

## TRABAJO FINAL DE MASTER

# Síntesis y caracterización de capas conductoras de Oxido de grafeno (GO): propiedades vibracionales bajo condiciones extremas de presión y temperatura.

**Presentado por: Francisco Aguirre Yagüe.**

**Realizado en:** Grupo de Altas presiones y espectroscopía (CITIMAC). Facultad de Ciencias de la Universidad de Cantabria.



**Bajo la dirección de: Jesús A. González Gómez.**

Laredo, Septiembre 2015

## Índice.

<b>CAPITULO 1. INTRODUCCION.....</b>	<b>3</b>
1.1. El grafeno.....	3
1.2. Propiedades y aplicaciones.....	4
<b>CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>6</b>
2.1. Difracción de Rayos X (DRX).....	6
2.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	6
2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	7
2.4. Medidas de resistividad. Método de Vander Pauw.....	7
2.5. Espectroscopía infrarroja (FT-IR).....	9
2.6. Espectroscopía Raman.....	9
2.7. Ensayo Raman en temperatura.....	12
2.8. Ensayos Raman en presión. Celdas de altas presiones.....	13
<b>CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSION.....</b>	<b>16</b>
3.1. Síntesis y preparación de óxidos de grafeno.....	16
3.2. Caracterización estructural de las películas por difracción de Rayos X.....	18
3.3. Medidas TEM de muestras de óxido de grafeno.....	20
3.4. Imágenes microscopio SEM. Espesor y número de monocapas en muestras óxido de grafeno.....	21
3.5. Termogravimetría y calorimetría diferencial.....	24
3.6. Resistividad de muestras de óxido de grafeno.....	29
3.7. Espectro infrarojo oxido de grafeno.....	30
3.8. Raman de alótopos del carbono. Grafito, Grafeno y Óxido de grafeno.....	31
3.9. Analisis Raman en temperatura.....	37
3.10. Análisis Raman en presión.....	41
<b>CAPITULO 4. CONCLUSIONES.....</b>	<b>46</b>
<b>AGRADECIMIENTOS.....</b>	<b>48</b>
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>49</b>

## CAPITULO 1. INTRODUCCION

### 1.1. El grafeno

El Carbono es uno de los elementos más conocidos y abundantes de la tabla periódica. Este puede presentar diversas formas alotrópicas desde el grafito, pasando por el diamante y los fullerenos. En los últimos años las formas alotrópicas del grafito han experimentado en su estudio un gran desarrollo a raíz del descubrimiento y sobre todo de la producción a nivel de laboratorio del grafeno.

A pesar de que el grafeno fue descubierto hace años, la revolución del mismo no tuvo lugar hasta que Geim y Novoselov lograron aislarlo a temperatura ambiente [1]. Esto desmentía las predicciones que decían que el grafeno aislado era termodinámicamente inestable.

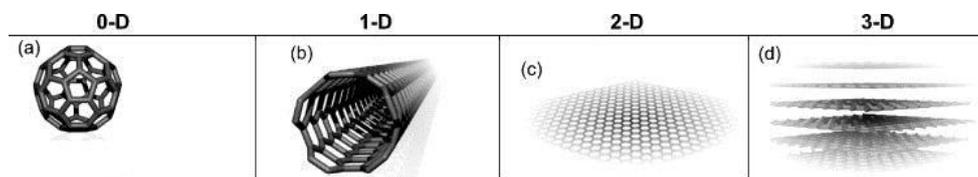


Figura 1: Formas alotrópicas del carbono.

El grafeno es una estructura nanométrica bidimensional que constituye el grafito a partir de varias capas unidas a través del plano basal por fuerzas de Van Der Waals. Consta en su morfología de varios anillos hexagonales de carbono unidos por enlaces fuertes (configuración atómica de panal de abeja).

Esta estructura se explica cuando las nubes electrónicas de los átomos de carbono presentan una hibridación tipo  $sp^2$ . En esta configuración tres orbitales  $\sigma$  se distribuyen de forma trigonal plana separándose por ángulos de  $120^\circ$ . El electrón restante que queda sin hibridar en el orbital  $2p_x$ , se encontraría entonces disponible para formar enlaces  $\pi$  con otros átomos. En la realidad su conformación no sería del todo plana, si no que presentaría ondulaciones consecuencia de imperfecciones e impurezas. Sin embargo, de estas imperfecciones derivarían excelentes propiedades mecánicas, electrónicas y químicas.

Para que el grafeno sea considerado como tal debe presentar una superposición máxima de diez capas. Por tanto, en función del número de capas que presente se

pueden clasificar como grafeno monocapa, bicapa, tricapa y así sucesivamente. De esto dependerá en gran parte sus propiedades, aunque algunas propiedades son comunes independientemente del número de capas que éste disponga.

### 1.2. Propiedades y aplicaciones

El grafeno, al contrario que otras formas alotrópicas de carbono, presenta propiedades metálicas. Esto se opone al caso de otros cristales bidimensionales obtenidos por exfoliación que son no conductores.

En el grafeno tendría lugar el efecto túnel de Kléin, y esto convertiría a este material en un instrumento de observación de dicho fenómeno [2]. Su conductividad lo convierte por consiguiente, en un potencial sustituto del Silicio en la fabricación de transistores y componentes electrónicos.



Figura 2: Imágenes de una lámina de óxido de grafeno conductora, sintetizada en nuestro laboratorio.

Por otro lado, sus elevadas relaciones Superficie/Volumen le permiten actuar como un material muy adsorbente para multitud de moléculas. Otro campo de aplicación del que se vale esta propiedad sería la catálisis, donde se ha avanzado en la producción de catalizadores en cascada para reacciones múltiples [3].

También se han obtenido grandes avances en el desarrollo de la síntesis de hojas de óxidos de grafeno empleadas en la inhibición del crecimiento bacteriano, pudiéndose aplicar estas en la manufactura de vendajes o envases de alimentos. Cabe destacar además las altas demandas tensionales que pueden soportar, usándose como aditivos en polímeros o cementos para mejorar sus propiedades mecánicas.

En líneas generales los principales usos de este material se centran en su aplicación como composites en polímeros (mejora de propiedades mecánicas), materiales como papel, materiales para la energía; como baterías, transistores, aplicaciones médicas y

catálisis. Todas sus propiedades y potenciales aplicaciones hacen que sea de un gran interés hacer el estudio estructural y electrónico tanto del grafeno como de sus especies oxidadas.

Sin embargo, a pesar de las propiedades y aplicaciones que el grafeno conlleva, existe un gran impedimento asociado a sus métodos de preparación. El método más extendido es la deposición química de vapor (CVD), con la cual se han obtenido monocapas de grafeno de pequeñas dimensiones dispersas en un soporte. Debido a esto es difícil dimensionar el proceso para obtener superficies más grandes escalables a nivel industrial, como se ha logrado en el caso del Silicio.

Es por esto que existen líneas de investigación que buscan encontrar nuevos métodos de preparación con los que obtener de forma asequible monocapas de grafeno de mayores dimensiones, y así implementarlos en procesos productivos. Uno de los métodos consistiría en la obtención de monocapas de óxido de grafeno a partir de oxidación y exfoliación química de grafito. Con esta técnica se han logrado obtener monocapas de mayores dimensiones que con CVD.

Además de servir como medio para obtener grafeno en gran cantidad, el óxido de grafeno posee propiedades muy interesantes desde el punto de vista de sus posibles aplicaciones. Las monocapas de grafeno poseen propiedades electrónicas de un metal. Sin embargo, el óxido de grafeno puede cambiar de un aislante, aun semiconductor y a un metal, en función de su grado de oxidación. Por consiguiente, esto puede convertir al óxido de grafeno en un material semiconductor, candidato para la fabricación de componentes electrónicos por ejemplo.

Con esta idea en mente, se ha llevado a cabo este trabajo, sintetizando capas conductoras de óxido de grafeno. En primer lugar se realizó la caracterización tanto estructural como eléctrica de las películas de óxido de grafeno, así como su comportamiento térmico a altas temperaturas. Adicionalmente se analizaron las propiedades vibracionales de estas capas en función de las altas presiones y altas temperaturas. Los resultados indican la presencia de agua nano-confinada entre las capas.

## CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las técnicas experimentales empleadas tuvieron como objetivo caracterizar las propiedades tanto estructurales, como electrónicas de las películas de óxido de grafeno obtenidas (en este trabajo se referirá a estas muestras como óxido de grafeno modificado o mGO). A continuación se hace un breve resumen sobre las técnicas y equipos empleados en este trabajo.

### 2.1. Difracción de Rayos X (DRX).

Esta técnica se utiliza para identificar estructuras, fases cristalinas y parámetros de la red cristalina. También se utiliza en la estimación de tamaños de partículas nanométricas o de la distancia interlaminar en una muestra de grafeno [4].

Los espectros de difracción de rayos X en este trabajo se han obtenido en el laboratorio de Rayos X del grupo de Magnetismo del CITIMAC, en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cantabria. El difractómetro empleado es un instrumento comercial Bruker D8 Advance (Figura 3) provisto de un tubo de Cu con longitud de onda de  $\lambda = 1.5418 \cdot 10^{-10}$  m. Las muestras fueron previamente pulverizadas en un mortero de ágata y colocadas en un portamuestras convencional con spinner. El espectro fue recogido en ángulos  $2\theta$  entre  $5-70^\circ$  ( $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ ) a temperatura ambiente, con un tiempo de integración de 15 s por paso.



Figura 3: Difractómetro de Rayos X Bruker D8 Advance.

### 2.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Esta es una técnica muy potente, con la cual se es capaz de observar monocapas de grafeno u óxidos de grafeno, así como sus tamaños e imperfecciones. Esta técnica trabaja junto a un equipo de espectroscopía de Rayos X por energía dispersiva (EDX) que puede dar una importante información sobre la composición de la muestra.

Las muestras se prepararon por dilución en alcohol y posteriormente se sonicaron. Una gota de la suspensión fue



Figura 4: Microscopio electrónico de transmisión.

depositada sobre una rejilla de cobre obteniéndose monocapas exfoliadas. Las medidas fueron realizadas en el Servicio de Microscopía Electrónica de Transmisión de la Universidad de Cantabria (SERMET). Las imágenes se obtuvieron en un equipo de microscopía JEOL JEM 2100 (Figura 4) con un filamento de LaB<sub>6</sub> y detector HAADF en cámara CCD SC1000B de Gatan. El equipo dispone de un sistema de microanálisis OXFORD INCA Energy TEM200 con ventana INCA SATW para elementos ligeros.

### 2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

De esta técnica se puede sacar información a partir de los electrones retrodispersados sobre la topografía de la superficie o de los electrones secundarios que dan imagen de contraste entre regiones de diferente composición.

Las imágenes fueron tomadas en el Laboratorio de la División de Ciencia e Ingeniería de los Materiales (LADICIM) de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Caminos de la Universidad de Cantabria. El equipo de microscopía SEM de la marca Carl Zeiss dispone de una cámara que trabaja a alto y bajo vacío; una columna óptica con potencia de aceleración entre 0.5kV y 30kV y resolución de 3.0 nm a 30kV y de 10.0nm a 3kV (Figura 5). Viene incorporado con un detector de electrones secundarios en alto vacío (Everhart-Thornley), detector de electrones retrodispersados de estado sólido y un detector de energía dispersiva de rayos X (EDX) para hacer microanálisis.



**Figura 5: Microscopio electrónico de barrido.**

### 2.4. Medidas de resistividad. Método de Vander Pauw.

Desde el punto de vista de su conductividad eléctrica, el óxido de grafeno puede presentar propiedades aisladoras, semiconductoras o metálicas, y por tanto es de especial interés hacer el estudio de sus propiedades eléctricas. Con el fin de eliminar efectos de la resistencia de cables y contactos en la muestra, se realizaron cuatro contactos en la misma, y se empleó el método de las cuatro puntas con el objetivo de obtener los valores de resistividad de las capas de óxido de grafeno modificado.

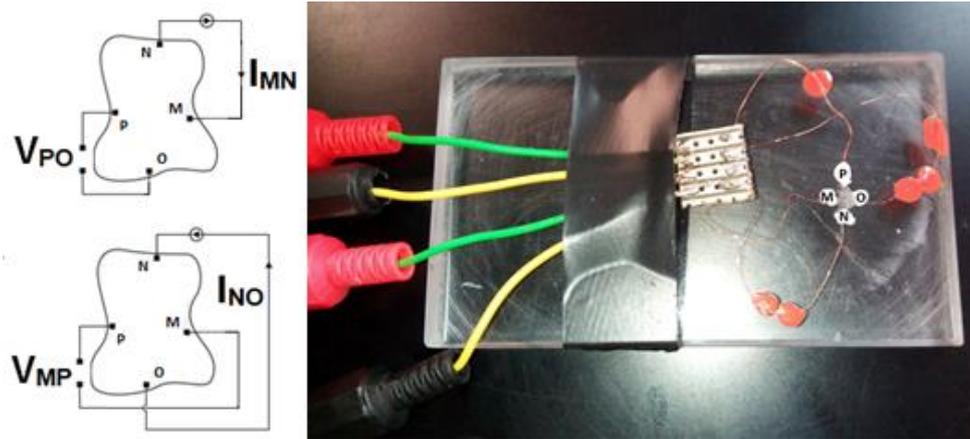


Figura 6: Montaje experimental de los contactos en la muestra de óxido de grafeno modificado.

Generalmente, el método de las cuatro puntas implica que la muestra disponga de una geometría de prisma regular. Sin embargo, las láminas producidas presentan pequeño espesor y una forma irregular que no permite llevar a cabo la medida por el método convencional. Para obviar los efectos de la geometría del sistema se llevó a cabo la medida por el método de Vander Pauw [5]. La figura 6 muestra el montaje llevado a cabo para hacer las medidas de las muestras y las conexiones a la fuente de alimentación y al nanovoltímetro.

La fuente de corriente empleada fue una fuente Keithley 220 Programable Current Source. El voltaje por su parte se midió empleando un Nanovoltímetro Hewlett Packard 34420A. Los contactos sobre la muestra se realizaron con pintura de plata de secado rápido con Metilisobutilcetona de Agar scientific LTD. Estas medidas se realizaron en el laboratorio de magnetismo del CITIMAC en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Cantabria.

El valor de la resistividad se obtuvo midiendo los voltajes entre los puntos M a P ( $V_{MP}$ ) y P a O ( $V_{PO}$ ) al aplicar con la fuente de alimentación 1mA de intensidad de O a N ( $I_{NO}$ ) y de N a M ( $I_{MN}$ ) respectivamente. Con esto pueden hallarse las resistencias asociadas  $R_{MN,OP}$  y  $R_{NO,PM}$  y obtener la resistividad a partir de la expresión del método (ecuación 1).

$$\rho = \frac{\pi d}{2 \ln 2} (R_{MN,OP} + R_{NO,PM}) f \left( \frac{R_{MN,OP}}{R_{NO,PM}} \right) \quad (\text{ec. 1})$$

Donde d corresponde al valor de espesor de la muestra.

### 2.5. Espectroscopía infrarroja (FT-IR)

Esta es una técnica eficaz para la identificación de especies moleculares, así como grupos funcionales presentes en las muestras de óxido de grafeno modificado. Esta espectroscopía permite la caracterización estructural complementaria a la espectroscopía Raman, al estudiar las frecuencias de vibración características de grupos funcionales sobre la muestra. En este trabajo los espectros FT-IR de las muestras se han medido en el rango del Infrarrojo medio ( $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ ) que es el rango que tiene mayor aplicación analítica.

El equipo empleado para realizar el espectro de absorción de las muestras fue un espectrómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier modelo Nicolet Nexus del laboratorio de Servicios Generales de la Universidad de Cantabria (SERCAMAT). Este modelo dispone de un microscopio acoplado a la bancada que permite focalizar la muestra con una resolución espacial de hasta  $20\times 20\mu\text{m}$ .

### 2.6. Espectroscopía Raman.

La dispersión Raman es un proceso inelástico de la luz debido a varias excitaciones elementales (cuasi-excitaciones) donde la energía puede variar (aumentar o disminuir) en el proceso de dispersión. Las excitaciones responsables de la dispersión Raman pueden ser por ejemplo, los modos internos de vibración de una molécula (vibrones), los fonones en una red cristalina (vibraciones de la red) o los magnones en sistemas con transiciones de orden magnético [24].



Figura 7: Raman T 64000

En la espectroscopía Raman convencional, una muestra es irradiada por medio de un láser intenso (figura 8) con frecuencia inicial ( $\nu_0$ ), generalmente en el dominio espectral visible-UV. La luz dispersada tiene, contribuciones de dos tipos: una, denominada *dispersión Rayleigh*, que es muy intensa y tiene la misma frecuencia que el haz incidente ( $\nu_0$ ), y la otra, denominada *dispersión Raman*, es muy débil ( $\sim 10^{-5}$ - $10^{-8}$  del haz incidente) con frecuencias  $\nu_0 \pm \nu_m$ , donde  $\nu_m$  es la frecuencia vibracional

de las excitaciones elementales (vibrones, fonones, magnones). Las líneas  $\nu_0 - \nu_m$  y  $\nu_0 + \nu_m$  se denominan *Stokes* y *Anti-Stokes* respectivamente. En la espectroscopia Raman, se mide la frecuencia vibracional ( $\nu_m$ ) como un corrimiento con respecto a la frecuencia del haz incidente ( $\nu_0$ )

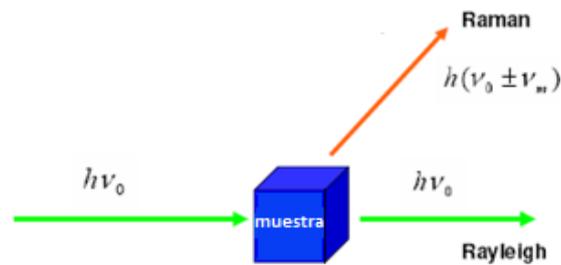


Figura 8: Efecto de dispersión Raman.

En la figura 9 quedan representados los fenómenos de dispersión elástica e inelástica, así como las relaciones de intensidad correspondiente. Cuando el electrón regresa a un nivel de energía mayor que el fundamental se produce la dispersión de Stokes y cuando es menor que la fundamental, la dispersión Anti-Stokes. La dispersión de Stokes debido a la densidad de estados excitados que presenta (Ley de distribución Maxwell Boltzmann), tienen una mayor intensidad que las bandas de dispersión Anti-Stokes y por ello son las que se emplean para analizar los espectros Raman [24]. La diferencia entre el estado final y el inicial recibe el nombre de desplazamiento Raman y marca la posición de las bandas activas en Raman en los espectros.

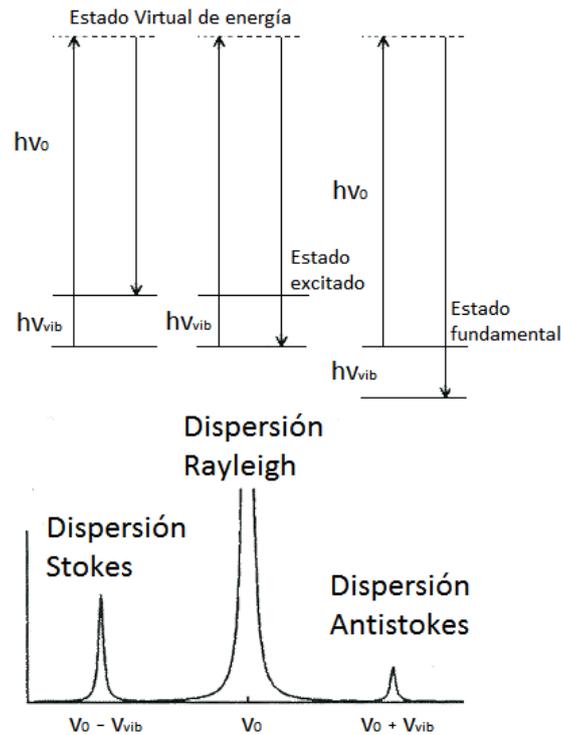


Figura 9: Diagramas de energía para Interacciones dispersivas entre la radiación y la materia.

En el proceso de Dispersión de Stokes se cumple la ley de conservación de la energía del electrón, así como la ley de conservación de momento. Las ecuaciones 2 y 3 recogen las leyes de conservación del momento y de la energía respectivamente en estos sistemas.

$$\vec{k}_l = \vec{k}_s \pm \sum_j^N (\vec{q}_j) \quad (\text{Ec. 2})$$

$$\hbar\omega_l = \hbar\omega_s \pm \sum_j^N \hbar\omega_j (\vec{q}_j) \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde  $\omega_l$  y  $\omega_s$  son las frecuencias del fotón incidente y el fotón dispersado respectivamente, y  $\omega_j$  es la frecuencia del fonón  $j$  creado o aniquilado en la red.  $\vec{k}_l$  y  $\vec{k}_s$  son los vectores momento del fotón incidente y el fotón dispersado, y  $\vec{q}_j$  es el vector onda del fonón.

La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva que no requiere una preparación elaborada de las muestras y que tiene una gran resolución espacial, llegando ésta a ser menor a la micra (dependiendo de la apertura numérica del objetivo y la longitud de onda del láser de excitación). Estas ventajas son aplicables a

la caracterización de formas alotrópicas del carbono como el grafito, grafeno, óxidos de grafeno y nanotubos de carbono [6].

A través de la técnica Raman pueden observarse hibridaciones  $sp^2$  y  $sp^3$ , transiciones electrónicas en fenómenos de Raman Resonante (estudio del gap de energía en el caso de un semiconductor), presencia de impurezas o agentes dopantes, desorden cristalino, deformaciones o comportamiento metálico o semiconductor (en el caso de nanotubos de carbono) por ejemplo.

Las medidas de alta resolución ( $< 0.6 \text{ cm}^{-1}$ ) se realizaron en un triple espectrómetro Raman (T 64000) de la casa Jobin Yvon en modo substractivo (Figura 7), equipado con un microscopio Raman confocal. El objetivo del microscopio utilizado es de 100X, lo que nos permite focalizar sobre un área de muestra de  $1 \mu\text{m}$ . Para la excitación se utilizó un láser de Kriptón-Argón con la línea de longitud de onda  $\lambda = 514 \text{ nm}$ . La potencia efectiva del láser sobre la muestra es de 2mW para evitar efectos espurios debido al calentamiento. Este espectrómetro está equipado con un detector CCD enfriado con Nitrógeno líquido. Para las medidas en temperatura y presión el objetivo es de 20X. Los ajustes de las líneas espectrales se hicieron con funciones lorentzianas utilizando el programa Origin 8.

### 2.7. Ensayo Raman en temperatura.

La celda de temperatura empleada es una Linkam TS-1000 que puede operar desde la temperatura ambiente hasta los  $1000^\circ\text{C}$ , pudiendo alcanzar velocidades de calentamiento de hasta  $200^\circ\text{C}/\text{min}$ . El equipo empleado viene con un controlador de temperatura y un ordenador donde programar la temperatura de consigna que se desee. A altas temperaturas la estabilidad de la temperatura sobre la muestra está controlada en un rango de  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

El equipo dispone de un sistema cerrado de refrigeración con agua que se encarga de enfriar la pletina superior. Si se dejara calentar dicha pieza, ésta podría ocasionar deformaciones en las lentes del microscopio que se encuentran próximas a la celda durante el ensayo. En la figura 10 aparece la imagen de la celda empleada para el ensayo en temperatura y su montaje sobre la bancada del

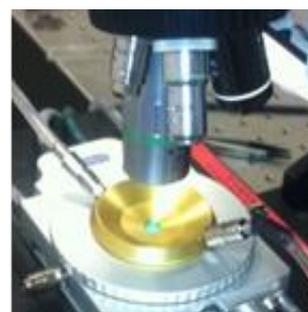


Figura 10: Celda del ensayo de temperatura sobre microscopio Raman.

microscopio Raman. En la imagen se aprecia que ésta dispone de una ventana que permite focalizar el láser incidente sobre la muestra para las medidas in-situ de espectroscopía Raman.

### 2.8. Ensayos Raman en presión. Celdas de altas presiones.

La primera celda de altas presiones fue desarrollada por Percy W. Bridgman en 1947. Durante esta época se desarrollaron prensas de gran volumen que condujeron a la síntesis de los primeros diamantes artificiales [7]. El siguiente avance fue en 1959 con el desarrollo de la celda de yunques de diamantes (DAC) con la que lograron superarse los 200KBar de presión [8].

Estas celdas constan de un par de yunques de gran resistencia mecánica (diamantes, zafiros o el SiC) que son sometidos a una fuerza de compresión entre ambos por acción de unos tornillos o el inflado de una membrana por un gas. El diseño de estos yunques será importante para establecer el límite de presiones que puedan alcanzarse. En la figura 11 A aparece la imagen un modelo de la celda de yunques de diamante que emplea la acción de una membrana para generar la presión.

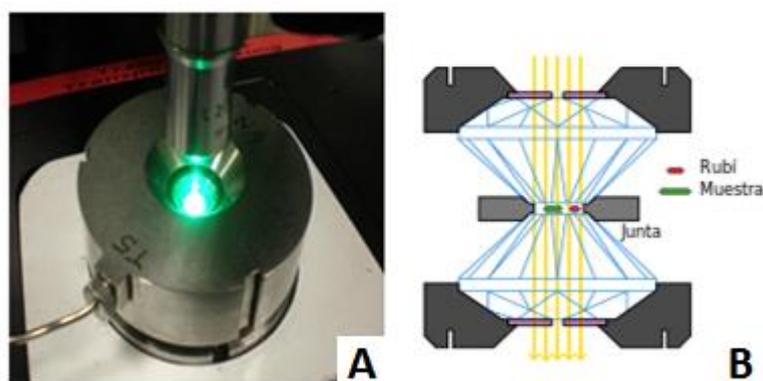


Figura 11: A) Imagen de la celda de yunques de diamantes de membrana colocada sobre el microscopio Raman. B) Diagrama del montaje de la celda de yunques.

Durante la carga de la celda se preindenta la junta y posteriormente se perfora un orificio centrado en el eje axial de los yunques. Esta junta perforada servirá como recipiente para albergar el volumen experimental y para evitar el contacto entre los diamantes. En el interior del orificio es donde se pondrá la muestra, la sonda de presión y el medio hidrostático. En la figura 11 B se representa el diagrama del montaje de la celda una vez cargada.

Tanto el diámetro del orificio como el espesor y el material de la junta son parámetros críticos para determinar el límite de presión a soportar por la celda. Debido a la transparencia del material de los yunques estas celdas permiten además la implementación de técnicas de espectroscopía para la medición de fenómenos de absorción, emisión o espectroscopía Raman bajo altas presiones.

En cuanto a la sonda de presión se empleó la luminiscencia del Rubí ( $\text{Al}_2\text{O}_3: \text{Cr}^{3+}$ ). Como puede observarse en la figura 12, en la luminiscencia del Rubí aparece un doblete [9] asociado a transiciones electrónicas de los iones  $\text{Cr}^{3+}$  en la red de la alúmina. En este trabajo se utilizaron microesferas de Rubí, en el rango de 5 a  $10\mu\text{m}$  de diámetro y dopadas a 4000ppm de Cromo.

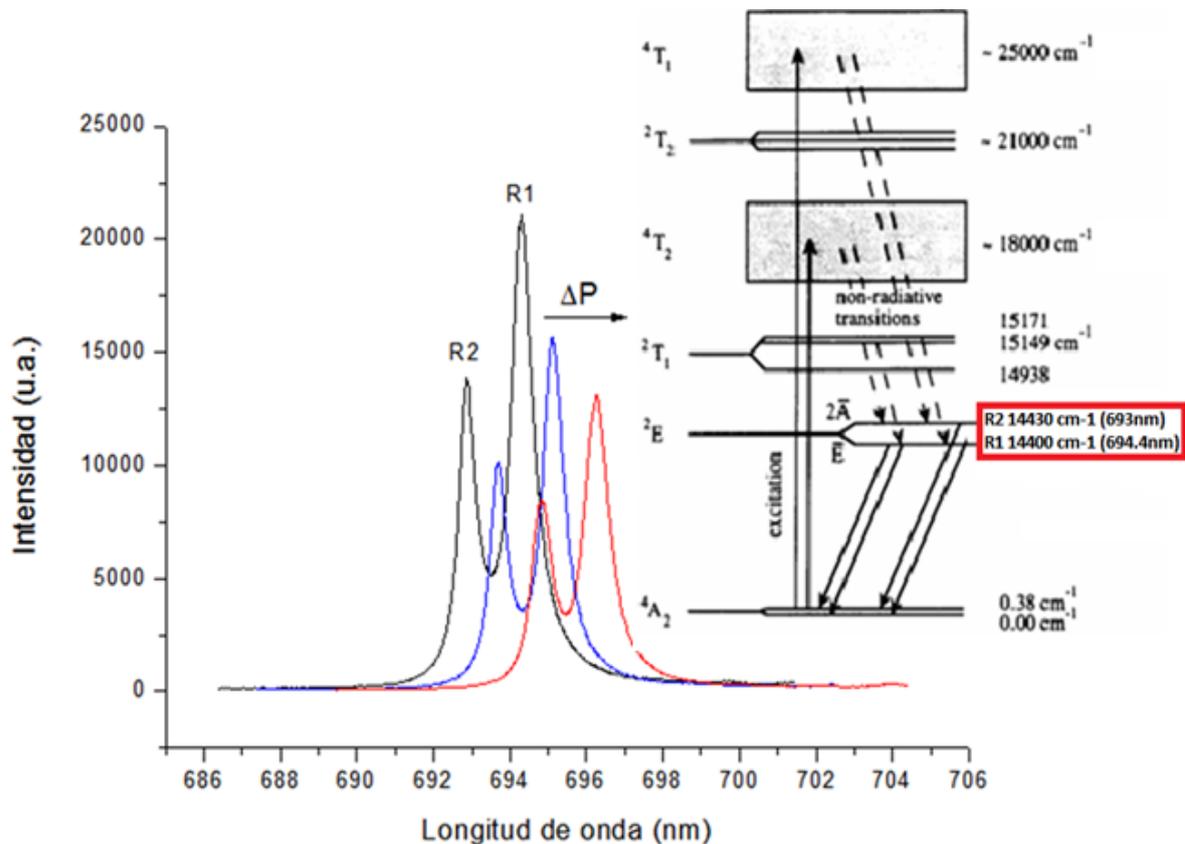


Figura 12: Espectro de emisión Rubí.

En la figura también se aprecia un desplazamiento del doblete hacia mayores longitudes de onda, a medida que la presión aumenta, pudiendo relacionarse dicho desplazamiento con la presión en el sistema.

Para ello se han llevado a cabo medidas en presión de esferas de rubí junto a NaCl en polvo a temperatura ambiente. A partir de los ensayos en presión se pueden medir los parámetros de la red cúbica del NaCl, y por consiguiente la ecuación de estado que relaciona el volumen con la presión. Al tiempo que se hace el seguimiento del volumen del NaCl, se mide el doblete del rubí y su desplazamiento. Es por ello que la escala de presión del rubí es una escala secundaria.

La expresión para obtener la presión en la celda en función del desplazamiento de la línea R1 del Rubí, sigue una ley lineal, para el rango de presiones empleadas en nuestros experimentos. La ecuación 4 fue formulada por Piermarini en 1975 [10] y en un principio fue calibrada a partir de la ecuación de estado del NaCl [11]. Posteriormente se ha utilizado la ecuación de estado del oro [12] para la calibración de la escala de emisión del rubí, no observándose diferencias significativas con respecto a la ecuación de estado del NaCl.

$$P(GPa) = 0.365[\lambda_{R1}(P) - \lambda_{R1}(P_0)] \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde  $\lambda_{R1}$   $\lambda_{R2}$  son la longitudes de onda de las señales de emisión R1 y R2 del doblete del Rubí.

## CAPITULO 3. RESULTADOS Y DISCUSION

### 3.1. Síntesis y preparación de óxidos de grafeno.

Durante la última década se ha llevado a cabo un estudio exhaustivo de los grafenos químicamente modificados. Estos se llevan a cabo a partir de la exfoliación química de óxidos de grafito dando lugar a lo que se conoce como óxido de grafeno (GO). A diferencia del grafeno convencional, el óxido de grafeno posee en su superficie grupos funcionales con oxígeno, que permiten a éste ser funcionalizado por diferentes grupos químicos.

El método de producción química más extendido fue desarrollado por Staudermaser, Hummers y Offeusen. Este consiste en hacer reaccionar al grafito vía oxidación con una mezcla de  $\text{KMnO}_4$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. Actualmente existen pequeñas variaciones del método, pero han experimentado poco cambio con respecto al original [13]. Este método se basa en la formación de  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  capaz de oxidar selectivamente dobles enlaces aromáticos, como los de los carbonos de la forma gráfrica. Estos productos son luego exfoliados, sometidos a ultrasonificación y estabilizados en suspensiones coloidales. La etapa de sonicado también supone un factor importante al condicionar el grado de fraccionamiento del óxido de grafeno [14].

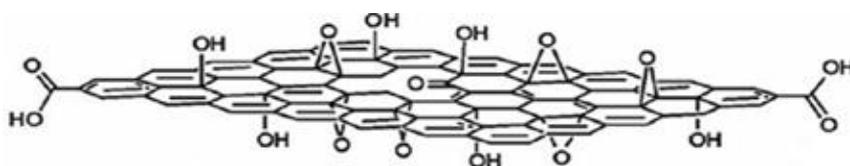


Figura 13: Modelo de la estructura de óxido de grafeno.

En la figura 13 se representa uno de los modelos de estructura del óxido de grafeno más aceptado en la bibliografía. En este modelo existen grupos hidroxilo y grupos epoxi en el plano basal y grupos ácidos carboxílicos en los bordes de las láminas [15]. En la estructura también pueden presentarse imperfecciones o vacantes por la existencia de grupos quinona [13].

Sin embargo, no son estudios que definan inequívocamente la estructura ya que en el problema están involucradas muchas variables así como los diferentes métodos de

preparación. Los trabajos que se realizan en este campo se valen de medidas de Resonancia Magnética Nuclear (NMR) para plantear los modelos de estructura [16].

En este trabajo se realizó la preparación de capas de óxido de grafeno modificadas (mGO) libre de sustrato, a partir de una suspensión en agua del mismo, procedente de la empresa Graphenea afincada en Donostia, Guipúzcoa. Dicha suspensión presenta una concentración de 4mg/mL con un contenido en monocapas >95%. El análisis elemental de la suspensión para los elementos C,H,N, S y O queda recogido en la tabla 1.

**Tabla 1: Analisis elemental de suspensión de óxidos de grafeno de Graphenea.**

<b>Elemento</b>	<b>% en peso</b>
<b>C</b>	49-56
<b>H</b>	0-1
<b>N</b>	0-1
<b>S</b>	0-2
<b>O</b>	41-50

Antes de depositar la suspensión de óxido de grafeno en el soporte, la mezcla fue sometida a ultrasonidos durante 6 horas. La deposición del material sonicado se llevó a cabo por impregnación sobre varios soportes: vidrio, alumina y cobre. Después estas muestras fueron dejadas secar al aire para eliminar el exceso de agua.

Con el fin de mejorar la cristalinidad del óxido de grafeno y acercar su estructura hacia la del grafeno, a las muestras se les realizó un tratamiento térmico en una mufla a 150°C durante 3 horas. Esto dio lugar al desprendimiento de las hojas de óxido de grafeno del soporte debido posiblemente tanto a la pérdida de adherencia por los grupos funcionales de su superficie como a la eliminación de la humedad contenida en las muestras (las muestras sobre alumina y vidrio se desprendieron con mayor facilidad que las de cobre). El hecho de obtener las láminas de grafeno independientes de un sustrato conlleva una serie de implicaciones que se analizarán más adelante.

### 3.2. Caracterización estructural de las películas por difracción de Rayos X.

En la figura 14 se observa los espectros de Rayos X obtenidos en este trabajo. Durante los ensayos de difracción de Rayos X se caracterizó la estructura de tres muestras diferentes. La primera muestra fue la de una película de óxido de grafeno suministrada por Graphenea y sin tratamiento térmico. Las otras dos muestras fueron tratadas a 150 y 300°C en aire.

Los espectros resultantes fueron ajustados con Origin 8. Se emplearon funciones Lorentzianas para ajustar los picos estrechos y funciones gaussianas para las contribuciones anchas. Para las tres muestras se calculó la distancia interlaminar entre planos de óxido de grafeno con el fin de verificar si el tratamiento térmico conducía a la estructura del grafeno reduciendo la distancia entre capas.

Esta es una técnica muy útil en el seguimiento del grado de oxidación del óxido de grafeno. Como puede observarse en el espectro (Figura 14) de la muestra sin tratar existe una señal en  $2\theta=10.83^\circ$  correspondiente al plano (001) característica de las muestras de óxido de grafeno (GO) preparadas por el método Hummers.

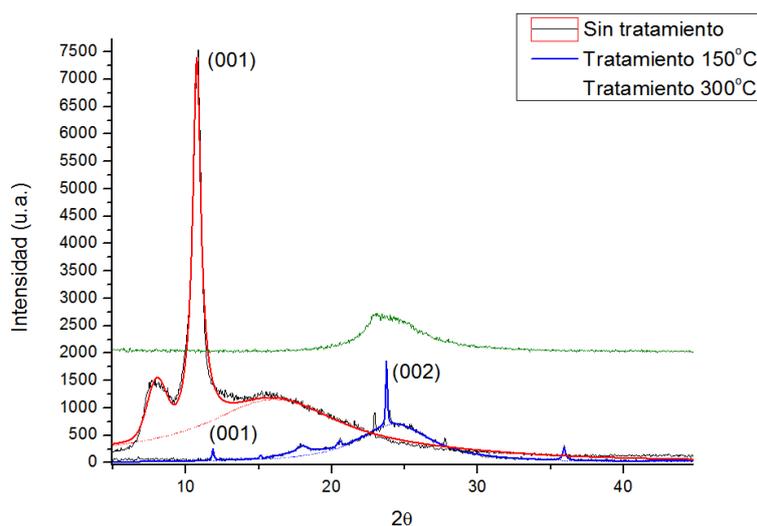


Figura 14: Comparativa de difractogramas de muestras de hojas de óxido de grafeno.

En el espectro de la muestra tratada térmicamente a 150°C se observa una disminución de la intensidad del pico (001) y un corrimiento a  $2\theta=11.89^\circ$ . Adicionalmente, se observa un pico intenso a  $2\theta=23.7^\circ$  correspondiente al plano (002) del grafito. Esta señal del plano (002) está desplazada con respecto a la señal del

plano (002) correspondiente al grafito ( $26.5^\circ$ ) [17]. Dicho desplazamiento disminuye cuanto mayor sea la relación C/O en la muestra y se debe a una distorsión de la red de grafito por unas condiciones suaves de oxidación. El espectro de la muestra tratada a  $300^\circ\text{C}$  representado también en la figura 12 muestra la desaparición de los picos asociado al plano (001) y al (002).

Las contribuciones gaussianas que aparecen en las señales de los espectros quedan asociadas a estructuras desordenadas presentes en las muestras que se alejan de la cristalinidad. Su origen sería el desorden en la orientación de monocapas de óxido de grafeno. En el espectro de la muestra tratada a  $150^\circ\text{C}$  aparece el máximo de esta contribución a  $24.3^\circ$  y en la muestra sin tratar termicamente a  $15.3^\circ$ .

Un aspecto que se observa en las curvas de los espectros es la disminución de esta contribución tras el tratamiento térmico. Esto se traduce en un aumento del orden y la cristalinidad en el material al ser tratado a  $150^\circ$ .

A partir del ángulo de difracción de la señal correspondiente a los planos (001) y (002) puede obtenerse el parámetro  $d$  (Tabla 2) relacionado con la distancia interplanar de las muestras previo al tratamiento y tratadas a  $150^\circ\text{C}$  y  $300^\circ\text{C}$ . La siguiente expresión (Ec. 5) es la que nos relaciona esa distancia  $d$  con la longitud de onda de la fuente de Rayos X (tubo de cobre 1,54Å) y el ángulo  $\theta_B$  de difracción.

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_B} \quad (\text{Ec. 5})$$

**Tabla 2: Ángulo de Bragg y distancia interlaminar calculada de las muestras medidas.**

Muestra	$2\theta$	D (Å)
Muestra sin tratar	10.74	8.22
Tratamiento a $150^\circ\text{C}$	23.75	3.74
Tratamiento a $300^\circ\text{C}$	24.6	3.61

En la tabla 2 se aprecia como los resultados del tratamiento térmico provocan una disminución entre las capas de óxidos de grafeno. Esto posiblemente se debe a la eliminación de agua interlaminar. Además la distancia final entre capas que se consigue al tratar las muestras a  $300^\circ\text{C}$  es menor que a  $150^\circ\text{C}$ . Sin embargo, la diferencia entre distancias para ambos tratamientos no es significativa y los valores

calculados muestran que la distancia final interlaminar tras ser calentadas sigue siendo superior a la distancia entre las capas de grafeno que es de  $3.4\text{Å}$  [17].

En el espectro de la muestra tratada a  $150^{\circ}\text{C}$  se observan además unos pequeños picos de difracción a  $2\theta=15.1^{\circ}$ ,  $17.9^{\circ}$ ,  $20.5^{\circ}$ ,  $22.9^{\circ}$ ,  $27.7^{\circ}$  y  $35.9^{\circ}$  que son probablemente debidos a la presencia de agua nano-confinada en forma de hielo. Si se supone por ejemplo que el hielo confinado entre capas tuviera una estructura BCC tipo hielo VII, la señal correspondiente a  $35.9^{\circ}$  nos daría un parámetro de red  $a=3.53\text{Å}$ . Este parámetro se aproxima bien al parámetro de red del hielo VII ( $3.30\text{Å}$ ) descrito en la bibliografía [18].

### 3.3. Medidas TEM de muestras de óxido de grafeno.

Las muestras fueron diluidas en alcohol y sonicadas de nuevo con el fin de obtener imágenes de microscopía de transmisión de las monocapas. Las imágenes de las muestras preparadas (figura 15) dejan ver la presencia de estas monocapas en las regiones menos oscurecidas y las menos transparentes son sucesivamente bicapas o tricapas. Cabe decir que se han aislado monocapas fácilmente a partir de las muestras de partida.

En las imágenes puede también observarse como la estructura de las monocapas no son planas completamente si no que existen ciertas imperfecciones en la superficie que provocan irregularidades en el plano (Figura 15). Estas imperfecciones están muy relacionadas con la existencia de carbonos en hibridación  $sp^3$  que constituyen grupos hidroxilo o epoxi en las capas de óxido de grafeno [17].

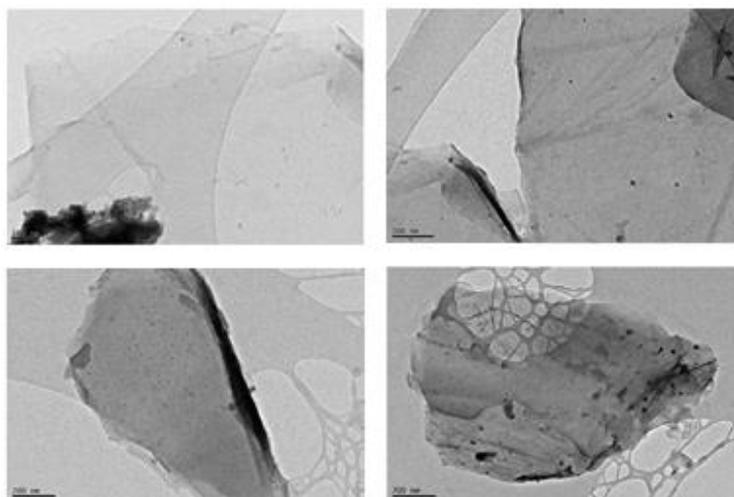


Figura 15: Imágenes TEM de óxido de grafeno.

Adicionalmente se llevó a cabo un análisis elemental mediante espectroscopía de Energía dispersiva de Rayos X (EDX). La figura 16 recoge el análisis elemental por EDX. En la muestra se detectaron contenidos en azufre como impurezas, que concuerda con el análisis composicional de la suspensión de óxido de grafeno de partida, usada en la obtención de las películas (Tabla 1). También aparece presencia de cobre proveniente de la rejilla sobre la que se realizaron las imágenes TEM.

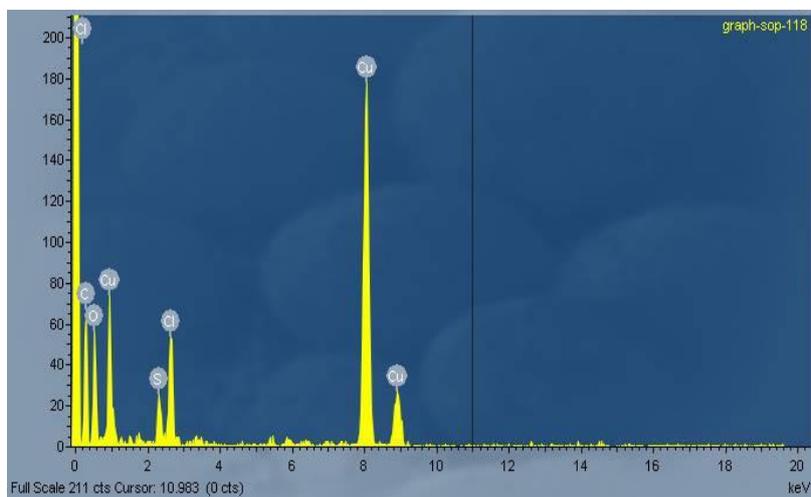


Figura 16: Análisis composicional por EDX en microscopía TEM.

#### 3.4. Imágenes microscopio SEM. Espesor y número de monocapas en muestras óxido de grafeno.

A partir de las medidas llevadas a cabo con microscopía electrónica de barrido (SEM) se han obtenido imágenes de la superficie de las láminas obtenidas. Una de las ventajas de que el material sea conductor es que no es preciso metalizar la muestra durante la preparación de la misma en el microscopio.

Las imágenes de la topografía superficial de la muestra a partir de electrones retrodispersados muestran una irregularidad de la misma (Figura 17). Esto puede asociarse a la conformación de las capas de óxido de grafeno. Estas capas disponen en su estructura de hibridaciones  $sp^3$ , junto a las hibridaciones  $sp^2$  del grafeno convencional, que le confiere una estructura no planar. Además debe considerarse que durante la preparación de la muestra en el tratamiento térmico se ha producido un abombamiento de la muestra ocasionando la exfoliación de ciertas capas.

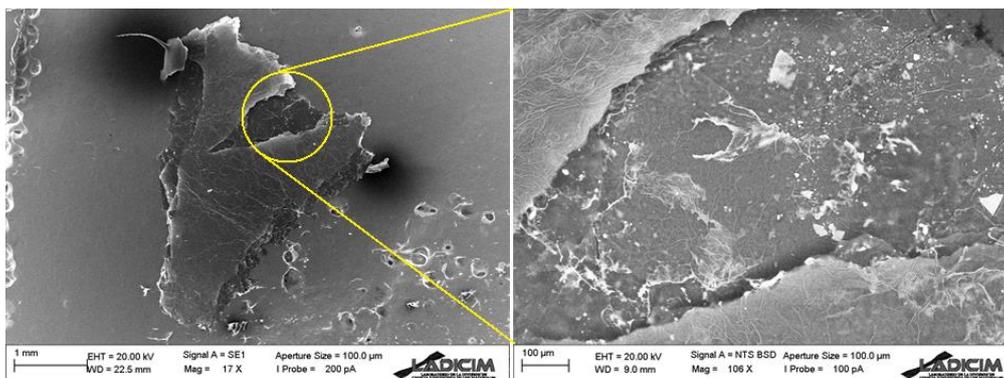


Figura 17: Imágenes SEM de la superficie de las muestra de óxidos de grafeno.

Las imágenes de la figura 18 muestran desniveles en superficie asociados a los límites de las monocapas de óxidos de grafeno, o lo que es lo mismo da información de la disposición laminar en multicapas de la muestra. Esto también tiene relación con el método de preparación empleado.

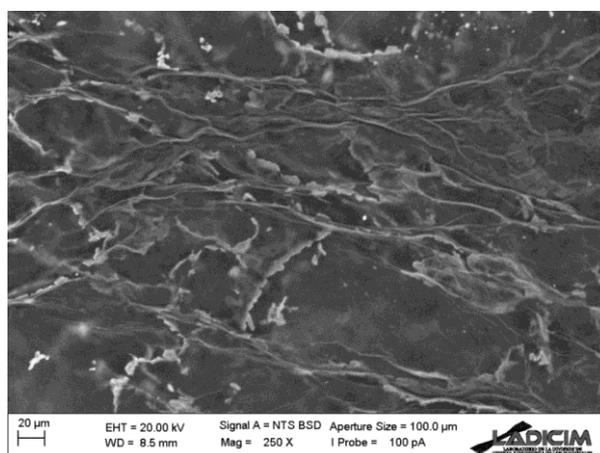


Figura 18: Imagen SEM detallada de la rugosidad superficial.

Adicionalmente se ha llevado a cabo un análisis composicional de la superficie por EDX. Los resultados mostrados en la figura 19 y la tabla 2 dan una composición del 20% en oxígeno y alrededor de un 3% en azufre.

El origen del azufre puede proceder de la suspensión de óxidos de grafeno de la que se partió. Los análisis de EDX también muestran trazas de Potasio y Manganeso que no aparecen en el análisis composicional de la suspensión de Graphene. Sin embargo estos elementos están asociados a los métodos de obtención químicos de oxidación empleando ácido sulfúrico y permanganato potásico (Método Hummers).

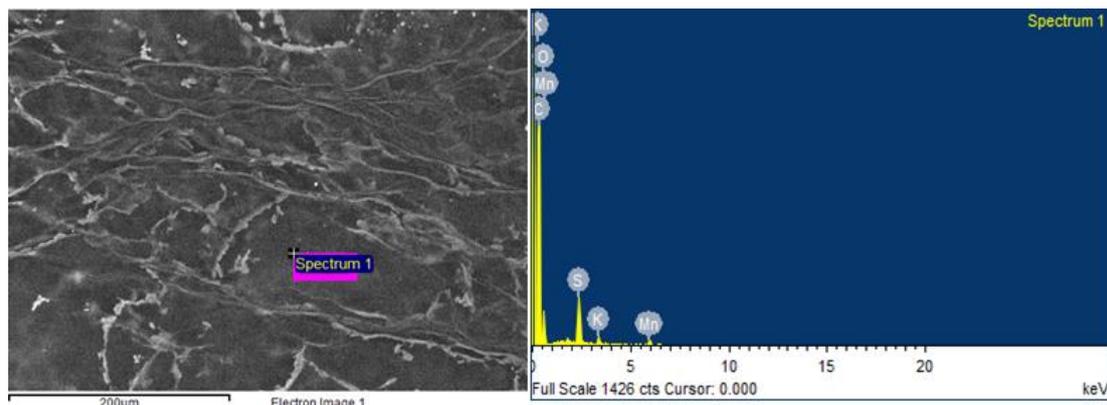


Figura 19: Análisis composicional por EDX de la superficie en las muestras de óxido de grafeno.

Tabla 2: Análisis composicional de la lámina de óxido de grafeno por EDX.

Elemento	% peso	% atómico
<b>C</b>	76.66	82.97
<b>O</b>	19.08	15.50
<b>S</b>	2.83	1.15
<b>K</b>	0.45	0.15
<b>Mn</b>	0.98	0.23

También se han llevado a cabo imágenes de electrones retrodispersados del perfil de la muestra. Esto persigue la obtención de un valor lo más aproximado posible del espesor de la muestra. Los valores de espesor de la muestra observada se encuentran entre 1 y 2 micrómetros. En este trabajo el método de preparación de la muestra no permite obtener menores valores del espesor. La figura 20 muestra la imagen SEM con las medidas de espesor.

A partir de los datos obtenidos en el espectro de difracción de Rayos X, se pudo estimar la distancia interlaminar de la muestra como 3.742 Å. Entonces teniendo determinado el espaciado entre láminas y el espesor total es posible estimar el valor del número de monocapas que presenta la muestra a estudiar. Mediante este método se estimaron un total de 4100 monocapas en las muestras medidas.

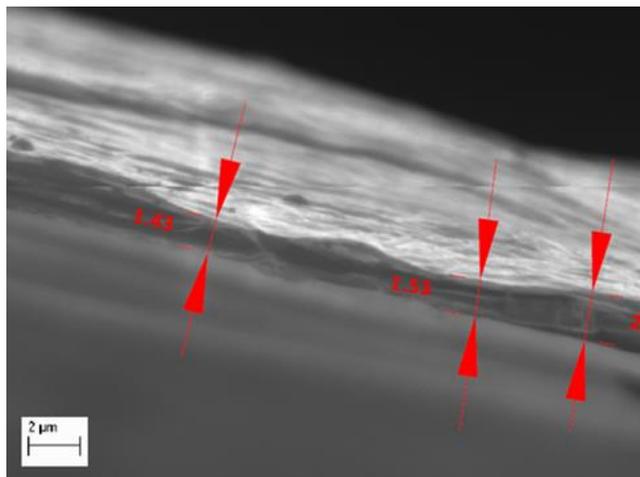


Figura 20: Medidas del espesor de la multicapa.

### 3.5. Termogravimetría y calorimetría diferencial.

Con el fin de observar los fenómenos que tienen lugar durante el calentamiento de las muestras, se llevaron a cabo medidas termogravimétricas y de calorimetría diferencial de barrido. Estas se realizaron hasta una temperatura de 800°C en condiciones de atmósfera de aire (oxidante) y Nitrógeno. El equipo empleado para el análisis de la muestra lleva asociado un espectro de masas con el que se puede seguir los productos gaseosos desprendidos en la degradación térmica. El seguimiento se hizo selectivamente al CO<sub>2</sub> y el agua, siendo el agua de especial interés en el estudio.

El primer ensayo se llevó a cabo en las muestras pretratadas a 150°C bajo atmósfera de oxígeno. Se pesaron en el crisol 2mg de muestra y en la rampa de temperatura se programó una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta llegar a 800°C.

En la figura 21 se representan las curvas de termogravimetría y de termogravimetría diferencial. De la curva TG se extrae que la muestra sufre una pérdida total de masa del 85% durante el ensayo hasta los 600°C. Analizando la curva de termograma diferencial se aprecian dos primeras pérdidas de masa poco intensas en el rango de temperatura hasta 300°C. Esta pérdida de masa se asocia a la eliminación de agua entre capas de óxido de grafeno en la muestra.

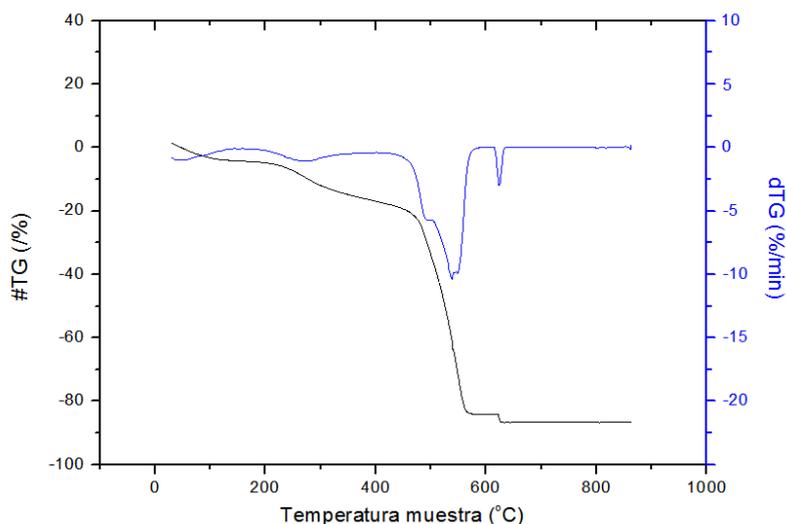


Figura 21: Análisis TG y DTG de la muestra de óxido de grafeno en aire.

La primera pérdida de agua tiene lugar a 85°C y corresponde con agua de humedad (agua normal). Las muestras adquieren bastante humedad durante su manipulación que en el TG puede ser eliminada a bajas temperaturas de calentamiento. La segunda pérdida de agua tiene lugar a 273°C y es de especial interés ya que está asociada al desprendimiento de agua que presenta enlaces químicos con las capas de óxido de grafeno. Esta agua se desprende a una temperatura muy superior a la temperatura de evaporación del agua normal. Los espectros de masas de la figura 22 corroboran que estos dos desprendimientos de masa están asociados al agua hasta los 300°C.

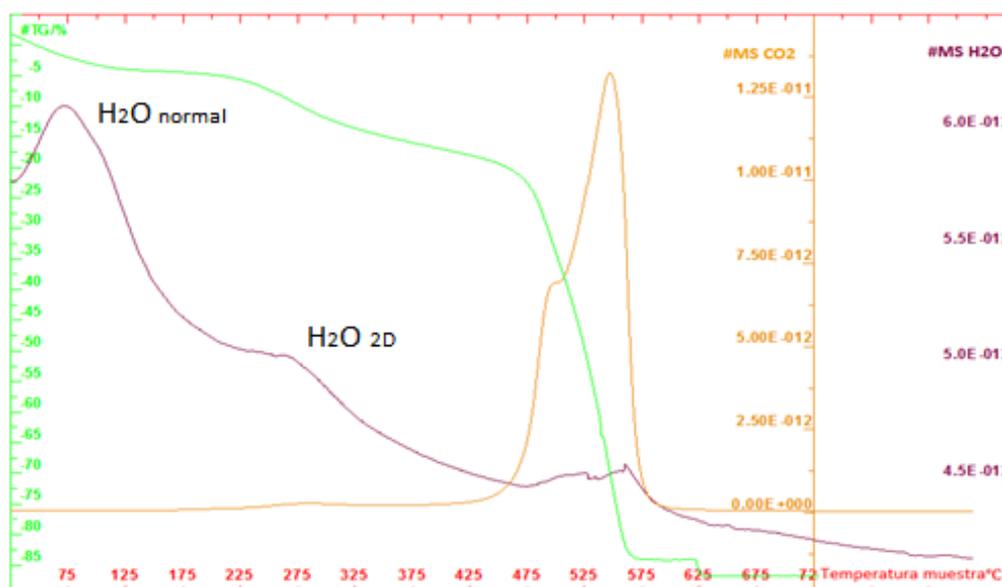


Figura 22: Espectro de masas de CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O con la temperatura en aire.

La pérdida masa más acusada alrededor de 550°C está asociada a la combustión en atmósfera de aire de la muestra. Este resultado es confirmado por el análisis de calorimetría diferencial de barrido o DSC (Figura 23) llevado a cabo durante el ensayo que muestra la señal de un proceso exotérmico a lo largo de ese rango de temperaturas.

La última pérdida de masa a partir de 600°C no tiene asociado ningún proceso de desprendimiento o absorción de energía. Tampoco existe pérdida de gases, luego se trata de una proyección de material del crisol producido por las altas temperaturas.

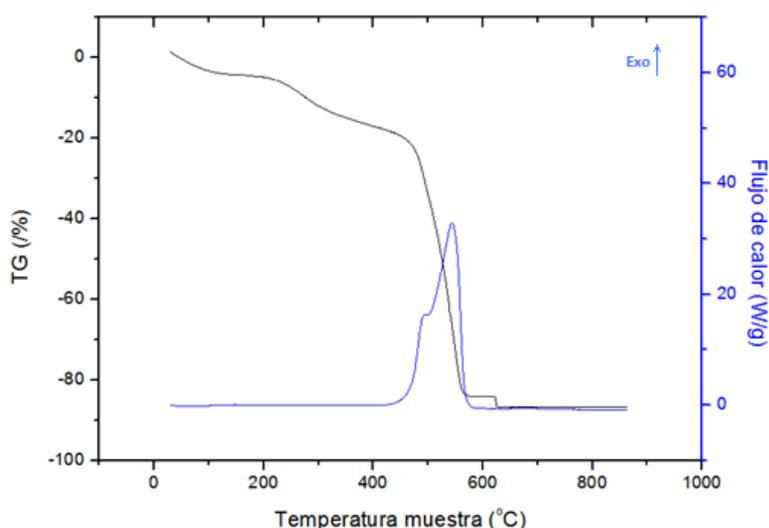


Figura 23: Análisis DSC frente a la temperatura en aire.

El termograma realizado en atmósfera inerte de Nitrógeno (Figura 24), que se realizó en el mismo rango de temperatura que en aire, muestra una reducción de la masa del crisol del 35%. Por su parte se sigue apreciando la misma tendencia de pérdida de masa en dos etapas en el rango de temperatura hasta los 300°C. Sin embargo la pérdida de masa asociada a la degradación en  $\text{CO}_2$  se ve menguada al tener lugar el ensayo en una atmósfera inerte.

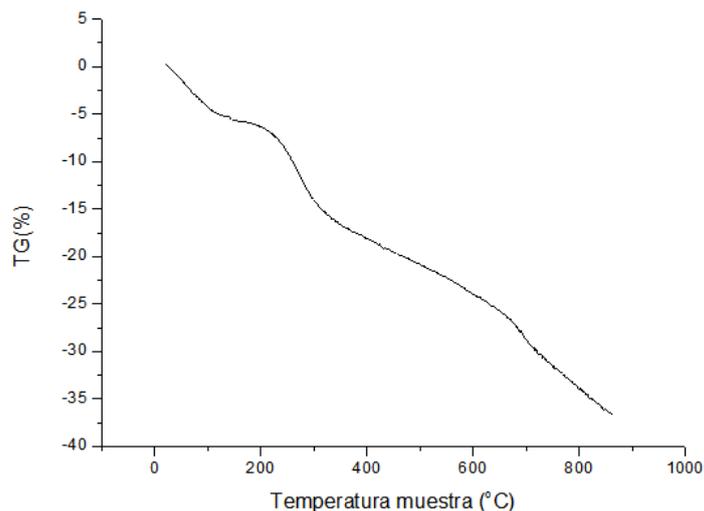


Figura 24: Curva TG muestra óxido de grafeno en N<sub>2</sub>.

Al observar la curva DSC de la Figura 25, se aprecia un menor flujo de calor al observado en el ensayo bajo aire. En este caso cabe destacar que la reacción de descomposición para la misma rampa de temperatura se produce por encima de los 600°C. Además la pérdida por degradación térmica es mucho menor que en el ensayo en aire.

Con respecto a los espectros de masas de los gases producidos en el tratamiento siguen observándose la señal hasta 300°C correspondiente al desprendimiento de agua entre capas y a mayor temperatura la señal correspondiente al CO<sub>2</sub>.

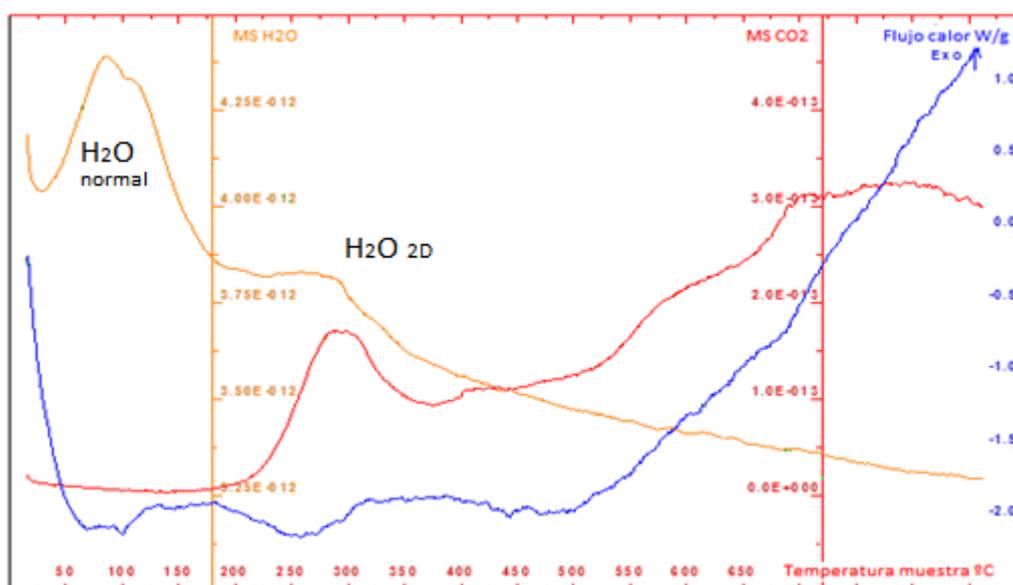


Figura 25: Curva DSC y espectro de masas óxido de grafeno en N<sub>2</sub>.

Por tanto en ambos ensayos se ha demostrado que se produce una pérdida de agua a una temperatura muy superior a la temperatura de evaporación del agua. Esto se ha interpretado como la existencia de agua presente entre las monocapas de óxido de grafeno que establece enlaces químicos fuertes con los grupos funcionales de oxígeno presentes en los planos basales.

Esto se puede interpretar como un agua nanoconfinada entre capas que se encuentra quimisorbida entre las superficies de las monocapas. Existen estudios en la bibliografía donde se demuestra que el agua confinada en dimensiones nanométricas puede presentar propiedades diferentes a las que presenta en condiciones normales [19].

Además, la bibliografía recoge artículos donde se han observado nuevas estructuras del agua confinada en la interfase entre capas hidrofílicas e hidrofóbicas como el grafeno [20]. En estos estudios se hace el estudio del agua confinada en dos dimensiones presentándose como una estructura tipo hielo formando capas irregulares o islas.

La teoría de estados KTHNY (Kosterlitz-Thouless-Halperin-Nelson-Young) defiende que la fusión en dos dimensiones podría involucrar dos transiciones desde la fase sólida pasando por una fase intermedia (Hexatic phase) hasta llegar a la fase líquida [21]. Sungho Han et al. proponen que la transición del agua en dos dimensiones podría ocurrir como un proceso en dos etapas al alcanzarse una densidad o presión mínimas [22].

Por tanto siguiendo este modelo, la transición de fase del agua confinada en dos dimensiones no tendría lugar como ocurre con el agua en condiciones normales. La Figura 26 representa un diagrama de fases densidad-temperatura, donde a partir de cierta densidad crítica ( $\sim 1.35 \text{ g cm}^{-3}$ ), el agua confinada en dos dimensiones pasaría de una estructura a otra distinta.

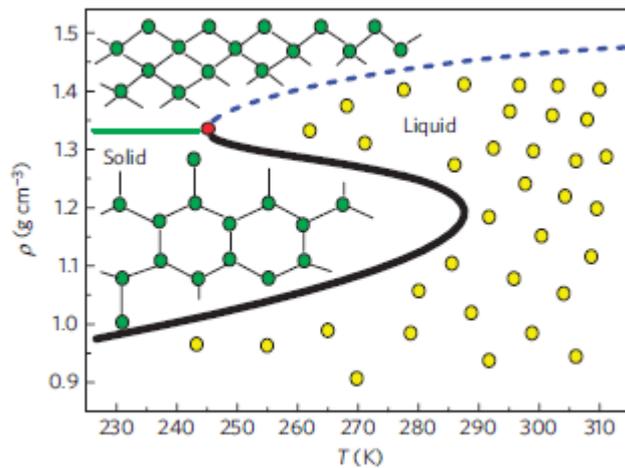


Figura 26: Diagrama de fases  $\rho$ -T agua en dos dimensiones [22].

En la Figura 26 se representa la disposición de estas estructura de capas confinadas de agua entre una monocapa hidrofóbica de grafeno y un soporte hidrofílico de mica. En la imagen 27 B se muestra la estructura que presentaría el agua sobre un soporte hidrofílico con el cual establece enlaces químicos. En el caso del agua confinada entre láminas de óxido de grafeno también tendrían lugar estos enlaces que condicionarían la estructura del agua presente.

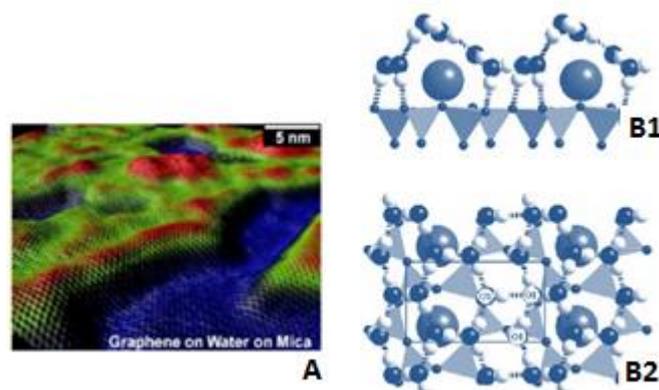
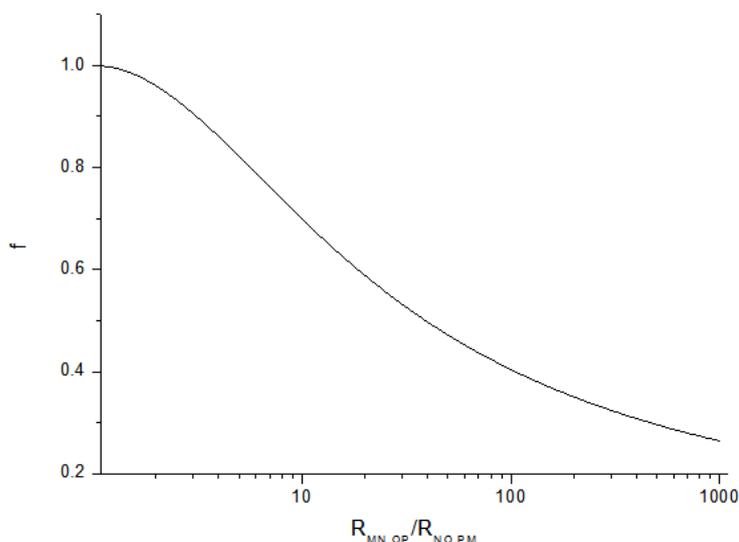


Figura 27: A) Imagen de microscopía efecto túnel de agua nanoconfinada en grafeno sobre un soporte de mica [19]. B) Estructura película de agua sobre sustrato de mica. B1 vista lateral, B2 vista frontal [20].

Esto hace de especial interés el estudio del comportamiento del agua en estas condiciones de confinamiento. Su comprensión puede dar lugar a descubrimientos acerca del comportamiento de otros líquidos confinados entre monocapas hidrofílicas, e información para posibles aplicaciones y mejoras tecnológicas (biología, geología o electrónica).

### 3.6. Resistividad de muestras de óxido de grafeno.

Las medidas de voltaje entre OP con 1 mA de intensidad entre los puntos MN son de 61.9mV. Por otro lado a 1 mA de intensidad entre los contactos NO el voltaje generado entre PM es de 345.95mV.



**Figura 28: Función de Vander Pauw para la obtención de la resistividad.**

Con estos valores se halla una relación de resistencias  $R_{MN}/R_{NO}$  de 0.17. Para valores tan pequeños del cociente de resistencia, la función de Vander Pauw converge a la unidad (Figura 28). Por tanto al resolver la ecuación 1, el valor de resistividad de la muestra a 25°C es de 0.138  $\Omega \cdot \text{cm}$ . Este valor de resistividad, como era de esperar, converge a valores de un semiconductor.

### 3.7. Espectro infrarrojo oxido de grafeno.

El primer aspecto a considerar durante la medida del espectro infrarrojo es que la muestra es lo suficientemente opaca como para que no exista señal de transmisión, luego es preciso trabajar en modo reflexión. Para ello se utilizó el microscopio IR del espectrómetro y se focalizó sobre una retícula de 20x20 $\mu\text{m}$ . Primero se tomó la referencia  $R_0$  sobre un espejo de Oro y después se midió en las mismas condiciones el espectro de reflexión (R) sobre la muestra. El equipo se encarga de normalizar  $R/R_0$  y lo transforma en absorbancia.

Los resultados del espectro de absorción infrarroja quedan representados en la Figura 29. El espectro muestra dos bandas muy intensas con un máximo de absorción en 1241.4 $\text{cm}^{-1}$  y 1404.3  $\text{cm}^{-1}$ . La primera puede interpretarse como las vibraciones

correspondientes a la elongación del enlace Carbono-Oxígeno en grupos epoxis que tiene lugar en el rango entre  $1200$  y  $1320\text{ cm}^{-1}$  [23].

La banda de  $1404.3\text{ cm}^{-1}$  puede asociarse al bending del enlace C-O-H en grupos hidroxilo de alcoholes [24]. También aparecen en el espectro bandas en  $1166.9$  y  $1565.3\text{ cm}^{-1}$  que corresponden respectivamente con vibraciones del doble enlace C=O de grupos carbonilo de o-benzoquinona y la elongación asimétrica entre carbonos con hibridación  $sp^2$ . Todas estas frecuencias indican la presencia de estos grupos funcionales en la capa 2D del óxido de grafeno.

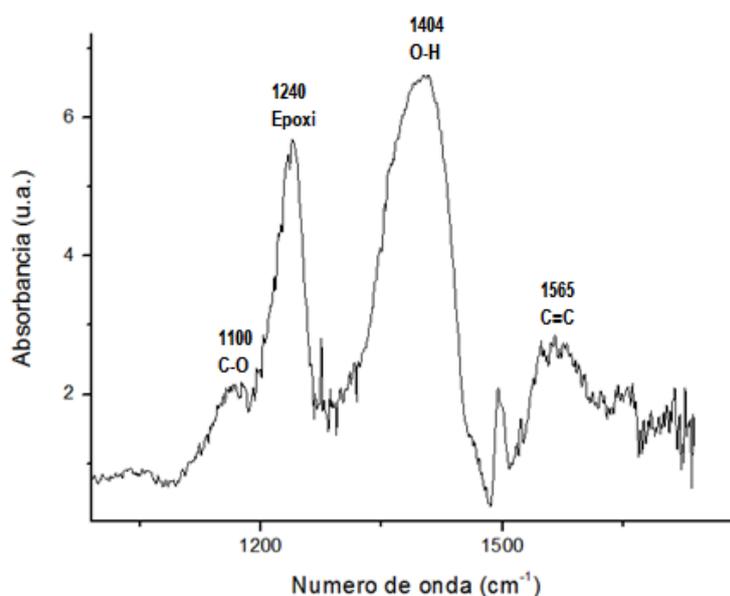


Figura 29: Espectro infrarrojo óxido de grafeno.

### 3.8. Raman de alótropos del carbono. Grafito, Grafeno y Óxido de grafeno.

Antes de caracterizar estructuralmente las muestras de óxido de grafeno se realizó el análisis Raman de un grafito de alta cristalinidad. Este servirá como punto de partida de análisis posteriores ya que tanto el grafito como el grafeno presentan bandas activas en Raman comunes. Esto hace que el estudio de las intensidades relativas de los picos sea necesario para diferenciar los espectros correspondientes de cada uno.

El grafito dispone de un total de 12 modos vibracionales o ramas fonónicas (3 acústicas o desplazamientos de átomos en fase, y 9 ópticas o movimientos de átomos fuera de fase). Dentro de los modos vibracionales en una misma capa de carbonos en hibridación  $sp^2$  se encuentra una banda longitudinal óptica LO (Figura 30). Esta banda, denominada banda G, se presenta en los espectros Raman a  $1582\text{ cm}^{-1}$  y es común

tanto para el grafito como para el espectro Raman del grafeno, óxido de grafeno y de los nanotubos de carbono (SWCNT,DWCNT y MWCNT) [25].

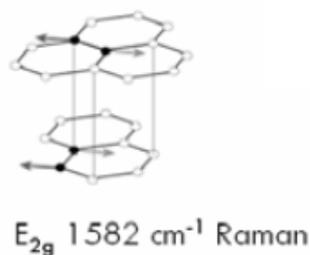


Figura 30: Movimiento atómico de carbonos en el mismo plano correspondiente a la rama  $E_{2g}$  activa en Raman.

El origen de la banda G se explica a través de un fenómeno en tres etapas de dispersión inelástica de resonancia simple representado en la figura 31. Primero un fotón de la radiación incidente promociona a un electrón hasta un estado excitado (etapa 1 figura), generando un par electrón-hueco. Después este electrón es dispersado inelásticamente por un fonón de centro de zona, de pequeño vector de onda, (etapa 2 figura) para después producir la recombinación del par electrón dispersado-hueco (Etapa 3 figura).

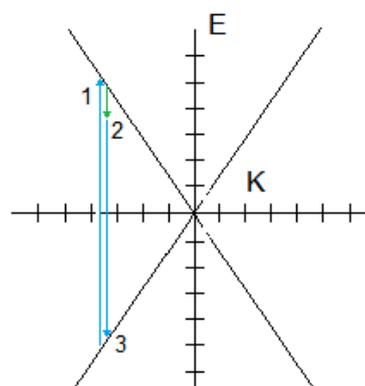


Figura 31: Representación origen fenomenológico banda G.

En la figura 32 se representa el espectro Raman realizado a un grafito pirolítico de alto ordenamiento (HOPG), acompañado del espectro Raman del grafeno y el óxido de grafeno medidos. En este trabajo se han ajustado todas las bandas activas en Raman por funciones Lorentzianas empleando el programa Origin 8. Dadas las anchuras de las bandas observadas, no es necesario hacer los ajustes de forma de línea, teniendo en cuenta la resolución del aparato.

En la figura se han marcado las señales características del Raman del grafito. Además de la señal G que se mencionó anteriormente aparece bandas estrechas asociadas a vibrones moleculares de los gases atmosféricos (señal del  $\text{O}_2$  a  $1550\text{cm}^{-1}$  y del Nitrógeno a  $2330\text{cm}^{-1}$ ), y las bandas 2D ( $2722.2\text{ cm}^{-1}$ ) y 2D' ( $3246\text{ cm}^{-1}$ ) correspondientes a los fenómenos de doble resonancia [26]. En el caso de que existieran imperfecciones en la estructura cristalina, no siendo el caso del grafito HOPG, estos defectos quedan reflejados en los espectros con una señal a  $1350\text{ cm}^{-1}$

denominada banda D. En la figura 32 también aparecen picos a  $2454\text{ cm}^{-1}$  y  $3075\text{ cm}^{-1}$  para el grafito HOPG y el grafeno, asociados respectivamente al modo vibracional 2LO y a un sobretono de la elongación asimétrica entre carbonos en hibridación  $sp^2$ .

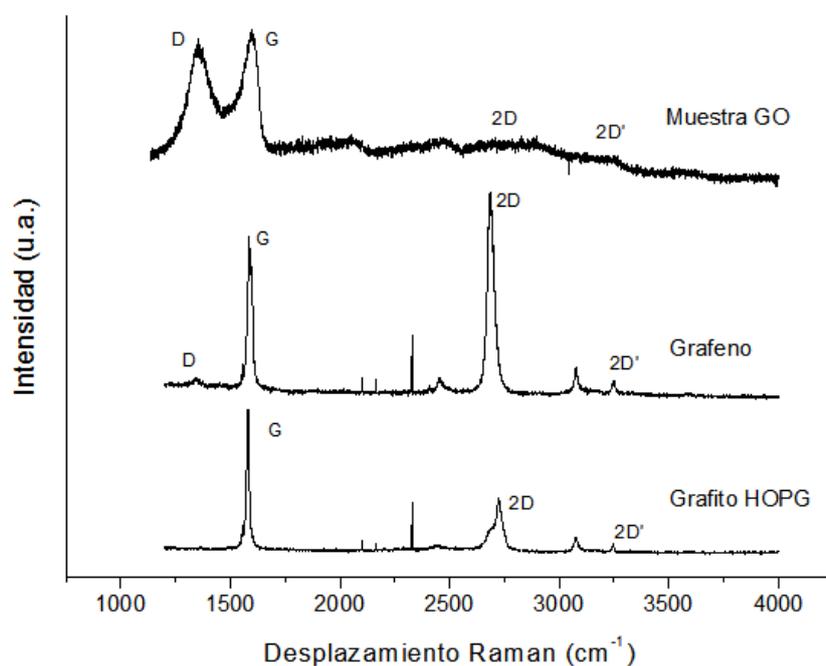


Figura 32: Comparativa de espectros Raman del grafito HOPG, grafeno y óxido de grafeno.

Además de medir el espectro Raman del grafito HOPG se realizaron espectros Raman de la monocapa de grafeno sintetizado por deposición química de vapor (CVD) y de muestras de óxido de grafeno sin tratar térmicamente. En la figura puede observarse el espectro Raman del grafeno medido.

En el espectro del grafeno (figura 32) además de aparecer las bandas características del grafito HOPG (bandas G, D, 2D y 2D'), se presentan las bandas D ( $1344\text{ cm}^{-1}$ ) y D' ( $1611\text{ cm}^{-1}$ ). Estas dos son bandas de poca intensidad para el grafeno preparado por CVD. La banda D' se encuentra solapada por la señal de la banda G al excitar con una energía del láser de  $514\text{ nm}$ .

Para explicar el origen de las bandas D y D' en el espectro Raman del grafito HOPG, es necesario explicar el fenómeno de Dispersión Raman Doble Resonante dentro de las propiedades vibracionales del grafito y el grafeno [27]. Dada la estructura electrónica del grafeno [25] es fácil encontrar las condiciones de Raman resonante en los puntos K y K' de la primera zona de Brillouin.

El proceso de dispersión doble resonante Raman consta de varias etapas que queda representado en la figura 33. Primero la absorción del fotón incidente del láser, produce una transición del electrón a un estado real de la banda de conducción, generando el par electrón hueco y teniendo lugar la primera resonancia.

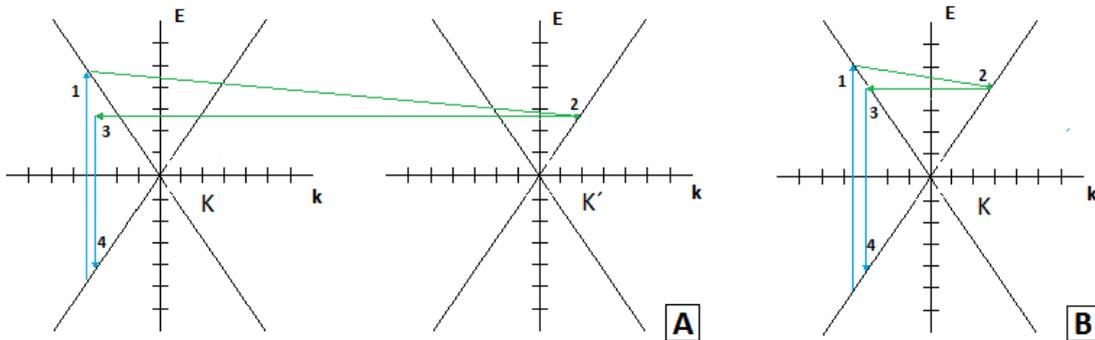


Figura 33: Representación del fenómeno de dispersión Raman doble resonante (DRRS) A) origen banda D B) Origen banda D'.

Este electrón puede ser dispersado de forma inelástica por un fonón a otro estado real dando lugar a una segunda resonancia. Esta segunda resonancia (etapa 2 figura 33) puede darse de dos formas. Si el fonón que dispersa al electrón posee un vector de onda grande, éste es capaz de dispersar al electrón desde un punto K a un punto simétrico K' (origen banda D).

En el caso de que el electrón que dispersa tenga un vector de onda pequeño el electrón es dispersado en el mismo punto K (origen banda D'). Tras la segunda resonancia el electrón regresa de forma elástica a su estado, sin intercambio de energía. Es la existencia de defectos la responsable de que el electrón se disperse sin la necesidad de la participación de un segundo fonón de la red. Además existe una dependencia lineal de las frecuencias de las bandas D y D' con respecto a la energía con la que se excite la muestra [28].

Las bandas 2D y 2D' también se fundamentan en el fenómeno de doble resonancia. El proceso comienza con la transición del electrón a un estado real por efecto de un fotón incidente, y como en el caso de la banda D, el electrón excitado experimenta una dispersión inelástica por un fonón de la red.

Sin embargo, tras esta segunda resonancia, se produce la transición inversa del electrón a través de una etapa de dispersión inelástica (etapa 3 figura 34), con la participación de un segundo fonón.

La dispersión inelástica de un segundo fonón es importante ya que explica por qué las bandas 2D son activas en Raman en ausencia de defectos a diferencia de la banda D. Tras esto el proceso finaliza con la etapa de recombinación electrón hueco.

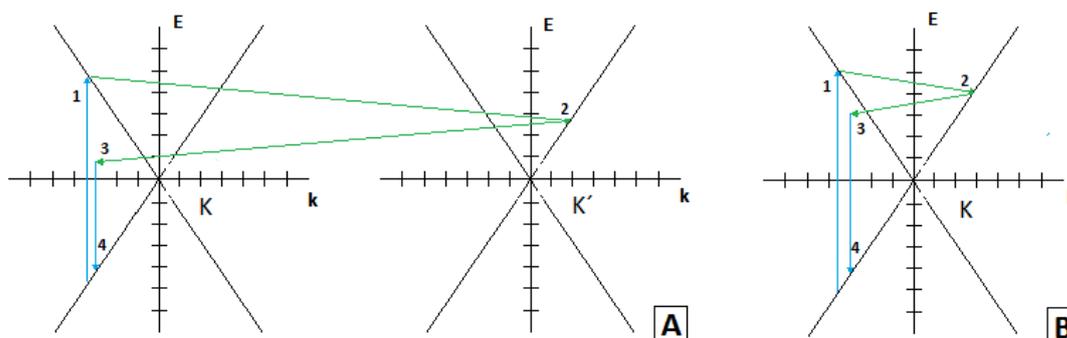


Figura 34: Representación del fenómeno de dispersión Raman doble resonante (DRRS) A) origen banda 2D B) Origen banda 2D'. C) Origen banda D.

Tanto el espectro del grafeno monocapa como el del grafito poseen espectros Raman similares. Por ello un aspecto importante a tener en cuenta en el estudio de estos espectros, es la relación de intensidades entre las bandas G y 2D, que sirve como huella de identidad para diferenciar ambas formas.

En el espectro Raman del Grafito se observa que la intensidad de la banda G es mayor que la intensidad de la banda 2D. Sin embargo, en el espectro Raman de la monocapa de grafeno, la intensidad de la banda 2D tiende a hacerse hasta 4 veces mayor que la intensidad de la banda G. Por otro lado la banda 2D en el grafito se presenta dividida en dos señales, siendo una banda simple en el espectro del grafeno.

En el espectro Raman resultante de la muestra preparada de óxido de grafeno (Figura 32) se observa una señal muy elevada de la banda D, debida a los defectos en la estructura cristalina. Esto puede asociarse a las irregularidades que presentaban las muestras en las imágenes de microscopía SEM y TEM, donde se intuía que los carbonos en hibridación  $sp^3$  unidos a grupos funcionales con oxígeno favorecen el desorden y el pliegue de las monocapas.

Por tanto la intensidad de la banda D puede ser un indicativo del grado de oxidación o presencia de carbonos en hibridación  $sp^3$ . En la bibliografía se recoge un modelo que relaciona el cociente de intensidades de la banda D y la banda G, con el tamaño medio de los agregados o regiones con hibridación  $sp^2$  [29]. La expresión queda recogida en la ecuación 6.

$$L_a = \frac{1000}{227 \left( \frac{I_D}{I_G} \right)} \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde  $I_D$  e  $I_G$  representan las intensidades de la banda D y G respectivamente y  $L_a$  es el tamaño medio de los agregados  $sp^2$ .

A partir del ajuste de los picos de la figura 35, pueden obtenerse los valores de intensidad de las bandas D y G. Sustituyendo estos valores en la ecuación 6, se calculó un tamaño medio de los dominios  $sp^2$  de 3,6nm. La concentración de estos dominios  $sp^2$  y su relación con los dominios  $sp^3$ , permite controlar las propiedades electrónicas del óxido de grafeno, pudiendo pasar de aislante a semiconductor y a metal. En el caso del grafeno no es posible controlar estas propiedades electrónicas.

También puede observarse este aumento en el desorden por el ensanchamiento de las bandas. En efecto, un aumento en el ancho a media altura de los picos, se traduce en una disminución del tiempo de vida de los fonones dispersados y por consiguiente, un aumento de los centros de dispersión que están asociados a un incremento del número de imperfecciones en la estructura.

Si se comparan los espectros del grafeno y oxido de grafeno de la figura 32, puede observarse además un desplazamiento hacia menores números de onda de la frecuencia de la banda G asociada a las vibraciones carbono-carbono. La banda G pasa de  $1585,8 \text{ cm}^{-1}$  en el grafeno a  $1579,4 \text{ cm}^{-1}$  para su forma oxidada, dando información sobre el debilitamiento del enlace asociado a los carbonos  $sp^2$  en la estructura así como la posible presencia de agua en el espacio interlaminaar.

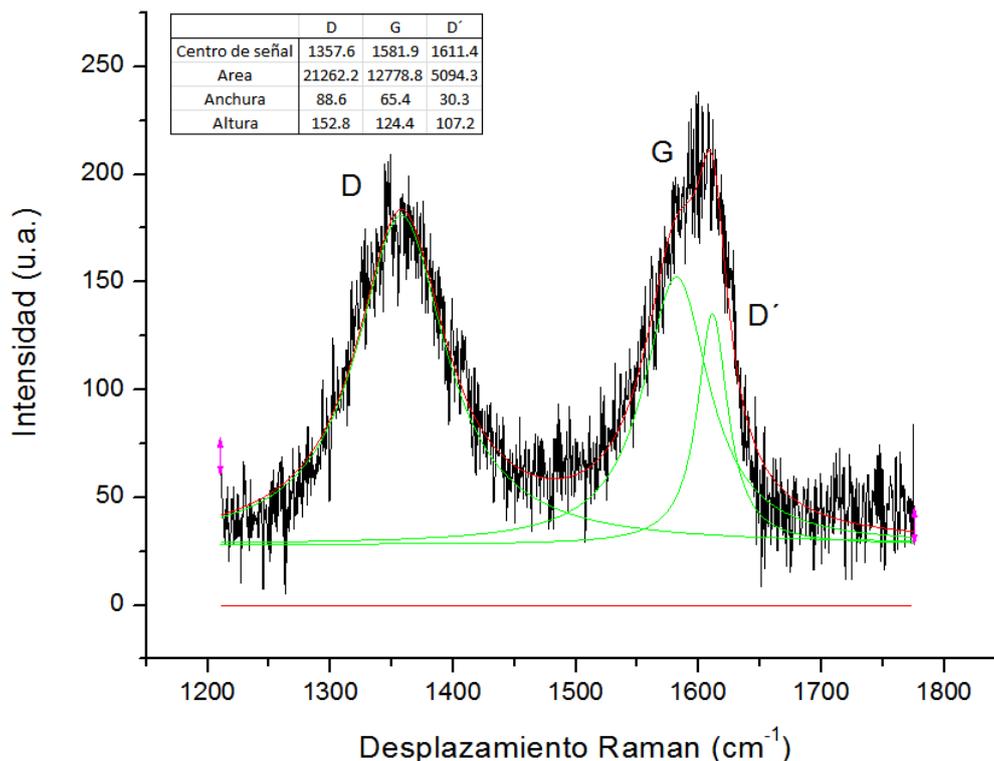


Figura 35: Ajuste espectro Raman región bandas D y G.

En el espectro Raman de las muestras de GO también aparecieron bandas asociadas a los grupos funcionales con oxígeno. Al comparar estas bandas con el espectro IR del óxido de grafeno se observa la frecuencia perteneciente al bending del enlace C-O-H ( $1407\text{cm}^{-1}$ ) entre las bandas D y G. Por otro lado en  $2500\text{cm}^{-1}$  aparece un pico que podría asociarse a un sobretono de la vibración de elongación del enlace C-O en grupos carboxílicos y quinonas presentes en la estructura, y otro entre  $2000$  y  $2400\text{cm}^{-1}$  que correspondería con el sobretono de la vibración de los grupos epoxi.

### 3.9. Analisis Raman en temperatura

Uno de los aspectos que pueden estudiarse a través de los espectros Raman es la estabilidad térmica del material así como cambios estructurales asociados a la presencia de agua interlaminar del óxido de grafeno. A través de una cámara de temperatura puede someterse el material a temperaturas que pueden llegar a los  $1000^{\circ}\text{C}$ . Una ventana en el dispositivo permite la entrada del láser de excitación a la muestra y su regreso al detector CCD del Raman. La cámara de temperatura fue programada para realizar incrementos de  $50^{\circ}\text{C}$ . El rango de temperatura explorado está comprendido entre  $23$  y  $500^{\circ}\text{C}$ . Una vez alcanzada la temperatura de consigna, y

antes de realizar el espectro Raman, se esperó 5 minutos con el fin de alcanzar la estabilidad térmica de la muestra.

El microscopio confocal que dispone el Raman además de ser capaz de enfocar el haz incidente en una región muy reducida de la muestra permite sacar imágenes de la superficie. En la figura 36 se observa el seguimiento de la superficie a lo largo del ensayo a diferentes temperaturas.

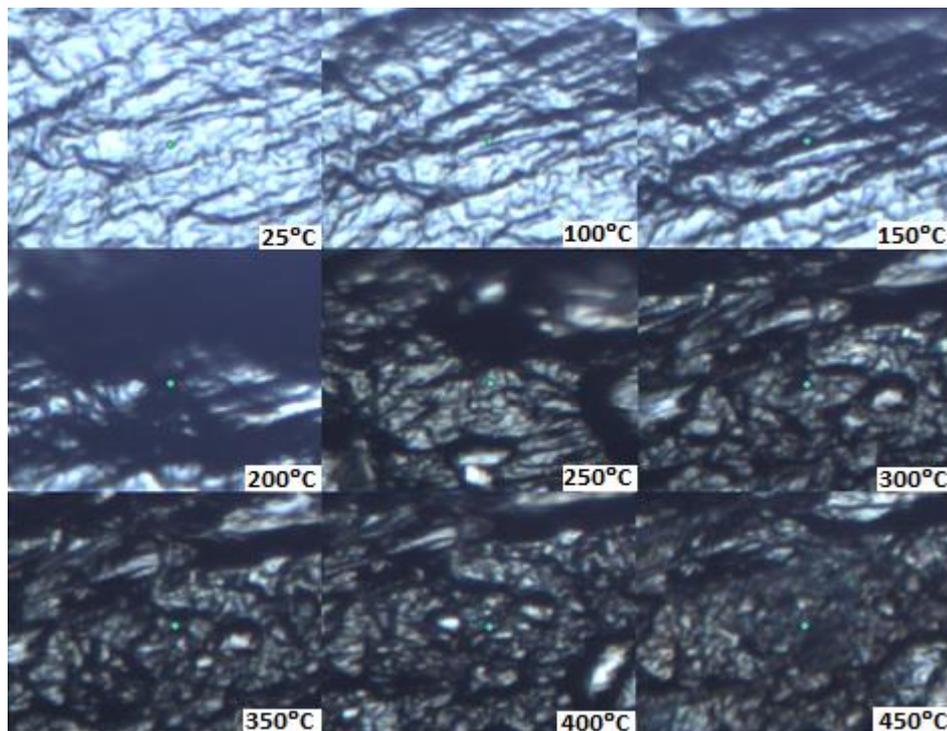


Figura 36: Imágenes de microscopía durante el ensayo en temperatura.

Las medidas de Raman llevadas a cabo se centraron principalmente en la influencia de la temperatura en la banda G. Todas las bandas detectadas fueron ajustadas a funciones Lorentzianas con Origin 8. Como se muestra en la figura 37 existe un desplazamiento de la señal de la banda G hacia menores números de onda cuando se aumenta la temperatura sobre la muestra. Puede interpretarse este fenómeno si nos fijamos en la expresión de la frecuencia del oscilador (ecuación 7) [30].

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (\text{Ec. 7})$$

Esta expresión nos relaciona directamente la frecuencia de vibración con la constante de resorte k. Dicha constante supone un parámetro relacionado con la fuerza o dureza

del enlace (constante de fuerza de enlace). Por tanto, si existe una disminución de la frecuencia de la banda G, esto se puede interpretar como un ablandamiento del enlace carbono-carbono dentro del óxido de grafeno.

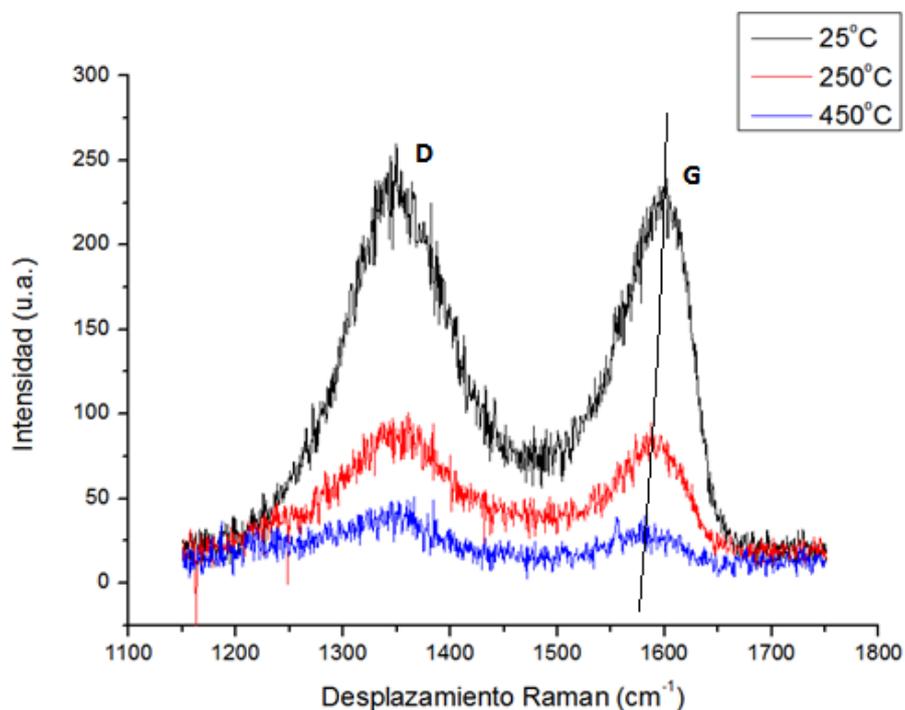


Figura 37: Evolución de las bandas D y G con la temperatura.

En la figura 38 se han representado todos los valores de desplazamiento Raman para la banda G de los ensayos en temperatura. La figura 38 también representa el coeficiente de temperatura Raman para los 4 primeros ensayos. El valor calculado del coeficiente busca dar una idea de la tendencia que experimenta el enlace carbono-carbono en la muestras de GO y compararlo con los coeficientes del grafeno y grafito en la bibliografía.

El valor que sale de la pendiente es de  $0.08 \text{ cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$ , muy superior al coeficiente de temperatura del grafito HOPG ( $0.011 \text{ cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$ ) y del grafeno monocapa ( $0.016 \text{ cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$ ) [31]. Comparando estos valores se puede concluir que existe un ablandamiento del enlace Carbono-Carbono del óxido de grafeno modificado con respecto al grafeno y grafito.

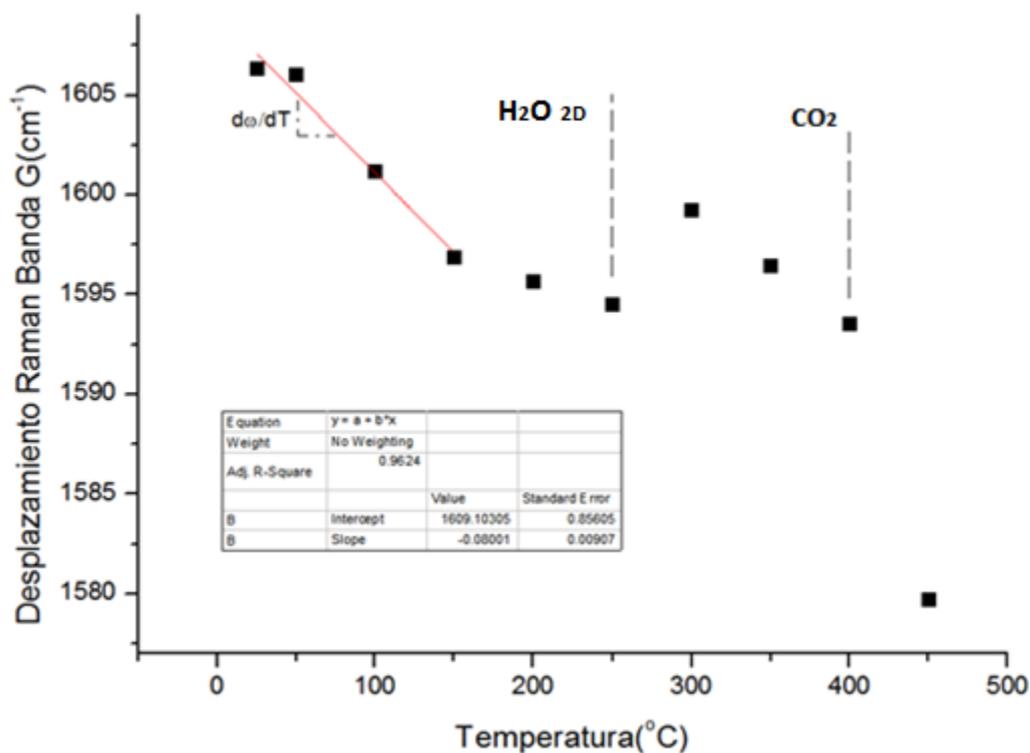


Figura 38: Evolución de la banda G con la temperatura.

En la figura 38 también se aprecian dos saltos en el desplazamiento, uno a 300°C y otro a 450°C. A la temperatura de 500°C la señal de la banda G desaparece completamente y no da un pico apreciable.

Comparando estos resultados con los análisis de Termogravimetría realizados hasta 800°C puede observarse una coincidencia entre el salto en el desplazamiento Raman de la banda G y el desprendimiento de agua entre las monocapas de la muestra que tiene lugar alrededor de 275°C.

El salto de la banda G a mayores números de onda puede interpretarse como un endurecimiento del enlace carbono-carbono. Por tanto, existe una relación clara entre la presencia de agua entre capas del óxido de grafeno y el ablandamiento de los enlaces. Esto confirmaría la interpretación de los ensayos termogravimétricos donde se defendía la formación de enlaces químicos entre el agua y las monocapas de óxido de grafeno.

### 3.10. Análisis Raman en presión.

El método de preparación de las muestras que se han utilizado para este trabajo han proporcionado películas libres del soporte, permitiendo caracterizar estructuralmente el material sin las limitaciones al tener la muestra sobre un sustrato. Como se señaló en el apartado de celdas de altas presiones, estos dispositivos, como el de yunques de diamante, son muy flexibles a la hora de integrar diversas técnicas de caracterización ópticas, como es el caso del Raman empleado en este ensayo.

Se han realizado dos ensayos diferentes en presión, uno utilizando parafina como medio hidrostático transmisor de presión de las muestras de GO modificado tratadas a 150°C, y otros sin medio transmisor de presión. En ambos ensayos se ha seguido la evolución con la presión de la banda G del espectro Raman del óxido de grafeno.

En la figura 39 aparecen los espectros Raman en presión usando la parafina como medio hidrostático. En la figura se aprecia un aumento de la frecuencia asociada a la banda G a medida que la presión aumenta. Adicionalmente se puede apreciar una nueva contribución en el espectro ( $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ ) perteneciente a modos vibracionales de grupos orgánicos de la parafina (grupos C=C aromáticos).

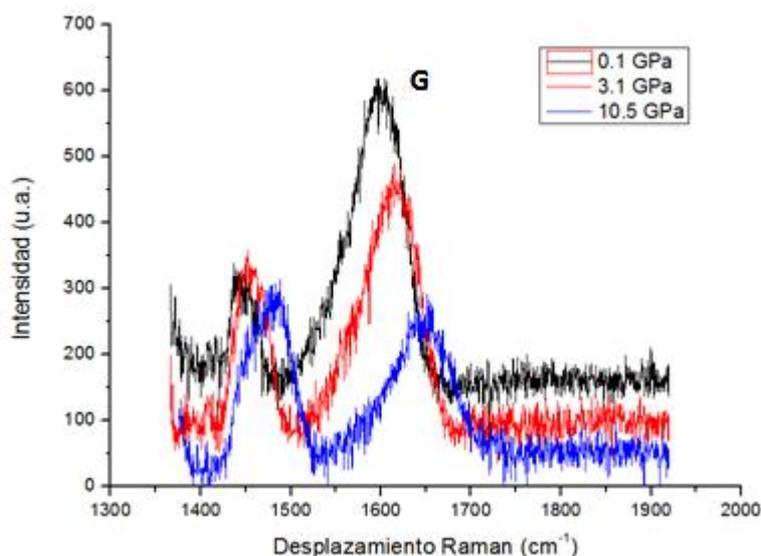


Figura 39: Evolución de la banda G a presión en medio hidrostático.

En la figura 40 se representa la variación de la banda G en función de la presión. En el recuadro junto a la gráfica aparece la imagen del microscopio Raman que focaliza al orificio de la junta metálica en la celda de presión. En ella aparecen las dos muestras introducidas, y las esferas de rubí empleadas como sonda de presión. La tendencia creciente de la frecuencia se puede interpretar como un endurecimiento del enlace carbono-carbono al reducir el volumen y por tanto al acortar la distancia interatómica. El coeficiente de presión que resulta del ensayo (figura 40) es de  $4.69 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ .

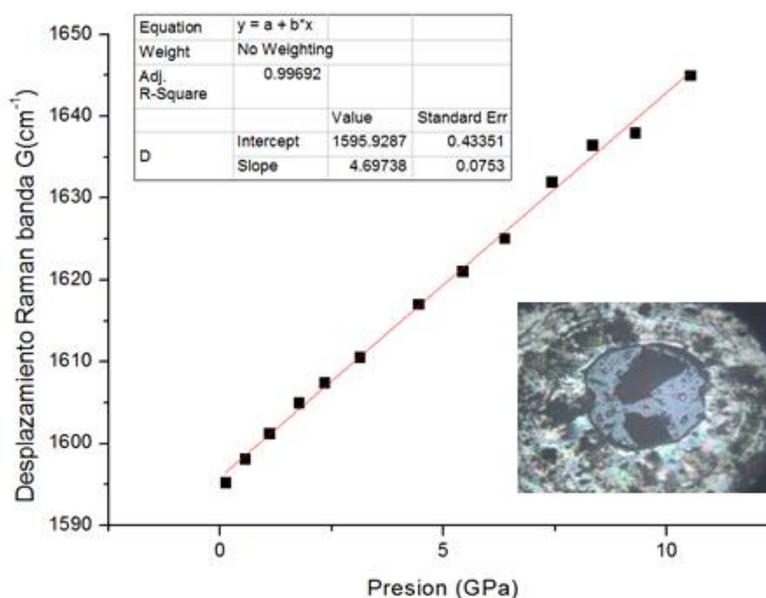


Figura 40: Dependencia del desplazamiento de la banda G en parafina.

Se han realizado previamente ensayos empleando como medio hidrostático el agua para las muestras de óxido de grafeno. Dichos ensayos permiten observar por un lado la influencia del medio hidrostático sobre el experimento, y por otro dan información sobre el papel que ejerce el agua en la estructura del óxido de grafeno y sus propiedades vibracionales.

Los ensayos en agua quedan representados en la figura 41 donde el coeficiente de presión asociado a la banda G es de  $11.2 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ . Esto supone un incremento de más del doble en el coeficiente de presión con respecto al ensayo llevado a cabo en parafina. Por consiguiente, comparando ambos ensayos se deduce que, la presencia de agua entre las capas de las muestras de GO debilita la fuerza del enlace Carbono-Carbono.

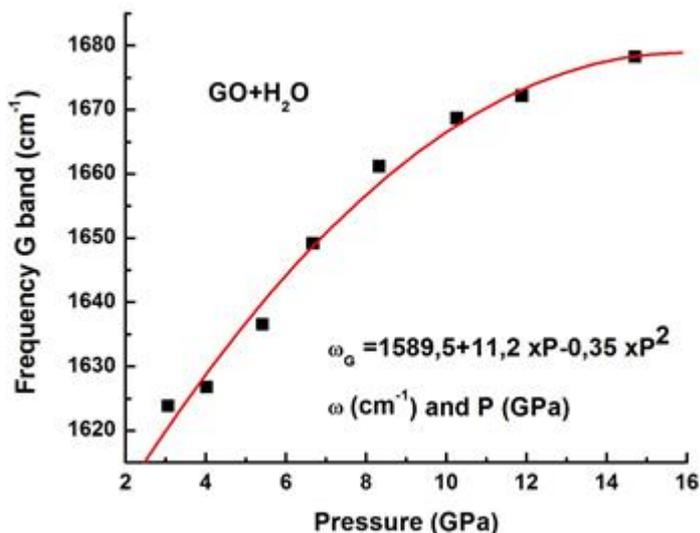


Figura 41: Dependencia del desplazamiento de la banda G en agua.

En este experimento al medir la emisión del Rubí en ese mismo punto, se midió también el Raman del Diamante en contacto con la junta metálica. Los resultados experimentales (figura 42) se ajustan a un polinomio de segundo orden, cuyos coeficientes aparecen en el recuadro de la figura. Este constituye una doble escala a temperatura ambiente para el Rubí y el Diamante.

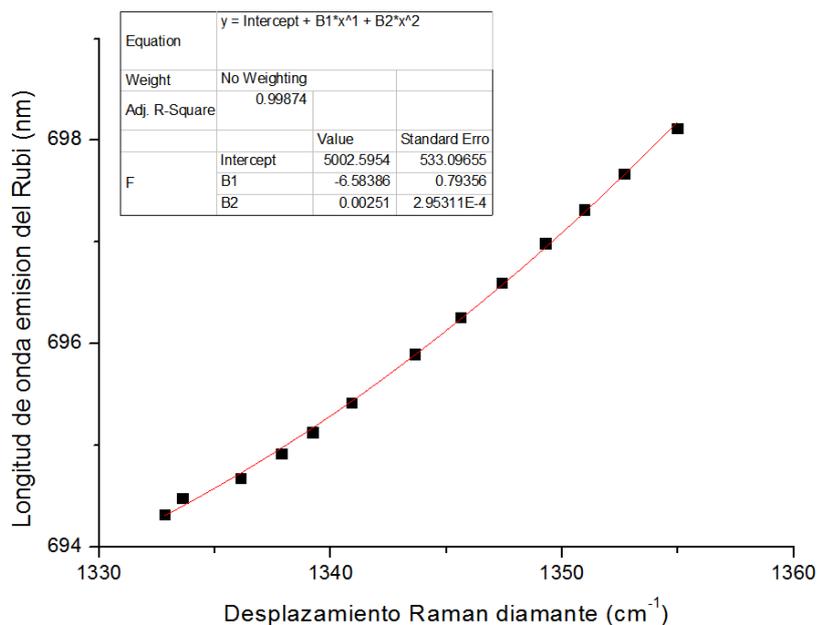


Figura 42: Doble escala Diamante-Rubí.

La figura 43 muestra los espectros Raman llevados a cabo sobre las muestras en ausencia de medio transmisor. En el recuadro correspondiente a la figura aparece el esquema de montaje de la celda, donde se posicionó la muestra de GO sobre una junta metálica sin perforar.

Se observa como el desplazamiento de la banda G aumenta hacia mayores números de onda. Al comparar los espectros con los de los ensayos llevados a cabo en parafina, se aprecia un mayor desplazamiento de la banda G con la presión

En la figura 44 queda representada la evolución de la banda G con la presión, donde se observa este aumento en el desplazamiento de la banda G y un salto brusco del desplazamiento a partir de 3GPa. Este comportamiento anómalo podría asociarse a un cambio estructural importante dentro de las capas de óxido de grafeno.

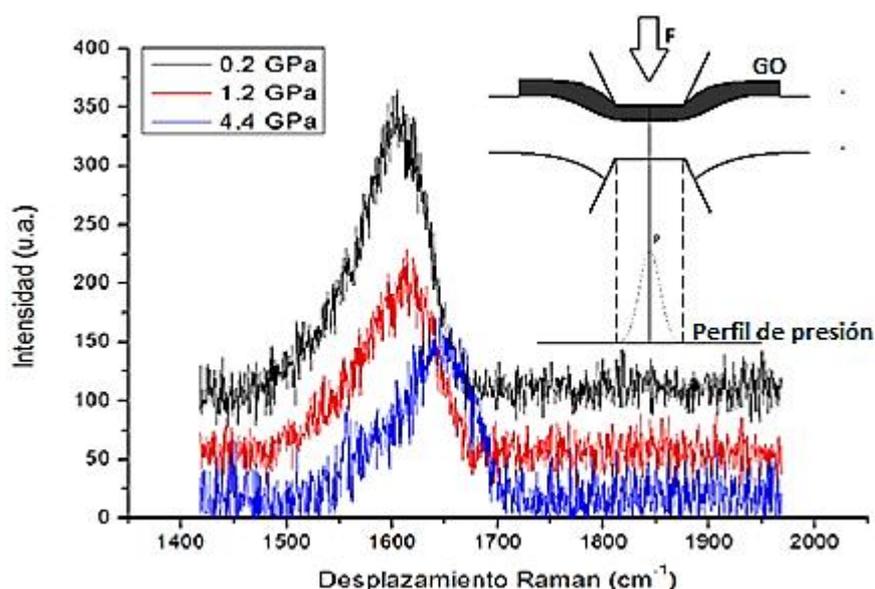


Figura 43: Evolución de la Banda G del óxido de grafeno modificado en condiciones no hidrostáticas.

Se ha calculado el coeficiente de presión de los datos por debajo de los 3GPa (recuadro de la figura 44). La pendiente da un valor del coeficiente de  $6.3 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ . Este valor del coeficiente de presión ha sido comparado con coeficientes recogidos en la bibliografía. Los estudios en presión realizados por J. E. Proctor et al [33] dan un valor del coeficiente de presión para el grafeno no soportado de  $5.3 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ , y Jimmy Nicole et al. [34] da un valor del coeficiente en grafeno soportado sobre  $\text{SiO}_2$  de  $6.6 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ .

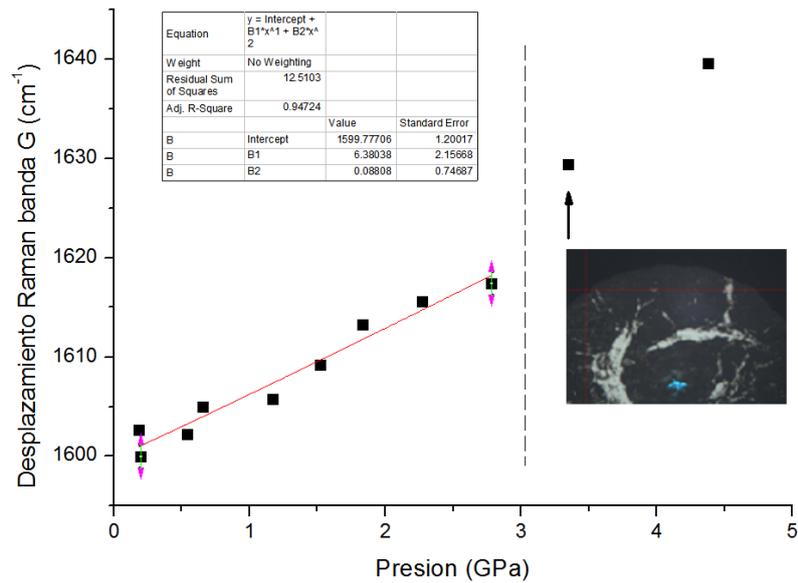


Figura 44: Dependencia del desplazamiento de la banda G sin medio transmisor.

Por tanto se aprecia poca diferencia entre el coeficiente de presión del grafeno y las muestras de óxido de grafeno. Tampoco existe mucha diferencia con respecto a los cocientes de presión del grafito y los nanotubos de carbono recogidos en la bibliografía. Esto indica que la contribución de los carbonos en hibridación  $sp^2$  del GO modificado predomina en las propiedades mecánicas y elásticas del material.

En definitiva los ensayos realizados han revelado que existe una influencia significativa entre la relación de carbonos en hibridación  $sp^2$  y  $sp^3$ , y las propiedades electrónicas del material. Esto hace que el óxido de grafeno pueda comportarse desde un metal, hasta un aislante en relación a su grado de oxidación.

#### **CAPITULO 4. CONCLUSIONES.**

1. En este trabajo se ha logrado obtener películas conductoras de óxido de grafeno con espesores comprendidos entre 1 y 2 micras, y resistividad de  $0.138 \Omega \cdot \text{cm}$ . Luego las películas obtenidas tienen valores de resistividad típicas de un semiconductor.
2. Los análisis composicionales de la suspensión de partida y de las muestras tratadas a  $150^\circ\text{C}$ , demuestran que tras el tratamiento térmico se ha producido un proceso de reducción, disminuyendo su contenido en peso de oxígeno hasta un 30%.
3. Los difractogramas de Rayos X obtenidos, reflejan que el tratamiento térmico sobre la muestra induce una disminución de la distancia interlaminar entre capas de óxido de grafeno. Como la distancia final entre capas tras el tratamiento sigue siendo superior a la distancia en el grafito descrito en la bibliografía, se demuestra que pese al tratamiento, existen aún grupos funcionales químicos que aumentan la distancia entre planos.
4. Tanto las Imágenes TEM como las imágenes SEM han mostrado la presencia de irregularidades y pliegues en la superficie del GO. Esto se ha asociado a la presencia de los grupos funcionales en la superficie de las capas, que inducen imperfecciones sobre la misma.
5. Los análisis de termogravimetría y calorimetría diferencial, junto a la espectrometría de masas de los gases desprendidos, han mostrado dos etapas de pérdida de agua. Una pérdida asociada al agua humedad sobre  $100^\circ\text{C}$ , y otra pérdida de agua sobre los  $300^\circ\text{C}$  asociada a un agua confinada que establece enlaces químicos con los grupos hidrofílicos del GO.
6. Los espectros de absorción infrarroja muestran bandas asociadas a los grupos funcionales epoxy, hidroxilo y carbonilo sobre la superficie del GO.
7. El espectro Raman del GO muestra una mayor intensidad de la banda D y D' que las del grafito HOPG y el grafeno. Estas bandas están asociadas al desorden cristalino y las imperfecciones en el cristal, y corroboran la información aportada por las imágenes TEM y SEM.

8. El ensayo Raman en temperatura muestra que el coeficiente de temperatura del GO tratado a 150°C es mayor que los recogidos en la bibliografía para el grafeno monocapa y el grafito. Se observa además un ablandamiento del enlace Carbono-Carbono. También se ha observado un endurecimiento del enlace por la pérdida de agua interlaminar en el rango de 300°C, de lo que se deduce que el agua presente entre capas, produce un debilitamiento del enlace carbono-carbono en el GO.

9. Los ensayos bajo presión en agua y en parafina demuestran que la presencia de agua interlaminar ocasiona un debilitamiento del enlace carbono-carbono de las capas, aumentando la compresibilidad de las mismas.

10. Se ha observado además, que la presencia de carbonos en hibridación  $sp^2$  es el factor predominante en las propiedades mecánicas del óxido de grafeno, ya que su coeficiente de presión no experimenta variaciones significativas con respecto a formas como el grafeno o el grafito.

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la gente del departamento LADICIM por su ayuda en la toma de imágenes de Microscopía electrónica de Barrido. Gracias al profesor Diego Ferreño por su disponibilidad y buena predisposición, y a Estela Ruiz por su labor en la toma de las imágenes SEM. Agradecer además a Lidia Rodríguez del SERMET, por su gran ayuda en la obtención de imágenes TEM de las muestras. Quiero dar las gracias también a David Hernández del SERCAMAT por los espectros infrarrojos que han servido en este trabajo.

Doy las gracias al profesor Fernando González del departamento QUIPRE por su ayuda tanto en la medida, como en la interpretación de los datos de termogravimetría y calorimetría diferencial. Además, quiero agradecer a Jesús Rodríguez del departamento de magnetismo del CITIMAC, por prestarse a ayudar con sus equipos y sus consejos en las medidas de resistividad. También agradecer a Imanol de Pedro del CITIMAC por la información que han aportado los difractogramas de Rayos X.

Gracias a los anteriormente mencionados, y en especial a mi director de proyecto Jesús González. Le agradezco tanto sus enseñanzas, como su seriedad y compromiso en la realización de este trabajo. Por último, agradezco la paciencia que ha demostrado, así como todos los nuevos conocimientos que he adquirido gracias a él en estos meses.

**BIBLIOGRAFIA**

- [1] 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* Vol 306 (2004).
- [2] M.I. Katsnelson, K. S. Novoselov y A. K. Geim. “Chiral tunnelling and the Klein paradox in Graphene” *Nature materials (UK)*. Vol. 2 pp.620-625. (2006).
- [3] Huawen Hu et al. “Metal-free graphene-based catalyst-Insight into the catalytic activity: A short review”. *Applied Catalysis A: General*. Vol 492 pp. 1-9. (2015).
- [4] C. Suryanarayama and M. Grant Norton. “X Ray Diffraction: A practical Approach”. Plenum Publishing Corporation. (1998).
- [5] L. J. Van der Pauw. “A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on Lamellae of arbitrary shape”. *Philips Technical review*. Vol 20 pp.220-224. (1958).
- [6] A.C. Ferrari. “Raman spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects”. *Solid States Communications*. Vol. 143 pp. 47-57. (2007).
- [7] P.W. Bridgman. “An experimental contribution to the problem of Diamond Synthesis”. *The Journal of Chemical Physics*. Vol. 15, Issue 92. (1947).
- [8] J.M. Menéndez, F. Aguado, R. Valiente, J.M. Recio, Editores. “Materia a alta presión: Fundamentos y aplicaciones”. Servicio de publicaciones de la Universidad de Oviedo y Universidad de Cantabria. 2011. J. González, J. Marquina. Capitulo “Fundamentos de dispersión Raman: Algunos efectos de las altas presiones”. pp. 173-183.
- [9] Anna Mani. “Fluorescence, absorption and Scattering of light in Ruby”. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Section A*. Vol. 15, Issue 1 pp. 52-63. (1942).
- [10] D.L. Decker. “Equation of state of NaCl and its use as a pressure gauge in high-pressure research”. *Journal of applied physics* Vol 36, Issue 1 pp 157-161. (1965).
- [11] G.J. Piermarini, S. Block, J.D. Barnett and R.A. Forman. “Calibration of the pressure dependence of the R<sub>1</sub> ruby fluorescence line to 195 kbar”. *Journal of applied physics*. Vol. 46 pp. 2774. (1975).
- [12] P.M. Bell, Ji-an Xu, and H. K. Mao. “Static Compression of Gold and Copper and Calibration of the Ruby Pressure Scale to Pressures to 1.8 Mbars (Static.RNO)”. *Shock Waves in Condensed Matter*. Edited by J.R. Asay, R.A. Graham and G. K. Struab. (1986).
- [13] Daniel R. Dreyer, Sungjin Park, Christopher W. Bielawski and Rodney S. Ruoff. “The chemistry of Graphene Oxide”. *Chemical Society Reviews*. Vol 39 pp.228-240. (2010).
- [14] Gil goncalves, Mercedes vilas et al. “Breakdown into nanoscale of graphene oxide: Confined hot spot atomic reduction and fragmentation” *Scientific Reports* 4:6735 (2014).
- [15] D.A. Dikin, S. Skantovich et al. “Preparation and characterization of graphene oxide paper” *Nature materials*. Vol. 448, pp. 457-460. (2007).
- [16] Heyong He, Jacek Klinowski, Michael Forster, Anton Lerf. “A new structural model for graphite oxide”. *Chemical Physics Letters* vol. 287 pp. 53-66. (1998).

- [17] Karthkeyan Krishnamoorthy, Murugan Veerapandian and Kyusik Yun. "The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation". *Carbon* Vol. 53 pp. 38-49. (2013).
- [18] B.Kamb and B.L. Davis. "Ice VII, the densest form of ice". *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. Vol. 52, No 6, p. 1433. (1964).
- [19] Kevin T. He et al. "Scanning Tunneling Microscopy Study and Nanomanipulation of Graphene-Coated Water on Mica". *Nano Letters* Vol 12. pp. 2665-2672 (2012).
- [20] Qiang Li, Jie Song, Flemming Besenbacher and Mingdong Dong. "Two-Dimensional Material Confined Water". *Accounts of Chemical Research* Vol. 48. Pp. 119-127. (2015).
- [21] Strandburg, K. J. Two-dimensional melting. *Rev. Mod. Phys.* Vol. 60 pp. 161-207 (1988).
- [22] Sungho Han, M.Y. Choi, Pradeep Kumar and H. Eugene Stanley. "Phase transitions in confined water nanofilms". *Nature Physics* Vol. 6. (2010).
- [23] Muge Acik et al. "The Role of Intercalated Water in Multilayered Graphene Oxide". *ACS Nano*. Vol 3 No. 19 pp. 5861-5868. (2010).
- [24] Yan Shen et al. "Evolution of the band-gap and optical properties of graphene oxide with controllable reduction level". *Carbon* Vol 62. Pp. 157-164. (2013).
- [25] Tesis doctoral Elena del Corro Garcia. "Respuesta Mecánica del Grafito bajo condiciones extremas. Facultad de CC. Químicas. Universidad Complutense de Madrid. (2011).
- [26] Mildred S. Dresselhaus, Ado Jorio, Mario Hofmann, Genne Dresselhaus and Riichiro Saito. "Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy". *Nanoletters* 10(3) pp. 751-758. (2010).
- [27] J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen. "Double-resonant Raman Scattering in graphite: Interference effects, selection rules, and phonon dispersion". *Physical Review B- Condensed Matter and Materials Physics*. Vol. 70 Issue 15 pp. 155403-1-155403-9 (2004).
- [28] M.J. Mathews, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus and M. Endo. "Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon materials". *Physical Review B*. Vol. 59 No. 10 pp. 6585-6588. (1999).
- [29] F. Tuinstra, J.L. Koenig. "Raman Spectra of graphite". *Journal of Chemical Physics* Vol 53. pp. 1126-1130. (1970).
- [30] R.A. Serway, J.W. Jewett Jewett, "Physics for Scientists and Engineers". Brooks/Cole. 7<sup>th</sup> Edition. (2008).
- [31] I. Calizo, A.A. Balandin, W. Bao, F. Miao and C. N. Lau. "Temperature Dependence of the Raman Spectra of Graphene and Graphene Multilayers". *Nanoletters* Vol. 7 No. 9 pp. 2645-2649. (2007).
- [32] V.G. Baonza et al. "Diamond as pressure sensor in high-pressure Raman spectroscopy using sapphire and other gem anvil cells". *J. Raman Spectroscopy*. Vol 34 pp. 264-270. (2003).
- [33] J.E. Proctor et al. "High-pressure Raman spectroscopy of graphene" *Phys Rev B*. Vol. 80, Issue.7 (2009).
- [34] Jimmy Nicolle et al. "Pressure-Mediated Doping in Graphene". *Nanoletters* Vol. 11 Issue. 9. Pp. 3564-3568. (2011).