Revista CIENCIA EN REVOLUCIÓN

Vásquez–C. et al., Vol. 5, Nº 14, 24–33, abril, 2019.

Technical Note: Technologies for the Synthesis of Graphene from Pregraphic Materials

Luis Vásquez-Coraspe, Jiraleiska Hernández, Samuel Villanueva,* Magaly Henríquez
Gerencia de Proyectos de Investigación, Desarrollo e Innnovación,
Centro Nacional de Tecnología Química, Caracas, Venezuela.

Abstract

Graphene is a nanomaterial consisting of a sheet of carbon one atom thick, whose mechanical and electronic properties position it as an active area of research being at the forefront of scientific–technological development. On the other hand, since coke is a carbonaceous solid that represents an important environmental liability, in the process of oil refining, the possibility of obtaining graphene, a material of high added value, from this sub product is considered. The purpose of this technical note is to provide a general overview of global trends in graphene synthesis using coke, asphaltene and coal precursors, industrial waste. Information identified from the search, storage, processing and analysis of data from scientific publications and patents for the period 2007 - 2017. Making use of the PatentIspiration®and Web of Science®platforms respectively.
Keywords: Graphene; coke; nanotechnology; new materials; quantum dots.

Nota técnica: Tecnologías para la síntesis de grafeno a partir de materiales pregrafíticos

Resumen

El grafeno es un nanomaterial que consiste en una lámina de carbono de un átomo de espesor, cuyas propiedades mecánicas y eléctrónicas lo posicionan como una área activa de investigación encontrándose a la vanguardia del desarrollo científico–tecnológico. Por otra parte, siendo el coque un sólido carbonoso que representa un importante pasivo ambiental, en el proceso de refinación del petróleo, se plantea la posibilidad de obtener grafeno, un material de alto valor agregado, a partir de este sub producto. La presente nota técnica tiene por objetivo brindar un panorama general de las tendencias a nivel mundial de la síntesis de grafeno empleando como precursores coque, asfaltenos y carbón, residuos de origen industrial. Información identificada a partir de la búsqueda, almacenamiento, tratamiento y análisis de datos de publicaciones científicas y patentes para el periodo 2007 – 2017. Haciendo uso de las plataformas PatentIspiration®y Web of Science®respectivamente.
Palabras clave: Grafeno; coque; nanotecnología; nuevos materiales; puntos cuánticos.

Recibido: noviembre, 2018
Aceptado: abril, 2019
Autor para correspondencia: S. Villanueva e–mail: publicacionesgpidi.cntq@gmail.com

1. Introducción

El grafeno es un arreglo cristalino prácticamente bidimencional de átomos de carbono con hibridación sp^2, organizado en estructuras hexagonales tipo panal de abejas que por sus particulares propiedades mecánicas y eléctricas, posee prometedoras aplicaciones en el campo de optoelectrónica, generación

de energía y catálisis entre otras.

Este novedoso material fue aislado y sus propiedades eléctricas medidas por primera vez en 2004 por los investigadores Konstantin Novoselov y Andre Geim [1] siendo merecedores del premio Nobel de física en 2010. A partir de su descubrimiento se han desarrollado un gran número de investigaciones tanto en el campo teórico como en el aplicado, explorándose desde diversos métodos de síntesis hasta aplicaciones prácticas del grafeno, siendo virtualmente explosivo el interés que ha presentado la comunidad científica en torno a este material.

Se podría afirmar que el grafeno se configura como uno de los materiales que se encuentran a la vanguardia del desarrollo tecnológico global y ya está formando parte de numerosas innovaciones. De acuerdo a la plataforma Patent Inspitration (en búsqueda realizada en título y abstract el 25 de Abril de 2018 mostrando una patente por familia) se encuentra que para la fecha se tienen 34.991 patentes que involucran a este nuevo material.

Si se toma en consideración toda la actividad científica generada en torno al grafeno y se emplea como premisa consolidar la independencia tecnológica así como disminuir la brecha existente respecto a los países líderes en innovación, se torna de carácter estratégico el desarrollo de investigaciones para evaluar las posibles aplicaciones del grafeno en la industria nacional y el estudio de posibles métodos de síntesis partiendo de materia prima nacional.

Por otra parte, el coque es un residuo industrial constituido principalmente por carbono, generado en grandes cantidades por las plantas refinadoras de crudo venezolano y del que se posee un abundante volumen. Este material puede ser empleado como punto de partida para la síntesis de grafeno. Lo cual es el objeto de la elaboración de este documento técnico que permita brindar un panorama general y las principales tendencias mundiales para la obtención de grafeno a partir de coque, asfaltenos y carbón, como primer paso para futuras investigaciones en el país.

2. Aspectos Teóricos

2.1. Coque

El coque es un subproducto sólido carbonoso que junto con los asfaltenos representan las fracciones más pesadas del proceso de mejoramiento, destilación y craqueo del crudo, el llamado “fondo de barril”.

Si bien el coque tiene aplicaciones en la elaboración de electrodos y especialmente como combustible sólido en las plantas de generación de energía, así como para el calentamiento de los hornos de la industria del cemento [2, 3], es considerado un residuo peligroso por su contenido de azufre y metales pesados, que al ser utilizado como combustible generan emisiones cargadas de particulas suspendidas de CO_2, CH_4, N_2O, SO_2 y NO_x que viajan por el aire contaminando a las poblaciones cercanas [4].

En Venezuela el coque es producido en el Complejo Refinador de Paraguaná en Cardón y Amuay así como en las plantas mejoradoras del Complejo Industrial José Antonio Anzoátegui (CIJAA) que se encuentra ubicado en el estado Anzoátegui entre la ciudad de Barcelona y Píritu. Se estima, que sólo el complejo de “Jose” por condiciones de diseño genera 15.000 toneladas por día de este material y para la actualidad se posee un volumen acumulado que oscila, dependiendo de la fuente, entre las 10 y las 40 millones de toneladas métricas, llegando a implicar el riesgo de un posible paro en las operaciones de la planta.

Se ha planteado la instalación de una planta de calcinación de coque tanto para la exportación de coque calcinado como para su utilización en el consumo industrial interno de las cementeras, Sidor, Alcasa, etc. Sin embargo, su utilización como combustible tiene un fuerte impacto en la calidad del aire y en la salud ocupacional.

En la búsqueda de opciones más rentables y ecosustentables se plantea evaluar y destinar parte de ese coque para la producción de grafeno, un material de alto valor agregado que entre sus múltiples aplicaciones está la generación de energías más limpias.

2.2. Grafeno

El grafeno es una de las estructuras grafíticas del carbono, junto con el grafito, los fullerenos y los nanotubos, se encuentra entre los alotropos con hibridación sp^2. Inicialmente se consideró al grafeno como un recurso teórico para explicar la estructura del grafito, hasta que se aisló por primera vez en el año 2004.

Este material posee una estructura de bandas característica con una dispersión lineal cerca del nivel de fermi (conos de Dirac), quedando mejor descritos los portadores de carga del grafeno como fermiones de Dirac sin masa, lo cual implica las particulares propiedades de transporte del grafeno y su alta conductividad eléctrica [5].

El grafeno presenta efecto hall cuántico [6] y efecto hall cuántico fraccionario [7], es flexible, elástico y es el material más resistente conocido con una tensión de rotura de $\sigma = 130 \pm 10$ GPa y un módulo de Young de $E = 1,0 \pm 0,1$ TPa [8] presenta una alta conductividad térmica, que a temperatura ambiente se encuentra entre los $4,84 \pm 0,44$ W/mK y los $5,30 \pm 0,48$ W/mK [9], posee una elevada área superficial calculada en el orden de 2630 m^2/g [10] y un punto de fusión equivalente a la temperatura superficial del sol, encontrandose entre los 4.000 y 6.000 K [11].

Por sus propiedades el grafeno es un material que tiene aplicaciones en el área de catálisis [12, 13], energía [14, 15, 16, 17], elaboración de lubricantes [18, 19] e ingeniería civil [20, 21] entre otras.

3. Metodología

La plataforma empleada para la busqueda, selección y análisis de los documentos de patentes fue PatentInspiration®, y Web of Science® (WoS) para la investigación bibliometrica de publicaciones científicas, acotado al periodo 2007-2017 y empleando la siguiente estrategia de búsqueda:

- Selección de términos generales referentes al grafeno y a los posibles precursores pregrafíticos como el coque, carbón y asfaltenos.
- Ensayo de estos términos en las diversas plataformas bibliométricas y patentométricas existentes para la posterior selección de las plataformas a ser empleadas en el estudio.
- Plataformas seleccionadas: Web of Science y Patent Inspiration.
- Desarrollo y utilización de la siguiente ecuación de búsqueda:

  graphene AND (coke OR petcoke OR asphaltene OR coal OR syncrude OR "oil sand" OR "oil refining" OR "petroleum residue" OR pregraphitic OR "pre-graphitic")

- Recopilación y análisis de la información.

El muestreo en las plataformas seleccionadas se elaboró el 26/04/2018 para las patentes y el 27/04/2018 para las publicaciones científicas.

4. Resultados y discusión

La estrategia de busqueda recuperó 26 publicaciones referentes a la síntesis de grafeno a partir de coque, asfaltenos y carbón como se observa en la Tabla 1.

Tabla 1: Resultados Bibliométricos. Muestreo elaborado el 27/04/2018

Filtros	Resultados
Título, período: 2007 - 2017	26

Empleando el metabuscador Patent Inspiration para la búsqueda y análisis de patentes se obtuvo los resultados presentados en la Tabla 2:

Tabla 2: Resultados Patentométricos. Muestreo elaborado el 26/04/2018

Filtros	Resultados
Sin filtro	248
Título	58
Título y una familia	27
Título, una por familia, período: 2007 - 2017	21

Del levantamiento de datos de grafeno a nivel mundial para el periodo 2007-2017, se obtuvieron 21 registros de solicitudes y concesiones de patentes relacionadas a la sintesis de grafeno, se descartaron 2 documentos por no estar vinculadas con el proceso.

4.1. Tecnologías para la obtención de grafeno a partir de coque

A continuación se analizarán los métodos de síntesis y tecnologías desarrollados tanto en publicaciones científicas como en patentes para la obtención de grafeno partiendo de materiales pregrafíticos.

Publicaciones Científicas

La Tabla 3 presenta las cinco (05) publicaciones más citadas para la obtención de grafeno empleando como precursores coque, asfaltenos y carbón [22, 23, 24, 25, 26].

Tabla 3: Publicaciones más Citadas

Año	Artículo	Citaciones
2013	Ye *et al.*, [22]	240
2014	Dong *et al.*, [23]	63
2014	He *et al.*, [24]	61
2014	Feng *et al.*, [25]	51
2015	Ye *et al.*, [26]	39

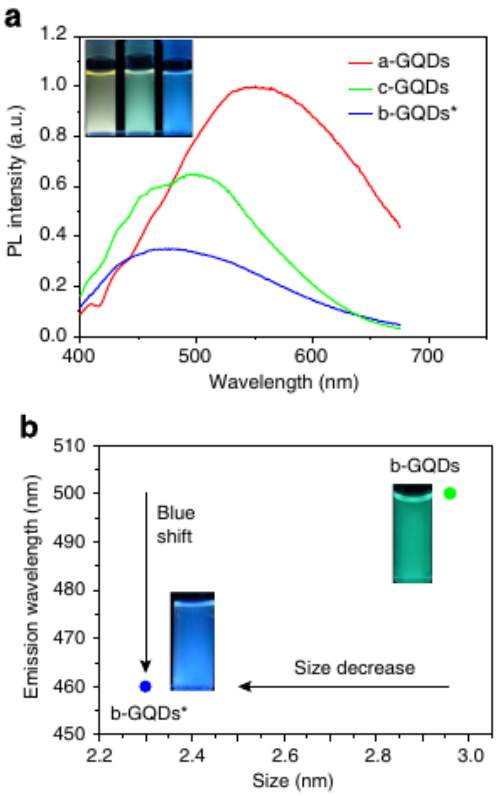


Figura 1: a) Fotoluminiscencia de los puntos cuánticos de grafeno excitados a 345 nm de antracita: a-GQD, carbón bituminoso: c-GQD y Coque: c-GQD. b) Longitud de onda emitida versus tamaño de partícula [22].

De las cinco publicaciones señaladas tres abordan el tema de la obtención de puntos cuánticos y dos exploran la síntesis de grafeno para el desarrollo de supercapacitores.

Siendo la publicación más citada la de R. Ye *et al.*, [22] del año 2013 con un total de 240 citaciones. Dicha publicación consiste en la síntesis directa de puntos cuánticos de grafeno a partir de tres fuentes pregrafíticas: antracita, carbón bituminoso y coque.

Para la obtención de los puntos cuánticos de grafeno las muestras de antracita, carbón bituminoso y coque fueron sonificadas en soluciones concentradas de ácido sulfúrico y ácido nítrico seguido por un tratamiento térmico de 100 a 120 °C por 24 h.

Los puntos cuánticos obtenidos empleando como precursor la antracita poseían tamaños de 29 ± 11 nm, los de carbón bituminoso 2,96 ± 0,96 nm y los de coque 5,8 ± 1,7 nm y se obtuvieron con rendimientos del 10–20 % en peso.

En la Figura 1 a) se presenta la fotoluminiscencia de puntos cuánticos de grafeno sintetizados a partir de antracita, carbón bituminoso y coque, al ser excitados con radiación electromagnética de 345 nm de longitud de onda. Se observa que los de menor tamaño, los de carbón bituminoso, presentan el pico de su emisión a menor longitud de onda mientras que los puntos cuánticos de mayor tamaño, los de antracita, presentan su pico a mayores longitudes de onda. De igual manera se puede observar en la Figura 1 b) la dependencia de la fotoluminiscencia para los puntos cuánticos de carbón bituminoso con respecto de las dimensiones que los mismos posean, los cuales conforme tienen menor tamaño exhiben un corrimiento al azul, hacia emisiones luminiscentes a menores longitudes de onda y mayores energías.

Los puntos cuánticos encuentran aplicación en la fabricación de celdas fotovoltaicas mucho más eficientes, en dispositivos optoelectrónicos e incluso en el desarrollo de computadores cuánticos. Los puntos cuánticos de grafeno generalmente se obtienen empleando como precursores láminas de

grafeno y nanotubos de carbono, por lo cual es un importante resultado la obtención de los mismos partiendo directamente de materiales pregrafíticos mediante el empleo de un solo paso químico.

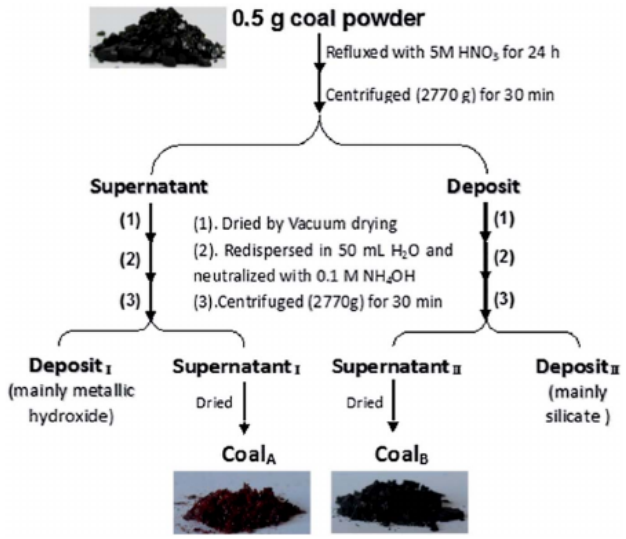


Figura 2: Tratamiento a las muestras de carbón en la investigación de Dong *et al.*, [23]

En el trabajo realizado por Dong *et al.*, [23] se empleó seis muestras de carbón de diferente contenido de carbono para la síntesis de puntos cuánticos de grafeno. Para la preparación se pulverizaron las muestras hasta que pasaran por un tamiz 200-mesh (con partículas de diámetros menores a los 0,75 mm) seguido de un proceso de secado. Posteriormente se inicia el esquema presentado en la Figura 2, donde 0,5 gramos de carbón fueron tratados con un reflujo de 100 ml de HNO_3 5M a 130 °C por 24 horas. La suspensión resultante se enfrió a temperatura ambiente y se centrifugó por 30 min.

Luego del centrifugado se llevó a cabo el mismo procedimiento tanto al sobrenadante como al precipitado.

1. Se efectuó el secado al vacío (del precipitado y del sobrenadante).
2. El sólido obtenido se mezcló con 50 mL de agua destilada y se neutralizó con NH_4OH 0,1M.
3. La solución resultante se centrifugó durante 30 min descartándose el precipitado y secándose los sobrenadantes resultantes de este segundo centrifugado.

Estos se etiquetaron como CoalA y CoalB representando las fracciones solubles e insolubles en ácido nítrico respectivamente.

Se encontró que el rendimiento en la obtención de puntos cuánticos de grafeno decrece de 56,30 % a 14,66 % conforme se incrementa el contenido de carbono de las muestras de carbón de 66,36 % a 90,20 %.

Igualmente, la fracción soluble en ácido nítrico (CoalA) presenta un mayor contenido de puntos cuánticos de grafeno (de aproximadamente 10 nm) y por lo tanto una fotoluminiscencia más intensa que la presentada por la muestras de la fracción insoluble, la cual mostró un contenido rico en otras nanoestructuras de carbono, como óxido de grafeno, laminas de grafeno de 20 nm y nanocristales de grafito de 3 a 5 nm, los llamados puntos cuánticos de carbono.

Por su parte en la investigación de Sierra *et al.*, [27] empleó coque de diferentes orígenes para la síntesis de grafeno. En esta investigación se utilizó coque petroquímico premium, coque carboquímico comercial y coque obtenido de una fracción de alquitrán de hulla a escala de laboratorio. Para la obtención de grafeno primeramente se pulverizó las muestras de coque y se tamizaron a tamaños menores de 75 μm, posteriormente se añadió H_2SO_4 concentrado a una mezcla de $NaNO_3$ y coque (1:1), dejándose enfriar la mezcla a 0 °C en un baño de hielo. Luego se añadió $KMnO_4$ en pequeñas dosis, para seguir con un proceso de calentamiento a 35 °C y de agitación mecánica durante 3h. Se añadió 3 % de H_2O_2 y se agitó por otros 30 min. La mezcla fue centrifugada descartándose el sobrenadante. El sólido resultante fue lavado con agua destilada y centrifugado repetidas veces hasta obtener un pH neutro.

Posteriormente se suspendieron las muestras en agua destilada y se procedió a tratar las mismas con ultrasonido por períodos de 2, 4 y 8 horas. Finalmente se centrifugó la suspensión filtrándose el sobrenadante y descartando las partículas sólidas.

Las muestras obtenidas se etiquetaron como GO-Ck-P (oxido de grafeno de coque petroquímico premium), GO-Ck-C (oxido de grafeno de coque carboquímico comercial) y GO-Ck-A (oxido de grafeno de coque de alquitran). En la Figura 3 se evidencia que conforme se incrementa el tiempo de

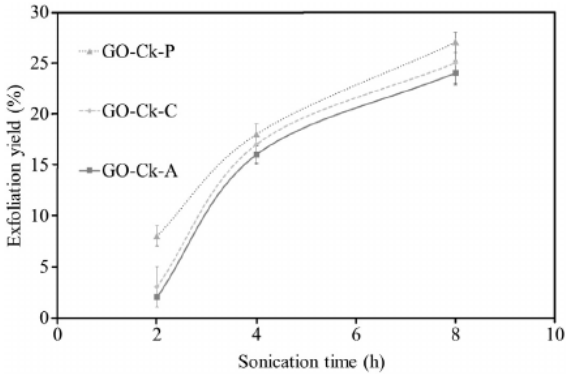


Figura 3: Rendimiento de la exfoliación de grafeno para distintos tiempos de sonificación de las muestras de coque. Sierra *et al.*, [27]

sonificación se obtiene un aumento en el rendimiento de la obtención de grafeno, de igual modo se observa que el mayor rendimiento se obtuvo para el coke petroquímico, seguido del carboquímico y por último el coque de alquitrán.

Se encontró que las láminas de grafeno más grandes corresponden a las muestras de GO-Ck-P con 699 - 900 nm, mientras las de GO-Ck-C y GO-Ck-A presentaban tamaños promedio de 300 – 400 nm. Tendencia que señala que las características del grafeno obtenido a partir de coque presenta una fuerte dependencia con el tipo de coque que se emplee como precursor, evidenciándose que conforme son mayores los dominios cristalinos del coque, se obtendrá tanto un mayor rendimiento del proceso de exfoliación como láminas de grafeno de mayor tamaño.

En la investigación de Sierra *et al*, también logró determinar que el grafeno obtenido a partir de coque era de características similares al que se ha reportado obtenido a partir de grafito en cuanto a defectos y al tipo y contenido de grupos funcionales con oxigeno.

Patentes

La Tabla 4 presenta cinco (05) solicitudes de patentes registradas en 2016 y 2017 para la obtención de grafeno a partir de materiales pregrafíticos como el coque, los asfaltenos y el carbón [28]–[46].

De las 19 patentes encontradas para el período 2007 – 2017 empleando, cinco pertenecen al área de síntesis directa de puntos cuánticos de grafeno y el resto están orientadas a la producción de grafeno de una o varias láminas.

Tabla 4: Últimas 5 patentes introducidas Fuente: Patent Inspiration

Patente	Fecha de Publicación
US2016304350A1 [39]	20/10/2016
CN106744861A [42]	31/05/2017
CN107161982A [41]	15/09/2017
US2017369320A1 [43]	28/12/2017
US2017370009A1 [44]	28/12/2017

En la patente US2017369320A1 [43] del 2017 se protege el procedimiento para la obtención de grafeno a partir de coque o carbón, mediante la utilización de ultrasonido como exfoliante luego de un proceso con un intercalante y un oxidante, para lo cual se emplea ácido sulfúrico concentrado y ácido nítrico. La patente US2017370009A1 [44] del mismo año y del mismo equipo de investigadores de Nanotek Instruments Inc, igualmente emplea como precursores coque o carbón y se basa en la utilización de electrolitos y la aplicación de corriente eléctrica como agentes para el intercalamiento, seguidos de la aplicación de ultrasonido para completar la exfoliación del grafeno.

Por su parte, los investigadores Gao Xiuli, Huang Jufeng y Xing Wei Introdujeron la patente registrada bajo el codigo CN107161982A [41], en la que plantean la utilización de surfactantes como el hexadeciltrimetilamonio como agente de intercalamiento y la utilización de ultrasonido para la exfolición del grafeno empleando como precursores coque de petróleo.

En la patente española EP2975001A1 [31] del 2016 se emplea para la exfoliación de grafeno el solvente N-metilpirrolidinona, un tratamiento térmico de 800 – 1000 °C y ultrasonido. Se utiliza como precursores materiales pregrafíticos como el coque.

En líneas generales las patentes encontradas emplean metodologías similares, variando la naturaleza del solvente para la intercalación. En su mayoría emplean ultrasonido para la etapa de exfoliación

utilizando algunas un tratamiento térmico para facilitar la separación.

5. Conclusiones

La búsqueda y análisis de patentes y de literatura científica indica que es posible extraer grafeno de materiales pregrafíticos como carbón y coque.

Los estudios señalan que las características del grafeno obtenido presentan una fuerte dependencia con el tipo de coque o material pregrafítico empleado como precursor. Mayores dominios cristalinos favorecen la obtención de láminas de grafeno de mayor tamaño, mientras que materiales con menores cristalinidades son preferibles para la elaboración de puntos cuánticos de grafeno.

En líneas generales los métodos de síntesis consisten en la utilización de agentes oxidantes o de surfactantes para lograr la intercalación de grupos funcionales y separar las láminas de los dominios grafíticos para facilitar la exfoliación por métodos térmicos o por la aplicación de ultrasonido.

Las principales aplicaciones del grafeno sintetizado a partir de coque son la producción de electrodos, catalizadores, supercapacitores y puntos cuánticos.

Los métodos analizados para la síntesis de grafeno no parecen implicar grandes costos y pudieran ser fácilmente escalables, por lo tanto se recomienda hacer los estudios y análisis científicos empleando coque venezolano, para posteriormente realizar las evaluaciones de factibilidad técnica y económica que permitan considerar el posible aprovechamiento de ese potencial recurso.

Referencias

[1] Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, and Firsov AA. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 22(306):666–669, 2004.

[2] P. Agarwal and D. K. Sharma. Studies on the desulfurization of petroleum coke by organorefining and other chemical and biochemical techniques under milder ambient pressure conditions. *Petroleum Science and Technology*, 57(4):724–803, 2012.

[3] Aldo Santos and Rogerio Silva. Análisis del consumo de coque de petróleo en algunos sectores industriales. *Información tecnológica*, 19(2):93–101, 2008.

[4] Yuli Shan, Dabo Guan, Jing Meng, Zhu Liu, Heike Schroeder, Jianghua Liu, and Zhifu Mi. Rapid growth of petroleum coke consumption and its related emissions in china. *Applied Energy*, 226:495–502, 2018.

[5] Mauricio Terrones, Andrés R. Botello-Méndez, Jessica Campos-Delgado, Florentino López-Urías, Yadira I.Vega-Cantú, Fernando J.Rodríguez-Macías, Ana Laura Elías, Emilio Muñoz-Sandoval, Abraham G.Cano-Márquez, Jean-Christophe Charlier, and Humberto Terrones. Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. *Nano Today*, 5(4):351–372, 2010.

[6] Mark O.Goerbig. The quantum hall effect in graphene: a theoretical perspective. *Comptes Rendus Physique*, 12(4):369–378, 2011.

[7] Z. Papić, M. O. Goerbig, and N. Regnault. Theoretical expectations for a fractional quantum hall effect in graphene. *Solid State Communications*, 149:1056–1062, 2009.

[8] Changgu Lee, Xiaoding Wei, Jeffrey W. Kysar, and James Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 321(5887):385–388, 2008.

[9] Alexander A. Balandin, Suchismita Ghosh, Wenzhong Bao, Irene Calizo, Desalegne Teweldebrhan, Feng Miao, and Chun Ning Lau. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Letters*, 8(3):902–907, 2008.

[10] A.Peigney, Ch. Laurent, E.Flahaut, R.R.Bacsa, and A.Rousset. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. *Carbon*, 39(4):507–514, 2001.

[11] Eric Ganz, Ariel B. Ganz, Li-Ming Yang, and Matthew Dornfeld. The initial stages of melting of graphene between 4000 k and 6000 k. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(5):3756–3762, 2017.

[12] Nurhidayatullaili Muhd Julkapli and Samira Bagheri. Graphene supported heterogeneous catalysts: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(2):948–979, 2015.

[13] Sunil P Lonkar and Ahmed A Abdala. Applications of graphene in catalysis. *Journal of Thermodynamics and Catalysis*, 5(2):132–138, 2014.

[14] Francesco Bonaccorso, Luigi Colombo, Guihua Yu, Meryl Stoller, Valentina Tozzini, Andrea C. Ferrari, Rodney S. Ruoff, and Vittorio Pellegrini. Graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems for energy conversion and storage. *Science*, 347(6217):1–9, 2015.

[15] Vinay Gupta, Neeraj Chaudhary, Ritu Srivastava, Gauri Datt Sharma, Ramil Bhardwaj, and Suresh Chand. Luminscent graphene quantum dots for organic photovoltaic devices. *Journal of the American Chemical Society*, 133(26):9960–9963, 2011.

[16] Rahul Mukherjee, Abhay Varghese Thomas, Ajay Krishnamurthy, and Nikhil Koratkar. Photothermally reduced graphene as high-power anodes for lithium-ion batteries. *ACS Nano*, 6(9):7867–7878, 2012.

[17] Santhakumar Kannappan, Karthikeyan Kaliyappan, Rajesh Kumar Manian, Amaresh Samuthira Pandian, Hao Yang, Yun Sung Lee, Jae-Hyung Jang, and Wu Lu. Graphene based supercapacitors with improved specific capacitance and fast charging time at high current density. *ArXiv*, 2013.

[18] Bahaa M. Kamel, Alaa Mohamed, M. El Sherbiny, K. A. Abed, and M. Abd-Rabou. Tribological properties of graphene nanosheets as an additive in calcium grease. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 38(10):1495–1500, 2017.

[19] Dan Zheng, Zhen bing Cai, Ming xue Shen, Zheng yang Li, and Min hao Zhu. Investigation of the tribology behaviour of the graphene nanosheets as oil additives on textured alloy cast iron surface. *Applied Surface Science*, 387(30):66–75, 2016.

[20] Haibin Yang, Hongzhi Cui, Waiching Tang, Zongjin Li, Ningxu Han, and Feng Xing. A critical review on research progress of graphene-cement based composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 102:273–296, 2017.

[21] Mohamed Saafi, Leung Tang, Jason Fung, Mahbubur Rahman, and John Liggat. Enhanced properties of graphene-fly ash geopolymeric composite cement. *Cement and Concrete Research*, 67:292–299, 2015.

[22] Ruquan Ye, Changsheng Xiang, Jian Lin, Zhiwei Peng, Kewei Huang, Zheng Yan, Nathan P. Cook, Errol L.G. Samuel, Chih-Chau Hwang, Gedeng Ruan, Gabriel Ceriotti, Abdul-Rahman O. Raji, Angel A. Martí, and James M. Tour. Coal as an abundant source of graphene quantum dots. *Nature Communications*, 4:2–7, 2013.

[23] Yongqiang Dong, Jianpeng Lin, Yingmei Chen, Fengfu Fu, Yuwu Chi, and Guonan Chen. Graphene quantum dots, graphene oxide, carbon quantum dots and graphite nanocrystals in coals. *Nanoscale*, 6:7510–7415, 2014.

[24] Xiaojun He, Hebao Zhang, Hao Zhang, Xiaojing Li, Nan Xiao, and Jieshan Qiu. Direct synthesis of 3d hollow porous graphene balls from coal tar pitch for high performance supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(46):19633–19640, 2014.

[25] Gao Feng, Qu Jiangying, Zhao Zongbin, Zhou Quan, Li Beibei, and Qiu Jieshan. A green strategy for the synthesis of graphene supported mn3o4 nanocomposites from graphitized coal and their supercapacitor application. *Carbon*, 80:640–650, 2014.

[26] Ruquan Ye, Zhiwei Peng, Andrew Metzger, Jian Lin, Jason A. Mann, Kewei Huang, Changsheng Xiang, Xiujun Fan, Errol L. G. Samuel, Lawrence B. Alemany, Angel A. Martí, and James M. Tour. Bandgap engineering of coal-derived graphene quantum dots. *ACS Applied Matererials Interfaces*, 7(12):7041–7048, 2015.

[27] Uriel Sierra Patricia, Álvarez Clara Blanco, Marcos Granda Ricardo, and Santamaría Rosa Menéndez. Cokes of different origin as precursors of graphene oxide. *Fuel*, 166:400–403, 2016.

[28] Z. Yating, Z. Anning, S. Yunpeng, L. Guoyang, Q. Jieshan, and D. Yongoiang. CN104627998A, Device and method for preparing graphene film from low-rank coal, 2015. Administración Nacional de Propiedad Intelectual de la República China.

[29] Chen Chengmeng, Kong Qingqiang, Shi Jiulong, Li Shuzhen, and Su Fangyuan. CN105819430A, Preparation method of coal base graphene, 2016. Administración Nacional de Propiedad Intelectual de la República China.

[30] C. Yuwu, D. Yongqiang, and L. Jianpeng. CN103922329A, Method for extracting graphene quantum dots from coal, 2014. Administración Nacional de Propiedad Intelectual de la República China.

[31] R. Menéndez López, P. Álvarez Rodríguez, A. Sierra Gómez Uriel, C. Blanco Rodríguez, and M. Granda Ferreira. EP2975001A1, Method for producing pregraphitic material oxide, graphene oxide or graphene from pregraphitic materials and products produced by said method, 2016. Oficina de Patentes de Europa.

[32] Tanimola Olanrewaju. US2016039678A1, Methods for synthesis of graphene derivatives and functional materials from asphaltenes, 2016. Oficina de Patentes de Estados Unidos.

[33] Tour James M, Ye Ruquan, Xiang Changsheng, Lin Jian, and Peng Zhiwei. US2016060122A1, Methods of producing graphene quantum dots from coal and coke, 2016. Oficina de Patentes de Estados Unidos.

[34] Wang Shuai, Su Zhi, Xi Yupeng, and Tian Hualing. CN103288076A, Method for preparing multilayer graphene from coal-base raw material, 2013. Administración Nacional de Propiedad Intelectual de la República China.

[35] Su Yanjie and Zhang Yafei. CN103803538A, Macro method of coal-based graphene quantum dot, 2014. Administración Nacional de Propiedad Intelectual de la República China.

[36] Yang Zhong and Liu Jun. CN103771403A, Method of preparing multilayer graphene by using brown coal slags, 2014. Administración Nacional de Propiedad Intelectual de la República China.

[37] Li Qilong, Qi Zhonghui, Zhang Guilan, Hao Xianglong, and Li Yuan. CN105885906A, Preparation method of oxidized graphene modified medium-temperature coal tar pitch, 2016. Administración Nacional de Propiedad Intelectual de la República China.

[38] Yang Zhengpeng, Zhang Xuefeng, Zhang Chunjing, Zhang Chunlei, and Zhao Wei. CN105931847A, Preparation method of coal-based graphene fibre photo-electrode, and application thereof in photoelectric conversion with low-concentration gas, 2016. Administración Nacional de Propiedad Intelectual de la República China.

[39] Eva Deemer and Chianelli Russel. US2016304350A1, Compositions and methods related to doped graphene derived from asphaltenes, 2016. Oficina de Patentes de Estados Unidos.

[40] Dou Qinbao, Tu Chuanjun, Chen Liangxiu, Tian Kai, and Yu kun. CN105948014A, Coke/sulfonated graphene carbon-graphite material for sealing piece and preparation method thereof, 2016. Administración Nacional de Propiedad Intelectual de la República China.

[41] Gao Xiuli, Huang Jufeng, and Xing Wei. CN107161982A, Petroleum coke-based graphene as well as preparation method and application thereof, 2017. Administración Nacional de Propiedad Intelectual de la República China.

[42] Zhang Yating, Ren ShaoZhao, Dang Yongqiang, Liu Gouyang, and Li Keke. CN106744861A, Preparation method of coal-base graphene quantum dot, 2017.

Administración Nacional de Propiedad Intelectual de la República China.

[43] Zhamu Aruna and Jang Bor Z. US2017369320A1, Direct ultrasonication production of graphene sheets from coke or coal, 2017. Oficina de Patentes de Estados Unidos.

[44] Zhamu Aruna and Jang Bor Z. US2017370009A1, Electrochemical production of graphene sheets from coke or coal, 2017. Oficina de Patentes de Estados Unidos.

[45] Su Yanjie, Zhang Liling, and Zhang Yafei. CN103803540A, Preparation method of coal-based graphene quantum dot, 2014. Administración Nacional de Propiedad Intelectual de la República China.

[46] Liu Jun and Yang Zhong. CN103818897A, Method for preparing multilayer graphene by using semi coke, 2014. Administración Nacional de Propiedad Intelectual de la República China.