

SÍNTESIS Y LIOFILIZACIÓN DE LÁMINAS DE ÓXIDO DE GRAFENO CON DIFERENTES GRADOS DE OXIDACIÓN

SYNTHESIS AND LYOPHILIZATION OF GRAPHENE OXIDE SHEETS WITH DIFFERENT DEGREES OF OXIDATION

Gian C. Bastidas¹, Carlos David Grande-Tovar², and Manuel N. Chaur^{1,3}

¹ Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad del Valle, Cali, Colombia.

² Grupo de Investigación de Fotoquímica y Fotobiología Programa de Química, Departamento de Química Universidad del Atlántico.

³ Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM), Universidad del Valle

Cite this article as: Gian C. Bastidas, Carlos David Grande-Tovar, and Manuel N. Chaur

“SÍNTESIS Y LIOFILIZACIÓN DE LÁMINAS DE ÓXIDO DE GRAFENO CON DIFERENTES GRADOS DE OXIDACIÓN”, Prospectiva, Vol. 23 N° 1 2025.

Recibido: 02/05/2024 / Aceptado: 20/11/2024

<http://doi.org/10.15665/rp.v23i1.3541>

RESUMEN

Se sintetizó óxido de grafeno (OG) con diferentes grados de oxidación por medio del procedimiento de Hummers modificado. Además, con el fin de obtener láminas con menos impurezas, se llevó a cabo un procedimiento de secado por liofilización. El material obtenido presentó una banda ancha cercana a los 3250 cm^{-1} correspondiente al estiramiento O-H en su espectro FTIR, además de la presencia de bandas entre los $1000 - 2000\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a enlaces C=O (1720 cm^{-1}), O-C=O (1400 cm^{-1}) y C-O (1030 cm^{-1}) de grupos oxigenados. En el espectro Raman se observaron dos bandas entre los $1000 - 2000\text{ cm}^{-1}$ la banda D (1350 cm^{-1}) y la banda G (1600 cm^{-1}) y cuatro bandas anchas entre los $2500 - 3500\text{ cm}^{-1}$ correspondientes a las bandas G*, G', 2D' y D+G, generadas por la fluorescencia que emite el esqueleto gráfico del material. Ambos resultados permitieron confirmar la presencia de grupos oxigenados en la estructura de las muestras de OG. Las muestras liofilizadas presentaron bandas importantes como la tensión O-H (3250 cm^{-1}), tensión C=O (1720 cm^{-1}) y tensión C=C (1625 cm^{-1}) del espectro FTIR y las bandas D (1350 cm^{-1}) y G (1600 cm^{-1}) en el espectro Raman, lo que permitió cuantificar el efecto de la oxidación y fragmentación del OG. Las micrografías obtenidas por las técnicas AFM y SEM permitieron confirmar que las láminas presentaron hasta 75 capas de óxido de grafeno. Para confirmar el grado de oxidación, se empleó espectroscopia XPS para la muestra OGm4, exhibiendo una oxidación del 44.25%. Los resultados obtenidos en esta investigación demuestran la posibilidad de preparar OG de manera rápida y sencilla con diferentes grados de oxidación y tamaño lateral de las láminas, lo cual es fundamental en las aplicaciones biológicas del material como inhibición bacteriana y capacidad anticancerígena.

Palabras clave: Carbono; Grafeno; Liofilización; Nanoláminas; Óxido de grafeno.

ABSTRACT

Graphene oxide (OG) with different degrees of oxidation was synthesized using the modified Hummers procedure. In addition, a freeze-drying procedure was carried out to obtain sheets with fewer impurities. The material obtained presented a wide band close to 3250 cm^{-1} corresponding to the O-H stretch in its FTIR spectrum, in addition to the presence of bands between 1000 – 2000 cm^{-1} corresponding to C=O (1720 cm^{-1}), O-C=O (1400 cm^{-1}) and C-O (1030 cm^{-1}) bonds of oxygenated groups. In the Raman spectrum, two bands were observed between 1000–2000 cm^{-1} , the D-band (1350 cm^{-1}) and the G-band (1600 cm^{-1}), and four wide bands between 2500–3500 cm^{-1} corresponding to the G, G', 2D' and D-G bands, generated by the fluorescence emitted by the graphitic skeleton of the material. Both results confirmed the presence of oxygenated groups in the structure of the OG samples. The lyophilized samples presented essential bands such as the O-H tension (3250 cm^{-1}), C=O tension (1720 cm^{-1}), and C=C tension (1625 cm^{-1}) of the FTIR spectrum and the D (1350 cm^{-1}) and G (1600 cm^{-1}) bands in the Raman spectrum, which allowed quantifying the effect of OG oxidation and fragmentation. Micrographs obtained by the AFM and SEM techniques confirmed that the sheets had up to 75 layers of graphene oxide. XPS spectroscopy was used for the OGm4 sample to verify the degree of oxidation, exhibiting an oxidation of 44.25%. The results obtained in this research demonstrate the possibility of preparing OG quickly and easily with different degrees of oxidation and lateral size of the sheets, which is fundamental in the biological applications of the material, such as bacterial inhibition and anti-cancer capacity.*

Keywords: Carbon; Graphene; Freeze Drying; Nanosheets; Graphene Oxide.

1. INTRODUCCIÓN

El grafeno es un material bidimensional constituido por una sola lámina que presenta un grosor de un átomo de carbono [1]. El grafeno exhibe propiedades únicas, debido a la hibridación sp^2 de todos los átomos de carbono que conforman la red aromática hexagonal [2]. Entre las ventajas que posee este material está su transparencia óptica elevada, su dureza y su alta capacidad conductora, que le permiten una amplia variedad de aplicaciones en diferentes campos de la ciencia y la ingeniería [3]. Aunque este material presenta cualidades muy prometedoras, también muestra la desventaja de ser inestable en medio acuoso, debido a que las láminas tienden a aglomerarse [4].

Por su parte el óxido de grafeno (OG) es una lámina de grafeno con regiones conjugadas y oxidadas sobre su superficie. Las regiones conjugadas son zonas donde la red aromática se mantiene intacta, mientras que la zona oxidada está compuesta por abundantes grupos funcionales unidos covalentemente a los átomos de carbono [5]. Este material se obtiene a través de la oxidación fuerte del grafeno, lo que compromete en parte su estructura y las propiedades del compuesto de partida, pero también le brinda nuevas utilidades en campos como la biomedicina, debido a que estos cambios estructurales le permiten ser dispersado con facilidad en una gran variedad de solventes [6]. Además, los grupos oxigenados que presenta le brindan una superficie mucho más rica en electrones, permitiendo mayores interacciones con su medio o con otras moléculas, lo que mejora sus propiedades físicas y químicas. Entre los grupos presentes en su estructura están los grupos carboxilo, carbonilo y alcoxi distribuidos en el borde de la lámina, mientras que los grupos epóxido e hidroxilo se encuentran en las zonas basales de la lámina [7]. Esto ha permitido que el óxido de grafeno sea usado como plataforma de anclaje químico para diferentes nanopartículas metálicas o fármacos [8] [9] [10].

La relación entre los orbitales sp^2/sp^3 del OG pueden ser ajustados variando el grado de oxidación, lo que le proporcionan propiedades novedosas que pueden ser útiles para realizar varias mejoras en el área de los biosensores, supercondensadores y dispositivos optoelectrónicos, etc. Para obtener el OG a diferentes grados de oxidación, se puede utilizar el método Hummers modificado empleando diferentes cantidades de agente oxidante. El método Hummers es considerado el mejor y gran parte de los investigadores lo utilizan por no ser tóxico en comparación con otros métodos que son más caros [11]. El espesor del grafeno generalmente puede ser medido mediante microscopía de fuerza atómica (AFM), o difracción de rayos X (DRX), los GO son un desafío para estas técnicas. Esto se debe a que el OG presenta un espesor variable dependiendo de las diversas condiciones del proceso de síntesis dificultando la determinación del número de capas mediante métodos típicos. Además, este defecto aumenta con el grado de oxidación del grafeno. Esto conduce a cambios estructurales, lo que hace que el grafeno pierda sus características eléctricas. Por este motivo, es difícil comparar directamente las características

del GO y el grafeno de forma estandarizada [12].

La liofilización es un proceso donde se congela por completo una muestra para luego aplicarle vacío para eliminar agua y solventes orgánicos presentes en la muestra [9]. También es un método respetuoso con el medio ambiente, usado para la preparación de aerogeles compuestos por nanomateriales lo que permite la redispersión de este tipo de materiales en medios orgánicos y en el caso de las láminas de OG la formación de muestras con una menor cantidad de capas en su estructura [10] [13]. Esta técnica es de gran utilidad para la conservación y protección de la estructura biológica y química de alimentos, material biológico y algunos fármacos, aunque últimamente ha sido usada en diferentes campos como los recubrimientos y la construcción [14].

En este trabajo, se sintetizó OG por medio del método de Hummers modificado, y se analizaron los cambios físicos que presenta el OG al variar el proceso de oxidación de partida. Las láminas obtenidas por el método lento se liofilizaron para mejorar la calidad de los OG obtenidos. Las láminas obtenidas por los dos métodos se caracterizaron por medio de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, microscopia de barrido electrónico (SEM), microscopia de fuerza atómica (AFM) y espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales

En este trabajo de empleo grafito (Prodiamco, Bogota, Colombia), ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Merck, Bogota, Colombia, 97%), permanganato de potasio ($KMnO_4$, BeanTown Chemical, Hudson, EE.UU), peróxido de hidrogeno (H_2O_2 , Merck, Bogotá, Colombia, 30%), ácido clorhídrico (SQI, Bucaramanga, Colombia, 37%). Tina de ultrasonido Branson Ultrasonics serie CPXH a 40 kHz. Liofilizador LC-FD-06H (Müller, Scientific, Zhengzhou, China).

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR): Los espectros FTIR fueron tomados en un equipo Shimadzu IRTracer-100 (Shimadzu, Kioto, Japón). Estas mediciones se realizaron en sólido usando una resolución de 4 cm^{-1} , 20 mediciones por muestra y en un rango desde los 500 cm^{-1} a los 4000 cm^{-1} .

Espectroscopía Raman: Los espectros Raman se realizaron en un equipo Thermo Scientific™ DXR™ 2 SmartRaman (Thermo Fisher Scientific, Massachusetts, EE.UU), usando un láser con una longitud de onda de 532 nm y una potencia de 6 mW.

Microscopía de fuerza atómica (AFM): Para la toma de las micrográficas AFM se empleó un equipo Microscopio SPM Asylum Research MFP3D (Oxford Instruments, Abingdon, Reino Unido) en modo de operación contacto, en un área de $0.25\text{ }\mu\text{m}^2$ y una resolución de 1024 nm.

Microscopía de barrido electrónico (SEM): Para la toma de estas imágenes se usó el equipo PHENOM PRO-X (Thermo Fisher Scientific, Massachusetts, EE.UU) el cual cuenta con espectroscopia de energía dispersa (EDS) incluido en modo de operación de alto vacío, con un voltaje de aceleración de 15 kV y hasta 20000 x.

Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS): Las mediciones se realizaron en un espectrómetro fotoelectrónico de rayos X (NAP-XPS) con un analizador PHOIBOS 150 1D-DLD (Specs Group, Berlin, Alemania), usando una fuente monocromática de Al-K α (1486.7 eV, 13 kV) con energía de paso de 86 eV para los espectros generales y 20 eV para los espectros de alta resolución. El paso fue de 1 eV y 0.1 eV para los espectros de baja y de alta resolución, respectivamente. Se realizaron 20 ciclos de medición para los espectros de alta resolución y 3 ciclos para los espectros de baja resolución. Se usó compensación de carga de 3 eV y 20 mA.

Software: Los datos obtenidos por técnicas espectroscópicas se analizaron por medio del software Origin Pro (9.0, OriginLab Cooperation), el cual se usó para realizar la deconvolución de las bandas, obtener el área bajo la curva de las bandas y su intensidad. Las imágenes obtenidas por AFM se analizaron mediante el software Gwydion (SOURCEFORCE), aplicando una remoción de fondo, ajustando la escala a cero y el contraste de las imágenes; por medio de las escalas que presenta cada una de las micrografías se pudo obtener el número de capas con respecto al grosor de una sola lamina de OG.

2.2. Síntesis del óxido de grafeno

Se prepararon diferentes OG variando las cantidades de $H_2SO_4/KMnO_4$ usados en el procedimiento, siendo estos diferenciados por su grado de oxidación (Min: Mínima, Med: Media y Max: Máxima) y en caso de las muestras OGM estas se diferencian en la cantidad de $KMnO_4$ agregado en la solución y OGM1 el primer óxido de grafeno sintetizado. En general se disolvió grafito macerado en H_2SO_4 concentrado con agitación constante, hasta su completa homogeneización. La solución resultante se le agregó $KMnO_4$ evitando el aumento en la temperatura de la solución con un baño de hielo para evitar un aumento significativo de la temperatura, ya que la especie activa (heptóxido de dimanganeso) es inestable y explosivo a temperaturas mayores a los $55\text{ }^\circ\text{C}$ o en presencia de compuestos orgánicos [15]. La solución se dejó agitando por 30 horas, hasta obtener una coloración verdosa. Se agregó agua destilada y se enfrió, generando una coloración café-amarillenta.

Tabla 1. Cantidades y volúmenes usados de los reactivos para la síntesis de las muestras.

Muestra	Grafito ± 0.0002 (g)	H_2SO_4 ± 0.50 (mL)	$KMnO_4$ ± 0.0002 (g)	H_2O_2 ± 0.50 (mL)
OGM1	1.0782	50.20	3.0825	5.40
OGMin	3.0703	90.70	3.1686	-
OGMed	3.0676	90.40	9.211	-
OGMax	3.0738	180.10	9.0176	20.10
OGm1	2.0045	60.50	2.0286	10.60
OGm2	2.0053	60.30	3.1211	10.60
OGm3	2.0108	60.80	4.0102	10.20
OGm4	2.0019	60.70	5.0139	10.40
OGm5	2.0054	60.80	6.0194	10.40

La exfoliación se llevó a cabo en seis ciclos de 25 minutos de agitación y 5 minutos de sonicación en una tina ultrasónica a 40 kHz, obteniendo una solución turbia. Luego se agregó H_2O_2 30% generando una solución amarillenta y un precipitado oscuro. La solución concentrada se sonicó por 1 hora para lograr exfoliar el óxido de grafito residual.

La solución obtenida se agitó y se dejó en reposo por 1 hora, formando un precipitado de color café-amarillo. El sobrenadante se eliminó y se repitió el proceso hasta obtener una solución homogénea de pH 7, de tal forma que se garantice que la solución esté libre de trazas de H_2SO_4 , iones permanganato y grafito. Luego se procedió a centrifugar a 4000 rpm por 5 min, obteniendo así un sobrenadante de color café y un sedimento negro. El sobrenadante obtenido se le agregó HCl concentrado hasta que la solución presentó pH 2 para la eliminación de iones metálicos que han quedado en solución y para dispersar el óxido de grafeno/grafito [16]. La solución obtenida se centrifugó por 10 minutos a 4000 rpm, obteniendo un sobrenadante amarillento y un precipitado oscuro. El sobrenadante se descarta y al aglomerado se le agrega un solvente de bajo punto de ebullición para obtener el óxido

de grafeno (en este caso acetona, 56°C). Seguido, se dispersó el producto en una caja de Petri procurando que no presente aglomeraciones en ninguna zona, de tal forma que se genere una película delgada y se deja secar a 60 °C, ya que las muestras pueden llegar a reducirse térmicamente [17].

Las muestras de OG obtenidas por el anterior método se dispersaron en 10 mL de agua desionizada usando un equipo de ultrasonido Branson Bransonic® CPX Digital Bath 2800 (Bransonic, Danbury, USA) durante 20 min a una frecuencia de 40 KHz y un potencial de 230 V. Se vertieron en recipientes y se sometieron a una temperatura de -50 °C durante 8 h. Seguidamente, se llevó a cabo el proceso de liofilizado (secado por congelación) a 5.5 Pa durante 72 h. Las nuevas muestras obtenidas se denominaron LOGM1, LOGM2, LOGMin, LOGMed y LOGMax (LOG: Oxido de grafeno liofilizado).

3. RESULTADOS

3.1. Síntesis

Al realizar el tratamiento químico al grafito se observan los cambios de color que presenta la solución al agregar los reactivos. El grafito inicialmente presenta un color negro brillante, el cual al adicionar H_2SO_4 y $KMnO_4$, empieza a presentar una coloración verde oscura de carácter pastoso, debido a la presencia de diferentes iones derivados de manganeso producto de la reacción del permanganato de potasio y el ácido sulfúrico [18]. Al término de la reacción se agrega agua destilada para dar por finalizada la oxidación, generando una coloración amarilla, la cual es un indicio de que se completó el paso de grafito a óxido de grafito.

Al realizar la exfoliación es requerida una energía mayor a 8.5 kJ/mol, tal que permita separar las capas presentes en el óxido de grafito para generar una sola capa de OG o en su defecto una estructura con pocas capas. La energía requerida para realizar este proceso debe ser capaz de romper las fuerzas de van der Waals e interacciones entre orbitales π , las cuales son débiles, y entre más oxidada la muestra estas fuerzas tienden a ser más débiles [19]. Para realizar la separación de las capas se optó por el uso de un baño ultrasónico. La intensidad y el tiempo a los que se sometieron a ultrasonido no fueron suficientes para separar las capas de OG. Al terminar la primera etapa de exfoliación se agregó H_2O_2 30 %, el cual se usó para oxidar el grafito remanente que no haya reaccionado, obteniendo una coloración amarilla intensa [20]. El OG obtenido es un sólido de color negro oscuro o en algunos casos dorado, debido a una mayor oxidación.

3.2 Análisis por espectroscopía FTIR

Los espectros FTIR de la figura 1 corresponden a las muestras obtenidas, las cuales presentan las bandas más comunes de OG. A 1045 cm^{-1} se presenta el estiramiento en el plano C-O y a 890 cm^{-1} la tensión C-O del grupo epoxi. A 1220 y 1370 cm^{-1} se observan las vibraciones de tensión O-C=O del grupo alcoxi; a 1720 cm^{-1} la tensión C=O del grupo carbonilo, localizada en el borde de la hoja de óxido de grafeno. A 1625 cm^{-1} se ve la vibración de tensión C=C del esqueleto del grafeno y a 3340 cm^{-1} las vibraciones de estiramiento del grupo hidroxilo (O-H) [21].

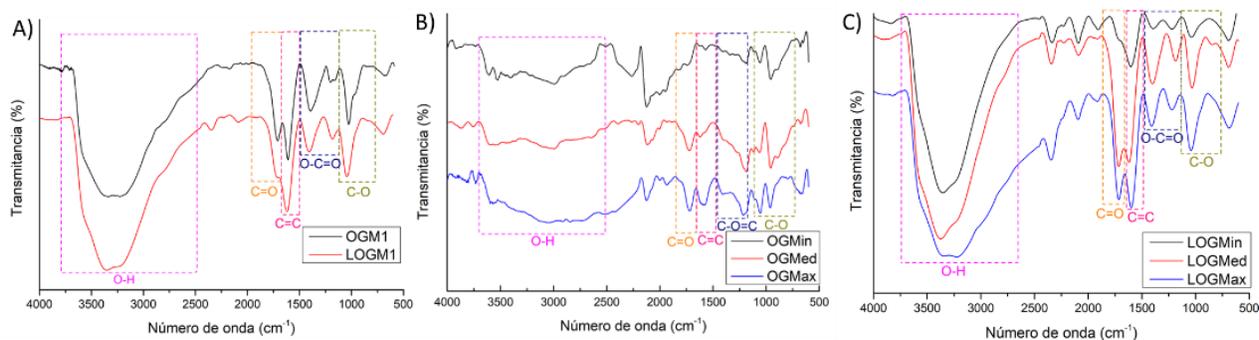


Figura 1. Espectros FTIR de las muestras A) OGM1/LOGM1; B) OGMMin/Med/Max y C) LOGMin/Med/Max.

Por medio de las intensidades de las bandas es posible tener una idea de la concentración de grupos oxigenados que presentan la muestra. Si bien los espectros indican la existencia de grupos hidroxilo (estiramiento O-H, 3250 cm^{-1}), carbonilo (tensión C=O, 1720 cm^{-1}), alcoxi (tensión O-C=O, 1400 cm^{-1}) y epoxy (estiramiento en el plano C-O, 1030 cm^{-1}), en el caso de la muestra OGM1 esta presente en su estructura una gran concentración de grupos hidroxilo y epoxy.

La figura 1B muestra el espectro FTIR de las muestras obtenidas variando el grado de oxidación. Estos espectros presentan una gran cantidad de bandas, algunas generadas por impurezas presentes en la muestra como la banda más cerca de 2500 cm^{-1} (fonon) de baja intensidad, debido a que el equipo usado es un espectrómetro de reflectancia total atenuada con un diamante como elemento reflectivo siendo su estructura cristalina la causante de la aparición de esta banda y cerca a los 2200 cm^{-1} (tensión C≡C) por la presencia de carbón mineral como impureza en la superficie de la muestra [22]. La figura 1C muestra el espectro FTIR de las muestras liofilizadas las cuales presentan un aumento de intensidad de las bandas de tensión O-H (3360 cm^{-1}), tensión C=O (1720 cm^{-1}), tensión C=C (1600 cm^{-1}), tensión O-C=O (1410 y 1180 cm^{-1}), estiramiento en el plano C-O (1040 cm^{-1}) y tensión C-O (860 cm^{-1}). Con respecto a las muestras liofilizadas se evidencia que estas muestras siguen conservando una distribución de grupos oxigenados similar a la de las muestras originales. La muestra LOGMin presenta una alta concentración de grupos hidroxilo, al igual que las otras, mientras que las muestras LOGMed y LOGMax presentan una alta concentración del resto de grupos oxigenados presentes en la superficie de las láminas, siendo LOGMax la más oxidada según su espectro FTIR.

Las cinco muestras OGM permitieron observar, por medio de los espectros FTIR de la figura 1S, un aumento de la intensidad de las bandas relacionadas con grupos oxigenados al ir aumentando la oxidación que se le realiza al grafito, hasta llegar a una máxima oxidación como ocurre con la muestra OGM4. Entre las bandas que presentan un aumento significativo en su intensidad están las correspondientes a las vibraciones O-H (3300 cm^{-1}), estiramiento en el plano y tensión C-O (1040 y 960 cm^{-1}) y tensión O-C=O (1170 y 1400 cm^{-1}). Aunque la muestra OGM5 experimentalmente fue la que se sometió a una mayor oxidación, es probable que durante todo el proceso de síntesis se haya perdido parte del compuesto por efervescencia, causando la disminución de permanganato y grafito que no reaccionó [23].

3.3 Análisis por espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una herramienta de gran importancia que permite determinar la tasa de defectos que presentan las muestras. Con respecto a los espectros Raman del OG de la figura 2, se logran visualizar dos bandas de alta intensidad. Cerca a los 1350 cm^{-1} la banda D que representa la hibridación sp^3 del carbono y a 1600 cm^{-1} la banda G que representa la hibridación sp^2 de la red plana regular del grafeno [24]. Además, entre los $2500 - 3250\text{ cm}^{-1}$ se pueden encontrar tres bandas de baja intensidad G', 2D' y D+G, las cuales son características de las monocapas del grafeno por la fluorescencia que emiten [25]. La alta intensidad de la banda D indica la presencia

de una estructura gráfica con un alto número de defectos, asociada a la pérdida de la aromaticidad debido a la adición de grupos oxigenados durante la oxidación del grafito [26].

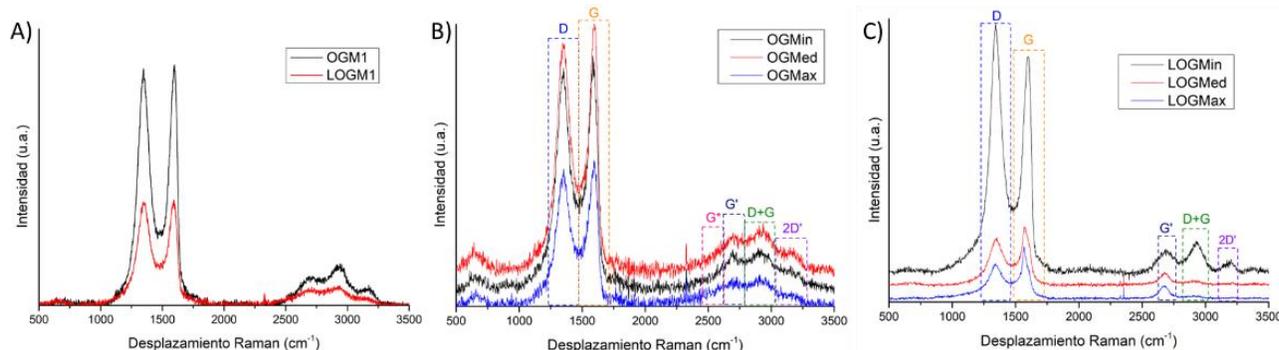


Figura 2. Espectros Raman de las muestras A) OGM1/LOGM1; B) OGMMin/Med/Max y C) LOGMin/Med/Max.

En el caso de los espectros Raman de la figura 2B, se puede observar que el grado de oxidación varía la intensidad de las bandas, aunque no haya una correlación evidente entre la oxidación sometida. Para realizar la deconvolución de los espectros se usó origin, mediante la normalización de los datos y usando la función Peak Fit del software para analizar los picos presentes en el espectro obteniendo los espectros de la figura 2S, lo que permitió separar las bandas obteniendo cuatro bandas en la zona entre los 1000 – 1800 cm^{-1} . Las nuevas bandas obtenidas se denominan D** y D'; en algunos casos, también es posible evidenciar la banda D*, pero esta no pudo ser obtenida mediante la deconvolución en la presente investigación. Las bandas D* y D** son la suma y diferencia de los modos de estiramiento C=C y movimiento de CH de los carbonos sp^2 con un solo átomo de hidrógeno unido [27]. La banda D' se debe a que a que las muestras presentan defectos en su estructura, causando el ensanchamiento de la banda G [28].

En los espectros de las muestras liofilizadas con diferentes grados de oxidación (Figura 2SC), lo más significativo es un aumento en la intensidad de la banda D de la muestra LOGMin, lo que evidencia la reducción química del OG por parte del proceso de liofilización, aunque esto no es posible evidenciarlo en las demás muestras debido a que este procedimiento no presentó las condiciones necesarias para llevar a cabo una reducción con una alta eficiencia [29]. También se observó la disminución en las intensidades de las bandas del espectro de las muestras LOGMed y LOGMax, además de la presencia de un hombro ancho en la banda G (Figura 2SG y 2SH), el cual, por medio de la deconvolución de las bandas, hace referencia a la banda D' correspondiente a la hibridación sp^2 oxidada lo que resulta en una hibridación sp^3 , lo que causa una disminución en la intensidad de la banda G y la disminución en la zona de las bandas provenientes de la fluorescencia.

Para cuantificar la oxidación, se calculó la relación entre las intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G), obteniendo los valores reportados en la tabla 2. En el caso de las intensidades, se observan valores mayores a 1, indicando que las estructuras exponen cierto grado de defecto. Entre más pequeña esta relación, una mayor cantidad de defectos luce la muestra [30]. La muestra OGMax presenta el menor valor de I_D/I_G (1.08), lo que se correlaciona con el nivel de oxidación a la que se sometió y el valor más alto lo exhibe la muestra LOGMed (2.93), la cual junto con LOGMax enseña una banda G de baja intensidad que indica la presencia de una mayor cantidad de defectos procedentes de la banda D' y no por parte de los carbonos sp^2 de la red hexagonal [31].

Tabla 2. Relación I_D/I_G de los materiales obtenidos.

Muestra	I_D/I_G
OGM1	1.16
OGMin	1.26
OGMed	1.16
OGMax	1.08
LOGM1	1.27
LOGMin	1.49
LOGMed	2.93
LOGMax	1.54

Para las muestras OGM, los espectros Raman de la figura 3S exhiben las bandas características del OG; además, estas tienden a ser más intensas a medida que aumenta la oxidación. Otra característica importante que se observa es el poco aumento de la intensidad de las bandas provenientes de la fluorescencia del material, las cuales se mantienen en un rango pequeño de intensidades a medida que aumenta la oxidación del material.

3.4 Análisis por medio de microscopía AFM

Se empleó microscopía de fuerza atómica (AFM) para observar el espesor de las muestras y por consiguiente determinar el número de capas que presentan. Es conocido que una monocapa de OG posee un espesor entre los 0.8 – 1.1 nm [32]. En la figura 3A (muestra OGM4), es posible observar una superficie rugosa que exhibe alturas aproximadas entre 1 y 14 nm, lo que indica que está constituida por 1 a 13 capas de óxido de grafeno [33]. Además, se observan pequeños fragmentos correspondientes a OG presentando alturas entre 1.1 y 1.5 nm (Figura 4A y 4B), indicando la presencia de 1 o 2 capas de óxido de grafeno. Cabe resaltar que los fragmentos están sobre la superficie de la muestra.

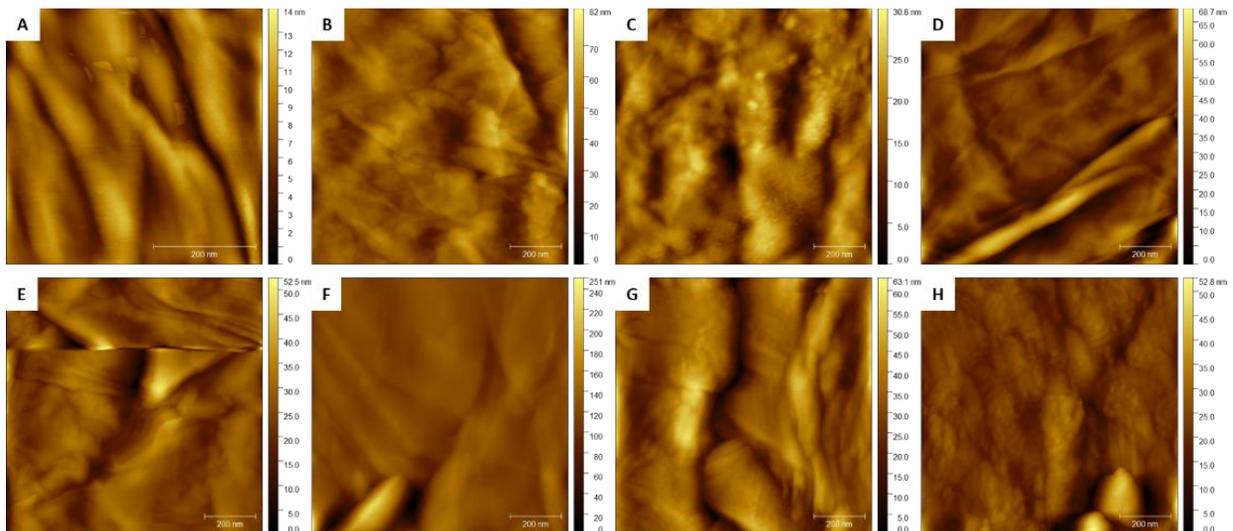


Figura 3. Micrografías AFM de las muestras A) OGM1; B) OGMin; C) OGMed; D) OGMax; E) LOGM1; F) LOGMin; G) LOGMed; H) LOGMax.

LOGMed y H) LOGMax.

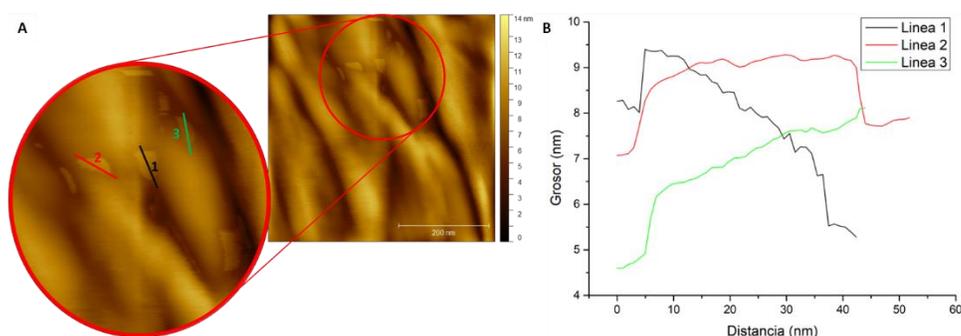


Figura 4. A) Fragmentos de óxido de grafeno de aproximadamente 1 nm de grosor y B) Gráfica distancia de línea vs. grosor de la zona trazada por las líneas.

En las imágenes AFM de los materiales con diferentes grados de oxidación, se observa como la muestra de OGMed (Figura 3C) presenta la menor cantidad de capas con un total entre 1 y 28 capas; en el caso de las demás muestras, exponen una mayor cantidad de capas llegando hasta las 75 capas. En cada una de las micrografías es posible observar diferentes topografías, siendo una constante la heterogeneidad y el apilamiento de pequeñas láminas, zonas montañosas y algunos sitios rugosos generados por pliegues, como se observa en las figuras 3B, 3C y 3D respectivamente. Cabe resaltar que en otras zonas del material hay presencia de áreas topográficas muy variadas (Figura 4S-11S).

En el caso de las muestras liofilizadas (Figuras 3E-H), se observa un aumento en las alturas, lo que indica que ahora están conformadas por un mayor apilamiento de capas al realizarse la reorganización de la estructura. Esto ocurre en las imágenes AFM de la mayoría de las muestras, a excepción de la muestra LOGMax (Figura 3H). La muestra liofilizada de máxima oxidación presenta hasta 48 capas, por lo que la reorganización generada también puede causar la remoción de capas en algunas zonas, generando una distribución donde hay una disminución en el grosor de la lámina. Las topografías presentes varían entre superficies homogéneas, en el caso de la figura 3F, mientras que en las otras muestras son muy heterogéneas, presentando pliegues, arrugas o montañas en su superficie, como se visualiza en las figuras 3E, 3G y 3H. Además, en superficies como la presente en la figura 3E es posible observar el apilamiento de las capas generando un efecto de degradado y su conformación por pequeñas láminas; esto último también se observa en la figura 3G.

3.5 Análisis por medio de microscopía SEM

La microscopía electrónica de barrido (SEM) y la espectroscopía de dispersión de energía (EDS), permiten obtener una visión clara de la superficie de las muestras obtenidas y su composición atómica. Las muestras de OG se observan como láminas rugosas compuestas por carbono, oxígeno y azufre, provenientes del proceso de oxidación con H_2SO_4 y KMnO_4 [34].

En las imágenes SEM de la muestra OGM1 (Figura 5A) se observa una superficie homogénea de carácter esponjoso compuesta por elementos como el carbono, oxígeno, azufre y en pequeñas concentraciones, cloro procedente de la acidificación con HCl (Tabla 3), aunque algunas zonas presentan silicio en su composición proveniente del material de vidrio usado en el proceso de síntesis y almacenamiento, como se evidencia en la figura 5A en todos los puntos analizados por EDS.

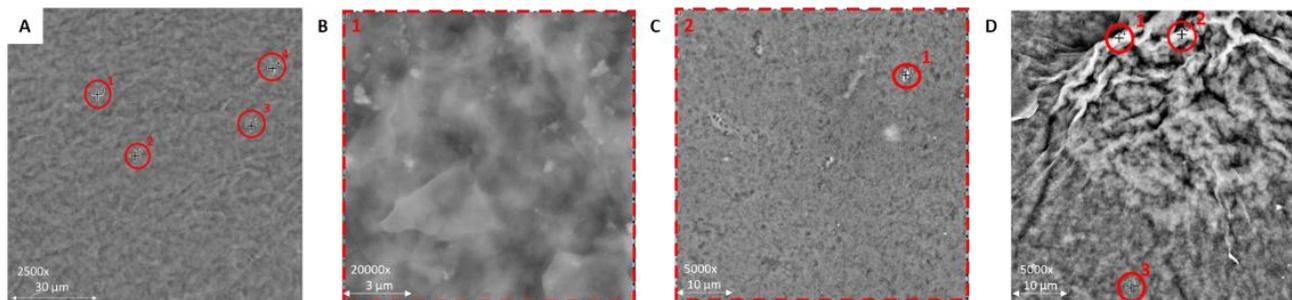


Figura 5. Micrografías SEM analizadas por EDS de las muestras A) OGM1; B) OGMin; C) OGMed y D) OGMax.

Tabla 3. Porcentaje atómico presente en los análisis EDS de la muestra OGM1.

Muestra	Zona	Concentración atómica (%)				
		C	O	S	Si	Cl
OGM1	1	52.67	41.38	3.78	1.59	-
	2	51.40	42.35	4.09	1.55	0.61
	3	49.46	44.71	3.66	1.49	-
	4	49.46	44.71	3.66	1.49	-

Muchas de las imágenes SEM de las muestras a oxidaciones diferentes de las figuras 5B, 5C y 5D, muestran que su superficie está compuesta por pequeños fragmentos, como en el caso de la muestra OGMin (Figura 5B). Entre los hechos más relevantes de la morfología superficial presentes en estas muestras están la homogeneidad y la rugosidad presente en algunas zonas compuestas en su mayoría por carbono, oxígeno y azufre (Tabla 4). Un hecho de interés es el movimiento de electrones que se da al enfocar zonas específicas, causando una disminución en la resolución de algunas imágenes, como es el caso de las obtenidas con la muestra OGMed (Figura 5C). También es posible encontrar zonas que se descomponen por el haz de electrones que usa el equipo como se visualiza en la figura 12S. Este fenómeno ocurre porque, al irradiarse la muestra con el haz de electrones, los electrones presentes en el esqueleto gráfico del OG son excitados causando que estos se muevan sobre el material debido a su alta movilidad electrónica, lo que conduce a la degradación de los átomos de carbonos [35].

Tabla 4. Porcentaje atómico presente en los análisis EDS de las zonas de las muestras a diferente oxidación.

Muestra	Zona	Concentración atómica (%)			
		C	O	S	Si
OGMin	1	61.77	37.28	0.95	-
OGMed	1	59.74	39.13	1.13	-
	2	54.78	37.77	0.66	6.78

OGMax	1	64.43	35.04	0.53	-
	2	65.99	33.46	0.55	-
	3	68.51	30.71	0.77	-

En las imágenes SEM de las muestras liofilizadas (Figura 6) al igual que en las micrografías AFM muestran un reordenamiento de su estructura, causando que las topografías de las muestras iniciales sean muy diferentes, además de estar compuestos por elementos metálicos o también la ausencia de algunos más importantes como el carbono (Tabla 5). En los casos de las muestras LOGM1 y LOGMed (Figura 6A y 6C) su homogeneidad presente en las muestras de partida se pierde, dando como resultado zonas donde son visibles pequeñas láminas y zonas rugosas generadas por otras láminas de mayor tamaño. Aunque la liofilización sea un método para la eliminación de agua y solventes, esto no garantiza la eliminación de impurezas sólidas; sin embargo, en algunas muestras como la muestra LOGMax (Figura 6D) se intensifica la presencia de impurezas cristalinas, con elementos que no estaban inicialmente como el hierro, aluminio, manganeso, calcio, entre otros.

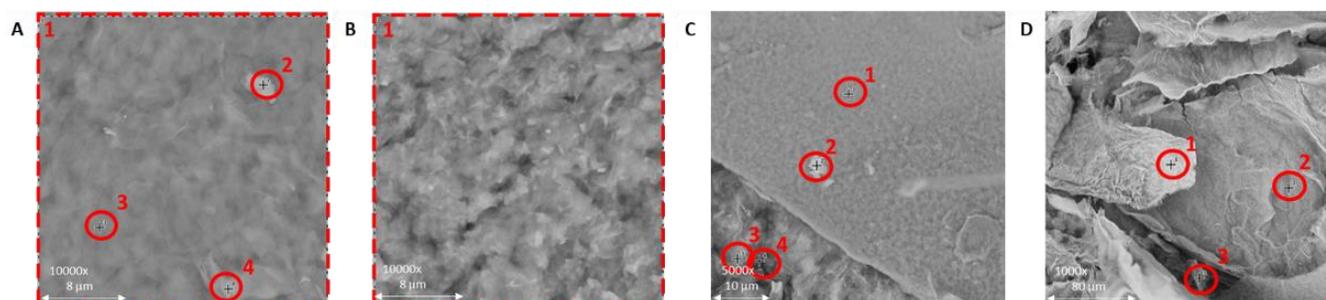


Figura 6. Micrografías SEM analizadas por EDS de las muestras A) LOGM1; B) LOGMin; C) LOGMed y D) LOGMax.

Tabla 5. Porcentaje atómico presente en los análisis EDS de las zonas de las muestras liofilizadas a diferente oxidación (M: Al, Fe, Mn, K, Ca).

Muestra	Zona	Concentración atómica (%)				
		C	O	S	Cl	M
LOGM1	1	60.23	38.83	0.94	-	-
	2	65.32	33.17	1.50	-	-
	3	66.25	31.01	2.17	0.57	-
	4	67.32	30.17	2.03	-	-
LOGMin	1	59.92	38.54	1.54	-	-
LOGMed	1	62.62	33.49	3.58	0.31	-
	2	61.33	34.37	4.00	-	0.30

LOGMax	3	60.31	37.73	1.96	-	-
	1	65.56	32.81	1.25	-	0.38
	2	59.16	32.45	2.71	-	5.68
	3	68.55	27.67	2.29	0.81	0.68
	4	65.26	32.21	1.51	0.44	0.58

3.6 Análisis por medio de espectroscopía XPS

Para evaluar los estados químicos de los elementos y la presencia de grupos funcionales, se usó la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), que indica la intensidad de los fotoelectrones emitidos por estos elementos [36]. Se realizó el análisis a la muestra OGM4, debido a que se sometió a una mayor oxidación, la cual fue corroborada por medio de su espectro FTIR observándose bandas más intensas como la tensión O-H (3250 cm^{-1}), tensión C=O (1715 cm^{-1}), tensión C=C (1590 cm^{-1}) y estiramiento en el plano C-O (1036 cm^{-1}), con respecto a otras muestras.

El espectro XPS (Figura 7) de esta muestra mostró un contenido superficial compuesto principalmente de carbono (C_{1s}) y oxígeno (O_{1s}), con trazas de nitrógeno (N_{1s}) y cloro (Cl_{1s}) como contaminantes en el proceso de la síntesis, como se evidencia en la Figura 7a [37].

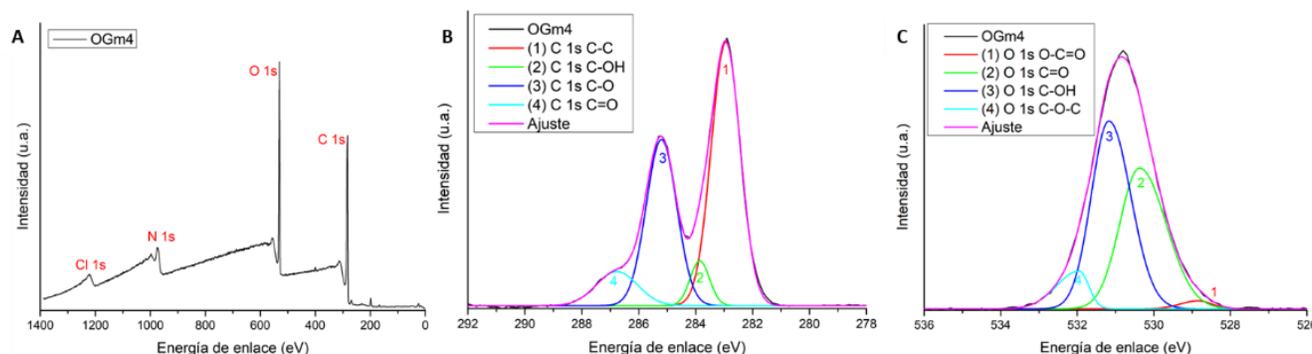


Figura 7. Espectros XPS de la muestra OGM4 A) Espectro de barrido general; B) Espectro de alta resolución de la región C_{1s} ; C) Espectro de alta resolución de la región O_{1s} .

La Figura 7B muestra el espectro de alta resolución de la región C_{1s} . Al realizar la deconvolución de esta región se observan cuatro picos con energías de enlace 1 (282.94 eV), 2 (283.85 eV), 3 (285.20 eV) y 4 (286.76 eV), que corresponden a los enlaces C-C (28.44 %), C-OH (3.21 %), C-O (18.80 %) y C=O (5.30 %) respectivamente. En esta región también es posible encontrar dos señales de baja intensidad, las cuales corresponden al enlace O-C=O y a las transiciones $\pi-\pi^*$ con energías de enlace mayores a los 287 eV; en la figura 7B no fue posible encontrar estas bandas debido a su baja intensidad [38]. La Figura 7C muestra el espectro de alta resolución de la región de la región O_{1s} . Al realizar la deconvolución de esta región se observan cuatro picos con energías de enlace de 1 (528.84 eV), 2 (530.37 eV), 3 (531.17 eV) y 4 (531.94 eV) que corresponden a los enlaces O-C=O (0.69 %), C=O (18.80 %), C-OH (21.33 %) y C-O-C (3.43 %) respectivamente [39] [40]. Por medio de las concentraciones atómicas de cada una de las regiones se calculó la relación C/O, la cual representa el grado de oxidación que presenta la muestra, que en este caso resultó ser 1.26, que corresponde a una oxidación del 44.25% (Tabla 6). Algo

que se debe tener en cuenta es que esta relación puede variar si la muestra es irradiada durante más tiempo [41].

Con respecto a los análisis anteriores, se puede evidenciar como la concentración atómica obtenida por XPS se correlaciona con la obtenida en el espectro FTIR, debido a que se confirma la presencia de diferentes grupos oxigenados como lo serían el enlace C-OH correspondiente al ácido carboxílico, C-O característico de los grupos epoxi e hidroxilo, C=O de los grupos carbonilo y C-O-C de los éteres [42][43].

Tabla 6. Composición atómica y relación C/O de la muestra OGM4.

Región	Enlace	Energía de enlace (eV)	Concentración atómica (%)	C/O
C _{1s}	C-C	282.94	28.44	1.26
	C-OH	283.85	3.21	
	C-O	285.20	18.80	
	C=O	286.76	5.30	
O _{1s}	O-C=O	528.84	0.69	
	C=O	530.37	18.80	
	C-OH	531.17	21.33	
	C-O-C	531.94	3.43	

4. CONCLUSIONES

El método Hummers modificado permitió obtener OG a diferentes grados de oxidación, el cual fue sometido a un proceso de liofilización para observar los cambios estructurales que estas muestras presentan por medio de las diferentes técnicas microscópicas y espectroscópicas. Por medio de espectroscopía Raman y FTIR se evidenció como el grafito presenta bandas de grupos oxigenados luego del proceso de oxidación cuya intensidad permitió evidenciar cualitativamente el efecto de la oxidación y fragmentación de las muestras de OG. Además, por medio de la espectroscopía Raman se observó la reducción química de algunas muestras debidas al proceso de liofilización y la presencia de bandas características de la funcionalización del grafeno al OG. Con las micrografías AFM y SEM se logró apreciar el grosor de las muestras, las cuales están formadas entre 1 a 75 capas de OG y las cuales al aumentar su grado de oxidación presentan superficies cada vez más desordenadas producto de los defectos generados por los grupos oxigenados y el apilamiento de las láminas de óxido de grafeno. Además, se logró observar la descomposición del material por parte del haz de electrones que emite el equipo SEM. La espectroscopía XPS permitió calcular el grado de oxidación de la muestra OGM4 44.25%, además de confirmar la presencia de grupos oxigenados en las láminas. Por otra parte, el proceso de secado al parecer induce una reorganización de las láminas de OG resultando en un aumento del espesor de las láminas aglomeradas. Los resultados aquí presentados evidencian que el método de síntesis de OG empleado permite la preparación de muestras con alto grado de oxidación, de manera reproducible y que se controla con la cantidad de reactivos oxidantes empleados, por lo cual se convierte en una alternativa para la síntesis de OG para diversas aplicaciones biomédicas.

5. REFERENCIAS

- [1] **Martínez, E., Cifuentes, Q., & Miguel, R.** (2015). Grafeno un paso hacia el futuro. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*. 2. 10.22201/ceiich.24485691e.2009.1.53571.
- [2] **Jugade, R., Sharma, S., & Gokhale, S.** (2014). CVD synthesis of graphene nanoplates on MgO support. <https://doi.org/10.2478/s13536-013-0193-6>. *Materials Science-Poland*, Volume 32(2), Pages 243-246.
- [3] **Novoselov, K., Geim, A., Morozov, S., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S., Grigorieva, I., & Firsov, A.** (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1102896>. *Science*, Volume 306, No. 5696, Pages 666-669.
- [4] **Loh, K., Bao, Q., Ang, P., & Yang, J.** (2010). The chemistry of graphene. <https://doi.org/10.1039/B920539J> *J. Mater. Chem.*, Volume 20, Pages 2277–2289.
- [5] **Urcuyo, R., González-Flores, D., & Cordero-Solano, K.** (2021). Perspectivas y aplicaciones reales del grafeno después de 16 años de su descubrimiento. *Revista Colombiana de Química*, 50(1), 51-85. [fecha de Consulta 20 de Marzo de 2024]. ISSN: 0120-2804. Recuperado de: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=309066297005>.
- [6] **Ajala, O., Tijani, J., Bankole, M., & Abdulkareem, A.** (2022). A critical review on graphene oxide nanostructured material: properties, synthesis, characterization and application in water and wastewater treatment. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100673>. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, Volume 18, Pages 100673.
- [7] **García, C.** (2020). Aplicaciones biomédicas del óxido de grafeno. (Trabajo Fin de Grado Inédito). Universidad de Sevilla, Sevilla.
- [8] **Liu, X., Cheng, S., Liu, H., Hu, S., Zhang, D., & Ning, H.** (2012). A survey on gas sensing technology. <https://doi.org/10.3390/s120709635>. *Sensors*, Volume 12 Pages 9635-9665.
- [9] **Julia, K., & Wolfgang, F.** (2011). The freezing step in lyophilization: Physico-chemical fundamentals, freezing methods and consequences on process performance and quality attributes of biopharmaceuticals. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2011.03.010>. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, Volume 78, Issue 2, Pages 248-263, ISSN 0939-6411.
- [10] **Zhichong Q., Tingting D., Pengkun M., Fangfei L., & Wei, C.** (2019). Transport of graphene oxide in saturated quartz sand containing iron oxides. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.143>. *Science of The Total Environment*, Volume 657, Pages 1450-1459, ISSN 0048-9697,
- [11] **Karthikeyan, K., Murugan, V., Kyusik, Y., & S. K.** (2013) The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.013>. *Carbon*, Volume 53, 2013, Pages 38-49, ISSN 0008-6223.
- [12] **Jaejun, P., Wonki, L., Jungtae, N., Joong, T., Chel-Jong, C., Jun, Y.** (2022) A study of the correlation between the oxidation degree and thickness of graphene oxides. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.12.101>. *Carbon*, Volume 189, 2022, Pages 579-585, ISSN 0008-6223.
- [13] **Gawryla, M., Berg, O., Weder, C., & Schiraldi, D.** (2009). Clay aerogel/cellulose whisker nanocomposites: a nanoscale wattle and daub. <https://doi.org/10.1039/B823218K>. *J Mater Chem*;19(15):2118–24.
- [14] **Berg, O., Capadona, J., & Weder, C.** (2007). Preparation of homogeneous dispersions of tunicate cellulose whiskers in organic solvents. <https://doi.org/10.1021/bm061104q>. *Biomacromolecules*; 8(4):1353–7.

- [15] **Perez, D.** (2020). Evaluación de las propiedades físico químicas, mecánicas y adhesivas de un cemento de ionómero de vidrio modificado con nanopartículas de cobre como agente antibacterial. Centro de Investigación Científica de Yucatan, Merida Yucatan, Mexico. [fecha de Consulta 20 de Marzo de 2024]. Recuperado de: <http://hdl.handle.net/20.500.11799/137064>.
- [16] **Si, Y., & Samulski, E.** (2008). Synthesis of water soluble graphene. doi:10.1021/nl080604h. Nano Letters, Volume 8(6), Pages 1679-1682.
- [17] **Lopez, I., Hernandez R., Palacios B., Jimenez A., Yee I., & Aguilar, L.** (2015), Síntesis y caracterización de grafeno, por del método de Hummers y posterior reducción térmica con ácido ascórbico. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Tendencias en Docencia e Investigación en Química. [fecha de Consulta 20 de Marzo de 2024]. Recuperado de: <http://hdl.handle.net/11191/9110>.
- [18] **Zhou, A., Bai, J., Hong, W., & Bai, H.** (2022). Electrochemically reduced graphene oxide: preparation, composites, and applications. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2022.01.056>. Carbon, Volume 191, Pages 301 -332.
- [19] **Shao, G., Lu, Y., Wu, F.** (2012). Graphene oxide: the mechanisms of oxidation and exfoliation. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6294-5>. J Mater Sci 47, 4400–4409.
- [20] **Lunavictoria, B., & Miguel, A.** (2020). Síntesis y caracterización de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido. Escuela Superior Politécnica de Chimborazo. Riobamba. [fecha de Consulta 20 de Marzo de 2024]. Recuperado de: <http://dspace.epoch.edu.ec/handle/123456789/14311>.
- [21] **Guerrero, J., & Caballero, F.** (2015). Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.005>. Materials Chemistry and Physics, Volume 153, Pages 209-220.
- [22] **Zaaba, N., Foo, K., Hashim, U., Tan, S., & Liu, C.** (2017), Voon, Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence. DOI:10.1016/j.proeng.2017.04.118. Procedia Engineering, Volume 184, Pages 469-477, ISSN 1877-7058,.
- [23] **Alam, S., Sharma, N., & Kumar, L.** (2017) Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)*. doi: 10.4236/graphene.2017.61001. Graphene, 6, 1-18.
- [24] **Jiříčková, A., Jankovský, O., Sofer, Z., & Sedmidubský, D.** (2022). Synthesis and Applications of Graphene Oxide. <https://doi.org/10.3390/ma15030920>. Materials, Volume 15(3), Pages 920.
- [25] **Sergi, C., Aída, V., David, M., Mercedes, V., & Albert, C.** (2015). The importance of interbands on the interpretation of the Raman spectrum of graphene oxide. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b01590. The Journal of Physical Chemistry C 119 (18), 10123-10129
- [26] **Qaiser, A., Ahmed, S., Tayyab, A., Yasir, F., Awan M., & Lakshmi, N.** (2017). Characterization of reduced graphene oxide produced through a modified Hoffman method. DOI: 10.1080/23312009.2017.1298980. Cogent Chemistry, Volume 3, Pages 1 - 9,
- [27] **Malard, L., Pimenta, M., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M.** (2009). Raman spectroscopy in Graphene. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>. Physics Reports, Volume 473(5–6), Pages 51-87.
- [28] **Subrahmanyam, K., Vivekchand, S., Govindaraj, A., Rao, C., & Mater, J.** (2008). Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial. <https://doi.org/10.1002/anie.200901678>. Chem, Volume 18, Pages 1517.
- [29] **Hontoria, C., López, A., López, J., Rojas, M., & Martín, R.** (1995). Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: Physical and chemical characterization. doi:10.1016/0008-6223(95)00120-3. Carbon,

Volume 33(11), Pages 1585-1592.

[30] **Zhen, X., Bingna, Z., Jiewei, C., & Chao, G.** (2014). Highly efficient synthesis of neat graphene nanoscrolls from graphene oxide by well-controlled lyophilization. DOI: 10.1021/cm503418h. *Chemistry of Materials*, 26 (23), 6811-6818.

[31] **Masoud, Y., & Gareth, W.** (2022) A critical review of carbon nanomaterials applied in cementitious composites – A focus on mechanical properties and dispersion techniques. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2021.08.053>. *Alexandria Engineering Journal*, Volume 61, Issue 5, Pages 3417-3433, ISSN 1110-0168.

[32] **Solís, P., Rozada, R., Paredes, J., Villar, S., Merino, M., Guardia, L., Martínez, A., & Tascón, J.** (2012). Chemical and microscopic analysis of graphene prepared by different reduction degrees of graphene oxide. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.01.102>. *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 536, Supplement 1, 2012, Pages S532-S537, ISSN 0925-8388.

[33] **Luis, A., Noelia B., & Gabriela, I.** (2019) Raman spectroscopy coupled with AFM scan head: A versatile combination for tailoring graphene oxide/reduced graphene oxide hybrid materials. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.143539>. *Applied Surface Science*, Volume 495, 143539, ISSN 0169-4332.

[34] **Adetayo, A., & Runsewe, D.** (2019). Synthesis and Fabrication of Graphene and Graphene Oxide: A Review. doi: 10.4236/ojcm.2019.92012. *Open Journal of Composite Materials*, 9, 207-229.

[35] **Dimiev, A., & Eigler, S.** (2017). *Graphene Oxide Fundamentals and Applications*. DOI:10.1002/9781119069447. Kazan Federal University, Kazan, Russia.

[36] **Stobinski, L., Lesiak, B., Malolepszy, A., Mazurkiewicz, M., Mierzwa, B., Zemek, J., & Bieloshapka, I.** (2014). Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. doi:10.1016/j.elspec.2014.07.003. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, Volume 195, Pages 145–154.

[37] **Karthikeyan, K., Murugan, V., Kyusik, Y., & S.-J., K.** (2013) The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.013>. *Carbon*, Volume 53, 2013, Pages 38-49, ISSN 0008-6223.

[38] **Dongxing, Y., Aruna, V., Gülay, B., Sungjin, P., Meryl, S., Richard, P., Sasha, S., Inhwa, J., Daniel, F., Carl, V., & Rodney, R.** (2009). Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.09.045>. *Carbon*, Volume 47, Issue 1, Pages 145-152, ISSN 0008-6223.

[39] **Afanas'ev, V., Bocharov, G., Elets'kii, A., Lobanova, L., Maslakov, K., & Savilov, S.** (2023). Comparative Investigation of XPS Spectra of Oxidated Carbon Nanotubes and Graphene. <https://doi.org/10.3390/biophysica3020020>. *Biophysica*. 3(2):307-317.

[40] **Torrìsi, L., Silipigni, L., Cutroneo, M., & Torrìsi, A.** (2020). Graphene oxide as a radiation sensitive material for XPS dosimetry. doi:10.1016/j.vacuum.2020.109175. *Vacuum*, Volume 173, Pages 109175.

[41] **Al-Gaashani, R., Najjar, A., Zakaria, Y., Mansour, S., & Atieh, M.** (2019). XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods. doi:10.1016/j.ceramint.2019.04.16. *Ceramics International*, Volume 45, Pages 14439- 14448.

[42] **Priante, F., Salim, M., Ottaviano, L., & Perrozzi, F.** (2018). XPS study of graphene oxide reduction induced by (100) and (111)-oriented Si substrates. doi:10.1088/1361-6528/aaa320. *Nanotechnology*, Volume 29(7), Pages

075704.

[43] **Kwan, Y., Ng, G., & Huan, C.** (2015). Identification of functional groups and determination of carboxyl formation temperature in graphene oxide using the XPS O 1s spectrum. doi:10.1016/j.tsf.2015.07.051. *Thin Solid Films*, Volume 590, Pages 40–48.