



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

“ESTUDIO DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS HÍBRIDOS CON BASE DE ÓXIDO DE GRAFENO”

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. DIEGO ARMANDO ACEVEDO GUZMÁN

DRA. ELENA GOLOVATAYA DZHYMBEEVA

INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA

CIUDAD DE MÉXICO, FEBRERO 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE:	Dra. Larissa Alexandrova
VOCAL:	Dra. Lioudmila Fomina
VOCAL:	Dra. América Rosalba Vázquez Olmos
VOCAL:	Dr. Mikola Kakazey
SECRETARIO:	Dr. Alfonso Ramón García Márquez

El presente trabajo se desarrolló en el laboratorio de bionanotecnología del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT), UNAM, bajo la asesoría de la Dra. Elena Golovataya Dzhymbeeva, con el apoyo económico otorgado por DGAPA-UNAM (IN101118), del CONACyT (250655) y beca de maestría (N° de becario 620738).

Parte de los resultados obtenidos fueron divulgados en los siguientes eventos:

- E.V. Basiuk, **D.A. Acevedo-Guzmán**, N. Alzate-Carvajal, V. Meza-Laguna, M.H. Farías, V.A. Basiuk, Facile and Environmentally Friendly Functionalization of Graphene Oxide Paper with Amines, MRS Spring Meeting & Exhibit, Phoenix, Arizona, 2018.
- **D.A. Acevedo-Guzmán**, N. Alzate-Carvajal, V.A. García-Ramírez, E.V. Basiuk, Solvent-Free Covalent Functionalization of Graphene Oxide Paper with Amines, XXVII International Materials Research Congress, Cancún, México, 2018.

Además, parte de los resultados del proyecto fueron publicados en:

- N. Alzate-Carvajal, **D.A. Acevedo-Guzmán**, V. Meza-Laguna, M.H. Farías, L.A. Pérez-Rey, E. Abarca-Morales, V.A. García-Ramírez, V.A. Basiuk, E.V. Basiuk, One-Step Nondestructive Functionalization of Graphene Oxide Paper with Amines, *RSC. Adv.*, 2018, 8, 15253-15265.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM y al programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas.

Al Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, ICAT-UNAM, por brindarme los espacios y los medios necesarios para realizar el presente trabajo de investigación.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca que me fue otorgada para realizar mis estudios de maestría (Nº de becario 620738).

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por los rubros concedidos en el proyecto CONACyT-250655.

A la Dirección General de Asuntos de Personal Académico por los recursos otorgados a través del proyecto UNAM-DGAPA-IN101118.

A la Coordinación de Estudios de Posgrado, UNAM, por el apoyo PAEP concedido para la presentación de los resultados obtenidos en el congreso internacional *XXVII International Materials Research Congress 2018*.

Al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica, LUCE ICAT UNAM y a la técnico investigadora Dra. Selene Rubí Islas por su apoyo con el equipo de espectroscopía infrarroja y Raman.

A mi asesora de tesis, la Dra. Elena Golovataya por todos los conocimientos compartidos conmigo, además de su tiempo y dedicación en la planeación y el desarrollo de este trabajo.

Al Dr. Vladimir Basiuk por su apoyo y aportes para la realización de esta tesis.

Al Dr. Víctor Meza Laguna y Fís. Luis Pérez Rey por su valioso aporte en las mediciones de conductividad.

Al Dr. Edgar Álvarez Zauco, por su contribución en la obtención de las curvas de TGA.

A los miembros del Honorable jurado: Dra. Larissa Alexandrova, Dra. Lioudmila Fomina, Dra. América Rosalba Vázquez Olmos, Dr. Mikola Kakazey y Dr. Alfonso Ramón García Márquez, por dedicar su valioso tiempo a la revisión de esta tesis y sus comentarios que enriquecieron el trabajo.

Al Fís. Lázaro Huerta, por su contribución en la obtención de los espectros XPS.

A la Dra. Natalia Alzate Carvajal por su apoyo en la síntesis, funcionalización y estudio del papel de óxido de grafeno, por sus consejos y experiencia transmitida.

A Víctor A. García Ramírez por su apoyo en la estimación de las propiedades mecánicas del papel de óxido de grafeno.

A Cristian O. Ortiz Hernández por su apoyo en la funcionalización solvotermal del óxido de grafeno.

Índice

Abreviaturas	1
Figura y tablas	1
Resumen	4
Abstract	6
CAPÍTULO 1. Antecedentes	8
1.1. Grafeno y óxido de grafeno	9
1.1.1. Propiedades del grafeno	11
1.1.2. Óxido de grafeno	11
1.1.3. Papel de óxido de grafeno	14
1.1.4. Reactividad química y funcionalización del GO	15
1.1.4.1. Funcionalización de los grupos ácidos carboxílicos del GO	16
1.1.4.2. Funcionalización de los éteres cíclicos del GO	17
1.1.5. Aplicaciones del GO	18
1.1.6. Hacia una funcionalización ecológicamente más amigable	19
1.1.7. Funcionalización de papel de óxido de grafeno en fase gas	20
1.1.8. Funcionalización solvotermal de óxido de grafeno	21
1.1.9. Funcionalización de óxido de grafeno con polímeros	23
CAPÍTULO 2. Objetivos e hipótesis	25
2.1. Objetivo general	25
2.2. Objetivos particulares	25
2.3. Hipótesis	25
CAPÍTULO 3. Desarrollo experimental	27
3.1. Obtención de papel de óxido de grafeno	27
3.2. Funcionalización en fase gas de GOP con alcoholes	27
3.3. Funcionalización solvotermal de GO con alcoholes	30
3.4. Funcionalización por fusión de GO con polímeros	31
CAPÍTULO 4. Papel de óxido de grafeno funcionalizado en fase gas	32
4.1. Resultados y discusión	32
4.2. Conclusiones particulares	40
CAPÍTULO 5. Funcionalización solvotermal de óxido de grafeno con alcoholes	42
5.1. Resultados y discusión	42
5.2. Conclusiones particulares	53
CAPÍTULO 6. Funcionalización por fusión de óxido de grafeno con polímeros	54
6.1. Resultados y discusión	54
6.2. Conclusiones particulares	57
CAPÍTULO 7. Conclusión general	59
Anexo I. Referencias	61
Anexo II. Consideraciones experimentales	67
Anexo III. Publicaciones derivadas del trabajo	71

Abreviaturas

GO	Óxido de grafeno (Por sus siglas en inglés <i>Graphene Oxide</i>)
GOP	Papel de óxido de grafeno (Por sus siglas en inglés <i>Graphene Oxide Paper</i>)
AP	1-aminopireno
DAN	1,5-diaminonaftaleno
ODA	1-octadecilamina
DAD	1,12-diaminododecano
PEI	Polietilenimina
PEGDA	Polietilenglicoldiamina
FTIR	Espectroscopía de transmisión de infrarrojo con transformada de Fourier (Por sus siglas en inglés <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (Por sus siglas en inglés <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>)
TGA	Análisis termogravimétrico (Por sus siglas en inglés <i>Thermogravimetric Analysis</i>)

Figuras y tablas

Número	Nombre	Página
Figura 1	Hibridación de los orbitales 2s y 2p del carbono. a) Hibridación sp^3 . b) Hibridación sp^2 . c) Hibridación sp .	8
Figura 2	Enlaces entre orbitales híbridos. a) Enlace sp^3-sp^3 . b) Enlace sp^2-sp^2 . c) Enlace $sp-sp$.	9
Figura 3	Representación del grafeno como unidad mínima para la construcción de otros nanomateriales de carbono. De izquierda a derecha, fullereno (0D), nanotubo de carbono (1D) y grafito (3D).	10
Figura 4	Estructura general del óxido de grafeno.	12
Figura 5	Estructuras propuestas para el GO. (Los más usados: Lerf-Klinowski y Dékány).	13
Figura 6	Esquema de diferentes rutas de funcionalización covalente del GO.	16
Figura 7	Funcionalización covalente de ácidos carboxílicos de GO con porfirinas y fullerenos.	17
Figura 8	Funcionalización covalente de los éteres cíclicos del GO con ATPS.	18
Figura 9	Esquema del compuesto obtenido con SN-38 GO-PEG.	23
Figura 10	Compósito obtenido entre GO-PEI y nanopartículas de plata.	24
Figura 11	Ejemplar de papel de óxido de grafeno obtenido.	28
Figura 12	Sistema de funcionalización de papel de óxido de grafeno.	29
Figura 13	Estructuras químicas de 1-aminopireno (AP) (a), 1,5-diaminonaftaleno (DAN) (b), 1-octadecilamina (ODA) (c) y 1,12-diaminododecano (DAD) (d).	29

Figura 14	Reactor utilizado para la funcionalización solvotermal.	30
Figura 15	Estructuras del etanol (a), 2-propanol (b), 1-hexanol (c), 1-octanol (d) y 1-octadecanol (e).	30
Figura 16	Estructuras del PEI (a) y PEGDA (b).	31
Figura 17	Esquema general de la reacción con los grupos del GOP. Existen dos rutas posibles: la reacción con los ácidos carboxílicos y la reacción con los éteres cíclicos.	32
Figura 18	Espectros FTIR del GOP prístino y funcionalizado con alcoholes.	33
Figura 19	Espectro Raman del GOP prístino y funcionalizado con alcoholes.	35
Figura 20	Ángulo de contacto de GOP prístino (a), GOP-AP (b), GOP-DAN (c), GOP-ODA (d), GOP-DAD (e), GOP-etanol (f), GOP-propanol (g), GOP-hexanol (h), GOP-octanol (i), GOP-octadecanol (j). Estructuras del etanol (a), 2-propanol (b), 1-hexanol (c), 1-octanol (d) y 1-octadecanol (e).	36
Figura 21	Mediciones de conductividad para GOP prístino y funcionalizado con aminas a temperatura y presión ambiente.	39
Figura 22	Esquema general de la reacción con los grupos del GO. Existen dos rutas posibles: la reacción entre los ácidos carboxílicos y los alcoholes (a) y la reacción entre los éteres cíclicos y los alcoholes (b).	42
Figura 23	Pruebas de dispersión (1 mg de muestra y 2 mL de disolvente) en agua e isopropanol para las muestras de GO antes y después de funcionalizar con los alcoholes, prístino (a), etanol (b), 2-propanol (c), 1-hexanol (d) y 1-octanol (e). Las imágenes fueron tomadas 0 (arriba) y 24 (abajo) horas después de tratamiento en baño ultrasónico por 10 minutos.	43
Figura 24	Espectros FTIR del GO prístino y funcionalizado con alcoholes.	44
Figura 25	Espectro Raman del GO prístino y funcionalizado con alcoholes.	46
Figura 26	Curvas TGA para GO prístino y funcionalizado con alcoholes.	47
Figura 27	Espectro XPS del GO prístino y funcionalizado con alcoholes.	49
Figura 28	Deconvolución de los picos C1s y O1s del GO prístino y funcionalizado con alcoholes.	50
Figura 29	Esquema general de la reacción con los grupos del GO. Existen dos rutas posibles: la reacción entre los ácidos carboxílicos y los alcoholes (a) y la reacción entre los éteres cíclicos y los alcoholes.	54
Figura 30	Espectros FTIR del GO prístino y funcionalizado con polímeros.	55

Figura 31	Espectros Raman del GO prístino y funcionalizado con polímeros.	56
Figura 32	Pruebas de dispersión (1 mg de muestra y 2 mL de disolvente) en agua para las muestras de GO antes y después de funcionalizar con polímeros, GO prístino (a), GO-PEI (b), GO-PEGDA (c).	57
Figura 33	Dispositivo para montaje de la muestra y medición del módulo de Young.	69
Figura 34	Foto comparativa del GOP antes y después de la deflexión.	69
Figura 35	Comparación del modelo Euler-Bernoulli (negro) y la deflexión del GOP (azul).	70
Tabla 1	Métodos usados para preparar GO. (1) Staudenmaier, (2) Brodie, (3) Hofmann, (4) Hummers, y (5) Tour.	13
Tabla 2	Valores de ángulo de contacto y energía superficial para GOP prístino y funcionalizado con aminas y alcoholes.	37
Tabla 3	Valores obtenidos del módulo de Young de GOP prístino y funcionalizado con aminas y alcoholes. (En comparación, los valores para nylon y GOP prístino reportado).	38
Tabla 4	Valores de conductividad obtenidos para GOP prístino y funcionalizado con aminas.	40
Tabla 5	Bandas encontradas en la deconvolución de los picos C1s y O1s del GO prístino y funcionalizado con alcoholes (eV).	51
Tabla 6	Composición obtenida para el GO prístino y funcionalizado con alcoholes.	52

Resumen

El presente trabajo de investigación consiste en el estudio y desarrollo de diferentes rutas de funcionalización covalente de dos diferentes formas de óxido de grafeno, papel y polvo, los cuales poseen una gran variedad de grupos funcionales oxigenados en su estructura. La modificación química se llevó a cabo desarrollando técnicas que son ecológicamente más amigables que las rutas de funcionalización usuales y, posteriormente, los sistemas obtenidos se caracterizaron y se estudiaron los cambios en sus propiedades físicas y químicas. El trabajo se encuentra conformado principalmente por la aplicación de tres diferentes rutas de funcionalización.

En la primera se discute el cambio en la mojabilidad, el módulo de Young y la conductividad eléctrica del papel de óxido de grafeno (GOP) funcionalizado con las aminas: 1-aminopireno (AP), 1,5-diaminonaftaleno (DAN), 1-octadecilamina (ODA), y 1,12-diaminododecano (DAD), y los alcoholes: etanol, 2-propanol, 1-hexanol, 1-octanol, y 1-octadecanol, realizado por medio de una técnica en fase gas y libre de disolventes. La metodología de funcionalización del GOP con aminas se describe en [1, 2]. La reacción se lleva a cabo en un solo paso sobre los grupos funcionales éter y carboxílicos, presentes en las hojas del óxido de grafeno, evitando así el uso de agentes químicos tóxicos para promover la reacción y la necesidad de posteriores procedimientos para purificar el material. Mediante el uso de espectroscopía FTIR y Raman se demostró que los alcoholes se enlazan covalentemente al GOP. Los estudios de mojabilidad evidenciaron que la funcionalización con aminas y alcoholes alifáticos de cadena larga provocan un incremento en el ángulo de contacto y una disminución en la energía libre superficial. La estimación del módulo de Young mostró ligeros incrementos para la mayoría de las muestras funcionalizadas con aminas y alcoholes, con una excepción que obtuvo un valor casi 20 veces más grande para la muestra funcionalizada con ODA. Las mediciones de conductividad eléctrica mostraron un importante aumento de hasta 7 órdenes de magnitud para la muestra funcionalizada con AP.

En la segunda parte se discuten los resultados obtenidos para la funcionalización de polvo de óxido de grafeno con alcoholes de diferente tamaño, etanol, 2-propanol, 1-hexanol, 1-octanol, y 1-octadecanol, llevada a cabo por medio de una técnica solvotermal. La reacción fue realizada en un solo paso mayoritariamente sobre los grupos oxigenados éter, propios del material, evitando el uso de otros agentes químicos y disolventes adicionales. Por medio del análisis FTIR, Raman y XPS, se demostró la funcionalización covalente del GO, lo que confirma que los alcoholes no solo sirven como medio de reacción, sino también como compuestos reactivos. El análisis termogravimétrico demostró que el contenido de alcohol enlazado varía entre el 15 % y el 30 %.

En la tercera parte se discute la funcionalización de óxido de grafeno en forma de polvo con dos polímeros distintos, con polietilenglicol diamina (PEGDA) y polietilenimina (PEI), por medio de una técnica por fusión y libre de disolventes. La reacción fue realizada en un solo paso, sin el uso de compuestos como agentes de acoplamiento. Por medio del análisis con espectroscopía FTIR y Raman se demostró que los polímeros se enlazan con los grupos del GO mediante una reacción de amidación en los grupos de ácidos carboxílicos y aminación sobre los grupos éter.

Todos los resultados obtenidos respaldan la utilidad de las diferentes técnicas ecológicamente amigables, sobre todo en las que no se utiliza un disolvente orgánico como medio de reacción, para la modificación de óxido de grafeno en forma de papel y polvo aprovechando las diferentes características de los reactivos para funcionalizar, obteniendo así, materiales híbridos en procedimientos sencillos y eficaces.

Se conoce como material híbrido a aquellos materiales obtenidos a través de la interacción de diferentes componentes o fases que forman una estructura con propiedades que son diferentes a las propiedades de los componentes por separado. Para los fines de este proyecto, el término de híbrido se refiere al material formado por un material nanoestructurado y otro que no lo es.

Abstract

The present research work consists in the study and development of different routes of covalent functionalization of two different forms of graphene oxide, paper and powder, which have a great variety of functional oxygenated groups in their structure. The chemical modification was carried out by developing techniques that are ecologically friendlier than the usual functionalization routes and, subsequently, the systems obtained were characterized and the changes in their physical and chemical properties were studied. The work is conformed mainly by the application of three different routes of functionalization.

The first one discusses the change in wettability, Young's modulus and the electrical conductivity of graphene oxide paper (GOP) functionalized with the amines: 1-aminopyrene (AP), 1,5-diaminonaphthalene (DAN), 1-octadecylamine (ODA), and 1,12-diaminododecane (DAD), and the alcohols: ethanol, 2-propanol, 1-hexanol, 1-octanol, and 1-octadecanol, performed by means of a gas-phase solvent-free technique. The methodology of functionalization of GOP with amines is described in [1, 2]. The reaction is carried out in a one-step on the ether and carboxylic functional groups present in the leaves of the graphene oxide, thus avoiding the use of toxic chemical agents to promote the reaction and the need for subsequent procedures to purify the material. Using FTIR and Raman spectroscopy it was demonstrated that alcohols covalently bind to GOP. Wettability studies showed that functionalization with long chain aliphatic amines and alcohols causes an increase in contact angle and a decrease in surface free energy. Young's modulus estimate showed slight increases for most of the samples functionalized with amines and alcohols, with one exception that obtained a value almost 20 times greater for the sample functionalized with ODA. Electrical conductivity measurements showed a significant increase of up to 7 orders of magnitude for the AP functionalized sample.

The second part discusses the results obtained for the functionalization of graphene oxide powder with alcohols of different sizes, ethanol, 2-propanol, 1-hexanol, 1-octanol, and 1-octadecanol, performed by means of a solvothermal technique. The reaction was carried out in a one-step, mostly on the oxygenated

ether groups, typical of the material, avoiding the use of other chemical agents and additional solvents. By means of FTIR, Raman and XPS analysis, the covalent functionalization of GO was demonstrated, which confirms that alcohols not only serve as a reaction medium, but also as reactive compounds. Thermogravimetric analysis showed that the bound alcohol content varies between 15 % and 30 %.

The third part discusses the functionalization of graphene oxide in powder form with two different polymers, with polyethylene glycol diamine (PEGDA) and polyethyleneimine (PEI), by means of a solvent free melting technique. The reaction was carried out in one-step, without the use of compounds as coupling agents. By FTIR and Raman spectroscopy analysis it was demonstrated that the polymers are linked to the GO groups through an amidation reaction in the carboxylic acid groups and amination on the ether groups.

All the results obtained support the usefulness of the different ecologically friendly techniques, especially those in which an organic solvent is not used as a reaction medium, for the modification of graphene oxide in the form of paper and powder, taking advantage of the different characteristics of the reagents to function, thus obtaining hybrid materials in simple and effective procedures.

Hybrid material is those materials obtained through the interaction of different components or phases that form a structure with properties that are different from the properties of the separate components. For the purposes of this project, the term hybrid refers to the material formed by a nanostructured material and another that is not.

CAPÍTULO 1. Antecedentes

El carbono, es un elemento químico esencial para la vida y existe en gran abundancia, siendo el cuarto más abundante en la Tierra. El estudio de este importante elemento es de gran interés debido a su presencia en la materia orgánica y a la habilidad que tiene para enlazarse consigo mismo, lo que origina una enorme variedad de estructuras con diferentes formas alotrópicas, ya que su configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$ permite la formación de orbitales híbridos tipo sp , sp^2 y sp^3 (figura 1 y 2). Estos alótropos presentan diferentes propiedades físicas y químicas a pesar de estar formadas por el mismo elemento. Los alótropos de carbono más conocidos son el grafito y el diamante que están constituidos por carbonos con hibridación sp^2 y sp^3 respectivamente [3].

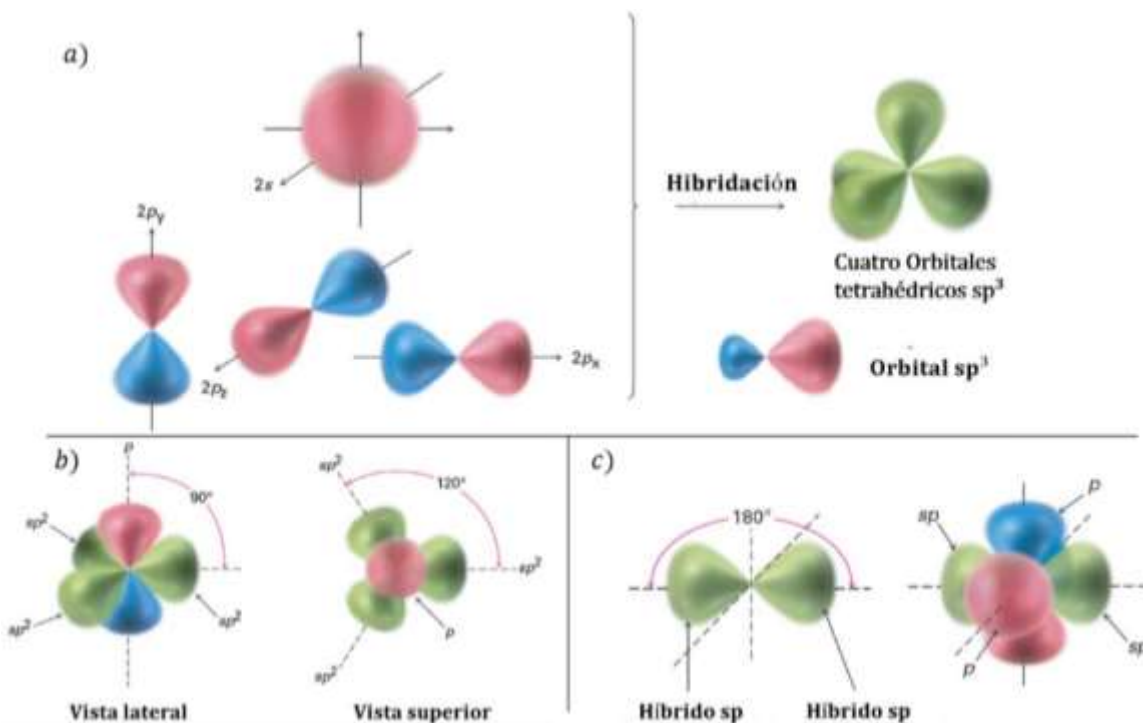


Figura 1. Hibridación de los orbitales 2s y 2p del carbono. a) Hibridación sp^3 . b) Hibridación sp^2 . c) Hibridación sp [4].

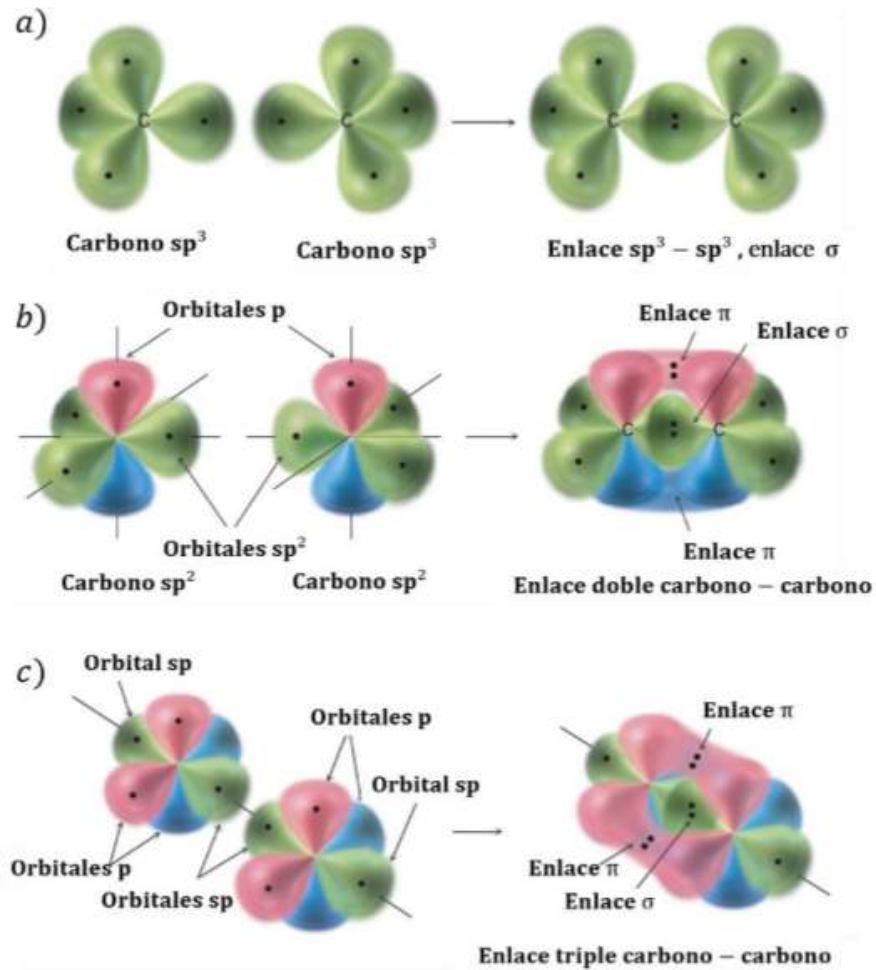


Figura 2. Enlaces entre orbitales híbridos. a) Enlace sp^3-sp^3 . b) Enlace sp^2-sp^2 . c) Enlace $sp-sp$ [4].

En la actualidad, se han descubierto y desarrollado diferentes materiales de carbono, y el interés en el estudio de los nanomateriales de carbono ha ido en incremento en los últimos años. Un ejemplo de estos materiales es el grafeno que fue descubierto e identificado exitosamente por Andre Geim y Konstantin Novoselov hasta 2004. Este fue obtenido a partir de la exfoliación mecánica de grafito empleando cinta adhesiva [5, 6], y por el cual recibieron el premio nobel de física en el 2010 [7].

1.1. Grafeno y óxido de grafeno

Aunque el grafeno fue descubierto en 2004, desde 1987 se acuñó el término de *grafeno* para referirse a las capas de grafito [8] como una monocapa de átomos

de carbono con hibridación sp^2 arreglados de una red hexagonal de dos dimensiones, que se asemeja a un panal de abejas. Partiendo de esta descripción, se puede considerar al grafeno como la unidad mínima para la construcción de otros materiales gráfiticos como los fulerenos, los nanotubos de carbono y el grafito (figura 3) [9].

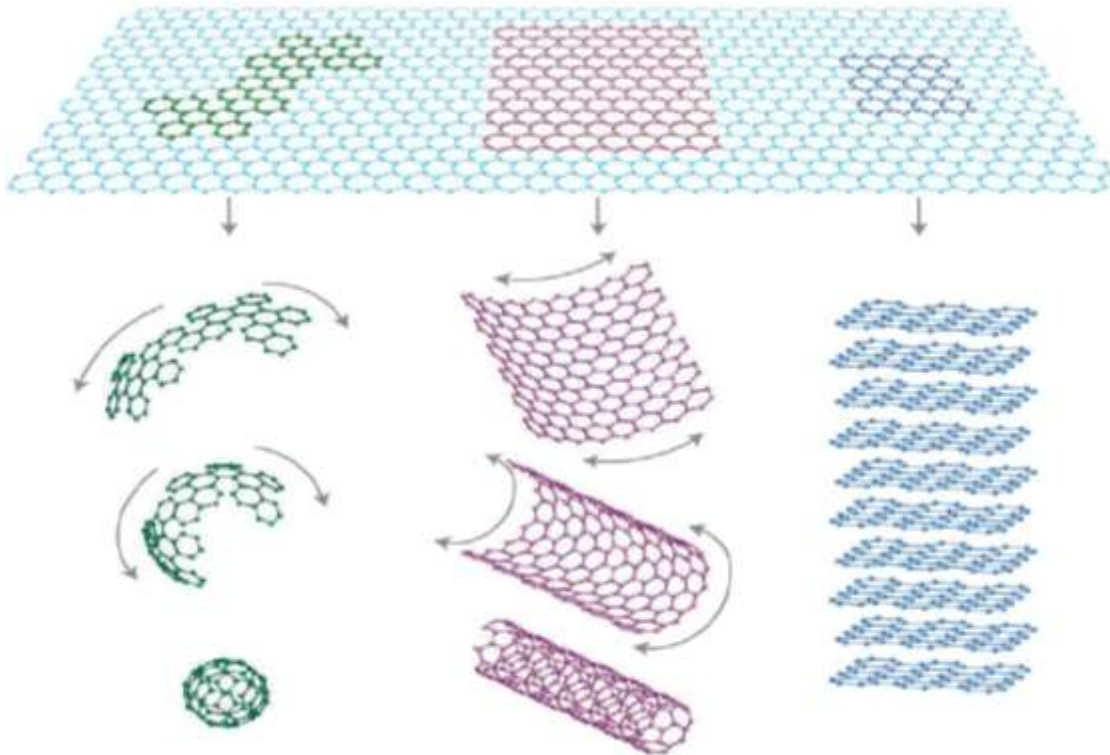


Figura 3. Representación del grafeno como unidad mínima para la construcción de otros nanomateriales de carbono. De izquierda a derecha, fullereno (0D), nanotubo de carbono (1D) y grafito (3D).

Dentro de la estructura del grafeno, los electrones en cada átomo de carbono se encuentran en diferentes orbitales. Dos electrones ocupan el orbital interno 1s. Los orbitales 2s y 2p que albergan a los cuatro electrones restantes, se combinan para formar los orbitales de híbridos sp^2 , los cuales tienen tres lóbulos iguales, cada uno con un electrón, que apuntan hacia afuera en un plano y se enlazan con los átomos de carbono adyacentes. El cuarto electrón se aloja en un orbital p que está perpendicular al plano de los orbitales híbridos. Este orbital p se combina con los orbitales p de los carbonos adyacentes dando lugar a la formación de orbitales π . Esto propicia la formación de un enorme orbital

molecular deslocalizado entre los átomos de carbono de la capa de grafeno que permite el movimiento de los electrones a lo largo del plano basal, lo cual explica la notable conductividad de este material [10].

1.1.1. Propiedades del grafeno

Además de su excelente conductividad eléctrica ($15000 \text{ S/cm}^2\text{V}$), el grafeno posee gran diversidad de propiedades como gran flexibilidad mecánica, un módulo de Young de hasta 1 TPa, transparencia óptica, un área superficial de $2630 \text{ m}^2/\text{g}$, una conductividad térmica ($1500\text{-}2500 \text{ W/mK}$) y un bajo coeficiente de expansión térmico [11-17].

1.1.2. Óxido de grafeno

Uno de los materiales más importantes en el desarrollo y búsqueda de aplicaciones del grafeno es el óxido de grafeno (GO). Al igual que el grafeno, el óxido de grafeno es un nanomaterial de carbono que posee una gran área superficial y en su forma prístina y aislada también es un material monocapa. Su obtención se logra a través del uso de agentes oxidantes contra el grafeno, lo que causa la introducción de nuevos grupos oxigenados [18]. A diferencia del grafeno, el óxido de grafeno no solo está constituido por una red de carbonos con hibridación tipo sp^2 , sino que, además, esta red hexagonal se encuentra interrumpida por los grupos funcionales oxigenados introducidos por la oxidación [19] y que están en carbonos con hibridación sp^3 (figura 4). Estos nuevos grupos funcionales hacen que el óxido de grafeno sea una especie hidrofílica, y que ahora pueda ser dispersado en agua y diferentes disolventes orgánicos, pero también afecta de forma directa otras propiedades del material, particularmente cuando se compara con el grafeno. Por ejemplo, el grafeno posee una gran conductividad eléctrica y el GO es un material no conductor debido a la interrupción de la red sp^2 .

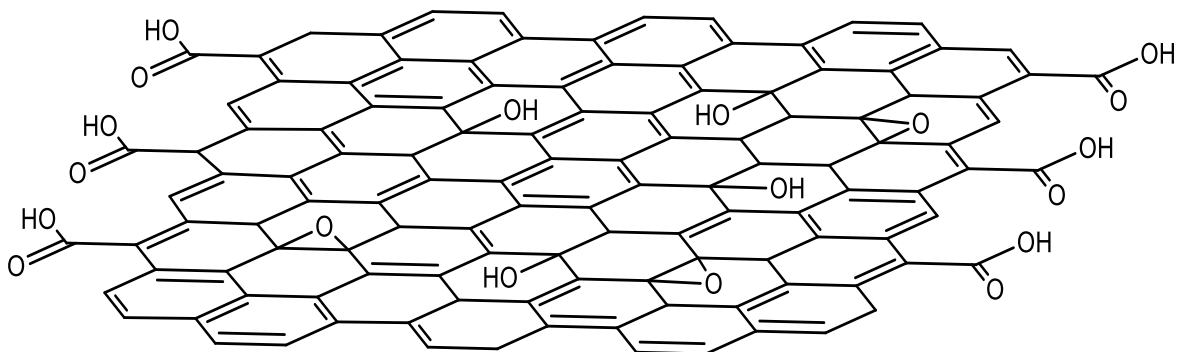


Figura 4. Estructura general del óxido de grafeno.

El GO y sus derivados son investigados para su posible aplicación en diferentes áreas como la optoelectrónica, biodispositivos, administración de fármacos, entre otros [13]. de acuerdo con algunos estudios [20, 21], cada capa de GO es considerada una red multifuncional, debido a los grupos oxigenados presentes, además de la cadena principal de carbono.

Desde su descubrimiento, la estructura del GO ha sido un tema de extenso debate ya que la estequiometría depende fuertemente del método de obtención y los agentes oxidantes que sean utilizados. Algunos de los modelos que se han propuesto hasta ahora se pueden ver en la figura 5. Actualmente el modelo de Lerf-Klinowski es el más aceptado. En su estructura propuesta, el GO está definido por dos regiones distintas; una de ellas está formada predominantemente de átomos de carbono híbridos sp^2 , y otra región que está altamente oxigenada y está formada en su mayoría por átomos de carbono con hibridación sp^3 . En esta zona, el GO posee grupos hidroxilo y éteres cíclicos a lo largo del plano basal y en los bordes de las hojas del GO se encuentran los grupos carboxílicos [13, 20].

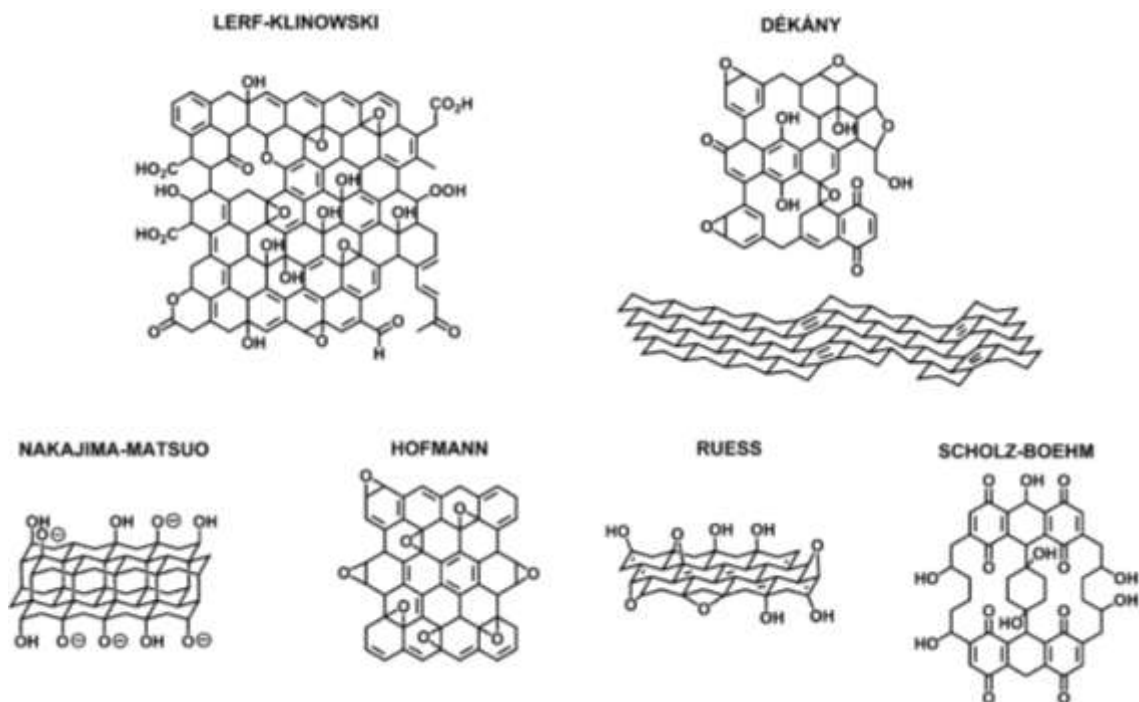


Figura 5. Estructuras propuestas para el GO. (Los más usados: Lerf-Klinowski y Dékány) [13, 21].

Se ha demostrado que la estructura del GO depende principalmente de las condiciones de oxidación con el que sea obtenido [22] y del material de grafito de partida [23]. Debido a esto, es que el GO se considera como una familia de materiales por sí misma, por lo que debe ser correcta y completamente caracterizado vía diferentes técnicas espectroscópicas, tamaño de partícula, conductividad, etcétera, antes de realizar algún tratamiento o modificación [24]. Entre las diferentes rutas para la preparación el GO se encuentran los métodos de Staudenmaier [25], Brodie [26], Hofmann [27], Hummers [28], y Tour [29] (tabla 1).

Tabla 1. Métodos usados para preparar GO. (1) Staudenmaier, (2) Brodie, (3) Hofmann, (4) Hummers, y (5) Tour [30].

Método	Oxidante	Medio de reacción	Relación carbono oxígeno ^a	Relación espectral I_D/I_G Raman ^a	Resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) ^a (k Ω)	Notas
1	KClO ₃	HNO ₃ fumante	1.17	0.89	1.74	-

2	KClO ₃	HNO ₃ +H ₂ SO ₄	-	-	-	KClO ₃ añadido poco a poco
3	KClO ₃	HNO ₃ no fumante	1.15	0.87	1.68	-
4	KMnO ₄ +NaNO ₃	H ₂ SO ₄ conc.	0.84	0.87	1.98	Modificaciones pueden eliminar la necesidad de NaNO ₃
5	KMnO ₄	H ₂ SO ₄ +H ₃ PO ₄	0.74	0.85	2.15	-

^aReproducido de una comparación ya reportada de los diversos métodos de preparación [31].

1.1.3. Papel de óxido de grafeno

El papel de óxido de grafeno (GOP por sus siglas en inglés *Graphene Oxide Paper*) es un material laminar macroscópico nanoestructurado compuesto de hojas apiladas de grafeno oxidado que posee grupos funcionales oxigenados como éteres cíclicos, hidroxilos y carboxílicos [32-35]. Las hojas de GO apiladas se encuentran interactuando principalmente mediante puentes de hidrógenos entre los diferentes grupos oxigenados presentes y como resultado de su arreglo, el GOP es macroscópicamente un material flexible y rígido que se puede doblar, arrugar e, inclusive, ser estirado hasta cierto punto, a pesar de que llegue a ser de un grosor similar al papel ordinario [36]. La obtención del GOP puede fácilmente llevarse a cabo mediante la evaporación de dispersiones del GO, procesos de spin-coating o filtración dirigida por vacío, y pueden obtenerse GOP con espesores entre 1 a 30 μm .

En comparación con otros materiales laminares como el grafito o en forma de papel como el buckypaper que está compuesto por nanotubos de carbono, la estructura entretejida del GOP permite que las hojas de GO puedan desplazarse uno sobre otro al aplicar una fuerza, de modo que en forma colectiva el material se vuelve flexible y con mejores propiedades mecánicas [37].

La superficie de las hojas del GO, ya sea en polvo o en forma de papel, puede ser modificada químicamente (covalentemente, no covalentemente, iónica o por enlaces de coordinación) y posteriormente se podría utilizar para fabricar sensores [38], celdas de combustible [39], y filtros químicos [40].

1.1.4. Reactividad química y funcionalización del GO

La gran presencia de grupos oxigenados en el GO proporciona oportunidades únicas para su modificación química a través de reacciones orgánicas clásicas como la amidación y la esterificación, entre otras [13], como puede observarse en la figura 6, para modificar sus propiedades químicas y físicas, como la conductividad, la estabilidad térmica y mecánica, o su comportamiento en diferentes disolventes y formar una dispersión estable [15, 32, 41]. Este tipo de modificaciones pueden llevarse a cabo vía funcionalización covalente y no covalente.

La funcionalización covalente consiste en la adición de nuevos grupos funcionales a partir de métodos de síntesis químicos, como se puede observar en la figura 6, dando a lugar a la formación de nuevos enlaces y no solo a interacciones residuales como fuerzas de dispersión o fuerzas de Van der Waals. La gran mayoría de estos métodos de síntesis requieren de grandes cantidades de disolventes orgánicos y del uso de reactivos como el cloruro de tionilo (SOCl_2) o carbodiimidas como la N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC) como agente de acoplamiento, con el fin de producir grupos más reactivos y realizar una amidación o esterificación [42-49], los cuales tienen propiedades corrosivas y tóxicas, haciendo que este tipo de procesos tengan un fuerte impacto perjudicial al medio ambiente. Esto ha derivado en la búsqueda de procesos ecológicamente amigables y tecnologías más "verdes" dentro de la química de este tipo de nanomateriales [50].

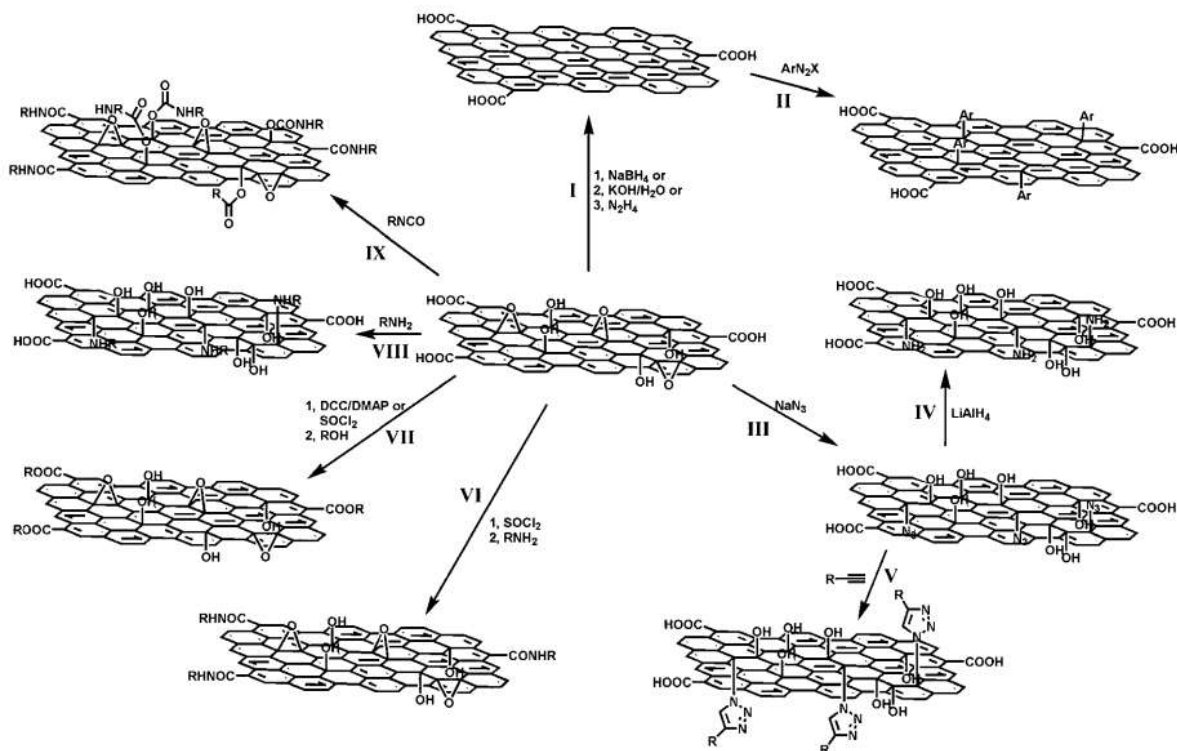


Figura 6. Esquema de diferentes rutas de funcionalización covalente del GO [51].

1.1.4.1. Funcionalización de los grupos ácidos carboxílicos del GO

Los ácidos carboxílicos presentes en el GO pueden ser funcionalizados mediante la derivatización que se usa en los métodos clásicos de química orgánica que consisten en la activación de los grupos utilizando cloruro de tionilo (SOCl_2) [52], o carbodiimidas ($\text{RN}=\text{C}=\text{NR}$) como el N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC) [48] y el 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)-carbodiimida (EDC) [53], con la finalidad de obtener grupos mucho más reactivos, y así, poder facilitar que una sustitución nucleofílica con grupos como aminas y alcoholes sea llevada a cabo y generar amida y ésteres. Como es el caso reportado por Zhi-Bo Liu y colaboradores (figura 7), en el cual se funcionalizó covalentemente GO con porfirinas y fulerenos para generar un material híbrido con propiedades de óptica no lineal [54]. La metodología consistió en mezclar la porfirina TPP-NH₂ con GO en DMF y el fulereno C₆₀(OH)_x con GO también en DMF. En ambas reacciones se añadió SOCl_2 al medio de reacción a 70°C durante 24 h. Después se adicionó trietilamina, en

DMF para la reacción con TPP-NH₂ a 130°C durante 72 h y en CHCl₃ para la reacción con fulereno. Al finalizar, los productos obtenidos fueron purificados utilizando una gran cantidad de disolvente para lavar, sonicar, filtrar y centrifugar.

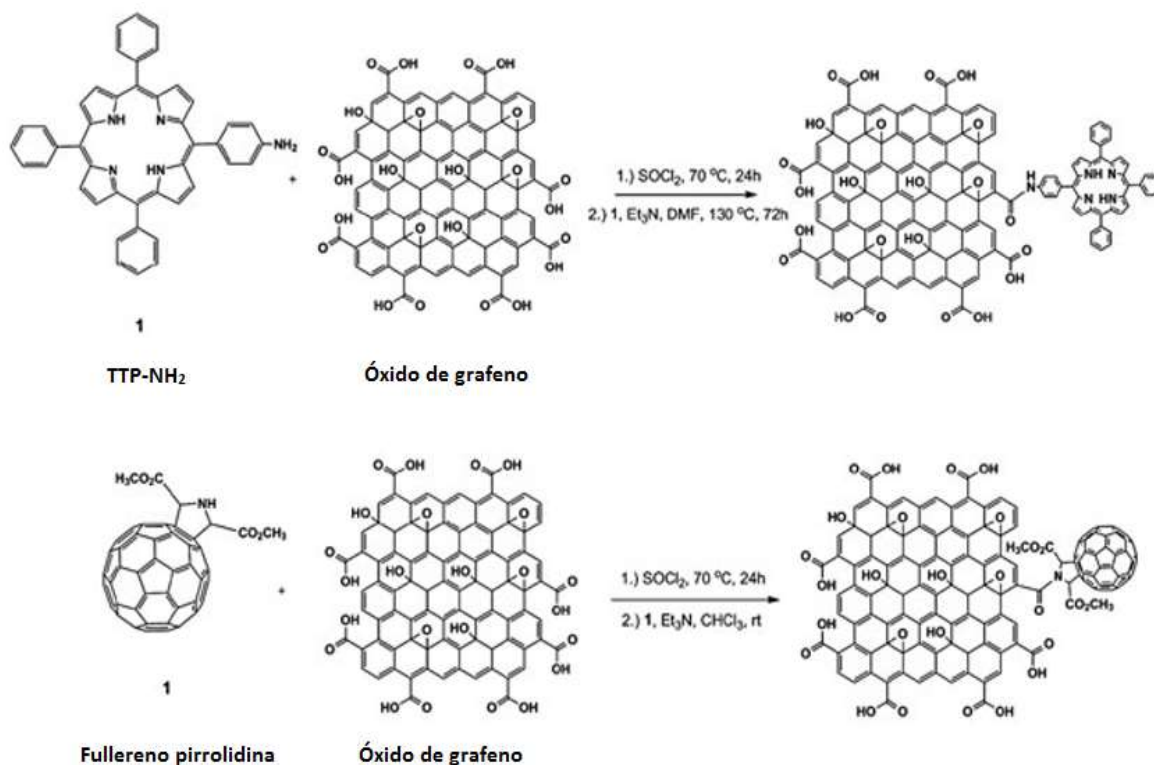


Figura 7. Funcionalización covalente de ácidos carboxílicos de GO con porfirinas y fulerenos [54].

1.1.4.2. Funcionalización de los éteres cíclicos del GO.

Los éteres cíclicos presentes en los planos basales del GO pueden ser modificados químicamente aprovechando su reactividad, mediante reacciones de apertura de anillo [55] en diferentes condiciones. El mecanismo consiste en el ataque nucleofílico sobre el carbono α por un nucleófilo como una amina o un alcohol. En el trabajo de Huafeng Wang y colaboradores [56] reportan la funcionalización covalente de GO con 3-aminopropiltrietoxisilano (ATPS), como se muestra en la figura 8. El mecanismo propuesto por los autores para la reacción es la inserción vía una reacción de tipo S_N2 entre los éteres cíclicos del

GO y los grupos aminados del APTS. EL procedimiento consistió en añadir GO y DCC como agente de acoplamiento en ATPS seguido de sonicación durante 1 hora, para después colocar la mezcla obtenida en agitación y calentamiento a 70°C durante 24 h. La purificación del producto se realizó por centrifugación y lavados con etanol absoluto para después secar con vacío.

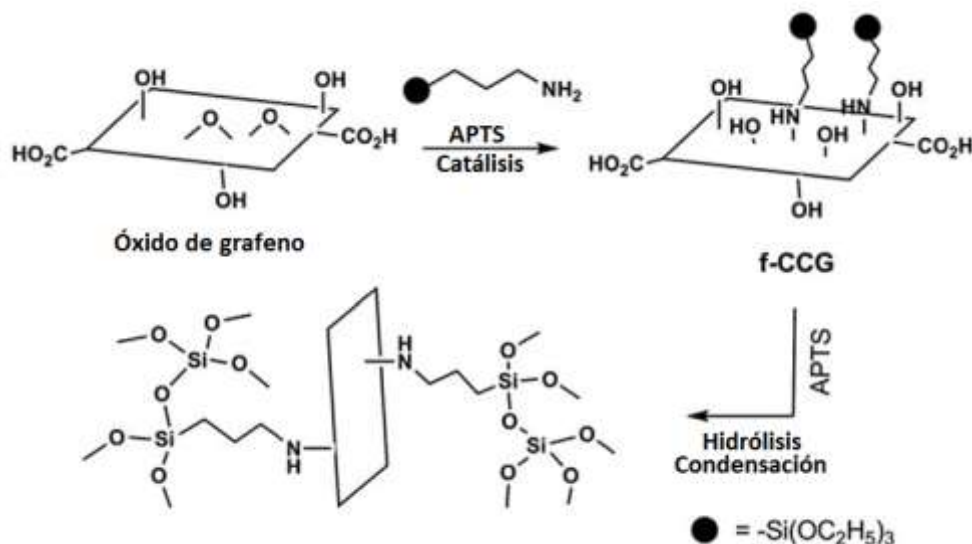


Figura 8. Funcionalización covalente de los éteres cíclicos del GO con ATPS [56].

1.1.5. Aplicaciones del GO

Una de las ventajas del GO es su habilidad para dispersarse en agua y otros disolventes orgánicos, así como en diferentes matrices debido a los grupos oxigenados que posee. Aunque debido a que estos grupos oxigenados convierten al GO en un material no conductor debido a que rompen la red sp^2 del grafeno, la conductividad eléctrica se puede mejorar realizando la reducción del GO y obteniendo GO reducido (rGO). Sin embargo, al realizar la reducción, el rGO pierde la habilidad de dispersarse debido a su tendencia a formar agregados.

Se han desarrollado diversas aplicaciones para el rGO y el GO, ya sea en polvo o en forma de papel. Algunos dispositivos como transistores de efectos de campo que usan rGO como sensores y biosensores [57, 58].

Debido a la gran área superficial del GO y el rGO, se han considerado para su uso como electrodos en baterías y capacitores de doble capa, celdas de combustible y celdas solares [59, 60]. En el año 2014, Bo y colaboradores fabricaron sensores de gas y supercapacitores reduciendo GO con ácido cafeico y encontraron que tenía un buen rendimiento para la detección de potencial y aplicaciones de almacenamiento de energía [61]. Además, el GO y el GOP ha sido utilizado en el campo de la purificación de agua como filtro o membrana. El GOP presenta una buena capacidad de absorción de iones de Cd(II), Co(II), Au(III), Pd(II), y Pt(IV) gracias a la estabilidad de su estructura [62].

1.1.6. Hacia una funcionalización ecológicamente más amigable

La definición de química verde expresa la necesidad de buscar nuevas e innovadoras formas de llevar a cabo procesos que involucren la conservación de energía, el reemplazo del uso de sustancias peligrosas y reducir la cantidad de residuos que se generan. En el presente trabajo, se propone evaluar tres diferentes técnicas de funcionalización, la funcionalización en fase gas, la funcionalización solvotermal y la funcionalización por fusión. Estas técnicas pueden ser consideradas como amigables con el medio ambiente debido a que coincide al menos con cuatro de los principios de la química verde. En las tres técnicas de funcionalización antes mencionadas, se evita el uso de agentes como el SOCl_2 y las carbodiimidias como catalizador. Los 12 principios de la química verde se pueden enlistar a continuación. Las técnicas de funcionalización que se proponen usar cumplen con los principios uno, dos, tres y seis, principalmente.

1. Prevenir la generación de residuos.
2. Economía atómica.
3. Síntesis menos tóxicas.
4. Diseño de productos seguros.
5. Empleo de disolventes seguros.
6. Disminución del consumo de energía.
7. Uso de materias primas renovables.
8. Reducción de productos derivados.
9. Empleo de procesos catalíticos.
10. Diseño para la degradación.
11. Análisis de contaminantes en tiempo real.
12. Minimización de riesgos de accidentes químicos.

1.1.7. Funcionalización de papel de óxido de grafeno en fase gas

El desarrollo de materiales híbridos con base de óxido de grafeno en búsqueda de diferentes aplicaciones como la liberación de fármacos, sensores, compósitos o su uso como soporte en el área de nanocatálisis, requiere de la exploración de distintas formas de modificar el nanomaterial químicamente con la finalidad de ajustar o modular sus propiedades intrínsecas. La modificación del GO puede llevarse a cabo a través de la introducción de nuevos grupos funcionales en los bordes y planos basales de sus hojas. Sin embargo, la funcionalización química del óxido de grafeno, como se muestra en la sección 1.1.4., requiere del uso de grandes volúmenes de disolventes orgánicos y tiempos largos de reacción, lo que termina produciendo una gran cantidad de residuos y desechos tóxicos. La necesidad de reducir el impacto ambiental en este tipo de procesos de funcionalización ha motivado y atraído la atención de la comunidad científica a buscar e implementar nuevas metodologías que sean ecológicamente más amigables.

Basiuk y colaboradores han desarrollado métodos libres de disolventes para la funcionalización de nanomateriales de carbono, principalmente basados en reacciones de amidación y adiciones nucleofílicas [50]. Dentro de los métodos desarrollados destaca la funcionalización en fase gas, un procedimiento libre de disolventes y de un solo paso. Esta se basa en la activación térmica de los grupos funcionales o defectos estructurales presentes en los nanomateriales de carbono como los nanotubos de carbono y fullerenos y su funcionalización con compuestos reactivos que son estables y volátiles entre 150 °C y 200 °C a presión reducida [63, 64]. Utilizando esta técnica se ha reportado la aminación directa y eficiente de nanotubos de carbono con aminas alifáticas de cadena larga, produciendo cambios evidentes en su morfología y dispersibilidad [65]. Además, se demostró que con la técnica también se logra funcionalizar el papel de nanotubos de carbono conocido como "buckypaper" con aminas aromáticas y alifáticas [66, 67].

Siguiendo con la aplicación de la funcionalización en fase gas y de forma similar al "buckypaper", se ha logrado modificar covalentemente el óxido de grafeno en

forma de polvo y papel con aminas de diferente estructura. En el caso del papel de óxido de grafeno (GOP), este procedimiento no solo es conveniente para realizar una funcionalización ecológicamente amigable, sino que también permite que la integridad del material no se vea afectada durante el montaje de la reacción [1, 2, 68, 69].

Teniendo en cuenta los antecedentes mencionados anteriormente, en la primera parte de este trabajo se decidió aplicar la funcionalización en fase gas de papel de óxido de grafeno utilizando como reactivos alcoholes de distinto tamaño y observar cómo cambian las propiedades del papel de óxido de grafeno y, después, compararlas con los cambios que la funcionalización con aminas produce. (la funcionalización con las aminas ha sido previamente estudiada en los trabajos [1, 2]).

1.1.8. Funcionalización solvotermal de óxido de grafeno

La superficie del óxido de grafeno, rica en grupos funcionales oxigenados, proporciona oportunidades únicas para realizar su modificación química a través de transformaciones orgánicas clásicas y así, poder transformar o modular sus propiedades químicas y físicas. La adición de especies nucleofílicas, como aminas y alcoholes, producen grupos amidas o ésteres al enlazarse covalentemente a los grupos carboxílicos de los bordes de las hojas individuales del GO. La funcionalización con alcoholes, al igual que con aminas, también requiere de la previa activación química con cloruro de tionilo o de carbodiimidas como agentes de acoplamiento, y requiere que el GO sea dispersado en disolventes como el THF, DMF o etanol. La metodología no está limitada al uso de moléculas pequeñas, oligómeros y especies poliméricas también pueden ser empleadas para la funcionalización. Un ejemplo de este método fue reportado por Veca y colaboradores, en el cual llevaron a cabo la funcionalización de los grupos carboxílicos con poli(vinil)alcohol (PVA) formando enlaces de tipo éster, y el compuesto obtenido resultó ser soluble, lo que permitiría su procesamiento en disolución y la posible fabricación de compósitos si la necesidad de usar agentes dispersantes [70].

Así como la funcionalización covalente del GO con aminas requiere de volúmenes altos de disolventes orgánicos y tiempos largos de reacción, además de procesos posteriores de purificación, también la funcionalización con alcoholes lo requiere. Por lo tanto, la búsqueda de metodologías que sean ecológicamente más amigables también es de importancia en esta área.

La necesidad de reducir el impacto ambiental de este tipo de procesos de funcionalización ha motivado y atraído la atención de la comunidad científica a buscar e implementar nuevas metodologías que sean ecológicamente amigables. En el capítulo anterior, se experimentó con la funcionalización en fase gas de los grupos oxigenados presentes en el papel de óxido de grafeno con alcoholes, sin embargo, el procedimiento es ideal para reactivos que son estables y volátiles entre 150 °C y 200 °C a presión reducida, por lo que la funcionalización con etanol y propanol no parecería ser lo ideal, debido a que son sustancias de gran volatilidad y con alta presión de vapor, a pesar de que permite mantener la integridad del material.

Teniendo en cuenta lo anteriormente mencionado, en la segunda parte de este trabajo se propone utilizar y evaluar una ruta alternativa a la funcionalización en fase gas que también sea ecológicamente amigable. La ruta utilizada será una metodología solvotermal. La síntesis solvotermal se refiere a reacciones heterogéneas en medio líquido, el cual es calentado dentro de un recipiente cerrado por encima de su punto de ebullición, lo cual generará una presión superior a la atmosférica. El líquido utilizado habitualmente suele ser agua, y se conoce como técnica hidrotermal en la que la reacción se realiza a más de 100 °C y 1 atm [71]. El método solvotermal, aunque no es un método de muy altas presiones ni de muy altas temperaturas, presenta interesantes ventajas que son aprovechadas en la preparación de materiales que se descomponen a elevadas temperaturas, materiales muy poco solubles o reactivos, polimorfos de baja temperatura, especies con estados de oxidación controlados o no usuales, monocristales, etc.

La presión de vapor alta de los distintos tipos de alcoholes por encima de 1 atm hace que estos compuestos sean candidatos ideales para llevar a cabo la

funcionalización solvotermal del óxido de grafeno. Además, el estudio de la reactividad de los alcoholes como disolvente resulta de gran interés debido a que, en diferentes trabajos, la funcionalización del óxido de grafeno se realiza utilizando etanol o propanol como disolvente y medio de reacción [72-76].

1.1.9. Funcionalización de óxido de grafeno con polímeros

En cuanto a la modificación covalente del GO, se encuentra también el desarrollo de materiales híbridos a través de la funcionalización con polímeros.

El grupo de Liu y colaboradores han obtenido GO funcionalizado con polietilenglicol (PEG) usando una reacción de amidación catalizada por carbodiimida. El compuesto obtenido (figura 9) presentó gran estabilidad en medios biológicos y es usado para la entrega del fármaco contra el cáncer SN-38, que es insoluble, que interactúa por medio de apilamiento π - π [77]. Por otro lado, Jin y colaboradores también han sintetizado diferentes nanohojas de GO funcionalizado con polietilenglicoldiamina (PEGDA) de diferente peso molecular, vía una reacción de amidación. El compuesto con aminas libres podría mejorar selectivamente la actividad de la tripsina y la estabilidad térmica de tres importantes serina proteasas (tripsina, quimotripsina y proteinasa K) [78].



Figura 9. Esquema del compuesto obtenido con SN-38 GO-PEG [77].

De manera similar al GO funcionalizado con PEG que se obtiene, se puede llevar a cabo la amidación entre los ácidos carboxílicos del GO y los grupos amina de la polietilenimina (PEI) usando una carbodiimida como catalizador (figura 10). El GO modificado se usa en la preparación de un nanocompósito con plata para mejorar la estabilidad y disminuir la citotoxicidad de las nanopartículas de plata. El material obtenido exhibe una mayor actividad antibacteriana y estabilidad que el que se obtiene al estabilizar nanopartículas de plata con polivinilpirrolidona, resultando en un efecto antibacteriano a largo plazo [79].

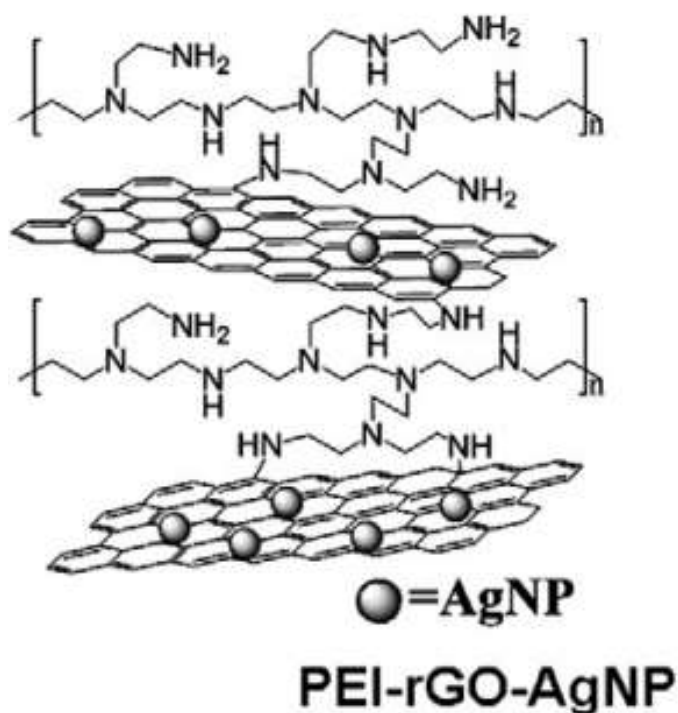


Figura 10. Compósito obtenido entre GO-PEI y nanopartículas de plata [79].

En la última parte de este trabajo se decidió desarrollar una metodología de funcionalización por fusión, la cual es ecológicamente amigable, para la modificación química del óxido de grafeno con polímeros basada en la activación térmica de los grupos presentes en el GO, esto debido a que, a diferencia de los dos capítulos anteriores, los reactivos a utilizar no se evaporan a temperaturas menores que 200 °C.

CAPÍTULO 2. Objetivos e hipótesis

2.1. Objetivos generales

- Realizar el estudio del cambio en la mojabilidad, el módulo de Young y la conductividad eléctrica del papel de óxido de grafeno (GOP) prístino y el GOP funcionalizado con aminas y funcionalizado con alcoholes.
- Obtener materiales con base de óxido de grafeno funcionalizados con alcoholes de diferente tamaño aplicando el método solvotermal.
- Obtener materiales híbridos con base de óxido de grafeno mediante su funcionalización covalente con los polímeros polietilenimina (PEI) y polietilenglicoldiamina (PEGDA).

2.2. Objetivos particulares

- Aplicar la metodología de funcionalización en fase gas al GOP con alcoholes de diferente longitud, etanol, 2-propanol, 1-hexanol, 1-octanol y 1-octadecanol.
- Caracterizar el GOP funcionalizado con alcoholes mediante espectroscopía FTIR y Raman.
- Medir la conductividad, el módulo de Young y la mojabilidad del GOP prístino y funcionalizado con aminas y funcionalizado con alcoholes.
- Realizar la funcionalización covalente de óxido de grafeno (GO) con alcoholes alifáticos, etanol, 2-propanol, 1-hexanol, 1-octanol y 1-octadecanol, mediante la activación térmica de los grupos oxigenados, utilizando una técnica solvotermal.
- Caracterizar los materiales funcionalizados obtenidos mediante espectroscopía FTIR, Raman, XPS y termogravimetría.
- Funcionalizar óxido de grafeno (GO) de forma covalente con los polímeros polietilenimina (PEI) y polietilenglicoldiamina (PEGDA) a través de la activación térmica de los grupos carboxílicos y éteres cíclicos, por medio de una técnica libre de disolventes.
- Caracterizar los materiales híbridos utilizando espectroscopía FTIR y Raman.

2.3. Hipótesis

- Es posible llevar a cabo la funcionalización en fase gas del papel de óxido de grafeno (GOP) con los alcoholes etanol, 2-propanol, 1-hexanol, 1-octanol y 1-octadecanol y así, poder comparar los cambios que esta

produce en la mojabilidad, el módulo de Young y la conductividad eléctrica con los cambios del GOP funcionalizado con las aminas 1-aminopireno (AP), 1,5-diaminonaftaleno (DAN), 1-octadecilamina (ODA) y 1,12-diaminodecano (DAD).

- Es posible realizar la funcionalización covalente de óxido de grafeno (GO) con los alcoholes etanol, 2-propanol, 1-hexanol, 1-octanol y 1-octadecanol mediante la metodología de funcionalización solvotermal.
- Es posible la obtención de sistemas híbridos con base de óxido de grafeno (GO) y los polímeros polietilenimina (PEI) y polietilenglicoldiamina (PEGDA) mediante la aplicación de la funcionalización por fusión.

CAPÍTULO 3. Desarrollo experimental

3.1. Obtención de papel de óxido de grafeno

La obtención del papel de óxido de grafeno (GOP) consta principalmente de tres pasos: primero se preparó una dispersión de óxido de grafeno en agua. Después, la dispersión se filtró en un equipo de filtración lenta utilizando un filtro de membrana de acetato de celulosa. Luego el papel se guardó en un desecador cerrado al vacío y se dejó secar. Por último, se despegó el papel del filtro de celulosa. (los detalles pueden encontrarse en la referencia [2])

3.2. Funcionalización en fase gas de GOP con alcoholes

Para la funcionalización covalente del GOP obtenido (figura 11) se utilizó el procedimiento previamente mencionado de funcionalización en fase gas. La metodología consiste en colocar la muestra de GOP dentro de un reactor Pyrex (figura 12) con el alcohol en una relación 1:5 masa/masa, respectivamente. Previo a la reacción, se realizó una desgasificación durante una hora a 50 °C para etanol y 2-propanol, y a 80 °C para los alcoholes restantes, con un vacío continuo de 10^{-2} Torr. Posteriormente, el reactor fue calentado a 170 °C con un vacío estático de dos horas para el etanol y el 2-propanol, y con vacío intermitente para los demás alcoholes. Finalizado el tiempo de reacción, se disminuyó la temperatura a 80 °C y se aplicó un vacío continuo durante una hora con la finalidad de remover el exceso de alcohol que no reaccionó. Los detalles del procedimiento para realizar la funcionalización con aminas en fase gas y su caracterización se encuentran bien descritos en las referencias [1, 2, 68]. Las estructuras de las aminas que se usaron en la funcionalización se muestran en la figura 13.

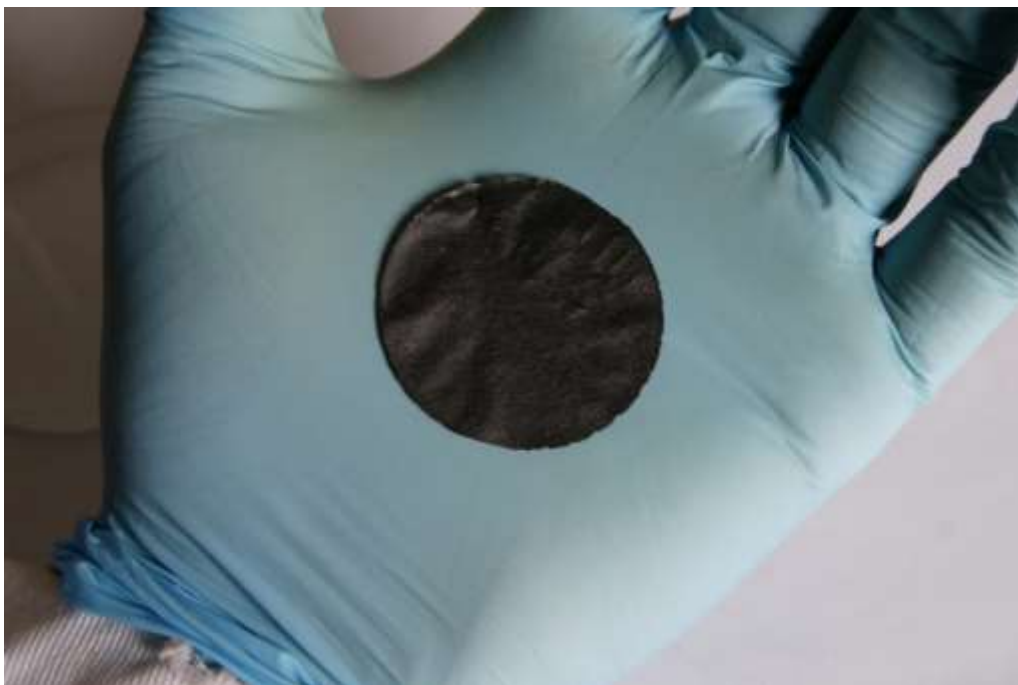


Figura 11. Ejemplar de papel de óxido de grafeno obtenido. [1, 2]



Figura 12. Sistema de funcionalización de papel de óxido de grafeno.

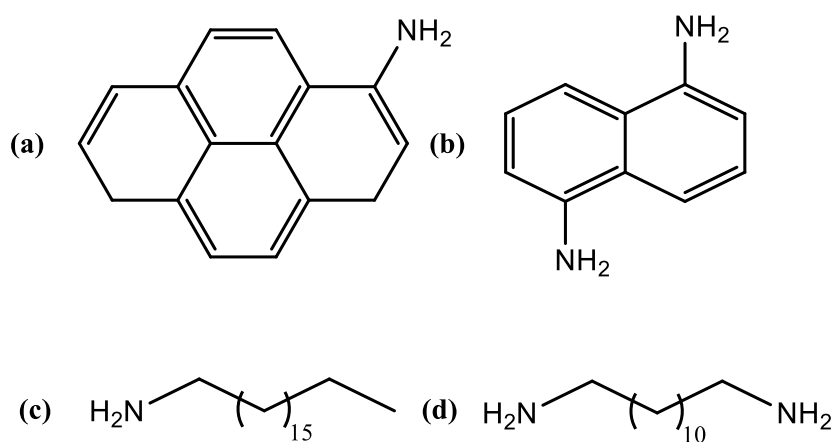


Figura 13. Estructuras químicas de 1-aminopireno (AP) (a), 1,5-diaminonaftaleno (DAN) (b), 1-octadecilamina (ODA) (c) y 1,12-diaminododecano (DAD) (d).

3.3. Funcionalización solvotermal de GO con alcoholes

Para la funcionalización covalente del óxido de grafeno se realizó un procedimiento solvotermal, esto significa que el disolvente utilizado no solo funciona como un medio, sino también funciona como reactivo. El procedimiento fue llevado a cabo en un reactor de acero inoxidable (figura 14), dentro del cual se mezclaron el polvo de óxido de grafeno (20 mg) con los diferentes alcoholes (1.5 mL). La estructura de los alcoholes utilizados es representada en la figura 15.



Figura 14. Reactor utilizado para la funcionalización solvotermal.

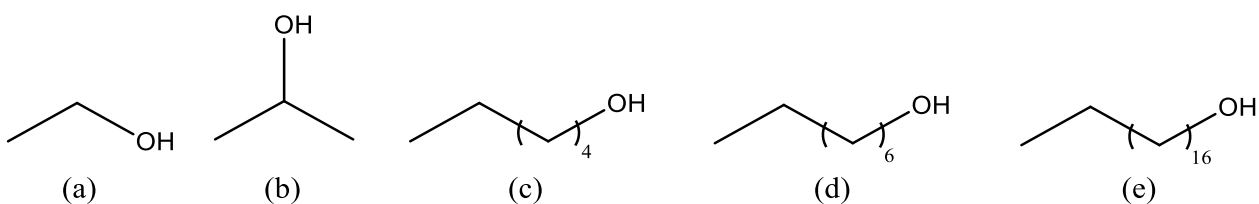


Figura 15. Estructuras del etanol (a), 2-propanol (b), 1-hexanol (c), 1-octanol (d) y 1-octadecanol (e).

Después de mezclar los componentes, el reactor fue calentado a 170 °C durante 3 horas para la funcionalización con los alcoholes. En esta etapa el alcohol se evapora dentro del reactor, lo que permite que puedan penetrar y estar en contacto con el GO, además de aumentar la presión dentro del reactor. Habiendo

transcurrido las tres horas, el compuesto obtenido se colocó dentro de un reactor Pyrex para su desgasificación a 80 °C durante una hora, con el fin de eliminar del medio el alcohol que no haya reaccionado.

3.4. Funcionalización por fusión de GO con polímeros

Para la funcionalización covalente del óxido de grafeno con polímeros, la reacción fue llevada a cabo en un reactor de acero inoxidable, dentro del cual se mezcló el polvo de óxido de grafeno con los dos diferentes polímeros. La estructura de los polímeros utilizados es representada en la figura 16.

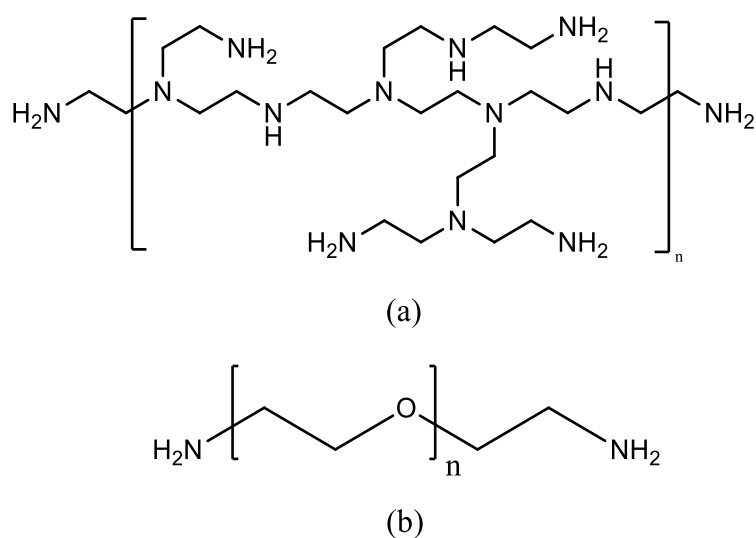


Figura 16. Estructuras del PEI (a) y PEGDA (b).

Después de mezclar los componentes, el reactor fue calentado a 170 °C durante 3 horas para la funcionalización con los polímeros. En esta etapa el polímero se funde dentro del reactor estando en contacto con el GO y se lleva a cabo la reacción. Habiendo transcurrido las tres horas, el compuesto obtenido se dejó enfriar y después, para retirar el polímero que no reaccionó, se realizaron algunos lavados con agua y ciclos de decantación, y, por último, se secó utilizando una bomba de vacío.

CAPÍTULO 4. Papel de óxido de grafeno funcionalizado en fase gas

4.1. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se muestran los resultados obtenidos tras la funcionalización covalente del GOP con alcoholes de diferente estructura como se presenta en la figura 17.

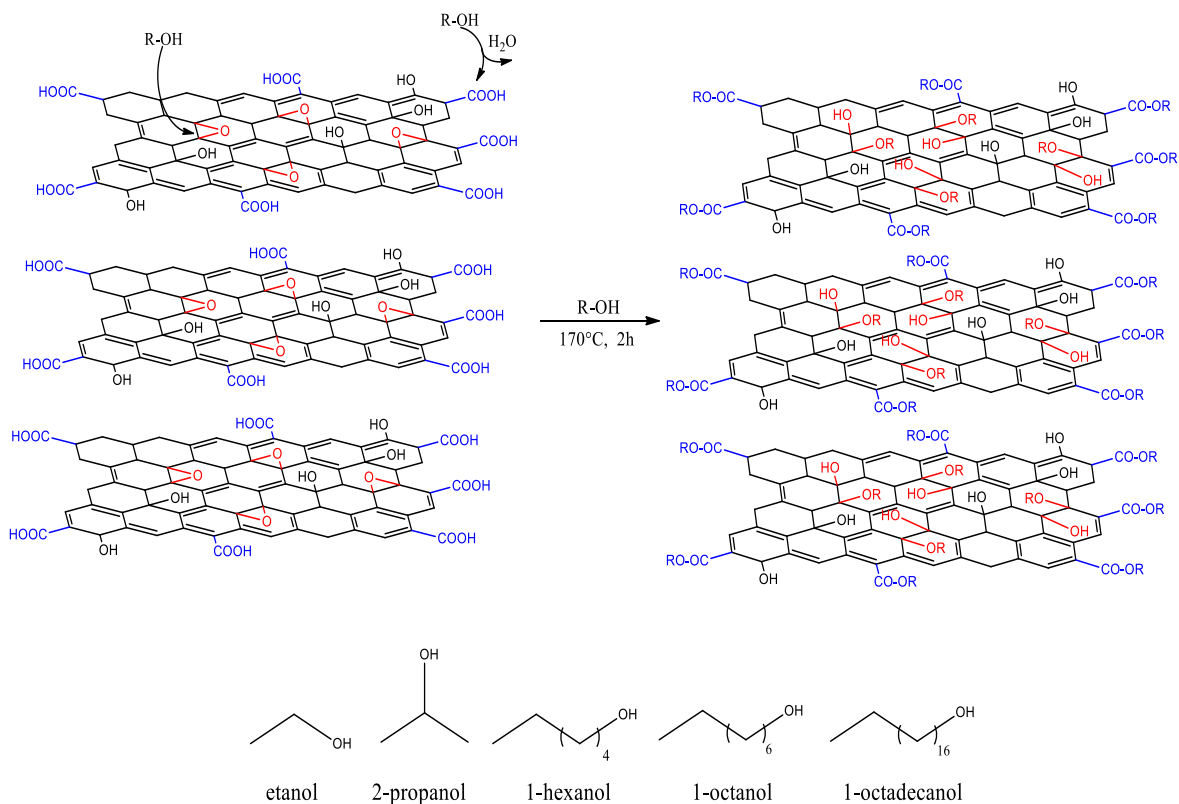


Figura 17. Esquema general de la reacción con los grupos del GOP. Existen dos rutas posibles: la reacción con los ácidos carboxílicos y la reacción con los éteres cíclicos.

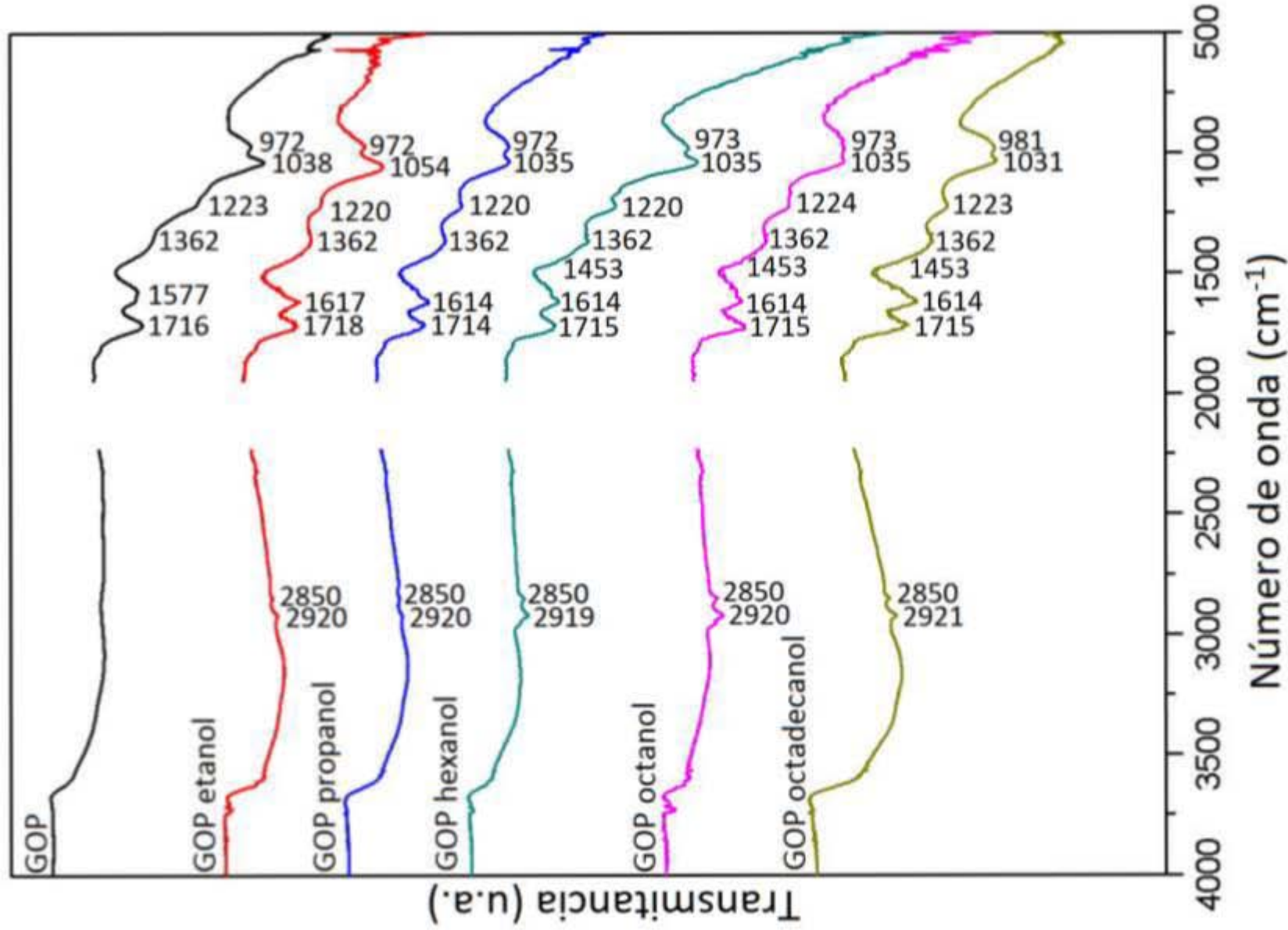


Figura 18. Espectros FTIR del GOP prístino y funcionalizado con alcoholes.

Los espectros FT-IR del GOP prístino y funcionalizado con alcoholes se muestran en la figura 18. El GOP prístino presenta las bandas típicas correspondientes a los grupos funcionales oxigenados del GO, en 1716 cm^{-1} se observa la banda correspondiente al estiramiento C=O de los grupos carboxilo. La banda que se encuentra en 1577 cm^{-1} corresponde al estiramiento de los enlaces C=C. También se observa una banda en 1223 cm^{-1} debida a los enlaces tipo éter cíclico C-O-C. Hay otra banda en 1038 cm^{-1} y está correspondiente al estiramiento C-O. Los espectros de las muestras funcionalizadas presentan cambios y estos son la aparición de dos señales alrededor de 2850 y 2920 cm^{-1} en las muestras funcionalizadas, que corresponden al estiramiento C-H de las cadenas alifáticas de los alcoholes utilizados. Un cambio muy evidente se puede observar también con la aparición de la banda alrededor de 1614 cm^{-1} asociada con vibraciones C-OH. Además, otra banda que apareció en los espectros después de funcionalizar está alrededor de 1453 cm^{-1} y se asocia con flexiones de tipo C-H, y la banda alrededor de 1362 cm^{-1} que se asocia con flexiones de tipo C-O se incrementó. La banda correspondiente a los grupos carboxilo alrededor de 1715 cm^{-1} aparece en todas las muestras funcionalizadas.

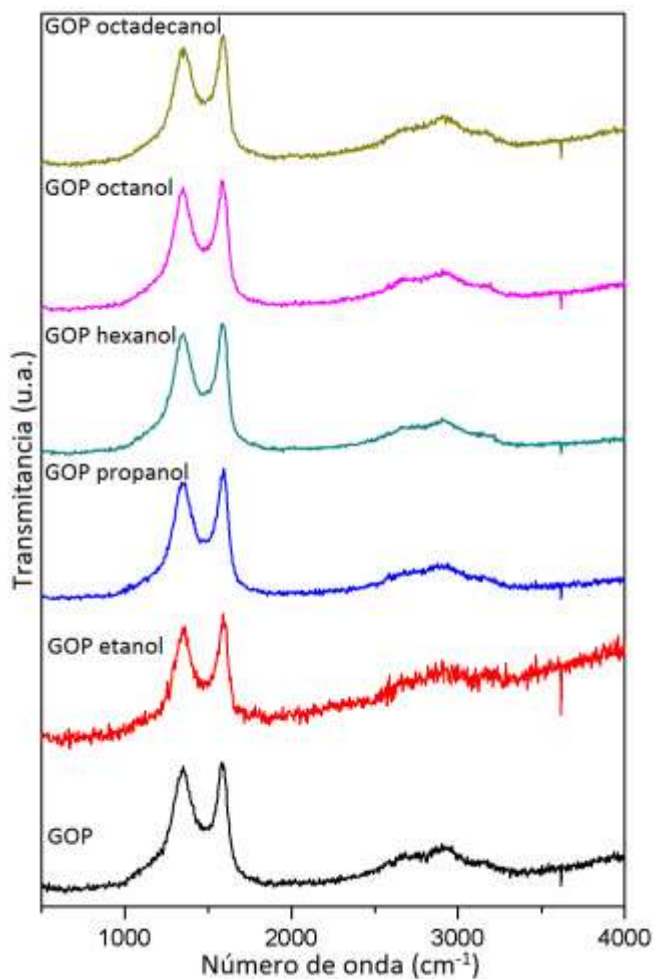


Figura 19. Espectro Raman del GOP prístino y funcionalizado con alcoholes.

En los espectros Raman obtenidos de todas las muestras presentados en la figura 19 pueden apreciarse las dos bandas características en el GO. Una es la banda de desorden (D) que se encuentra en 1350 cm^{-1} y corresponde a los defectos de la red sp^2 introducidos por los grupos oxigenados presentes en la estructura del GO y la banda G ubicada en 1591 cm^{-1} que es atribuida a la red de carbono sp^2 . Por otro lado, no se aprecia una gran diferencia en la relación entre la intensidad de la banda D y la intensidad de la banda G (I_D/I_G), que sirve como una medida de los defectos presentes en la red. La relación solo aumentó de 0.97 para GO prístino a 0.99 para las muestras funcionalizadas. Este cambio indica que no se introdujeron más defectos en la red de grafeno. Además, los sobretonos 2D y D+G son visibles en el espectro del GO prístino, ubicados en

2680 cm^{-1} y 2906 cm^{-1} respectivamente, mientras que en las muestras funcionalizadas los sobretonos también se observan definidos.

Después de la funcionalización del GOP con alcoholes, se procedió a realizar el estudio de la mojabilidad, el módulo de Young y la conductividad eléctrica del GOP funcionalizado con aminas y alcoholes. La caracterización del GOP funcionalizado en fase gas con aminas se puede encontrar en las referencias [1, 2, 68]

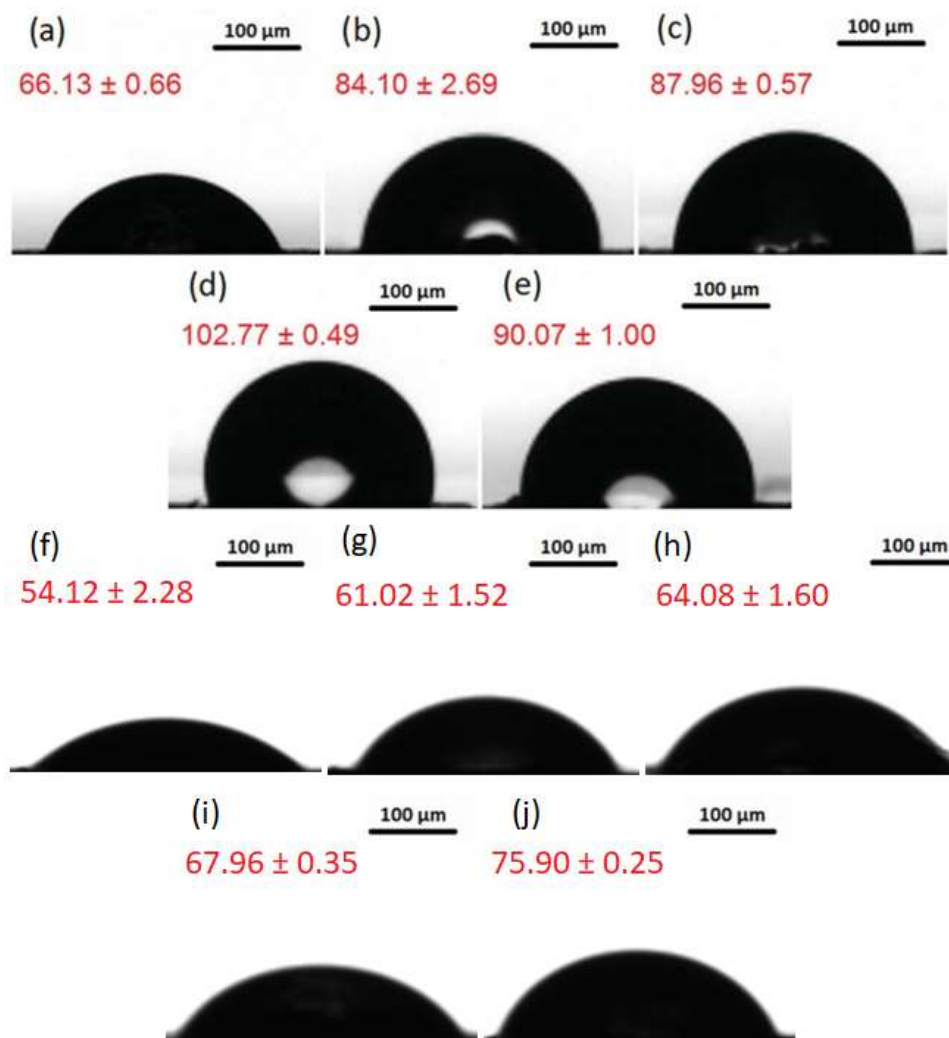


Figura 20. Ángulo de contacto de GOP prístino (a), GOP-AP (b), GOP-DAN (c), GOP-ODA (d), GOP-DAD (e), GOP-etanol (f), GOP-propanol (g), GOP-hexanol (h), GOP-octanol (i), GOP-octadecanol (j).

Se estudió la mojabilidad del GOP prístino, el GOP funcionalizado con aminas y el GOP funcionalizado con alcoholes mediante la medición del ángulo de contacto y los resultados se muestran en la figura 20. Con los valores de ángulo de contacto medidos se obtuvieron los valores de la energía libre superficial y estos se muestran en la tabla 2. La muestra de GOP prístino tuvo un valor de ángulo de contacto alrededor de 66° y una energía libre superficial de 48 mJ/m² esto debido a la presencia de grupos oxigenados funcionales que poseen las hojas de GO. Después de la funcionalización con aminas aromáticas y alifáticas, el ángulo de contacto se incrementó, mientras que la energía libre superficial disminuyó, lo que indica que hubo cambios significativos en las interacciones intermoleculares entre el líquido (agua) y el GOP después de la funcionalización. Este efecto es mayor para las muestras funcionalizadas con aminas alifáticas que con aminas aromáticas, siendo más evidente para las aminas con cadenas alifáticas largas (GOP-ODA y GOP-DAD). El valor mayor que se obtuvo de ángulo de contacto fue de la muestra de GOP-ODA (102°), la cual también posee el valor menor energía superficial (24 mJ/m²).

Por otro lado, los cambios que se obtienen con las muestras de GOP funcionalizado con alcoholes son menores. Los valores de ángulo de contacto y la energía libre superficial que se consiguen son cercanos al conseguido con el GOP prístino. La muestra funcionalizada con octadecanol presentó el valor más alto, siendo este de 75° y una energía libre superficial de 34 mJ/m².

Tabla 2. Valores de ángulo de contacto y energía superficial para GOP prístino y funcionalizado con aminas y alcoholes.

Muestra	Ángulo de contacto (°)	Energía libre superficial (mJ/m²)
(a) GOP	66.13 ± 0.66	48.43 ± 0.50
(b) GOP- AP	84.10 ± 2.69	41.18 ± 3.22
(c) GOP- DAN	87.96 ± 0.57	40.05 ± 0.74
(d) GOP –ODA	102.77 ± 0.49	24.55 ± 0.24

(e) GOP- DAD	90.07 ± 1.00	42.18 ± 0.29
(f) GOP-etanol	54.12 ± 2.28	52.09 ± 3.37
(g) GOP-propanol	61.02 ± 1.52	49.43 ± 1.10
(h) GOP-hexanol	64.08 ± 1.60	45.72 ± 2.24
(i) GOP-octanol	67.96 ± 0.35	44.57 ± 1.31
(j) GOP-octadecanol	75.90 ± 0.25	34.38 ± 1.23

Se estudió el cambio en el módulo de Young del GOP prístino, el GOP funcionalizado con aminas y el GOP funcionalizado con alcoholes, los resultados se muestran en la tabla 3. Las mediciones del módulo de Young para el GOP prístino arrojaron como resultado un valor de 13 GPa, el cual es un valor cercano al valor reportado en la referencia [32]. Las muestras funcionalizadas con aminas y funcionalizadas con alcoholes mostraron pequeños cambios, estos fueron ligeros incrementos que van de 3 a 14 GPa. Sin embargo, en el caso del GOP-ODA, se alcanzó el valor más alto de todas las pruebas con un valor de 256 GPa. Con relación a los resultados del estudio de la mojabilidad, este valor de módulo de Young puede atribuirse a que la funcionalización con ODA es capaz de generar cambios considerables en la estructura y estabilidad mecánica del GOP.

Tabla 3. Valores obtenidos del módulo de Young de GOP prístino y funcionalizado con aminas y alcoholes. (En comparación, los valores para nylon y GOP prístino reportado).

Muestra	Módulo de Young (GPa)
Nylon reportado	1.40 [80]
GOP reportado	16.6 [32], 32 [35]
Nylon obtenido	1.49
GOP obtenido	13.61
GOP-AP	16.78
GOP-DAN	17.94
GOP-ODA	256.19

GOP-DAD	21.87
GOP-etanol	15.82
GOP-propanol	16.96
GOP-hexanol	27.45
GOP-octanol	18.91
GOP-octadecanol	19.42

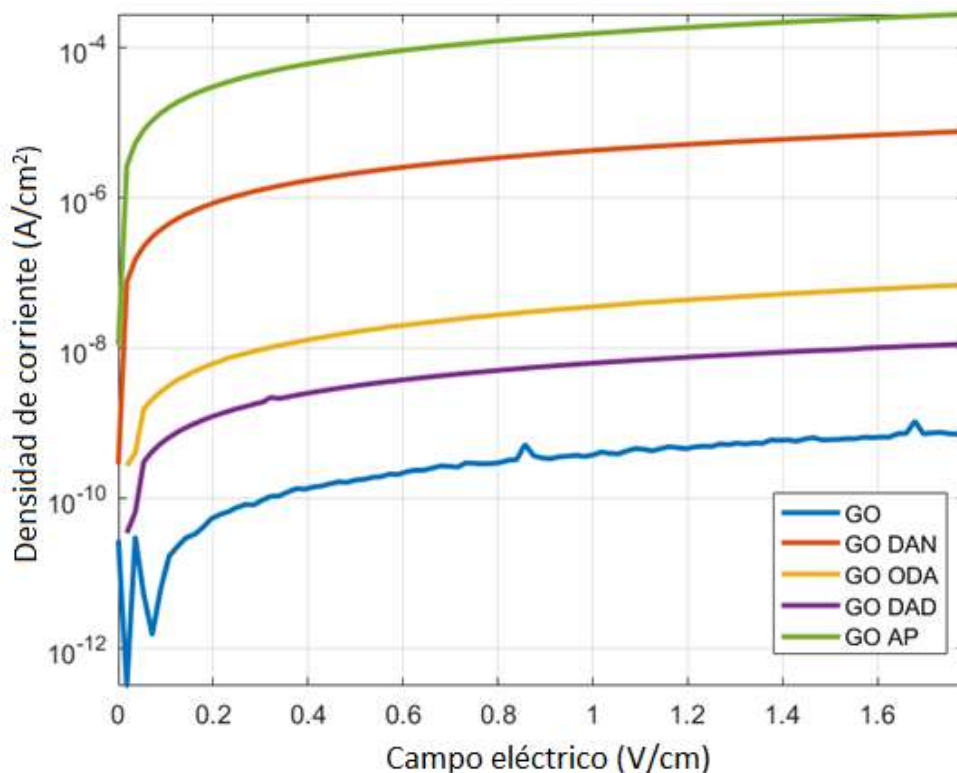


Figura 21. Mediciones de conductividad para GOP prístino y funcionalizado con aminas a temperatura y presión ambiente.

Las mediciones de conductividad del GOP prístino y funcionalizado con aminas se presentan en la tabla 4. En la figura 21 se muestran los resultados de densidad de corriente contra campo eléctrico. El GOP prístino obtuvo un valor de conductividad de 4.56×10^{-6} S/cm, mientras que las muestras con aminas aromáticas obtuvieron el valor de conductividad más grande, GOP-DAN 4.30×10^{-2} S/cm y GOP-AP 1.55 S/cm respectivamente, lo cual representa un incremento de hasta seis órdenes de magnitud. La funcionalización con las aminas alifáticas ODA y DAD también mejoraron la conductividad eléctrica del GOP prístino, el GOP-ODA incremento dos órdenes de magnitud y el GOP-DAD

incremento un orden de magnitud, 3.67×10^{-4} S/cm y 6.57×10^{-5} S/cm, respectivamente. Este incremento en la conductividad para las muestras funcionalizadas con aminos pueden ser explicadas debido a las nuevas interacciones π - π que hay entre los anillos aromáticos de AP y DAN y las hojas individuales de GO, y en cuanto a las aminos alifáticas ODA y DAD, a través de las interacciones no covalentes que hay entre las cadenas alifáticas. El efecto es más fuerte para el caso de la funcionalización con aminos aromáticas, debido a la movilidad de los electrones π . Además, resalta que la funcionalización con AP produjo el mayor incremento, lo que significa que el número de anillos aromáticos es importante para tener en cuenta.

Tabla 4. Valores de conductividad obtenidos para GOP prístino y funcionalizado con aminos.

Muestra	Conductividad (S/cm)
GOP	$(4.56 \pm 0.37) \times 10^{-6}$ [1]
GOP-AP	(1.55 ± 0.09) [1]
GOP-DAN	$(4.30 \pm 0.35) \times 10^{-2}$
GOP-ODA	$(3.67 \pm 0.09) \times 10^{-4}$
GOP-DAD	$(6.57 \pm 0.68) \times 10^{-5}$

4.2. CONCLUSIONES

La metodología de funcionalización en fase gas resultó ser una técnica sencilla para llevar a cabo la modificación química del papel de óxido de grafeno con alcoholes de distinta longitud. Con la caracterización realizada por FTIR y Raman se determinó que el GOP mostró los cambios que esperarían observarse en el material después de una funcionalización covalente con los alcoholes, principalmente mediante la apertura de éteres cíclicos, incluso a pesar de que el etanol y el 2-propanol fueran sustancias muy volátiles y con una presión de vapor alta. Las pruebas de mojabilidad demostraron que la funcionalización con las aminos ODA y DAD, y el alcohol con la cadena más larga que se usó, el

octadecanol, mostraron un incremento mayor en el ángulo de contacto y una disminución en la energía libre superficial. Las pruebas mecánicas evidenciaron que la funcionalización en fase gas con alcoholes incrementa ligeramente el valor del módulo de Young obtenido. La funcionalización en fase gas con aminas también lo incrementaron ligeramente y, además, se obtuvo el incremento más alto para la muestra GOP-ODA. Las mediciones de conductividad eléctrica del GOP funcionalizado con aminas mostraron importantes cambios, principalmente con aminas aromáticas, siendo el mayor un aumento de hasta seis órdenes de magnitud.

CAPÍTULO 5. Funcionalización solvotermal de óxido de grafeno con alcoholes

5.1. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se muestran los resultados obtenidos tras la funcionalización covalente del GO con alcoholes de diferente estructura como se presenta en la figura 22.

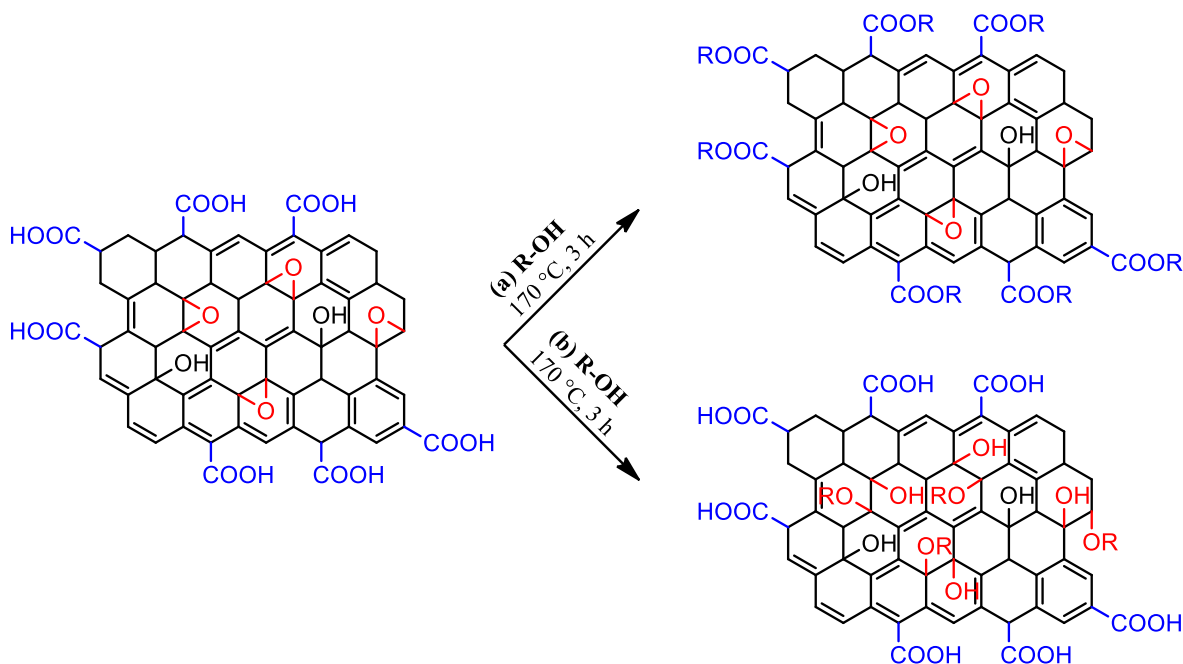


Figura 22. Esquema general de la reacción con los grupos del GO. Existen dos rutas posibles: la reacción entre los ácidos carboxílicos y los alcoholes (a) y la reacción entre los éteres cíclicos y los alcoholes (b).

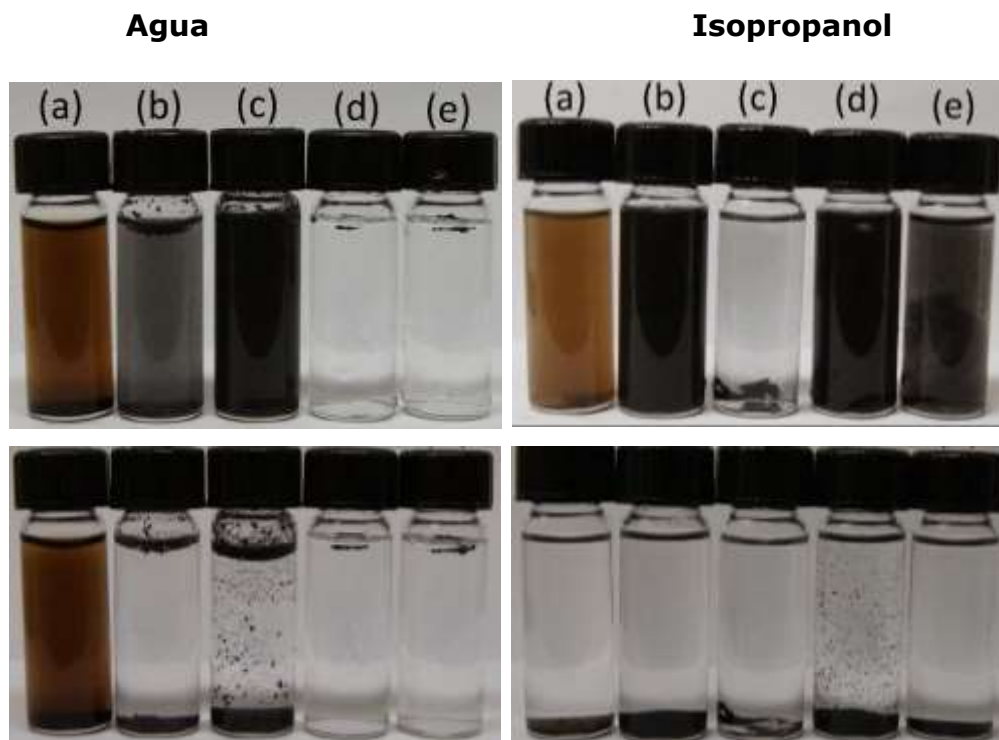


Figura 23. Pruebas de dispersión (1 mg de muestra y 2 mL de disolvente) en agua e isopropanol para las muestras de GO antes y después de funcionalizar con los alcoholes, prístino (a), etanol (b), 2-propanol (c), 1-hexanol (d) y 1-octanol (e). Las imágenes fueron tomadas 0 (arriba) y 24 (abajo) horas después de tratamiento en baño ultrasónico por 10 minutos.

Con la finalidad de observar algunos cambios en el GO se realizaron pruebas de solubilidad en agua e isopropanol para las muestras antes y después del procedimiento de funcionalización. Los resultados son presentados en la figura 23.

Se puede observar que el GO prístino formó una buena dispersión en agua e isopropanol, esto se logra gracias al gran número de grupos oxigenados presentes en la estructura del GO, dando como resultado una dispersión color café. El GO que se dispersó en agua sin sedimentarse incluso después de 48 horas mientras que el GO disperso en isopropanol se sedimentó antes de 24 horas. En cuanto a las muestras funcionalizadas con etanol y 2-propanol, estas lograron dispersarse en agua y al haber transcurrido 24 horas ya se habían sedimentado. Las muestras funcionalizadas con 1-hexanol y 1-octanol no

lograron dispersarse en agua. En isopropanol, las muestras se dispersaron después del baño ultrasónico, a excepción de la muestra funcionalizada con 2-propanol, y al transcurrir 24 horas, las muestras funcionalizadas y el GO prístino se sedimentaron.

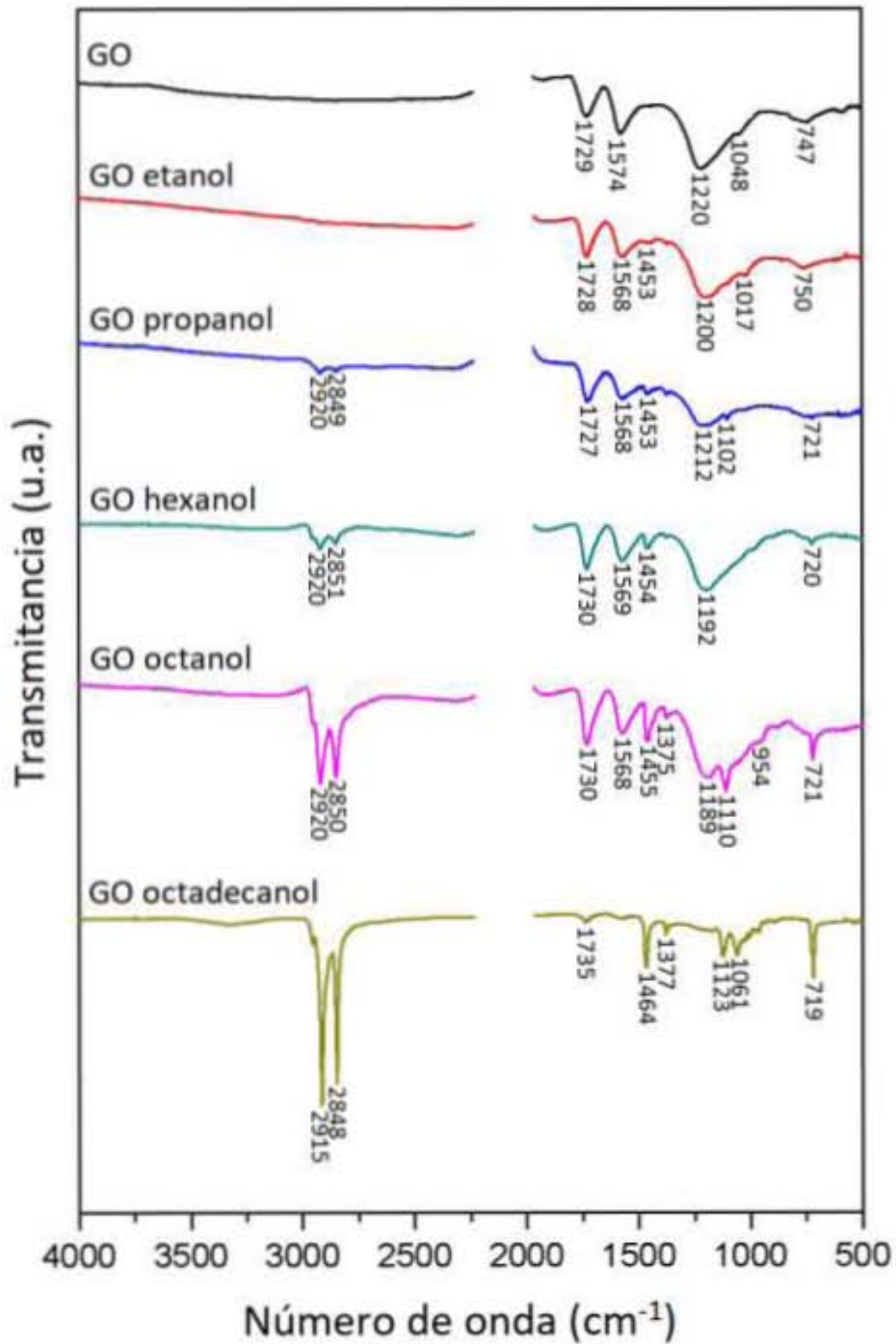


Figura 24. Espectros FTIR del GO prístino y funcionalizado con alcoholes.

Los espectros FT-IR de GO prístino y funcionalizado se muestran en la figura 24. El GO prístino presenta las bandas típicas correspondientes a los grupos funcionales oxigenados del GO, en 1729 cm^{-1} se observa la banda correspondiente al estiramiento C=O de los grupos carboxilo. La banda que se encuentra en 1574 cm^{-1} corresponde al estiramiento de los enlaces C=C. También se observa una banda intensa en 1220 cm^{-1} debida a los enlaces de los éteres cíclicos C-O-C. Hay otra banda en 1048 cm^{-1} y está correspondiente al estiramiento C-O. Los espectros de las muestras funcionalizadas presentan cambios importantes y estos son la aparición de dos señales alrededor de 2849 y 2920 cm^{-1} en las muestras funcionalizadas, (exceptuando la muestra que se funcionalizó con etanol), que corresponden al estiramiento C-H de las cadenas alifáticas de los alcoholes utilizados. Además, otra banda que apareció en los espectros después de funcionalizar está alrededor de 1453 cm^{-1} y se asocia con flexiones de tipo C-H. Se observan también cambios importantes en el intervalo entre 1380 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} , zona correspondiente a los grupos oxigenados éter e hidroxilos. La banda correspondiente a los grupos carboxilo alrededor de 1729 cm^{-1} aparece en todas las muestras funcionalizadas, sin embargo, en la muestra con octadecanol la banda se ve bastante disminuida en comparación con las demás muestras, debido a la cantidad de grupos $-\text{CH}_2$ que tiene el alcohol, lo que incrementa la intensidad de sus señales.

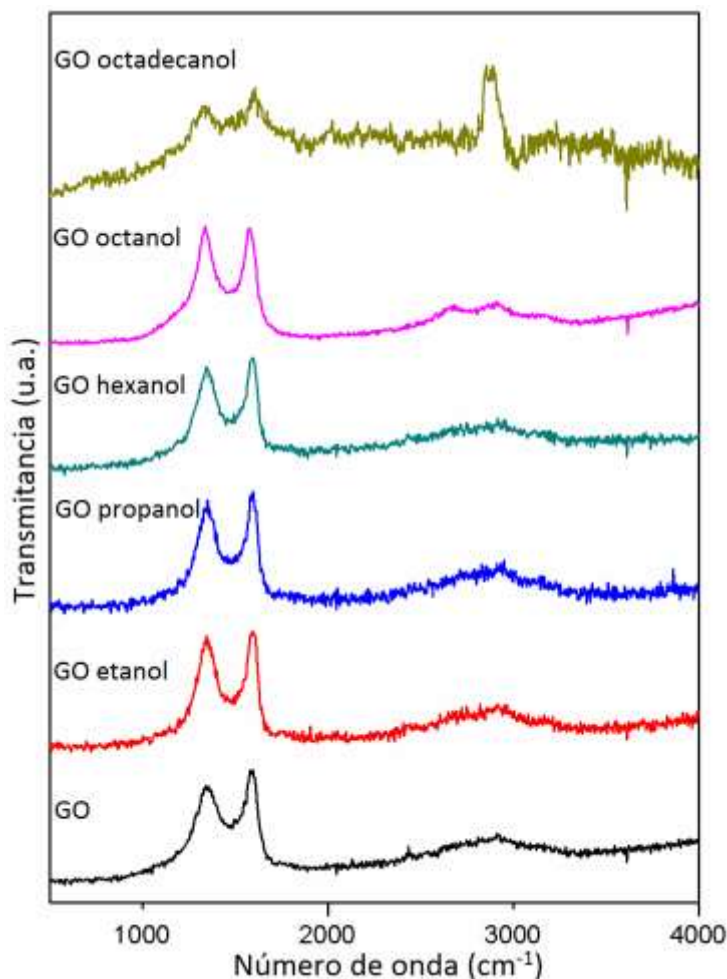


Figura 25. Espectro Raman del GO prístino y funcionalizado con alcoholes.

En los espectros Raman obtenidos de todas las muestras mostrados en la figura 25 pueden apreciarse las dos bandas características en el GO. Una es la banda de desorden (D) que se encuentra en 1350 cm^{-1} y corresponde a los defectos de la red sp^2 introducidos por los grupos oxigenados presentes en la estructura del GO y la banda G ubicada en 1593 cm^{-1} que es atribuida a la red de carbono sp^2 . Por otro lado, no se aprecia una gran diferencia en la relación entre la intensidad de las bandas (I_D/I_G), que sirve como una medida de los defectos presentes en la red. La relación solo aumentó de 0.88 para GO prístino a 0.93 para las muestras funcionalizadas. Este cambio indica que no se introdujeron más defectos en la red de grafeno. Además, en el espectro que se obtuvo para la

muestra funcionalizada con octadecanol aparece otra banda alrededor de 2870 cm^{-1} , lo que sugiere que aún hay alcohol presente.

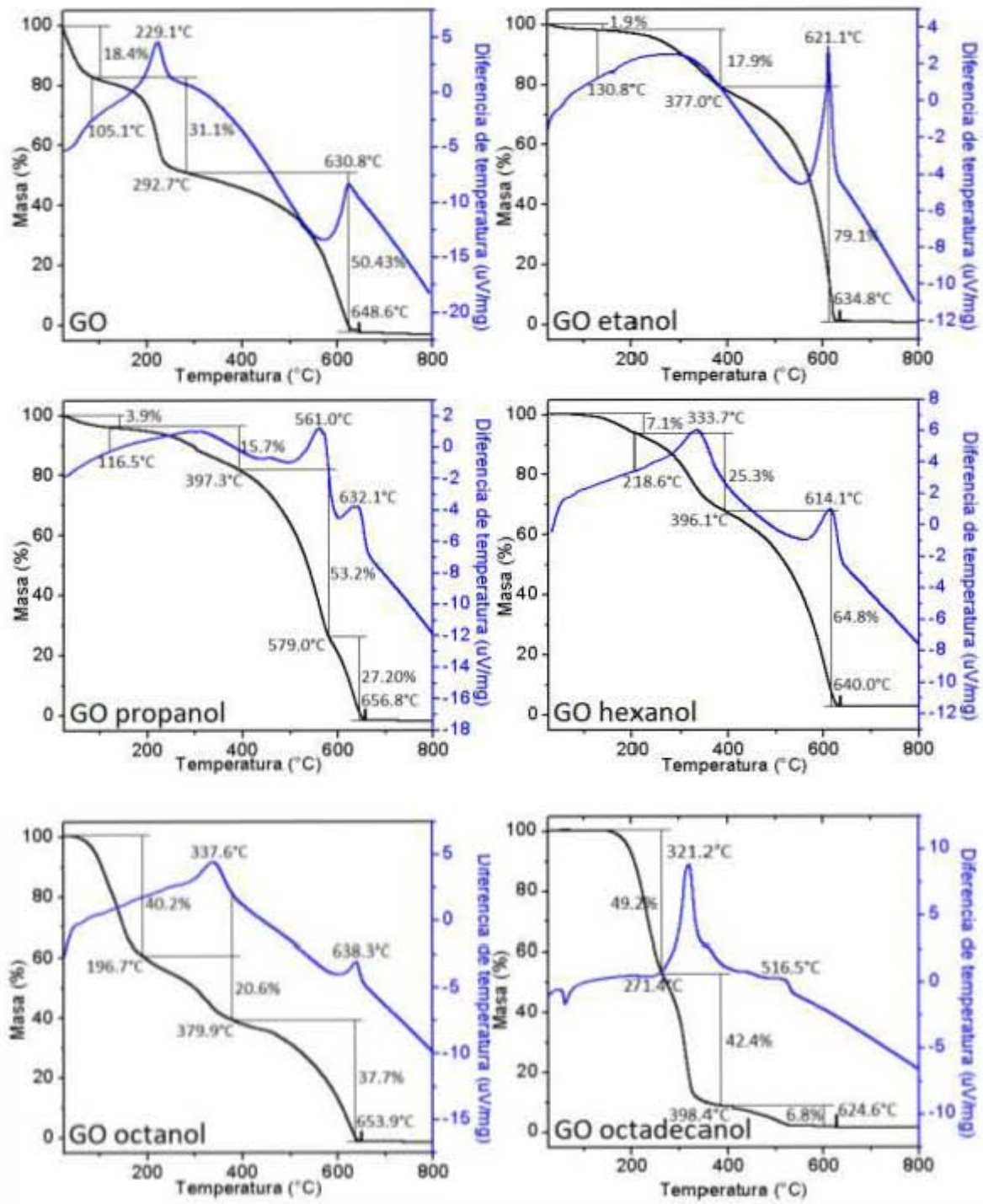


Figura 26. Curvas TGA para GO prístino y funcionalizado con alcoholes.

Con el objetivo de observar cambios en la estabilidad térmica del GO, se realizaron análisis termogravimétricos (TGA) mostrados en la figura 26. La curva del GO prístino presenta tres pérdidas de masa. La primera caída es del 18.4% y está ubicada alrededor de 100 °C, corresponde a las moléculas de agua adsorbidas en el GO. La segunda caída, cercana a 230 °C, es de 31.1%, está asociada con la pirólisis de los grupos oxigenados presentes en el óxido de grafeno. Por último, la tercera pérdida es mayor que las dos anteriores, de aproximadamente 50.43%, y corresponde a la combustión de la red de grafeno y termina en alrededor de 648 °C. Las curvas correspondientes a las muestras funcionalizadas mostraron cambios considerables. Para las curvas de GO con etanol, propanol y hexanol la primera caída es de 1.9%, 3.9% y 7.1% respectivamente, menor en comparación con la primera caída del GO prístino, mientras que en las muestras del GO octanol y GO octadecanol, parece haber dos fracciones asociadas al alcohol, la primera que es de 40.2% y 49.2% correspondientemente, asociada a alcohol físicamente adsorbido en el GO. La segunda caída está alrededor de 330 °C y abarca es de 17%, 15%, 25% y 20% para las muestras funcionalizadas, y para la muestra con octadecanol está alrededor de 320 °C y es de 42%, asociada con los grupos covalentemente enlazados. La última caída, corresponde a la combustión de la red de carbono y para las muestras funcionalizadas termina cerca de 624 °C y 654 °C, siendo de 79.1%, 27.20%, 64.8%, 37.7% y 6.8%. No se aprecia un cambio muy importante en la estabilidad térmica de las muestras.

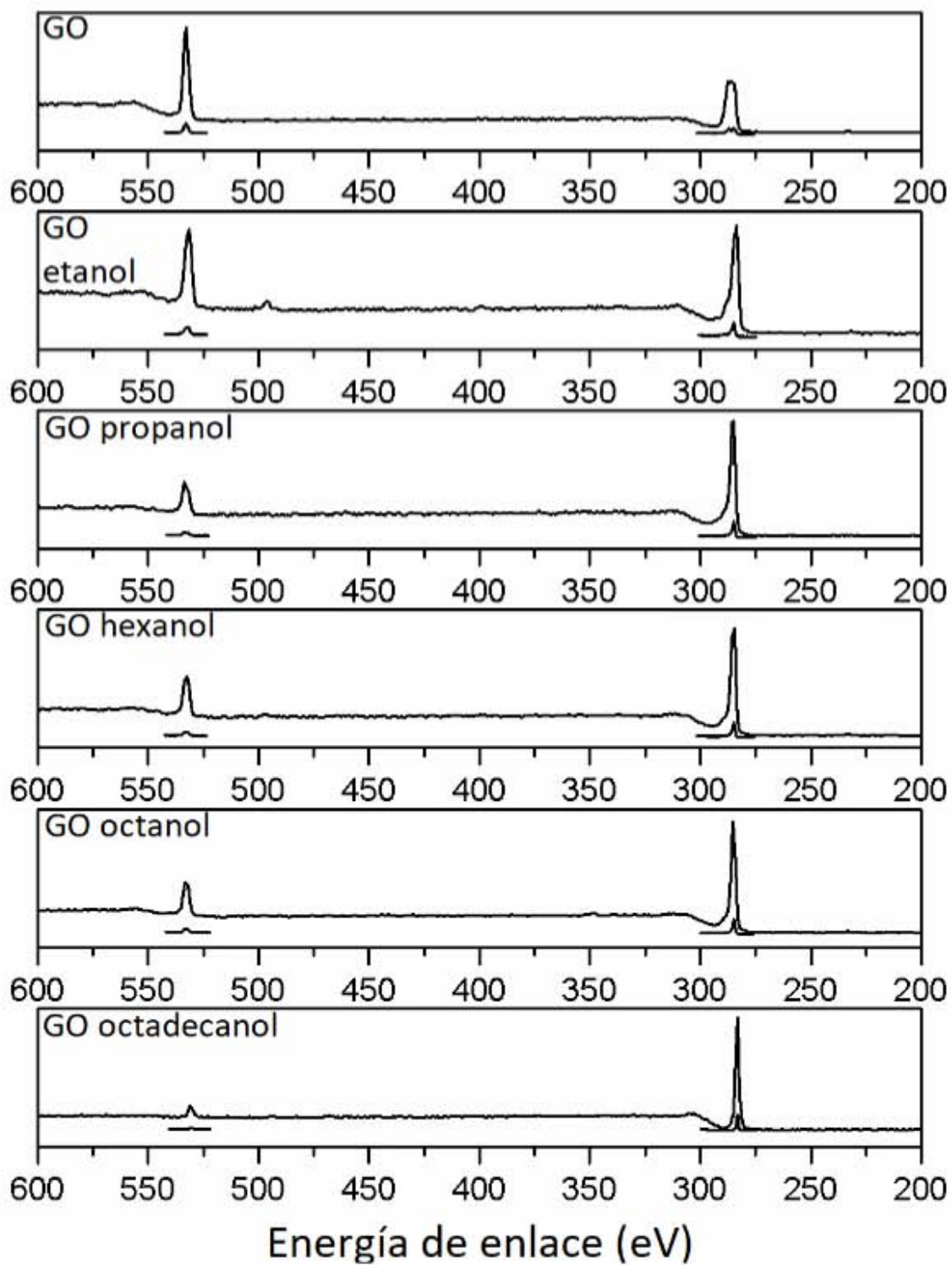


Figura 27. Espectro XPS del GO prístino y funcionalizado con alcoholes.

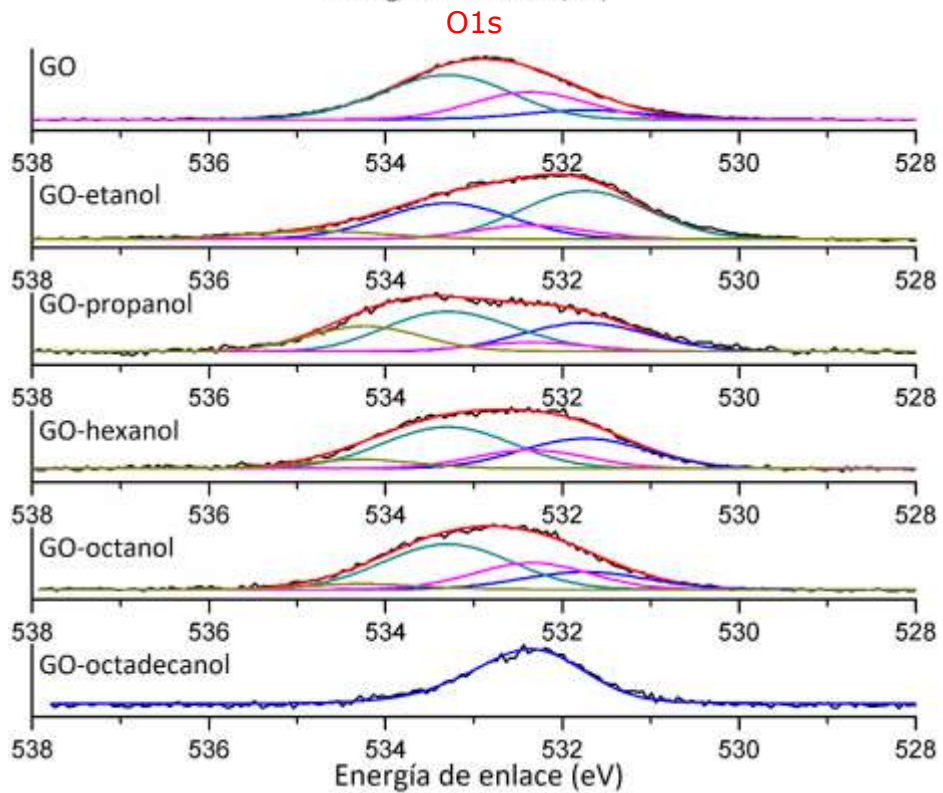
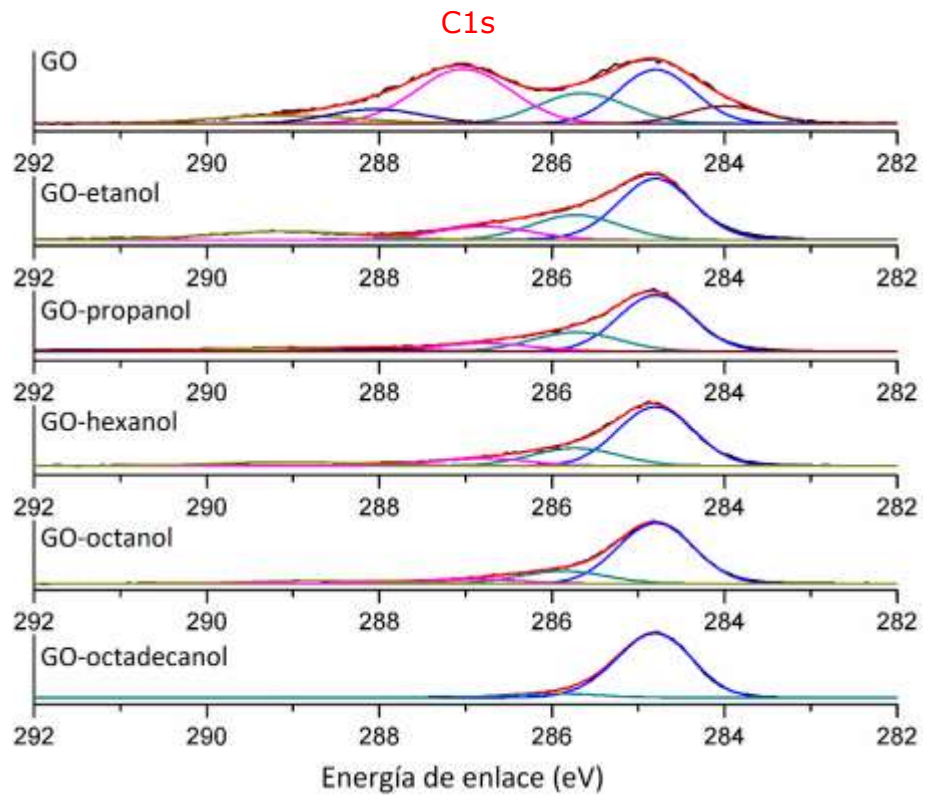


Figura 28. Deconvolución de los picos C1s y O1s del GO prístino y funcionalizado con alcoholes.

Tabla 5. Bandas encontradas en la deconvolución de los picos C1s y O1s del GO prístino y funcionalizado con alcoholes (eV).

C1s

Tipo	GO	GO etanol	GO propanol	GO hexanol	GO octanol	GO octadecanol
	284.00					
C-C	284.80	284.80	284.80	284.80	284.80	284.80
C-O	285.65	285.73	285.73	285.73	285.87	285.97
C-O-C	287.03	286.79	286.79	286.79	286.88	
C=O	288.04		288.04			
O=C-O	289.09	289.09	289.09	289.09	288.78	

O1s

Tipo	GO	GO etanol	GO propanol	GO hexanol	GO octanol	GO octadecanol
HOH		534.74	534.24	534.28	534.28	
C-OH	533.30	533.30	533.30	533.30	533.30	533.36
C-O-C	532.36	532.36	532.36	532.36	532.35	
O=C-O	531.75	531.75	531.75	531.75	531.75	

Tabla 6. Composición obtenida para el GO prístino y funcionalizado con alcoholes.

Composición	GO	GO etanol	GO propanol	GO hexanol	GO octanol	GO octadecanol
%C	66.7	74.7	87.4	83.1	83.1	93.1
%O	32.2	23.6	11.7	15.8	15.9	6.3
%Si	0.6	0.7	0.7	0.1	0.2	0.6
%S	0.5	0.9	0.2	0.9	0.8	
%Au	<0.1	0.1	0.1	0.1	<0.1	<0.1
%Na		<0.1				

Las muestras de óxido de grafeno prístino y funcionalizados presentan, como era de esperarse, los picos de carbono C1s y oxígeno O1s (figura 27). La deconvolución del pico C1s para GO prístino dio como resultado los componentes típicos del GO (figura 28 y tabla 5), con picos ubicados en 284.80 eV (enlaces C-C sp^2/sp^3), 285.65 eV (C-OH), 287.03 eV (C-O-C), 284.04 eV (C=O) y 289.09 (O=C-O) [32]. Los cambios que se observaron en las muestras funcionalizadas en el pico C1s son que el pico correspondiente al enlace C-C se torna más intenso, con relación a los picos correspondientes a los enlaces C-O, debido a la contribución de las cadenas alifáticas de los alcoholes. Además, la intensidad del pico de los éteres cíclicos también decrece, lo que podría indicar que la ruta de funcionalización puede ser la adición covalente de los alcoholes mediante la apertura de los éteres cíclicos.

El análisis del pico O1s del GO prístino (figura 28 y tabla 5) mostró tres picos que corresponden a los grupos C-OH, C-O-C y O=C-O en 533.3 eV, 532.3 eV y 531.7 eV, respectivamente. En las muestras funcionalizadas, se halló un pico situado en 534 eV, que corresponde a agua [81, 82] presente en la estructura, introducidos quizá por los alcoholes utilizados. El pico de O=C-O no muestra

grandes cambios para ninguna de las muestras, en cuanto a los picos C-OH y C-O-C hay un cambio en la relación de estos dos, mientras el pico del grupo C-O-C disminuye y pico de grupo C-OH aumenta. Esto estaría relacionado a la reacción de funcionalización que se llevó a cabo.

En cuanto a la muestra de GO octadecanol, los espectros son diferentes a los de las demás muestras funcionalizadas, solo muestran enlaces tipo C-C y C-OH, esto significa que, como se ha visto en el espectro Raman, el alcohol está presente adsorbido físicamente y, además, enlazado covalentemente, como se pudo ver en el análisis termogravimétrico antes presentado.

Los resultados más relevantes de la composición elemental (tabla 6) muestran que el porcentaje de carbono aumenta para las muestras de GO funcionalizadas, y el porcentaje de oxígeno disminuye, lo que se observa también en la deconvolución del pico C1s. Las trazas encontradas están presentes en los alcoholes utilizados como materia prima.

5.2. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos mostraron que la funcionalización solvotermal de óxido de grafeno con los alcoholes etanol, 2-propanol, 1-hexanol, 1-octanol, 1-octadecanol es una técnica eficiente para la modificación química del GO. Las pruebas de dispersión mostraron que después de la reacción con alcoholes, el comportamiento del GO funcionalizado en agua e isopropanol cambia, y no forma dispersiones estables después de 24 horas. Los resultados de FTIR, Raman y XPS demostraron que la funcionalización covalente se llevó a cabo y, además, el mecanismo principal de reacción fue la apertura de los éteres cíclicos, más que la formación de enlaces tipo éster. La funcionalización fue estimada por medio de TGA y fue de 17.9 % para GO-etanol, 15.7 % para GO-propanol, 25.3 % para GO-hexanol, 20.6 % para GO-octanol y 42.4 % para GO-octadecanol. el cual, además, mostró que contenía una gran cantidad de octadecanol impregnado y no enlazado covalentemente.

CAPÍTULO 6. Funcionalización por fusión de óxido de grafeno con polímeros

6.1. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se muestran los resultados obtenidos tras la funcionalización covalente del GO con alcoholes de diferente estructura como se presenta en la figura 29.

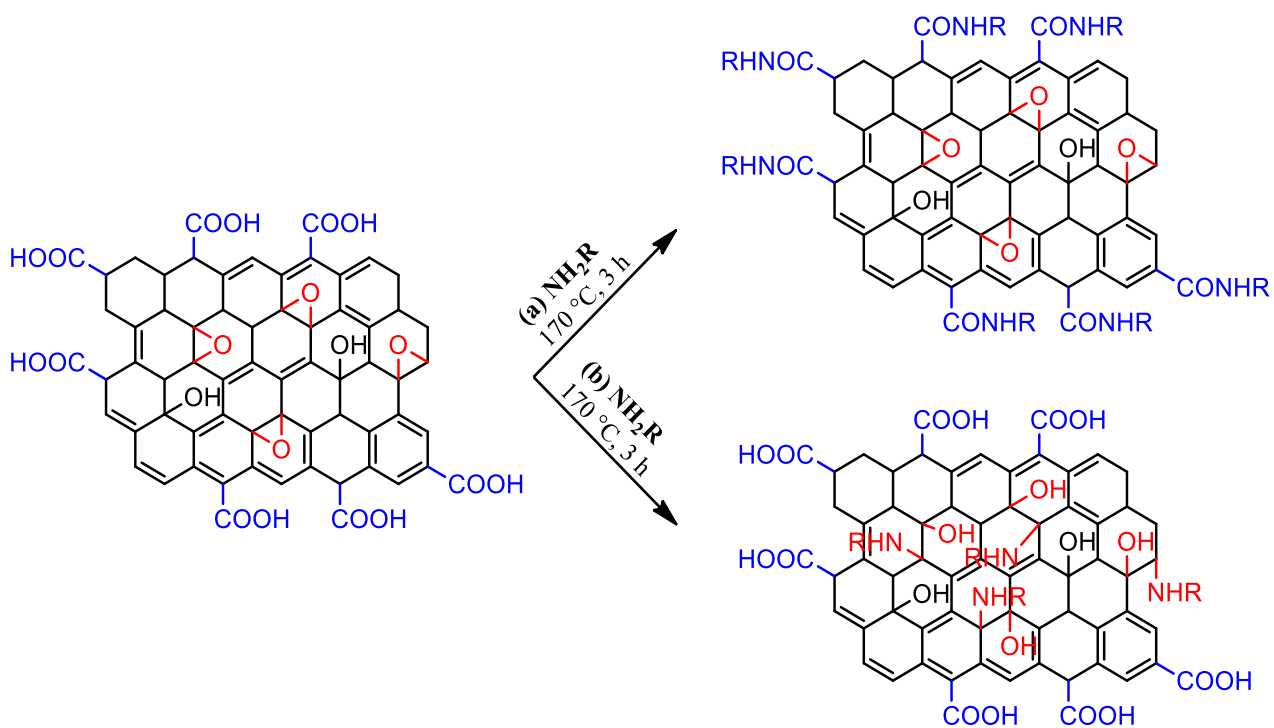


Figura 29. Esquema general de la reacción con los grupos del GO. Existen dos rutas posibles: la reacción entre los ácidos carboxílicos y los alcoholes (a) y la reacción entre los éteres cíclicos y los alcoholes.

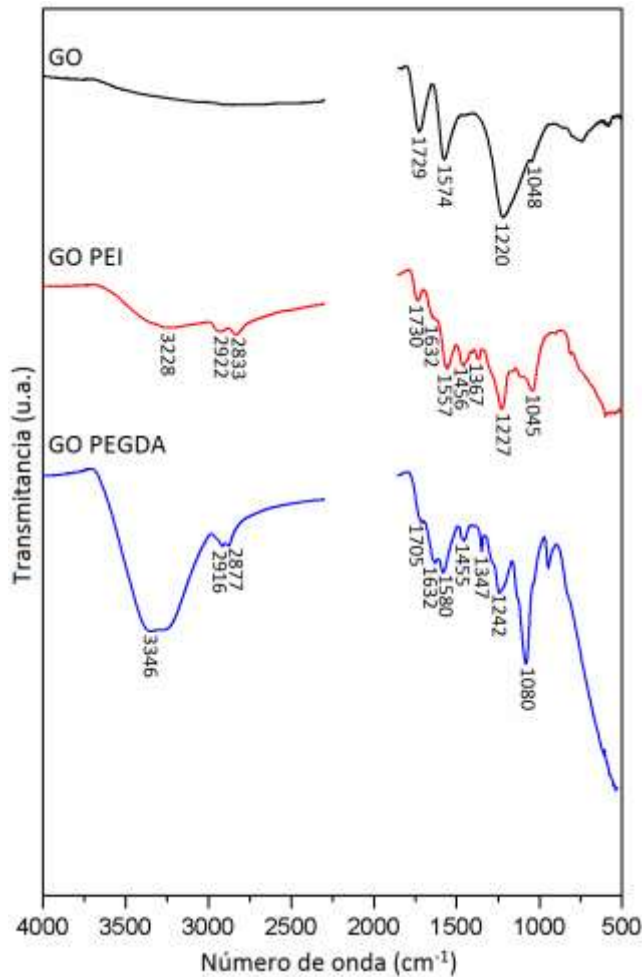


Figura 30. Espectros FTIR del GO prístino y funcionalizado con polímeros.

El análisis FTIR de los compuestos funcionalizados se encuentra en la figura 30. El GO prístino presenta las bandas típicas de los grupos oxigenados del GO, en 1729 cm^{-1} se observa la banda que corresponde al estiramiento $\text{C}=\text{O}$ de los grupos carboxilo. La banda en 1574 cm^{-1} corresponde al estiramiento de los enlaces $\text{C}=\text{C}$. También se observa una banda intensa en 1220 cm^{-1} debida a los éteres cíclicos $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ presentes. Hay otra banda en 1048 cm^{-1} y está corresponde al estiramiento del tipo $\text{C}-\text{O}$. Los espectros de las muestras funcionalizadas con polímeros muestran cambios evidentes en las regiones de 1350 y 1630 cm^{-1} , y 2830 y 2920 cm^{-1} . Las vibraciones entre 2830 y 2920 cm^{-1} corresponden a los estiramientos de las cadenas alifáticas del PEI y el PEGDA. Las bandas en 1450 y 1630 cm^{-1} pueden ser atribuidas a las vibraciones de los grupos NH , mientras que la banda alrededor de 1350 cm^{-1} es debida a los enlaces $\text{C}-\text{H}$.

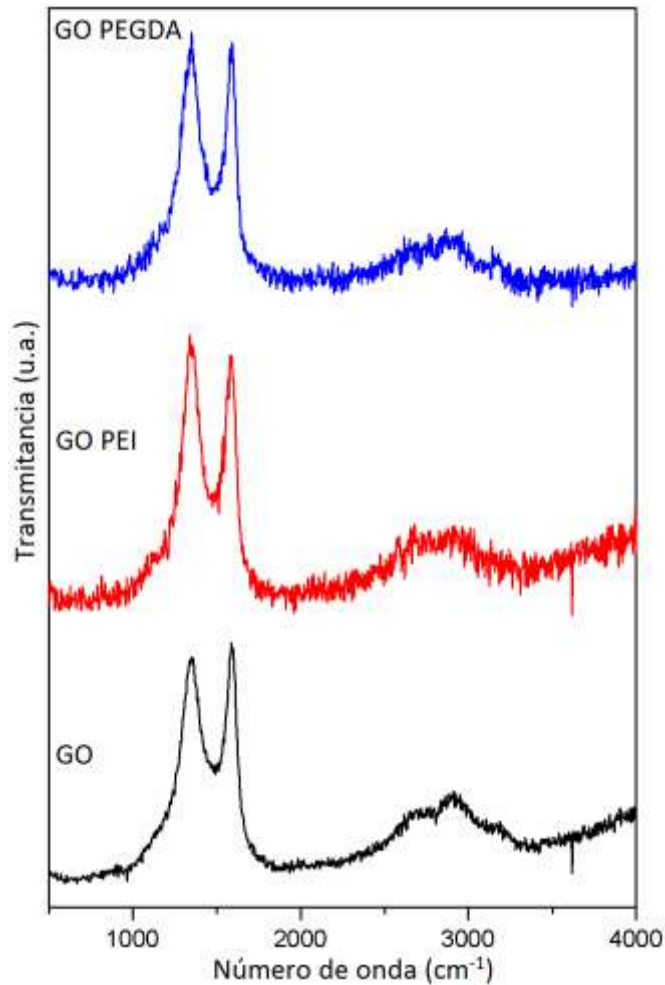


Figura 31. Espectros Raman del GO prístino y funcionalizado con polímeros.

En los espectros Raman obtenidos de todas las muestras mostrados en la figura 31 pueden apreciarse las dos bandas características en el GO. Una es la banda de desorden D que se encuentra en 1350 cm^{-1} derivada de los grupos oxigenados presentes en la estructura del GO. La banda G ubicada en 1588 cm^{-1} que es atribuida a la red de carbono sp^2 de grafeno. De forma general, los espectros obtenidos permanecen sin evidentes cambios después del proceso de funcionalización. La relación de las intensidades I_D/I_G incrementa de 0.95 para el GO prístino, a 1.02 para GO PEI y 1.01 para GO PEGDA. Este cambio puede asociarse a la introducción de las cadenas poliméricas, los cuales poseen carbonos con hibridación sp^3 que incrementan la intensidad de la banda D. Además, los sobretonos 2D y D+G son visibles en el espectro del GO prístino, ubicados en 2687 cm^{-1} y 2912 cm^{-1} respectivamente, mientras que en las

muestras funcionalizadas los sobretonos se observan, pero se encuentran menos definidos.

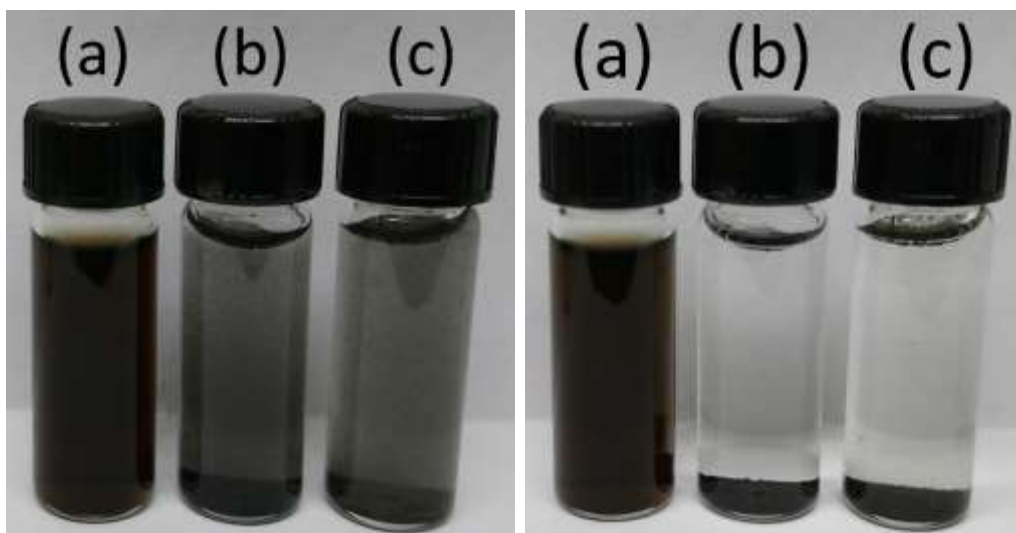


Figura 32. Pruebas de dispersión (1 mg de muestra y 2 mL de disolvente) en agua para las muestras de GO antes y después de funcionalizar con polímeros, GO prístino (a), GO-PEI (b), GO-PEGDA (c).

Las pruebas de solubilidad (figura 32) evidencian un cambio para las muestras después del procedimiento de funcionalización en su dispersabilidad en agua. El GO-PEI y el GO-PEGDA se logran dispersar en agua después de aplicar una sonicación durante 10 minutos, sin embargo, después de 24 horas, las dispersiones no permanecen estables y las muestras se sedimentan. Esto significa que, a pesar de realizar la modificación con reactivos hidrofílicos, hubo un cambio en las fuerzas intermoleculares de las muestras y el disolvente. Otra explicación para este efecto puede ser que las muestras funcionalizadas ahora forman agregados provocado por un efecto de entrecruzamiento entre las hojas individuales del GO. Un comportamiento similar de entrecruzamiento de nanotubos de carbono funcionalizados con diaminas se puede revisar en la referencia [83].

6.2. CONCLUSIONES

La metodología de funcionalización por fusión resultó ser una técnica sencilla y efectiva para llevar a cabo la modificación química de óxido de grafeno con PEI

y PEGDA. Con la caracterización realizada con FTIR y Raman se determinó que el GO se funcionalizó covalentemente con los polímeros, a través de la formación de enlaces amida y amina, sin dañar o modificar la estructura principal del GO. La prueba de dispersión demostró que el GO prístino formó una dispersión estable después de un baño ultrasónico de 10 minutos, a diferencia de las demás muestras funcionalizadas con PEI y PEGDA que se dispersaron en agua después de un baño ultrasónico de 10 minutos, sin embargo, al haber transcurrido 24 horas el polvo funcionalizado se sedimentó.

CAPÍTULO 7. Conclusión general

La funcionalización química de óxido de grafeno en forma de papel y polvo se realizó utilizando tres técnicas ecológicamente amigables distintas, la funcionalización en fase gas con alcoholes para GOP, la funcionalización solvotermal con alcoholes para GO y la funcionalización por fusión con polímeros para GO, evitando el uso de agentes químicos adicionales de acoplamiento o para derivatizar el GO, la generación de desechos tóxicos, y la necesidad de procedimientos posteriores de purificación en los productos obtenidos. Las condiciones de reacción en los procedimientos de funcionalización en fase fueron 170 °C y tiempos de 2 horas de reacción.

La funcionalización en fase gas permitió llevar a cabo la modificación química del GOP con aminas a través de reacciones adición y sustitución nucleofílica sobre los éteres cíclicos y los ácidos carboxílicos sin dañar o comprometer la estructura macroscópica del papel, logrando modificar su mojabilidad y mejorar las propiedades mecánicas y conductividad eléctrica, mientras que la funcionalización en fase gas con alcoholes evidenció ligeros cambios en la mojabilidad y las propiedades mecánicas. Sin embargo, la espectroscopía FTIR y Raman en el estudio de las muestras funcionalizadas con alcoholes no dan prueba concluyente de la funcionalización covalente, pero sugieren que los mecanismos de funcionalización covalente son similares a los que se logran con aminas.

Mediante una técnica solvotermal se logró llevar a cabo la funcionalización covalente de los grupos oxigenados del GO con alcoholes de distinto tamaño mediante reacciones adición y sustitución nucleofílica sobre los éteres cíclicos y los ácidos carboxílicos presentes en las hojas. Con los resultados obtenidos se confirmó que los alcoholes que son utilizados como disolventes también son reactivos para el GO, algo importante a considerar ya que algunos trabajos reportan la funcionalización utilizando alcoholes como medio de reacción.

Al ser los polímeros PEI y PEGDA compuestos no volátiles, se realizó la funcionalización de GO mediante una técnica por fusión del polímero con la finalidad de aprovechar la activación térmica de los grupos oxigenados del GO y

así, permitir que se lleve a cabo la reacción de amidación sobre los ácidos carboxílicos y la aminación a través de la apertura de los éteres cíclicos. Sin embargo, con las técnicas espectroscópicas utilizadas (FTIR y Raman) no es posible descartar por completo la posibilidad de que los polímeros pudieran haber quedado físicamente adsorbidos incluso, después de los lavados aplicados al producto que se obtuvo.

Los resultados en este trabajo muestran que mediante distintas técnicas de un solo paso y ecológicamente amigables es posible y abren las puertas hacia el estudio y, posteriormente, la búsqueda de aplicaciones para los materiales híbridos que se obtienen en diversas áreas como catálisis, membranas de filtraciones, sensores o semiconductores.

Anexo I

Referencias

Referencias

- [1] E.N. Alzate Carvajal, Estudio de la funcionalización química de dos nanomateriales de carbono: óxido de grafeno y nanodiamante, (Tesis de doctorado) UNAM, 2017.
- [2] D.A. Acevedo Guzmán, Síntesis, funcionalización y caracterización de papel de óxido de grafeno, (Tesis de licenciatura) UNAM, 2017.
- [3] H.O. Pierson, 2 – The Element Carbon, in: Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes, William Andrew Publishing, Oxford, 1993, pp. 11-42.
- [4] McMurry, J., Química Orgánica, 5a. Edición, México, Ed. International Thomson Editores, S.A. de C.V., 2011.
- [5] F. Otakar, J. Heyrovsky, Institute of Physical Chemistry, <http://www.nanocarbon.cz/research.html>
- [6] K.S. Novoselov, Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland. *Reviews of modern Physics*, 2011, 83(3), 837.
- [7] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, 2004, 306 (5696) 666-669.
- [8] The Story of Graphene, The University of Manchester, 2014. <http://www.graphene.manchester.ac.uk>, Consultada 28/02/2018.
- [9] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The Rise of Graphene, *Nat. Mater*, 2007, 6(3), 183-191.
- [10] C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin, Production, Properties and Potential of Graphene, *Carbon*, 2010, 48, 2127-2150.
- [11] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S. Seal, Graphene Based Materials: Past, Present and Future, *Progress in Materials Science*, 2011, 56, 1178-1271.
- [12] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, The Electronic Properties of Graphene, *Reviews of Modern Physics*, 2009, 81, 109-162.
- [13] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The Chemistry of Graphene Oxide, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39(1), 228-240.
- [14] G. Wang, J. Yang, J. Park, B. Wang, H. Liu, J. Yao, Facile Synthesis and Characterization of Graphene Nanosheets, *J. Phys. Chem.*, 2008, 112(22), 8192-8195.
- [15] G. Wang, X. Shen, B. Wang, J. Yao, J. Park, Synthesis and Characterization of Hydrophilic and Organophilic Graphene Nanosheets, *Carbon*, 2009, 47(5), 1359-1364.
- [16] X. Li, X. Wang, L. Zhang, S. Lee, H. Dai, Chemically Derived, Ultrasoft Graphene Nanoribbon Semiconductor, *Science*, 2008, 319(5867), 1229-1232.
- [17] P. Blake, P.D. Brimicombe, R.R. Nair, T.J. Booth, D. Jiang, F. Schedin, A.K. Geim, Graphene-Based Liquid Crystal Device, *Nano Lett.*, 2008, 8(6), 1704-1708.
- [18] R.S. Edwards, K.S. Coleman, Graphene synthesis: relationship to applications, *Nanoscale*, 2013, 5, 38-51.
- [19] O.C. Compton, S.T. Nguyen, Graphene Oxide, Highly Reduced Graphene Oxide, and Graphene: Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials, *Small*, 2010, 6, 711-723.

- [20] A. Lerf, H. He, M. Forster, J.J. Klinowski, Structure of Graphite Oxide Revisited, *J. Phys. Chem.*, 1988, 102(23), 4477-4482.
- [21] T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgo, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dekany, Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides, *Chem. Mater.*, 2006, 18(11), 2740-2749.
- [22] C.K. Chua, Z. Sofer, M. Pumera, Graphite oxides: Effects of Permanganate and Chlorate Oxidants on the Oxygen Composition, *Chem. Eur. J.*, 2012, 18(42), 13453-13459.
- [23] Z.L. Chen, F. Y. Kam, R.G. Goh, J. Song, G.K. Lim, L.L. Chua, Influence of Graphite Source on Chemical Oxidative Reactivity, *Chem. Mater.*, 2013, 25(15), 2944-2949.
- [24] C.L. Wanamaker, M.J. Bluemle, L.M. Pitet, L.E. O’Learly, W.B. Tolman, M.A. Hillmyer, Consequences of Polylactide Stereochemistry on the Properties of Polylactide-polymenthide-polylactide Thermoplastic Elastomers, *Biomacromolecules*, 2009, 10(10), 2904-2911.
- [25] L. Staudenmaier, Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1898, 31(2), 1481-1487.
- [26] B.C. Brodie, On the Atomic Weight of Graphite. *Philos. Trans. R. Soc. London*, 1859, 149, 249-259.
- [27] U. Hofmann, E. König, Untersuchungen Über Graphitoxyd, *Anorg. Allg. Chem.*, 1937, 234(4), 311-336.
- [28] W.S. Hummers Jr., R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80(6), 1339-1339.
- [29] D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, Improved Synthesis of Graphene Oxide, *ACS Nano*, 2010, 4(8), 4806-4814.
- [30] D. Dreyer, A. Todd, C. Bielawski, Harnessing the Chemistry of Graphene Oxide. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43(15), 5288-5301.
- [31] J. Liu, A.G. Rinzler, H. Dai, J.H. Hafner, R.K. Bradley, P.J. Boul, ..., F. Rodríguez-Macías, Fullerene Pipes, *Science*, 1998, 280(5367), 1253-1256.
- [32] S. Park, K.S Lee, G. Bozoklu, W. Cai, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Graphene Oxide Papers Modified by Divalent Ions – Enhancing Mechanical Properties via Chemical Cross-linking, *ACS Nano*, 2008, 2, 572-578.
- [33] F.A. Chowdhury, T. Morisaki, J. Otsuki, M.S. Alam, Optoelectronic Properties of Graphene Oxide Thin Film Processed by Cost-effective Route, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, 259, 460-464.
- [34] Y. Zhang, T.S. Chung, Graphene Oxide Membranes for Nanofiltration, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 2017, 16, 9-15.
- [35] D.A. Dikin, S. Stankovich, E.J. Zimney, R.D. Piner, G.H.B. Dommett, G. Evmenenko, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Preparation and Characterization of Graphene Oxide Paper, *Nature*, 2007, 448, 457-460.
- [36] Graphene Oxide Weaved Into ‘Paper’, physicsworld.com 2016, <http://physicsworld.com/cws/article/news/2007/jul/25/graphene-oxide-weaved-into-paper>
- [37] X. Zhang, T.V. Sreekumar, T. Liu, S. Kumar, Properties and Structure of Nitric Acid Oxidized Single Wall Carbon Nanotube Films, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108, 16435-16440.

- [38] P. Salvo, N. Calisi, B. Melai, B. Cortigiani, M. Mannini, A. Caneschi, G. Lorenzetti, C. Paoletti, T. Lomonaco, A. Paolicchi, I. Scataglini, V. Dini, M. Romanelli, R. Fuoco, F. Di Francesco, Temperature and pH Sensors Based on Graphenic Materials, *Biosensors and Bioelectronics*, 2017, 91, 870-877.
- [39] R.P. Pandey, G. Shukla, M. Manohar, V.K. Shahi, Graphene Oxide Based Nanohybrid Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications: An Overview, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2017, 240, 15-30.
- [40] P. Tan, J. Sun, Y. Hu, Z. Fang, Q. Bi, Y. Chen, J. Cheng, Adsorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} from Aqueous Single Metal Solutions on Graphene Oxide Membranes, *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 297, 251-260.
- [41] B. Yuan, C. Bao, L. Song, N. Hong, K.M. Liew, Y. Hu, Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties, *Chemical Engineering Journal*, 2014, 237, 411-420.
- [42] V.A. Basiuk, E.V. Basiuk, Chemistry of Carbon Nanotubes, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, C.A., 2008, 1-3.
- [43] Y.P. Sun, K. Fu, Y. Lin, W. Huang, Functionalized Carbon Nanotubes: Properties and Applications, *Acc. Chem. Res.*, 2002, 35(12), 1096-1104.
- [44] A. Hirsch, O. Vostrowsky, Functionalization of Carbon Nanotubes, *Functional Molecular Nanostructures*, Springer Berlin Heidelberg. 193-237.
- [45] N. Karousis, N. Tagmatarchis, D. Tasis, Current Progress on the Chemical Modification of Carbon Nanotubes, *Chem. Rev.*, 2010, 110(9), 5366-5397.
- [46] V. Georgakilas, M. Otyepka, A.B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K.C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, K.S. Kim, Functionalization of Graphene: Covalent and Non-Covalent Approaches, Derivatives and Applications, *Chem. Rev.*, 2012, 112(11), 6156-6214.
- [47] V.N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho, Y. Gogotsi, The Properties and Applications of Nanodiamonds, *Nat. Nanotechnol.*, 2012, 7(1), 11-23.
- [48] L.M. Veca, F. Lu, M.J. Meziani, L. Cao, P. Zhang, G. Qi, L. Qu, M. Shrestha, Y.P. Sun, Polymer Functionalization and Solubilization of Carbon Nanosheets, *Chem. Commun.*, 2009, 2565-2567.
- [49] H.J. Salavagione, M.A. Gomez, G. Martinez, Polymeric Modification of Graphene through Esterification of Graphite Oxide and Poly(vinyl alcohol), *Macromolecules*, 2009, 42, 6331-6334.
- [50] E.V. Basiuk, V.A. Basiuk, Solvent-free Functionalization of Carbon Nanomaterials. *Green processes for Nanotechnology*. Springer International Publishing. 2015, 163-205.
- [51] K.P. Loh, Q. Bao, P.K. And, J. Yang, The Chemistry of Graphene, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20, 2277-2289.
- [52] X. Zhang, Y. Huang, Y. Wang, Y. Ma, Z. Liu, Y. Chen, Synthesis and Characterization of a Graphene- C_{60} Hybrid Material, *Carbon*, 2009, 47, 334-337.
- [53] Z. Liu, J.T. Robinson, X. Sun, H. Dai, PEGylated Nanographene Oxide for Delivery of Water-Insoluble Cancer Drugs, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(33), 10876-10877.
- [54] Z. Liu, Y. Xu, X. Zhang, Y. Chen, J. Tian, Porphyrin and Fullerene Covalently Functionalized Graphene Hybrid Materials with Large Nonlinear Optical Properties, *J. Phys. Chem. B.*, 2009, 113, 9681-9686.
- [55] J. March, Advanced Organic Chemistry, 2013.

- [56] H. Yang, F. Li, C. Shan, D. Han, Q. Zhang, L. Niu, A. Ivaska, Covalent Functionalization of Chemically Converted Graphene Sheets via Silane and its Reinforcement, *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 4632-4638.
- [57] D. Chen, H. Feng, J. Li, Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications, *Chemical Reviews*, 2012, 112(11), 6027-6053.
- [58] Q. He, S. Wu, Z. Yin, H. Zhang, Graphene-Based Electronic Sensors, *Chemical Science*, 2012, 3(6), 1764-1772.
- [59] Y. Zhu, S. Murali, M.D. Stoller, A. Velamakanni, R.D. Piner, R.S. Ruoff, Microwave Assisted Exfoliation and Reduction of Graphite Oxide for Ultracapacitors, *Carbon*, 2010, 48(7), 2118-2122.
- [60] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff, Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications, *Advanced Materials*, 2010, 22(35), 3906-3924.
- [61] Z. Bo, X. Shuai, S. Mao, H. Yang, J. Qian, J. Chen, K. Cen, Green Preparation of Reduced Graphene Oxide for Sensing and Energy Storage Applications, *Scientific Reports*, 2014, 4, 4684.
- [62] L. Liu, S. Liu, Q. Zhang, C. Li, C. Bao, X. Liu, P. Xiao, Adsorption of Au(III), Pd(II) and Pt(IV) from Aqueous Solution onto Graphene Oxide, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2013, 28, 209-216.
- [63] E.V. Basiuk, M. Monroy-Peláez, I. Puente-Lee, V.A. Basiuk, Direct-Solvent-Free Amination of Closed-Cap Carbon Nanotubes: A Link to Fullerene Chemistry, *Nano Letters*, 2004, 4, 863-866.
- [64] E.V. Basiuk, V.A. Basiuk, Green Chemistry of Carbon Nanomaterials, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014, 14, 644-672.
- [65] E.V. Basiuk, O. Ochoa-Olmos, F.F. Contreras-Torres, V. Meza Laguna, E. Álvarez-Zauco, I. Puente-Lee, V.A. Basiuk, "Green" Functionalization of Pristine Multi-Walled Carbon Nanotubes with Long-Chain Aliphatic Amines, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2011, 11, 5546-5554.
- [66] E. Abarca Morales, Síntesis funcionalización y caracterización de papel de nanotubos de carbono (buckypaper), (Tesis de licenciatura) UNAM-Facultad de Ciencias, 71, 2015.
- [67] E.V. Basiuk, I.J. Ramírez-Calera, V. Meza Laguna, E. Abarca-Morales, L.A. Pérez-Rey, M. Re, P. Prete, N. Loverigne, E. Álvarez-Zauco, V.A. Basiuk, Solvent-Free Functionalization of Carbon Nanotube Buckypaper with Amines, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, 357, 1355-1368.
- [68] N. Alzate-Carvajal, D.A. Acevedo-Guzmán, V. Meza-Laguna, M.H. Farías, L.A. Pérez-Rey, E. Abarca-Morales, V.A. García-Ramírez, V.A. Basiuk, E.V. Basiuk, One-Step Nondestructive Functionalization of Graphene Oxide Paper with Amines, *RSC Adv.*, 2018, 8, 15253-15265.
- [69] N. Alzate-Carvajal, E.V. Basiuk, V. Meza-Laguna, I. Puente-Lee, M.H. Farías, N. Bogdanchikova, V.A. Basiuk, Solvent-Free One-Step Covalent Functionalization of Graphene Oxide and Nanodiamond with Amines, *RSC Adv.*, 2016, 6, 113596-113610.
- [70] L.M. Veca, F. Lu, M.J. Meziani, L. Cao, P. Zhang, G. Qi, L. Qu, M. Shrestha, Y.P. Sun, Polymer Functionalization and Solubilization of Carbon Nanosheets, *Chem. Commun.*, 2009, 2565-2567.
- [71] K. Bvrappa, M. Yoshimura, Handbook of Hydrothermal Technology, Noyes Publications, New Jersey, USA, 2001.

- [72] W. Li, X.Z. Tang, H.B. Zhang, Z.G. Jiang, Z.Z. Yu, X.S. Du, Y.W. Mai, Simultaneous Surface Functionalization and Reduction of Graphene Oxide with Octadecylamine for Electrically Conductive Polystyrene Composites, *Carbon*, 2011, 4724-4730.
- [73] Z. Lin, Y. Liu, C. Wong, Facile Fabrication of Superhydrophobic Octadecylamine-Functionalized Graphite Oxide Film, *Langmuir*, 2010, 26(20), 16110-16114.
- [74] A.M. Shanmughbarai, J.H. Yoon, W.J. Yang, S.H. Ryu, Synthesis, Characterization, and Surface Wettability Properties of Amine Functionalized Graphene Oxide Films with Varying Amine Chain Lengths, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 401, 148-154.
- [75] V.H. Pham, T.V. Cuong, S.H. Hur, E. Oh, E.J. Kim, E.W. Shin, Chemical Functionalization of Graphene Sheets by Solvothermal Reduction of a Graphite Oxide Suspension in N-methyl-2-pyrrolidone, *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 3371-3377.
- [76] T. Kuila, S. Bose, A.K. Mishra, P. Khanra, N.H. Kim, J.H. Lee, Chemical Functionalization of Graphene and its Applications, *Progress in Material Science*, 2012, 57, 1061-1105.
- [77] Z. Liu, J.T. Robinson, X. Sun, H. Dai, PEGylated Nanographene Oxide for Delivery of Water-Insoluble Cancer Drugs, *Journal of the American Chemical Society*, 2008. 130(33), 10876-10877.
- [78] L. Jin, K. Yang, K. Yao, S. Zhang, H. Tao, S.T. Lee, R. Peng, Functionalized Graphene Oxide in Enzyme Engineering: A Selective Modulator for Enzyme Activity and Thermostability, *ACS Nano*, 2012, 6(6), 4864-4875.
- [79] X. Cai, M. Lin, S. Tan, W. Mai, Y. Zhang, Z. Liang, X. Zhang, The Use of Polyethyleneimine-Modified Reduced Graphene Oxide as a Substrate for Silver Nanoparticles to Produce a Material with Lower Cytotoxicity and Long-Term Antibacterial Activity, *Carbon*, 2012, 50(10), 3407-3415.
- [80] S. Rani, M. Kumer, R. Kumar, D. Kumar, S. Sharma, G. Singh, Characterization and Dispersibility of Improved Thermally Stable Amide Functionalized Graphene Oxide, *Mater Res. Bull.*, 2014, 60, 143-149.
- [81] A. Jilani, M.H.D. Othman, M.O. Ansari, R. Kumar, A. Alshahrie, A.F. Isamil, ..., M.A. Barakat, Facile Spectroscopic Approach to Obtain the Optoelectronic Properties of Few-Layered Graphene Oxide Thin Films and their Role in Photocatalysis, *New Journal of Chemistry*, 2017, 41, 14217-14227.
- [82] R. Rasuli, Z. Mokarian, R. Karimi, H. Shabanzadeh, Y. Abedini, Wettability Modification of Graphene Oxide by Removal of Carboxyl Functional Groups Using Non-Thermal Effects of Microwave, *Thin Solid Films*, 2015, 589, 364-368.
- [83] E.V. Basiuk, V.A. Basiuk, V. Meza-Laguna, F.F. Contreras-Torres, M. Martínez, A. Rojas-Aguilar, M. Salerno, G. Zavala, A. Falqui, R. Brescia, Solvent-Free Covalent Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes and Nanodiamond with Diamines: Looking for Cross-Linking Effects, *Applied Surface Science*, 2012, 259, 465-476.
- [84] E. de Bilbao, D. Soulat, G. Hivet, A. Gasser, Experimental Study of Bending Behaviour of Reinforcements, *Exp. Mech.*, 2010, 50, 333-351.

Anexo II

Consideraciones experimentales

Materiales

El GO para los estudios realizados fue obtenido de CheapTubes Inc. el cual fue sintetizado por el método de Hummers con una pureza del 99wt%, el tamaño de las hojas se encuentra entre 300-800 nm, el espesor entre 0.7-1.2 nm (material multicapa).

Los alcoholes utilizados para la funcionalización covalente fueron Alcohol etílico absoluto y alcohol isopropílico $\geq 99.5\%$ de A.C.S. Meyer, 1-hexanol, 1-octanol y 1-octadecanol $\geq 99\%$ de Sigma-Aldrich.

Los polímeros utilizados para la funcionalización covalente fueron: polyethylenimine, branched M_n 10,000 (GPC), M_w 25,000 (LS) y poly(ethylene glycol) diamine M_n 2,000 obtenidos de Sigma-Aldrich.

Técnicas de caracterización

Los espectros infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) fueron adquiridos usando un espectrómetro Thermo Scientific Nicolet iS50R, las mediciones fueron realizadas a presión y temperatura ambiente. Los espectros Raman se recolectaron empleando un espectrómetro Thermo Nicolet Almega Dispersive Raman con una longitud de onda de $\lambda = 532$ nm. Los estudios de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se utilizó un sistema de ultra alto vacío (UHV) de Physical Electronics Scanning XPS microprobe PHI 5000 VersaProbe II, con un detector MCD de 16 canales. Se utilizó una fuente de rayos X monocromática de Al K_{α} ($h\nu = 1486.6$ eV) con 100 μm de diámetro. El espectro XPS se obtuvo a 45° respecto de la normal a la superficie con un paso de energía constante (CAE) $E_0 = 117.40$ eV para espectro de barrido completo y $E_0 = 11.75$ eV para espectros de alta resolución. Las muestras no fueron erosionadas. La presión se mantuvo, durante la medición, en 7×10^{-8} Pa.

Las curvas de análisis termogravimétrico (TGA) fueron adquiridas utilizando un instrumento SDT-Q600 de TA Instruments, en atmósfera de aire con una rampa de calentamiento de 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$. Las pruebas de mojabilidad fueron analizadas usando Drope Shape Analyzer DSA25 de KRÜSS GmbH. Las mediciones de

conductividad eléctrica se llevaron a cabo a condiciones ambientales usando un equipo Keithley 2601B Source Meter Unit (SMU) operando en modo DC.

El módulo de Young fue evaluado utilizando un dispositivo de fabricación casera y que es operado con un programa en Matlab elaborado por el físico Edgar Abarca Morales (figura 33) [64], basado en los principios de la flexión de viga en voladizo, similar al descrito en la referencia [84].



Figura 33. Dispositivo para montaje de la muestra y medición del módulo de Young.

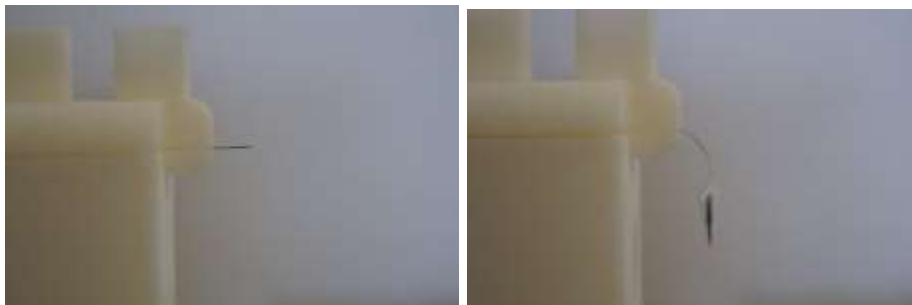


Figura 34. Foto comparativa del GOP antes y después de la deflexión.

La metodología consiste en sujetar una lámina de GOP de un extremo y colocar una carga puntual en el extremo libre y se procedió a tomar una fotografía antes y después de la deflexión. Una vez obtenidas las fotografías, estas se introdujeron al programa en Matlab (R2007b) para evaluar el módulo de Young asociado al GOP mediante un algoritmo basado en el modelo de Euler-Bernoulli.

Para esto, el programa digitaliza la viga mostrada en la figura 34 mediante una descomposición en RGB.

A continuación, como ejemplo, se puede apreciar los valores teóricos que nos arroja el programa y los valores experimentales que se obtuvieron en una muestra de GOP (Figura 35).

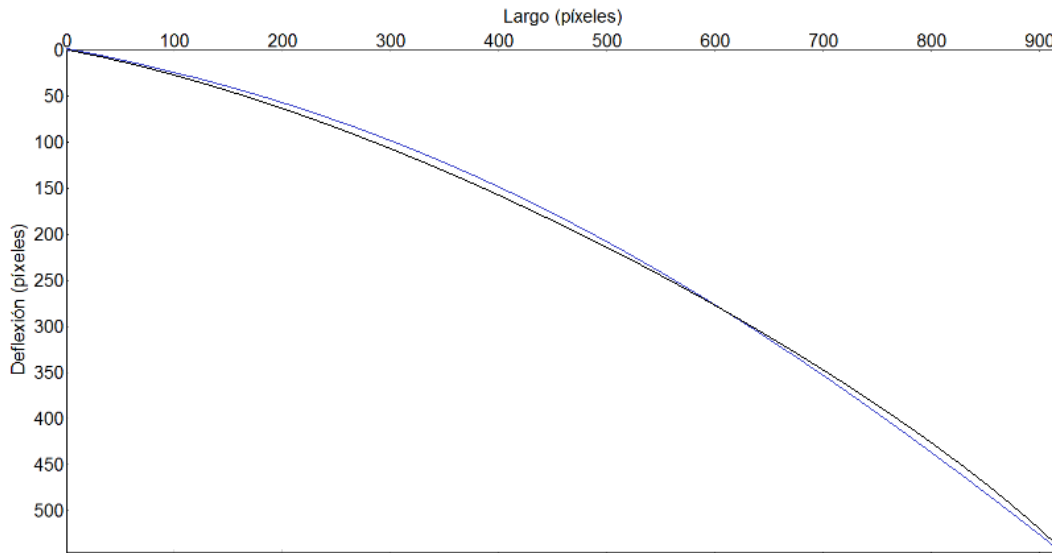


Figura 35. Comparación del modelo Euler-Bernoulli (negro) y la deflexión del GOP (azul).



Anexo III

Publicaciones derivadas del trabajo



Cite this: *RSC Adv.*, 2018, 8, 15253

One-step nondestructive functionalization of graphene oxide paper with amines†

Natalia Alzate-Carvajal,^a Diego A. Acevedo-Guzmán,^a Victor Meza-Laguna,^b Mario H. Farías,^c Luis A. Pérez-Rey,^a Edgar Abarca-Morales,^a Victor A. García-Ramírez,^a Vladimir A. Basiuk ^{*b} and Elena V. Basiuk ^{*a}

Direct functionalization of prefabricated free-standing graphene oxide paper (GOP) is the only approach suitable for systematic tuning of its mechanical, thermal and electronic characteristics. However, the traditional liquid-phase functionalization can compromise physical integrity of the paper-like material up to its total disintegration. In the present paper, we attempted to apply an alternative, solvent-free strategy for facile and nondestructive functionalization of GOP with 1-octadecylamine (ODA) and 1,12-diaminododecane (DAD) as representatives of aliphatic amines, and with 1-aminopyrene (AP) and 1,5-diaminonaphthalene (DAN) as examples of aromatic amines. The functionalization can be carried out under moderate heating at 150–180 °C for 2 h in vacuum, and proceeds through both amidation and epoxy ring opening reactions. Comparative characterization of pristine and amine-modified GOP samples was carried out by means of Fourier-transform infrared, Raman, and X-ray photoelectron spectroscopy, thermogravimetric and differential thermal analysis, scanning electron and atomic force microscopy. In addition, we compared stability in water, wettability, electrical conductivity and elastic (Young's) modulus of GOP samples before and after functionalization. The highest content of amine species was obtained in the case of GOP-ODA, followed by GOP-DAD, GOP-AP and GOP-DAN. The functionalization increased mechanical and thermal stability, as well as the electrical conductivity of GOP. The magnitude of each effect depends on the structure of amine employed, which allows for tuning a given GOP characteristic. Morphological characterization showed that, compared to pristine graphene oxide paper, amine-modified mats become relatively ordered layered structures, in which individual GO sheets are organized in a near-parallel fashion.

Received 31st January 2018
 Accepted 18th April 2018

DOI: 10.1039/c8ra00986d

rsc.li/rsc-advances

1. Introduction

The necessity in the development of layered nanostructures with tunable properties has brought close attention to graphene oxide (GO) paper (GOP) as a very promising material for such diverse application as the fabrication of supercapacitors, fuel cells, Li-ion batteries, chemical and biochemical sensors, UV-visible photosensors, flexible surface-enhanced Raman scattering substrates, magnetic and thermal conductive materials, nanofiltration membranes, and bactericidal agents for water disinfection, among others.¹ GOP is a layered material

composed of stacked oxidized graphene sheets with a variety of oxygen-containing functionalities such as epoxy and hydroxyl groups (mainly on basal plane) and carbonyl and carboxyl groups distributed throughout the sheet edges.^{2–8} Such a rich surface chemistry can serve as a starting point for successful chemical (covalent, noncovalent, ionic and coordination) functionalization.^{4,5} The main obstacle for the use of GOP in certain applications is that it is an insulating material due to the disrupted sp² bonding network.⁹ A number of research reports have demonstrated that thermal and chemical treatments could enhance the electrical conductivity of GOP, however not without concerns that such treatments can affect its integrity. The reduction with hydrazine is an example of the most common methods to improve electronic as well as mechanical characteristics of GOP.¹⁰ Another type of processes currently used for the same purposes is thermal annealing. This treatment is usually carried out at temperatures between 300 and 500 °C, and can increase GOP conductivity up to 200 S cm⁻¹.¹¹ Furthermore, as reported by Vallés *et al.*,¹² annealing GOP at temperatures of about 700 °C under argon atmosphere can result in even higher conductivity values, of up to 8000 S cm⁻¹.

^aCentro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior C.U., Ciudad de México, 04510, Mexico. E-mail: elbg1111@gmail.com

^bInstituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior C.U., Ciudad de México, 04510, Mexico. E-mail: basiuk@nucleares.unam.mx

^cCentro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Apdo. Postal 14, Ensenada, 22800, Baja California, Mexico

† Electronic supplementary information (ESI) available: Detailed information on the measurements of water contact angles and surface free energy of graphene oxide paper samples. See DOI: 10.1039/c8ra00986d



Unfortunately, both methods degrade severely the chemical structure of GO by removing an important amount of oxygen-containing functionalities and generating graphene structure in this way.

A suitable alternative pathway to enhance the electrical conductivity of GOP without harsh alterations of the surface chemistry of graphene oxide sheets is chemical functionalization with organic molecules. For this purpose, the same techniques as those usually employed for functionalization of GO powder can be employed.^{13–15} In general terms, the preparation of functionalized GOP can be performed by following two different strategies.^{15b,c} The first one consists in chemical treatment of graphene oxide sheets of the powder prior to the assembly of free-standing paper-like material, which requires that the chemically modified nanoplatelets are well dispersible in a solvent prior to filtration. The alternative strategy implies that chemical modification is carried out after the formation of GOP, where the most crucial requirement is that functionalizing molecules must be capable of diffusing into the inter-platelet spaces in order to further react with oxygen-containing functional groups.

Only the second approach is suitable for systematic chemical modification of GO papers,^{15b,c} allowing for tuning of their electronic and mechanical characteristics. Unfortunately, at present, it remains underexplored. The main underlying problem is that the traditional liquid-phase functionalization can compromise physical integrity of the paper-like material up to its total disintegration. However, it turns out that the liquid-phase approach is not the only possible one to be employed for GOP functionalization. A promising alternative approach which, in principle, can help to avoid the negative effects of a solvent medium is the solvent-free functionalization, which is successfully applied by our research group for both covalent^{16,17} and noncovalent¹⁸ attachment of different chemical species, mainly amines,^{16,17} to carbon nanomaterials, comprising carbon nanotubes of different types, nanodiamond, as well as GO powder. The possibility of avoiding the use of solvents has additional ecological and economic implications, since the wastes and necessary equipment are reduced to a minimum: in particular, no ultrasonication, filtration and centrifugation systems are required. The time needed to complete functionalization and obtain the target material is also dramatically reduced to a few hours only.

Bearing in mind the above advantages, in the present work we attempted to apply the solvent-free strategy for facile and nondestructive functionalization of GOP with four amines of variable structure (Fig. 1a–d). 1-Octadecylamine (ODA) and 1,12-diaminododecane (DAD) were representatives of aliphatic amines, whereas 1-aminopyrene (AP) and 1,5-diaminonaphthalene (DAN), examples of aromatic amines. Two of the amines employed were monofunctional (ODA and AP), and another two, diamines (DAD and DAN). Comparative characterization of non-functionalized and amine-modified GOP samples was carried out by means of Fourier-transform infrared (FTIR), Raman and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermogravimetric and differential thermal analysis (TGA and DTA, respectively), scanning electron microscopy (SEM), and atomic force

microscopy (AFM). In addition, we compared stability in water, wettability, electrical conductivity and elastic (Young's) modulus of GOP samples before and after amine functionalization.

2. Experimental

2.1. Materials

GO powder (>99 wt% purity, platelet diameter of 0.5–3 μm and thickness of 0.55–1.2 nm) from Nanostructured and Amorphous Materials, Inc., was used. 1-Octadecylamine (97%), 1,12-diaminododecane (98%), 1-aminopyrene (97%) and 1,5-diaminonaphthalene (97%) from Sigma-Aldrich were used as received. All of them are thermally stable compounds and sublime under moderate vacuum at temperatures below 200 $^{\circ}\text{C}$.

2.2. Preparation of graphene oxide paper

Aqueous dispersions of graphene oxide powder were obtained by ultrasonic treatment, where 40 mg of GO was added to 6 mL of water. The dispersions were filtered through cellulose acetate membrane filter (0.45 μm pore size, Whatman), using a conventional Millipore filtration system. The mats formed on the filter were dried in a vacuum desiccator. Finally, the resulting GOP samples were mechanically removed from the cellulose filter. The free-standing mats obtained in this way are hereafter referred to as pristine GOP.

2.3. GOP functionalization

Prior to functionalization, GOP samples were degassed for 1 h at *ca.* 100 $^{\circ}\text{C}$ under constant evacuation at about 10^{-2} torr. The treatment with amines was performed in a Pyrex glass reactor, in which GOP was placed together with amine reagent at GOP : amine w/w ratio of 1 : 5 and heated for 2 h. Other conditions depended on a particular amine: the functionalization with AP and DAN was performed at 175–180 $^{\circ}\text{C}$ with intermittent evacuation, and the treatment with ODA and DAD, at 150 $^{\circ}\text{C}$ under static vacuum. After the above procedure, in all cases, the reactor was additionally heated at about 150 $^{\circ}\text{C}$ under constant vacuum for 1 h to remove the excess of amines. The scheme suggested for the reactions of GOP with amines is presented in Fig. 1e: it contemplates the possibility of formation of amide derivatives with carboxylic groups of GO sheet edges, and amine addition onto epoxy groups of basal planes. The functionalized samples prepared are denoted hereafter as GOP-AP, GOP-DAN, GOP-ODA and GOP-DAD.

2.4. Characterization

FTIR spectra were acquired using a Nexus 670 FTIR Thermo-Scientific Nicolet iS50R instrument, under room temperature and atmospheric pressure. Raman spectra were recorded on a Thermo-Nicolet Almega Dispersive Raman Instrument ($\lambda = 532$ nm).

For XPS studies, we employed a SPECS GmbH custom made X-ray photoelectron spectrometer microprobe, equipped with a PHOIBOS 150 WAL hemispherical analyzer and a monochromated Al K α X-ray source (μ -FOCUS 500) with an energy of



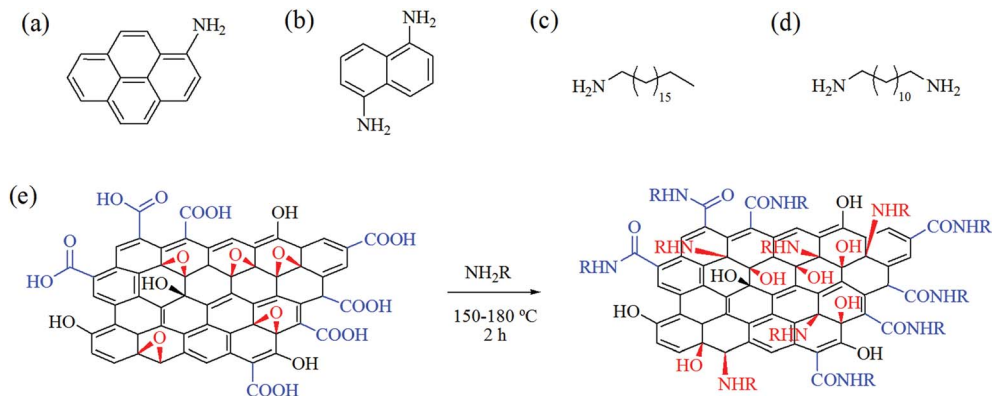


Fig. 1 Chemical structures of amines employed in the present study: (a) 1-aminopyrene, (b) 1,5-diaminonaphthalene, (c) 1-octadecylamine and (d) 1,12-diaminododecane. (e) Suggested general scheme for the transformation of GOP functional groups (carboxylic, in blue; epoxy, in red) upon functionalization with amines. R = aryl or alkyl.

1486.6 eV. XPS survey spectra were acquired for an extensive binding energy range with a 1 eV step size, while high-resolution energy regions with a range of 30 eV were designated for all elements of interest (C 1s, N 1s, and O 1s) using a 0.1 eV step size and a dwell time of 0.2 s. Spectra are presented without smoothing. Charge referencing was done against adventitious carbon by setting the C 1s peak maximum at 284.7 eV.

TGA-DTA curves were acquired by using an SDT-Q600 analyzer from TA Instruments, under an air flow of 100 mL min⁻¹ and with a heating ramp of 10 °C min⁻¹. For SEM characterization of GOP mats, we employed a JEOL JSM-6510LV instrument functioning in low voltage mode at 5 kV. AFM images were obtained using a JEOL JSPM-5200 instrument in tapping mode, for the samples adhered to silicon wafers.

Wettability of GOP sample surfaces with water was analyzed by measuring the contact angle, using the Drop Shape Analyzer DSA25 from KRÜSS GmbH. The surface free energy was calculated by using the Owens–Wendt–Rabel–Kaelble (OWRK) model,¹⁹ in which the surface free energy is divided into polar and disperse part. The relationship (commonly referred to as Young's equation) between the contact angle θ , the surface tension of the liquid γ_l , the interfacial tension γ_{sl} between liquid and solid and the surface free energy γ_s of the solid is as follows:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos(\theta) \quad (1)$$

The interfacial tension γ_{sl} is calculated based on the surface tensions γ_s and γ_l between the phases. These interactions are interpreted as the geometric mean of disperse part γ^D and polar part γ^P of the surface tension or surface free energy:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\left(\sqrt{\gamma_s^D \times \gamma_l^D} + \sqrt{\gamma_s^P \times \gamma_l^P}\right) \quad (2)$$

At least two liquids (we used water and diiodomethane as reference) with known disperse and polar parts of the surface tension are required to determine the surface free energy of the

solid, wherein at least one of the liquids must have polar part >0 . Further details are specified in the ESI.†

The Young's modulus of GOP samples was evaluated on a home-made device, based on the cantilever beam principles similar to those described elsewhere.²⁰

Conductivity measurements were carried out under ambient conditions using a Keithley 2601B Source Meter Unit (SMU) operating in a DC mode and controlled *via* a PC. The GOP mats were cut into strips of 5 mm and placed perpendicularly to parallel copper electrodes. The dimensions of the electrodes, printed on a circuit board, were of 0.25 mm in width and separated by 2.8 mm. Electric contact was obtained by lightly pressing a piece of glass slide upon the printing board by a clip system. The samples were maintained in a vacuum desiccator for 24 h before each measurement. The SMU was programmed to measure the current in the sample after applying several voltages within a given range. The procedure for measuring the current consisted of the following steps. First, a positive voltage supply ($+\Delta V$) was applied to the sample and the electrical current was measured. Second, a voltage supply of the opposite polarity ($-\Delta V$) was applied to the sample to eliminate possible effects of the background currents produced by the $+\Delta V$ voltage applied previously. Third, these two steps were repeated after increasing the voltage by a δV value until the final voltage (V_f) was reached. The voltage δV was chosen in such a way that one hundred points were measured. This method, known as alternating polarity, is used to improve the measurement quality for high-resistivity samples,²¹ which are prone to produce large errors due to background currents, as it occurs in the case of GO. We applied this protocol for all the samples with the purpose of obtaining comparable measurements for pristine and functionalized GOP. The measurements were repeated at least 5 times for each sample showing a good reproducibility.

3. Results and discussion

Filtration of aqueous GO dispersions results in a paper-like homogeneous material. GOP obtained (Fig. 2a and b) is a flexible and easy to handle material with a slight metallic shine on





Fig. 2 GOP samples obtained (a) which can be folded without breaking (b). (c) Dispersibility test for pristine and amine-functionalized GOP samples in water after 10 min sonication. After three months, the functionalized samples remained without visible changes.

its surface. The paper can be folded and rolled without breaking or fracturing, suggesting that the individual GO sheets within the paper form uninterrupted networks, which provides the paper material high structural and mechanical stability. The mat thickness as determined by SEM can vary in the range of 16–30 μm (see below).

A dispersibility test (Fig. 2c) was employed as a simple evidence of changes in the chemical nature of GO surface due to amine functionalization. Only pristine GOP mats disintegrated completely after ultrasonic bath treatment for 10 min, resulting in a brown solution, similar to the solutions formed by graphene oxide powder.²² The introduction of amine moieties into GOP enhances dramatically stability of the samples in water. Despite of the structure of all four amines employed is distinct (two aromatic and two aliphatic amines), all functionalized GOP mats after ultrasonication remain visually intact even after three months, demonstrating that the introduction of amine functionalities gives rise to water resistant GOP. This can be explained by the introduction of highly hydrophobic functionalities into graphene oxide structure, which are long hydrocarbon chains in the case of GOP-ODA and GOP-DAD, and aromatic rings for GOP-AP and GOP-DAN samples. In the former case, aliphatic chains are responsible for strong hydrophobic interactions between individual graphene oxide sheets, and in the latter case, the stabilizing effect is due to π - π stacking.

The comparative wettability of GOP surfaces was characterized by measuring the contact angle of the samples before and after functionalization with amines (Fig. 3). From the contact angles obtained, the values of surface free energy were calculated, which are specified in Table 1. Pristine GOP exhibited the lowest value of contact angle due to the presence of hydrophilic oxygen-containing groups on the surface of individual graphene oxide sheets. The grafting of aromatic and aliphatic amines onto the latter increased the water contact angle as well as decreased the surface free energy, thus indicating significant changes in intermolecular interactions between a liquid (water) and a solid (GOP) after functionalization. This effect is more pronounced for aliphatic amines than for aromatic ones,

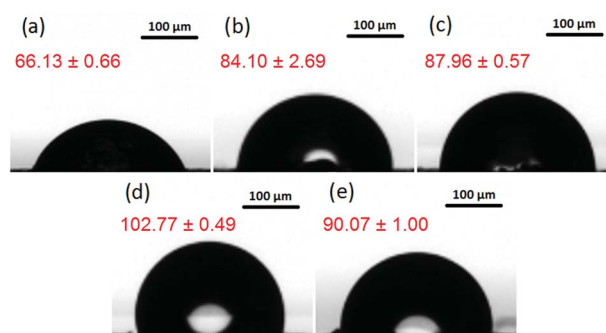


Fig. 3 Images for contact angle (values in red) measurements for: (a) pristine GOP, (b) GOP-AP, (c) GOP-DAN, (d) GOP-ODA and (e) GOP-DAD.

furthermore, it becomes more evident with increasing the alkyl chain length. In particular, as one can see from Fig. 3 and Table 1, the least wettable GOP was obtained after functionalization with ODA, resulting in the highest contact angle of 102.77° , and the lowest value for the surface free energy of 24.55 mJ m^{-2} .

The changes in mechanical stability of GOP samples after gas-phase treatment with amines were evaluated by applying the cantilever test based on optical measurements, working on similar principles to those described in ref. 20. For this purpose, a home-made device was assembled and tested, using for calibration the values of Young's modulus reported elsewhere for nylon²³ and pristine GOP.^{4,8} The measurements of Young's modulus for our pristine GOP samples gave a value of 13.6093 GPa (Table 2), which is in a good accordance with the value of 16.6 GPa reported by another research group.⁴ We did not find dramatic changes in Young's modulus for GOP-DAD, GOP-AP, and GOP-DAN. However, in the case of GOP-ODA, a very high modulus value of 256.19 GPa was obtained. In line with the results of wettability tests, this observation can be attributed to the fact that amine molecules with the longest alkyl chain are capable of generating most considerable changes in the structure and mechanical stability of GOP; a detailed mechanistic explanation is based on the changes in GOP microstructure, which will be discussed below (within the results of SEM imaging).

Several spectroscopic methods were employed to characterize the changes in chemical nature of GO sheets due to amine functionalization. Raman spectra of all the samples (Fig. 4) show the presence of characteristic D-band at 1338 cm^{-1} associated with the disorder induced in graphene sheets, and

Table 1 Contact angle and surface free energy values for pristine and functionalized GOP samples

Sample	Contact angle ($^\circ$)	Surface free energy (mJ m^{-2})
GOP	66.13 ± 0.66	48.43 ± 0.50
GOP-AP	84.10 ± 2.69	41.18 ± 3.22
GOP-DAN	87.96 ± 0.57	40.05 ± 0.74
GOP-ODA	102.77 ± 0.49	24.55 ± 0.24
GOP-DAD	90.07 ± 1.00	42.18 ± 0.29



Table 2 Values of Young's modulus for pristine and functionalized GOP samples. For comparison, the values for nylon and pristine GOP reported elsewhere are specified in parenthesis

Material	Young's modulus (GPa)	Correlation coefficient
Nylon	1.4869 (1.4 (ref. 22))	0.9997
GOP	13.6093 (16.6 (ref. 4), 32 (ref. 8))	0.9998
GOP-AP	16.7787	0.9897
GOP-DAN	17.9368	0.9967
GOP-ODA	256.1856	0.9867
GOP-DAD	21.8667	0.9945

graphene G band (at 1565 cm^{-1} for pristine GOP) due to the first order scattering E_{2g} mode.²⁴ The ratio between the intensity of D and G Bands (I_D/I_G) did not show substantial changes and decreased from 1.39 for pristine GOP to 1.30 for all amine-functionalized samples. Since the intended functionalization route relied upon reactions with oxygen-containing functionalities of GO, and not with the graphite basal plane composed of sp^2 -hybridized carbon atoms, no variations in I_D/I_G intensity ratio were expected. The only observation worth of mentioning is a slight G-band shift from 1565 to 1578 and 1576 cm^{-1} for GOP-AP and GOP-DAN, respectively, which is apparently caused by the contribution of sp^2 carbon atoms of aromatic amine molecules.²⁵

On the other hand, FTIR analysis turned to be more informative and detected evident changes associated with the chemical modification of GO surface (Fig. 5). Pristine GOP exhibits typical peaks due to numerous oxygen-containing functional groups usually existing on individual sheets of graphene oxide. In addition to a broad hydroxyl ν_{OH} band at about 3600 cm^{-1} and the corresponding δ_{OH} band at 1618 cm^{-1} , one can observe a peak at 1229 cm^{-1} due to O–H deformation mode of C–OH groups and a broad band at 1037 cm^{-1} , attributed to C–O stretching vibrations.²⁶ Also, the same spectrum shows a characteristic feature of GO at 1712 cm^{-1} , corresponding to

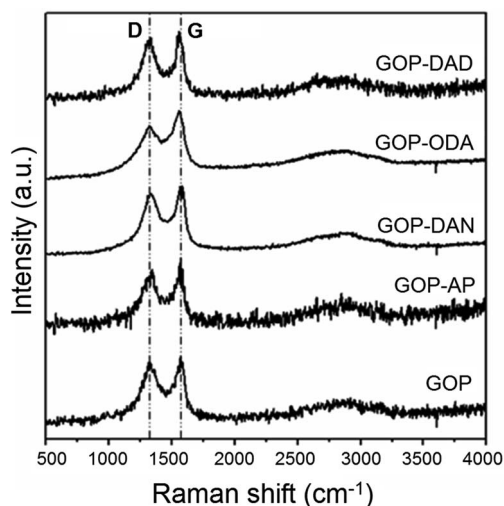


Fig. 4 Raman spectra of GOP before and after functionalization with amines.

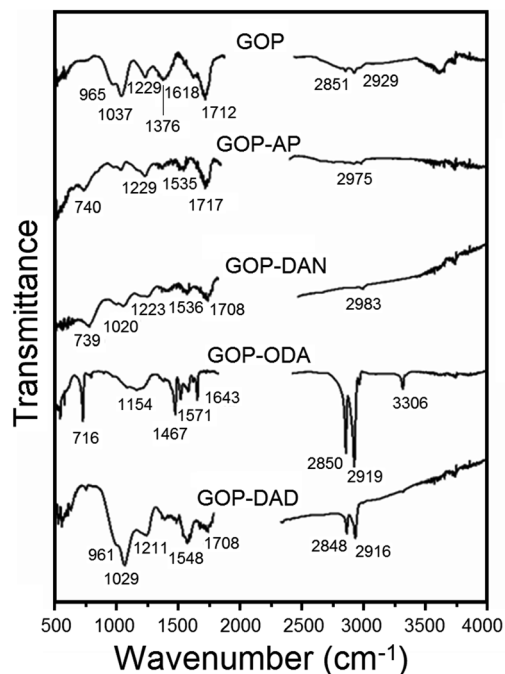


Fig. 5 FTIR spectra of pristine and functionalized GOP samples.

$\nu_{C=O}$ vibrations in COOH groups, likewise a strong band at 1376 cm^{-1} due to epoxy C–O–C bonds,^{26b} a shoulder at 965 cm^{-1} due to unsaturated ketone groups, as well as very weak symmetric and asymmetric ν_{C-H} bands at 2851 and 2929 cm^{-1} . The most obvious changes observed after amine treatment are an almost total disappearance of the epoxy feature, a considerable decrease in the intensity of $\nu_{C=O}$ band (up to its total disappearance in the case of GOP-ODA) and of the C–O signal at 1037 cm^{-1} . On the other hand, new bands appeared between 1535 and 1571 cm^{-1} , which are commonly associated with δ_{NH} vibrations, including those found in amide group.²⁷ These spectral features are similar to the ones observed for amine functionalization of GO powders,^{16j} where amines molecules are attached to graphene oxide surface not only through amidation of COOH groups, but also through ring-opening reaction of epoxy groups. For GOP-ODA, a clear evidence of amide bond formation is the appearance of “amide I” ($\nu_{C=O}$) band at 1643 cm^{-1} and “amide II” (δ_{NH}) band at 1571 cm^{-1} ; the signals at 716 , 1154 , 1467 and 3306 cm^{-1} can be attributed to N–H wagging, ν_{C-N} , δ_{CH} and ν_{NH} vibrations (in secondary NH moieties formed as a result of ODA addition to epoxy groups), respectively. For GOP-AP and GOP-DAN, the band located at about 740 cm^{-1} is associated with C–H wagging vibrations in the aromatic rings; weak aromatic ν_{C-H} absorption can be found at 2975 and 2983 cm^{-1} , respectively. For GOP-ODA and GOP-DAD, which were functionalized with aliphatic amines, the additional bright spectral features are sharp bands at 2848 – 2850 and 2916 – 2919 cm^{-1} due to CH stretching vibrations in long aliphatic hydrocarbon chains. For GOP-DAD, additional well-manifested features are the ones at 961 , 1029 and 1211 cm^{-1} due to unsaturated ketone groups, C–O stretching



vibrations and O–H deformation mode of C–OH groups, respectively.

TGA–DTA measurements were undertaken in order to explore the changes in the thermal behavior of GOP samples after amine treatment, as well as to estimate an approximate degree of chemical functionalization. The TGA curve for pristine GOP (Fig. 6a) is quite typical for graphene oxide, exhibiting three weight loss steps.^{28,29} The initial weight loss of 14% occurred until about 150 °C is due to evaporation of physisorbed water, which is always present on GO surfaces. The second weight loss of 31.3%, observed until 476 °C, is caused by the removal of intrinsic oxygen-containing groups of GO. The third and final weight loss of 54.7%, ending at 630 °C, corresponds to the decomposition of graphene lattice. The DTA curve for pristine GOP has three exothermic peaks around 86, 229 and 610 °C, which is consistent with the three weight loss steps found in TGA curve.

The TGA curves obtained for amine-treated GOP samples exhibit considerable differences as compared to the one of pristine GOP. The thermogram for GOP-AP (Fig. 6b) has three main weight losses of 6.6% until 174 °C, 14.7% until 490 °C and 78.7% until 670 °C. The DTA curve showed one weak exothermic peak at 99 °C followed by two major peaks at 331 °C and 640 °C, matching the number of weight losses found by TGA. The first step is associated with the elimination of adsorbed water; the second step is related to the oxidation of covalently (and probably some noncovalently) bonded AP molecules; and the final step is due to the decomposition of graphene backbone. For GOP-DAN sample (Fig. 6c), the first weight loss of 7.0% was observed until 144 °C, the second one of 10.6% until 336 °C, and the final loss of 82.4% until 670 °C. The corresponding DTA curve showed a small exothermic peak at 80 °C due to the removal of physisorbed water, followed by a peak at 221 °C, most likely due to the oxidation of a small amount of

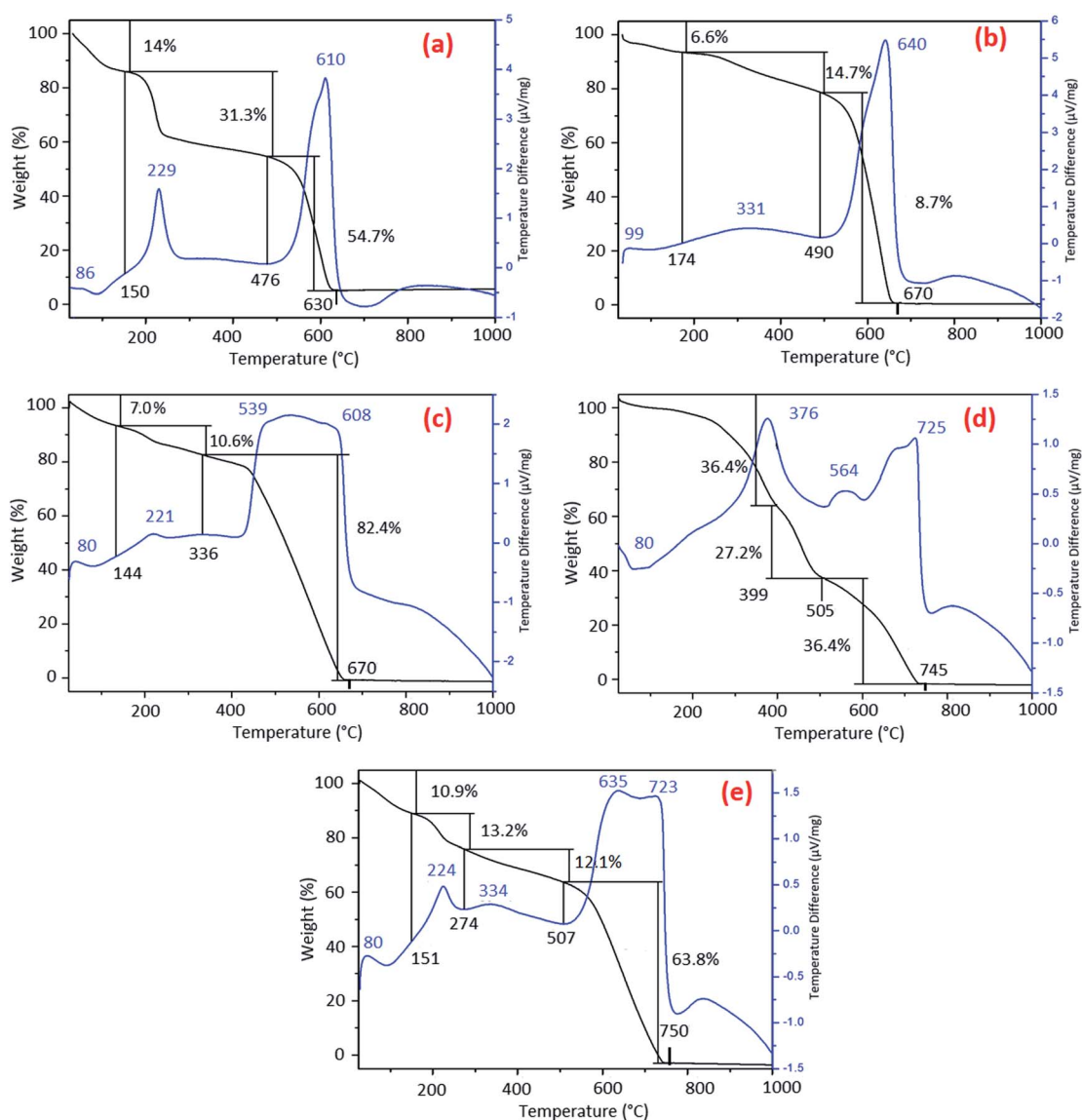


Fig. 6 TGA-DTA curves for (a) pristine GOP, (b) GOP-AP, (c) GOP-DAN, (d) GOP-ODA and (e) GOP-DAD.



noncovalently bonded DAN molecules, and by a high and broad exothermic peak at 539 °C with a shoulder at 608 °C, which can be associated with the oxidation of covalently attached DAN moieties followed by the decomposition of graphene network. In the case of functionalization with aliphatic amine ODA (Fig. 6d), the initial weight loss due to adsorbed water is very insignificant, which goes in line with the highest hydrophobicity of this sample. The three most important weight losses in TGA curve are those of 36.4% until 399 °C, of 27.2% until 505 °C, and of 36.4% until 745 °C, which is much higher final decomposition temperature than that for pristine GOP, GOP-AP and GOP-DAN. The most important exothermic peaks in DTA curve for GOP-ODA are found at 376, 564 and 725 °C. The latter peak can definitely be attributed to the final decomposition of graphene network. The former two peaks must be related to the oxidation of different ODA species: some of them can be amide species resulting from condensation of ODA with COOH groups, others, from the addition onto epoxy groups, with a possible contribution of noncovalently bonded amine molecules. In the case of functionalization with a bifunctional aliphatic amine, DAD, the TGA curve (Fig. 6e) looks rather similar to the one obtained for GOP-DAN (Fig. 6c), derived from another bifunctional, but aromatic amine. The main weight losses observed are as follows: of 10.9% until 151 °C, of 13.2% until 274 °C, of 12.1% until 507 °C, and the final weight loss of 63.8% until 750 °C, which is, again, much higher final decomposition temperature than that for pristine GOP, GOP-AP and GOP-DAN. The DTA curve for this sample showed five exothermic peaks. The first peak at 80 °C corresponds to the removal of adsorbed water; the second peak at 224 °C can be explained by the presence of noncovalently bonded amine species; the third peak at 334 °C is associated with the decomposition of covalently attached DAD molecules. The remaining two are high-temperature peaks at 635 and 723 °C. Here one should emphasize that DAD is a long chain aliphatic diamine, which offers two general bonding possibilities, by involving only one or both NH₂ groups: the latter case can result in cross-linking of adjacent GO sheets. Because of the high temperatures, the fourth and fifth exothermic peaks both correspond to the final oxidation of graphene sheets, but the one at 635 °C is due to burning individual sheets, whereas the highest-temperature peak at 723 °C can result from the decomposition of cross-linked graphene sheets. Because of the qualitative similarity of TGA/DTA data for GOP-DAD and GOP-DAN, one can suggest that the cross-linking phenomena can take place in the case of aromatic DAN as well; however, the contribution of cross-linking in the latter case is less significant due to a smaller size of DAN moieties.

The high-temperature DTA peak at 725 °C, as well as the corresponding high-temperature weight loss ending at 750 °C, observed in the case of GOP-ODA, at first glance is more difficult to explain. Due to the monofunctionality of ODA, covalent cross-linking is impossible. Nevertheless, very long aliphatic chains of ODA, attached to adjacent GO sheets, are known to bind very strongly to each other through van der Waals interactions, due to which pillar-supported frameworks can form,³⁰ whose

stability is comparable with that of covalently cross-linked GO frameworks.

Thus, all amine-modified GOP samples exhibit a higher thermal stability than the one found for pristine GOP (total decomposition at 630 °C): complete combustion is observed at 670, 670, 745 and 750 °C for GOP-AP, GOP-DAN, GOP-ODA and GOP-DAD, respectively. This increase in thermal stability of graphene oxide backbone is qualitatively similar to that observed for amine-functionalized GO powders.^{16f}

From the analysis of weight losses in TGA curves due to the decomposition of graphene backbone *versus* all other structural elements including organics, one can suggest that the highest content of amine species is observed in GOP-ODA (the lowest weight loss of 36.4% due to graphene), followed by GOP-DAD (63.8%), GOP-AP (78.7%) and GOP-DAN (82.4%). More precise estimates of the degree of functionalization are impossible, since the lower-temperature weight losses account not only for amine species, but also for the decomposition of oxygen-containing groups, which did not react with amines.

A more detailed analysis of the changes in chemical nature of GOP after the gas-phase treatment with amines was undertaken by using XPS technique. The survey spectra (Fig. 7, top row) show the presence of C 1s and O 1s peaks for both pristine and functionalized GOP samples, and the appearance of a clear N 1s signal around 400 eV for all amine-treated samples. The deconvolution of C 1s peak for pristine GOP revealed the presence of the well-known components at binding energies of 284.7 (sp²/sp³ C–C bonds), 286.8 (epoxy groups) and 289.1 eV (O–C=O moieties).^{31,32} The presence of lower-energy components below 284 eV is less common (we observed it for GOP only, and not for amine treated mats); other authors^{33,34} attributed them to the presence of carbon vacancies in GO sheets, with particular binding energy values of 283.4 (ref. 33) and 283.6 (ref. 34) eV. The appearance of a new component at 288.6–288.9 eV (–N–C=O),³⁵ decrease of the peak due to epoxy groups, an almost total disappearance of the carboxyl O–C=O component, as well as the appearance of a new component at 285.6–285.9 eV (usually associated with C–N bond in amine moieties attached to epoxy groups) suggests that amine molecules were grafted to graphene oxide sheets in GOP, as it was expected, through both amidation reaction and amine addition onto epoxy rings. The deconvolution of N 1s core-level signals supports the above interpretation. The spectra of all functionalized GOP samples have the component with a binding energy of 400.7–400.9 eV, assigned to protonated amine/amide species, and a major peak at 399.2 eV corresponding to the secondary amino groups resulting from the addition onto epoxy rings.^{16f,36}

As regards the oxygen-related components, we prefer to limit ourselves to the most general interpretation only, since many assignments for the “carbon–oxygen” groups offered in the literature are conflicting, for different reasons.³⁵ The first factor to be mentioned is that O 1s photoelectron kinetic energies are lower than those for C 1s, the O 1s sampling depth is smaller, and correspondingly the O 1s spectra are more surface specific. The second reason is a broad variety of oxygen-containing functionalities existing in GO sheets, which can contribute to the O 1s peak. An additional factor is the possibility of



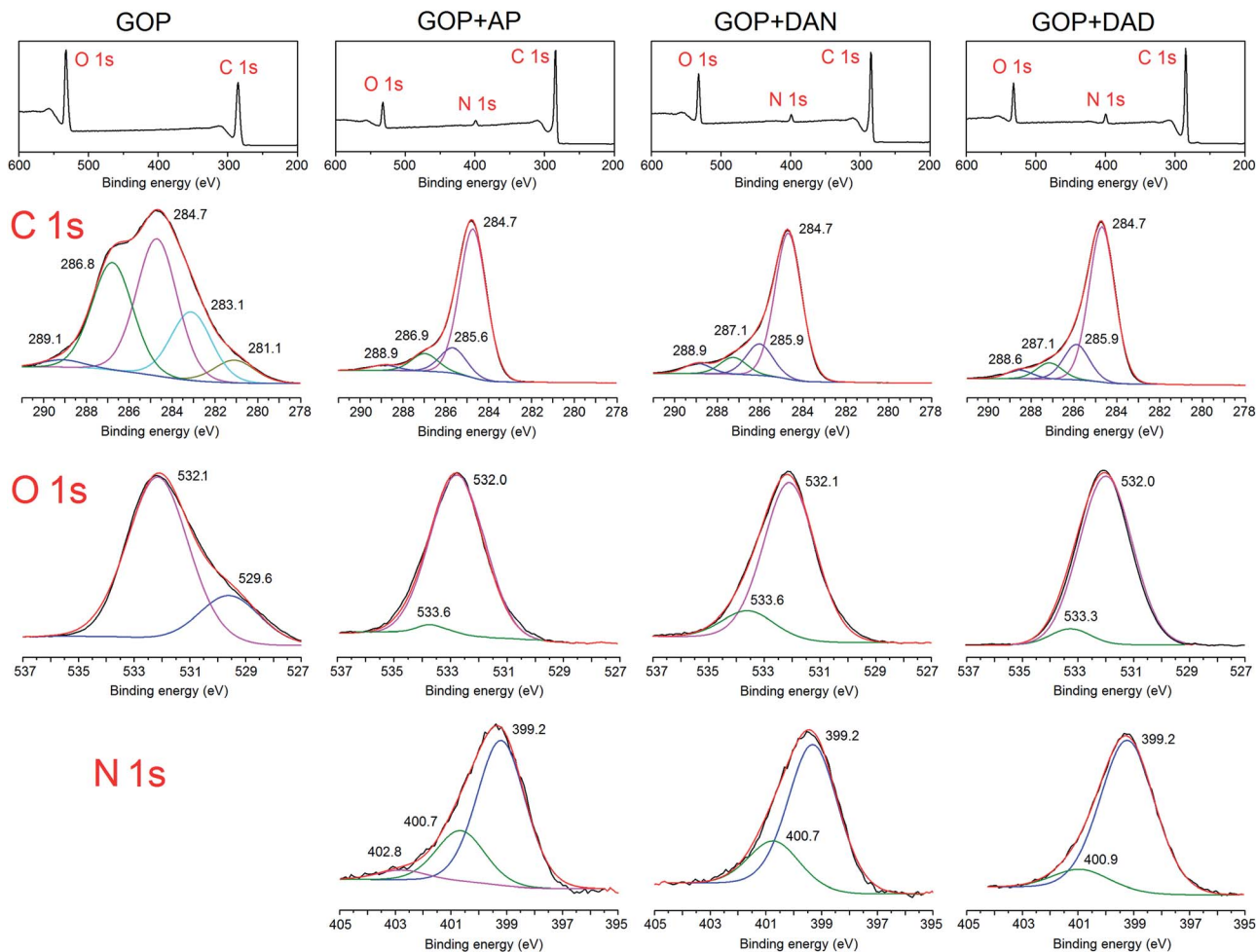


Fig. 7 Comparison of XPS spectra for GOP samples before and after functionalization with amines: survey spectra (top row) along with deconvolution of the corresponding C 1s, N 1s and O 1s signals. Raw spectra are shown in black, and sum, in red.

contamination with atmospheric oxygen. One can say for sure that the intense peak at 532.1 eV for pristine GOP comprises the most characteristic bonds including C=O and C-O in carboxylic and epoxy groups.^{35,37} The peak at 529.6 eV can be due to quinones. For all amine-treated GOP samples, the latter feature disappears completely. On the other hand, an important component found after functionalization is the one at 533.3–533.6 eV, which can be assigned to hydroxyl groups resulting from epoxy ring opening. The component corresponding to O atoms in amide moieties would fall into the region of 531–533 eV, most likely very close to the peak position for carboxylic oxygen. As a whole, XPS results, along with FTIR and TGA/DTA data obtained, provided strong evidence for the formation of covalent bonds during the gas-phase functionalization of GOP with amines.

For comparative morphology characterization of GOP mats before and after amine treatment, we used two microscopy techniques, namely SEM and AFM. The thickness of free-standing GOP before functionalization, determined from cross-section SEM images (Fig. 8a), was about 16 μm . An important detail is that the mats are formed by random

stacking of individual wrinkled and folded sheets, as it was also observed by other research groups.^{8,38} After functionalization with amines, the average mat thickness was estimated as about 12, 12, 28 and 20 μm for GOP-AP, GOP-DAN, GOP-ODA and GOP-DAD: these changes can be appreciated from cross-section SEM images. Furthermore, Fig. 8d, g, j and m reveals that, unlike pristine GOP, amine-modified samples appear as relatively ordered layered structures, in which individual GO sheets are organized in a near-parallel fashion; this is especially clearly seen in the case of GOP-AP (Fig. 8d) and GOP-ODA (Fig. 8j). The underlying phenomenon for this ordering is the substitution of water molecules adsorbed on graphene oxide sheets (detectable as the reduced first weight loss in TGA curves) with amines, which, in turn, can produce two opposite effects, depending on functionalizing amine. In the case of GOP-AP and GOP-DAN, the aromatic ring systems attached to adjacent graphene oxide sheets interact through π - π stacking mechanism; at the same time, a relatively small length of AP and DAN molecules makes GO sheets approach each other, thus causing the reduction in mat thickness to about 12 μm . On the contrary, in the case of GOP-DAD and especially GOP-ODA, the linear hydrocarbon



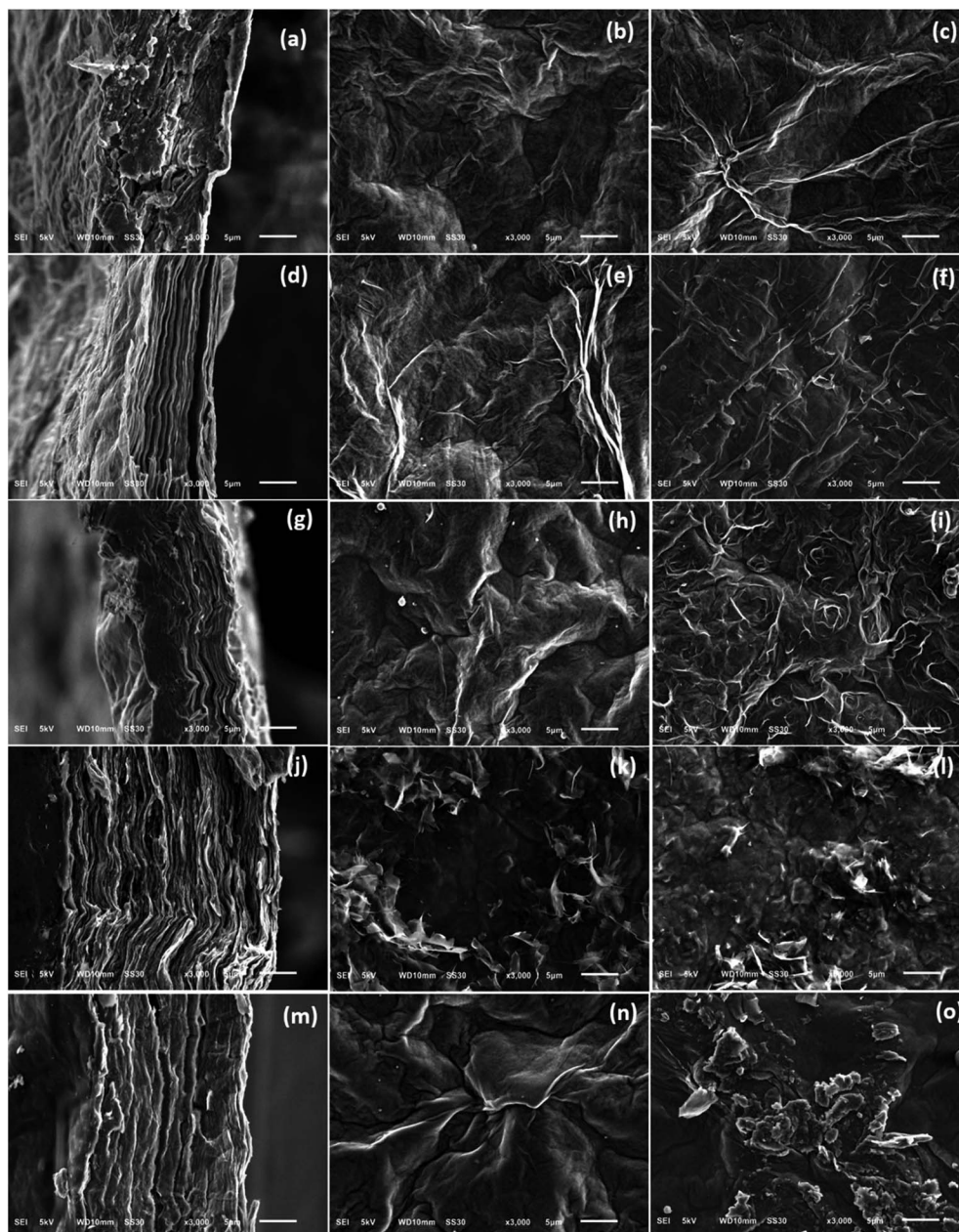


Fig. 8 Representative SEM images of pristine GOP (a–c), GOP-AP (d–f), GOP-DAN (g–i), GO-ODA (j–l) and GOP-DAD (m–o). The left column (a, d, g, j, m) shows cross-section images; the middle column (b, e, h, k, n) corresponds to the upper mat side; the right column (c, f, i, l, o), to the lower mat side which was in contact with the filter membrane during GOP fabrication. Scale bar, 5 μm in all images.

radicals are too long to fit the typical space between graphene oxide sheets, and thus make the interlayer distance increase. A possible specific mechanism for GO nanosheet ordering is exemplified for GOP-ODA in Fig. 9: it contemplates interdigitation of the hydrocarbon radicals linked to adjacent GO sheets. Octadecyl substituents are the longest ones among all amines employed in the present work, followed by somewhat shorter 12-aminododecyl radicals in the case of GOP-DAD. Correspondingly, mat thickness increases to about 28 and 20 μm for GOP-ODA and GOP-DAD, respectively. The possibility of tailoring the spacing in GO frameworks by varying the chain length of *n*-alkylamines, which was discussed by Mungse *et al.*,³⁰

has much to do with the phenomenon observed in the present case. Apparently, it is also responsible for a very high value of Young's modulus obtained for GOP-ODA (256.19 GPa; Table 2), as well as for an increased thermal stability of GOP-ODA and GOP-DAD as compared to GOP found by TGA (Fig. 6).

From SEM images in the middle and right columns of Fig. 8 one can also note that the upper and the lower (with respect to the filter membrane) mat sides have slightly different morphologies. And what is more obvious is the appearance of grainy texture on GOP-ODA and GOP-DAD mat surfaces, which can be explained by a greater content of grafted organics, as found by TGA.



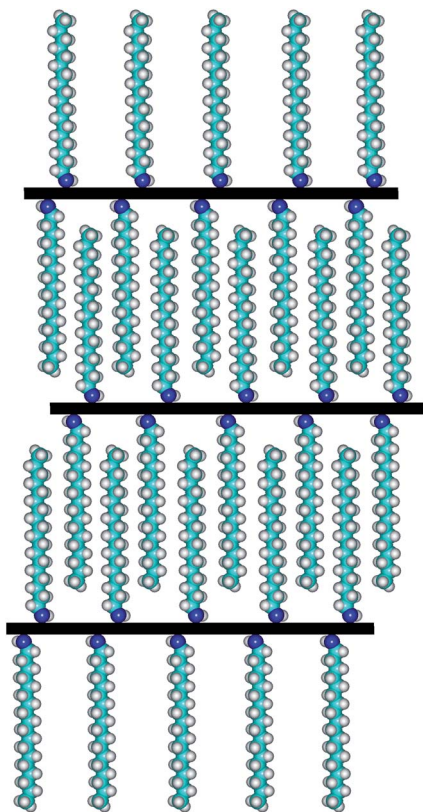


Fig. 9 Schematic representation of the mechanism of GO nanosheet ordering in GOP-ODA.

As a whole, the AFM topography images obtained (Fig. 10) match the results of SEM observations. Overall, pristine GOP samples (Fig. 10a and b) have smoother surfaces, but always with wrinkled areas, which are characteristic for GO due to the presence of numerous oxidized defects.³⁹ Amine functionalization generally increases the wrinkling, and in some cases mat surfaces have grainy appearance (Fig. 10f–i), which is more evident for GOP-ODA and GOP-DAD having a greater content of grafted organics.

Previous studies by other research groups^{10–12,40} demonstrated that electrical conductivity of GOP can be enhanced by means of rather aggressive thermal and chemical treatments, exemplified by thermal annealing at temperatures of 300–700 °C and chemical reduction. Both approaches alter the chemical structure of GO by removing oxygen-containing functionalities and generating graphene structure, which in turn affects mechanical and structural properties of GOP and limits the range of its applications. From this point of view, it was interesting to study possible changes in electrical conductivity of amine-functionalized samples in comparison with pristine GOP. Fig. 11 shows the results of current density *vs.* electric field measurements for pristine and functionalized GOP mats under ambient conditions (room temperature and atmospheric pressure); due to dramatic variations in conductivity values found, the data are plotted on a logarithmic scale. In particular, the measurements revealed an increase by six orders of magnitude in GOP conductivity after functionalization with

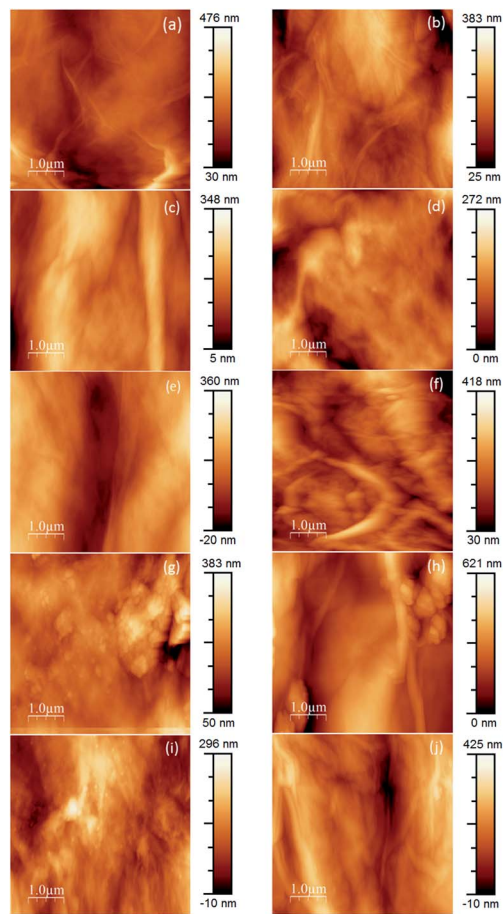


Fig. 10 AFM images of pristine and amine-functionalized GOP samples. Pristine GOP (a and b), GOP-AP (c and d), GOP-DAN (e and f), GO-ODA (g and h) and GOP-DAD (i and j). The left column (a, c, e, g, i) shows the lower mat side which was in contact with the filter membrane during GOP fabrication; the right column (b, d, f, h, j), to the upper mat side.

AP: as one can see from the Table 3, the conductivity of GOP-AP is as high as $1.55 \pm 0.09 \text{ S cm}^{-1}$ compared to the value of $(4.56 \pm 0.37) \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ obtained for pristine GOP. For GOP-DAN, we also found a significant increase of four orders of magnitude, with a conductivity value of $(4.30 \pm 0.35) \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$. The functionalization with aliphatic amines ODA and DAD also improves electrical conductivity of GOP, by two orders of magnitude for ODA and by one order of magnitude for DAD, namely, to $(3.67 \pm 0.09) \times 10^{-4}$ and $(6.57 \pm 0.68) \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$, respectively. The above increase in conductivity for amine-functionalized GOP can be explained by the formation of new connections between individual graphene oxide layers, through π - π stacking between aromatic rings of AP and DAN, and through hydrophobic interactions between aliphatic chains of ODA and DAD. The effect is much stronger in the case of aromatic amines, due to a higher mobility of π -electrons. In turn, the size of the fused aromatic system matters as well: AP, for which the highest conductivity was obtained, has a four-ring system, *versus* two fused rings in DAN. The increase in conductivity we measured is not as large as the one obtained for



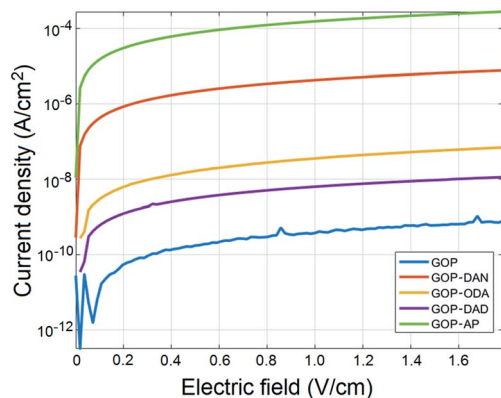


Fig. 11 Current density–electric field measurements for pristine and functionalized GOP samples at room temperature and atmospheric pressure.

Table 3 Conductivity values obtained for pristine and functionalized GOP samples

Sample	Conductivity ($S\text{ cm}^{-1}$)
GOP	$(4.56 \pm 0.37) \times 10^{-6}$
GOP-ODA	$(3.67 \pm 0.09) \times 10^{-4}$
GOP-DAN	$(4.30 \pm 0.35) \times 10^{-2}$
GOP-DAD	$(6.57 \pm 0.68) \times 10^{-5}$
GOP-AP	(1.55 ± 0.09)

thermally annealed GOP by Vallés and coworkers.¹² The difference between the two treatments is that annealing removes oxygenated groups from the lattice and restores the high electrical conductivity of pure graphene, whereas in our case one part of oxygenated functionalities (carboxylic and epoxy groups) chemically reacts with amine molecules, and the other part remains intact.

4. Conclusions

We demonstrated that the solvent-free functionalization with amines of different structure (aliphatic and aromatic, mono-functional and bifunctional) is a fast, efficient and non-destructive approach to systematically change GOP properties. The functionalization is carried out under moderate heating at 150–180 °C in vacuum, and proceeds through both amidation and epoxy ring opening reactions. According to TGA, the highest content of amine species is obtained in the case of GOP-ODA, followed by GOP-DAD, GOP-AP and GOP-DAN. The functionalization increases mechanical and thermal stability, as well as the electrical conductivity of GOP. The magnitude of each effect depends on the structure of amine employed, which allows for tuning a given GOP characteristic. Morphological characterization by SEM showed that, compared to pristine graphene oxide paper, amine-modified mats become relatively ordered layered structures, in which individual GO sheets are organized in a near-parallel fashion; this effect can be especially clearly seen in GOP-AP and GOP-ODA.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

Financial support from the National Autonomous University of Mexico (grant DGAPA-IN101118, synthetic part and spectroscopic characterization, and DGAPA-IN200516, microscopy imaging) and from the National Council of Science and Technology of Mexico (CONACYT, grant 250655) is greatly appreciated. N. A.-C. and D. A. A.-G. acknowledges CONACYT for a PhD and Master scholarships, respectively. The authors are also grateful to David A. Domínguez (Centro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM) for XPS measurements, and to Dr Edgar Alvarez-Zauco (Facultad de Ciencias, UNAM) for the opportunity to use TGA equipment.

References

- (a) U. R. Farooqui, A. L. Ahmad and N. A. Hamid, Graphene oxide: a promising membrane material for fuel cells, *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2018, **82**, 714–733; (b) B. M. Yoo, J. E. Shin, H. D. Lee and H. B. Park, Graphene and graphene oxide membranes for gas separation applications, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 2017, **16**, 39–47.
- D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski and R. S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 228–240.
- A. Lerf, H. He, M. Forster and J. Klinowski, Structure of graphite oxide revisited, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 4477–4482.
- S. Park, K.-S. Lee, G. Bozoklu, W. Cai, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, Graphene oxide papers modified by divalent ions—Enhancing mechanical properties *via* chemical cross-linking, *ACS Nano*, 2008, **2**, 572–578.
- G. Wang, X. Shen, B. Wang, J. Yao and J. Park, Synthesis and characterisation of hydrophilic and organophilic graphene nanosheets, *Carbon*, 2009, **47**, 1359–1364.
- F. A. Chowdhury, T. Morisaki, J. Otsuki and M. S. Alam, Optoelectronic properties of graphene oxide thin film processed by cost-effective route, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, **259**, 460–464.
- Y. Zhang and T.-S. Chung, Graphene oxide membranes for nanofiltration, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, 2017, **16**, 9–15.
- D. A. Dikin, S. Stankovich, E. J. Zimney, R. D. Piner, G. H. B. Dommett, G. Evmenenko, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, Preparation and characterization of graphene oxide paper, *Nature*, 2007, **448**, 457–460.
- D. W. Chang and J.-B. Baek, Charge transport in graphene oxide, *Nano Today*, 2017, **17**, 38–53.
- H. Chen, M. B. Müller, K. J. Gilmore, G. G. Wallace and D. Li, Mechanically strong, electrically conductive, and biocompatible graphene paper, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 3557–3561.



- 11 S. J. Wang, Y. Geng, Q. Zheng and J.-K. Kim, Fabrication of highly conducting and transparent graphene films, *Carbon*, 2010, **48**, 1815–1823.
- 12 C. Vallés, J. D. Núñez, A. M. Benito and W. K. Maser, Flexible conductive graphene paper obtained by direct and gentle annealing of graphene oxide paper, *Carbon*, 2012, **50**, 835–844.
- 13 M. Ioniță, G. M. Vlăsceanu, A. A. Watzlawek, S. I. Voicu, J. S. Burns and H. Iovu, Graphene and functionalized graphene: extraordinary prospects for nanobiocomposite materials, *Composites, Part B*, 2017, **121**, 34–57.
- 14 K. B. Loh, Q. Bao, P. K. Ang and J. Yang, The chemistry of graphene, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 2277–2289.
- 15 (a) S. Park, D. A. Dikin, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, Graphene oxide sheets chemically cross-linked by polyallylamine, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 15801–15804; (b) S. Stankovich, D. A. Dikin, O. C. Compton, G. H. B. Dommett, R. S. Ruoff and S. T. Nguyen, Systematic post-assembly modification of graphene oxide paper with primary alkylamines, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 4153–4157; (c) W. Huang, Graphene oxide papers, in *Nanopapers: From Nanochemistry and Nanomanufacturing to Advanced Applications*, ed. W. Huang, Elsevier, Amsterdam, 1st edn, 2017, ch. 1, pp. 1–26.
- 16 (a) E. V. Basiuk, V. A. Basiuk, J.-G. Bañuelos, J.-M. Saniger-Blesa, V. A. Pokrovskiy, T. Yu. Gromovoy, A. V. Mischanchuk and B. G. Mischanchuk, Interaction of oxidized single-walled carbon nanotubes with vaporous aliphatic amines, *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**, 1588–1597; (b) E. V. Basiuk, M. Monroy-Peláez, I. Puente-Lee and V. A. Basiuk, Direct solvent-free amination of closed-cap carbon nanotubes: a link to fullerene chemistry, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 863–866; (c) E. V. Basiuk, T. Yu. Gromovoy, A. Datsyuk, B. B. Palyanytsya, V. A. Pokrovskiy and V. A. Basiuk, Solvent-free derivatization of pristine multi-walled carbon nanotubes with amines, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2005, **5**, 984–990; (d) V. A. Basiuk, C. Salvador-Morales, E. V. Basiuk, R. M. J. Jacobs, M. Ward, B. T. Chu, R. B. Sim and M. L. H. Green, “Green” derivatization of carbon nanotubes with nylon 6 and L-alanine, *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 4420–4426; (e) E. V. Basiuk, V. A. Basiuk, V. Meza-Laguna, F. F. Contreras-Torres, M. Martínez, A. Rojas-Aguilar, M. Salerno, G. Zavala, A. Falqui and R. Brescia, Solvent-free covalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes and nanodiamond with diamines: looking for cross-linking effects, *Appl. Surf. Sci.*, 2012, **259**, 465–476; (f) E. V. Basiuk, A. Santamaría-Bonfil, V. Meza-Laguna, T. Yu. Gromovoy, E. Alvarez-Zauco, F. F. Contreras-Torres, J. Rizo, G. Zavala and V. A. Basiuk, Solvent-free covalent functionalization of nanodiamond with amines, *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **275**, 324–334; (g) L. V. Henao-Holguín, V. Meza-Laguna, T. Yu. Gromovoy, E. V. Basiuk, M. Rivera and V. A. Basiuk, Solvent-free covalent functionalization of fullerene C₆₀ and pristine multi-walled carbon nanotubes with crown ethers, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2016, **16**, 6173–6184; (h) I. J. Ramírez-Calera, V. Meza-Laguna, T. Yu. Gromovoy, M. I. Chávez-Uribe, V. A. Basiuk and E. V. Basiuk, Solvent-free functionalization of fullerene C₆₀ and pristine multi-walled carbon nanotubes with aromatic amines, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, **328**, 45–62; (i) V. A. Basiuk, L. V. Henao-Holguín, V. Meza-Laguna and E. V. Basiuk, Solvent-free derivatization of oxidized single-walled carbon nanotubes and nanodiamond with aminobenzo-crown ethers, *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, 2016, **24**, 653–661; (j) N. Alzate-Carvajal, E. V. Basiuk, V. Meza-Laguna, I. Puente-Lee, M. H. Farias, N. Bogdanchikova and V. A. Basiuk, Solvent-free one-step covalent functionalization of graphene oxide and nanodiamond with amines, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 113596–113610.
- 17 E. V. Basiuk, I. J. Ramírez-Calera, V. Meza-Laguna, E. Abarca-Morales, L. A. Pérez-Rey, M. Re, P. Prete, N. Lovergine, E. Álvarez-Zauco and V. A. Basiuk, Solvent-free functionalization of carbon nanotube buckypaper with amines, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, **357**, 1355–1368.
- 18 (a) V. A. Basiuk, L. V. Henao-Holguín, E. Álvarez-Zauco, M. Bassiuk and E. V. Basiuk, Gas-phase noncovalent functionalization of carbon nanotubes with a Ni(II) tetraaza [14]annulene complex, *Appl. Surf. Sci.*, 2013, **270**, 634–647; (b) V. A. Basiuk, L. J. Flores-Sánchez, V. Meza-Laguna, J. O. Flores-Flores, L. Bucio-Galindo, I. Puente-Lee and E. V. Basiuk, Noncovalent functionalization of pristine CVD single-walled carbon nanotubes with 3d metal(II) phthalocyanines by adsorption from the gas phase, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **436**, 1123–1133.
- 19 (a) D. H. Kaelble, Dispersion-polar surface tension properties of organic solids, *J. Adhes.*, 1970, **2**, 66–81; (b) D. K. Owens and R. C. Wendt, Estimation of the surface free energy of polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1969, **13**, 1741–1747.
- 20 E. de Bilbao, D. Soulat, G. Hivet and A. Gasser, Experimental study of bending behaviour of reinforcements, *Exp. Mech.*, 2010, **50**, 333–351.
- 21 Volume and surface resistivity measurements of insulating materials using the Model 6517A Electrometer/High Resistance Meter, Keithley Application Notes Series, No. 314; http://www.four-point-probes.com/volume_surface.pdf, last viewed on January 17, 2018.
- 22 S. Rani, M. Kumar, R. Kumar, D. Kumar, S. Sharma and G. Singh, Characterization and dispersibility of improved thermally stable amide functionalized graphene oxide, *Mater. Res. Bull.*, 2014, **60**, 143–149.
- 23 F. Mitschke, *Fiber Optics: Physics and Technology*, Springer, Berlin, 2009, p. 99.
- 24 K. Lellala, K. Namratha and K. Byrappa, Ultrasonication assisted mild solvothermal synthesis and morphology study of few-layered graphene by colloidal suspensions of pristine graphene oxide, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2016, **226**, 522–529.
- 25 W. Li, X.-Z. Tang, H.-B. Zhang, Z.-G. Jiang, Z.-Z. Yu, X.-S. Du and Y.-W. Mai, Simultaneous surface functionalization and reduction of graphene oxide with octadecylamine for electrically conductive polystyrene composites, *Carbon*, 2011, **49**, 4724–4730.



- 26 (a) R. Yuan, J. Yuan, Y. Wu, L. Chen, H. Zhou and J. Chen, Efficient synthesis of graphene oxide and the mechanisms of oxidation and exfoliation, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **416**, 868–877; (b) B. T. McGrail, B. J. Rodier and E. Pentzer, Rapid functionalization of graphene oxide in water, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 5806–5811.
- 27 S. Rani, M. Kumar, D. Kumar and S. Sharma, Electrical behavior of amide functionalized graphene oxide and graphene oxide films annealed at different temperatures, *Thin Solid Films*, 2015, **585**, 13–19.
- 28 Y.-J. Wan, W.-H. Yang, S.-H. Yu, R. Sun, C.-P. Wong and W.-H. Liao, Covalent polymer functionalization of graphene for improved dielectric properties and thermal stability of epoxy composites, *Compos. Sci. Technol.*, 2016, **122**, 27–35.
- 29 B. Yuan, C. Bao, L. Song, N. Hong, K. M. Liew and Y. Hu, Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties, *Chem. Eng. J.*, 2014, **237**, 411–420.
- 30 H. P. Mungse, R. Singh, H. Sugimura, N. Kumar and O. P. Khatri, Molecular pillar supported graphene oxide framework: conformational heterogeneity and tunable *d*-spacing, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 20822–20829.
- 31 W. Zhang, Q. Zhao, T. Liu, Y. Gao, Y. Li, G. Zhang, F. Zhang and X. Fan, Phosphotungstic acid immobilized on amine-grafted graphene oxide as acid/base bifunctional catalyst for one-pot tandem reaction, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, **53**, 1437–1441.
- 32 A. Navaee and A. Salimi, Efficient amine functionalization of graphene oxide through the Bucherer reaction: an extraordinary metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 59874–59880.
- 33 A. Barinov, O. B. Malcioğlu, S. Fabris, T. Sun, L. Gregoratti, M. Dalmiglio and M. Kiskinova, Initial stages of oxidation on graphitic surfaces: photoemission study and density functional theory calculations, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 9009–9013.
- 34 R. Larciprete, S. Fabris, T. Sun, P. Lacovig, A. Baraldi and S. Lizzit, Dual path mechanism in the thermal reduction of graphene oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 17315–17321.
- 35 D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R. D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D. A. Field, C. A. Ventrice and R. S. Ruoff, Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and micro-Raman spectroscopy, *Carbon*, 2009, **47**, 145–152.
- 36 B. Wang, B. Luo, M. Liang, A. Wang, J. Wang, Y. Fang, Y. Chang and L. Zhi, Chemical amination of graphene oxides and their extraordinary properties in the detection of lead ions, *Nanoscale*, 2011, **3**, 5059–5066.
- 37 A. Kolmakov, D. A. Dikin, L. J. Cote, J. Huang, M. K. Abyaneh, M. Amati, L. Gregoratti, S. Günther and M. Kiskinova, Graphene oxide windows for *in situ* environmental cell photoelectron spectroscopy, *Nat. Nanotechnol.*, 2011, **6**, 651–657.
- 38 X. Yan, J. Chen, J. Yang, Q. Xue and P. Miele, Fabrication of free-standing, electrochemically active, and biocompatible graphene oxide–polyaniline and graphene–polyaniline hybrid papers, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010, **2**, 2521–2529.
- 39 J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso and J. M. D. Tascón, Atomic force and scanning tunneling microscopy imaging of graphene nanosheets derived from graphite oxide, *Langmuir*, 2009, **25**, 5957–5968.
- 40 O. C. Compton, D. A. Dikin, K. W. Putz, L. C. Brinson and S. T. Nguyen, Electrically conductive “alkylated” graphene paper *via* chemical reduction of amine-functionalized graphene oxide paper, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 892–896.

