



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

Estudio de las propiedades de material laminar  
nanoestructurado con base en óxido de grafeno

## TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Licenciado en Tecnología

PRESENTA:

Victor Alfonso García Ramírez

TUTORA

Dra. Elena Golovataya Dzhyμβeeva

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2020



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN  
SECRETARÍA GENERAL  
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLÁN

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ  
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN  
PRESENTE

ATN: I.A. LAURA MARGARITA CORTÁZAR FIGUEROA  
Jefa del Departamento de Exámenes Profesionales  
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Estudio de las propiedades de material laminar nanoestructurado con base en óxido de grafeno.

Que presenta el pasante: **VICTOR ALFONSO GARCÍA RAMÍREZ**

Con número de cuenta: 41409641-9 para obtener el Título de la carrera: Licenciatura en Tecnología

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU”

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 28 de Agosto de 2020.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
<b>PRESIDENTE</b>	Dr. José Juan Contreras Espinosa	07/09/20
<b>VOCAL</b>	Dra. Elena Golovataya Dzhybbeeva	01.09.20
<b>SECRETARIO</b>	Dra. Alma Guadalupe Vázquez Durán	04/09/20
<b>1er. SUPLENTE</b>	Dra. Miriam López Cervantes	07.09.20
<b>2do. SUPLENTE</b>	M. en I. Diego Sánchez García	08/09/20

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

Datos del alumno

Victor Alfonso García Ramírez  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán

1. Datos del tutor / Vocal

Dra. Elena Golovataya Dzhymbeeva  
Universidad Nacional Autónoma de México (Ciudad Universitaria)

2. Datos del presidente

Dr. José Juan Contreras Espinosa  
Universidad Nacional Autónoma de México (Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán)

3. Datos del secretario

Dra. Alma Guadalupe Vázquez Durán  
Universidad Nacional Autónoma de México (Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán)

4. Datos del 1er. Suplente

Dra. Miriam López Cervantes  
Universidad Nacional Autónoma de México (Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán)

5. Datos del 2do. Suplente

M. En I. Diego Sánchez García  
Universidad Nacional Autónoma de México (Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán)

6. Datos del trabajo escrito

Estudio de las propiedades de material laminar nanoestructurado con base en óxido de grafeno

92p.

2018

«Es posible para la gente  
ordinaria elegir ser extraordinaria.»

## Agradecimientos

A mi alma máter, la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), por brindarme su gran calidad en mi formación.

Al Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT – UNAM), por brindarme los espacios para poder desarrollar este trabajo de investigación.

A mi directora de tesis, la Dra. Elena Golovataya Dzhymbeeva, por todas sus enseñanzas, su tiempo para la planeación y la revisión de mi tesis. Por transmitir su gran experiencia en el ámbito científico y humano. En general por hacer mi estancia bastante agradable y divertida.

A el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por becarme como ayudante de investigador durante mi estancia en el ICAT.

También agradecer a el apoyo financiero de la parte experimental a la Universidad Nacional Autónoma de México (Subvención DGAPA-IN101118, parte sintética y caracterización espectroscópica, y DGAPA-IN200516, imagen microscópica) y del CONACYT, subvención 250655.

Al Químico Diego Armando Acevedo Guzmán por su asesoría en técnicas de laboratorio y su invaluable experiencia teórica.

A mis sinodales:

Dr. Elena Golovataya Dzhymbeeva

Dr. José Juan Contreras Espinosa

Dra. Alma Guadalupe Vázquez Durán

Dra. Miriam López Cervantes

M. En I. Diego Sánchez García

## **Dedicatoria**

A mi amada madre por su apoyo y amor incondicional, a Ali por su invaluable compañía, comprensión y su transferencia constante de sabiduría. También a mi mejor amigo, Cristian, que en mi vida es una fuente inmensa de buenos momentos. A mi familia en general por ser una fuente de motivación en mi vida.

## Contenido de la tesis

El presente trabajo aborda el marco teórico y conceptual de lo que es el carbono hasta su conformación como papel de óxido de grafeno (pOG) en su forma prístina y funcionalizado con octadecilamina. Al ser un tecnólogo de profesión he decidido tocar algunos tópicos con enfoque aplicativo con los avances más recientes.

También podemos visualizar la metodología para la síntesis del papel de óxido de grafeno, su proceso de funcionalización y su caracterización por técnicas espectroscópicas, espectrométricas y microscópicas.

Finalmente se exponen las conclusiones del trabajo y se trae a discusión el futuro de este nuevo material y sus posibles aplicaciones tecnológicas.

Parte de los resultados obtenidos en este trabajo fueron publicados en el artículo: Alzate-Carvajal, N., Acevedo-Guzmán, D. A., Meza-Laguna, V., Farías, M. H., Pérez-Rey, L. A., Abarca-Morales, E., **García-Ramírez V. A.**, Basiuk V. A., Basiuk, E. V. (2018). One-step nondestructive functionalization of graphene oxide paper with amines. RSC Advances, 8(28), 15253-15265.



## Tabla de contenido

1	Resumen.....	1
2	Introducción.....	1
2.1	Nanomateriales de c,carbono.....	4
2.1.1	Fullereno.....	5
2.1.2	Nanotubos de carbono .....	8
2.1.3	Nanodiamante .....	9
2.1.4	Grafeno.....	11
2.1.5	Óxido de grafeno .....	15
2.2	Papel de óxido de grafeno.....	19
2.3	Reactividad química .....	20
2.3.1	Funcionalización.....	20
2.3.2	Funcionalización química covalente .....	21
2.4	Funcionalización en fase de gas .....	22
2.4.1	Funcionalización del papel de óxido de grafeno con octadecilamina .....	23
2.5	Caracterización de un material .....	24
2.6	Técnicas de caracterización para determinar propiedades de los nanomateriales de carbono.....	24
2.6.1	Espectroscopia infrarroja .....	25
2.6.2	Espectroscopia Raman.....	28
2.6.3	Microscopia de fuerza atómica .....	29
2.6.4	Actividad biológica .....	32
2.6.5	Pruebas mecánicas (determinación del módulo de Young).....	34
2.7	La importancia de investigar las propiedades del pOG .....	35
3	Objetivos .....	36
4	Hipótesis .....	36
5	Metodología .....	36
6	Resultados y Discusión.....	47
6.1	Espectroscopia infrarroja .....	47
6.2	Espectroscopia Raman.....	48
6.3	Microscopía de fuerza atómica.....	50
6.4	Pruebas de viabilidad .....	51
6.5	Pruebas mecánicas (determinación del módulo de Young).....	53
7	Epílogo.....	54
7.1	Conclusiones particulares.....	54
7.2	Conclusiones generales .....	55
8	Bibliografía .....	57
9	Apéndice .....	65

**Abreviaturas**      **Significado**

OG	Óxido de Grafeno
pOG	Papel de óxido de grafeno
ODA	Octadecilamina
pOG+ODA	Papel de óxido de grafeno funcionalizado con octadecilamina
SWCNT	Nanotubos de carbono de pared simple (por sus siglas en inglés)
MWCNT	Nanotubos de carbono de pared múltiple (por sus siglas en inglés)
IR	Infrarrojo
ATR	Reflejo total atenuado (por sus siglas en inglés)
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformadas de Fourier (por sus siglas en inglés)
SEM	Microscopio electrónico de barrido (Por sus siglas en inglés)
AFM	Microscopio de fuerza atómica (Por sus siglas en inglés)

## Índice de figuras

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

**Figura 2** Enlaces entre orbitales híbridos. a) Enlace  $sp^3-sp^3$ . b) Enlace  $sp^2-sp^2$ . c) Enlace  $sp-sp$  (Tomada de [2]).

**Figura 3** Formas alotrópicas del carbono (Tomada de [3]).

**Figura 4** a) Molécula de Fullerenos  $C_{60}$ , también conocida como buckyball. b) Molécula de Fullerenos  $C_{70}$ . c) Molécula de Fullerenos  $C_{240}$ . d) Molécula de Fullerenos  $C_{540}$ .

**Figura 5** Comparación de nanotubos de pared simple (izquierda) y múltiple (derecha) (Tomada de [12]).

**Figura 6** Estructuras de: a) grafeno; b) grafito; c) nanotubo de carbono; d) buckminsterfullereno (Tomada de [20]).

**Figura 7** Estructura del grafeno (Tomada de [26] [27]).

**Figura 8** Principales modelos propuestos de la estructura de óxido de grafeno (GO) (Tomada de [35]).

**Figura 9** Estructura del óxido de grafeno.

**Figura 10** Molécula de octadecilamina constituida por un grupo amina ( $-NH_2$ ) unido a un hidrocarburo alifático (Tomada de [41] [49]).

**Figura 11** Espectro electromagnético (Tomada de [51]).

**Figura 12** Espectro infrarrojo (Tomada de [52]).

**Figura 13** Fundamento de operación de la espectroscopia infrarroja (Tomada de [53]).

**Figura 14** Fundamento de espectroscopia Raman (Tomada de [55]).

**Figura 15** Fundamento de operación de la microscopía de fuerza atómica.

**Figura 16** Sistema de filtrado.

**Figura 17** Papel de óxido de grafeno (pOG).

**Figura 18** a) Reactor para la funcionalización del papel de óxido de grafeno. b) Esquema donde se visualiza el interior del reactor, el depósito de la amina y la posición del papel de óxido de grafeno.

**Figura 19** Sistema de funcionalización (Consiste en un reactor pyrex conectado a una bomba de vacío soportado en una mantilla de calentamiento).

**Figura 20** Equipo FT-IR is50R.

**Figura 21** Equipo AFM Thermo Nicolet Almega Dispersive.

**Figura 22** Agilent Technology 5500.

**Figura 23** Dispositivo de fabricación casera impreso.

**Figura 24** Foto comparativa del pOG antes y después de la deflexión.

**Figura 25** Comparación del modelo teórico de Euler-Bernulli (Negro) y la deflexión del pOG (azul).

**Figura 26** Imágenes AFM representativas para pOG ( $a_1$ ) en comparación con la muestra pOG+ODA ( $b_1$ ).

## Índice de tablas

**Tabla 1** Aplicaciones del grafeno.

**Tabla 2** Distintos métodos de preparación del óxido de grafeno.

**Tabla 3** Tipos de operación del AFM.

**Tabla 4** Ensayos de evaluación de viabilidad más importantes.

**Tabla 5** Valores del módulo de Young para muestras del pOG prístino y funcionalizado con octadecilamina.

## Índice de gráficas

**Gráfica 1** Función de la tensión sobre la deformación para obtener el módulo de Young.

**Gráfica 2** Espectro FTIR-ATR de pOG prístino y funcionalizado con ODA.

**Gráfica 3** Espectro Raman del pOG prístino y del pOG+ODA. La intensidad está normalizada y se colocó en unidades arbitrarias.

**Gráfica 4** Eluido de 24 horas de pOG prístino y del pOG+ODA. La viabilidad se colocó en unidades arbitrarias.

**Gráfica 5** Muestra control, del pOG prístino y del pOG+ODA. La viabilidad se colocó en unidades arbitrarias.

## 1 Resumen

La presente tesis consistió en un amplio trabajo de investigación en el área de la Nanociencias cuyo principal propósito fue estudiar las propiedades de material laminar con base en óxido de grafeno en su forma prístina y funcionalizado con amina por medio de técnicas espectroscópicas, espectrométricas y de microscopía.

Este trabajo de investigación fue desarrollado en el laboratorio de Bionanotecnología perteneciente al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) ahora llamado Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT), y por el Instituto de Ciencias Nucleares, ambos pertenecientes a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), con base en investigaciones preliminares que se vinieron desarrollando por grupos de los doctores Elena Golovataya Dzhybeeveva (CCADET-UNAM) y Vladimir Bassiouk Evdokimenko (ICN-UNAM).

## 2 Introducción

El carbono es la base fundamental de esta tesis y por consiguiente es importante conocer sus propiedades; dicho elemento lo podemos encontrar en todo el universo y es el cuarto más abundante en nuestra galaxia solo por detrás del Hidrógeno, Helio y Oxígeno. [1]

El carbono tiene el número 6 en la tabla periódica de los elementos. Posee 6 electrones y 6 protones, tiene una masa atómica de 12.01 y pertenece al grupo de los carbonoideos, tiene la configuración electrónica  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Las combinaciones lineales de estos orbitales dan lugar a la formación de los orbitales híbridos tipo  $sp^n$ :  $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$  y es a través de estos orbitales híbridos que el carbono forma enlaces covalentes como se muestra en la figura 1. [2]

El enlace covalente se forma entre dos átomos unidos, estos átomos buscan alcanzar el octeto estable, al compartir electrones del último nivel<sup>1</sup>.

Cuando un orbital s se combina con tres orbitales p se forma un orbital híbrido  $sp^3$ . En un enlace entre dichos orbitales, las nubes electrónicas se traslapan dando lugar a un enlace tipo  $\sigma$  fuerte entre ellos como se muestra en la figura 2a. [2]

Cuando un orbital s se combina con dos orbitales p se forma un orbital híbrido  $sp^2$ , dejando un orbital p sin hibridar. En un enlace entre orbitales híbridos  $sp^2$  dan lugar a enlaces tipo  $\sigma$ , mientras que el orbital p restante forma un enlace tipo  $\pi$  como se aprecia en la figura 2b. A este enlace se le llama doble y se comparten cuatro electrones entre los átomos presentes. [2]

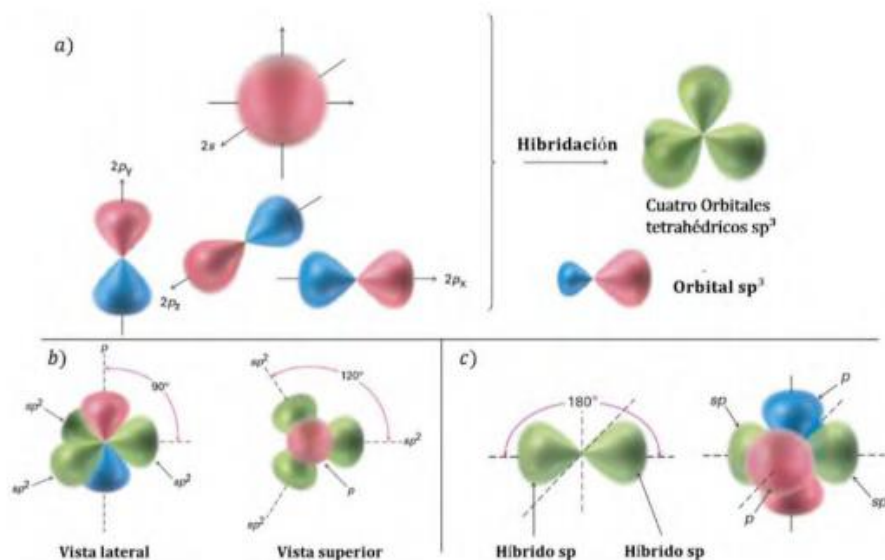


Figura 1. Hibridación de los orbitales 2s y 2p del carbono. a) Hibridación  $sp^3$ . b) Hibridación  $sp^2$ . c) Hibridación  $sp$ . [2]

---

<sup>1</sup> Excepto el Hidrógeno que alcanza la estabilidad cuando tiene 2 electrones



Por último, cuando un orbital s se combina con un orbital p se forma un orbital híbrido sp, dejando dos orbitales p sin hibridar. Un enlace entre orbitales híbridos sp es un enlace tipo  $\sigma$ , mientras que los dos orbitales p restantes forman dos enlaces tipo  $\pi$  como se aprecia en la figura 2c. A este enlace se le llama triple y se comparten 6 electrones entre los átomos presentes. [2]

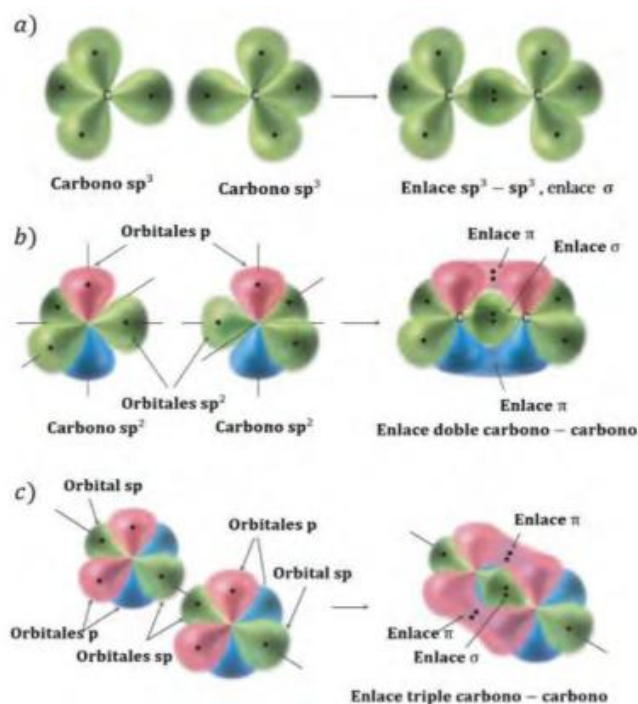


Figura 2. Enlaces entre orbitales híbridos. a) Enlace  $sp^3-sp^3$ . b) Enlace  $sp^2-sp^2$ . c) Enlace  $sp-sp$ . [2]

Debido a estos tipos de enlaces que puede formar el carbono tenemos distintos alótropos, todos ellos con distintas propiedades. Los alótropos del carbono son los siguientes:

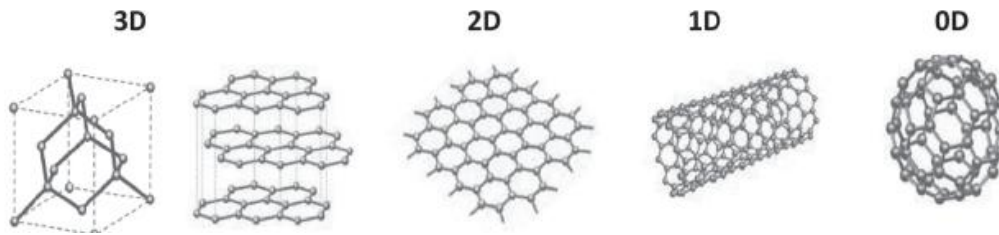


Figura 3. Formas alotrópicas del carbono. [3]

En la figura 3 se puede observar los distintos alótropos del carbono, en sus distintas dimensiones (0D, 1D, 2D, 3D). En el caso de 0 dimensiones podemos observar el fullereno, de manera unidimensional (1D) observamos un nanotubo, de forma bidimensional (2D) podemos ver la estructura del grafeno y por último está con una forma tridimensional (3D) al grafito.

## 2.1 Nanomateriales de carbono

Un nanomaterial es un material estructurado a escala nanométrica ( $10^{-9}$  m).

Dentro de los nanomateriales, las nanoestructuras de carbono merecen una atención especial debido a sus importantes propiedades. Estas propiedades se atribuyen a la capacidad de larga catenación del carbono que ha generado un especial interés por el estudio de sus formas alotrópicas: *-La disposición geométrica de los átomos en un material es a menudo más importante que el tipo de átomos-*. [4]

La comprensión de la estructura de los materiales se logra a través de modelos. Los modelos son planteamientos teóricos demostrados con experimentos o simulaciones y que se aceptan como verdaderos mientras no se pueda demostrar lo contrario. Es por esto que los arreglos estructurales de átomos son estudiados con gran interés. Estos arreglos espaciales son mejor conocidos como celdas unitarias.

La celda unitaria se trata de un acomodo espacial de átomos que se repite en el espacio tridimensional definiendo la estructura de cristal. Se caracteriza por tres vectores que definen las tres direcciones independientes del sistema de coordenadas de la celda. Esto se traduce en seis parámetros de red, que son los módulos  $a$ ,  $b$  y  $c$  de los tres vectores, y los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  que forman entre sí. Estos tres vectores forman una base del espacio tridimensional, de tal manera que las coordenadas de cada uno de los puntos de la red se pueden obtener a partir de ellos por combinación lineal con los coeficientes enteros. [5]

A pesar de que en la actualidad el mundo de los nanomateriales de carbono es muy extenso, la mayoría pueden clasificarse como materiales conjugados formados a partir de Fullerenos, grafeno y nanotubos de carbono. [6] A continuación presentaré cada uno de los alótropos de carbono.

### **2.1.1 Fullereno**

Consisten en estructuras de carbono, huecas, con una composición geométrica similar a la de una esfera.

Existen distintos tipos de fullerenos, siendo el más popular el  $C_{60}$ , nombrado así por su estructura, sin embargo podemos encontrar también el  $C_{20}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{240}$  y  $C_{540}$  entre muchos otros más. Muchos de ellos son aproximaciones teóricas.

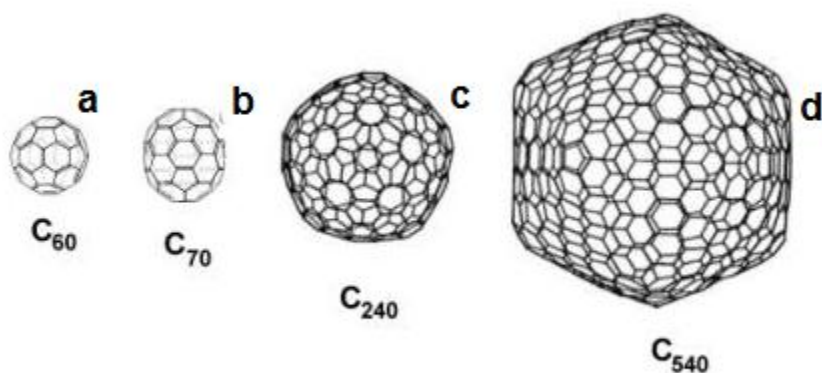


Figura 4. a) Molécula de Fullerenos  $C_{60}$ , también conocida como buckyball. b) Molécula de Fullerenos  $C_{70}$ . c) Molécula de Fullerenos  $C_{240}$ . d) Molécula de Fullerenos  $C_{540}$

El fullereno  $C_{20}$  es el más pequeño de todos, no tiene hexágonos, solo 12 pentágonos formando un dodecaedro, mientras que el  $C_{70}$  tiene 12 pentágonos al igual que el buckminsterfullereno, pero tiene más hexágonos, y su forma en este caso se asemeja a un balón de rugby.

En la estructura icosaedro regular truncado que presenta la molécula de  $C_{60}$ , se conoce desde el tiempo de Leonardo da Vinci (por el año 1500). [7]. En el siglo XX un número considerable de propuestas teóricas para sintetizar moléculas icosaédricas precedieron el descubrimiento experimental de la molécula de  $C_{60}$  por varias décadas. A mediados de los años 80's, Kroto, Smalley y colaboradores fueron los testigos de la presencia de una nueva forma del carbono cuando establecen la existencia de la molécula  $C_{60}$ . [8]. Predijeron su estructura como la de un balón de fútbol hueco, que consiste de 12 anillos de cinco miembros, separados por 20 anillos hexagonales tipo benceno. Debido a la similitud entre la geometría del  $C_{60}$  y la estructura de los domos geodésicos diseñados por Buckminster Fuller, el  $C_{60}$  se denominó Buckminsterfullereno o Buckyball en honor a este arquitecto. [9]

### 2.1.1.1 Aplicaciones

Desde su descubrimiento las propiedades químicas y físicas de los fullerenos todavía continúan bajo un intenso estudio. A continuación mencionaré algunas de las aplicaciones tecnológicas más recientes sobre este alótropo de carbono.

En el campo de los polímeros, los fullerenos han tenido gran auge, debido a que se han conseguido propiedades electroactivas y de limitación óptica. A este par de propiedades se los podrían dar usos como el recubrimiento de superficies, dispositivos conductores o la formación de redes moleculares.

Otro gran campo de aplicación es en cuestiones industriales, ya que se han utilizado como lubricantes<sup>2</sup>. Para ello los fullerenos deben ser modificados químicamente para que contengan otros átomos fuera de la esfera. [10]

Los fullerenos pueden tener aplicaciones ópticas. Generalmente cambian sus propiedades bajo la acción de la luz ultravioleta. Esta propiedad puede ser utilizada en fotolitografía. [10]

Otro campo de aplicación de los fullerenos puede ser en electrónica, debido a que poseen superconducción eléctrica a temperaturas desde 10 a 40K. [10]

---

<sup>2</sup>Las esferas hacen más fácil el deslizamiento entre superficies

### 2.1.2 Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT – Single Wall Carbon Nanotubes) están constituidos por átomos de carbono dispuestos en una red hexagonal cilíndrica, de forma que su estructura es la misma que se obtendría si se enrolla sobre sí misma una lámina de grafito. Sus extremos pueden estar cerrados por media esfera de fullereno o pueden estar abiertos. Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT – Multiwall Carbon Nanotubes) tienen una estructura similar a SWCNT concéntricos con diferentes diámetros. En ambos casos su principal característica, que dará lugar a un buen número de propiedades excepcionales, es que muestran una relación longitud/diámetro muy elevada: su diámetro es del orden de los nanómetros y su longitud puede variar desde unas micras hasta milímetros e incluso centímetros [11]

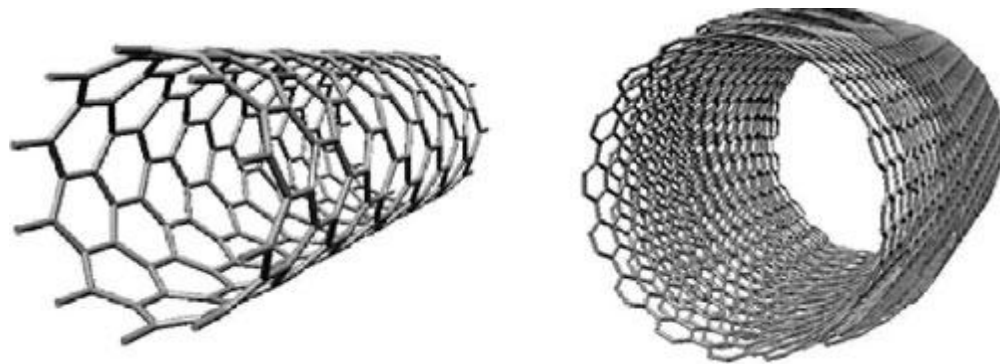


Figura 5. Comparación de nanotubos de pared simple (izquierda) y múltiple (derecha). [12]

#### 2.1.2.1 Aplicaciones

Los nanotubos tienen una gran diversificación de aplicaciones en áreas como la electrónica, instrumentación científica, materiales, fotónica, energía, etc.

Posiblemente donde más aplicaciones ha habido es en el área de la electrónica, ya que debido a sus propiedades eléctricas de los nanotubos de carbono se le han dado aplicaciones como interconectores, diodos, transistores. También en aplicaciones como pantallas planas, lámparas y tubos luminiscentes, tubos de rayos catódicos, litografía por haz de electrones, fuentes de rayos X, amplificadores de microondas, tubos de descarga en redes de telecomunicaciones, microscopios electrónicos de barrido, nanotriodos, betatrones. [11]

Otras aplicaciones de los Nanotubos de carbono son como transistores de efecto campo. Se puede construir un FET (Field Effect Transistor o transistor de efecto campo) manométrico colocando un nanotubo semiconductor entre dos electrodos metálicos que harían de fuente y colector. El flujo de electrones pasaría a través del nanotubo, y se controlaría aplicando los voltajes adecuados a un tercer electrodo situado cerca de él, la puerta, que produciría el campo eléctrico responsable de controlar la conductividad del nanotubo. Un FET construido de esta manera podría funcionar a temperatura ambiente de forma muy parecida a los fabricados con silicio. Sin embargo, debido a sus pequeño tamaño consumiría mucha menos potencia. [11, 12]

### **2.1.3 Nanodiamante**

El nanodiamante (ND) es otra nanoestructura del carbono que posee la estructura cúbica cristalina del diamante. Su tamaño nanoscópico le proporciona interesantes propiedades químicas debido al gran porcentaje de átomos de carbono en la superficie, por ejemplo, una partícula de ND esférica de 4.3 nm de diámetro consistirá de alrededor de 7200 átomos de carbono, de los cuales aproximadamente el 15% (alrededor de 1100) estarán localizados en la superficie. [13]

El diamante, es la estructura que resulta de la hibridación  $sp^3$ . En este caso, los orbitales 2s y 2p se combinan para formar 4 orbitales híbridos con orientación geométrica tetraédrica, de tal modo que cada carbono, queda rodeado por otros 4 átomos de carbono, los cuales forman un tetraedro. La estructura cúbica cristalina del diamante es centrada en las caras. Con 8 átomos contenidos en la celda unitaria. [14]

Existen varios métodos para la síntesis de diamantes sintéticos. El primero de ellos fue presentado por primera vez en 1955 por la compañía General Electric, que logró la transformación del grafito mediante un proceso a muy alta temperatura y presión dentro de una prensa hidráulica. Otros métodos usados a escala industrial consisten en usar la presión producida por explosivos. También, se pueden producir películas de diamante sobre sustratos por depósito químico por vapor (CVD, por sus siglas en inglés) usando metano como la fuente de carbono. [14]

### **2.1.3.1 Aplicaciones**

Debido a sus interesantes propiedades, las aplicaciones del nanodiamante son amplias y se continúan investigando. Dependiendo de la dimensión de los aglomerados de los Nanodiamantes estos pueden ser usados como abrasivos o como lubricantes [15], por lo que puede tener aplicaciones en pastas de pulido, para producir un acabado preciso de las superficies y lograr una reducción considerable de la rugosidad de la superficies, en comparación con el pulido convencional, por su tamaño nanométrico. Por otro lado, debajo de un tamaño de 100 nm, su capacidad para reducir la fricción es dominante, esta característica puede ser aplicada en la formación de compositos con menor coeficiente de fricción para reducir la abrasión de mecanismos móviles, de tal forma que un mayor número de revoluciones podría ser llevado a cabo y en consecuencia, construir dispositivos más rápidos. [14]



Otras propiedades del nanodiamante que son aplicables son su alta conductividad térmica, buena absorción del agua entre otras sustancias, baja toxicidad y relativa inercia química. De esta forma se puede usar como aditivo para refrigerantes, como medio secante, para extraer proteínas de un suero o remover impurezas. Es un material muy atractivo para aplicaciones biológicas. [16]

#### **2.1.4 Grafeno**

El grafeno tiene una estructura bidimensional<sup>3</sup> formada por una red hexagonal regular de átomos de carbono enlazados. La longitud de los enlaces carbono-carbono es de 0.142nm aproximadamente. [17]. Las láminas de grafeno se pueden apilar para formar grafito, cuya distancia interplanar es de 0,335 nm [17], si bien el grafeno no se encuentra en la naturaleza, mientras el grafito sí. El grafeno puede reparar de forma espontánea huecos presentes en su lámina al ser expuesto a moléculas que contienen carbono. [18]. Se pueden utilizar láminas de grafeno para formar otras estructuras de carbono más complejas [19], como grafito, nanotubos de carbono y buckminsterfullereno como se muestra en la figura 6.

---

<sup>3</sup>De grosor monoatómico

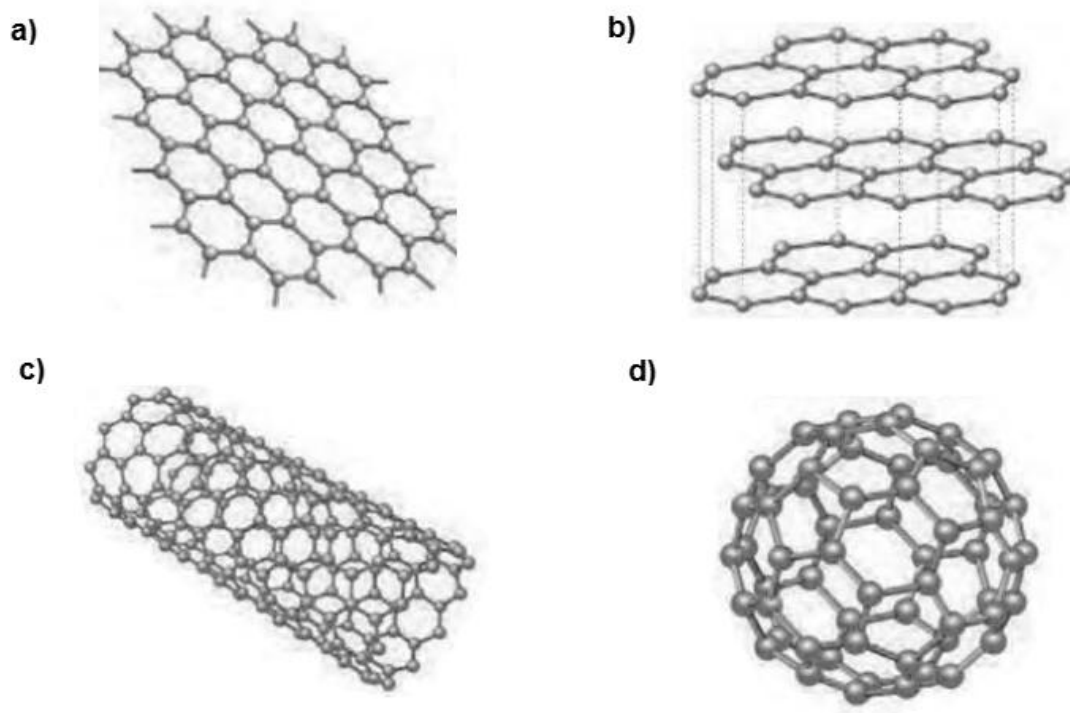


Figura 6. Estructuras de: a) grafeno; b) grafito; c) nanotubo de carbono; d) buckminsterfullereno. [20]

Según la Unión la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés International Union of Pure and Applied Chemistry), el grafeno se define como una lámina única de carbono con estructura grafitica, y de naturaleza análoga a un hidrocarburo aromático policíclico<sup>4</sup>. Además recomienda utilizar el término grafeno únicamente cuando se discuta sobre reacciones, relaciones estructurales u otras propiedades de láminas monoatómicas. [21, 22]

---

<sup>4</sup> Compuesto orgánico formado por anillos aromáticos unidos, sin presencia de heteroátomos – átomos distintos a los del hidrógeno y carbono

El nombre “grafeno” se menciona por primera vez en 1987 en los trabajos de Mouras et al. [23], aunque ya en 1840 el científico alemán Schafhaeutl reportó la intercalación y exfoliación del grafito al utilizar ácido sulfúrico y nítrico. Desde entonces, especialmente durante los años 70, los investigadores habían teorizado sobre la existencia del material, y habían predicho que podría ser utilizado para desarrollar transistores más de 100 veces más rápidos que los chips de silicio actuales. Pero no fue hasta el 2004 en que dos físicos de la Universidad de Manchester, Andre Geim y Konstantin Novoselov, obtuvieron grafeno en el laboratorio y pudieron probarlo. Estos investigadores desarrollaron un método muy simple para la obtención de grafeno a partir de grafito. Utilizando cinta adhesiva se extrajo una muestra delgada de grafito a partir de una mayor. Este proceso se repitió varias veces para obtener finalmente una capa monoatómica, que luego se aisló eléctricamente con una capa delgada de dióxido de silicio sobre una oblea de silicio. [24]. La relevancia de este suceso radica en haber aislado grafeno a temperatura ambiente, ya que en el pasado este material era considerado termodinámicamente inestable. Por sus novedosos experimentos con el grafeno, recibieron el Premio Nobel de Física en 2010. [25]

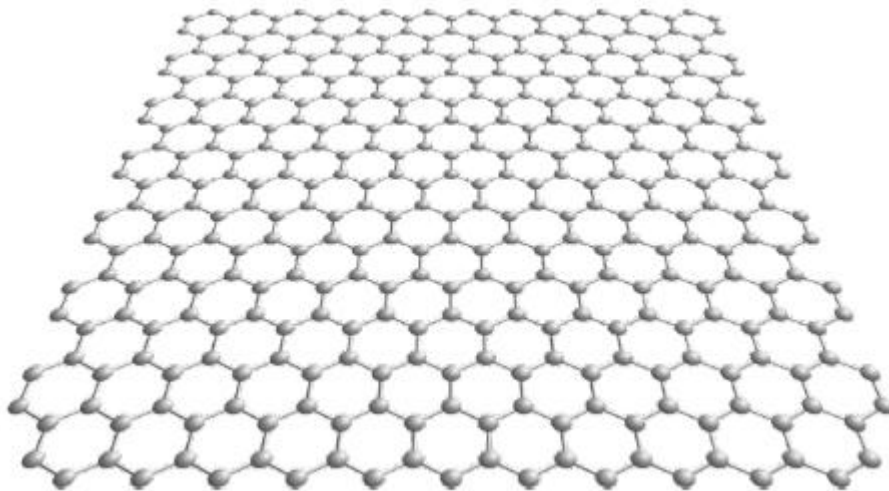


Figura 7. Estructura del grafeno. [26, 27]

El grafeno tiene una configuración electrónica  $sp^2$  con un átomo de espesor enlazados entre sí y juntos forman anillos. Esto significa que se forman tres enlaces covalentes en el mismo plano con un ángulo de  $120^\circ$ , con el fin de formar una estructura hexagonal, similar a una capa de nido de abeja.

El comportamiento de este material cambia dependiendo con que material interactúe. Cuando hojas de grafeno son colocadas sobre soportes de distintos materiales, las propiedades, tales como la conductividad eléctrica y la interacción con otros materiales, cambian dependiendo el material subyacente. [28]

#### **2.1.4.1 Aplicaciones**

Debido a estas propiedades del grafeno se pueden encontrar distintos tipos de aplicaciones. [24]

Tabla 1. Aplicaciones del grafeno

Campo de aplicación	Aplicaciones
<b>Electrónica</b>	Pantallas táctiles Papel electrónico Transistores de alta frecuencia
<b>Fotónica</b>	Fotodetectores Moduladores ópticos Controladores de polarización
<b>Materiales compuestos y recubrimientos</b>	Materiales compuestos Recubrimientos Pinturas
<b>Generación y almacenamiento de energía</b>	Células solares Baterías Supercondensadores Pilas de combustible
<b>Sensores y metrología</b>	Medidores de velocidad de líquidos Galgas extensiométricas
<b>Biomedicina</b>	Sensores biológicos Medicina regenerativa e ingeniería de tejidos

### 2.1.5 Óxido de grafeno

El óxido de grafeno (GO) es una red semi-aromática de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  /  $sp^3$  intermitentemente funcionalizados con grupos oxigenados [29], que no está disponible naturalmente. Se sintetizó por primera vez en el año 1859 mediante tratamientos químicos con clorato de potasio ( $KClO_4$ ) y ácido nítrico fumante ( $HNO_3$ ) por el químico británico Brodie, quien lo denominó óxido de grafito [30], obteniendo un compuesto de fórmula molecular  $C_{11}H_4O_4$ . Sin

embargo, este método fue modificado en el año 1898 por L. Staudenmaier quien adicionó ácido sulfúrico concentrado para mejorar la acidez de la mezcla y múltiples alícuotas de solución de clorato de potasio a lo largo de la reacción, obteniendo óxido de grafito con una estequiometría diferente al sintetizado por Brodie. [31]

Alrededor de unos 60 años después de la síntesis de Staudenmaier, los químicos Hummers y Offeman desarrollaron otro método de síntesis de GO [32]. Este método consiste en el uso de una mezcla de ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ ), nitrato de sodio ( $NaNO_3$ ) y permanganato de potasio ( $KMnO_4$ ) y la temperatura de reacción se mantiene por debajo de los  $45^\circ C$ . La reacción de oxidación se lleva a cabo por 2 horas, lo que conduce a GO con mayor grado de oxidación que el óxido de grafito obtenido por el método de Staudenmaier.

La estructura química del óxido de grafito está relacionada directamente con los procesos de síntesis y el tipo de grafito utilizado, afectando el tamaño de la partícula, dispersabilidad, reactividades e incluso la propensión a la oxidación. [33]  
[34]

Debido a que los grupos funcionales están distribuidos a lo largo de la red de óxido de grafeno se han sugerido distintas estructuras químicas, a continuación en la figura 8 se ven cada una de ellas.

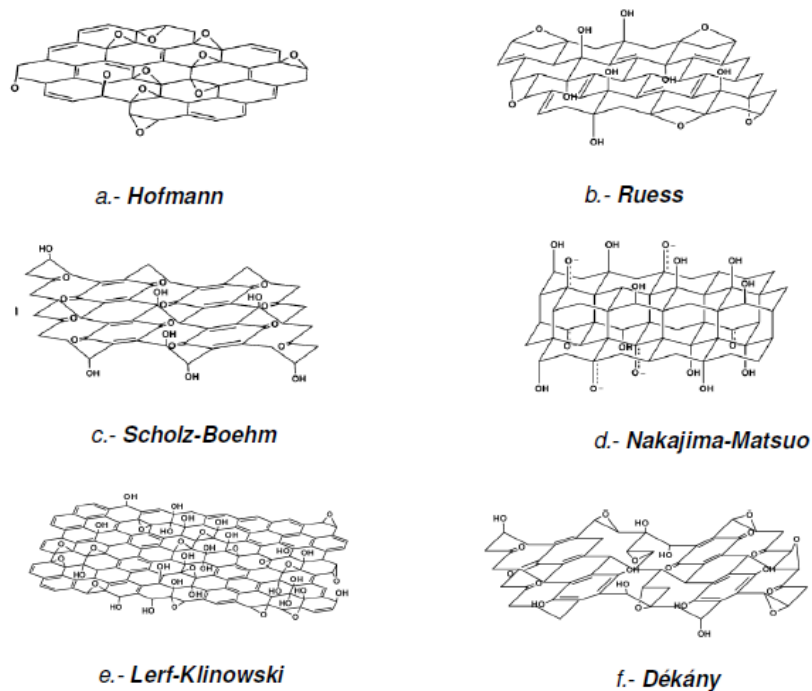


Figura 8. Principales modelos propuestos de la estructura de óxido de grafeno (GO) [35]

Los modelos de la estructura del óxido de grafeno más usados son los de Lerf-Klinowski y Dékány, sin embargo modelos más actuales como los de Nakajima-Matsuo, Hofmann, Ruess, y Scholz-Boehm también son de gran interés y aceptación para la comunidad científica. [36, 37]. Es indispensable entender que los modelos propuestos para la estructura de óxido de grafeno dependen de su forma de oxidación y del tipo de grafeno del que provenga; estos factores eventualmente determinarán su estequiometría.

Tabla 2. Distintos métodos de preparación del óxido de grafeno. [38]

Método	Oxidante	Medio de reacción	de Relación carbono oxígeno	Notas
1	KClO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> Fumante	1.17	-
2	KClO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	KClO <sub>3</sub> añadido poco a poco
3	KClO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> fumante	no 1.15	-
4	KMnO <sub>4</sub> +NaNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.84	Modificaciones pueden eliminar la necesidad de NaNO <sub>3</sub>
5	KMnO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.74	-

La superficie del óxido de grafeno permite interactuar con distintos grupos funcionales debido a que en los bordes tenemos ácidos carboxílicos y en los planos basales tenemos los grupos hidroxilo como se muestra en la figura 9

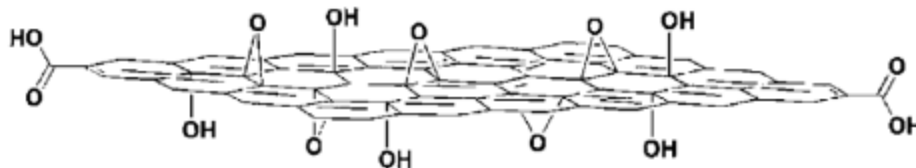


Figura 9. Estructura del óxido de grafeno



### **2.1.5.1 Aplicaciones del óxido de grafeno**

El grafeno ha tenido distintas aplicaciones, una de las más importantes ha sido en la protección del medio ambiente, teniendo en cuenta que dicho material cuenta con una gran área superficial y capacidad de absorción. Estas características nos permiten utilizarlo como un absorbente bastante eficiente y como fotocatalizador para la eliminación y degradación fotocatalítica de contaminantes.

En el campo de la electrónica también es de alto interés el óxido de grafeno, debido a que podría sustituir al silicio en la fabricación de chips.

## **2.2 Papel de óxido de grafeno (pOG)**

Desde el año 2015 se ha estandarizado el método para la síntesis de papel de óxido de grafeno en el laboratorio de Bionanotecnología del CCADET [41]. El método que se ha tomado como referencia para la síntesis del pOG es la técnica desarrollada por Chen H. y colaboradores [40] y optimizada en el grupo.

El papel de óxido de grafeno es un material laminar con base carbono libre formado por un conjunto de láminas individuales de óxido de grafeno de flujo dirigido. Dicho material fue creado a través de la filtración al vacío de la dispersión coloidal de óxido de grafeno.

Cuando el óxido de grafeno se mezcla en agua, los átomos de oxígeno repelen moléculas de agua, obligando a las capas individuales de óxido de grafeno a dispersarse o exfoliarse. Después se filtra esta mezcla exfoliada a través de una membrana<sup>5</sup>, que recoge las capas en tal disposición que se produce el papel de óxido de grafeno [42].

---

<sup>5</sup>La membrana es de acetato de celulosa.

La estructura que forma el papel de óxido de grafeno nos permite que la carga se distribuya a través de su superficie y por consiguiente podemos obtener características peculiares como su flexibilidad y dureza que siendo simple grafito.

El pOG formado tiene color marrón oscuro y una superficie circular uniforme. Este papel formado tiene la peculiaridad de ser flexible, permitiéndonos así manipularlo sin romperse.

Al tener nosotros un papel con base en óxido de grafeno podemos inferir una serie de aplicaciones, por ejemplo una red de crecimiento celular, una membrana que funcione como filtro para agua residual y por consiguiente evitar el paso bacteriano, un material conductor para dispositivos electrónicos, entre muchas otras aplicaciones.

El pOG obtenido fue funcionalizado covalentemente con molécula amina aplicando la metodología desarrollada en el grupo para pOG y publicada en reciente artículo [66] donde los compuestos de la reacción se activan térmicamente entre 160°C y 180°C a presión reducida en un reactor para así lograr la funcionalización covalente con los materiales con base en carbono. Esta funcionalización se procuró hacerla bajo los principios de la química verde, se han evitado el uso de disolventes que contaminan el medio ambiente [65].

A continuación se abordarán con mayor detalle los tipos de funcionalización.

## **2.3 Reactividad química**

### **2.3.1 Funcionalización**

La funcionalización covalente consiste en la adición de grupos funcionales sobre la superficie de un material a partir de métodos de síntesis químicos, es decir,

aquellos que den lugar a la formación de enlaces y no solo a interacciones residuales como Van der Waals.

### **2.3.2 Funcionalización química covalente**

La estructura del óxido de grafeno posee una gran cantidad de grupos funcionales oxigenados, por consiguiente puede ser modificado por distintas reacciones como la amidación, la esterificación, sustitución nucleofílica entre otras. [43]

La funcionalización consiste en la adición de grupos funcionales sobre las superficies de un material a partir de métodos de síntesis químicos. Es decir, aquellos que den lugar a la formación de enlaces químicos y no solo a interacciones residuales como Van Der Waals.

Existen distintos tipos de reacciones para funcionalizar, donde pueden interactuar los grupos carboxílicos, hidroxilo y epóxidos. Todas estas rutas de funcionalización generalmente utilizan reactivos de activación para producir grupos reactivos. Por consiguiente se necesitan grandes cantidades de disolventes orgánicos los cuales son corrosivos en su mayoría y dañinos para el medio ambiente.

A continuación se muestran los distintos tipos de funcionalización con mayor profundidad.

#### **2.3.2.1 Funcionalización de los grupos carboxílicos**

Para este tipo de funcionalización distintos grupos de investigación han realizado la modificación de las propiedades del óxido de grafeno mediante la activación de los grupos carboxílicos utilizando cloruro de tionilo<sup>7</sup> ( $\text{SOCl}_2$ ) [44, 45] o carbamidas [44, 46] ( $\text{RN}=\text{C}=\text{NR}$ ) que generan grupos cloruro de acilo o ésteres altamente reactivos, los cuales en presencia de un nucleófilo (como aminas o alcoholes) reaccionan fácilmente generando así óxido de grafeno modificado con amidas o

esteres. [44] En este tipo de reacciones, el óxido de grafeno se exfolia del grafito oxidado en disolventes como el tetrahidrofurano (THF)<sup>6</sup> y posteriormente el material se lleva a reflujo con exceso del agente de activación seguido de la adición del nucleófilo deseado. [44]

### **2.3.2.2 Funcionalización de los grupos hidroxilos**

Esta funcionalización es muy similar a la que ocurre con grupos carboxílicos. Estas reacciones ocurren por medio de acoplamientos con carbodiimidas, donde el grupo hidroxilo del nanomaterial actúa como nucleófilo. [44]

### **2.3.2.3 Funcionalización de grupos epóxidos**

La funcionalización por este tipo de grupos funcionales llamados epóxidos ocurre por medio de la reactividad que este genera y por consiguiente poder romper su anillo. [44, 47]

## **2.4 Funcionalización en fase de gas**

Para evitar las grandes cantidades de disolventes que se ocupan en los procesos de funcionalización de los distintos alótropos del carbono se han generado nuevos procedimientos ecológicamente amigables como reacciones iniciadas por temperatura [65]. Consecuente, el grupo del Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) dirigido por la Dra. Elena Golovataya Dzhymbeeva y el Dr. Vladimir Basiuk procedente del Instituto de Ciencias Nucleares (ICN) implementaron un nuevo proceso de funcionalización basado en reacciones de amidación y adiciones nucleofílicas activadas térmicamente mediante compuestos estables y volátiles entre 150°C y 200°C a presión reducida [65].

---

<sup>6</sup> El tetrahidrofurano es un compuesto orgánico heterocíclico.

Esta funcionalización diseñada en fase de gas aprovecha en caso del óxido de grafeno, los grupos oxigenados y son utilizados como puntos de reacción con un compuesto volátil, que en el caso de este trabajo de investigación son aminas.

Para el GO se observó la adición nucleofílica a los grupos epóxido. [44]

#### 2.4.1 Funcionalización del papel de óxido de grafeno con octadecilamina

Para este trabajo de investigación se decidió utilizar la octadecilamina debido a la propiedad de sublimación que tiene, ya que a presión reducida hace que la funcionalización en fase de gas se pueda llevar a cabo.

La razón importante por la cual se decidió estudiar la funcionalización de pOG con molécula amina es debido a que constituyen moléculas prácticamente omnipresentes en biología, participan en todas las reacciones de aminoácidos, conforman algunos de los principales neurotransmisores en los seres vivos y se encuentran presentes en la mayoría de las proteínas [41] por consiguiente, la funcionalización del papel de óxido de grafeno con aminas es relevante desde un contexto de biocompatibilidad. [41, 48]

La molécula alifática de 18 átomos de carbono conocida como octadecilamina es perteneciente a la familia de las alquilaminas. Muy poco soluble en agua, con punto de fusión entre 49°C y 52°C y punto de ebullición de 347°C a una atmósfera de presión.



Figura 10. Molécula de octadecilamina constituida por un grupo amina (-NH<sub>2</sub>) unido a un hidrocarburo alifático. [41, 49]

## **2.5 Caracterización de un material**

Caracterizar un material es determinar los rasgos particulares que los distinguen de otros, a través del estudio de sus propiedades químicas, físicas, estructurales, etcétera.

Al caracterizar un material obtenemos distinta información de este, dependiendo al tipo de perturbación que se hizo. Una vez conocida esta información podemos inferir una serie de probables aplicaciones.

Existen distintas técnicas de caracterización, todas ellas con un principio químico y físico distintos.

En el caso específico de este trabajo de investigación abordaré las técnicas con las que se caracterizó el pOG y el pOG funcionalizado con ODA.

## **2.6 Técnicas de caracterización para determinar propiedades de los nanomateriales de carbono**

Las técnicas de caracterización que se utilizaron para este trabajo fueron las siguientes:

- Espectroscopia infrarroja
- Espectroscopia Raman
- Microscopía de fuerza atómica
- Pruebas biológicas (citotoxicidad)
- Pruebas mecánicas (determinar módulo de Young)

A continuación se abordarán con mayor profundidad cada una de ellas.

### 2.6.1 Espectroscopia infrarroja

Las técnicas espectroscópicas, se fundamentan en la interacción de la materia con la radiación. Esta interacción provoca procesos como la absorción o la difusión de la luz. Cuando una molécula absorbe o emite un fotón, su estado energético cambia. En general este cambio se manifiesta como un cambio en la energía traslacional de la molécula, y como un cambio en su estado electrónico vibracional o rotacional. Como las energías asociadas a cada uno de estos cambios son muy diferentes, cada uno de estos procesos se puede tratar de manera independiente.

Las absorciones que se producen en la región espectral del infrarrojo involucran energías mucho más pequeñas si las comparamos con las energías de absorción relacionadas con la estructura electrónica de la molécula (ultravioleta y visible).

Cada onda electromagnética emitida o absorbida por algún átomo se caracteriza por el valor de su longitud de onda o por el valor de su frecuencia. Se conocen ondas electromagnéticas con valores de longitudes de onda comprendidas entre  $10^{-18}$  m y  $10^1$  m. A ese ámbito de longitudes de onda (o su equivalente en frecuencias) se le llama espectro electromagnético (Como se muestra en la figura 15) [50].





## La espectroscopia infrarroja

Se trata de una técnica de análisis, para obtener información acerca de los procesos de absorción y emisión sobre las moléculas que se encuentra en la materia [53, 54].

El espectrofotómetro infrarrojo va equipado con una fuente que emite radiación infrarroja. La radiación se divide en dos haces al atravesar distintos espejos, uno de ellos para por una celda que contiene una disolución orgánica del compuesto que se desea estudiar y el otro atraviesa una celda que solo tiene el disolvente empleado. Posteriormente estos dos haces se dirigen a un dispositivo que permite el pase alternativamente de un haz y luego del otro. Este haz se dirige a la rejilla de difracción y ahí se descompone el espectro infrarrojo, Esta longitud de onda llega al detector y nos arrojará la información que haya obtenido [53, 54]. A continuación se muestra este dispositivo en la figura 17.

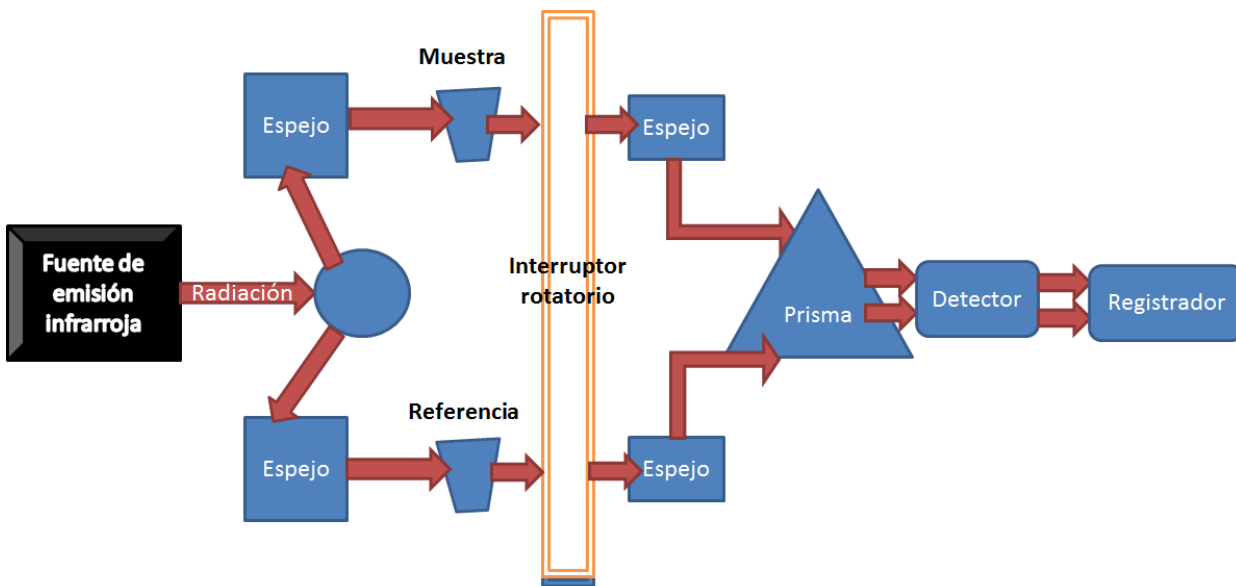


Figura 13. Fundamento de operación de la espectroscopia infrarroja [53].

Cuando una molécula absorbe o emite un fotón, su estado energético cambia. En general este cambio se manifiesta como un cambio en la energía traslacional de la molécula y como un cambio en su estado electrónico vibracional o rotacional. Como las energías asociadas a cada uno de estos cambios son diferentes, cada uno de estos procesos se puede tratar de manera independiente. Para cada molécula su espectro de absorción/emisión constituye una huella de la misma [53]

Una vez conocido el funcionamiento de la espectroscopia infrarroja, se podría esclarecer que, dependiendo la información que se recolectó es la constitución de la muestra, siendo esta una técnica espectroscópica muy valiosa para la investigación científica.

### **2.6.2 Espectroscopia Raman**

La espectroscopia Raman una técnica espectroscópica que se utiliza mayoritariamente para el estudio de los modos vibracionales, rotacionales de un sistema [55].

Esta técnica fotónica de alta resolución es muy valiosa en el ámbito científico ya que nos proporciona en pocos segundos información químico-estructural de casi cualquier material, inclusive si éste es orgánico o inorgánico.

La espectroscopia Raman analiza la dispersión de un haz de luz monocromático que incide en un material. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente, es decir; la energía cinética no se conserva, experimentando ligeros cambios de frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar este ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, no es una técnica destructiva [56].

El dispositivo de espectroscopia Raman funciona bajo las siguientes condiciones: Primero una muestra es atacada con un láser, esta luz es recogida con un lente y esta pasa a un monocromador. Las longitudes de onda cercanas a la línea del láser son filtradas, mientras que el resto de la luz recogida es dispersada sobre un detector como lo muestra la figura 14.

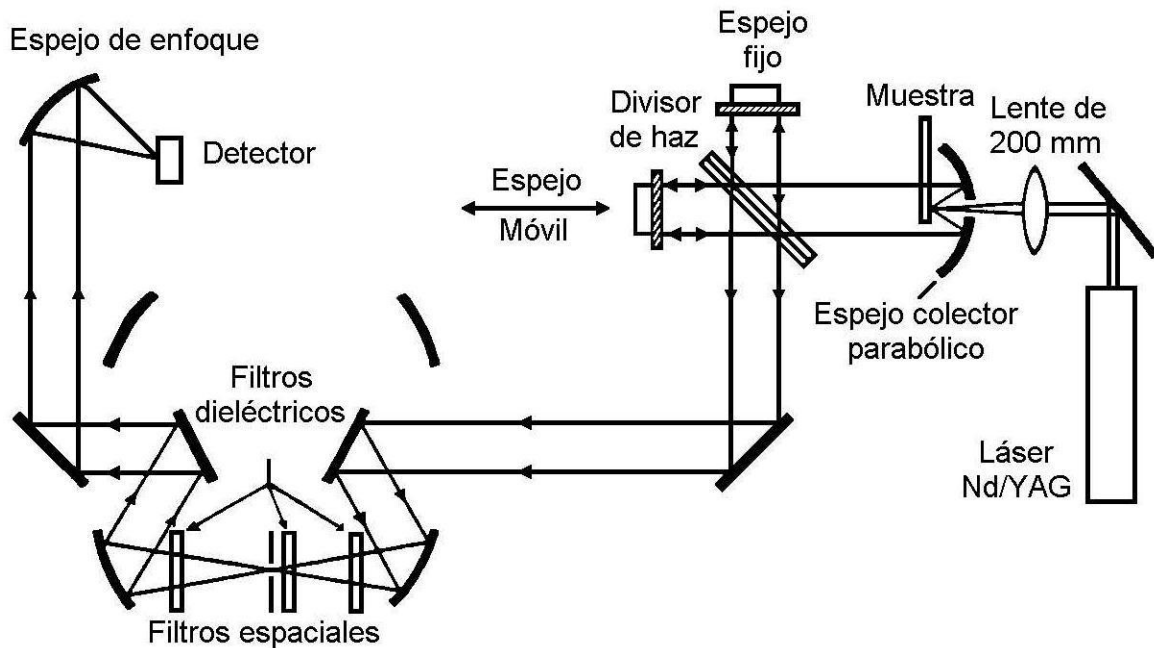
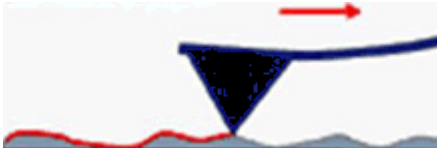




Figura 14. Fundamento de espectroscopia Raman [55].

### 2.6.3 Microscopía de fuerza atómica

El microscopio de fuerza atómica es un instrumento mecánico-óptico que forma imágenes de las superficies utilizando una sonda, esta recorre la muestra haciendo una exploración línea por línea y así generando una imagen. Por medio de esta técnica nos permite obtener imágenes topográficas en 3D, hacer mediciones manométricas, detectar fuerzas de nanoNewton, hacer mediciones de dureza, entre otras, esto va a depender del equipo que se esté utilizando. [56]

Tabla 3. Tipos de operación del AFM. [56]

Tipo de operación	Descripción	Diagrama
<p><b>Contacto</b></p>	<p>La fuerza entre punta y muestra no varía en el análisis, durante el cual, la punta está en constante contacto con la muestra. Se obtienen datos topográficos, fuerza de fricción, fuerza magnética, entre muchos otros.</p>	
<p><b>No contacto</b></p>	<p>La punta levemente distancia de la muestra mientras la micropalanca oscila, por lo que la interacción entre punta-muestra varia.</p>	
<p><b>Intermitente</b></p>	<p>La micropalanca oscila durante el análisis, obteniendo imágenes topográficas gracias a las diferencias en amplitud o fase de la vibración</p>	

Para entender de mejor forma el funcionamiento del Microscopio de Fuerza Atómica o AFM por sus siglas en inglés (*Atomic Force Microscope*) se muestra a

continuación un diagrama de cómo funcionan en conjunto todos sus componentes para lograr una imagen de una muestra.

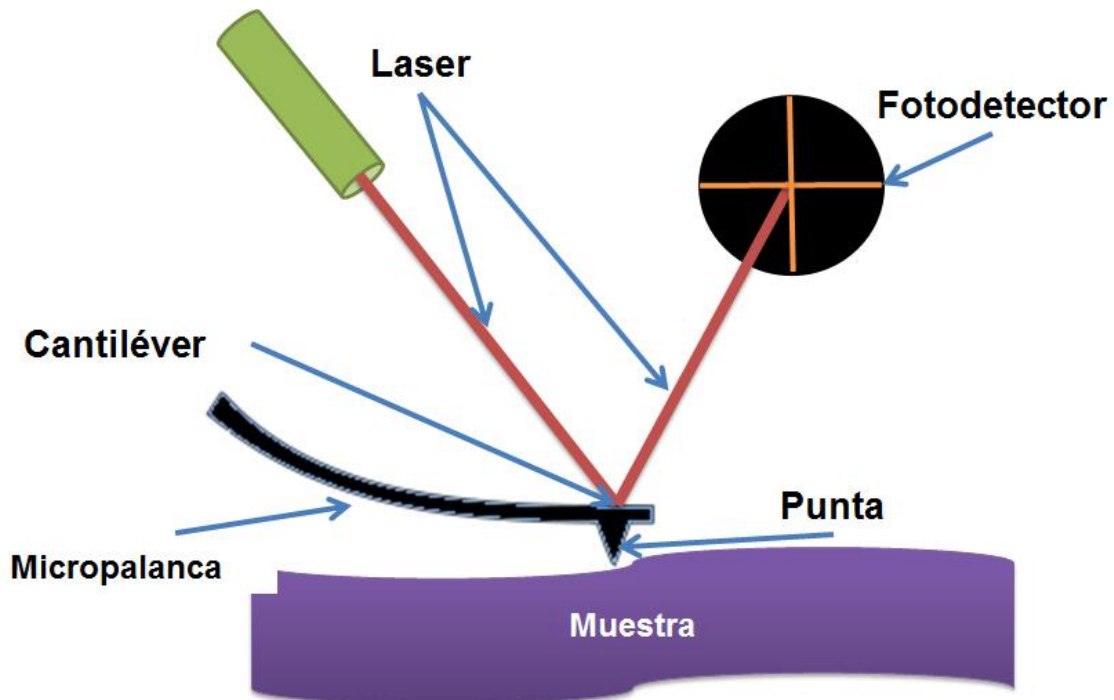


Figura 15. Fundamento de operación de la microscopía de fuerza atómica.

Como se puede apreciar en la imagen 15 la fuente láser apunta hacia el cantiléver, éste a su vez y en conjunto con la punta (juntos llamados comúnmente como sonda) van sondeando la muestra, en su viaje hacia la superficie la micropalanca experimenta fuerzas atractivas, percibiendo al inicio fuerzas de largo alcance, principalmente atribuidas a las fuerzas de van der Waals. Luego al disminuir la distancia entre la punta y la superficie, la sonda inicia a experimentar fuerzas químicas de corto alcance específicas a la relación entre la naturaleza química de los átomos de la superficie y la muestra (fuerzas de corto alcance). A esta fuerza química también se le añaden las fuerzas de van der Waals, las fuerzas capilares, fuerzas electrostáticas y magnéticas. Cuando la distancia entre la punta y la muestra sigue disminuyendo la punta alcanza un punto donde empieza a percibir fuerzas de repulsión de Pauli., Estas fuerzas de repulsión se explican con el

principio de exclusión de Pauli que prohíbe que las nubes cargadas de dos electrones que tienen los mismo números cuánticos posean un traslape significativo [57]. Este tipo de fuerzas repulsivas son las más importantes cuando se realizan experimentos en modo convencional de contacto [58]. Una vez que la punta ha interactuado con la muestra el láser que detectó el cambio en toda la micropalanca enviando estas variaciones al fotodetector que a su vez enviarán esta información a un procesador para ir formando la topografía de la muestra.

#### **2.6.4 Actividad biológica**

Existen distintas pruebas biológicas hoy en día, todas ellas de gran utilidad para ampliar la información sobre algún material de estudio.

Podemos encontrar las pruebas de viabilidad y funcionalidad celular, dentro de los cuales destacan la evaluación de la integridad de la membrana celular, los ensayos funcionales, los ensayos de viabilidad a través de biosensores de fluorescencia, los estudios de morfología celular, el microanálisis por energía dispersiva de rayos X, y las técnicas de determinación de la expresión genética mediante microarrays, los cuales son un segmento de ADN de secuencia conocida que se utiliza para probar y mapear fragmentos de ADN, anticuerpos o proteínas. [59].

Tabla 4. Ensayos de evaluación de viabilidad más importantes. [59]

Tipo de ensayo	Método de Evaluación
<b>Evaluación de la integridad de la membrana</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Basados en colorantes o sustancias fluorescentes</li> <li>2. Basados en tinciones catiónicas</li> <li>3. Basados en la determinación de liberación de moléculas</li> </ol>
<b>Ensayos funcionales</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Medición del adenosín trifosfato (<i>ATP</i>)</li> <li>2. Tasa de ácido desoxirribonucleico (<i>ADN</i>)</li> <li>3. Síntesis de proteínas</li> </ol>
<b>Ensayos con pruebas de fluorescencia</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Utilización de biosensores de fluorescencia</li> </ol>
<b>Ensayos morfológicos</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Basados en la observación microscópica</li> </ol>
<b>Microscopía electrónica analítica</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Microanálisis por energía dispersiva de rayos X</li> </ol>
<b>Determinación de la expresión genética global</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Microarrays (<i>Microarreglos</i>) de ADN</li> <li>2. Microarrays de oligonucleótidos</li> </ol>

En el caso de este trabajo de investigación se utilizaron las técnicas que nos permiten recopilar información sobre la viabilidad celular, esto quiere decir que podremos visualizar células humanas<sup>7</sup> vivas y funcionales existentes en una población determinada.

---

<sup>7</sup> Linfocitos humanos, hepatocitos HepG2 y células Beas de pulmón humano.

### **2.6.5 Pruebas mecánicas (determinación del módulo de Young)**

Podemos definir como pruebas mecánicas a la relación que existe entre fuerzas actuando sobre un material y la resistencia del material a la ruptura o deformación. Existen distintas pruebas mecánicas, tales como la deformación elástica, resistencia a la fatiga, módulo elástico, determinación del módulo de Young, determinación de la resistencia a la fuerza, entre otros. Cada una de ellas es realizada para probar la microestructura del material a analizar ante las manifestaciones al esfuerzo sometido.

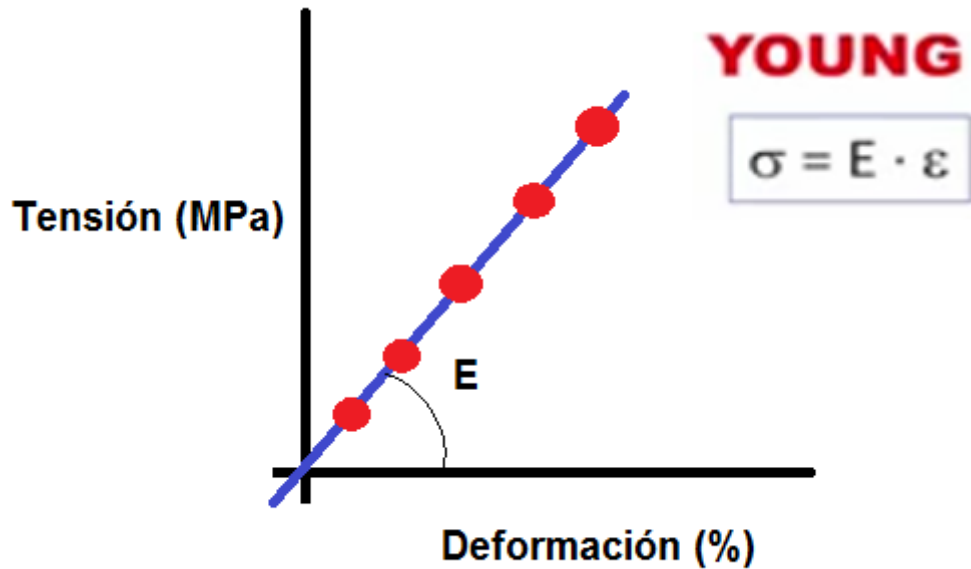
Existen pruebas mecánicas destructivas y no destructivas, estas van a depender de que tanto estrés se le aplique al material. En el caso específico de este trabajo de investigación se determinó el módulo de Young que es una técnica no destructiva.

#### **2.6.5.1 Módulo de Young**

El módulo de Young es la razón entre el incremento de esfuerzo y el cambio correspondiente a la deformación unitaria. Si el esfuerzo es una tensión o una compresión, el módulo se denomina módulo de Young y tiene el mismo valor para una tensión que para una compresión, siendo una constante independiente del esfuerzo siempre que no exceda de un valor máximo denominado límite elástico.

[60]





Gráfica 1. Función de la tensión sobre la deformación para obtener el Módulo de Young.

Para determinar propiedades mecánicas existen distintos equipos, uno de ellos son los nanoindentadores, otros instrumentos de medición son las máquinas de prueba universal para caracterización nanomecánica. Los nanoindentadores utilizan una punta de tamaño nanométrico para hacerla incidir sobre la muestra, al interactuar podemos obtener datos como la rigidez, la dureza y módulo de Young [61].

## 2.7 La importancia de investigar las propiedades del pOG

La importancia de poder caracterizar nuestros materiales por distintas técnicas nos permite obtener información valiosa acerca de sus propiedades y así poder diseñar una aplicación concreta.

### **3 Objetivos**

#### **Objetivo general:**

- Realizar el estudio de las propiedades de material laminar nanoestructurado con base en óxido de grafeno y funcionalizado con octadecilamina.

#### **Objetivos particulares:**

- Sintetizar el material laminar nanoestructurado.
- Funcionalizar el material laminar nanoestructurado con octadecilamina.
- Caracterizar el material laminar nanoestructurado.

### **4 Hipótesis**

El material nanoestructurado laminar obtenido con base en óxido de grafeno tiene propiedades importantes para numerosas aplicaciones, y a través de funcionalización química se puede modular sus características.

### **5 Metodología**

#### **Síntesis del material laminar nanoestructurado**

Se preparó una dispersión acuosa de óxido de grafeno agregando 40mg de óxido de grafeno con 6 mL de agua en un vial, la dispersión se introdujo en un baño ultrasónico durante 5 minutos. Se retiró la dispersión del sonicador y se agitó. Se tomó 5.5. mL de la dispersión y se colocó en un sistema de filtrado, dicho sistema estaba conectado a una bomba de vacío (como se aprecia en la figura 16). La dispersión se colocó sobre una membrana de acetato de celulosa. Se encendió la

bomba de vacío durante dos horas esperando a que el papel se seque y se forme por completo.



Figura 16. Sistema de filtrado para producir pOG.

Se retiró el papel de óxido de grafeno de la membrana de acetato de celulosa y se obtuvo un material sólido, flexible y resistente (como se observa en la figura 17).

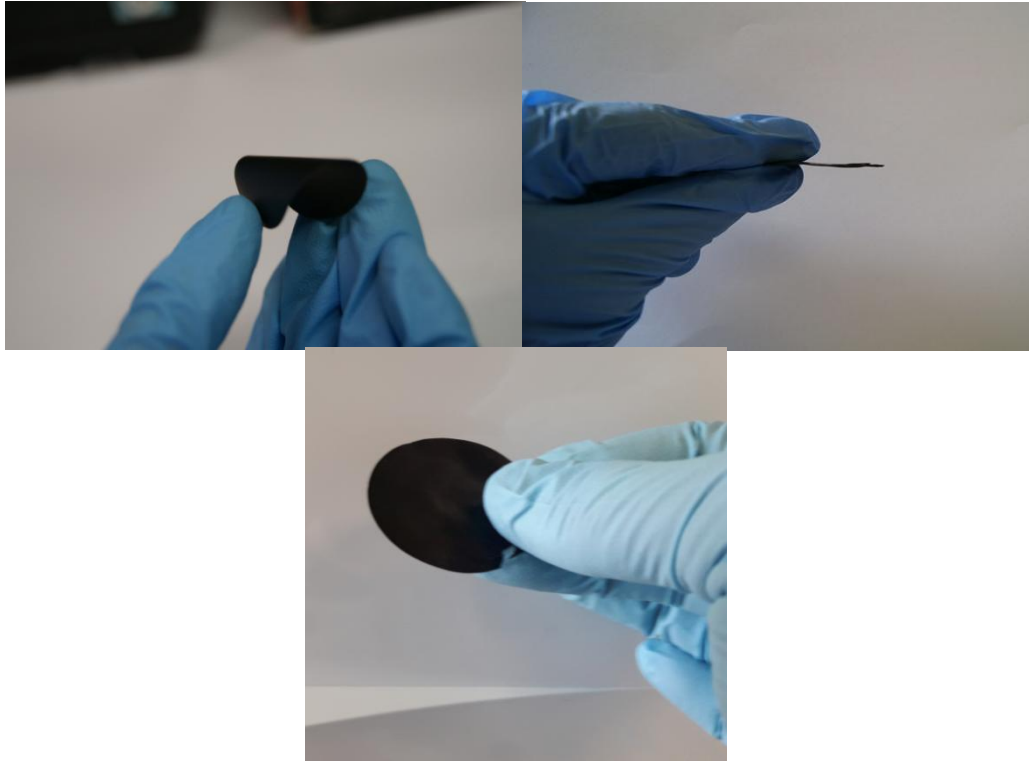


Figura 17. Papel de óxido de grafeno (pOG)

### **Funcionalización del material laminar nanoestructurado**

Primero se pesó el pOG, posterior a esto se pesó 5 veces más de amina que del peso del pOG. Se colocó la amina en un vaso de precipitados y encima el papel de óxido de grafeno. El vaso con los componentes se introdujo al reactor (como se aprecia en la figura 18).

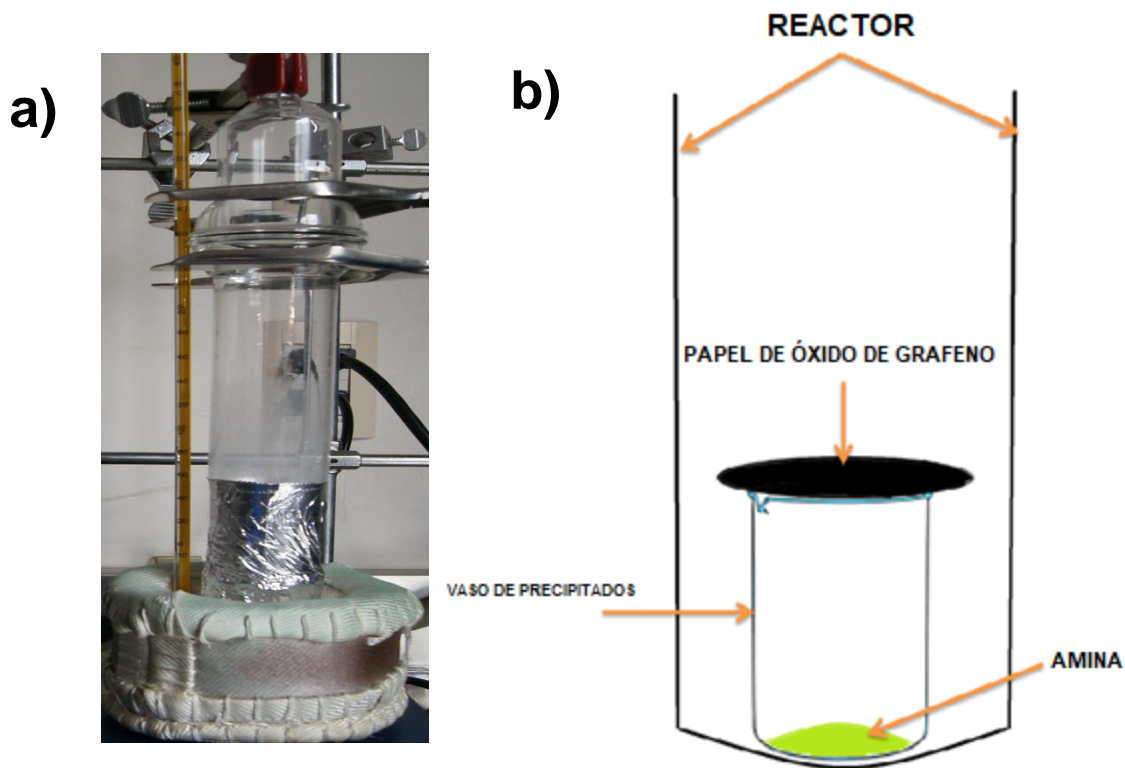


Figura 18. a) Reactor para la funcionalización del papel de óxido de grafeno. b) Esquema donde se visualiza el interior del reactor para la funcionalización, el vaso de precipitados donde se deposita la amina y la posición del papel de óxido de grafeno.

Se aplicó vacío estático durante 1 hora a 80°C. Posterior a esta hora se elevó la temperatura hasta 160°C durante dos horas. Para finalizar se disminuyó la temperatura hasta 80°C durante 1 hora más. Se cerró la llave del sistema hasta alcanzar temperatura ambiente. El sistema se puede apreciar de mejor forma en la figura 19.



Figura 19. Sistema de funcionalización que consiste de un reactor Pyrex conectado a una bomba de vacío soportado en una mantilla de calentamiento.

Al tener la amina dentro del vaso de precipitados (Figura 18) y con vacío constante nos pudimos asegurar que la amina se volatilizará interactuando con el pOG, formando enlaces covalentes entre grupo amina y los grupos oxigenados, resultando en pOG funcionalizado covalentemente.

## Caracterización del material laminar nanoestructurado

### Espectroscopia IR

Para tomar el espectro IR se utilizó un equipo FT-IR is50R. Se tomó una fracción del pOG prístino y del pOG+ODA, se colocó en el equipo y se procedió a analizar. Posteriormente los datos fueron analizados en el programa Origin 8 Pro.



Figura 20. Equipo FT-IR is50R

### Espectroscopia Raman

Obtuvimos el espectro Raman con el equipo Thermo Nicolet Almega Dispersive Raman equipado con un láser verde ( $\lambda=532\text{nm}$ ). Se obtuvo un fragmento de las muestras de pOG prístino y del pOG+ODA, se introdujo en el equipo y se analizó. Los datos fueron tratados con el programa Origin 8 Pro.



Figura 21. Equipo Thermo Nicolet Almega Dispersive.

### **Microscopía de fuerza atómica**

El equipo que se utilizó fue un microscopio de fuerza atómica Agilent Technology 5500.

Se cortó un fragmento de pOG pristino y del pOG+ODA, se colocó en la platina , se ajustaron los parámetros que se requieren, como el fotodetector, visualizar la punta en la cámara, los valores de frontera.



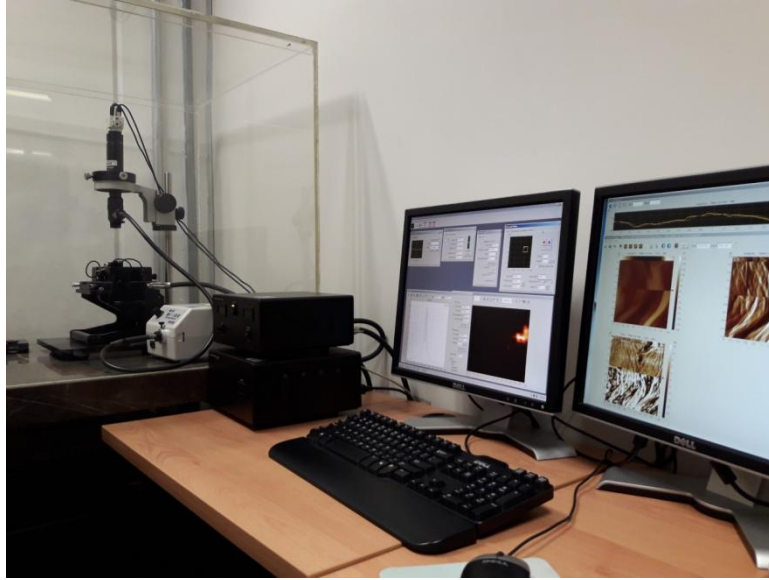


Figura 22. Microscopio de fuerza atómica Agilent Technology 5500.

### **Pruebas de viabilidad**

Para determinar la actividad biológica del pOG prístino y del pOG+ODA. Se procedió a cultivar células Beas de pulmón en presencia de nuestras muestras. Los eluidos fueron generados por la incubación de las en medio de cultivo RPMI 1640 durante 24 horas y posteriormente se utilizaron fracciones de los eluidos para agregar a los cultivos celulares.

El porcentaje de células viables se determinó como el porcentaje de células que excluyeron el colorante azul<sup>9</sup>. Se hicieron tres determinaciones por condición más una condición control.

---

<sup>9</sup> Azul de tripano

## Determinación de módulo de Young

El módulo de Young se evaluó en un dispositivo de fabricación casera, basado en los principios de viga en voladizo. Dicho equipo fue producido por impresoras 3D del laboratorio de Manufactura del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnológicas el cual es operado con un programa en MatLab elaborado por el físico Edgar Abarca Morales [41].



Figura 23. Dispositivo de fabricación casera impreso.

Se cortó un fragmento de la muestra a analizar, para ello se midió con un calibrador micrómetro el ancho de la viga, su espesor fue determinado por medio del microscopio electrónico de barrido. El peso de la viga y de la carga se obtuvo con una microbalanza. Por último el largo de la viga se determinó con el software de análisis de imágenes R2007b de Matlab. En la imagen 24 se puede apreciar de mejor forma como quedó la muestra.



Figura 24. Foto comparativa del pOG antes y después de la deflexión.

La muestra se colocó en las pinzas del equipo (Figura 24), posterior a esto se procedió a tomar una fotografía previa y posterior a la aplicación de la carga<sup>9</sup> con una cámara profesional Sony Olympus Alpha 900 de 10.5 megapíxeles. Una vez que se obtuvieron las fotografías se introdujeron al programa en Matlab (R2007b) para evaluar el módulo de Young. El programa R2007b de Matlab analiza las imágenes a partir de la descomposición de colores primarios de la viga.

A continuación se puede apreciar los valores teóricos que nos arroja el programa y los valores experimentales que se obtuvieron en una muestra de pOG (Figura 26).

---

<sup>9</sup> Las cargas fueron de distintos pesos y fueron pesadas en una balanza micrométrica.

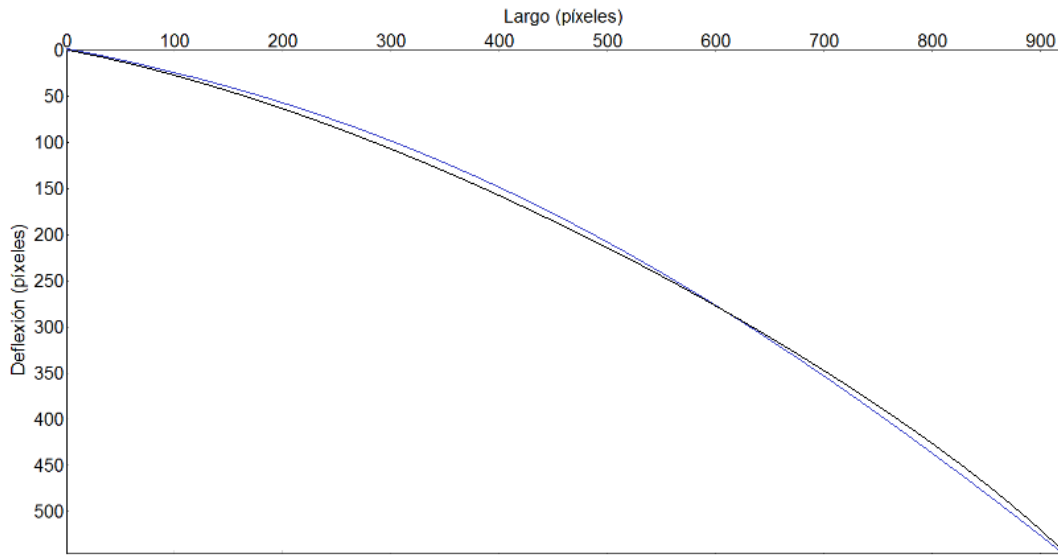
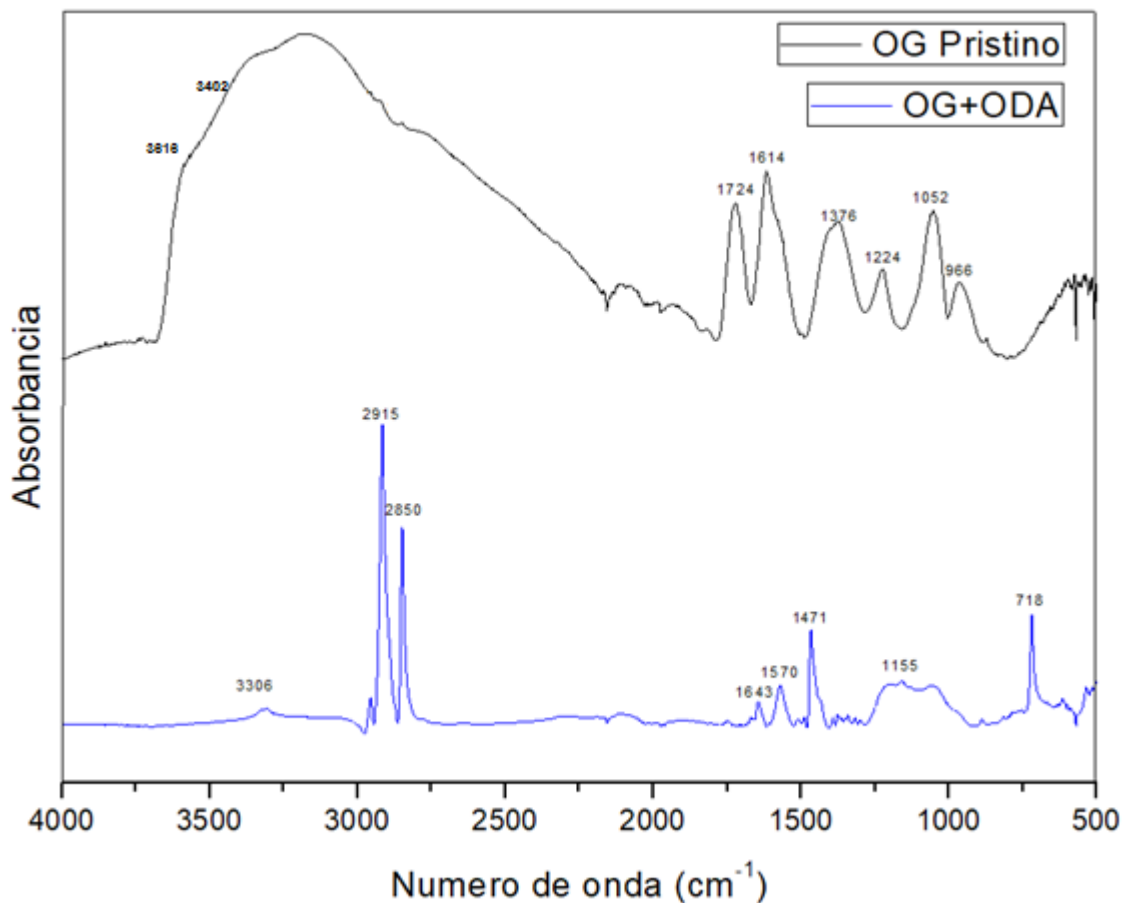


Figura 25. Comparación del modelo teórico de Euler-Bernoulli (Negro) y la deflexión del pOG (azul).

## 6 Resultados y Discusión

### 6.1 Espectroscopia infrarroja

Se obtuvo el espectro infrarrojo del pOG prístino y del pOG+ODA y en la gráfica 1 podemos apreciarlos.



Gráfica 2. Espectro FTIR-ATR de papel OG prístino y funcionalizado con ODA

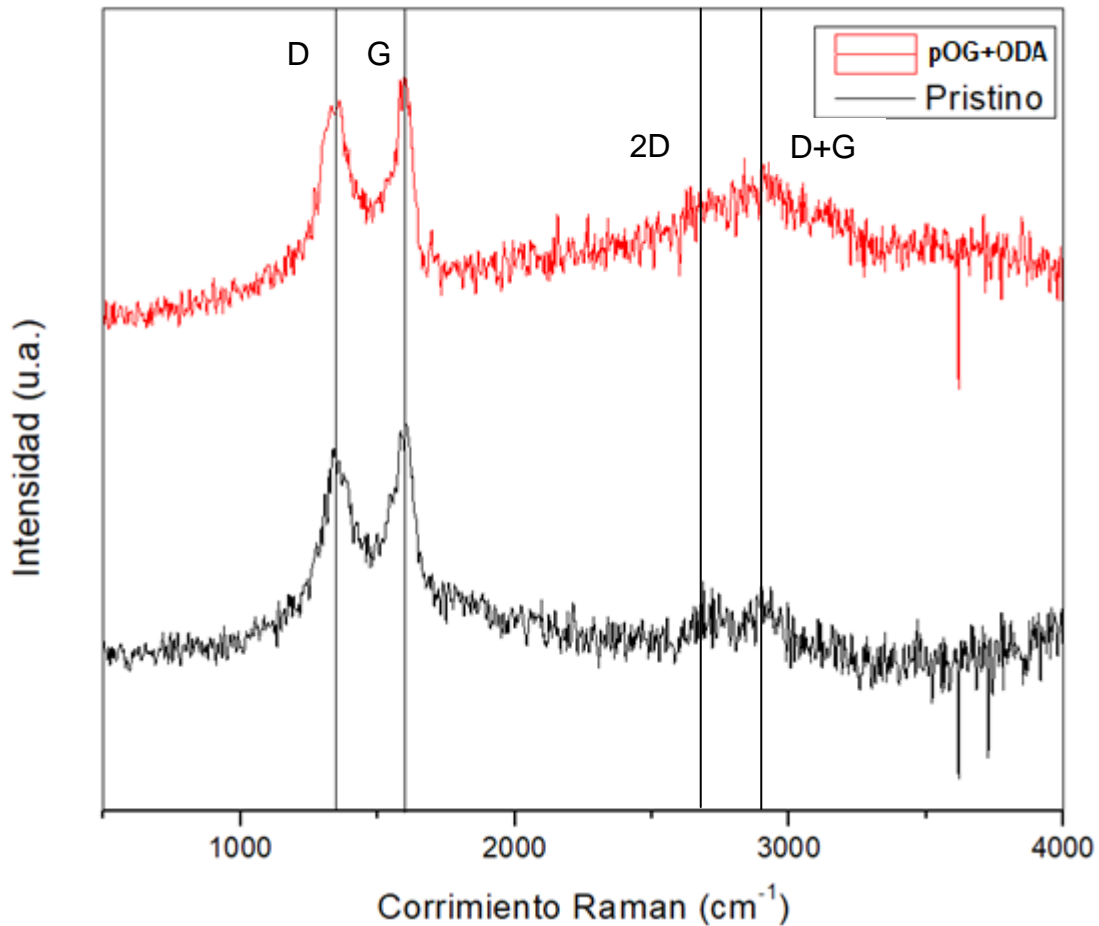
#### Análisis de resultados

Se pudo observar que hay un cambio considerable en las bandas de absorción entre el pOG prístino y del pOG+ODA que nos sugiere que hubo modificaciones evidentes en su superficie.

En el caso del pOG prístino se puede observar un incremento importante en  $3402\text{ cm}^{-1}$  que pertenece al grupo hidroxilo (-OH) y de igual forma a  $1614\text{ cm}^{-1}$ . Se puede observar también una banda a  $1724\text{ cm}^{-1}$  la cual es característica del estiramiento del grupo carbonilo de un ácido carboxílico. Otra banda importante del pOG es en  $1376\text{ cm}^{-1}$  que nos muestra que hay grupos epóxido. La vibración a  $966\text{ cm}^{-1}$  nos da información acerca de las torsiones fuera del plano del dímero del ácido carboxílico (-COOH). También hay bandas en  $1052$  que corresponden a las vibraciones Vc-c y Vc-o de los grupos epoxi y alcohol, característicos del oxígeno del grafeno. Una vez que el pOG fue funcionalizado, en su espectro se apreciaron varios cambios, el más notorio fue la reducción de la banda  $1724\text{ cm}^{-1}$  y continuamente se observan las bandas en  $1570\text{ cm}^{-1}$  y  $1643$  referentes al grupo amida I y amida II. También se observa en  $2919$  y  $2851$  vibraciones de la cadena alifática de ODA. Observamos una variación en  $1155\text{ cm}^{-1}$  que nos indica también la presencia de una amina alifática. Es evidente que la región correspondiente a las vibraciones de los grupos epóxido,  $1376\text{-}1224\text{ cm}^{-1}$ , se cambia de manera muy notoria, con la disminución significativo de sus intensidades al funcionalizar la muestra con ODA, indicando la apertura. Las señales en  $716$ ,  $1155$ ,  $1471$  y  $3306\text{ cm}^{-1}$  se podrían atribuir a los enlaces N-H.

## 6.2 Espectroscopia Raman

Se obtuvo el espectro Raman del pOG prístino y del pOG+ODA, en la gráfica 3 se observa la comparación de los 2 materiales, tanto prístino como funcionalizado con octadecilamina.



Grafica 3. Espectro Raman del pOG prístino y del pOG+ODA. La intensidad está normalizada y se colocó en unidades arbitrarias.

### **Análisis de resultados**

En la espectroscopia Raman observamos 2 bandas (D) y (G), es evidente que la banda (G) característica del óxido de grafeno a 1598 cm<sup>-1</sup> y el sobretono conocido como banda 2D en 2686 cm<sup>-1</sup> y la banda de combinación D+G en 2900 cm<sup>-1</sup>, las cuales nos infieren la aparición de enlaces C-C con hibridación sp<sup>2</sup> [62]. También se aprecia la banda (D), dicha banda la encontramos a 1359 cm<sup>-1</sup>, esta nos muestra los defectos de la red sp<sup>2</sup> que se encuentran en la estructura del OG,

también refleja el desorden de los átomos de carbono. En la variación de las intensidades no hay un cambio evidente del pOG al pOG+ODA.

### 6.3 Microscopía de fuerza atómica

Se obtuvieron imágenes en el microscopio de fuerza atómica Agilent Technology 5500 con dimensiones de de 1 micra por 1 micra. A continuación se pueden apreciar en la figura 26.

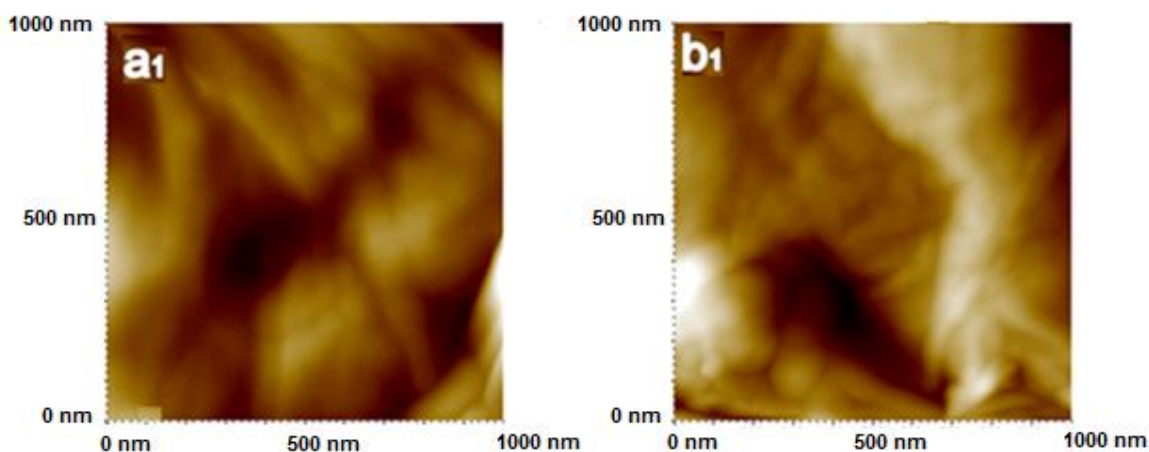


Figura 26. Imágenes AFM representativas para pOG (a<sub>1</sub>) en comparación con la muestra pOG+ODA (b<sub>1</sub>)

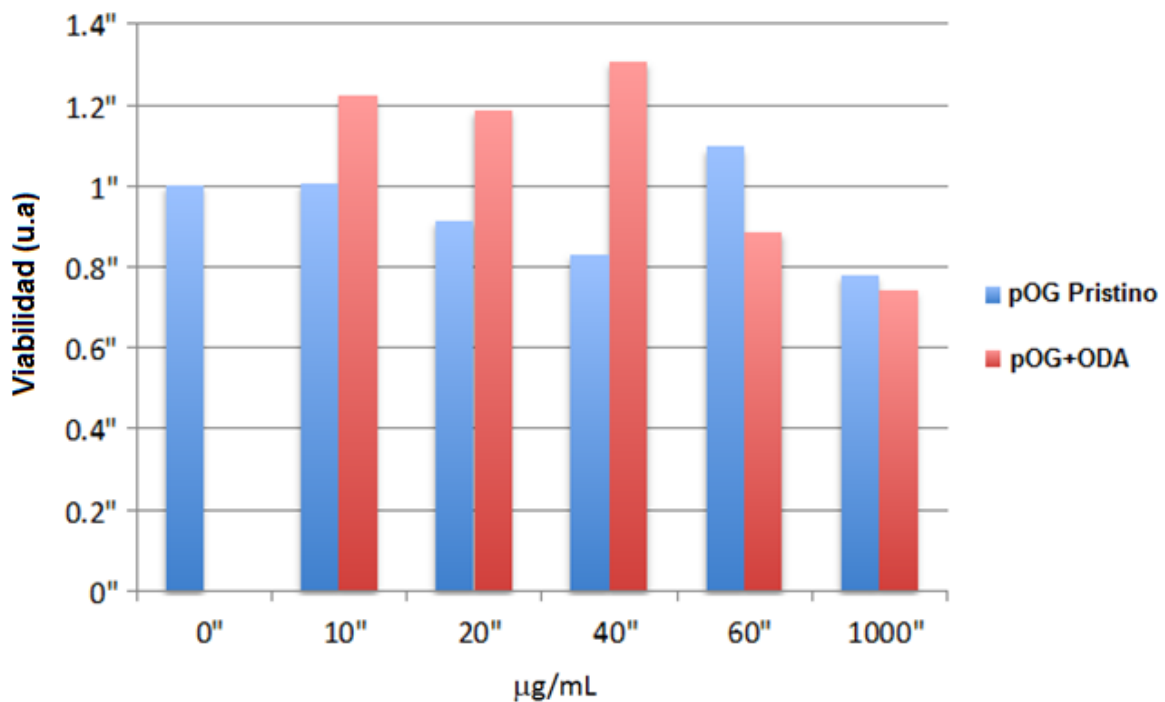
#### Análisis de resultados

En la figura 26 podemos apreciar la caracterización por AFM de los dos materiales de estudio de forma comparativa, pOG y pOG+ODA. Se aprecia que las muestras de pOG tienen un apilamiento de las hojas, con áreas arrugadas que seguramente se deben a los defectos de su superficie típicas del OG. En contraste, las muestras de pOG+ODA presentan superficies voluminosas con formaciones esféricas y protuberantes aparentemente formadas por los grupos aminos introducidos a la superficie.

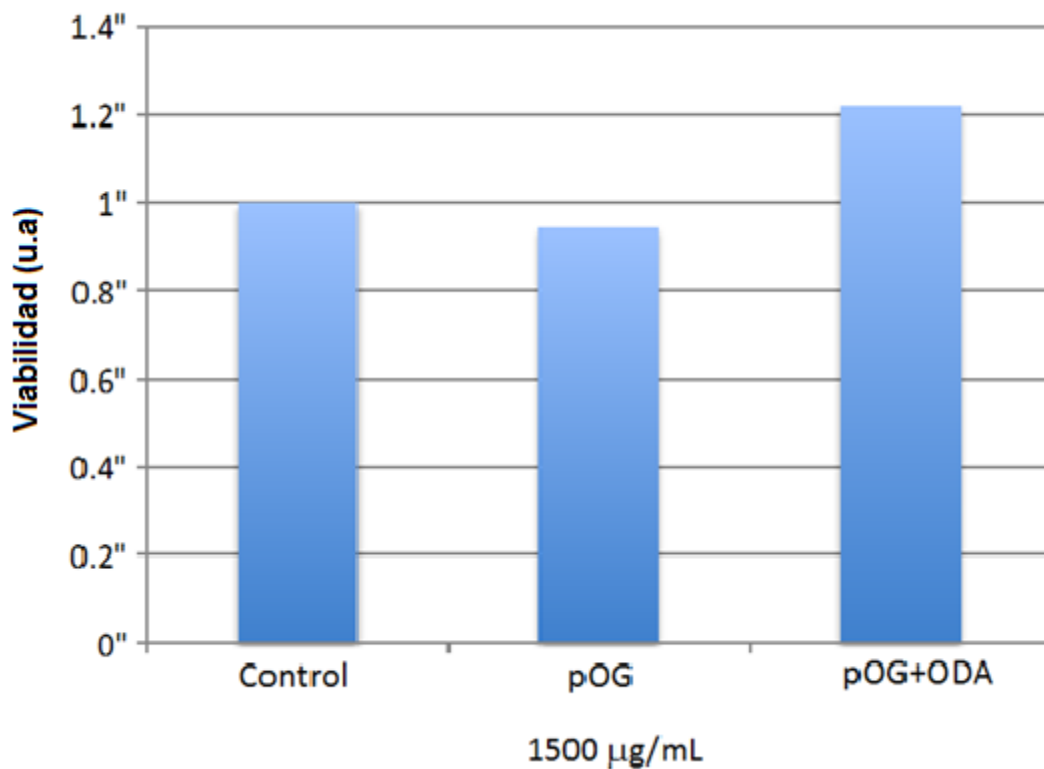


## 6.4 Pruebas de viabilidad

Se realizaron pruebas de viabilidad celular con eluidos de 24 horas de pOG prístino y del pOG+ODA a distintas concentraciones.



Gráfica 4. Eluido de 24 horas de pOG prístino y del pOG+ODA. La viabilidad se colocó en unidades arbitrarias.



Gráfica 5. Eluido de la muestra control, del pOG prístino y del pOG+ODA. La viabilidad se colocó en unidades arbitrarias.

### **Análisis de resultados**

Para las pruebas de viabilidad se observó que para los eluidos de 24 horas (gráfica 4) se hicieron mediciones a distintas concentraciones y de forma comparativa entre la muestra prístina y funcionalizada. En el caso del pOG prístino encontramos que a una concentración de 10 µg/mL las células no mostraron daño celular, sin embargo cuando se comenzó a aumentar la concentración la viabilidad comenzó a disminuir, específicamente en los intervalos de 20 a 40 µg/mL. En una concentración de 60 µg/mL se observó que existe una excitabilidad celular, ya que no hubo daño sino un crecimiento acelerado de las células. Para 1000 µg/mL se pudo apreciar que la viabilidad disminuyó considerablemente, esto puede deberse al daño que las hojas de nuestro material generan a la membrana celular

por daño mecánico o saturación del medio. Para el caso del pOG+ODA se observó que para los intervalos de 10 a 40  $\mu\text{g/mL}$  aumenta la viabilidad celular en comparación con la muestra prístina, sin embargo también se apreció que en estos intervalos hay una sobreexcitación celular sobrepasando el valor control de viabilidad<sup>10</sup>. A las concentraciones de 60  $\mu\text{g/mL}$  se observó una disminución de la viabilidad, sin embargo la toxicidad es inferior como a concentraciones de 1000  $\mu\text{g/mL}$ .

A una concentración de 1500  $\mu\text{g/mL}$  se observó un cambio considerable al funcionalizar nuestro material con octadecilamina, puesto que fue menos toxico para las células.

---

<sup>10</sup> La viabilidad se colocó en unidades arbitrarias, siendo 1 el valor control recomendado de viabilidad celular ya que existe un 100% de células vivas

## 6.5 Pruebas mecánicas (determinación del módulo de Young)

Se estimó el módulo de Young del pOG prístino y funcionalizado con octadecilamina.

Tabla 5. Valores del módulo de Young para muestras del pOG prístino y funcionalizado con octadecilamina. *(Para comparación, los valores para nylon y pOG registrados en otra parte se especifican entre paréntesis.)*

Material	Módulo de Young (GPa)	Coefficiente de correlación
pOG	13.6093 (14 (ref. 63))	0.9998
pOG-ODA	256.1856	0.9867
Nylon (Control)	1.4869 (1.66 (ref. 64))	0.9997

## **Análisis de resultados**

Se observó que el pOG presenta un módulo de Young de 13.6093 GPa que coincide con lo reportado en otros grupos de investigación (ref. 63) y para el pOG+ODA un valor de 256.1856 GPa. Como se pudo apreciar, hubo un cambio bastante considerable entre ambos materiales, ya que al momento de funcionalizarlo aumentó su módulo de Young. Se podría inferir que la amina le da estabilidad mecánica a la estructura del pOG.

## **7 Epilogo**

### **7.1 Conclusiones particulares**

#### **Espectroscopia infrarroja**

La caracterización por espectroscopia infrarroja resultó ser de gran utilidad ya que demostró las interacciones que ocurren en la superficie de nuestro material, específicamente en los grupos epóxidos, hidróxidos y carboxílicos. Se detectó la presencia de un grupo amino, lo cual nos permite comprobar que la interacción de grupos carboxílicos con ODA ocurrió debido a la interacción térmica, por consiguiente la funcionalización covalente fue exitosa.

#### **Espectroscopia Raman**

La caracterización por espectroscopia Raman nos arrojó datos sobre las bandas características del pOG obtenido, demostrando que la funcionalización con ODA no genera mayor número de defectos en la estructura del OG. También observamos que las interacciones entre pOG y ODA ocurren a través de la cadena alifática.

### **Microscopía de fuerza atómica**

La caracterización por microscopía de fuerza atómica reflejó que las hojas del OG se encuentran apiladas, sin embargo al funcionalizar con ODA se incrementa el número de formas circulares y protuberancias aparentemente formadas por el grupo amino en la superficie.

### **Pruebas de viabilidad celular**

Las pruebas de viabilidad celular revelaron que la funcionalización con ODA disminuye la toxicidad del material prístino, sin embargo esto también depende en gran medida del grado de concentración al que esté expuesta la célula con nuestro material.

### **Determinación del módulo de Young**

La determinación del módulo de Young evidenció que al funcionalizar nuestro papel las propiedades mecánicas de nuestro material cambian considerablemente, ya que hubo un cambio significativo en su estructura y por consiguiente se ve reflejado en la elasticidad del material funcionalizado al aumentar la capacidad de tolerar la tensión y la deformación.

## **7.2 Conclusiones generales**

El papel de óxido de grafeno es un material relativamente fácil de sintetizar y de funcionalizar aplicando la técnica en fase gas, ya que no requiere de condiciones complejas para estos procedimientos. Además los procesos de síntesis y funcionalización son *ecoamigables*.

El hecho de darnos cuenta que la funcionalización con ODA cambia sus propiedades químicas y físicas nos hace inferir en que este material es un gran candidato para una futura aplicación, ya que observamos que al ser funcionalizado su toxicidad disminuye e incluso su resistencia a la deformación aumenta.

Se puede argüir que el pOG, funcionalizado con ODA puede servir como membrana para la contención de residuos en mantos acuíferos contaminados debido a su estructura, o inclusive pensar en dispositivos de telemetría corporal debido a su baja toxicidad, también se puede pensar regeneración de tejidos usándolos como estructuras de crecimiento.

Lo importante de este trabajo de investigación además de conocer las propiedades de estos materiales, es poder dejar abierto el siguiente paso, darle una aplicación tecnológica, que ayude a mejorar nuestro entorno en áreas que podrían ir desde lo biomédico, ambiental, electrónico, hasta la industria espacial, y sobre todo cuidando el no alterar nuestro medio ambiente.

## 8 Bibliografía

1. Suess, H. and Urey, H. (2006). Abundances of the Elements. Reviews of Modern Physics, (28), 53.
2. McMurry, J., Química Orgánica, 5ª. Edición, México, Ed. International Thomson Editores, S.A. de C.V., 2011.
3. Katsnelson, M. I. (2007). Graphene: carbón in two dimensions. Materials Today 10 (1-2), 20-27.
4. David Sederberg, National Center for Learning and Teaching Nanoscale Science and Engineering, Purdue University. [http://web.ics.purdue.edu/~dsederbe/?page\\_id=297](http://web.ics.purdue.edu/~dsederbe/?page_id=297).
5. Askeland, D. R., & Phulé, P. P. (1998). Ciencia e Ingeniería de los Materiales (Vol. 3). International Thomson Editores.
6. New Advances in Carbon nanomaterials, Faraday Discussion 173, 03 September 2014, London, UK. <http://www.rsc.org/ConferencesAndEvents/RSCConferences/FD/FD173/>
7. Koruga, D. (1993), Fullerene C60, Amsterdam: North-Holland.
8. Kroto, H., & McKay, K. (1988). The formation of quasi-icosahedral spiral Shell carbón particles. Nature, 331(6154), 328-331. <http://dx.doi.org/10.1038/331328a0>
9. Shinar, J., Vally Vardeny, Z., & H., Z. (2000). Optical and Electronic Propiedades of Fullerenes and Fullerene-based Materials. New York

10. Vasilievna Kharissova, O. and Ortiz Méndez, U., (2002). La estructura del fullereno C60 y sus aplicaciones. *Ciencia UANL*. V (004), 475-479.
11. Circulo de Innovación en Materiales, Tecnología Aeroespacial y Nanotecnología (n.d.), Aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono, Informe de vigilancia tecnológica de Madrid. Madrid: Fundación Madrid para el Conocimiento, 13-16, 21-66.
12. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C., *Science of fullerenes and carbón nanotubes*, San Diego Academic press, 1966.
13. O. Shenderova et al., *Carbon Nanostructures*. *Crit. Rev. Solid State Mater Sci.* 27, 227 (2002).
14. Bonfil, A. (2012). Estudio de las propiedades físico-químicas de materiales híbridos basados en nanodiamantes (Maestría). Universidad Nacional Autónoma de México.
15. A. Kruegar. *Carbon material and nanotechnology*. Wiley-VHC. Gran Bretaña, 2010. ISBN 978-3-527-31803-2.
16. S.C. Hens et al., Nanodiamond bioconjugate probes and their collection by electrophoresis. *Diamond & Related Materials* 17, 1858 (2008).
17. Heyrovska R. Atomic Structures of Graphene, Benzene and Methane with Bond Lengths as Sums of the Single, Double and Resonance Bond Radii of Carbon, 2008. ULR: arXiv:0804.4086 [physics.gen-ph] [consulta: 19/02/18].
18. Recep Z., Ramasse QM, Bangert U., et al.. Graphene Reknits Its Holes. *Nano Lett.* 2012. Vol. 12-8, 3936-3940. (DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nl300985q>).



19. Herráez A. Las asombrosas estructuras del carbono: fullerenos, grafenos y nanotubos. URL: <http://www.cdlmadrid.org/cdl/archivospdf/ciencias/estructuras-carbono.pdf> [consulta: 19/02/18].
20. Wikipedia. Grafeno. URL: <http://es.wikipedia.org/wiki/Grafeno>. [consulta: 19/02/18].
21. IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compilado por A. D. McNaught y A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997).
22. Boehm HP, Setton R., Stumpp E. "Nomenclature and Terminology of Graphite Intercalation Compounds". Pure Appl. Chem. 1994. Vol. 66-9, 1893 – 1901. (DOI: <http://dx.doi.org/10.1351/pac199466091893>).
23. Mouras S., Hamm A., Djurado D., Cousseins JC. Synthesis of first stage Graphite Intercalation Compounds with fluorides. Revue de chimie Minerale. 1987. Vol. 24, 572-582.
24. Mayora Curzio, C., Cremades Oliver, L., & Cusido Fabregas, J. (2015). El grafeno, Parte I: Estructura, Propiedades y Aplicaciones. Dyna Ingenieria e Industria, 90(3), 232-235. <http://dx.doi.org/10.6036/7205>.
25. MIT Technology Review. El grafeno gana el Premio Nobel. URL: [http://www.technologyreview.es/read\\_article.aspx?id=36598](http://www.technologyreview.es/read_article.aspx?id=36598) [consulta: 20/02/2018].
26. Otakar Frank, Graphene Group, J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry. <http://www.nanocarbon.ez/research.html> [consulta: 20/02/2018].

27. Konstantin S. Novoselov, Graphene: Materials in the Flatland, Nobel Lecture, 2010.
28. Graphene's behavior depends on where it sits. MIT News. 2016 <http://news.mit.edu/2012/graphene-electrons-behavior-0813> [consulta: 20/02/2018].
29. A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, Structure of Graphite Oxide Revisited, The Journal of Physical Chemistry B 102(23) (1998) 4477-4482.
30. B.C. Brodie, On the Atomic Weight of Graphite, Philosophical Transactions of the Royal Society of London 149 (1859) 249-259.
31. L. Staudenmaier, Verfahren zur Darstellung der Graphitsaure, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 31(2) (1898) 1481-1487.
32. W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, Journal of the American Chemical Society 80 (6) (1958) 1339-1339.
33. Z. I. Chen, F. Y. Kam, R.G.S. Goh, J. Song, G. K. Lim, L. L. Chua, Influence of Graphite Source on Chemical Oxidative Reactivity, Chemistry of Materials 25 (15) (2013) 2944-2949.
34. C. Botas, P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaria, M. Granda, P. Ares, F. Rodriguez – Reinoso, R. Menéndez, The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide, Carbon 50(1) (2012) 275-282.
35. T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dékány, Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides, Chemistry of Materials 18(11) (2006) 2740-2749.

36. Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W., Ruoff, R. S., Thye Chemistry of Graphene Oxide. *Chem. Soc Rev.*, 2010, 39 (1), 228-240.
37. Szabó, T., Berkesi, O., Forgo, P., Josepovits, K., Sanakis, Y., Petridis, D., Dekany, I., Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides. *Chem. Mater.*, 2006, 18 (11), 2740-2749.
38. Liu, J., Rinzler, A. G., Dai, H., Hafner, J. H., Bradley, R. K., Boul, P.J., Rodriguez- Macias, F., Fullerene Pipes. *Science*, 1998, 280 (5367), 1253-1256.
39. Basiuk, E., Ramírez-Calera, I., Meza-Laguna, V., Abarca-Morales, E., Pérez-Rey, L., Re, M., Prete, P., Lovergine, N., Álvarez-Zauco, E. and Basiuk, V. (2015). Solvent-free functionalization of carbon nanotube buckypaper with amines. *Applied Surface Science*, 257, pp.1355-1368.
40. Chen, Z., Kam, F., Goh, R., Song, J., Lim, G. and Chua, L. (2013). Influence of Graphite Source on Chemical Oxidative Reactivity. *Chemistry of Materials*, 25 (15), 2944-2949.
41. Abarca Morales, E. (2016). Síntesis, Funcionalización y Caracterización de papel de Nanotubos de Carbono (Buckypaper). (Licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México.
42. Acevedo Guzmán, D. (2017), Síntesis, funcionalización y caracterización de papel de óxido de grafeno. (Licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México.
43. D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chemical Society Reviews*, 39 (2010) 228-240.

44. Alzate Carvajal, E. (2017). Estudio de la funcionalización química de dos nanomateriales de carbono: óxido de grafeno y nanodiamante (Maestría). Universidad Nacional Autónoma de México.
45. A.M. Shanmugharaj, 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*, 401 (2013) 148-154.
46. H. Bao, Y. Pan, Y. Ping, N.G. Sahoo, T. Wu, L. Li, J. Li, L.H. Gan, Chitosan – Functionalized Graphene Oxide as a Nanocarrier for Drug and Gene Delivery, *Small*, 7 (2011) 1569-1578
47. J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 2013
48. Stephen A. Lawrence, *Amines: Synthesis, Properties and Applications*, Cambridge University Press, 2004.
49. 1 Octadecylamine, International Programme on Chemical Safety, Copyright © 2004-2012. <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics1365.html>
50. Picado, A. (2008). *Química I Introducción al Estudio de la Materia*, 3<sup>rd</sup> ed., San José: Universidad Estatal a Distancia.
51. Light sensitivity. (2008). [Brussels]
52. Infrarrojos. (2018). Mgmndenia's Blog. Retrieved. <https://mgmndenia.wordpress.com/2017/12/13/infrarrojos/> [consulta: 20/03/2018].

53. Uhv.es. (2018). Espectroscopía infrarroja. [online] Available at: [http://www.uhv.es/sites/pecas/doc/poster\\_infrarojo.pdf](http://www.uhv.es/sites/pecas/doc/poster_infrarojo.pdf) [consulta: 20/02/2018].
54. Espectrometría infrarroja. (2018). Espectrometria.com. [https://www.espectrometria.com/espectrometra\\_infrarroja](https://www.espectrometria.com/espectrometra_infrarroja) [consulta: 20/02/2018].
55. Gardiner, D. (1989). Practical Raman Spectroscopy . Springer – Verlag.
56. Microscopio de Fuerza Atómica (ATM). (2018) Linan-ipicyt.mx. [http://www.linan-ipicyt.mx/Microscopio\\_de\\_Fuerza\\_Atomatica.html](http://www.linan-ipicyt.mx/Microscopio_de_Fuerza_Atomatica.html) [consulta: 20/02/2018].
57. López, E., & Solares, S. (2014). El microscopio de fuerza atómica: Métodos y aplicaciones. Universidad del Valle de Guatemala, 28, 14-23.
58. Holscher, H., Schirmeisen, A. (2005). Dynamic force microscopy and Spectroscopy. Adv Imag Electr Phys, 13, 41-96.
59. Vico Ávalos, M. (2009). Evaluación de la viabilidad y caracterización genética de células endoteliales transdiferenciadas a partir de células madre de la gelatina de Wharton. Doctorado. Universidad de Granada.
60. Martínez, P., & Azuaga, M. (1997). Medición del módulo de elasticidad de Young (pp. 1-11). Buenos Aires: Departamento de Física, Universidad de Buenos Aires.
61. Poon B., Rittel D., Ravichandran G., An analysis of nanoindentation in linearly elastic solids. International Journal of Solids and Structures. 2008. 45 (24): 6018..doi:10.1016/j.ijsolstr.2008.07.021.

62. A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa, Eklund, Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported n-Graphene Layer Films, *Nano Letters*, 6 (2006) 2667-2673.
63. Park, S., Lee, K., Bozoklu, G., Cai, W., W., Nguyen, S. and Ruof, R. (2008). Graphene oxide papers modified by divalent ions- Enhancing mechanical properties via chemical cross-linking. *ACS Nano*, (2), 572-578.
64. Rani, S., Kumar, M., Kumar, R., Kumar, D., Sharma, S., & Singh, G. (2014). Characterization and dispersibility of improved thermally stable amide functionalized graphene oxide. *Mater. Res. Bull*, (60), 143-149.
65. Basiuk, V. A., & Basiuk, E. V. (2015). *Green Processes for Nanotechnology* (Vol. 446). Springer.
66. Basiuk, V. A., & Basiuk, E. V. (2018). One-step nondestructive functionalization of graphene oxide paper with amines. *RSC Adv.*, 2018,8,15253.

## 9 Apéndice



### Metodología MTT

- Utilizando tripsina EDTA disociar las células y resuspenderlas en medio de cultivo suplementado (10% de suero fetal bovino y antibiótico).
- Para determinar el número de células requeridas por pozo, es necesario realizar la técnica con células sin la sustancia a analizar y su densidad óptica debe ser mayor o igual a 1
- Utilizando cajas de 96 pozos siembre células acorde al paso anterior o por pozo. En la mayoría de las líneas celulares son 50,000 células
- Se incuban a 37°C y 5% de CO<sup>2</sup> durante 24 horas para permitir su adherencia
- Se prepara el extracto fracción. De tal manera que al añadir 20 UI al pozo tenga la concentración deseada
- Se añade 20UI de la sustancia problema por pozo
- Se incuban a 27C° y 6% de CO<sup>2</sup> durante 24 horas para permitir que la sustancia actúe en todas la celulas en caso de que su acción sea sobre una fase especifica del ciclo
- Se descarta el medio
- Se coloca 100UI de medio sin suero, ni rojo fenol por pozo
- Se añade 50UL de MTT (mg/ml) eb solución tampón libre de calcio y magnesio
- Se incuba por 4 horas a 37°C para permitir la formación de cristales
- Luego se elimina el sobrenadante
- Se añade 100UI de isopropanol
- Se dejan los cultivos a temperatura ambiente hasta que los cristales de formazan sean disueltos



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

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

Natalia Alzate-Carvajal,<sup>a</sup> Diego A. Acevedo-Guzman,<sup>a</sup> Victor Meza-Laguna,<sup>b</sup> Mario H. Farras,<sup>c</sup> Luis A. Perez-Rey,<sup>a</sup> Edgar Abarca-Morales,<sup>a</sup> Victor A. Garcia-Ramirez,<sup>a</sup> Vladimir A. Basiuk <sup>\*b</sup> and Elena V. Basiuk <sup>\*a</sup>

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,  $\square$  exible surface-enhanced Raman scattering substrates, magnetic and thermal conductive materials, nanofiltration membranes, and bactericidal agents for water disinfection, among others.<sup>1</sup> 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.<sup>2–8</sup> Such a rich surface chemistry can serve as a starting point for successful chemical (covalent, noncovalent, ionic and coordination) functionalization.<sup>4,5</sup> The main obstacle for the use of GOP in certain applications is that it is an insulating material due to the disrupted  $sp^2$  bonding network.<sup>9</sup> 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.<sup>10</sup> 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  $cm^{-1}$ .<sup>11</sup> Furthermore, as reported by Vallés *et al.*,<sup>12</sup> annealing GOP at temperatures of about 700 °C under argon atmosphere can result in even higher conductivity values, of up to 8000 S  $cm^{-1}$ .

<sup>a</sup>Centro 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

<sup>b</sup>Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior C.U., Ciudad de México, 04510, Mexico. E-mail: basiuk@nucleares.unam.mx

<sup>c</sup>Centro 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.<sup>13–15</sup> In general terms, the preparation of functionalized GOP can be performed by following two different strategies.<sup>15b,c</sup> 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,<sup>15b,c</sup> 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<sup>16,17</sup> and noncovalent<sup>18</sup> attachment of different chemical species, mainly amines,<sup>16,17</sup> 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 °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 °C under constant evacuation at about 10<sup>−2</sup> 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 °C with intermittent evacuation, and the treatment with ODA and DAD, at 150 °C under static vacuum. After the above procedure, in all cases, the reactor was additionally heated at about 150 °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 (1/4 532 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 Kα X-ray source (m-FOCUS 500) with an energy of



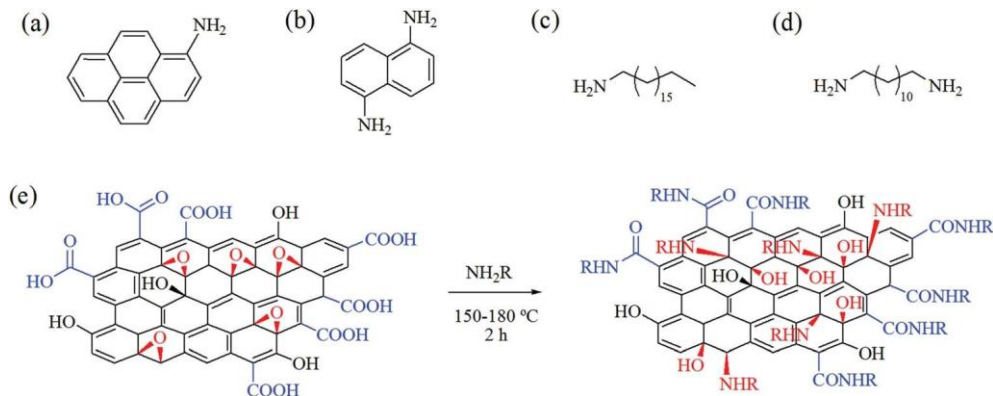


Fig. 1 Chemical structures of amines employed in the present study: (a) 1-aminopyrene, (b) 1,5-diaminonaphthalene, (c) 1-octadecylamine and (d) 1,12-diaminododecane. (e) Suggested general scheme for the transformation of GOP functional groups (carboxylic, in blue; epoxy, in red) upon functionalization with amines. R  $\frac{1}{4}$  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<sup>-1</sup> and with a heating ramp of 10 °C min<sup>-1</sup>. 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,<sup>19</sup> 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  $q$ , the surface tension of the liquid  $g_l$ , the interfacial tension  $g_{sl}$  between liquid and solid and the surface free energy  $g_s$  of the solid is as follows:

$$g_{sl} = g_s \cos(q) + g_l \quad (1)$$

The interfacial tension  $g_{sl}$  is calculated based on the surface tensions  $g_s$  and  $g_l$  between the phases. These interactions are interpreted as the geometric mean of disperse part  $g^D$  and polar part  $g^P$  of the surface tension or surface free energy:

$$g_{sl} = \sqrt{g_s^D g_l^D} + \sqrt{g_s^P g_l^P} \quad (2)$$

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.<sup>20</sup>

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 ~~small~~ voltages within a given range. The procedure for measuring the current consisted of the following steps. First, a positive voltage supply (+DV) was applied to the sample and the electrical current was measured. Second, a voltage supply of the opposite polarity (–DV) was applied to the sample to eliminate possible effects of the background currents produced by the +DV voltage applied previously. Third, these two steps were repeated after increasing the voltage by a dV value until the final voltage ( $V_f$ ) was reached. The voltage dV 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,<sup>21</sup> 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 nm (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, turning a brown solution, similar to the solutions formed by graphene oxide powder.<sup>22</sup> 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  $\pi$ - $\pi$  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,

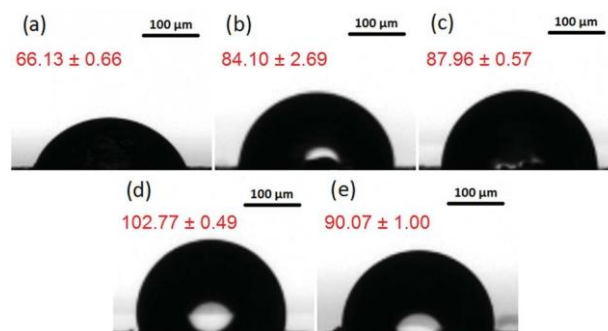


Fig. 3 Images for contact angle (values in red) measurements for: (a) pristine GOP, (b) GOP-AP, (c) GOP-DAN, (d) GOP-ODA and (e) GOP-DAD.

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  $102.77^\circ$ , and the lowest value for the surface free energy of  $24.55 \text{ mJ m}^{-2}$ .

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 nylon<sup>23</sup> and pristine GOP.<sup>4,8</sup> 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.<sup>4</sup> 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  $1338 \text{ cm}^{-1}$  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 ( $\text{mJ m}^{-2}$ )
GOP	66.13 $\pm$ 0.66	48.43 $\pm$ 0.50
GOP-AP	84.10 $\pm$ 2.69	41.18 $\pm$ 3.22
GOP-DAN	87.96 $\pm$ 0.57	40.05 $\pm$ 0.74
GOP-ODA	102.77 $\pm$ 0.49	24.55 $\pm$ 0.24
GOP-DAD	90.07 $\pm$ 1.00	42.18 $\pm$ 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  $1565\text{ cm}^{-1}$  for pristine GOP) due to the first order scattering  $E_{2g}$  mode.<sup>24</sup> 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  $1576\text{ cm}^{-1}$  for GOP-AP and GOP-DAN, respectively, which is apparently caused by the contribution of  $sp^2$  carbon atoms of aromatic amine molecules.<sup>25</sup>

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  $\nu_{OH}$  band at about  $3600\text{ cm}^{-1}$  and the corresponding  $\delta_{OH}$  band at  $1618\text{ cm}^{-1}$ , one can observe a peak at  $1229\text{ cm}^{-1}$  due to O–H deformation mode of C–OH groups and a broad band at  $1037\text{ cm}^{-1}$ , attributed to C–O stretching vibrations.<sup>26</sup> Also, the same spectrum shows a characteristic feature of GO at  $1712\text{ cm}^{-1}$ , corresponding to

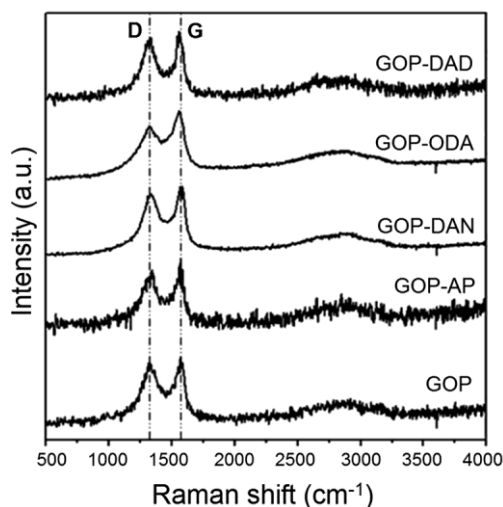


Fig. 4 Raman spectra of GOP before and after functionalization with amines.

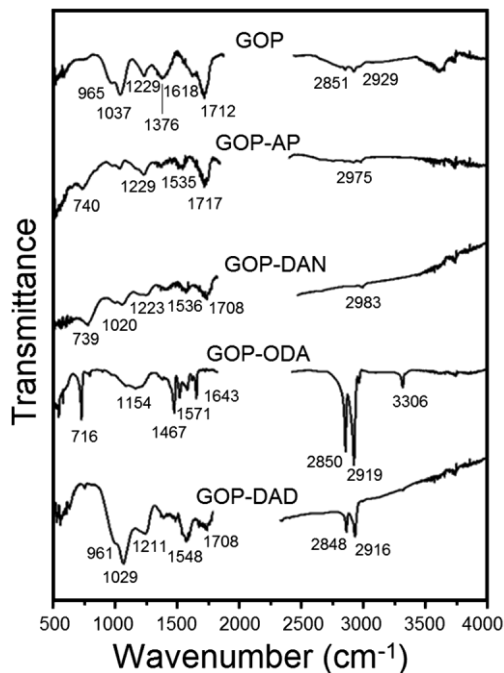


Fig. 5 FTIR spectra of pristine and functionalized GOP samples.

$\nu_{C=O}$  vibrations in COOH groups, likewise a strong band at  $1376\text{ cm}^{-1}$  due to epoxy C–O–C bonds,<sup>26b</sup> a shoulder at  $965\text{ cm}^{-1}$  due to unsaturated ketone groups, as well as very weak symmetric and asymmetric  $\nu_{C-H}$  bands at  $2851$  and  $2929\text{ cm}^{-1}$ . The most obvious changes observed after amine treatment are 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  $1037\text{ cm}^{-1}$ . On the other hand, new bands appeared between  $1535$  and  $1571\text{ cm}^{-1}$ , which are commonly associated with  $\delta_{NH}$  vibrations, including those found in amide group.<sup>27</sup> These spectral features are similar to the ones observed for amine functionalization of GO powders,<sup>16i</sup> 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  $1643\text{ cm}^{-1}$  and “amide II” ( $\delta_{NH}$ ) band at  $1571\text{ cm}^{-1}$ ; the signals at  $716$ ,  $1154$ ,  $1467$  and  $3306\text{ cm}^{-1}$  can be attributed to N–H wagging,  $\nu_{C-N}$ ,  $\delta_{CH}$  and  $\nu_{NH}$  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  $740\text{ cm}^{-1}$  is associated with C–H wagging vibrations in the aromatic rings; weak aromatic  $\nu_{C-H}$  absorption can be found at  $2975$  and  $2983\text{ cm}^{-1}$ , 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  $2916$ – $2919\text{ cm}^{-1}$  due to CH stretching vibrations in long aliphatic hydrocarbon chains. For GOP-DAD, additional well-manifested features are the ones at  $961$ ,  $1029$  and  $1211\text{ cm}^{-1}$  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.<sup>28,29</sup> 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

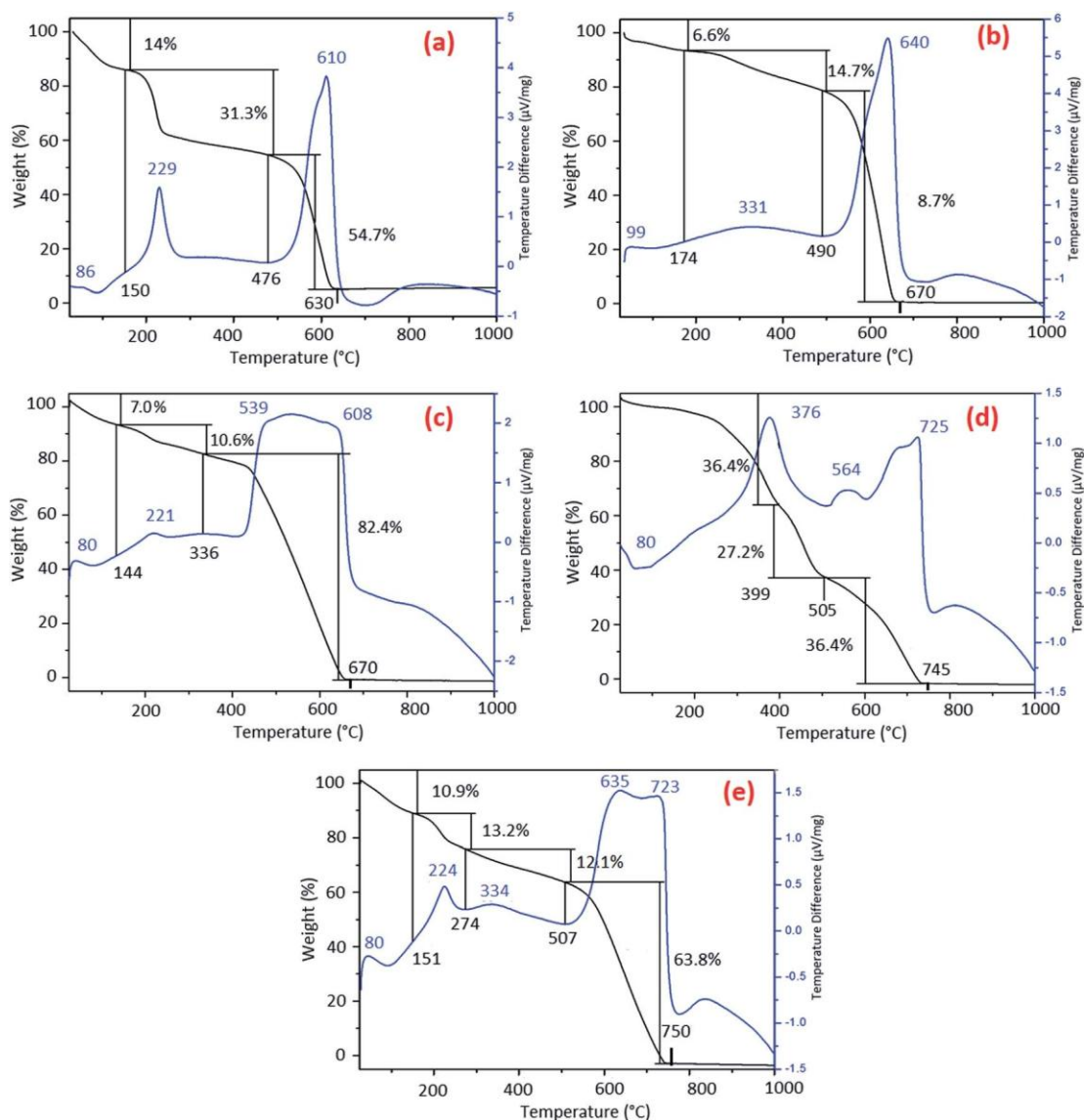


Fig. 6 TGA-DTA curves for (a) pristine GOP, (b) GOP-AP, (c) GOP-DAN, (d) GOP-ODA and (e) GOP-DAD.



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

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 NH<sub>2</sub> 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,<sup>30</sup> 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.<sup>16j</sup>

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 (sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> C–C bonds), 286.8 (epoxy groups) and 289.1 eV (O–C–O moieties).<sup>31,32</sup> 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<sup>33,34</sup> 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),<sup>35</sup> 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.<sup>16j,36</sup>

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.<sup>35</sup> 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





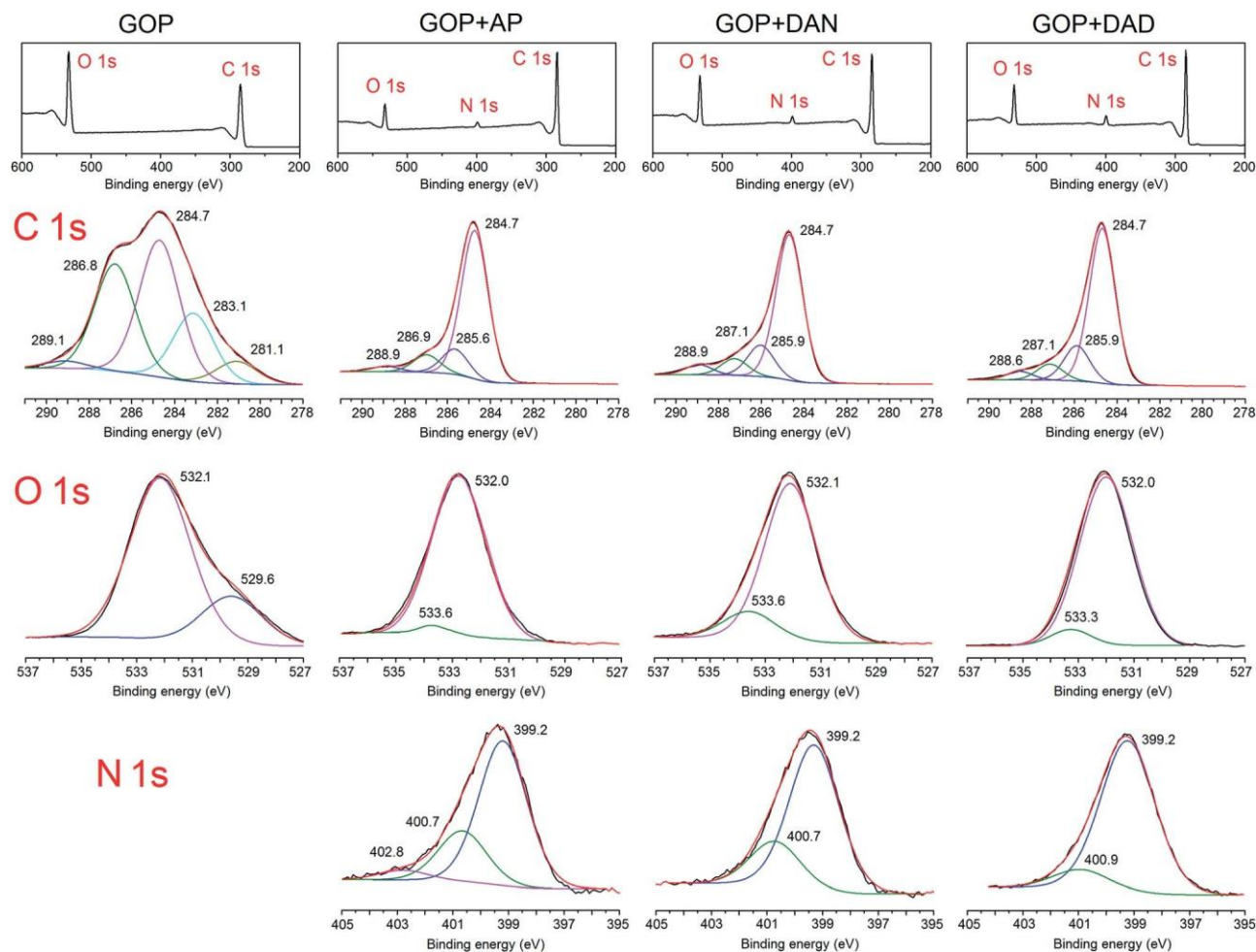


Fig. 7 Comparison of XPS spectra for GOP samples before and after functionalization with amines: survey spectra (top row) along with deconvolution of the corresponding C 1s, N 1s and O 1s signals. Raw spectra are shown in black, and sum, in red.

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.<sup>35,37</sup> 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 mm. 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.<sup>8,38</sup> After functionalization with amines, the average mat thickness was estimated as about 12, 12, 28 and 20 mm 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  $\pi$ – $\pi$  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 mm. On the contrary, in the case of GOP-DAD and especially GOP-ODA, the linear hydrocarbon



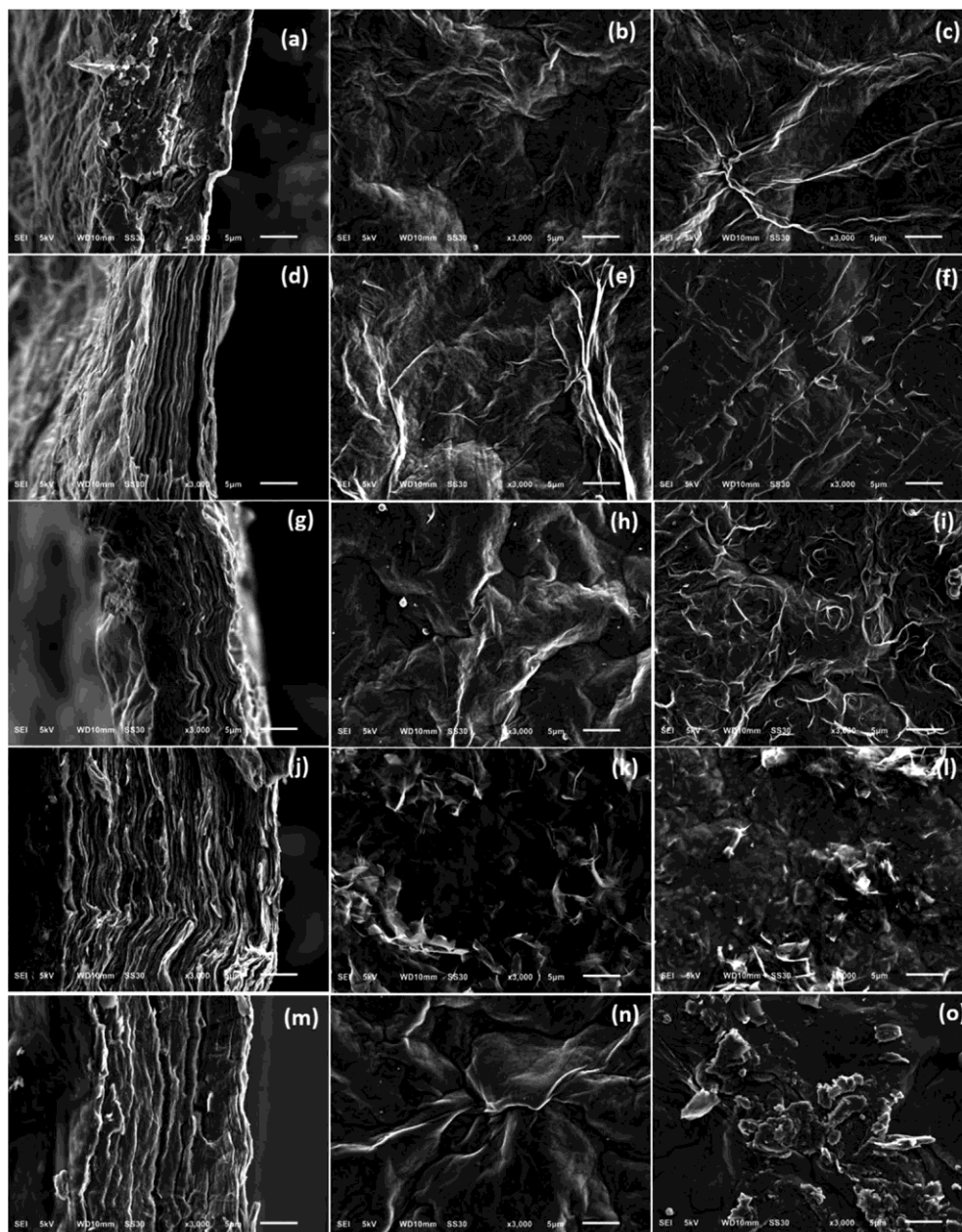


Fig. 8 Representative SEM images of pristine GOP (a–c), GOP-AP (d–f), GOP-DAN (g–i), GO-ODA (j–l) and GOP-DAD (m–o). The left column (a, d, g, j, m) shows cross-section images; the middle column (b, e, h, k, n) corresponds to the upper mat side; the right column (c, f, i, l, o), to the lower mat side which was in contact with the filter membrane during GOP fabrication. Scale bar, 5  $\mu$ m 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 mm 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.*,<sup>30</sup>

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.





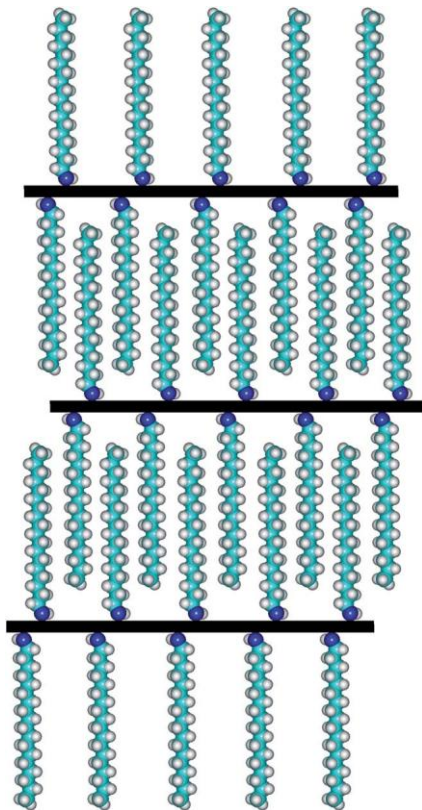


Fig. 9 Schematic representation of the mechanism of GO nanosheet ordering in GOP-ODA.

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.<sup>39</sup> 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<sup>10–12,40</sup> 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

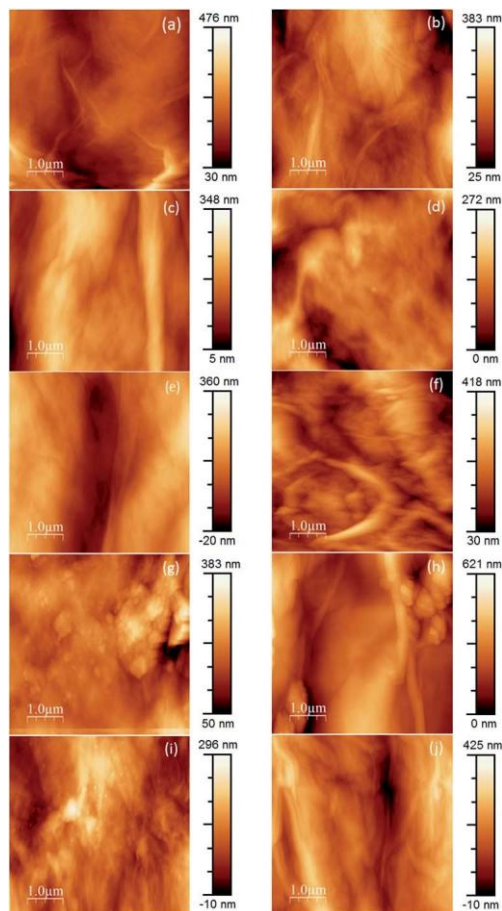


Fig. 10 AFM images of pristine and amine-functionalized GOP samples. Pristine GOP (a and b), GOP-AP (c and d), GOP-DAN (e and f), GO-ODA (g and h) and GOP-DAD (i and j). The left column (a, c, e, g, i) shows the lower mat side which was in contact with the filter membrane during GOP fabrication; the 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  $(3.67 \pm 0.07) \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  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 p–p 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 p-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



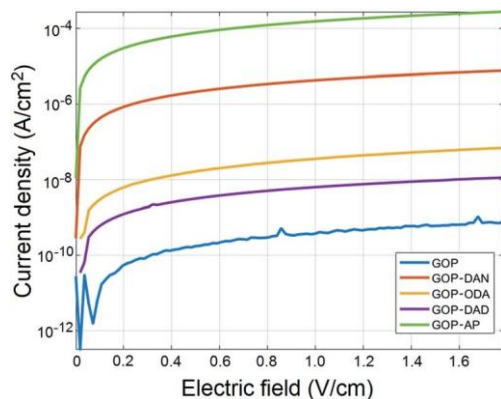


Fig. 11 Current density–electric field measurements for pristine and functionalized GOP samples at room temperature and atmospheric pressure.

Table 3 Conductivity values obtained for pristine and functionalized GOP samples

Sample	Conductivity ( $\text{S cm}^{-1}$ )
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	$(1.55 \pm 0.09)$

thermally annealed GOP by Vallés and coworkers.<sup>12</sup> 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.

## 10 Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

## 11 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.

## 12 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.



Paper

- 10 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-Bonfíl, V. Meza-Laguna, T. Yu. Gromovoy, E. Alvares-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 C<sub>60</sub> 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 C<sub>60</sub> 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 aminobenzocrown 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](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.

