

PELICULAS DE OXIDOS DE GRAFENO ALTAMENTE REDUCIDO: DISEÑO, SINTESIS, CARACTERIZACION Y APLICACIONES

Facundo C. Herrera¹; José M. Ramallo Lopez¹; Gustavo Morales²; Gabriela Lacconi³; Rodolfo Sanchez⁴; Juan P. Busalmen⁵; Arturo López Quintela⁶; Félix G. Requejo¹

¹Instituto de Investigaciones Físicoquímica Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Dpto. de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, Calle 64 Diag. 113, CP (1900), La Plata, Buenos Aires, Argentina.

² Departamento de Química Fac de Cs. Exactas Físicoquímicas y Naturales. Universidad Nacional de Río Cuarto. Córdoba, Argentina.

³ Instituto de Investigaciones Físicoquímicas de Córdoba, CONICET –UNC. Córdoba, Argentina.

⁴ Instituto Balseiro- Centro Atómico Bariloche- CNEA. Universidad Nacional de Cuyo. Bariloche, Argentina.

⁵ INTEMA, Facultad de Ingeniería, CONICET- Universidad Nacional de Mar del Plata. Mar del plata, Argentina.

⁶ NANOGAP, Universidad de Santiago de Compostela. España

fherrera@inifta.unlp.edu.ar

RESUMEN: En este trabajo se presenta la síntesis controlada de películas delgadas de óxido de grafeno (GO) mediante la técnica Langmuir-Blodgett (LB) y su posterior reducción por diferentes vías para obtener películas de óxido de grafeno reducido (rGO). Este método de producción tiene gran potencial debido a que abre la posibilidad de sintetizar de forma controlada desde monocapas hasta multicapas de materiales del tipo de los grafenos, con propiedades de transporte controladas como potencial plataforma para diversas aplicaciones en el área de nanotecnología. En particular se presenta la obtención de un nanocompuesto, incorporando sobre la película de rGO nanohilos de plata (Ag), los cuales ya han mostrado capacidad como biosensores [1].

PALABRAS CLAVE: óxido de grafeno reducido, Langmuir Blodgett, XPS

El objetivo del presente trabajo es obtener películas delgadas de óxido de grafeno (GO) empleando la técnica de Langmuir-Blodgett (L-B), y posteriormente producir la reducción de la película, para lo cual se estudiaron distintos tipos de tratamiento de reducción tales como tratamientos térmicos en ultra alto vacío, tratamientos con radiación UV, tratamientos catalíticos y también con agentes biológicos, bacterias electrogénicas de género (*Geobacter*), para obtener óxido de grafeno reducido (rGO). Entre éstos el método que resultó ser más eficiente en cuanto a grado de reducción y propiedades de transporte fue el tratamiento térmico en UHV. Una vez optimizada esta plataforma se incorporaron nanohilos de plata con el objetivo de mejorar el contacto entre dominios de rGO en la película, y para utilizar estos nanohilos como sensores dada su alta relación superficie volumen.

Con el objetivo de obtener una información detallada acerca de la presencia de diferentes especies químicas, y de defectos estructurales en las películas, se realizaron caracterizaciones empleando tanto técnicas espectroscópicas como también basadas en imágenes incluyendo: SEM, AFM, micro Raman, XPS y nano-XPS. Se realizaron además medidas de conductividad tanto a escala macro como nanométrica utilizando una estación de prueba y un nanomanipulador acoplado a un equipo de microscopía electrónica de barrido (SEM). Finalmente se correlacionaron el estado químico, la estructura y los defectos presentes en las películas delgadas de rGO con sus propiedades de transporte.

El GO fue sintetizado mediante el método de Hummers [2], y se depositó sobre Si (100) empleando la técnica de L-B. El aspecto de los depósitos fue analizado mediante SEM. El espesor de las láminas de GO y rGO se estudió mediante AFM encontrándose para una lámina de rGO un espesor de $1,3 \pm 0,1$ nm, que corresponde al valor esperado para una única lámina de óxido de grafeno. Del análisis de los espectros Raman se puede

apreciar una disminución de la banda D asociada a sitios defectuosos de la red [3] mientras que los resultados de XPS realizados in-situ durante un tratamiento térmico en ultra alto vacío permitieron cuantificar la reducción del material e identificar las especies químicas presentes en cada muestra. De acuerdo a las medidas de conductividad, las películas delgadas poseen un comportamiento semiconductor hasta que son reducidas a temperaturas en UHV, alcanzando entonces un carácter óhmico con una elevada conductividad del orden de 10^5 S/m, la mayor reportada hasta el momento en la literatura [4,5] para compuestos del tipo del rGO.

Mediante la técnica Langmuir-Blodgett se generaron los films de nanohilos de Ag con óxido de grafeno reducido. Los nanohilos se caracterizaron por las técnicas: SEM, TEM y SAXS.

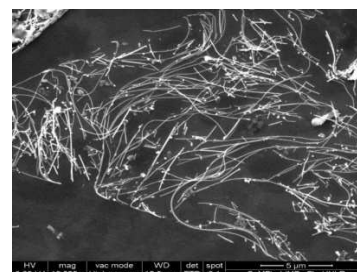


Figura 1: Imagen SEM de los nanohilos de Ag depositados sobre un film de rGO.

El conjunto de datos experimentales demuestra por una parte la posibilidad de realizar depósitos controlados de GO por L-B y por otro lado, a partir de los resultados de caracterizaciones estructurales y espectroscópicas obtenidos, la eficiencia del proceso de reducción térmico para producir rGO conductor con baja densidad de defectos y una alta relación C/O. Estos métodos de producción tienen gran potencial

debido a que abren la posibilidad de sintetizar de forma controlada desde monocapas hasta multicapas de materiales del tipo de los grafenos con propiedades de transporte controladas tanto como aislante o como conductor. Por otra parte se lograron caracterizar nanohilos metálicos de Ag mostrando amplias ventajas estructurales para la aplicación de nanocompuestos de GO y nanohilos metálicos.

REFERENCIAS.

- [1] L. Xu, Y.Hou, "Electrochemical sensor based on silver nanowires modified electrode for determination of cholesterol", *Anal Methods*, 13, **2015**, 5649-5653.
- [2] S. W. Hummers Jr, R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide", *J.*

Am. Chem. Soc. **1958** 1339-1343.

- [3] B. Chitara, L. S. Panchakarla, S. B. Krupanidhi, "Infrared Photodetectors Based on Reduced Graphene Oxide and Graphene Nanoribbons" C. N. R. Rao, *Adv. Mater.*, 23, **2011**, 5419-5424.
- [4] S. Petersen, H. Y., Jiang L, F. Pizzocchero, N. Bovet, P. Boggild, B. Laursen, "Electrical and Spectroscopic Characterizations of Ultra-Large Reduced Graphene Oxide Monolayers", *Chem. Mater.* 25, **2013**, 4839-4848.
- [5] D. Luo, G. Zhang, J. Liu, X. Sun, "Evaluation Criteria for Reduced Graphene Oxide" *J. Phys. Chem C* 115, **2011**, 11327-11335.