

Óxido de grafito dopado con diaminomaleonitrilo: efecto en sus propiedades estructurales y eléctricas

De la O Gasca Martha¹, Cervantes Cuevas Humberto^{1*}, Vázquez Martínez Alejandro Jonathan¹,
Chávez Esquivel Gerardo^{1,2}, Acosta Najarro Dwight Roberto²

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

²Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Física. Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México. C.P. 04510. México.

*Autor para correspondencia: hcc@azc.uam.mx

Recibido:

01/agosto/2019

Aceptado:

28/agosto/2019

Palabras clave:

Óxido de grafito,
dopaje
diaminomaleonitrilo,
capacitancia específica

Keywords:

Graphite oxide,
doping
diaminomaleonitrile,
specific capacitance

RESUMEN

Óxido de grafito (OG) y OG dopado con Diaminomaleonitrilo (OGDAMN) fueron sintetizados por un método de Hummers y se evaluaron sus propiedades eléctricas por voltamperometría cíclica (VC). Los compuestos grafiticos fueron caracterizados por espectroscopia de Infrarrojo (FTIR), Raman, Espectroscopia fotoelectrónica de rayos (XPS) y Microscopia Electrónica de Alta Resolución (HREM). El OGDAMN mostró una mayor histéresis que la de OG en las curvas de VC, así como una mayor capacitancia específica de $138.8 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, dos veces más para OGDAMN que para OG. Este comportamiento en parte se debió a un cambio en las distancias intercapa relacionado a la formación de grupos imidazol entre los grupos funcionales del OG y DAMN. Las distancias interplanares de OGDAMN obtenida por HREM fueron en promedio de 7.39 \AA .

ABSTRACT

Graphite oxide (GO) and GO doped with Diaminomaleonitrile (GODAMN) were synthesized by a Hummer's method and their electrical properties were evaluated by cyclic voltammetry (CV). Graphitic compounds were characterized by Infrared Spectroscopy (FTIR), Raman, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and High Resolution Electron Microscopy (HREM). GODAMN showed a greater hysteresis than GO in the CV curves, as well as a greater specific capacity of $138.8 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, twice more for GODAMN than for OG. This behaviour was partly due to a change in the interlayer distances associated with an imidazole formation between the functional groups of OG and DAMN. The interplanar distances of OGDAMN obtained by HREM were on average 7.39 \AA .

Introducción

El OG es un compuesto no natural, obtenido a partir de la oxidación de grafito, como láminas o plaquetas a escala nanométrica (Young et al., 2018). Existen diversos métodos de obtención de OG por diversas rutas químicas. El primero en sintetizar OG fue Brodie en 1855, donde él añadía grafito, KClO_3 como agente oxidante y ácido nítrico (Brodie, 1859). Sin embargo, este método no fue eficiente debido a que se obtuvo un producto parcialmente oxidado, en el cual se deben repetir los ciclos de oxidación.

Por otra parte, Staudenmaier desarrolló otro método mezclando HNO_3 con H_2SO_4 y agregando KClO_3 como oxidante, dando lugar a una oxidación más rápida comparada al método de Brodie (Staudenmaier, 1898), no obstante, esta alternativa representa el mismo problema que el método de Brodie debido a que en ambos métodos el KClO_3 se descompone rápidamente al elevarse la temperatura, siendo indispensable añadir durante el proceso de oxidación más cantidad de KClO_3 . Hummers y Offeman (Hummers, y Offeman, 1958) desarrollaron un método que hasta la fecha es el más utilizado el cual permite leves modificaciones a los métodos ya mencionados, el cual consiste en mezclar grafito con NaNO_3 , H_2SO_4 y KMnO_4 como oxidante. Al final de la reacción se termina agregando H_2O_2 . En este método en comparación con los anteriores resulta ser más eficiente en cuanto que se logra una mayor oxidación del grafito.

El OG con varios pos-tratamientos como reducción química y exfoliación es precursor del grafeno. En los procesos de oxidación y reducción de OG (r-OG) se tienen diferentes distancias interplanares ocasionadas por el grado de oxidación, generando incrementos en las distancias intercapa y por lo tanto un menor gasto energético en el proceso de exfoliación. De aquí la importancia de modificar los grupos funcionales de OG que son los principales responsables de esta configuración. En este sentido, OG exhibe una estructura laminar con regiones aromáticas no oxidadas distribuidas al azar (átomos de carbono con hibridación sp^2), regiones alifáticas de seis miembros (átomos de carbono con hibridación sp^3) como resultado de la oxidación y/o el método de síntesis. Los principales grupos funcionales expuestos contienen oxígeno, como hidroxilo, epoxi y carboxilo, incrustados en sus capas internas de carbono (Beckett y Croft, 1952). Aunque no se ha verificado completamente, se ha propuesto que los grupos funcionales epoxi y C-OH se encuentran arriba y debajo de cada capa de carbono, mientras que los grupos -COOH están ubicados cerca de los bordes de las capas (Dékány et al., 1998). Debido a la presencia de tales grupos polares hidrofílicos en el material final, el OG se puede considerar como una red orgánica multifuncional, donde se pueden aplicar una amplia gama de transformaciones químicas típicas para los grupos C-OH

y epoxi. En particular, el tratamiento de los grupos epoxi de OG con reactivos nucleofílicos, por ejemplo, el uso de aminas como 1-petamina ($n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$), produjo acceso a las reacciones de sustitución correspondientes, como se reveló en los espectros detallados de resonancia magnética nuclear de ^{13}C y ^1H (Lerf et al., 1998). La modificación de OG con aminas alifáticas primarias neutras o moléculas que contienen aminas (aminoácidos y aminosiloxanos) se lleva a cabo fácilmente a través de reacciones de sustitución nucleofílica. De esta manera, se pueden obtener valiosos derivados de OG, como el OG con pilares moleculares, OG modificado orgánicamente (Bourlinos et al., 2003).

La reducción química de OG con borohidruro de sodio, su modificación de superficie con una serie de aminas y los tratamientos antes mencionados pueden conducir a dispersiones coloidales acuosas u orgánicas de las plaquetas a escala nanométrica de OG a nuevas estructuras en capas carbonáceas. Particularmente el dopaje modifica los grupos funcionales presentes en el OG que sufren atracciones intermoleculares generando una mayor atracción intercapa y un proceso de exfoliación costoso para la obtención de grafeno. El dopaje con nitrógeno ha sido una forma efectiva de adaptar las propiedades del OG y hacer un uso potencial para diversas aplicaciones.

El dopaje de OG, en particular con aminas aromáticas como o-fenilendiamina y o-aminofenol (Ai et al., 2012) permite el dopaje covalente entre el OG y la diamina o aminofenol, dando lugar a la formación de grupos bencimidazol y benzoxazol respectivamente, en presencia de ácido polifosfórico como catalizador (Hein et al., 1957), la posterior reducción permite la obtención de materiales con un alto rendimiento como electrodos con alta capacitancia específica.

En el presente trabajo hemos utilizado por primera vez una diamina análoga, 2,3-diaminomaleonitrilo (DAMN) con la intención de lograr la funcionalización covalente de OG y la formación de grupos imidazol con lo que se espera una actividad igual o mayor a los casos antes citados.

Metodología

Síntesis de OG

La preparación de OG se lleva a cabo mediante el método Hummers modificado. Partiendo de la mezcla de 1g de grafito y 0.67g de NaNO_3 en presencia de 27ml de H_2SO_4 ; la suspensión se colocó en un baño de hielo y mantener una temperatura aproximada de 5°C , con agitación constante. Posteriormente, se agrega lentamente 3.83g de KMnO_4 en un lapso de 1h, manteniendo la temperatura y agitación constante por 1h. Pasando las 2h se retiró el baño de hielo, sin quitar la agitación por 1h

hasta alcanzar temperatura ambiente. Después, se agregó una solución de H_2SO_4 al 5%, lo que provocó una elevación de la temperatura, por lo cual se deja nuevamente alcanzar la temperatura ambiente. Posteriormente se agregó 4ml de H_2O_2 para destruir el remanente de $KMnO_4$ y el MnO_2 formado.

Finalmente, el material grafitico se lavó y centrifugó con una disolución de HCl al 5% v/v, agua desionizada varias veces, al final con etanol y acetona. El sólido resultante fue recolectado y secado durante 48h a $60^\circ C$.

Dopaje de OG

Se pulverizó y mezcló 300 mg de OG y 528 mg de DAMN, posteriormente se agregó 3g de ácido polifosfórico (APF) y se mantuvo en agitación constante a $135^\circ C$ en baño de arena durante 3h. Al finalizar se verificó por cromatografía en placa fina la presencia de DAMN, hasta que este no presentó residuos, esta solución se dejó hasta temperatura ambiente para someterlo a ciclos de lavado y centrifugación con agua. Finalmente se obtiene un producto grafitico de color negro, el cual se secó a $60^\circ C$ por 48 h.

Caracterización de materiales grafiticos

La caracterización de materiales grafiticos se realizó por medio de Espectroscopia FTIR con un equipo Bruker, (Alpha, FT-IR). Espectroscopia Raman con un equipo Thermo Scientific DXR Raman Microscope con un objetivo de 50x con láser He-Ne de 532nm. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) con un equipo VG Microtech ESCA2000 Multilab UHV ($h\nu=1483.6$ eV).

Microscopia Electrónica de Alta Resolución (HREM) con un microscopio STEM 2010 y Voltamperometría Cíclica se realizó con un Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB modelo PGSATA30 empleando un sistema de tres electrodos descrito como: (1) electrodo de trabajo se preparó una mezcla grafito y material grafitico de 75 y 25% m/m, Una barra de grafito como (2) contra-electrodo y como (3) electrodo de referencia ($Hg/Hg_2SO_4/K_2SO_4$).

Resultados y discusión

Espectroscopia FTIR y Raman

Los espectros FTIR para OGDAMN (Figura 1). Mostraron vibraciones para -OH (estiramiento) en el rango de 3000 a 3700 cm^{-1} , vibración carbonilo C=O (1740 cm^{-1}), vibración C=C de hibridación sp^2 (1645 cm^{-1}) y vibraciones C-OH y epoxi ($1402, 1087$ y 1042 cm^{-1}) presentes en la figura 1.

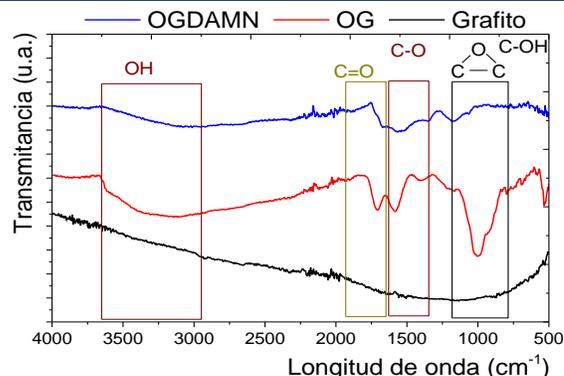


Figura 1. Espectros FTIR de muestras: grafito, OG y OGDAMN.

Los grupos epoxi y C-O de la muestra OGDAMN fueron susceptibles a los grupos amino presentes en DAMN debido a que no presentaron bandas correspondientes. Por otra parte, la vibración C=O correspondiente a carbonos con hibridación sp^2 se conservó levemente en este material asociada a un proceso de oxidación efectivo (Mermoux et al., 1991).

Por otra parte, la espectroscopia Raman es útil para estudiar el desorden y los defectos en la estructura cristalina. El grado de desorden se determina por la relación de intensidad entre la banda D y la banda G (I_D/I_G) (Perumbilavil et al., 2015). Los espectros Raman de grafito, OG, y OGDAMN se muestran en la figura 2.

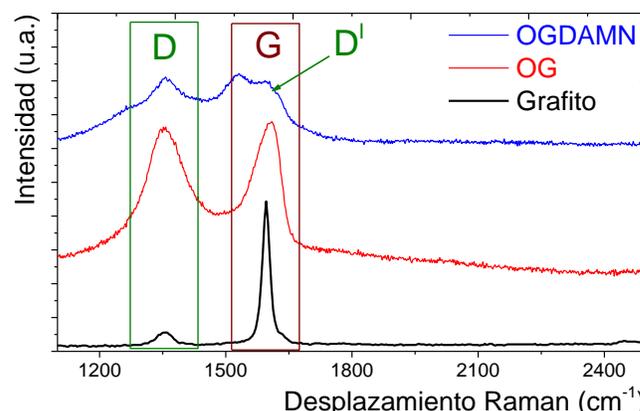


Figura 2. Espectros Raman de muestras: grafito, OG y OGDAMN.

La banda D está presente en 1355 cm^{-1} para el grafito, OG y OGDAMN, respectivamente. Además, la muestra OGDAMN muestra una Banda D' en 1598 cm^{-1} comúnmente asociada a perturbaciones que sufren los heteroátomos o puntos de dislocación del OG. Esta última banda también está asociada al desorden presente por los bordes del grafito con vibraciones A_{1g} correlacionadas con una baja cristalinidad (Konstantin et al., 2007).

Por otra parte, la banda G aparece en 1595, 1603 y 1531 cm^{-1} , para el grafito, OG y OGDAMN, respectivamente. Esta banda esta comúnmente asociada para hibridaciones de carbono sp^2 sugiriendo enlaces C=C (stretching). Esta banda se forma a partir de la oxidación de grafito, con vibraciones E_{2g} debido al plano vibracional de las laminillas, lo que resulta de la ruptura del enlace C-C con hibridación sp^3 .

La condensación de la diamina presente en DAMN interaccionan con los carboxilos del OG generando nuevos enlaces covalente llamados "Grafted-to species" ó especies injertadas (Muzyka et al., 2018).

Por otra parte, el ancho de altura media de la banda D para las muestras OG y OGDAMN aumentó debido a la reducción en el tamaño de los dominios sp^2 y por la creación de defectos, vacantes y distorsiones durante la oxidación. El aumento en la relación I_D/I_G fue de 0.12 (grafito) a 0.92 (OG) confirma el injerto de grupos funcionales que contienen oxígeno en los planos graffíticos debido al DAMN. Durante el dopaje de OG, la intensidad de la banda D se redujo para OGDAMN y grafito, donde la relación I_D/I_G fue de 0.75 (OGDAMN), lo que indica la eliminación de la mayoría de los grupos funcionales intercapa que contienen oxígeno, debido a una predominancia de sp^2 formado durante el dopaje.

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica cuantitativa para medir la composición elemental de la superficie de un material y también determina el tipo de unión entre los elementos presentes en la muestra. Las concentraciones relativas de los elementos se pueden determinar a partir de las intensidades del fotoelectrón. Los espectros XPS de alta resolución de $C 1s$ del OG y el OGDAMN se muestran en la Figura 3(a) y (b), respectivamente.

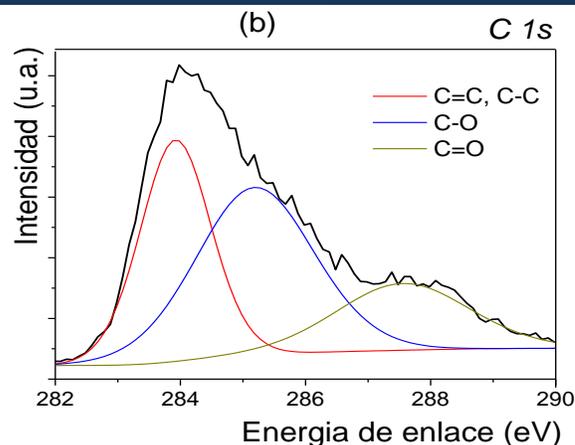
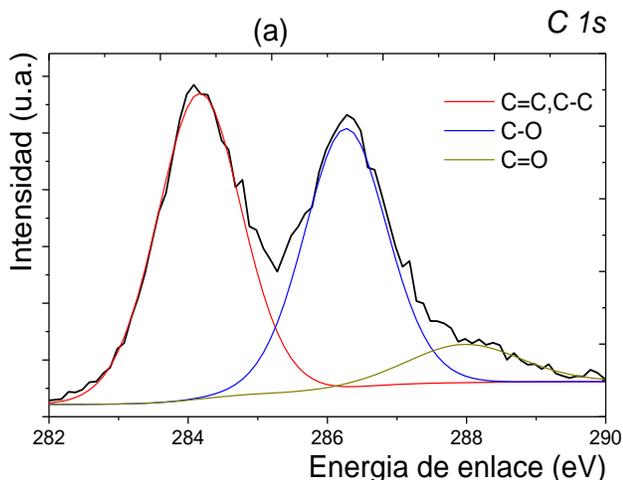
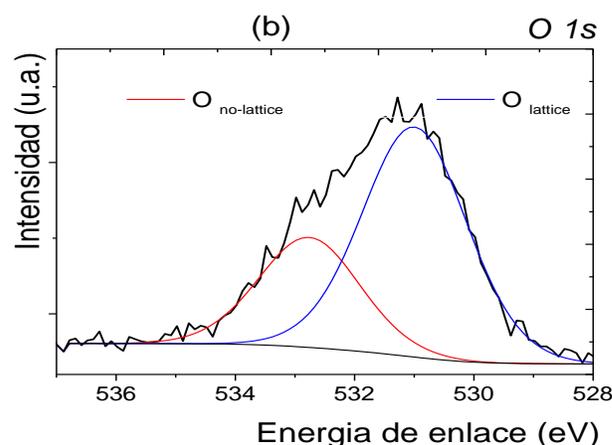
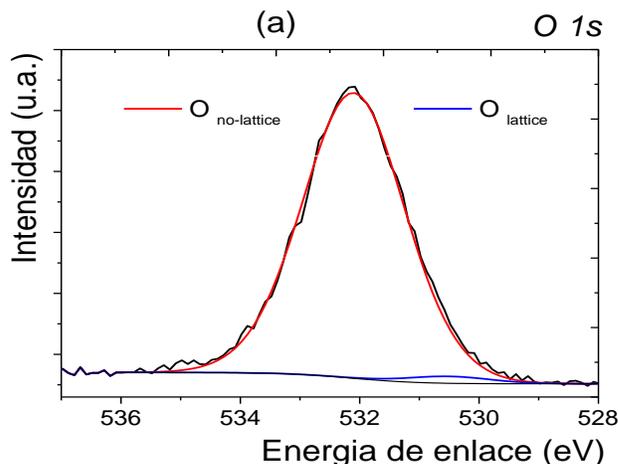


Figura 3. Espectros XPS de alta resolución de $C 1s$ de (a) OG y (b) OGDAMN.

Los espectros fueron analizados por medio del software Casa XPS®, con deconvoluciones gaussianas/lorentzianas. La señal de $C 1s$, se compone básicamente de cuatro picos, el primero de ellos aparece en 284.5 eV y se atribuye a los enlaces C-C y C=C, el segundo pico, en 286.6 eV atribuido al enlace C-O, el tercer pico en 287.8 eV debido al enlace C=O y por último el pico del enlace O-C=O cerca de 289.0 eV (Tsoufis et al., 2014).



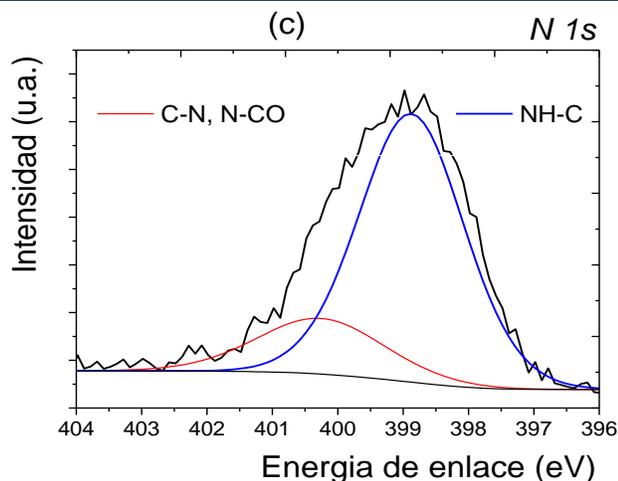


Figura 4. Espectros XPS de alta resolución de $O 1s$ de (a) OG, (b) OGDAMN y (c) el espectro de alta resolución de $N 1s$ para OGDAMN.

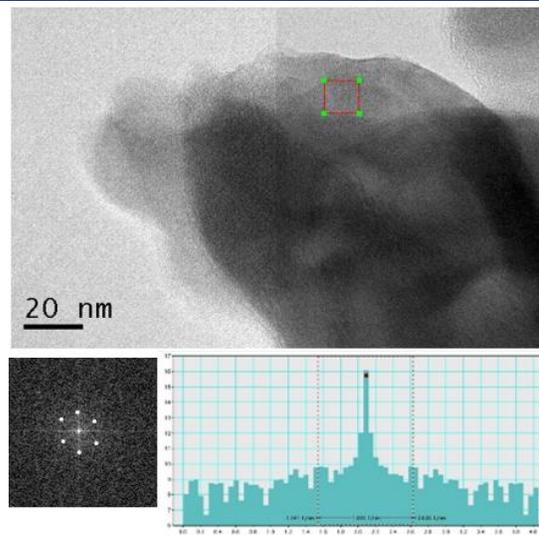
Por otra parte, los espectros XPS de alta resolución de $O 1s$ del OG y OGDAMN se muestran en la Figura 4 (a), (b) y (c) el espectro de alta resolución de $N 1s$ para OGDAMN respectivamente. Los espectros de alta resolución de $O 1s$, presentan dos bandas en 532.7 y 539.7 eV, de energía de enlace relacionados con el oxígeno no-lattice y el oxígeno-lattice relacionadas con oxígeno del tipo bulk y superficial, respectivamente (Xu et al., 2008). La relación entre ambas curvas nos da información acerca de la movilidad electrónica entre el bulk y la superficie.

La muestra OGDAMN presentó mayor movilidad electrónica entre las intercapas que en la superficie del OG, debido a un incremento en la banda O no-lattice, posiblemente se debió a que los principales grupos funcionales del OG como el hidroxilo genera repulsión entre ellos mismo y al interaccionar con el grupo ciano o amino del DAMN disminuyó esta interacción intercapa.

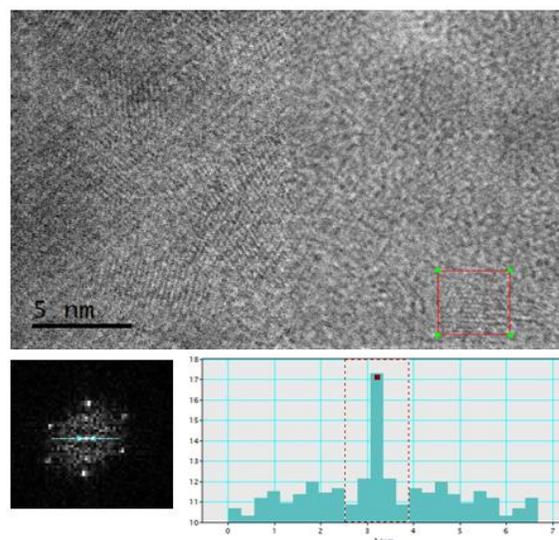
Siguiendo con este fundamento la banda presente en el espectro de alta resolución de $N 1s$ en 400 y 398 eV de la figura 4 (c) se observan vibraciones del tipo C-N/NC-O y NH-C, respectivamente (Niedziałkowski et al., 2015) donde se preservan los grupos funcionales del DAMN.

Microscopía Electrónica de Alta Resolución

Las micrografías electrónicas de alta resolución de OG y OGDAMN se muestran en la figura 5 (a) y (b), respectivamente. La figura 5(a) presenta en la esquina inferior izquierda el SAED (Selected Area Electron Diffraction) obtenida de la FFT (Fast Fourier Transform) algoritmo eficiente que permite calcular la transformada de Fourier discreta y su inversa calculadas a partir del Software Digital Micrograph®.



(a)



(b)

Figura 5. Micrografías electrónicas de Alta Resolución de muestras: (a) OG y (b) OGDAMN.

El cálculo estadístico de la distancia interplanar se obtuvo a partir del histograma (esquina inferior derecha de figura 5(a)) con al menos 300 mediciones de distancia interplanar. Encontrando 4.18 y 7.39 Å asociadas a distancias intercapa del grafito y del OG, respectivamente y corroboradas con las ICDD 41-1487 (Ranjan et al., 2019). Para el G el sistema es hexagonal con parámetros de red (002) y distancia interplanar de 3.38 Å. Por otra parte, el OG presenta el incremento en la distancia intercapas de 8 Å esta distancia se modifica dependiendo del grado de oxidación provocado por el DAMN generando mayor repulsión electrostática entre los grupos -OH del OG.

Voltamperometría Cíclica

En la figura 6 se muestran los resultados de las mediciones eléctricas obtenidas por voltamperometría cíclica de OG y OGDAMN (el grafito presentó pasivación y por lo tanto no mostró señal eléctrica) a velocidades de exploración de 20, 50 y 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ con una ventana de potencial de 0 a 0.8 volts.

El OG obtuvo una densidad de corriente menor que la muestra OGDAMN. La voltametría cíclica mostró el potencial de reducción aparente que depende de la velocidad de exploración y el potencial de polarización inicial.

Los resultados muestran que las complejidades provienen de las propiedades de la superficie de grafito o su interfaz con la muestra.

La voltamperometría cíclica de exploración rápida, iniciada después de prepolarizar el electrodo de grafito en un rango de potenciales, revela que el rápido intercambio de electrones se ve perturbado por procesos adicionales que son relativamente lentos. Además, se observan efectos similares para el DAMN con un potencial de reducción mucho más negativo.

Estos procesos lentos son responsables del complejo comportamiento de histéresis que se observa con el electrodo de trabajo. Donde los grupos de superficie redox-activos en la superficie de OG modulan el potencial de reducción o el cambio en el estado redox del sitio activo es detectado por la interfaz electrodo - electrolito y se ajusta a un nuevo estado.

Por otra parte, la capacitancia específica (C_s) de las muestras gráficas se calculó a partir de la figura 6.

de acuerdo con la siguiente ecuación (Gyawali et al., 2018):

$$C_s = \frac{A}{\Delta V \times v \times m}$$

donde A es el área de la curva VC, ΔV es la ventana de potencial, v es la velocidad de escaneo y m es la masa del electrodo de trabajo. La muestra OGDAMN mostró la capacitancia más alta de 138.8 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ y el OG mostró la capacitancia más pequeña de 70.6 $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ entre los materiales gráfiticos para 20 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ de barrido. Este comportamiento está asociado a una mayor movilidad electrónica entre los grupos funcionales y el electrolito durante las pruebas de voltamperometría cíclica.

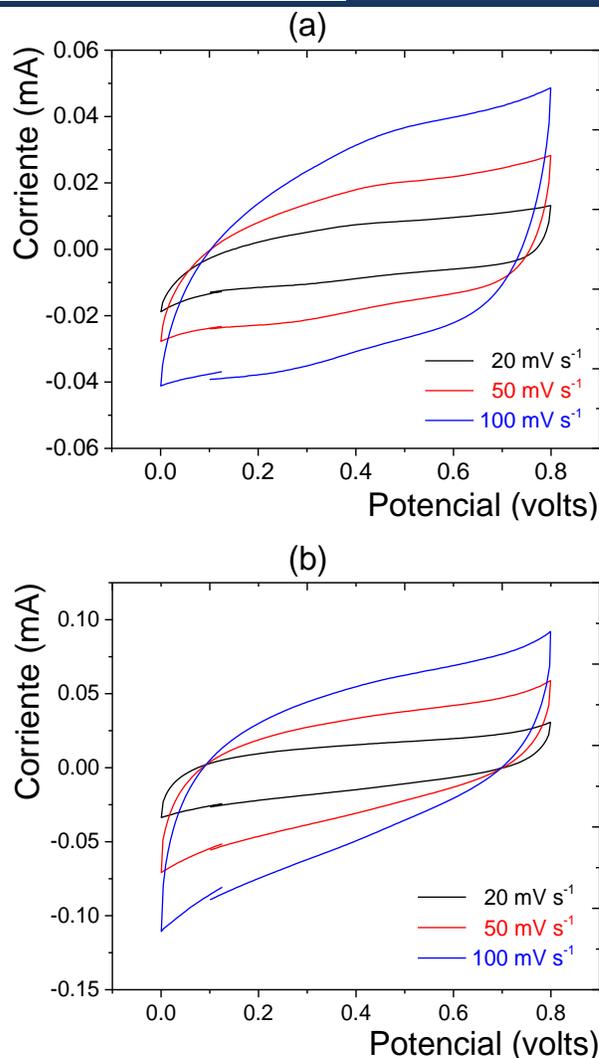


Figura 6. Voltamperometrías cíclicas (a) OG y (b) OGDAMN.

En la figura 7 se muestra el esquema de reacción de funcionalización de OG con la diamina DAMN en presencia de ácido polifosfórico (APF) y la estructura ideal del OG dopado OGDAMN.

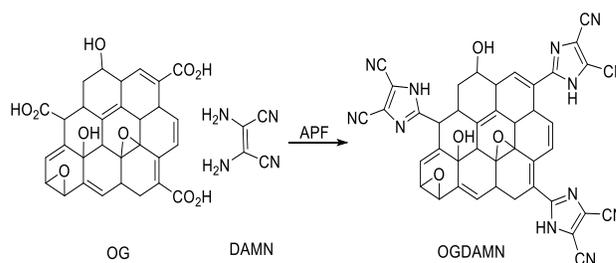


Figura 7. Reacción de funcionalización covalente entre OG y DAMN para la obtención de OGDAMN.

Conclusiones

En este trabajo investigamos el efecto del dopaje con diaminomaleonitrilo y sus propiedades eléctricas a partir de voltamperometría cíclica. Los cambios estructurales del OG y el OGDAMN se realizaron por medio de espectroscopia FTIR, Raman, XPS y HREM.

El OG está compuesto por dos tipos de átomos de carbono sp^2 y sp^3 con grupos funcionales epoxi, carboxilo e hidroxilo. Durante el dopaje, el grupo carboxilo del OG reaccionó con los grupos diamino del DAMN en una reacción de condensación. Esto modificó la distancia entre capas después del dopaje, formando grupos imidazol ocasionando una mayor separación entre capas.

La relación I_D/I_G de los picos D y G obtenida por Raman para OG y OGDAMN mostró un valor mayor para OGDAMN, asociada a la formación de grupos imidazol. Además, Los espectros XPS de alta resolución de $C 1s$, $O 1s$ y $N 1s$ mostraron la funcionalización covalente entre el OG y el DAMN con enlaces tipo C-N, N-CO y NH-C.

Finalmente, las micrografías HREM de OG y OGDAMN mostraron dos regiones: amorfas y cristalinas. Donde las regiones cristalinas presentaron dos arreglos atómicos característicos para el grafito y para OG. El dopaje presentó valores interplanares mayoritariamente de grafito que de OG esto posiblemente se debe a una oxidación incompleta de grafito.

Sin embargo, el compuesto OGDAMN presentó una histéresis mayor en la zona de óxido-reducción asociada a una mayor capacitancia específica 49 % mayor que la obtenida para OG. Consideramos estos materiales como una alternativa potencial en la construcción de dispositivos de almacenamiento de energía.

Agradecimientos

En este trabajo se agradece al Dr. Raúl Herrera Becerra y a la Ing. María Cristina Zorrilla Cangas por el apoyo en las mediciones de Espectroscopia Raman y al Dr. Francisco Hernández Méndez en las mediciones de Microscopía Electrónica de Alta Resolución. Todos del IF-UNAM.

Referencias

Ai W., Zhou W., Du Z., Du Y., Zhang H., Jia X., Xie L., Ting-Yu M., Huang W. (2012). Benzoxazole and benzimidazole heterocycle-grafted graphene for high-performance supercapacitor electrodes. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 23439–23446.

Beckett R.J., Croft R.C. (1952). The structure of graphite oxide. *The journal of physical chemistry*, 56 (8), 929-935.

Bourlinos A.B., Gournis D., Petridis D., Szabó T., Szeri A., Dékány I. (2003). Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids. *Langmuir*, 19, 6050-6055.

Brodie B.C. (1859). On the Atomic Weight of Graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149, 249-259.

Dékány I., Krüger-Grasser R., Weiss A. (1998) Selective liquid sorption properties of hydrophobized graphite oxide nanostructures. *Colloid and Polymer Science*, 276, 570-576.

Gyawali G., Jeong H.K. (2018). Thermally reduced graphite oxide-titanium dioxide composites for supercapacitors. *Chemical Physics Letters*, 706, 421-425.

Hein D.W., Alheim R.J., Leavitt J.J. (1957). The Use of Polyphosphoric Acid in the Synthesis of 4-Aryl- and 2-Alkyl-substituted Benzimidazoles, Benzoxazoles and Benzothiazoles. *Journal of the American Chemical Society*, 79(2), 427-429.

Hummers W.S., Offeman R.E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339-1339.

Konstantin N., Kudin Bulent Ozbas, Hannes C. Schniepp, Robert K. Prud'homme Ilhan A. Aksay., (2007). Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets. *Nano Letters* 8(1), 36-41.

Lerf A., He H., Forster M., Klinowski J.J. (1998). Structure of Graphite Oxide Revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(23), 4477-4482.

Mermoux M., Chabre Y., Rousseau A. (1991). FTIR and ^{13}C NMR study of graphite oxide. *Carbon*, 29(3), 469-474.

Muzyka R., Drewniak S., Pustelny T., Chrubasik M., Gryglewicz G. (2018). Characterization of Graphite Oxide and Reduced Graphene Oxide Obtained from Different Graphite Precursors and Oxidized by Different Methods Using Raman Spectroscopy. *Materials*, 11(1050), 1-15.

Niedziałkowski P., Ossowski T., Zięba P., Cirocka A., Rochowski P., Pogorzelski S., Ryl J., Sobaszek M., Bogdanowicz R. (2015). Poly-L-lysine-modified boron-doped diamond electrodes for the amperometric detection of nucleic acid bases. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 756, 84-93.

Perumbilavil S., Sankar P., Rose T.P., Philip R. (2015). White light Z-scan measurements of ultrafast optical nonlinearity in reduced graphene oxide nanosheets in the 400-700nm region. *Applied Physics Letters*, 107,051104

Ranjan P., Verma P., Agrawal S., Rao T. R., Samanta S. K., Thakur A. D. (2019). Inducing dye-selectivity in graphene oxide for cationic dye separation applications. *Materials Chemistry and Physics*, 226, 350-355

Rodríguez A. (2016). Grafeno: síntesis, propiedades y aplicaciones biomédicas. Tesis de Licenciatura, Facultad de Farmacia Universidad Complutense.

Staudenmaier L. (1898). Process for the preparation of graphitic acid. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 31, 1481.

Tsoufis, T., Katsaros, F., Sideratou, Z., Romanos, G., Ivashenko, O., Rudolf, P., Kooi, B. J., Papageorgiou, S., and Karakassides, M. A. (2014). Tailor-made graphite oxide-DAB poly(propylene imine) dendrimer intercalated hybrids and their potential for efficient CO₂ adsorption. *Chemical Communications*, 1-3(75), 1-3.

Young R. J., Liu M., Kinloch I. A., Li S., Zhao X., Vallés C., Papageorgiou D. G. (2018). The mechanics of reinforcement of polymers by graphene nanoplatelets. *Composites Science and Technology*, 154, 110-116.

Xu H., Song Y., Song Y., Zhu J., Zhu T., Liu C., Zhao D. (2014). Synthesis and characterization of g-C₃N₄/Ag₂CO₃ with enhanced visible-light photocatalytic activity for the degradation of organic pollutants. *Royal Society of Chemistry Advances*, 4, 34539-34547.