

Nanocompòsits d'òxid de grafè reduït decorat amb nanopartícules superparamagnètiques d'òxid de ferro

Reduced graphene oxide nanocomposites decorated with superparamagnetic iron oxide nanoparticles

Arnau Bertran Inglada,^{1,2} Stefania Sandoval,¹ Judith Oro-Solé,¹ Àlvar Sánchez² i Gerard Tobías Rossell¹

¹ Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC)

² Universitat Autònoma de Barcelona. Departament de Física

Resum: La preparació i caracterització, ràpides i senzilles però alhora acurades, de nanocompòsits són punts clau per a la seva transferència al mercat. Aquest article presenta la síntesi de nanocompòsits d'òxid de grafè reduït (RGO) decorat amb nanopartícules d'òxid de ferro superparamagnètiques (SPION), amb control de la mida i la quantitat de nanopartícules sobre les làmines d'RGO, per mitjà d'un procés *in situ* d'una sola etapa assistit per microones. La descomposició d'oleat de ferro en presència d'àcid oleic com a estabilitzant estèric ha adreçat el problema de l'elevada aglomeració de les nanopartícules que apareix en estudis anteriors i n'ha millorat la monodispersitat d'una manera substancial. Aquests resultats s'han comparat amb els d'un mètode típic sense estabilització estèrica. Finalment s'ha provat que l'ajust d'un model nucli-closca (*core-shell*) de nanopartícula a les corbes d'imantació mesurades mitjançant un dispositiu SQUID, considerant una distribució log-normal, és un mètode de determinació de mida de partícula preferible enfront del típic mesurament directe d'histogrames en imatges de microscòpia electrònica de transmissió (TEM), per la rapidesa i millor representativitat que suposa del conjunt de la mostra.

Paraules clau: Òxid de grafè reduït, nanopartícules d'òxid de ferro, superparamagnetisme, síntesi assistida per microones.

Abstract: *The preparation and characterization of composite nanomaterials in a fast and easy manner are essential for their transfer to market. This paper discusses the synthesis of reduced graphene oxide (RGO) nanocomposites decorated with superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs), with control of sizes and coverages through a one-step in situ microwave-assisted process. The decomposition of iron oleate in the presence of oleic acid as a steric stabilizer has addressed the problem of the high degree of nanoparticle agglomeration observed in previous reports, and it has significantly improved monodispersity. These results have been compared with those of a typical method without steric stabilizers. Lastly, the particle size determination method based on the fitting of a core-shell nanoparticle model to the magnetization curves measured by SQUID, assuming a log-normal distribution, has been shown to be a good alternative to the typical direct measurement of nanoparticles on TEM micrographs, thanks to its speed and better sample representativity.*

Keywords: *Reduced graphene oxide, iron oxide nanoparticles, superparamagnetism, microwave-assisted synthesis.*

Introducció

El camp de la nanotecnologia i els nanomaterials ha experimentat una gran expansió en les últimes dècades, gràcies al desenvolupament d'instrumentació i tècniques experimentals que han fet possible l'estudi i la manipulació de la matèria a la nanoescala. Les nanopartícules magnètiques, i en concret les nanopartícules d'òxid de ferro (ION), han despertat un interès remarcable a causa del fenomen del superparamagnetisme, pel qual un conjunt de partícules de material ferromagnètic o ferrimagnètic es com-

porta de manera paramagnètica des del punt de vista macroscòpic. Les ION superparamagnètiques (SPION) han trobat aplicacions en àmbits com la separació magnètica en catàlisi i el tractament d'aigües residuals [1], o la biomedicina [2-4]. En biomedicina, les SPION ofereixen la possibilitat de dur a terme simultàniament diagnòstic i teràpia locals, gràcies a la seva mida subcel·lular, com a agents de contrast per a la imatge per ressonància magnètica (MRI) [2], vehicles d'administració de fàrmacs [3] i agents d'hipertèrmia magnètica [4].

Un altre nanomaterial que ha centrat l'interès científic i tecnològic en els darrers anys ha estat el grafè [5]. Aquest material de carboni bidimensional presenta unes propietats físiques fascinants, com ara el transport balístic de càrrega, una conductivitat tèrmica elevada o una resistència mecànica enorme [6], de manera que és idoni per a un gran nombre

Correspondència: Gerard Tobías Rossell
Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC)
Campus de la UAB, Bellaterra. 08193 Cerdanyola del Vallès
Tel.: +34 935 801 853. Fax: +34 935 805 729
A/e: gerard.tobias@icmab.es

d'aplicacions tecnològiques [7-11]. La seva química, relativament limitada, es pot expandir notablement per mitjà de la introducció de grups funcionals oxigenats en l'estructura de carboni, i es converteix així en òxid de grafè (GO), un material hidrofílic amb una elevada àrea superficial per unitat de massa i un ampli ventall de vies de funcionalització [12-14]. Aquestes característiques fan que sigui un substrat ideal per a la dispersió de nanopartícules en aplicacions en solució [14].

Les propietats remarcables de les SPION i el GO es poden combinar en nanocompòsits, que estan essent extensament investigats per a aplicacions tecnològiques [15-17] i biomèdiques [18-26]. La incorporació de GO té certs avantatges respecte de les SPION lliures per a aplicacions biomèdiques. Les làmines de grafè, amb unes mides típiques d'uns centenars de nanòmetres, presenten temps de vida mitjans en sang més elevats que les nanopartícules [4]. A més, els grups funcionals del GO fan possible diferents vies de biofuncionalització del material, que s'afegeixen a les ja disponibles per a la superfície de les nanopartícules. En el cas concret de la hipertèrmia magnètica, l'elevada conductivitat tèrmica del grafè millora la transferència de calor en ferrofluids, que d'una altra manera en general és poc eficient.

La transferència de les aplicacions dels nanocompòsits de GO-SPION al mercat requereix un mètode de síntesi senzill, eficaç, econòmic i escalable a grans quantitats. Els mètodes de síntesi assistida per microones satisfan aquests requisits i aprofiten l'elevada capacitat d'absorció de microones del GO, de manera que causen un escalfament selectiu de les làmines de grafè i afavoreixen la formació de les nanopartícules en la seva superfície [27]. Diversos estudis han mostrat la preparació de nanocompòsits de GO-SPION seguint mètodes assistits per microones, tant en solució aquosa com orgànica, usant diferents sals inorgàniques de ferro com a precursors [27-30]. No obstant això, en tots els casos s'han obtingut nanopartícules significativament aglomerades i amb distribucions de mida amples, característiques poc desitjables en aplicacions sotmeses a un control estricte, com és el cas de les biomèdiques.

En aquest estudi, s'ha decorat GO amb SPION ben dispersades i amb distribucions de mida estretes mitjançant un procés assistit per microones, utilitzant oleat de ferro(III) com a precursor, àcid oleic com a estabilitzant i alcohol benzílic com a dissolvent. El recobriment de les làmines de GO i la mida de les SPION s'han modulats variant la relació Fe:GO en la síntesi, i els materi-

als s'han caracteritzats extensament per microscòpia electrònica de transmissió (TEM), anàlisi tèrmica i magnetometria. Aquests nanocompòsits s'han comparat amb materials sintetitzats seguint un mètode típic assistit per microones, usant acetat de ferro(II) com a precursor i en absència d'estabilitzants. Finalment, el mètode de determinació de la mida de partícula a partir de les corbes d'imantació s'ha estudiat com a alternativa més ràpida i representativa al mesurament individual de partícules en imatges de TEM, amb resultats comparables.

Part experimental

Preparació de GO

El GO es va preparar a partir de grafit en pols seguint un mètode de Hummers modificat [31]. En un matràs de fons rodó es van barrejar 2,5 g de grafit en pols (< 20 µm, Sigma-Aldrich) i 57,5 mL d'àcid sulfúric concentrat (95-97 %, Scharlab), i la mescla es va deixar refredar fins a 0 °C en un bany de gel. A continuació es van afegir lentament 1,25 g de nitrat de sodi (> 99,0 %, Sigma-Aldrich) i la mescla resultant es va deixar refredar durant 30 min. Tot seguit es van afegir a poc a poc 7,5 g de permanganat de potassi (> 99,0 %, Sigma-Aldrich), sempre mantenint la temperatura per sota dels 20 °C. La mescla es va escalfar fins a 35 °C en agitació contínua durant 30 min. Després es van afegir molt lentament 115 mL d'aigua destil·lada i la mescla es va mantenir a reflux a 98 °C durant 2 h. Finalment s'hi van afegir 500 mL d'aigua destil·lada i 2,5 mL de peròxid d'hidrogen al 30 %, i es va deixar refredar a temperatura ambient. La suspensió resultant va reposar durant dos dies i es va concentrar per decantació. El concentrat es va rentar fins a pH neutre amb cicles de centrifugació a 20 000 rpm durant 15 min i redispersió en aigua destil·lada, i el sòlid resultant es va assecar a 60 °C durant tres dies. Abans d'ésser utilitzat, el sòlid es va triturar en un morter d'àngata fins a obtenir-ne una pols fina.

Decoració d'RG0 amb SPION

Les mostres d'RG0-SPION es van preparar seguint una síntesi assistida per microones en alcohol benzílic, prèviament publicada [27, 30]. En resum, 15 mg del GO preparat anteriorment i 5 mL d'alcohol benzílic (99,8 %, Sigma-Aldrich) es van posar en un tub de vidre de 10 mL per a microones sintètic i es van

tractar en un bany d'ultrasons durant 30 min. A continuació es va afegir la quantitat corresponent d'acetat de ferro(II) (> 99 %, Sigma-Aldrich) (3,7, 7,4, 14,8 i 29,5 g, per a les mostres GOAc1, GOAc2, GOAc3 i GOAc4, respectivament) i es va agitar la mescla. Tot seguit es va col·locar el tub dins del forn de microones (Discover Explorer Hybrid, CEM) i es va executar un programa de dues etapes: primerament, la mostra es va escalfar a 56 °C durant 5 min i, a continuació, es va mantenir la temperatura fins a 176 °C durant 10 min, a una freqüència de 2,45 GHz i una potència de 300 W. Un cop refredada a temperatura ambient, la suspensió resultant es va filtrar per succió usant una membrana de policarbonat (0,2 µm, Whatman) i es va rentar generosament amb aigua destil·lada. Finalment la pols es va assecar durant una nit a 60 °C.

Com a control, es va tractar GO seguint el mateix procediment anterior, però sense afegir-hi acetat de ferro (mostra GO-MW).

Decoració d'RGO amb SPION estabilitzades estèricament

Les SPION recobertes d'oleat es van sintetitzar *in situ* sobre GO per mitjà d'un procés de descomposició tèrmica d'un complex d'oleat de ferro(III) assistit per microones. L'oleat de ferro(III) es va sintetitzar seguint un procediment reportat prèviament [32]. Es van barrejar 5,4 g (20 mmol) de clorur de ferro(III) hexahidratat (> 99,9 %, Sigma-Aldrich) i 18,25 g (60 mmol) d'oleat de sodi (> 97 %, Tokio Chemical Industry) en un matràs de fons rodó. A continuació es van afegir 40 mL d'etanol, 30 mL d'aigua destil·lada i 70 mL d'hexà, i la mescla es va mantenir a reflux amb agitació magnètica durant 4 h. Un cop refredat a temperatura ambient, la fase orgànica es va rentar tres vegades amb 15 mL d'aigua destil·lada. Finalment es va evaporar l'hexà al buit i el producte es va assecar a 60 °C durant dos dies.

Per a la decoració de l'RGO amb SPION es va utilitzar un procés basat en mètodes no assistits per microones publicats anteriorment [32, 33]. Una solució del complex d'oleat de ferro(III) preparat prèviament (19,6, 39,1, 78,3 i 156,5 g per a les mostres GO01e1, GO01e2, GO01e3 i GO01e4, respectivament) en 2,5 mL d'alcohol benzílic es va barrejar amb àcid oleic (> 70 %, Fisher) (4, 8, 16 i 32 µL, respectivament). Es va preparar per separat una suspensió amb 15 mg de GO

en 2,5 mL d'alcohol benzílic, i es tractà en un bany d'ultrasons durant 30 min. A continuació, la solució d'oleat de ferro i la suspensió de GO es van barrejar en un tub per a microones de 10 mL i es va executar el mateix programa de temperatura usat anteriorment. Un cop freda, la mescla es va precipitar magnèticament i el sòlid es va rentar tres vegades amb 15 mL d'hexà. Finalment el producte es va assecar durant la nit a 60 °C.

Les quantitats d'oleat de ferro utilitzades són tals que la ràtio Fe:GO en pes en les mostres GO01e és la mateixa que en les mostres GOAc corresponents.

Caracterització

Els espectres infraroigs de transformada de Fourier (FTIR) de l'àcid oleic comercial i de l'oleat de ferro(III) preparat es van mesurar de 10000 a 4500 cm⁻¹ (Spectrum One, Perkin Elmer). Les mostres es van preparar evaporant gota a gota solucions concentrades dels productes sobre pastilles de bromur de potassi (99,95 %, Sigma-Aldrich).

Les imatges es van adquirir en el microscopi electrònic de transmissió JEM1210 (JEOL), a un voltatge d'acceleració de 120 KV. De cada mostra es va mesurar el diàmetre d'unes 400 nanopartícules utilitzant el programa de tractament d'imatges ImageJ. Per a la seva observació en el TEM, les mostres es van preparar deixant evaporar una gota d'una suspensió diluïda del material en etanol (> 99,98 %), sobre una reixeta de coure (Lacely, Carbon Film 200 Mesh Copper). Les suspensions van ser prèviament ultrasonificades durant 1 minut.

Les corbes d'anàlisi termogravimètrica (TGA) i calorimetria diferencial d'escombratge (DSC) es van mesurar amb un sistema de TGA/DSC simultani (NETZSCH-STA 449 F1 Jupiter), entre 25 °C i 800 °C a una velocitat de 10 °C/min, en atmosfera oxidant (flux d'aire).

Els patrons de difracció de raigs X (XRD) es van mesurar amb un difractòmetre de pols (D-500, Siemens) usant un ànode de Cu ($K_{\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$), entre $2\theta = 5^{\circ}$ i $2\theta = 90^{\circ}$, amb increments de $0,02^{\circ}$. La mida mitjana de les partícules es va estimar usant la fórmula de Scherrer

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (1)$$

on $K = 0,9$ [34], $\lambda = 0,15406$ nm, β és l'amplada de pic a mitja alçada i θ és l'angle de Bragg.

Els espectres fotoelectrònics de raigs X (XPS) es van mesurar amb un analitzador d'energia semiesfèric (PHOIBOS 150, SPECS) instal·lat en una cambra d'alt buit. Les mostres es van preparar evaporant solucions concentrades en etanol sobre substrats de silici de 5×5 mm.

Les corbes d'imantació de les mostres compactades dins de càpsules de gelatina es van mesurar entre camps magnètics de -50 kOe a 50 kOe a temperatures de 10 K i 300 K, usant un magnetòmetre SQUID (MPMS-XL, Quantum Design) utilitzat en el mode RSO. La petita contribució diamagnètica de la càpsula es va restar en cada cas per obtenir la corba d'imantació real de la mostra.

Determinació de la mida de partícula a partir de les corbes d'imantació

Seguint el mètode introduït per Chen *et al.* [35], les distribucions de mida de les nanopartícules es van determinar ajustant la funció de Langevin

$$L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x} \quad (2)$$

a les corbes d'imantació mesurades amb SQUID a 300 K, on $x = \mu_0 M_s v H / (k_B T)$ i M_s és la imantació espontània. Es va considerar que els volums de les nanopartícules (v) seguien una distribució log-normal

$$p(v; u, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma v}} \exp\left[-\frac{(\ln v - u)^2}{2\sigma^2}\right], \quad (3)$$

on $u \equiv \ln v_0$ i σ són la mitjana i la distribució estàndard de $\ln v$, i v_0 és la mediana del volum de les partícules. Es va fer servir un model de nanopartícula nucli-closca, amb un nucli ferrimagnètic monodomini de volum v_c i d'imantació espontània $\mu_0 M_s = 0,55$ T [35], valor entre les imantacions de saturació macroscòpiques de la maghemita (50 T) i la magnetita ($0,60$ T) a 300 K, i una closca paramagnètica de gruix δ , volum v_s i susceptibilitat χ_{pm} . Per als ajustos es van fixar els valors de la constant de Boltzmann ($k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K), la

permeabilitat magnètica del buit ($\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m) i la temperatura de l'experiment ($T = 300$ K), i es van variar els paràmetres morfològics i magnètics del model de nanopartícula. Prèviament, les dades experimentals es van convertir al sistema internacional d'unitats ($\mu_0 M$ (T) vs. $\mu_0 H$ (T)) fent servir la densitat de la maghemita (4870 kg/m³ [36]), havent restat la massa i la contribució magnètica de l'RGO, i el camp magnètic aplicat es va corregir pels efectes de desimantació segons

$$H_{corr} = H - N_m M(H), \quad (4)$$

on H_{corr} és el camp magnètic corregit i $N_m = 1/3$ és el factor magnetomètric de desimantació d'una esfera [37].

L'expressió per a la corba d'imantació simulada

$$M(H) = \int_0^\infty \frac{p(D)}{v(D)} \left[M_s v_c(D) L(x) + v_s(D) \chi_{pm} H \right] dD \quad (5)$$

es va avaluar numèricament entre valors de camp magnètic aplicat $\mu_0 H$ de 0 a 5 T. La distribució log-normal $p(D)$ s'ha expressat en funció del diàmetre de partícula (D), segons la relació

$$v = \frac{\pi}{6} D^3. \quad (6)$$

A partir de les distribucions log-normals obtingudes dels millors ajustos es va calcular la mitjana del diàmetre ponderada pel nombre de partícules:

$$D_{nd} = \frac{\int_0^\infty p(v; u, \sigma) v^{-1} D(v) dv}{\int_0^\infty p(v; u, \sigma) v^{-1} dv}, \quad (7)$$

que és la quantitat comparable a la mitjana del diàmetre obtinguda comptant partícules en les imatges de TEM.

Resultats i discussió

GO i RGO

La preparació efectiva d'òxid de grafè es va confirmar per TEM (figura 1a). L'elevada transparència de les làmines indica que contenen poques capes de GO. El difractograma de raigs X mostra una distància interplanària (002) de $6,51$ Å (figura 1b), molt més gran que la del grafít. Aquest valor disminueix fins a

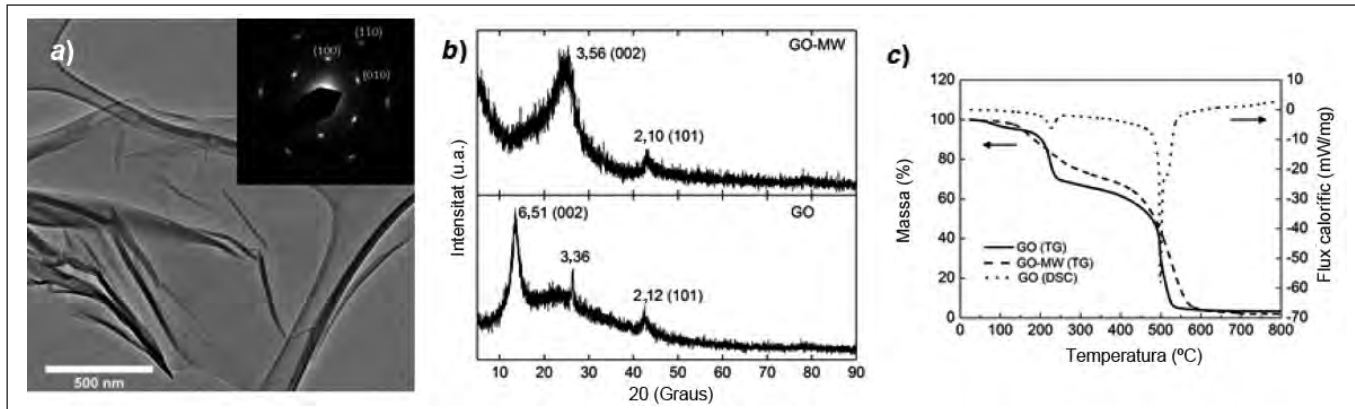


FIGURA 1. Caracterització de les mostres GO i GO-MW. a) Imatge de TEM d'una làmina de GO amb el patró de difracció corresponent (SAED, insert). b) Difractograms de pols de GO-MW (a dalt) i GO (a baix), mesurats amb $\text{Cu K}\alpha$. c) Anàlisi tèrmica del GO (línia sòlida) i del GO-MW (línia discontinua), i corba de DSC del GO (línia puntejada), mesurades a $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Elaboració pròpia.

3,36 Å després del tractament de microones en alcohol benzílic, que indica un reapilament de les làmines. La pujada de la línia de base al voltant dels 25° posa de manifest la presència de material poc exfoliat. La corba d'anàlisi tèrmica del GO mostra una lleugera pèrdua de pes inicial al voltant de $100\text{ }^\circ\text{C}$ associada a pèrdua d'aigua adsorbida, i dos esdeveniments més marcats que s'inicien a $209\text{ }^\circ\text{C}$ i $493\text{ }^\circ\text{C}$, corresponents a la pèrdua de grups funcionals (c. 29 % en pes) i a la combustió completa de la xarxa conjugada del material, respectivament (figura 1c). La corba de DSC revela que aquesta combustió final implica diferents esdeveniments a temperatures una mica distintes, a causa dels diversos graus d'oxidació i exfoliació de les làmines de GO (les làmines més oxidades i exfoliades cremen a temperatures més baixes). La pèrdua de pes més petita deguda a grups funcionals (18,3 %) i l'increment de la temperatura de combustió ($562\text{ }^\circ\text{C}$) en la mostra GO-MW indiquen l'efecte reductor del tractament de microones en alcohol benzílic [27]. Els espectres d'XPS d'alta resolució en C1s i O1s confirmen aquest efecte reductor, amb ràtios atòmiques O/C de 0,33 i 0,12 per a GO i GO-MW, respectivament. El grup oxidat més làbil és el C=O, que també és el més abundant en el GO preparat, mentre que els grups hidroxil i epòxid són els més estables (taula 1). Aquestes estabilitats relatives de grups funcionals concorden amb estudis de recuita de GO en atmosfera inerta [38].

Nanocompòsits d'RGO-SPION

L'espectre d'FTIR de l'oleat de ferro(III) sintetitzat presenta les bandes d'estirament (*stretching*) simètric (1440 cm^{-1}) i anti-

mètric (1522 cm^{-1} i 1599 cm^{-1}) característiques dels carboxilats coordinats, la qual cosa confirma la formació del complex. La separació de 77 cm^{-1} entre les dues bandes d'estirament antisimètric indica que la coordinació dels lligands d'oleat és bidentada [39].

Les observacions amb TEM confirmen la presència de nanopartícules sobre les làmines d'RGO (figura 2). Per a una mateixa ràtio sintètica Fe:GO, les mostres GOAc contenen nanopartícules considerablement aglomerades (figura 2a-d), mentre que per a les mostres GO0le el recobriment és força menor tot i que les nanopartícules estan molt més ben dispersades (figura 2e-h). Per tant, la utilització d'àcid oleic o oleat com a estabilitzador ha reduït amb èxit l'aglomeració de les nanopartícules.

El recobriment de les làmines en augmentar la ràtio Fe:GO s'incrementa d'una manera clara. En la mostra GOAc4 (figura 2d), la baixa transmissió d'electrons suggereix que les nanopartícules estan apilades les unes sobre les altres, mentre que en la mostra GO0le4 (figura 2h) s'observa un millor recobriment de la làmina d'RGO. Les mostres sintetitzades a ràtios Fe:GO més baixes presenten graus de recobriment parcials. No obstant això, en la mostra GOAc1 (figura 2a) es manté la tendència a l'aglomeració, amb les nanopartícules que formen agregats petits. Els recobriments més baixos obtinguts quan s'usa el precursor d'oleat de ferro s'expliquen, per tant, tenint en compte que la nucleació a la superfície de les nanopartícules no és possible, ja que estan recobertes de lligands d'oleat. En conseqüència, el recobriment màxim de les làmines d'RGO queda limitat a una monocapa de nanopartícules. La distribució heterogènia de les nanopartícules sobre les làmines d'RGO en les mostres

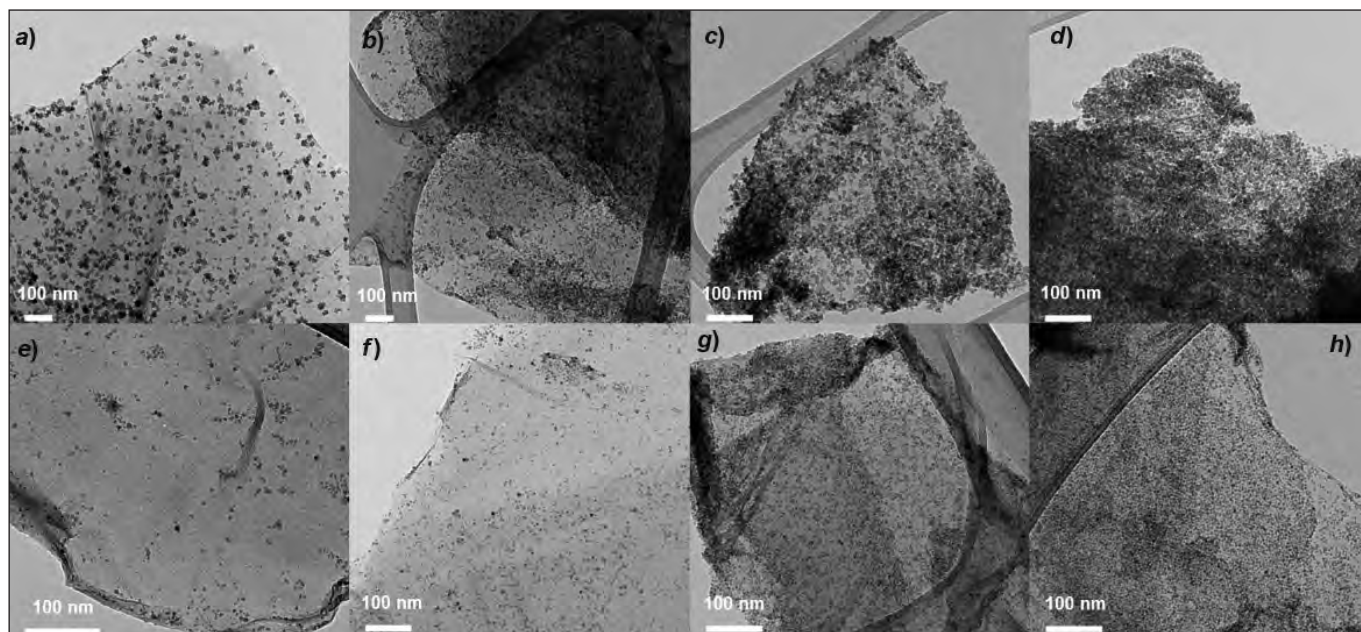


FIGURA 2. Imatges de TEM de les mostres a) GOAc1, b) GOAc2, c) GOAc3, d) GOAc4, e) GOOle1, f) GOOle2, g) GOOle3 i h) GOOle4. Elaboració pròpia.

GOOle1 (figura 2e) i GOOle2 (figura 2f) és probablement deguda a la distribució també heterogènia dels defectes superficials en el GO de partida, que actuen com a punts de nucleació.

Els histogrames de distribució de diàmetre de partícula es presenten en la figura 3. Les mostres sintetitzades a partir d'oleat de ferro (figura 3e-h) tenen distribucions notablement més estretes que les formades a partir d'acetat amb la mateixa ràtio Fe:GO (figura 3a-d). Això és conseqüència de la utilització d'un estabilitzador estèric com l'oleat, que afavoreix el creixement controlat per difusió i, per tant, la monodispersitat. També presenten medianes del diàmetre de partícula més petites en comparació amb les de les mostres d'acetat.

Les distribucions de mida més simètriques s'obtenen per a les ràtios Fe:GO més elevades. La reducció d'aquesta ràtio fa que les distribucions esdevinguin més amples i asimètriques, i que el seu màxim es desplaci cap a l'origen. Atès que estadísticament no és correcta la determinació de mitjanes en distribucions no simètriques [40], a la figura 3 s'han inclòs les medianes en tots els casos. Les mostres que tenen un major recobriment, amb histogrames més simètrics, presenten mitjanes de $7,27 \pm 0,09$ i $8,00 \pm 0,09$ nm (GOAc3, GOAc4), i de $4,95 \pm 0,04$ i $4,98 \pm 0,05$ nm (GOOle3, GOOle4). Els patrons d'XRD de les mostres GOAc3 i GOOle3 presenten els mateixos pics de difracció (figures 4a i 4b). Els pics corresponents a l'RG0 (plans (0 0 2) i (1 0 1)) s'han indicat amb un asterisc (*).

Els altres pics encaixen bé amb les distàncies interplanàries i intensitats relatives tant de la maghemita (PDF 39-1346) [41] com de la magnetita (PDF 19-0629) [41]. La intensitat més baixa d'aquests pics en la mostra GOOle3 (figura 4b) és deguda al menor recobriment d'aquesta. Tot i que a partir del difractograma no és possible distingir entre maghemita i magnetita, sí que es pot descartar la presència d'altres fases cristal·lines d'òxid de ferro.

Els diàmetres mitjans obtinguts aplicant la fórmula de Scherrer (equació 1) al pic de difracció a $\sim 35^\circ$ són $5,3 \pm 1,8$ i $4,6 \pm 1,8$ nm, per a les mostres GOAc3 i GOOle3, respectivament. Aquests diàmetres presenten incerteses molt més grans que els valors mitjans extrets dels histogrames de TEM ($7,27 \pm 0,09$ i $4,95 \pm 0,04$ nm, respectivament), a causa de l'alt nivell de soroll dels difractograms.

Les figures 4c i 4d presenten els resultats de TGA per als nanocompòsits. Les mostres GOAc (figura 4c) tenen un comportament tèrmic molt similar. La lleugera pèrdua de pes entre 200°C i 300°C indica la quantitat de grups funcionals que romanen després de la síntesi de les nanopartícules, que en tots els casos és de prop del 3%. Aquests valors són significativament més petits que en la mostra GO-MW, de manera que la formació d'òxid de ferro ha provocat una reducció addicional del GO de partida. La marcada pèrdua de pes al voltant de 360°C correspon a la combustió de l'esquelet conjugat del material.

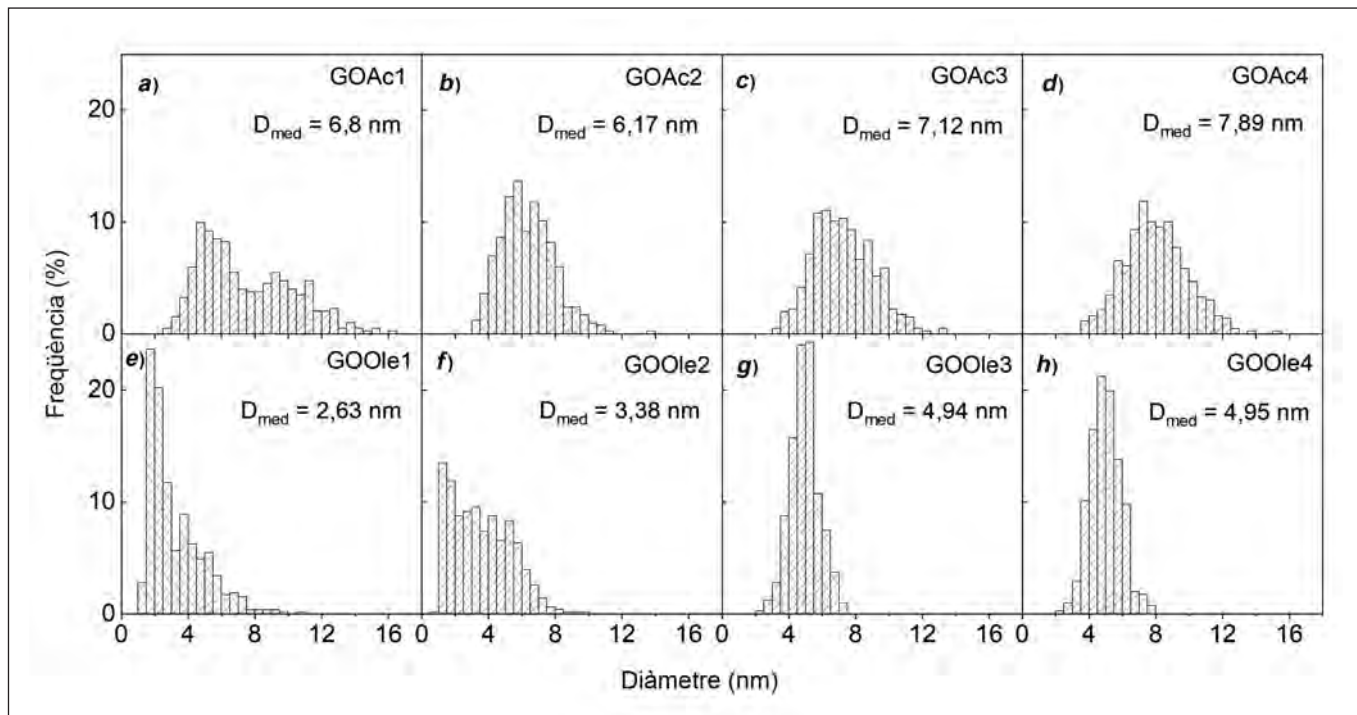


FIGURA 3. Histogrames de diàmetre de partícula per als nanocompòsits sintetitzats, obtinguts mesurant aproximadament 400 nanopartícules per mostra. La mediana del diàmetre s'ha especificat com a D_{med} . Elaboració pròpia.

Aquesta temperatura de combustió és força inferior a la del GO i el GO-MW (figura 1c), i indica que les nanopartícules catalitzen l'oxidació completa del material. El residu a 800 °C augmenta de la mostra GOAc1 a la mostra GOAc4 de manera consistent a mesura que s'incrementa el recobriment de les làmines observat amb TEM. En la síntesi de SPION amb acetat de ferro en alcohol benzilic assistida per microones, sense GO, l'oxigen necessari per a la formació de l'òxid de ferro prové de les traces d'aigua que hi ha en el medi de reacció i dels mateixos lligands d'acetat, que experimenten reaccions d'esterificació amb l'alcohol benzilic per formar acetat de benzil i ions d'hidroxil [42]. No obstant això, quan hi ha GO en el medi de reacció, cal esperar que aquest també constitueixi una font important d'oxigen per a la formació d'òxid de ferro.

Les mostres GOOle (figura 4d) presenten un comportament tèrmic diferent al descrit anteriorment. S'hi observen tres pèrdues de pes marcades, tot i que les dues primeres només estan ben separades en GOOle3. La primera pèrdua, que en tots els casos s'esdevé entre 230 °C i 240 °C, es pot associar a la pèrdua dels grups funcionals romanents en l'RG0 o a la pèrdua d'àcid oleic físiosorbit [43]. La pèrdua de pes principal correspon a la combustió de l'RG0, tot i que les irregularitats de la corba de TGA i l'amplada del pic de DSC suggereixen que tam-

bé conté algun altre esdeveniment tèrmic, com podria ser la pèrdua de lligands d'oleat quimiosorbts a la superfície de les nanopartícules, que s'ha identificat per sobre dels 300 °C en estudis anteriors [43]. El residu a 800 °C també augmenta de la mostra GOOle1 a la mostra GOOle4.

El contingut percentual en pes d'òxid de ferro en els nanocompòsits preparats es va calcular a partir de l'expressió

$$\%IO = R_2 - \frac{\left(1 - \frac{R_2}{100}\right) R_1}{1 - \frac{R_1}{100}}, \quad (8)$$

on R_1 i R_2 són els percentatges en pes de residu a 800 °C de la mostra GO-MW i la mostra en qüestió, respectivament. L'òxid de ferro es va considerar del tot oxidat (Fe_2O_3) abans de l'anàlisi tèrmica, de manera que no hauria experimentat cap canvi de pes durant el mesurament de TGA.

Els espectres d'XPS de les mostres GOAc3 i GOOle3 presenten ràtios atòmiques O/C de 0,31 i 0,26, respectivament, la qual cosa indica que hi ha hagut poca pèrdua d'oxigen durant la síntesi de les nanopartícules respecte del GO de partida. Con-

TAULA 1. Continguts elementals (en % atòmic) calculats a partir dels espectres d'XPS d'alta resolució en C1s i O1s. Elaboració pròpia.

Mostra	Contingut de C (% atòmic)					Contingut de O (% atòmic)				
	C=C	C-OH / C-O-C	C=O	O=C-O	Total	Fe-O	O=C-O	C=O	C-OH / C-O-C	Total
GO	20,7	22,1	24,8	7,6	75,2	—	2,8	19,4	2,6	24,8
GO-MW	60,0	17,1	6,8	5,2	89,1	—	1,6	3,0	6,4	11,0
GOAc3	33,3	22,6	9,0	6,3	71,2	9,0	5,2	3,2	5,1	22,5
GOOle3	45,0	18,3	6,5	6,3	76,1	6,0	7,3	2,6	4,0	19,9

siderant l'efecte reductor del tractament de microones en alcohol benzílic i tenint en compte que la pèrdua de grups funcionals en els nanocompòsits obtinguda per TGA és només del voltant d'un 3 %, la major part de l'oxigen originalment present en el GO de partida s'ha d'haver emprat en la formació d'òxid de ferro. La desconvolució dels espectres de C1s i O1s revela els mateixos tipus de C i O observats en les mostres GO i GO-MW, amb un senyal addicional assignat al Fe-O. Les composicions elementals corresponents (en % atòmic) es recullen en la taula 1. Les estabilitats dels grups funcionals durant el tractament de microones són similars a les observades en absència de precursors de ferro, amb C=O com a grup més làbil, i C-OH i C-O-C com a grups més estables.

El doblet corresponent a Fe2p_{3/2} i Fe2p_{1/2} és clarament visible en les dues mostres (figures 4e i 4f). La posició (711,2 i 724,8 eV) i separació (13,6 eV) dels dos pics concorden amb els valors publicats per al ferro(III) en nanopartícules de maghemita i hematita [44]. A més, el característic satèl·lit de ferro(III) es pot observar a 719 eV en ambdues mostres [45]. No hi ha evidències clares de la presència de ferro(II). No obstant això, el pic a 715 eV es podria atribuir al satèl·lit de ferro(II), i indicaria per tant la presència d'una petita quantitat de magnetita.

Les corbes adiabàtiques d'imantació dels nanocompòsits mesurades a 300 K es presenten en les figures 5a i 5b. En tots els casos, el camp coercitiu i la imantació romanent són zero, de

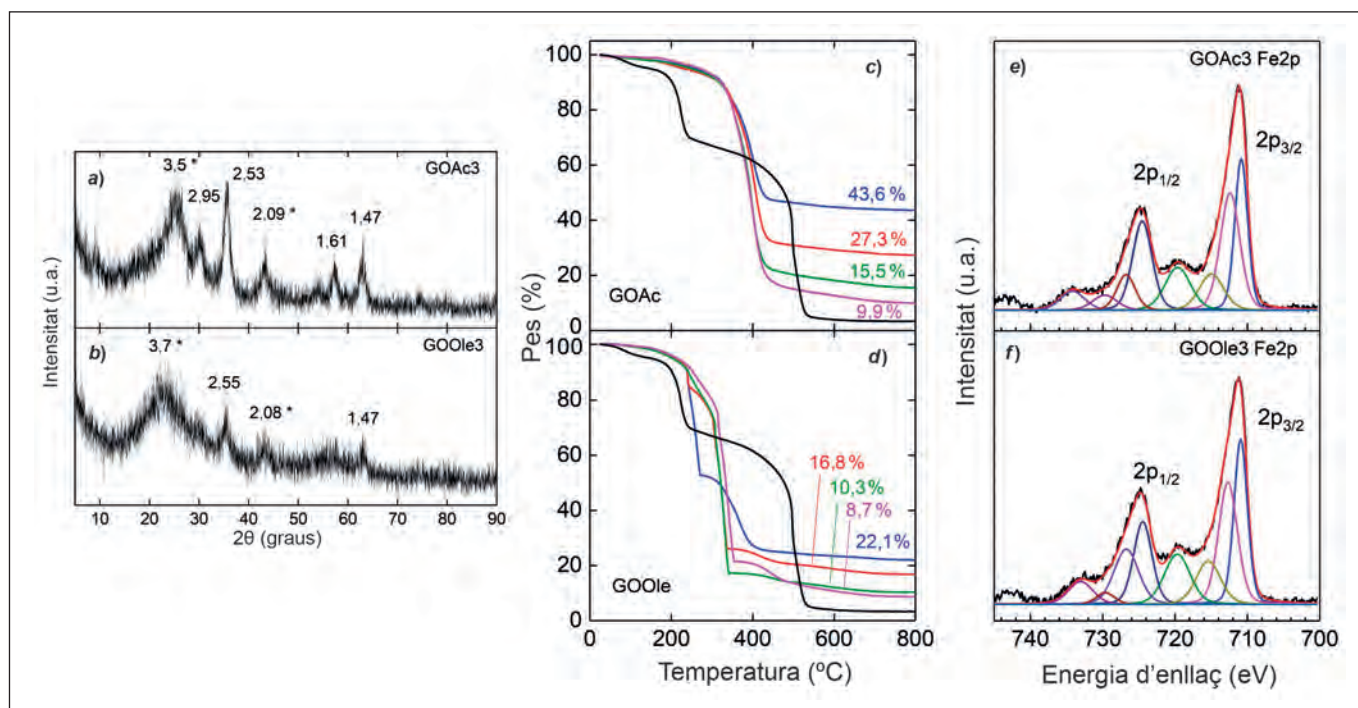


FIGURA 4. Caracterització dels nanocompòsits sintetitzats. Difractograms de pols de les mostres a) GOAc3 i b) GOOle3. Els senyals corresponents a l'RG0 s'indiquen amb asterisc (*). Corbes de TGA per a les mostres c) GOAc1 (blau), 2 (vermell), 3 (verd) i 4 (magenta); i d) GOOle1, 2, 3 i 4, seguint la mateixa llegenda de colors. A manera comparativa, també s'hi inclou la corba del GO (negre). Els residus a 800 °C, utilitzats per al càlcul del contingut d'òxid de ferro, s'han indicat com a percentatge del pes inicial. Espectres d'XPS d'alta resolució en Fe2p (negre) de les mostres e) GOAc3 i f) GOOle3, i resultats de la convolució (vermell) dels diferents senyals individuals (altres colors). Elaboració pròpia.

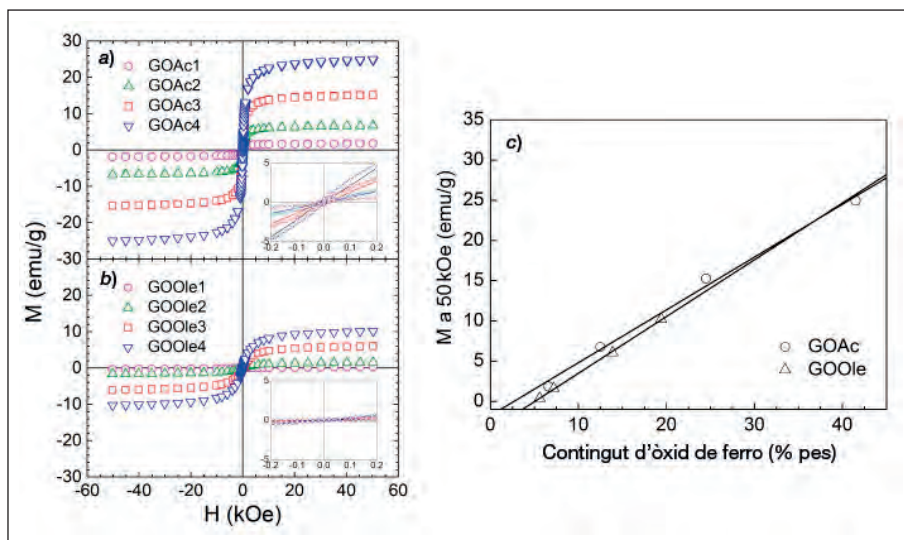


FIGURA 5. Corbes d'imantació de les mostres a) GOAc1, 2, 3 i 4; b) GOOle1, 2, 3 i 4, mesurades amb SQUID a 300 K (els requadres petits mostren ampliacions de les dades a camps baixos, la qual cosa indica la manca d'histeresi). c) Imantacions dels nanocompòsits al valor de camp magnètic aplicat de 50 kOe, extrems de les corbes de SQUID, i ajustos corresponents per regressió lineal als conjunts de mostres GOAc i GOOle. Elaboració pròpia.

manera que les nanopartícules tenen un comportament superparamagnètic a aquesta temperatura. Cal notar que les corbes no assoleixen la saturació a 50 kOe, probablement, a causa de la fracció de nanopartícules molt petites (< 3nm) [46] o la formació de defectes paramagnètics als punts d'ancoratge de les nanopartícules en l'RG0 [47]. La imantació dels nanocompòsits a 50 kOe augmenta linealment amb el contingut d'òxid de ferro (figura 5c), sense diferències significatives entre mostres que tenen continguts similars.

Determinació de la mida de partícula a partir de les corbes d'imantació

Les mostres amb nanopartícules més ben dispersades (GOOle3 i GOOle4) es van escollir per a la determinació magnètica de la mida de partícula. Els ajustos corresponents a les corbes d'imantació mesurades es presenten en la figura 6. Les representacions lineals i logarítmiques indiquen una molt bona concordança entre les dades experimentals i el model, la qual cosa suggereix que les nanopartícules sintetitzades tenen, en efecte, una estructura nucli-closca. Els paràmetres usats per als ajustos, juntament amb els diàmetres mitjans calculats, es recullen a la taula 2. La diferència entre la mitjana del diàmetre ponderada pel nombre de partícules (D_{nd}) i la mitjana del diàmetre obtinguda dels histogrames de TEM (D_{TEM}) és només del 3 % per a ambdues mostres. Pel que fa a la desviació es-

tàndard del logaritme natural del volum de partícula (σ), els valors obtinguts dels ajustos són clarament més grans que els corresponents dels histogrames (σ_{TEM}). Tenint en compte la bondat dels ajustos, això podria indicar la representativitat limitada del mètode de determinació de la mida de partícula per mitjà de TEM, ja que només considera una fracció petita del total de nanopartícules de la mostra. Aquest fet és encara més crític en el cas de nanocompòsits de carboni, en què l'heterogeneïtat del material de partida fa que la mida de partícula estigui afectada d'una manera significativa per les carac-

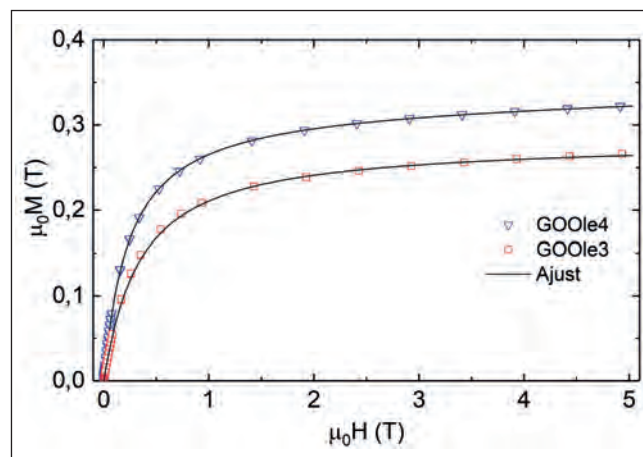


FIGURA 6. Branca positiva de les corbes d'imantació de les mostres GOOle3 (quadrats vermells) i GOOle4 (triangles blaus), en el sistema internacional d'unitats i havent restat la contribució de l'RG0, i millors ajustos calculats a partir del model de nanopartícula nucli-closca (línia negra). Elaboració pròpia.

TAULA 2. Paràmetres utilitzats per als ajustos a les corbes d'imantació de les mostres GO0le3 i GO0le4, juntament amb els paràmetres de les distribucions de mida de partícula obtingudes per TEM. Elaboració pròpia.

	GO0le3	GO0le4
D_0 (nm)	5,51	5,85
σ	0,70	0,80
δ (nm)	0,56	0,465
χ_{pm}	0,0015	0,006
$\mu_0 M_s$ (T)	0,55	0,55
D_{nd} (nm)	4,81	4,90
D_{TEM} (nm)	$4,95 \pm 0,04$	$4,98 \pm 0,05$
σ_{TEM}	0,55	0,57

D_{TEM} és la mitjana del diàmetre obtinguda dels histogrames de TEM, i σ_{TEM} , la desviació estàndard de la mitjana del volum de partícula.

terístiques de cada làmina de GO (el grau d'oxidació, l'apilament i els defectes en general). Mesurant nanopartícules en unes poques làmines d'RG0, és molt probable que s'obviïn aquelles làmines que tenen mides de partícula més extremes, amb la qual cosa s'obtenen distribucions artificialment estretes.

Conclusions

En aquest estudi s'han sintetitzat amb èxit nanocompòsits d'RG0-SPI0N, preparant primerament GO i decorant-lo a continuació amb SPI0N, per mitjà d'un procés *in situ* d'una sola etapa assistit per microones. El contingut d'òxid de ferro s'ha incrementat linealment en augmentar la ràtio sintètica Fe:GO. Per altra banda, la utilització d'oleat de ferro(III), en lloc d'acetat de ferro(II), i la introducció d'àcid oleic com a estabilitzant han permès reduir el grau d'aglomeració de les nanopartícules i aconseguir distribucions de mida més estretes. Això ha disminuït també el diàmetre mitjà de partícula i ha limitat el recobriment de les làmines d'RG0 a una sola monocapa de SPI0N. Aquests resultats s'han pogut explicar satisfactòriament en termes de nucleació heterogènia, creixement i estabilització estèrica de les nanopartícules.

Les distribucions de mida de partícula s'han determinat experimentalment a partir d'imatges de TEM i les mides mitjanes també s'han estimat a partir de l'amplada dels pics d'XRD, amb una gran incertesa a causa de l'elevat soroll dels mesuraments. Les corbes d'imantació han confirmat que els

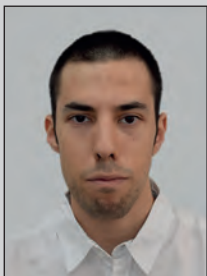
nanocompòsits eren superparamagnètics a 300 K, amb imantacions a 50 kOe que augmentaven de manera lineal amb el contingut d'òxid de ferro. Finalment s'ha aplicat el mètode de determinació de mida de partícula superparamagnètica a partir d'aquestes corbes d'imantació als nanocompòsits amb partícules estabilitzades estèricament, utilitzant un model de SPI0N nucli-closca i considerant una distribució log-normal de volums, amb molt bons resultats. Així, s'han obtingut diàmetres mitjans amb un 3 % de diferència respecte als valors de TEM, i desviacions estàndard més amples, cosa que s'ha atribuït a la representativitat limitada de les imatges de microscòpia electrònica. Aquests resultats han provat la idoneïtat del mètode de les corbes d'imantació per determinar les distribucions de mida de partícula en nanocompòsits d'RG0-SPI0N, que és molt més ràpid que el mesurament directe de nanopartícules sobre imatges de TEM utilitzat de manera habitual fins ara. El mètode és potencialment extensible a altres tipus de nanocompòsits superparamagnètics.

Referències

- [1] HUA, M.; ZHANG, S.; PAN, B.; ZHANG, W.; LV, L.; ZHANG, Q. «Heavy metal removal from water/wastewater by nanosized metal oxides: a review». *J. Hazard. Mater.*, 211 (2012), p. 317-331.
- [2] QIAO, R. R.; YANG, C. H.; GAO, M. Y. «Superparamagnetic iron oxide nanoparticles: from preparations to in vivo MRI applications». *J. Mater. Chem.*, 19 (2009), p. 6274-6293.
- [3] SUN, C.; LEE, J. S. H.; ZHANG, M. «Magnetic nanoparticles in MR imaging and drug delivery». *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 60 (2008), p. 1252-1265.
- [4] LAURENT, S.; DUTZ, S.; HÄFELI, U. O.; MAHMOUDI, M. «Magnetic fluid hyperthermia: focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles». *Adv. Colloid Interface Sci.*, 166 (2011), p. 8-23.
- [5] CASTELLS, J. «El grafè». *Revista de la Societat Catalana de Química*, 12 (2013), p. 22-34.
- [6] NOVOSELOV, K. S.; GEIM, A. K.; MOROZOV, S. V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. «Electric field effect in atomically thin carbon films». *Science*, 306 (2004), p. 666-669.
- [7] SCHWIERZ, F. «Graphene transistors: status, prospects, and problems». *Proc. IEEE*, 101 (2013), p. 1567-1584.
- [8] KIM, K. S.; ZHAO, Y.; JANG, H.; LEE, S. Y.; KIM, J. M.; KIM, K. S.; AHN, J. H.; KIM, P.; CHOI, J. Y.; HONG, B. H. «Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes». *Nature*, 475 (2009), p. 706-710.

- [9] SHAO, Y.; WANG, J.; WU, H.; LIU, J.; AKSAY, I. A.; LIN, Y. «Graphene based electrochemical sensors and biosensors: a review». *Electroanalysis*, 22 (2010), p. 1027-1036.
- [10] RAMANATHAN, T.; ABDALA, A. A.; STANKOVICH, S.; DIKIN, D. A.; HERRERA-ALONSO, M.; PINER, R. D.; ADAMSON, D. H.; SCHNIEPP, H. C.; CHEN, X.; RUOFF, R. S.; NGUYEN, S. T.; AKSAY, I. A.; PRUD' HOMME, R. K.; BRINSON, L. C. «Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites». *Nat. Nano.*, 3 (2008), p. 327-331.
- [11] CHOI, W.; LAHIRI, I.; SEELABOYINA, R.; KAN, Y. S. «Synthesis of graphene and its applications: a review». *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 35 (2010), p. 52-71.
- [12] STOBINSKI, L.; LESIAK, B.; MALOLEPSZY, A.; MAZURKIEWICZ, M.; MIERZWA, B.; ZEMEK, J.; JIRICEK, P.; BIELOSHAPKA, I. «Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods». *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, 195 (2014), p. 145-154.
- [13] DREYER, D. R.; PARK, S.; BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. «Graphite oxide». *Chem. Soc. Rev.*, 39 (2010), p. 228-240.
- [14] KEMP, K. C.; GEORGAKILAS, V.; OTYEPKA, M.; BOURLINOS, A. B.; CHANDRA, V.; KIM, N.; KEMP, K. C.; HOBZA, P.; ZBORIL, R.; KIM, K. S. «Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications». *Chem. Rev.*, 112 (2012), p. 6156-6214.
- [15] CHEN, Y.; WANG, Y.; ZHANG, H. BIN; LI, X.; GUI, C. X.; YU, Z. Z. «Enhanced electromagnetic interference shielding efficiency of polystyrene/graphene composites with magnetic Fe₃O₄ nanoparticles». *Carbon*, 82 (2015), p. 67-76.
- [16] ZHENG, J.; LV, H.; LIN, X.; JI, G.; LI, X.; DU, Y. «Enhanced microwave electromagnetic properties of Fe₃O₄/graphene nanosheet composites». *J. Alloys Compd.*, 589 (2014), p. 174-181.
- [17] WANG, L. N.; JIA, X. L.; LI, Y. F.; YANG, F.; ZHANG, L. Q.; LIU, L. P.; REN, X.; YANG, H. T. «Synthesis and microwave absorption property of flexible magnetic film based on graphene oxide/carbon nanotubes and Fe₃O₄ nanoparticles». *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014), p. 14940-14946.
- [18] YANG, X.; ZHANG, X.; MA, Y.; HUANG, Y.; WANG, Y.; CHEN, Y. «Superparamagnetic graphene oxide-Fe₃O₄ nanoparticles hybrid for controlled targeted drug carriers». *J. Mater. Chem.*, 19 (2009), p. 2710.
- [19] MA, X.; TAO, H.; YANG, K.; FENG, L.; CHENG, L.; SHI, X.; LI, Y.; GUO, L.; LIU, Z. «A functionalized graphene oxide-iron oxide nanocomposite for magnetically targeted drug delivery, photothermal therapy, and magnetic resonance imaging». *Nano Res.*, 5 (2015), p. 199-212.
- [20] CONG, H.-P.; HE, J.-J.; LU, Y.; YU, S.-H. «Water-soluble magnetic-functionalized reduced graphene oxide sheets: in situ synthesis and magnetic resonance imaging applications». *Small*, 6 (2010), p. 169-173.
- [21] CHEN, W.; YI, P.; ZHANG, Y.; ZHANG, L.; DENG, Z.; ZHANG, Z. «Composites of aminodextran-coated Fe₃O₄ nanoparticles and graphene oxide for cellular magnetic resonance imaging». *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 3 (2011), p. 4085-4091.
- [22] VENKATESHA, N.; POOJAR, P.; QURISHI, Y.; GEETHANATH, S.; SRIVASTAVA, C. «Graphene oxide-Fe₃O₄ nanoparticle composite with high transverse proton relaxivity value for magnetic resonance imaging». *J. Appl. Phys.*, 117 (2017), p. 154702.
- [23] BAI, L. Z.; ZHAO, D. L.; XU, Y.; ZHANG, J. M.; GAO, Y. L.; ZHAO, L. Y.; TANG, J. T. «Inductive heating property of graphene oxide-Fe₃O₄ nanoparticles hybrid in an AC magnetic field for localized hyperthermia». *Mater. Lett.*, 68 (2012), p. 399-401.
- [24] RAMACHANDRA KURUP SASIKALA, A.; THOMAS, R. G.; UNNITHAN, A. R.; SARAVANAKUMAR, B.; JEONG, Y. Y.; PARK, C. H.; KIM, C. S. «Multifunctional nanocarpet for cancer theranostics: remotely controlled graphene nanoheaters for thermo-chemosensitisation and magnetic resonance imaging». *Sci. Rep.*, 6 (2016), p. 20543.
- [25] ZHANG, Y.; ZHAI, D.; XU, M.; YAO, Q.; CHANG, J.; WU, C. «3D-printed bioceramic scaffolds with a Fe₃O₄/graphene oxide nanocomposite interface for hyperthermia therapy of bone tumor cells». *J. Mater. Chem. B*, 4 (2016), p. 2874-2886.
- [26] HE, H.; GAO, C. «Supraparamagnetic, conductive, and processable multifunctional graphene nanosheets coated with high-density Fe₃O₄ nanoparticles». *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2 (2010), p. 3201-3210.
- [27] BAEK, S.; YU, S.-H.; PARK, S.; PUCCI, A.; MARICHY, C.; LEE, D.-C.; SUNG, Y.; PIAO, Y.; PINNA, N. «A one-pot microwave-assisted non-aqueous Sol-Gel approach to metal oxide/graphene nanocomposites for Li-Ion batteries». *RSC Adv.*, 1 (2011), p. 1687.
- [28] KARTHIKEYAN, K.; KALPANA, D.; AMARESH, S.; LEE, Y. S. «Microwave synthesis of graphene/magnetite composite electrode material for symmetric supercapacitor with superior rate performance». *RSC Adv.*, 2 (2012), p. 12322-12328.
- [29] WU, T.-Y.; LU, K.-T.; PENG, C.-H.; HONG, Y.-S.; HWANG, C.-C. «A new method for the preparation of a Fe₃O₄/graphene hybrid material and its applications in electromagnetic wave absorption». *Mater. Res. Bull.*, 70 (2015), p. 486-493.
- [30] YU, S. H.; CONTE, D. E.; BAEK, S.; LEE, D. C.; PARK, S. K.; LEE, K. J.; PIAO, Y.; SUNG, Y. E.; PINNA, N. «Structure-properties relationship in iron oxide-reduced graphene oxide nanostructures for Li-ion batteries». *Adv. Funct. Mater.*, 23 (2013), p. 4293-4305.

- [31] MARCANO, D. C. D.; KOSYNNIN, D. D. V.; BERLIN, J. M.; SINITSKII, A.; SUN, Z. Z.; SLESAREV, A.; ALEMANY, L. B.; LU, W.; TOUR, J. M. «Improved synthesis of graphene oxide». *ACS Nano*, 4 (2010), p. 4806-4814.
- [32] PARK, J.; AN, K.; HWANG, Y.; PARK, J.-G.; NOH, H.-J.; KIM, J.-Y.; PARK, J.-H.; HWANG, N.-M.; HYEON, T. «Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals». *Nat. Mater.*, 3 (2004), p. 891-895.
- [33] BAAZIZ, W.; TRUONG-PHUOC, L.; DUONG-VIET, C.; MELINTE, G.; JANOWSKA, I.; PAPAETHIMIOU, V.; ERSEN, O.; ZAFEIRATOS, S.; BEGIN, D.; BEGIN-COLIN, S.; PHAM-HUV, C. «Few layer graphene decorated with homogeneous magnetic Fe₃O₄ nanoparticles with tunable covering densities». *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014), p. 2690.
- [34] GONZÁLEZ, M.; MARTÍN-FABIANI, I.; BASELGA, J.; POZUELO, J. «Magnetic nanocomposites based on hydrogenated epoxy resin». *Mater. Chem. Phys.*, 132 (2012), p. 618-624.
- [35] CHEN, D. X.; SÁNCHEZ, À.; TABOADA, E.; ROIG, A.; SUN, N.; GU, H. C. «Size determination of superparamagnetic nanoparticles from magnetization curve». *J. Appl. Phys.*, 105 (2009), p. 1-6.
- [36] CHANTRELL, W.; POPPLEWELL, J. «Measurements of particle size distribution parameters in ferrofluids». *IEEE Trans. Magn.*, 14 (1978), p. 975-977.
- [37] CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to magnetic materials*, 2a ed. IEEE (ed.). Hoboken, Nova Jersey: John Wiley & Sons, 2009.
- [38] SANDOVAL, S.; KUMAR, N.; ORO-SOLER, J.; FUERTES, A.; TOBIAS, G. «Tuning the nature of nitrogen atoms in N-containing reduced graphene oxide». *Carbon*, 96 (2016), p. 594-602.
- [39] BRONSTEIN, L.; HUANG, X.; RETRUM, J.; SCHMUCKER, A.; PINK, M.; STEIN, B. D.; DRAGNEA, B. «Influence of iron oleate complex structure on iron oxide nanoparticle formation». *Chem. Mater.*, 19 (2007), p. 3624-3632.
- [40] CABANA, L.; BOURGOGNON, M.; WANG, J. T.-W.; PROTTI, A.; KLIPPSTEIN, R.; ROSALES, R. T. M. de; SHAH, A. M.; FONTCUBERTA, J.; TOBIAS-ROSSELL, E.; SOSABOWSKI, J. K.; AL-JAMAL, K.; TOBIAS, G. «The shortening of MWNT-SPION hybrids by steam treatment improves their magnetic resonance imaging properties in vitro and in vivo». *Small*, 21 (2016), p. 2893-2905.
- [41] CHENG, W.; TANG, K.; QI, Y.; SHENG, J.; LIU, Z. «One-step synthesis of superparamagnetic monodisperse porous Fe₃O₄ hollow and core-shell spheres». *J. Mater. Chem.*, 20 (2010), p. 1799-1805.
- [42] NIEDERBERG, M. «Microwave-assisted nonaqueous routes to metal oxide nanoparticles and nanostructures». A: HORIKOSHI, S.; SERPONE, N. (ed.). *Microwaves in nanoparticle synthesis*. Weinheim: Wiley-VCH, 2013, p. 191.
- [43] PASCU, O.; CARENZA, E.; GICH, M.; ESTRADA, S.; PEIRO, F.; HERRANZ, G.; ROIG, A. «Surface reactivity of iron oxide nanoparticles by microwave-assisted synthesis; Comparison with the thermal decomposition route». *J. Phys. Chem.*, 116 (2012), p. 15108-15116.
- [44] MILLS, P.; SULLIVAN, J. L. «A study of the core level electrons in iron and its three oxides by means of X-ray photoelectron spectroscopy». *J. Phys. D Appl. Phys.*, 16 (1983), p. 723-732.
- [45] FUJII, T.; SAWATZKY, G. A.; VOOGT, F. C.; HIBMA, T.; OKADA, K.; FE, O. «In situ XPS analysis of various iron oxide Lms grown by NO₂-assisted molecular-beam epitaxy». *Phys. Rev. B*, 59 (1999), p. 3195-3202.
- [46] KACHKACHI, H.; EZZIR, A.; NOGUÉS, M.; TRONC, E. «Surface effects in nanoparticles: application to maghemite γ-Fe₂O₃». *Eur. Phys. J. B*, 14 (2000), p. 681-689.
- [47] DIAMANTOPOULOU, A.; GLENIS, S.; ZOLNIERKIWICZ, G.; GUSKOS, N.; LIKODIMOS, V. «Magnetism in pristine and chemically reduced graphene oxide». *J. Appl. Phys.*, 121 (2017), p. 043906.



A. Bertran Inglada



S. Sandoval



J. Oró-Solé



À. Sánchez



G. Tobías Rossell

Arnau Bertran Inglada és graduat en química per la Universitat Autònoma de Barcelona (2017) i graduat en física per la mateixa universitat (2017). Va obtenir el màster en ciència i enginyeria de materials avançats per l'Imperial College London (2018). Actualment és estudiant de doctorat en química inorgànica a la Universitat d'Oxford (Regne Unit).

Stefania Sandoval va rebre la llicenciatura en química per la Universitat de l'Atlàntic (Colòmbia, 2009) i posteriorment va ser guardonada amb una beca de la Fundació Carolina per cursar un màster en química inorgànica i molecular a la Universitat d'Alcalá de Henares. Va obtenir el doctorat en ciència de materials per la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB, ICMAB, 2016) i actualment treballa com a investigadora postdoctoral al grup del doctor G. Tobías a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC) en la síntesi i modificació de nous nanomaterials inorgànics per a aplicacions biomèdiques.

Judith Oró-Solé és doctora en química per la Universitat Autònoma de Barcelona (2008) i llicenciada en ciències químiques per la Universitat de Barcelona (1995). Actualment treballa a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC) com a tècnica en microscòpia electrònica dins dels Serveis Científicotècnics de l'ICMAB.

Àlvar Sánchez és llicenciat en física (1987) i doctor (1992) per la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB). Ha fet estades de recerca al Reial Institut de Tecnologia (KTH) d'Estocolm (Suècia), i al National Institute of Standards and Technology (NIST) de Boulder i a les universitats de Stanford i Estatal d'Iowa, als EUA. Ha obtingut el reconeixement ICREA Acadèmia entre els anys 2013 i 2018. Actualment és catedràtic de física aplicada a la UAB.

Gerard Tobías Rossell és llicenciat en química per la Universitat Autònoma de Barcelona (UAB, 2000) i doctor (UAB, ICMAB, 2004). Va ser investigador visitant a The Ames Laboratory (EUA) i al centre d'Electron Microscopy for Materials Science (EMAT) (Bèlgica). Entre 2004 i 2009 va realitzar una etapa postdoctoral a la Universitat d'Oxford (Regne Unit). El 2009 es va incorporar a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), on actualment és investigador científic del CSIC i lidera el projecte NEST, subvencionat pel Consell Europeu de Recerca.