II. **Phys. Z. Sowjetunion** **1937**; 11: 26–35.
- [Mermin1968] N.D. Mermin. Crystalline order in two dimensions. **Phys. Rev.** **1968**; 176: 250–254.

- [Min2012] Y. Min et al. Enhanced chemical interaction between TiO₂ and graphene oxide for photocatalytic decolorization of methylene blue. **Chem. Eng. J.** **2012**; 193-194:203-210
- [Novoselov2004] K.S. Novoselov et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **Science** **2004**; 306: 666.
- [Novoselov2007] A.K. Geim & K.S. Novoselov. The rise of graphene. **Nat. Mater.** **2007**; 6: 183–191.
- [Novoselov2012] K.S. Novoselov et al. A roadmap for graphene. **Nature** **2012**; 490: 192-200.
- [Paci2007] J. Paci et al. Computational Studies of the Structure, Behavior upon Heating, and Mechanical Properties of Graphite Oxide, **J. Phys. Chem. C** **2007**, 111, 18099-18111.
- [Pan2011] S. Pan & I.A. Aksay. Factors Controlling the Size of Graphene Oxide Sheets Produced via the Graphite Oxide Route. **ACS nano** **2011**; 5 (5): 4073–4083.
- [Paredes2008] J.I. Paredes et al. Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents. **Langmuir** **2008**; 24: 10560-10564.
- [Pei2012] S. Pei & H. Cheng. The reduction of graphene oxide. **Carbon** **2012**; 50: 3210-3228.
- [Ruoff2009] S. Park & R. S. Ruoff. Chemical methods for the production of graphenes. **Nat. Nanotechnol.** **2009**; 4: 217-224.

- [Ruska1940] E. Ruska. The Early Development of Electron Lenses and Electron Microscopy. ISBN 3-7776-0364-3.
- [Staudenmaier1898] L. Staudenmaier. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. **Ber. Dtsch. Chem. Ges** **1898**; 31: 1481-1487.
- [Terrones2009] M. Terrones. Unzipped Nanotubes. **Nature** **2009**; 485:845-846.
- [Terrones2010] M. Terrones et al. Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. **Nano Today** **2010**; 5:351-372.
- [UC3M] Microspóia de efecto tunel y de fuerza atómica, Open Course Ware UC3M.
- [Yu2013] A. Yu et al. Graphene oxide for effective radionuclide removal. **Phys Chem. Chem. Phys.** **2013**; 15: 2321-2327

ANEXO

Optimization of the size and yield of graphene oxide sheets in the exfoliation step

Cristina Botas, Ana M. Pérez-Mas, Patricia Álvarez, Ricardo Santamaría, Marcos Granda, Clara Blanco, Rosa Menéndez *

Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 April 2013

Accepted 30 June 2013

Available online 4 July 2013

ABSTRACT

In this paper we demonstrate that the yield and size of the graphene oxide sheets (GO) obtained by sonication of graphite oxide (GrO) can be optimized not only by selecting the appropriate exfoliation conditions but also as a function of the crystalline structure of the parent graphite. A larger crystal size in the parent graphite favors GrO exfoliation and yields larger sheets in shorter sonication times, independently of the oxygen content of the GrO. A maximum yield of GO is obtained in all cases, after which no further improvement is achieved and the size of the sheets decreases.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

The preparation of graphene by chemical methods, such as the graphite oxide route, offers the possibility of producing it on a large scale and, at the same time, of controlling its quality, depending on: (i) the characteristics of the parent graphite [1], (ii) the oxidation method used [2], and (iii) the final reduction of graphene oxide (GO) to graphene [3]. GO and partially reduced graphene oxides are graphene derivatives that have a structure marked by defects produced during the oxidation and/or reduction processes [4,5]. However, the complexity of the reactions involved in the overall process, in addition to the numerous variables that may affect the bonding of the carbon atoms in the parent graphite, make it very difficult to control the yield and quality of the products (sheet size and defects). Both the size of the sheets and the defects present in the graphene material will determine its final application in fields such as electronics and composites [6].

Exfoliation of the GrO, where there is still interaction between the graphite basal planes, is necessary to obtain GOs [6]. The application of ultrasounds and the mechanical shaking of water dispersed GrO are the procedures most commonly used [6,7] for this purpose. It has been reported [7–11] that long mechanical shaking or sonication times propitiate the break-up of the sheets. It has also been claimed that although the severity of the oxidation process facilitates exfoliation it has a negative effect on the size of the GO sheets, as a high content of oxygen functional groups leads to more defects and bonding weakness [9]. However, to our knowledge, no studies concerning the effect of the sonication process on graphite oxides from graphites with different crystalline structure have been reported.

The aim of the present paper is to determine whether the yield and size of the GO sheets can be optimized for a specific

graphite oxide by selecting appropriate exfoliation conditions. We report on: (i) the use of two graphites of different crystalline structure, a natural (NG) and a synthetic graphite (SG) as raw materials; (ii) the preparation of their respective GrOs; (iii) the exfoliation of the two GrOs by subjecting them to ultrasounds for different periods of time to obtain the GOs and (iv) the quantification and characterization of the GOs produced.

The X-ray diffraction results show that NG is more crystalline (L_a , 82.8 nm and L_c , 59.5 nm) than SG (L_a , 65.4 nm and L_c , 26.2 nm). The GrOs prepared from both graphites by a modified Hummers method [1,12] show similar C/O ratios, as determined by XPS (≈ 2). However, the oxide obtained from the natural graphite of larger crystal size (NGrO) has a larger amount sp^3 C–C bonds (12.8% in NGrO and 4.9% in SGrO) and C–OH bonds that are probably located in the interior of the basal planes of the GrO (36.2% in NGrO and 1.8% in SGrO). In contrast, SGrO contains a larger amount of C–O–C bonds (39.4% in SGrO and 14.3% in NGrO) and carboxylic groups located at the edges of the sheets (10.7% in SGrO and 4.4% in NGrO). The GrOs were dispersed in purified water and subjected to ultrasounds for the following periods of time: 0.5 h, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 10 h and 24 h (see Supporting information, S.I.). The concentration of GO sheets after each sonication period was quantitatively determined in both samples by UV–Vis to measure the exfoliation yield (see S.I.) and the sheets were imaged using an atomic force microscope (AFM, see S.I.).

It was found that, although the amount of GO sheets increases with increasing sonication time for both samples, the trend in each case is quite different (Fig. 1a). NGrO exfoliates much rapidly from the very beginning and reaches

* Corresponding author.

E-mail address: rosmenen@incar.csic.es (R. Menéndez).

0008-6223/\$ - see front matter © 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.06.096>

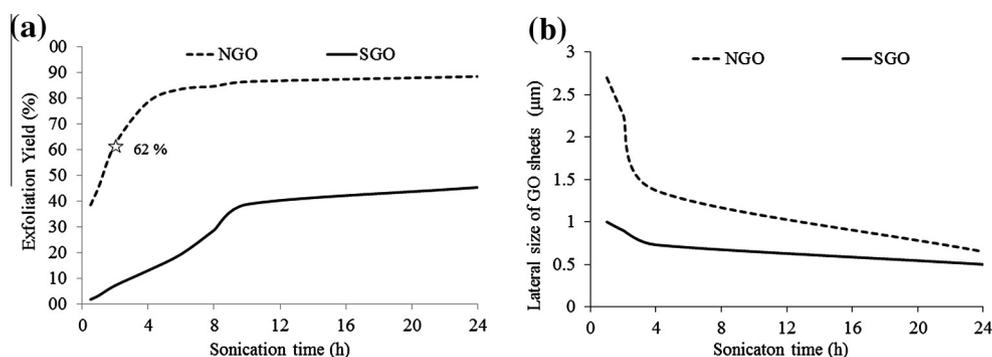


Fig. 1 – (a) Exfoliation Yield of GO and (b) Lateral size of GO sheets, vs sonication time.

a maximum yield of graphene oxide (NGO) in about 6 h (84%), but with no further improvement after that. In the case of SGrO there is a substantial increase during the first 10 h and then a more gradual increase for up to 24 h. At this point it exhibits an exfoliation yield of 43% which is nearly half that of NGO.

The lateral size of the GO sheets as determined by AFM (Fig. 1b), undergoes a sharp decrease in NGO in the first 4 h of sonication (from 2 μm to 1 μm), after which it continues to decrease but more gradually. In the case of SGO, there is also a sharp decrease in the first 4 h of sonication (but less pronounced), after which no further reduction in size is observed. The SGO sheets are considerably smaller at short sonication times (below 4 h) than those of NGO. However, as sonication proceeds, the differences between the lateral size of the GOs decrease. After 6 h, the sheets of both GOs are similar in size, indicating that the duration of the sonication treatment has a more pronounced effect on large sheets.

The AFM images clearly illustrate the yield and size of the sheets in the two GO samples (Fig. 2). For short sonication times, NGO shows a higher population of large sheets (monolayers) than SGO. As the sonication time increases, the size of the sheets is similar in both samples although the size of the population is still significantly lower in the case of SGO.

Our findings suggest that each GrO requires a specific sonication time to reach its maximum yield of GO. If this limit is exceeded, instead of improving the exfoliation yield, it has a deleterious effect on the size of the sheets. Moreover, the larger crystal size in the parent graphite favours GrO exfoliation and yields larger GO sheets with shorter sonication times, regardless of the C/O ratio of the GrO. The better behavior of NGrO can be attributed to the larger amount of hydroxyl groups (36.2% versus 1.8% in SGrO), preferentially located in the interior of the basal plane, with a longer bonding distance than epoxy groups (more abundant in SGrO), which facilitates the exfoliation process. In addition,

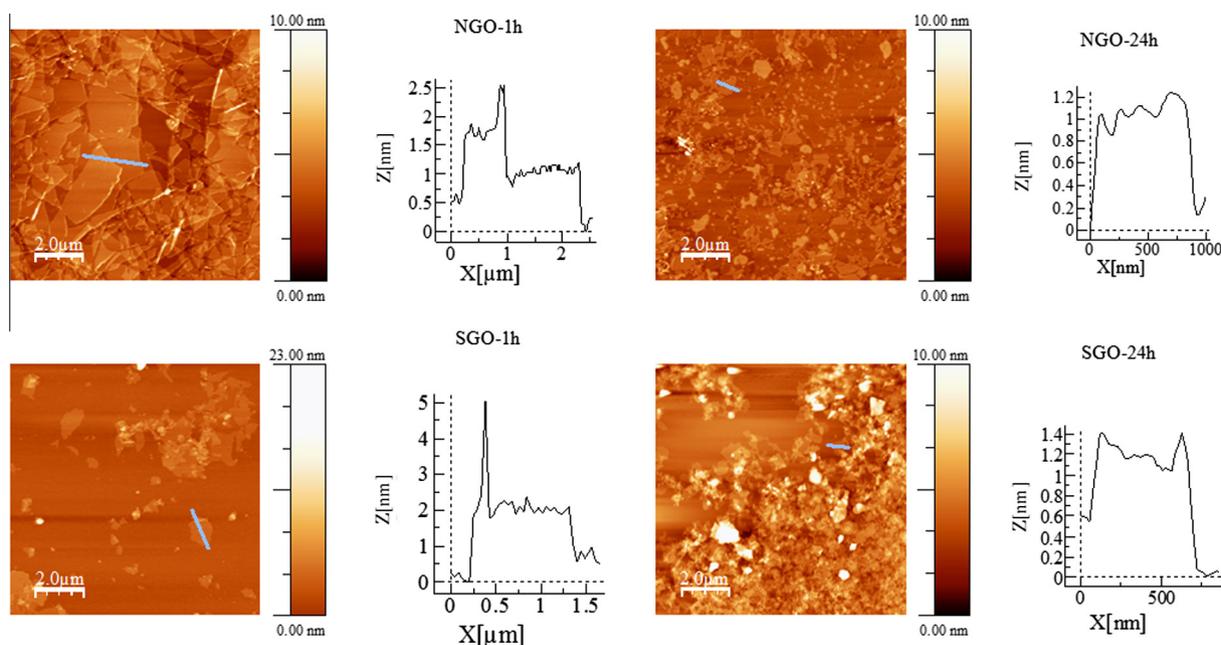


Fig. 2 – AFM images of the GO sheets after 1 h and 24 h of sonication and height profiles corresponding to the sections indicated by the blue lines. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

the larger amount of oxygen functional groups (hydroxyl and epoxy) in the basal plane creates areas of weakness that contribute to the break-up of the sheets when sonicated for longer times [9] (see mechanism proposed in S.I.). These results provide a guidance for the selection of the parent graphite and the exfoliation conditions depending on the size of the graphene sheets required for a specific application (i.e. micro-electronics or catalysis).

Acknowledgements

The authors thank MICINN (CONSOLIDER INGENIO 2010, Ref. CSD2009-00050, MAT2010-16194) for their financial support. Dr. Patricia Alvarez thanks MICINN for her Ramon y Cajal contract.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.06.096>.

REFERENCES

- [1] Botas C, Álvarez P, Blanco C, Santamaría R, Granda M, Ares P, et al. The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. *Carbon* 2012;50:275–82.
- [2] Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, Ruoff RS. The chemistry of graphene oxide. *Chem Soc Rev* 2010;39:228–40.
- [3] Pei S, Cheng H. The reduction of graphene oxide. *Carbon* 2012;50:3210–28.
- [4] Mao S, Pu H, Chen J. Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress. *RSC Adv* 2012;2:2643–62.
- [5] Botas C, Álvarez P, Blanco C, Gutiérrez MD, Ares P, Zamani R, et al. Tailored graphene materials by chemical reduction of graphene oxides of different atomic structure. *RSC Adv* 2012;2:9643–50.
- [6] Inagaki M, Kim YA, Endo M. Graphene: preparation and structural perfection. *J Mater Chem* 2011;21:3280–94.
- [7] Cai M, Thorpe D, Adamson DH, Schniepp HC. Methods of graphite exfoliation. *J Mater Chem* 2012;22:24992–5002.
- [8] Zhao JPS, Ren W, Gao L, Chen HM. Efficient preparation of large-area graphene oxide sheets for transparent conductive films. *ACS Nano* 2010;4:5245–52.
- [9] Pan S, Aksay IA. Factors controlling the size of graphene oxide sheets produced via the graphite oxide route. *ACS Nano* 2011;5(5):4073–83.
- [10] Qi GQ, Cao J, Bao RY, Liu ZY, Yang W, Xie BH, et al. Tuning the structure of graphene oxide and the properties of poly(vinyl alcohol)/graphene oxide nanocomposites by ultrasonication. *J Mater Chem A* 2013;1:3163–70.
- [11] McAllister MJ, Li JL, Adamson DH, Schniepp HC, Abdala AA, Liu J, Milius DL, Car R, Prud'homme RK, Aksay IA. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chem Mater* 2007;19:4396–404.
- [12] Hummers WS, Offeman RE. Preparation of graphitic oxide. *J Am Chem Soc* 1958;80:1339–40.

On the interpretation of XPS spectra of metal (Pt, Pt–Sn) nanoparticle/graphene systems

Ernesto Paparazzo

Istituto di Struttura della Materia del CNR, Via del Fosso del Cavaliere 100, 00133 Roma, Italy

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 March 2013

Accepted 2 July 2013

Available online 9 July 2013

ABSTRACT

This Letter discusses the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) results of an article on Pt and Pt–Sn nanoparticles dispersed on graphene nanosheets. I argue that the authors' interpretation is largely unwarranted because it neglects the spin–orbit multiplicity and the branching ratio of XPS signals arising from electron levels with $l > 0$, and the fact that XPS peaks of given electron levels and given chemical species possess precise full width at half maximum (FWHM) values, and binding energy (BE) values. I suggest an interpretation which offers a more accurate insight into the chemical composition and the catalytic properties of these nanoparticle systems.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.