

## Métodos respetuosos con el medio ambiente para la producción de grafeno a gran escala<sup>[1]</sup>

J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, M. J. Fernández-Merino, L. Guardia, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón  
Instituto Nacional del Carbón, CSIC, Apartado 73, 33080 Oviedo

### Introducción

Pocos materiales han experimentado en los últimos años una explosión de interés comparable a la observada para el grafeno. Este interés surgió en 2004 con el aislamiento de láminas individuales de grafeno a partir de grafito y la demostración de su estabilidad [2], lo que venía a contradecir la suposición generalizada de que estas estructuras (al igual que los cristales bidimensionales en general) serían termodinámicamente inestables a temperaturas finitas [3, 4]. Los estudios posteriores han revelado un amplio abanico de características del grafeno, promoviendo un "boom" de actividad en aspectos de la física fundamental de este material [4-7]. Desde la perspectiva de la ciencia de materiales, el grafeno ofrece el atractivo de poseer

excelentes propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y ópticas, que le convierten en candidato ideal para una plétora de posibles aplicaciones en áreas tan diversas como la nanoelectrónica, los sensores moleculares, los materiales compuestos, el almacenamiento de energía o la liberación controlada de fármacos [4,5,8-12].

Para alcanzar una explotación generalizada del grafeno en aplicaciones tecnológicas es requisito indispensable la existencia de métodos eficaces y baratos para la preparación y manipulación de este material a gran escala. En este sentido, la ruta actualmente más prometedora parece ser la propuesta por Ruoff y cols. [13-15], que parte del óxido de grafito. Aunque este compuesto era conocido desde hace más de un siglo [16-18], sólo

en 2006 se observó que puede ser exfoliado y suspendido de manera estable en medio acuoso a nivel de monocapa, es decir, en forma de láminas individuales de óxido de grafeno [13,14]. Ahora bien, las propiedades del óxido de grafeno (por ejemplo, su conductividad eléctrica) difieren considerablemente de las del grafeno prístino debido a la abundancia de funcionalidades oxigenadas presentes [19]. Así pues, se requiere un tratamiento de desoxigenación del óxido de grafeno que conduzca a un material que se aproxime al grafeno prístino en la mayor medida posible.

Los trabajos pioneros de Ruoff y cols. [13,14,20] indicaban que se puede llevar a cabo la desoxigenación del óxido de grafeno de modo muy eficiente mediante reducción química con hidracina; de hecho, este es el método que se ha seguido de manera más generalizada desde que se consiguió preparar las primeras dispersiones de grafeno a partir de óxido de grafito [21-24]. Ahora bien, desgraciadamente, la hidracina es un producto químico peligroso, tanto para la salud humana como para el medio ambiente [25]. La implementación de alternativas “verdes”, más sostenibles, en las que se sustituya a este agente reductor sería muy beneficiosa, facilitando la producción a gran escala de grafeno. Recientemente, se ha notado un cierto progreso en esta área, dirigido hacia dos líneas principales que serán objeto de análisis en este trabajo: (i) el desarrollo de métodos de desoxigenación del óxido de grafeno que eviten el uso de agentes reductores, y (ii) la sustitución de la hidracina por agentes reductores no tóxicos y respetuosos con el medio ambiente.

### Reducción solvotérmica

La primera ruta “verde” para la producción de dispersiones de grafeno a partir de óxido de grafito fue propuesta por Fan y cols. [26], que descubrieron de manera fortuita que las suspensiones fuertemente alcalinas de óxido de grafeno podían ser desoxigenadas en gran medida por simple calentamiento a temperaturas de 50-90 °C (Figs. 1a y b). Los resultados de la caracterización por  $^{13}\text{C}$ -NMR y espectroscopía XPS revelaron la disminución de la concentración de funcionalidades oxigenadas con respecto a la de carbono  $\text{sp}^2$ . Este método es muy atractivo por su sencillez, pero los resultados de estudios recientes han mostrado que la reducción que se alcanza es sólo parcial en comparación con la lograda al reducir con hidracina (tomada como referencia) [27].

En otros trabajos se ha mostrado que el óxido de grafito en forma de polvo o de película puede ser exfoliado y reducido simultáneamente por tratamiento térmico, bien a temperaturas elevadas (hasta 1050 °C) [28,29] o mediante irradiación con luz visible [30] o con microondas [31]. Sin embargo, estos métodos conducen a un sólido generalmente difícil de dispersar en medios líquidos, con lo que se pierden algunas características ventajosas del grafeno procesable en disolución. Para evitar estas limitaciones se han implementado algunos métodos de reducción térmica en disolución, utilizándose temperaturas moderadas (125-300°C) para desoxigenar las dispersiones orgánicas o acuosas de óxido de grafeno. La reducción solvotérmica, mediante calentamiento directo o bien asistido por microondas, utiliza disolventes orgánicos de altos puntos de ebullición, con toxicidad limitada. En la aproximación hidrotérmica se ajustan las propiedades del agua mediante un control adecuado de la

temperatura y la presión, ofreciendo así una ruta química más “verde”, alternativa al uso de disolventes orgánicos.

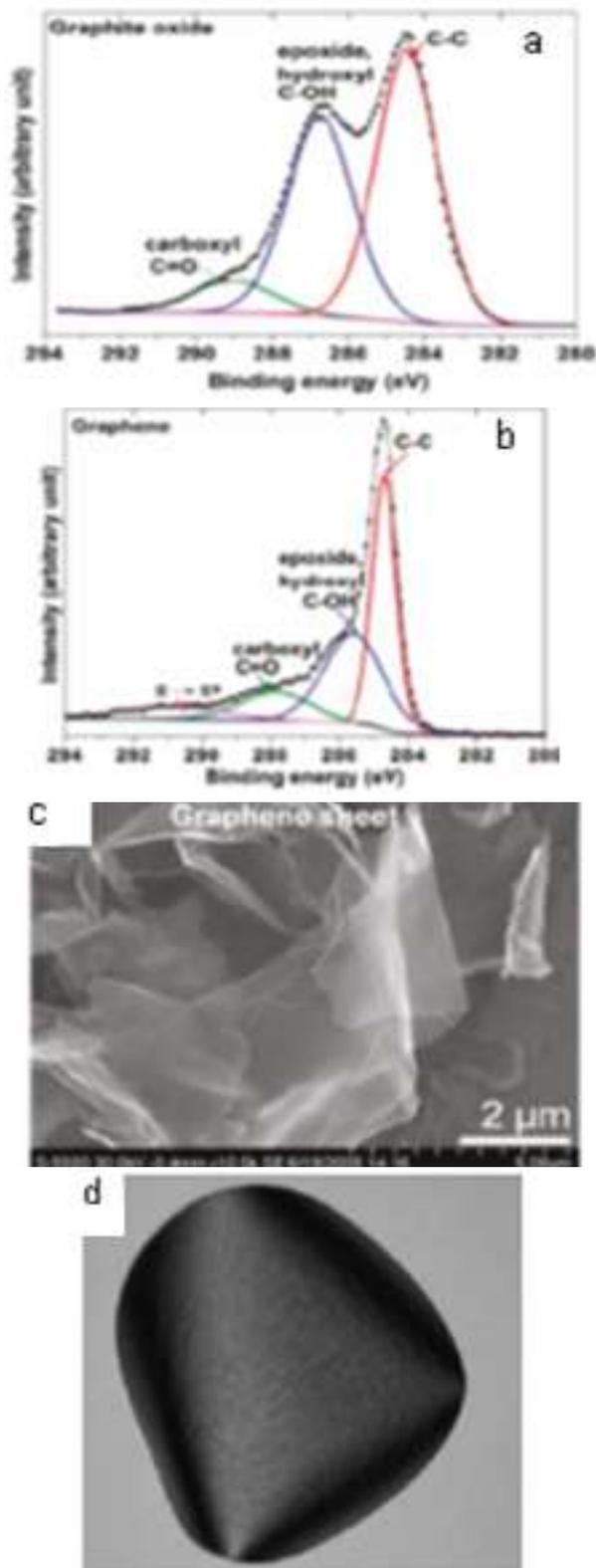


**Figura 1.** (a) Ilustración del proceso de desoxigenación de óxido de grafeno en medio fuertemente alcalino. (b) Fotografías digitales de: una dispersión de óxido de grafeno prístino (GO), la misma sometida a tratamiento térmico a 90° C durante 5 horas (control), reducida con NaOH con el tratamiento previo, y con KOH (en lugar de NaOH). Adaptado de la ref. 26.

La reducción hidrotérmica de dispersiones de óxido de grafeno se ha conseguido a temperaturas de hasta 180 °C [32]. Bajo estas condiciones, el agua se comporta como un electrolito fuerte, con elevados valores del coeficiente de difusión y la constante dieléctrica, propiedades que favorecen una serie de reacciones catalizadas que facilitan la eliminación de grupos oxigenados por reacciones de deshidratación. Este proceso de reducción, al emplear sólo agua, es obviamente muy limpio desde el punto de vista medioambiental y no introduce impurezas en el producto final.

Por otra parte, se ha llevado a cabo la reducción solvotérmica asistida por microondas del óxido de grafito exfoliado en un amplio espectro de disolventes [tetraetilenglicol, N,N-dimetilformamida, etanol, 1-butanol, agua y medios alcalinos (amoníaco y NaOH)] [33]. Se consiguió alcanzar la reducción a tiempos de reacción cortos (5-15 min) y temperaturas relativamente bajas (180-300 °C). La espectroscopía XPS proporcionó evidencia sobre la desoxigenación conseguida por esta vía (Figs. 2a y b). Así, el espectro XPS de alta resolución del nivel C1s (Fig. 2a) muestra, además del componente a ~284.5 eV (C=C grafitico) un fuerte componente a 286.8 eV y un hombro a energías de enlace mayores, que se pueden asignar a átomos de carbono en funcionalidades oxigenadas. Tras la reducción solvotérmica asistida por microondas, la contribución del segundo componente disminuye en gran medida (Fig. 2b), lo que pone de manifiesto la eliminación de numerosos grupos oxigenados. Las muestras de grafeno obtenidas a la temperatura más alta ensayada (300 °C) muestran una elevada cristalinidad y gran tamaño (Fig. 2c), lo que las hace atractivas para aplicaciones en electrónica.

Más recientemente, Chen y col. han conseguido la reducción de óxido de grafeno dispersado en mezclas de N,N-dimetilacetamida y agua, bien mediante tratamientos largos (1-5 h) a temperaturas bajas (125-150 °C) [34], o bien por tratamiento de corta duración (1-10 min) asistido por microondas a 165 °C [35]. Se comprobó que ambos métodos son eficaces, pero se considera que el asistido con microondas presenta como ventaja de tipo práctico el que los tiempos son mucho más cortos, con los consiguientes ahorros de tiempo y energía. Las suspensiones reducidas fueron homogéneas y estables, permitiendo su procesado en forma de películas de papel de grafeno (Fig. 2d).



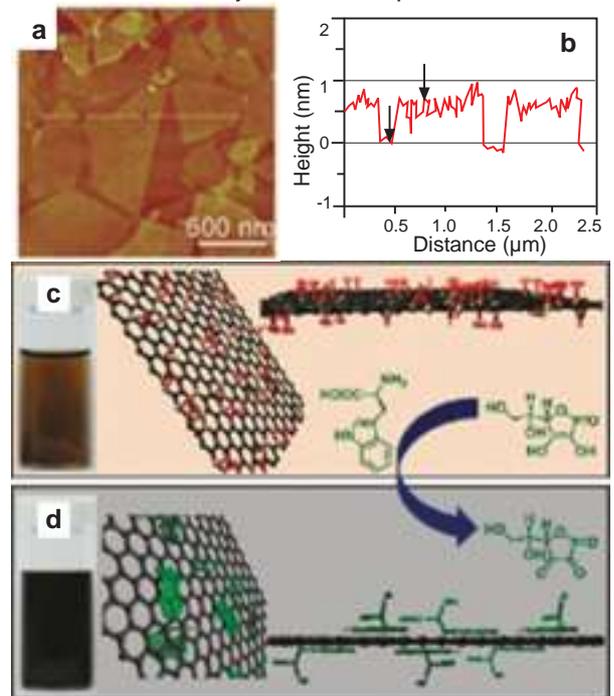
**Figura 2.** (a,b) Espectros XPS de alta resolución de C1s de óxido de grafito (a) y de láminas de grafeno obtenidas por reducción solvotérmica asistida por microondas de dispersiones de óxido de grafeno (b). (c) Imagen FE-SEM de láminas de grafeno micrométricas preparadas mediante reducción solvotérmica asistida por microondas. (d) Fotografía digitalizada de papel de grafeno obtenido por filtración de una dispersión de óxido de grafeno en una mezcla de N,N-dimetilacetamida y agua, reducida mediante tratamiento solvotérmico asistido por microondas. Adaptado de las refs. 33 y 35.

### Uso de agentes reductores medioambientalmente aceptables

Poco tiempo después de la primera publicación sobre la preparación de suspensiones estables de óxido de grafeno por reducción con hidracina del óxido de grafito exfoliado, se propuso la utilización de algunos agentes reductores alternativos, en

particular el borohidruro de sodio y la hidroquinona [36-38]. No obstante, estos dos productos químicos son también tóxicos y/o explosivos en cierta medida, por lo que no se les puede considerar como una alternativa realmente “verde” a la hidracina.

El primer agente medioambientalmente aceptable con el que se ha llevado a cabo con éxito la desoxigenación del óxido de grafeno es el ácido ascórbico (vitamina C); este descubrimiento fue publicado independientemente por cuatro grupos distintos en un corto período de tiempo [27,39-41]. Es posible conseguir la reducción de las dispersiones acuosas de grafeno con vitamina C a temperatura ambiente [39]. Si bien los tiempos necesarios para completar la reacción en estas condiciones son largos (12-48 horas), se alcanza un grado de desoxigenación de las láminas tan alto como el conseguido con hidracina. Los resultados obtenidos por microscopía de fuerza atómica (AFM) mostrados en las Figs. 3a y b indican que el espesor de las láminas, determinado a partir del perfil de alturas a lo largo de la línea blanca indicada en la Figura 1a (medido como diferencia de alturas entre las láminas y el sustrato de mica), es de 0.8 nm, lo que es consistente con objetos monocapa.



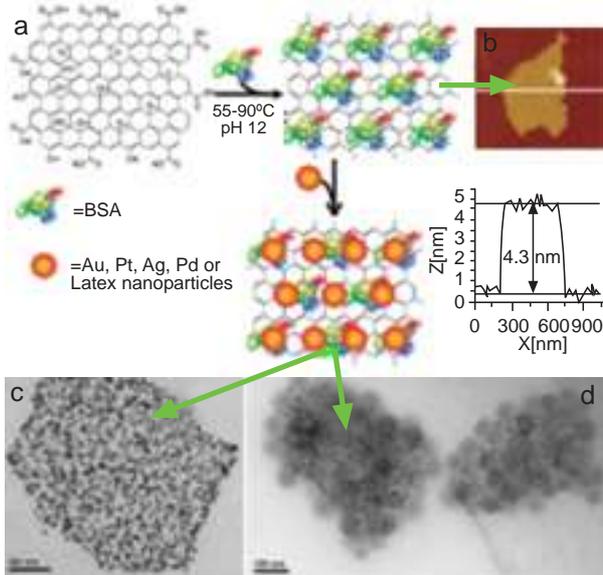
**Figura 3.** (a) Imagen AFM en modo tapping de láminas de óxido de grafeno (depositadas sobre un sustrato de mica) tras reducción con vitamina C. (b) Perfil a lo largo de la línea blanca indicada en (a). (c,d) Ilustración esquemática de la reducción del óxido de grafeno con vitamina C utilizando L-triptófano como estabilizador, incluyendo fotografías de las dispersiones de partida (c) y reducida (d). Adaptado de las refs. 39, 40 y 41.

Gao y cols. [40] utilizaron la vitamina C y un aminoácido (L-triptófano) para la reducción y subsiguiente estabilización de dispersiones acuosas de óxido de grafeno. Se supone que el L-triptófano se adsorbe sobre ambos lados de las láminas por interacciones de tipo  $\pi - \pi$ , proporcionando una estabilización electrostática mejorada a través de la parte de carboxilato de la molécula del aminoácido (Figs. 3c y d).

Se observa una amplia variabilidad en cuanto a la estabilidad de las suspensiones reducidas mediante vitamina C documentada por los diferentes grupos investigadores. Este hecho resulta significativo, porque la procesabilidad de las suspensiones de grafeno en forma de materiales útiles (por ejemplo,

materiales compuestos, recubrimientos, películas tipo papel) depende críticamente de su calidad y estabilidad. Según unos autores, las suspensiones reducidas con vitamina C fueron estables durante varios días sin necesidad de añadir ningún surfactante [27,39], mientras que según otros se necesitó un estabilizador para evitar la inmediata precipitación [40,41]. Se sabe que la estabilidad coloidal de las suspensiones de óxido de grafeno reducido químicamente depende en gran medida de un conjunto de parámetros, tales como la cantidad de agente reductor empleada, el pH y la concentración de láminas dispersadas [21]. Es probable que la disparidad en la estabilidad de las suspensiones se deba a diferencias entre estos parámetros.

Por otra parte, se ha encontrado que algunos sacáridos (glucosa, fructosa y sacarosa) [42], así como una proteína, la albúmina de suero bovino (BSA) [43] pueden reducir de modo eficaz las láminas de óxido de grafeno en dispersión acuosa. En el caso de la proteína BSA se consiguió la reducción a pH básico, lo que se atribuyó a la presencia de residuos de tirosina [43]. La proteína se readsorbió fácilmente en los planos basales de las láminas reducidas (Fig. 4a y b), formando especies conjugadas estables que sirven como plataforma para el ensamblaje controlado de nanopartículas metálicas pre-sintetizadas (Fig. 4c). Ello hizo posible lograr el ensamblaje de nanopartículas (Fig. 4d) con propiedades muy diferentes (por ejemplo, de metal y de látex), lo que se consideraba anteriormente como un reto difícil de alcanzar.



**Figura 4.** (a) Esquema del recubrimiento y reducción de óxido de grafeno con BSA, que lleva a una plataforma general para el ensamblaje de nanopartículas. (b) Imagen AFM de una lámina de óxido de grafeno reducido con BSA adsorbida y perfil de alturas a lo largo de la línea blanca, que muestra el incremento en altura de la nanolámina (~4 nm) en comparación con el grafeno pristino (<1 nm). (c,d) Imágenes TEM de láminas de óxido de grafeno reducido conjugadas con BSA y recubiertas con nanopartículas de oro (c) y látex y oro (d). Adaptado de la ref. 43.

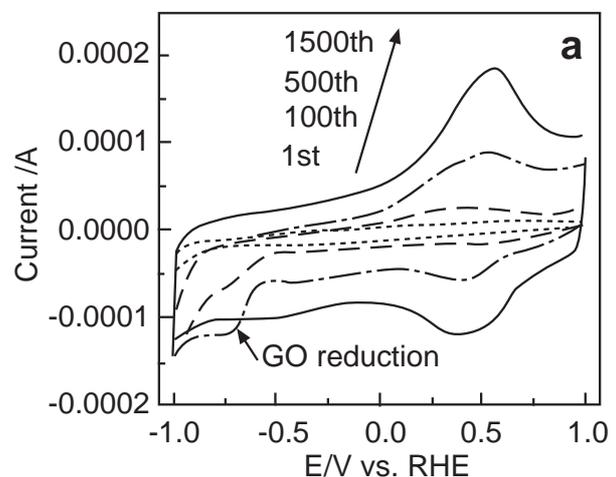
Un aspecto frecuentemente olvidado cuando se describen los resultados obtenidos con nuevos agentes reductores del óxido de grafeno es la comparación con el comportamiento de la hidracina, altamente eficaz. Esta cuestión ha sido analizada por Fernández-Merino et al. [27], que compararon la eficacia de cuatro agentes reductores distintos: hidracina, vitamina C, borohidruro de sodio y pirogalol) para la reducción de suspensiones acuosas

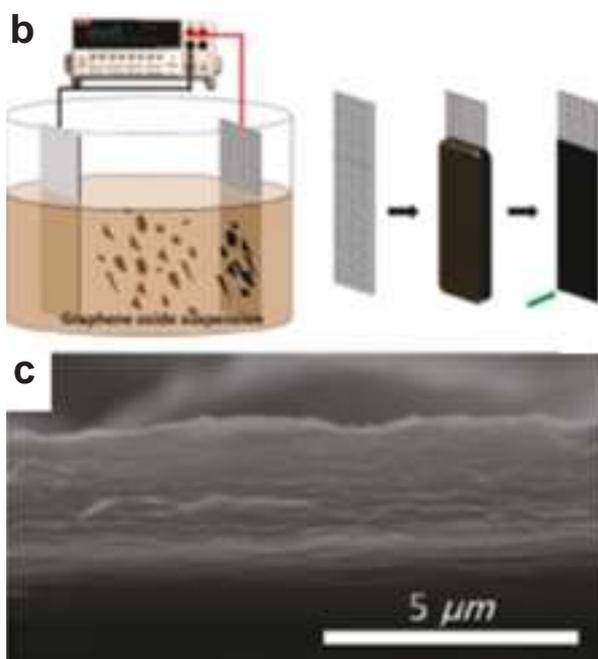
y orgánicas de óxido de grafeno. Se pudo concluir que solamente la vitamina C igualaba la eficacia de la hidracina como reductor. En cambio, el borohidruro de sodio y el pirogalol pudieron sólo eliminar una pequeña parte del oxígeno presente en las láminas de óxido de grafeno. Estas diferencias se reflejaron claramente en la conductividad eléctrica de las películas de papel de grafeno preparadas a partir de las suspensiones reducidas. La conductividad de las muestras obtenidas con borohidruro de sodio o pirogalol como reductores fue 1-3 órdenes de magnitud menor que la de las muestras equivalentes reducidas con hidracina o vitamina C, indicando que la conjugación electrónica fue restaurada más eficazmente en las últimas.

Cabe señalar finalmente que el mecanismo de reducción del óxido de grafeno con los reductores “verdes” indicados (vitamina C, sacáridos, BSA) está poco claro a pesar de los intentos realizados para racionalizarlo. En el caso de la vitamina C, se ha supuesto que los grupos hidroxilo y epoxi, que constituyen la gran mayoría de las funcionalidades oxigenadas presentes en el óxido de grafeno, se eliminan mediante un ataque nucleófilo en dos etapas ( $S_N2$ ) seguido de la eliminación térmica de un intermedio de reacción [40]. El proceso conduciría a la eliminación de agua y convertiría a la molécula de vitamina C en su forma oxidada (ácido deshidroascórbico). Para alcanzar un conocimiento más profundo de este mecanismo se prevé que sea necesario recurrir a simulaciones teóricas, de modo similar a lo ya realizado en el caso de la reducción con hidracina [44,45].

#### Métodos de tipo electroquímico

Recientemente se ha propuesto la reducción electroquímica como método alternativo a los anteriores. Se trata de un procedimiento rápido, limpio y controlable, aunque con la limitación de conducir principalmente a películas sólidas como producto final, lo que limita las aplicaciones del producto en casos en que se necesite disponer de materiales bien dispersados. La reducción electroquímica de óxido de grafeno exfoliado se lleva a cabo típicamente en el electrodo de trabajo de una celda convencional de tres electrodos [46-49]. Es posible controlar la reacción in situ a partir del pico de reducción medido por voltametría cíclica (Fig. 5a). Las espectroscopías XPS y FTIR confirmaron la desoxigenación parcial del óxido de grafeno por reducción electroquímica; sin embargo, los resultados de espectroscopía Raman indican que el óxido de grafeno reducido posee un elevado número de defectos.





**Figura 5.** (a) Voltamogramas cíclicos correspondientes a la reducción electroquímica del óxido de grafeno en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M a  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , que muestran un pico de reducción a  $\sim -0.75 \text{ V}$ , que primero aumenta y después disminuye (hasta desaparecer) al aumentar el número de ciclos. (b) Esquema del proceso EPD, y (c) imagen SEM de la sección transversal de la película de óxido de grafeno reducida y depositada electroquímicamente. Adaptado de las refs. 49 y 50.

También se ha descrito la fabricación de películas finas de óxido de grafeno reducido por un método de depósito electroforético (EPD) [50]. En este proceso, las láminas cargadas negativamente de óxido de grafeno en suspensión acuosa migran hacia el electrodo positivo de una celda EPD, formando una película fina que se reduce simultáneamente (Fig. 5b). Este procedimiento proporciona películas uniformes con espesores entre varios cientos de nanómetros y decenas de micras (Fig. 5c) en tiempos cortos (1-10 min). Un hecho inesperado es que las películas se desoxigenan en el electrodo positivo, que es donde tienen lugar las oxidaciones. Los autores propusieron una reacción

tipo Kolbe para explicar la oxidación y subsiguiente eliminación de grupos carboxilato de las láminas de óxido de grafeno. Sin embargo, no pudieron explicar la pérdida de los grupos epóxido, mucho más abundantes. Así pues, se necesita realizar más trabajo para alcanzar una comprensión de este proceso de reducción.

### Resumen y conclusiones

En las secciones anteriores se han discutido algunas alternativas medioambientalmente aceptables desarrolladas recientemente (la mayoría de ellas durante el año 2010) para la preparación de grafeno a partir de óxido de grafeno. Además de constituir alternativas “verdes” al uso de productos químicos peligrosos, las estrategias desarrolladas ofrecen ventajas tales como versatilidad, procesabilidad del material en diferentes disolventes, o fácil escalado a nivel industrial.

Ahora bien, existen algunos aspectos de esta investigación que requieren ulterior atención. Uno de ellos corresponde a la eficacia última de los métodos de desoxigenación del óxido de grafeno. Idealmente, estos métodos deberán ser, al menos, tan eficientes como el de reducción con hidracina, al que se espera que lleguen a reemplazar. Ciertas propiedades del material final que son importantes para sus aplicaciones (por ejemplo, la conductividad eléctrica) son muy sensibles al grado de reducción alcanzado [21,27]. La Tabla 1 indica algunas características importantes de los grafenos preparados por los métodos “verdes” aquí analizados, en particular la frecuencia de la banda de absorción UV-vis y la relación atómica O/C determinada por XPS (que proporcionan una indicación del grado de reducción alcanzado), así como la conductividad eléctrica y la estabilidad de las suspensiones en varios disolventes. Se observan importantes diferencias entre los diferentes métodos que se pueden atribuir, al menos en parte, al hecho de que el grado de reducción alcanzado no está aún maximizado en muchos de los casos. Por tanto, en la actualidad todavía no se pueden hacer comparaciones concluyentes entre estos métodos en términos de eficacia para la desoxigenación.

**Tabla1.** Comparación de algunas características del grafeno reducido producido por desoxigenación de suspensiones de grafeno siguiendo diferentes métodos; como referencia, se incluyen también datos para la reducción con hidrazina. Los datos indicados corresponden al grado de reducción más elevado alcanzado con cada método en particular, medido por el desplazamiento gradual hacia el rojo de la banda de absorción UV-vis (231 nm para óxido de grafeno no reducido). Los datos entre paréntesis en la columna de “Relación atómica O/C” corresponden al óxido de grafeno de partida.

| Método                     | Posición del pico de absorción UV-vis (nm) | Relación atómica O/C | Estabilidad en disolventes  | Conductividad eléctrica (S/m)  | Ref. |
|----------------------------|--|----------------------|---|--------------------------------|------|
| Hidracina                  | 268  | 0.08 (0.43)          | Estable en agua, DMF, NMP   | 9960                           | 27   |
| Medio fuertemente alcalino | Desconocida                                | Desconocida          | Estable en medios fuertemente alcalinos                                   | Desconocida                    | 26   |
|                            | 258  | 0.32 (0.43)          | Estable en medios fuertemente alcalinos                                   | 0.19                           | 27   |
| Hidrotérmico               | 254  | 0.15 (0.36)*         | Estable en agua   | Desconocida                    | 32   |
| Solvotérmico               | Desconocida                                | 0.09 (0.43)**        | Estable en tetraetilenglicol y agua. Precipita en DMG, etanol, 1-butanol. | Desconocida                    | 33   |
|                            | Desconocida                                | 0.21 (0.48)          | Estable en DMAc   | 230                            | 34   |
|                            | Desconocida                                | 0.22 (0.63)          | Estable en DMAc   | 200                            | 35   |
|                            | Desconocida                                | 0.12 (0.59)          | Estable en PC   | 2100 (secado en vacío a 150°C) | 51   |

| Método            | Posición del pico de absorción UV-vis (nm) | Relación atómica O/C | Estabilidad en disolventes  | Conductividad eléctrica (S/m)  | Ref. |
|-------------------|--|----------------------|---|--|------|
| Vitamina C        | >264                                       | Desconocida          | Estable en agua   | ~800   | 39   |
|                   | Desconocida                                | Desconocida          | Estable en agua   | 14.1   | 40   |
|                   | Desconocida                                | Desconocida          | Dispersiones acuosas estabilizadas por el surfactante no-iónico Triton-X100 | 15x10 <sup>2</sup>   | 41   |
|                   | 268  | 0.08 (0.43)          | Estable en agua, DMF, NMP   | 7700   | 27   |
| Sacarosa          | 261  | Desconocida          | Estable en agua   | Desconocida  | 42   |
| BSA               | 268  | Desconocida          | Estable en medios acuosos ácidos y básicos (precipita a pHs intermedios)    | Desconocida  | 43   |
| Aluminio en polvo | Desconocida                                | 0.05 (0.33)          | Desconocida   | 2.1x10 <sup>3</sup>  | 52   |
| Electroquímico    | Desconocida                                | Desconocida          | Sólido  | Desconocida  | 46   |
|                   | Desconocida                                | Desconocida          | Precipita en agua   | 3.5x10 <sup>3</sup>  | 48   |
|                   | Desconocida                                | Desconocida          | Sólido  | Desconocida  | 49   |
|                   | 270***                                     | 0.04 (0.69)          | Película sólida   | 8.5x10 <sup>3</sup>  | 53   |
|                   | Desconocida                                | Desconocida          | Película sólida   | 1.43 x 10 <sup>4</sup> (con tratamiento térmico a 100 °C durante 60 min) | 50   |

**Tabla 1. Significado de los acrónimos:**

DMF: N,N-dimetilformamida; NMP, N-metil-2-pirrolidona; PC: carbonato de propileno; DMAc: N,N-dimetilacetamida; BSA: albúmina de suero bovino.

\*Estimada a partir de la relación molar de carbono sp<sup>2</sup> a carbono oxidado sp<sup>3</sup>, suponiendo una relación molar de 1 para el oxígeno y el carbono sp<sup>3</sup> oxidado.

\*\*Calculada a partir de los porcentajes atómicos de O (datos XPS) suponiendo que el O y el C son los únicos elementos presentes en el material no reducido y el reducido.

\*\*\*Datos obtenidos para películas de diferente espesor en el rango de los nm (el resto de los valores corresponden a dispersiones en medios líquidos).

## Agradecimientos

Los autores agradecen las subvenciones recibidas del MICINN (proyecto MAT2008-05700) y el PCTI del Principado de Asturias (proyecto IB09-151). M.J.F.-M. agradece al MICINN la concesión de una beca predoctoral. L.G. agradece al CSIC la concesión de un contrato postdoctoral (JAE-Doc).

## Referencias

- Trabajo basado en el artículo de revisión: J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, M. J. Fernández-Merino, L. Guardia, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, J. Mater. Chem., 2011, 21, 298.
- K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Science, 2004, 306, 666.
- K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2005, 102, 10451.
- A. K. Geim, K. S. Novoselov, Nature Mater., 2007, 6, 183.
- A. K. Geim, Science, 2009, 324, 1530.
- X. Du, I. Skachko, F. Duerr, A. Luican, E. Y. Andrei, Nature, 2009, 462, 192.
- C. Lee, Q. Y. Li, W. Kalb, X. Z. Liu, H. Berger, R. W. Carpick, J. Hone, Science, 2010, 328, 76.
- C. N. R. Rao, K. Biswas, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, J. Mater. Chem., 2009, 19, 2457.
- C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj, Angew. Chem. Int. Ed., 2009, 48, 7752.
- M. J. Allen, V. C. Tung, R. B. Kaner, Chem. Rev., 2010, 110, 132.
- K. P. Loh, Q. Bao, P. K. Ang, J. Yang, J. Mater. Chem., 2010, 20, 2277.
- G. Eda, M. Chhowalla, Adv. Mater., 2010, 22, 2392.
- S. Stankovich, R. D. Piner, X. Chen, N. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, J. Mater. Chem., 2006, 16, 155.
- S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, Nature, 2006, 442, 282.
- S. Stankovich, R. D. Piner, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, Carbon, 2006, 44, 3342.
- B. C. Brodie, Ann. Chim. Phys., 1860, 59, 466.
- L. Staudenmaier, Ber. Deut. Chem. Ges., 1898, 31, 1481.
- W. Hummers, R. Offeman, J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 1339.
- D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, R. S. Ruoff, Chem. Soc. Rev., 2010, 39, 228.
- S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, Carbon, 2007, 45, 1558.
- D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. G. Wallace, Nature Nanotech., 2008, 3, 101.
- S. Park, R. S. Ruoff, Nature Nanotech., 2009, 4, 217.
- S. Park, J. An, I. Jung, R. D. Piner, S. J. An, X. Li, A. Velamakanni, R. S. Ruoff, Nano Lett., 2009, 9, 1593.
- S. Villar-Rodil, J. I. Paredes, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, J. Mater. Chem., 2009, 19, 3591.
- E. W. Schmidt, Hydrazine and its derivatives, Wiley-Interscience, New York, 2001.
- X. Fan, W. Peng, Y. Li, X. Li, S. Wang, G. Zhang,

- F. Zhang, *Adv. Mater.*, 2008, 20, 4490.
- <sup>27</sup> M. J. Fernández-Merino, L. Guardia, J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 6426.
- <sup>28</sup> H. C. Schniepp, J.-L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson, R. K. Prud'homme, R. Car, D. A. Saville, I. A. Aksay, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 8535.
- <sup>29</sup> M. J. McAllister, J. L. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu, M. Herrera-Alonso, D. L. Milius, R. Car, R. K. Prud'homme, I. A. Aksay, *Chem. Mater.*, 2007, 19, 4396.
- <sup>30</sup> L. J. Cote, R. Cruz-Silva, J. Huang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131, 11027.
- <sup>31</sup> Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, A. Velamakanni, R. D. Piner, R. S. Ruoff, *Carbon*, 2010, 48, 2118.
- <sup>32</sup> Y. Zhou, Q. Bao, L. A. L. Tang, Y. Zhong, K. P. Loh, *Chem. Mater.*, 2009, 21, 2950.
- <sup>33</sup> A. V. Murugan, T. Muraliganth, A. Manthiram, *Chem. Mater.*, 2009, 21, 5004.
- <sup>34</sup> W. Chen, L. Yan, *Nanoscale*, 2010, 2, 559.
- <sup>35</sup> W. Chen, L. Yan, P. R. Bangal, *Carbon*, 2010, 48, 1146.
- <sup>36</sup> G. Wang, J. Yang, J. Park, X. Gou, B. Wang, H. Liu, J. Yao, *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112, 8192.
- <sup>37</sup> Y. Si, E. T. Samulski, *Nano Lett.*, 2008, 8, 1679.
- <sup>38</sup> H.-J. Shin, K. K. Kim, A. Benayad, S.-M. Yoon, H. K. Park, I.-S. Jung, M. H. Jin, H.-K. Jeong, J. M. Kim, J.-Y. Choi, Y. H. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, 19, 1987.
- <sup>39</sup> J. Zhang, H. Yang, G. Shen, P. Cheng, J. Zhang, S. Guo, *Chem. Comm.*, 2010, 46, 1112.
- <sup>40</sup> J. Gao, F. Liu, Y. Liu, N. Ma, Z. Wang, X. Zhang, *Chem. Mater.*, 2010, 22, 2213.
- <sup>41</sup> V. Dua, S. P. Surwade, S. Ammu, S. R. Agnihotra, S. Jain, K. E. Roberts, S. Park, R. S. Ruoff, S. K. Manohar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49, 2154.
- <sup>42</sup> C. Zhu, S. Gao, Y. Fang, S. Dong, *ACS Nano*, 2010, 4, 2429.
- <sup>43</sup> J. Liu, S. Fu, B. Yuan, Y. Li, Z. Deng, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 7279.
- <sup>44</sup> M. C. Kim, G. S. Hwang, R. S. Ruoff, *J. Chem. Phys.*, 2009, 131, 064704.
- <sup>45</sup> X. Gao, J. Jang, S. Nagase, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 832.
- <sup>46</sup> G. K. Ramesha, S. Sampath, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 7985.
- <sup>47</sup> Z. Wang, Z. Zhou, J. Zhang, F. Boey, H. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113, 14071.
- <sup>48</sup> H.-L. Guo, X. -F. Wang, Q.-Y. Qian, F.-B. Wang, X.-H. Xia, *ACS Nano*, 2009, 3, 2653.
- <sup>49</sup> Y. Shao, J. Wang, M. Engelhard, C. Wang, Y. Lin, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 743.
- <sup>50</sup> S. J. An, Y. Zhu, S. H. Lee, M. D. Stoller, T. Emilsson, S. Park, A. Velamakanni, J. An, R. S. Ruoff, *J. Phys. Chem Lett.*, 2010, 1, 1259.
- <sup>51</sup> Y. Zhu, M. D. Stoller, W. Cai, A. Velamakanni, R. D. Piner, D. Chen, R. S. Ruoff, *ACS Nano*, 2010, 4, 1227.
- <sup>52</sup> Z. Fan, K. Wang, T. Wei, J. Yan, L. Song, B. Shao, *Carbon*, 2010, 48, 1670.
- <sup>53</sup> M. Zhou, Y. Wang, Y. Zhai, J. Zhai, W. Ren, F. Wang, S. Dong, *Chem. Eur. J.*, 2009, 15, 6116.