

Síntesis y Caracterización del Nanomaterial TiO₂-MWCNTs (Óxido de Titanio-Nanotubos de Carbono de Pared Múltiple)

Mónica J. Basante-Romo, Jaime A. Benavides-Guerrero y Rubén J. Camargo-Amado

Grupo de investigación Fisicoquímica de Bio y Nanomateriales, Escuela de Ingeniería Química,
Facultad de Ingeniería, Universidad del Valle, Calle 13 No 100-00, A. A. 25360, Cali-Colombia
(e-mail: monica.basante@correounivalle.edu.co; jaiflander@gmail.com; ruben.camargo@correounivalle.edu.co)

Recibido Feb. 8, 2016; Aceptado Abr. 12, 2016; Versión final Jun. 10, 2016, Publicado Dic. 2016

Resumen

En este trabajo se estudió el efecto de agregar nanotubos de carbono de pared múltiple funcionalizados y sin funcionalizar durante la síntesis por sol-gel de TiO₂ nanocerámico. La funcionalización de los nanotubos de carbono de pared múltiple se realizó mediante el método de carboxilación empleando HSO₄-HNO₃ y HCL. El precursor empleado para la fabricación del TiO₂ fue Tetrabutóxido de Titanio, Ti(OBu)₄. Las reacciones de hidrólisis y policondensación, el precalcinado y calcinado del proceso sol-gel, se siguieron y analizaron mediante Espectroscopia Infrarroja con Transformada Fourier (FTIR). Se obtuvieron nanocompuestos de TiO₂ con proporciones de nanotubos de carbono de 0.0%, 0.7%, 1.4% y 2.1% en fracción másica. Por pruebas de nanoindentación y microindentación se determinó un aumento del 39% en dureza y la magnitud del módulo de Young aumentó dos veces. Con Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) se observaron detalles estructurales estableciendo homogeneidad y reducción en el tamaño de nanotubos de carbono.

Palabras clave: nanotubos de carbono de pared múltiple; dióxido de titanio; funcionalización; proceso sol-gel

Synthesis and Characterization of the Nanomaterial TiO₂-MWCNTs (Titanium Oxide- Multi-Walled Carbon Nanotubes)

Abstract

The effect of adding functionalized and non-functionalized multiwall carbon nanotubes to nano-ceramic material by the sol-gel process of nanoceramic TiO₂ were studied. The functionalization of multiwall carbon nanotubes using the method of carboxylation with HSO₄-HNO₃ and HCl was developed. Tetrabutoxide Titanium, Ti(OBu)₄, was the precursor used for the manufacture of TiO₂. The hydrolysis and polycondensation reactions, in addition to the pre-calcined and calcined in the sol-gel process were followed and analyzed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). TiO₂ with multiwall carbon nanotubes mass fraction of 0.0%, 0.7%, 1.4% and 2.1% were obtained. For nanoindentation and microindentation tests increase in hardness of 39% and increase of two times in the Young's modulus were observed. Structural details establishing uniformity and reduction in the size of multiwall carbon nanotubes were studied by Transmission Electron Microscopy (TEM).

Keywords: multiwall carbon nanotubes; titanium dioxide; functionalization; sol-gel process

INTRODUCCION

Los materiales cerámicos se caracterizan por su fragilidad que conduce a tener deficientes propiedades mecánicas y limitan su aplicabilidad. El proceso sol-gel posibilita la obtención de materiales cerámicos homogéneos y generalmente de tamaño nanométrico, característica que tienden a disminuir la fragilidad de un material. Los compuestos cerámicos sintetizados por el método de sol-gel generalmente tienen alta resistencia a la compresión, desgaste y corrosión y ataque ácido o alcalino, también posee estabilidad a altas temperaturas, pero se fracturan ante esfuerzos de tensión o torsión (Ochoa et al., 2010). Por otro lado, los nanotubos de carbono (CNTs), presentan alta dureza y fuerza axial como resultado de la vinculación C-C sp² (Zhang et al., 2013). Son fibras con un muy alto módulo de Young, 1.8 TPa (Roknabadi et al., 2013; Popov 2004). Tienen una elongación previa a la fractura entre el 20 y el 30%, que combinado con la rigidez, proyectan a una fuerza extensible superior a 100 GPa (Yu et al., 2000). Propiedades que de ser transferidas a una cerámica podrían dar lugar a novedosos materiales compuestos.

La adición de MWCNTs incluso en pequeñas proporciones mejora la resistencia de choque térmico y reduce las temperaturas de funcionamiento en el material, a causa de la alta conductividad térmica de los MWCNTs (Giordano et al., 2011; Livage et al., 1988). Los CNTs son difíciles de dispersar en agua o en medios orgánicos, La inclusión de grupos funcionales en la superficie de los nanotubos (funcionalización), permite superar estas barreras (Wang et al., 2007). Debido a la acción de las fuerzas de Van der Waals en los CNTs que tienden a formar cúmulos y en la composita forman poros que la fragilizan (Kwon et al., 2010; Chan et al., 2005).

En este trabajo se estudió el efecto de agregar MWCNTs funcionalizados y sin funcionalizar a TiO₂ para obtener una matriz cerámica reforzada con MWCNTs mediante el proceso de sol-gel. La funcionalización aumenta la carga en la superficie de los MWCNTs y posibilita una mejor adhesión de los nanotubos a la cerámica. Para hacer un seguimiento del proceso de síntesis del nuevo material, se utilizó FTIR. Las propiedades mecánicas del nanocompuesto se analizan mediante microindentación. Para observar la nanoestructuras se emplea un análisis por microscopía TEM. El nanocompuesto MWCNTs-TiO₂ tiene aplicaciones como anticorrosivo, sensores, cosméticos, purificación de agua y gas, salud (Dolmans et al. 2003), piezas cerámicas y fotocatalisis (Rajasekar et al. 2013).

MATERIALES Y MÉTODOS

La metodología se presenta en varias secciones primero se explica la funcionalización de nanotubos de carbono, luego se detalla la síntesis del nanocompuesto por sol-gel y finalmente la caracterización de los materiales.

Funcionalización de nanotubos de carbono

Se emplearon MWCNTs con diámetro de 20 a 30 nm, longitud 10 a 30 μm, contenido de ceniza menor al 1.5 % y pureza mayor al 95 % (Cheap Tubes), se funcionalizaron por carboxilación (Osorio et al. 2008). MWCNTs se mezclan con H₂SO₄-HNO₃ 3:1 por 2 horas en ultrasónido, luego en reposo por 15 horas. Se adiciona ácido clorhídrico, después de 10 minutos se neutraliza con hidróxido de amonio y se lava con agua desionizada.

Síntesis del nanocompuesto por sol-gel

Se utilizó Tetrabutoxido de Titanio (TBT) Ti(OBu)₄ Aldrich al 99%. Alcohol etílico (Mallinckrodt) y agua destilada desionizada. Se emplearon MWCNTs sin funcionalizar y funcionalizados en proporciones de 0.0%, 0.7%, 1.4% y 2.1% en masa. El proceso sol-gel inicia con mezclar 76.34 % (v/v) de TBT con 21.96 % (v/v) etanol por 3 minutos en plancha de agitación, 1.7% (v/v) agua y MWCNTs. Las reacciones de hidrólisis y la policondensación se completan a las 72 horas a temperatura ambiente. Se seca a 100°C, precalcina a 200°C, y calcina a 500°C para tener anatasa y a 700°C para obtener fase rutilo (Vargas et al. 2011), como se observa en la Figura 1, una muestra se calcina a 500°C y la otra a 700°C durante 2 horas.

Caracterización

Para las pruebas de FTIR se usó un Espectrometro Thermo Electron Corporation-IR 200. Los espectros siguiendo el proceso sol-gel para TiO₂ con nanotubos funcionalizados y sin funcionalizar. Al comienzo cada 15 minutos durante 90 minutos (hidrólisis), luego cada 12 horas hasta completar 72 horas (policondensación). También se tomaron espectros luego del secado (100°C), precalcinado (200°C) y calcinado (500°C y 700°C). Las bandas significativas de los espectros se analizaron por deconvolución con el software FITYK 0.8.6 (Marcin Wojdyr), obteniendo el área, centro, ancho y altura de las bandas. Se compararon los resultados obtenidos para todos los nanocompuestos con MWCNTs funcionalizados y sin funcionalizar y para todas las concentraciones.

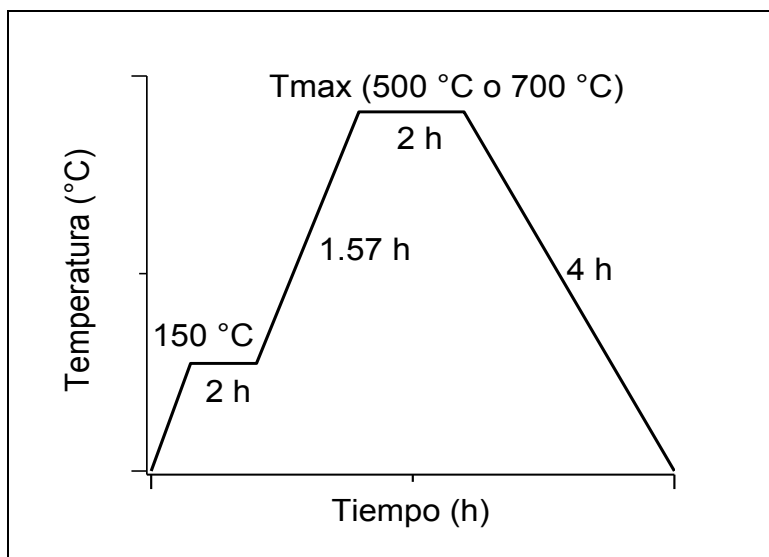


Fig. 1: Rampa de tratamiento térmico para la obtención de nanocerámico TiO₂ en fase rutilo y anatasa

Para las pruebas mecánicas de microindentación se usó un Indentamet punta de diamante piramidal con una carga de 9.8N, encontrando la dureza Vicker en MPa. Para nanoindentación NANOVEA, se utilizó un indentador Berkovich punta diamante piramidal. Las muestras en polvo se prensaron a 3400 psi durante 1 minuto y luego a 6000 psi durante 5 minutos, las pastillas así obtenidas se sinterizan a 1050 °C (Figura 2). Los equipos Indentamet y indentador Berkovich se mantienen durante un grado de incertidumbre del 5% del valor de las medidas, para ello los equipos se sometieron a una corrección por desviación térmica y una curva de complianza.

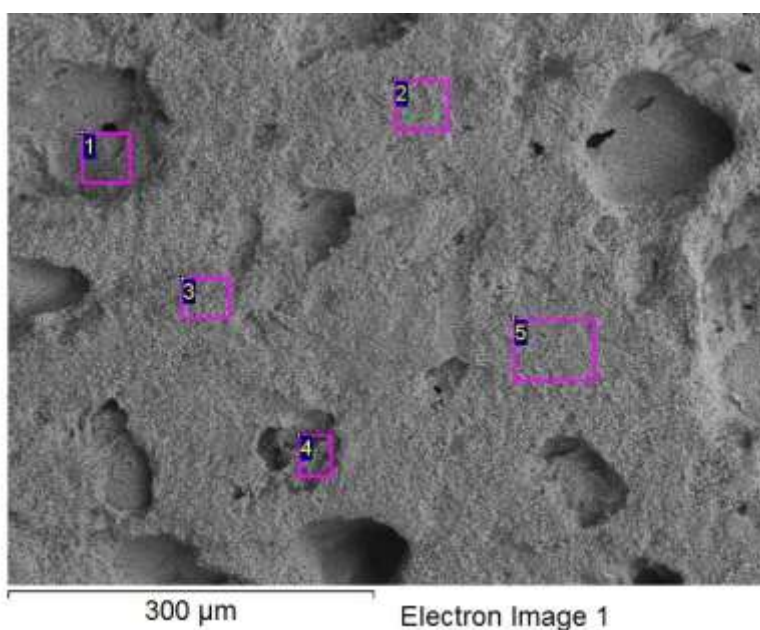


Fig. 2: Microscopía Electrónica de Barrido de pastillas de TiO₂ prensadas y sinterizadas a 1050 °C

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se presenta y analiza los espectros de FTIR, luego se hace el análisis por microindentación, para terminar la presentación de resultados con el análisis de nanoindentación.

Analisis de FTIR

En las Figura 3 y Figura 4 se muestran los espectros de FTIR a diferentes concentraciones de MWCNTs a) 0%, b) 0.7% c) 1.4% d) 2.1%, con los que se hizo el seguimiento del proceso sol-gel con MWCNTs - funcionalizados y sin funcionalizar en las diferentes etapas de proceso, incluyendo el proceso térmico. En la primera etapa, espectros a 15 minutos, 90 minutos y 24 horas a temperatura ambiente se observa las bandas anchas correspondientes: 3400 cm⁻¹ grupos hidroxilos en modo de tensión (Télez et al., 2004), 2960 cm⁻¹ y 1470 cm⁻¹ alcanos en modo de tensión, bandas a 1640 cm⁻¹ corresponden a grupos carbonilos

en modo de tensión, 1380 cm^{-1} se puede asociar a los modos para un metilo en modo de torsión, las bandas entre 400 cm^{-1} y 1000 cm^{-1} son características de enlaces titanio (TiO, Ti-OH, Ti-C) (Adamczyk y Długoń, 2012)

En la segunda etapa, espectros luego del tratamiento térmico a 100°C y 200°C , respectivamente, se observa que la banda a 1640 cm^{-1} se torna más intensa debido a la oxidación en presencia de aire. Las bandas a 1050 cm^{-1} y 879 cm^{-1} correspondientes a etanol desaparecen. En la tercera etapa a 500°C se observa una banda a 700 cm^{-1} característica de la fase anatasa, y a 700°C se observa la misma banda pero con una intensidad menor, característico de la fase rutilo (Ochoa et. al., 2010). Las bandas correspondientes la parte orgánica prácticamente desaparecen, resultado de la volatilización de la misma.

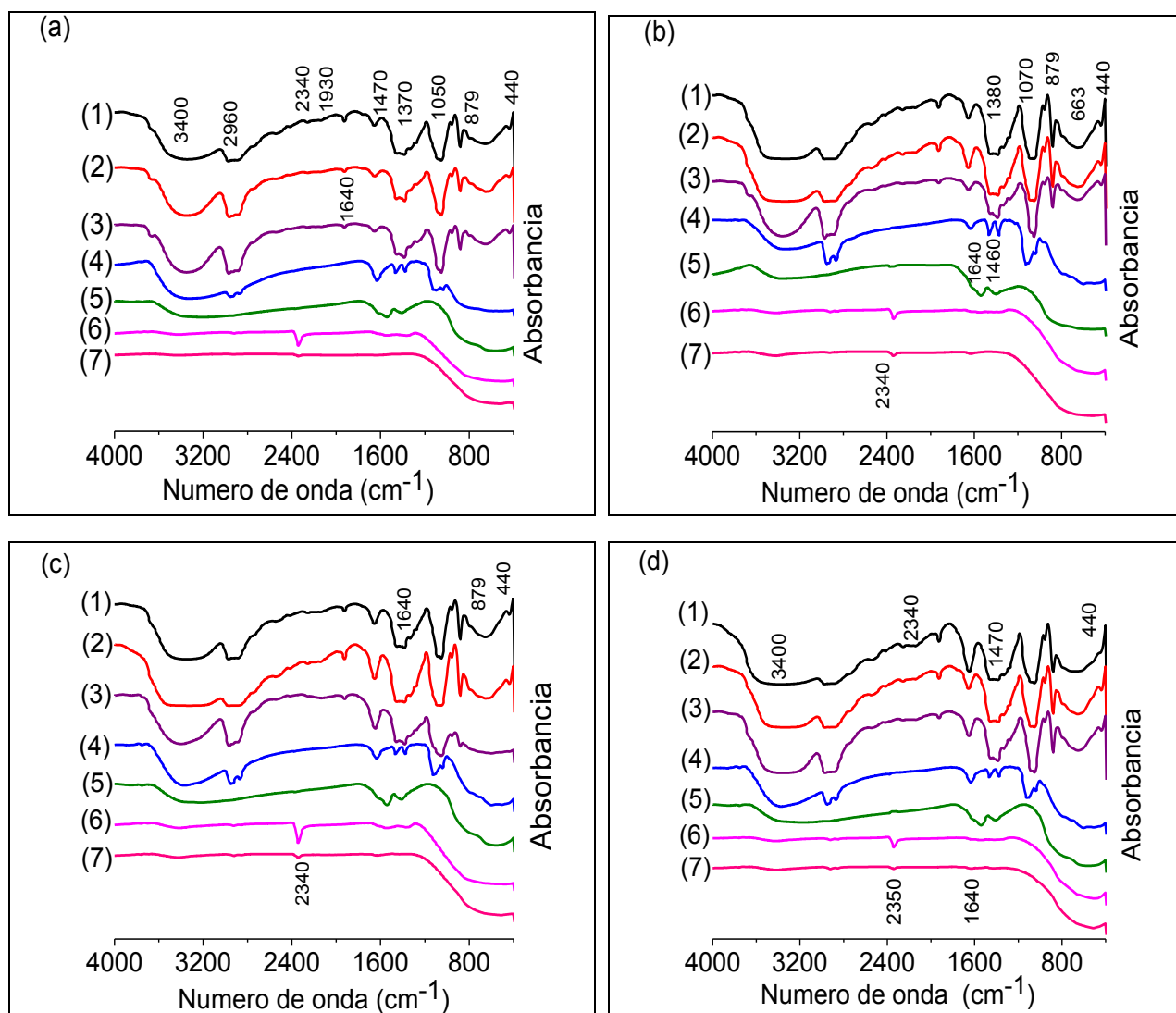


Fig. 3: Espectros FT-IR tomados en diferentes etapas del proceso (1) 15 min a temperatura ambiente, (2) 90 min a temperatura, (3) 24 h a temperatura ambiente, (4) 48 h a 100°C , (5) 2h a 200°C , (6) 2h a 500°C , (7) 2h a 700°C logrando obtener los nanocompuestos TiO₂-MWCNTs a diferentes concentraciones de MWCNTs a) 0% MWCNTs, b) 0.7% c) 1.4% d) 2.1%.

El efecto de añadir MWCNTs funcionalizados y sin funcionalizar a la matriz cerámica, se puede analizar utilizando el proceso de deconvolución, determinando la variación del área integrada A_b/A_T en tiempos cortos, correspondiente a las bandas estables durante todo el proceso, ver Figura 5. En este trabajo se siguió la metodología utilizada por Ochoa et al., 2010.

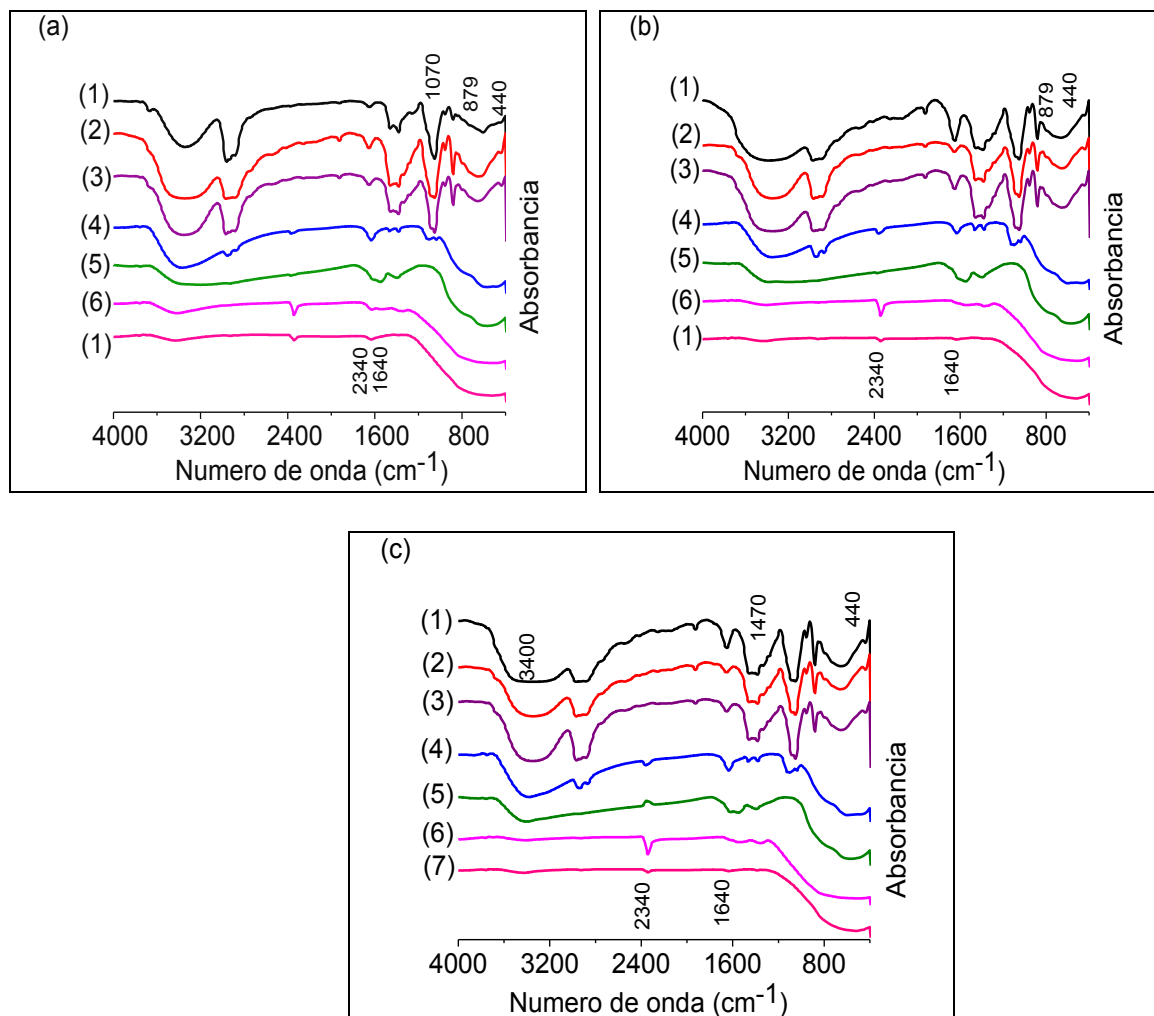


Fig. 4: Espectros FT-IR tomados en diferentes etapas del proceso (1) 15 min a temperatura ambiente, (2) 90 min a temperatura, (3) 24 h a temperatura ambiente, (4) 48 h a 100°C, (5) 2h a 200°C, (6) 2h a 500°C, (7) 2h a 700°C logrando obtener los nanocompuestos TiO₂-MWCNTs funcionalizados a diferentes concentraciones de MWCNTs a) 0% MWCNTs, b) 0.7% c) 1.4% d) 2.1%.

En la Figura 5 se muestran las áreas integradas que varían con el tiempo a diferentes concentraciones de MWCNTs, Las bandas a 3335 cm⁻¹, 1043 cm⁻¹, 1046 cm⁻¹ y 1047 cm⁻¹ corresponden al grupo OH (Télliz et al., 2004), un alcohol secundario en modo de torsión, por lo que se observa dominio en el tiempo inicial de la reacción de hidrólisis productora de OH, luego con el transcurso del tiempo de reacción de condensación predomina logrando una disminución de los OH. A medida que la concentración de MWCNTs aumenta el comportamiento es más evidente. En las bandas comprendidas entre 900 cm⁻¹ y 500 cm⁻¹ corresponden a la vibración Ti-O-Ti (Ochoa et al., 2010 ;Vargas et al, 2011), se observa que al aumentar la concentración de MWCNTs, Ti-O-Ti presenta una disminución relativa. Se encuentra una banda a 1642 cm⁻¹ corresponde al enlace C=O en modo de tensión (Stobinski et. al., 2010), aumentando su importancia debido a la funcionalización de MWCNTs. Las bandas 1667 cm⁻¹ y 1669 cm⁻¹ describen la vibración del grupo C=C (Pacheco et al., 2013). Al analizar las bandas de 2493 cm⁻¹ y 2521 cm⁻¹ que corresponden al grupo C-O-H (Stobinski et. al., 2010), se aprecia que los MWCNTs originales muestran presencia de este grupo funcional, pero al funcionalizar los MWCNTs se hace evidente su incremento. En el transcurso de la reacción durante el proceso sol-gel la banda disminuye.

Análisis por microindentación

En la Figura 6 se aprecia el comportamiento del nanomaterial TiO₂ reforzado con MWCNTs funcionalizados, y MWCNTs sin funcionalizar. Los primeros aumentan la dureza en todos los casos, mientras los segundos reducen inicialmente la dureza en el compuesto. El nanotubo sin funcionalizar se puede desprender de la matriz cerámica al aplicar fuerzas de tensión, compresión o torsión, generando poros que afectan la dureza (De Volder et al., 2013; Park et al., 2012). Al 2.1% en masa de nanotubos funcionalizados la dureza se incrementa en un 39% respecto a la cerámica sin nanotubos. En la Figura 7 se observa que al utilizar una carga de 9.8N, no hay presencia de grietas visibles, visto en un microscopio óptico.

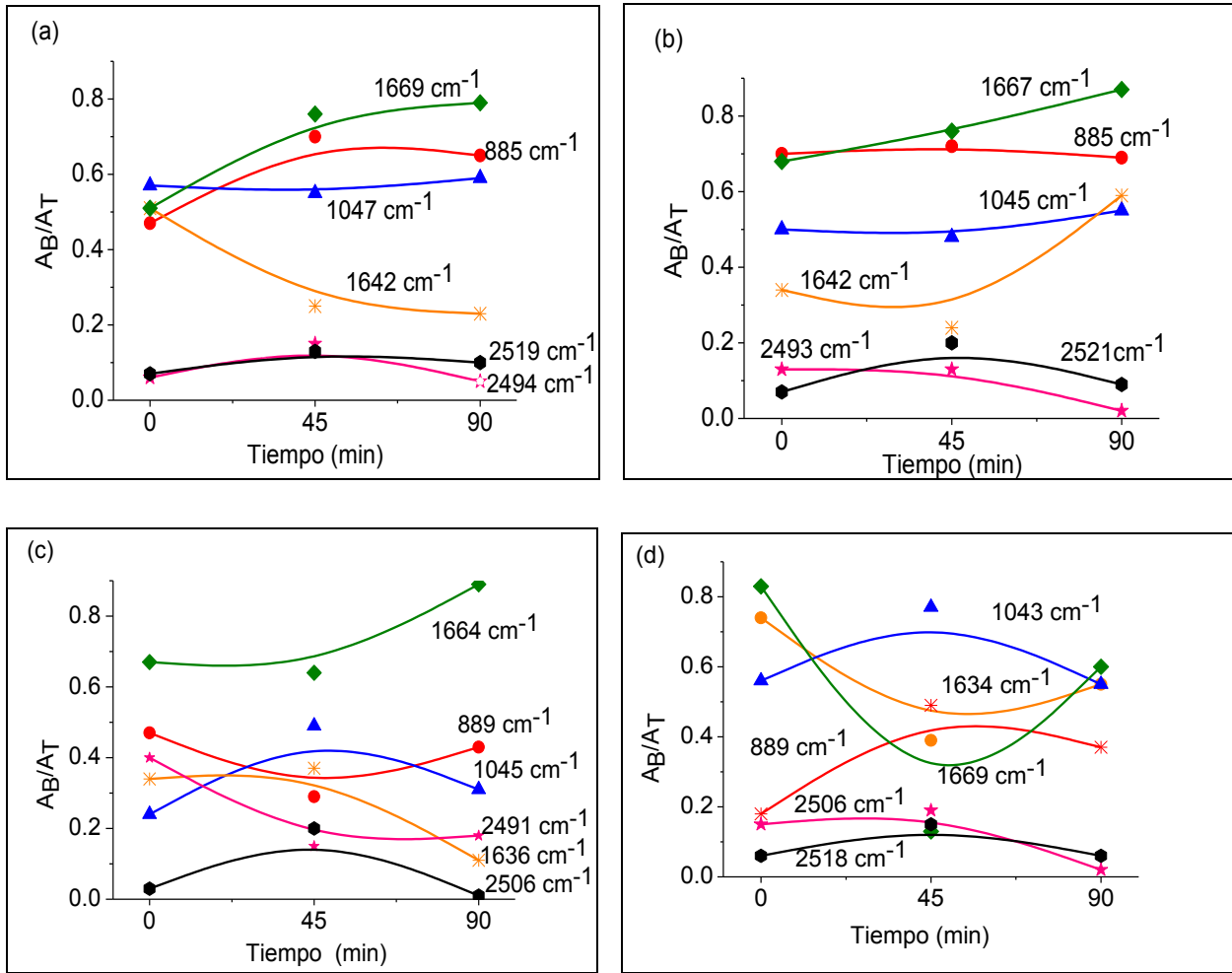


Fig. 5: Evolución del área integrada durante la reacción de hidrolisis, Ab/AT para una muestra a) 0.7% MWCNTs b) 0.7% MWCNTs-funcionalizados c) 2.1% MWCNTs d) 2.1% MWCNTs-funcionalizados.

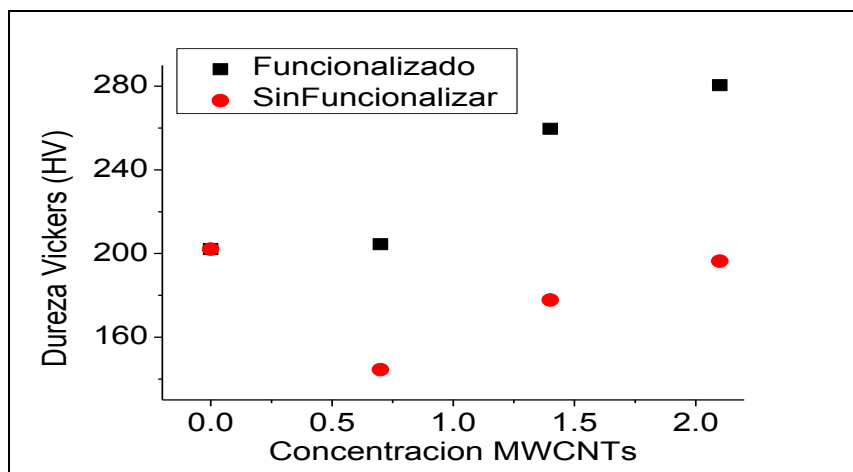


Fig. 6: Relación Dureza Vs Concentración de MWCNTs funcionalizados y sin funcionalizar presentes en el nanocerámico TiO₂



Fig. 7: Marca de Microindentación Vickers para la nanocerámica de TiO₂ reforzada con 2.1% MWCNTs funcionalizados

Análisis de Nanoindentación.

En la Figura 8 se muestra la curva típica de nanoindentación, de allí se determina el módulo de Young o módulo de elasticidad y se pueden comparativamente analizar el comportamiento de la nanodureza. Se aprecia que en la carga (cuando P llega a los 30 mN), el compuesto permite una cierta penetración del nanoindentador (ht en nm), tal penetración es un indicativo del valor de la nanodureza. La Figura 8a muestra que al adicionar 0.7% de MWCNTs sin funcionalizar las propiedades mecánicas disminuyen respecto al TiO₂, se observa una caída en la nanodureza. Por otra parte al adicionar MWCNTs en concentraciones mayores o iguales a 1.4% las propiedades mecánicas aumentan respecto al TiO₂. De la Figura 8b se aprecia que la dureza aumenta con el aumento de la concentración de nanotubos funcionalizados.

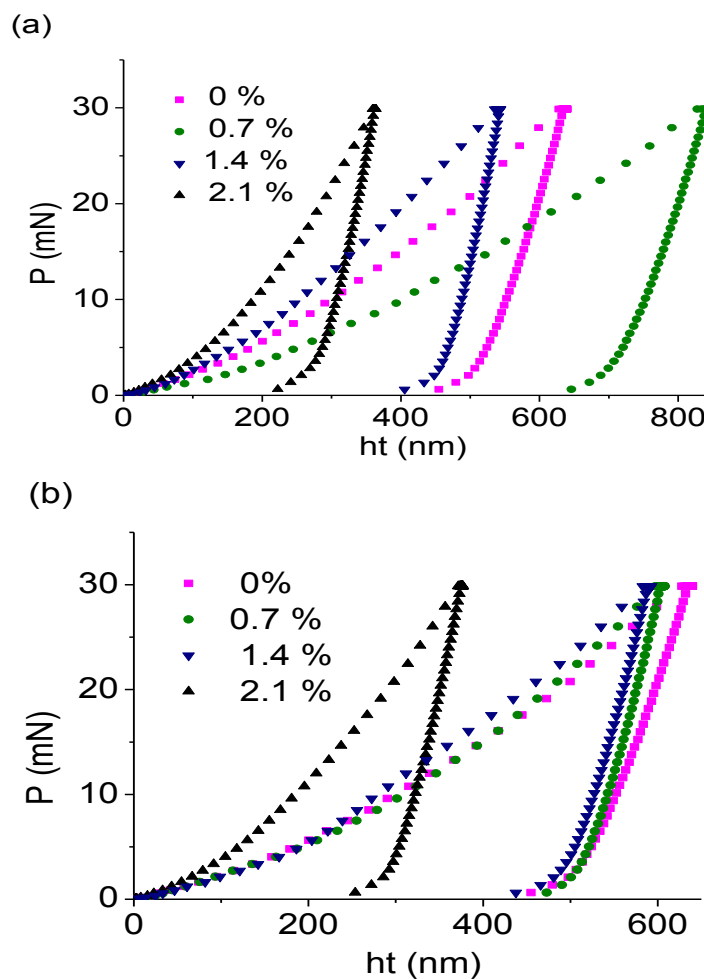


Fig. 8: Carga vs desplazamiento nanocompuesto TiO₂-MWCNTs a) MWCNTs sin funcionalizar. b) MWCNTs funcionalizados.

En la Figura 9a se observa que el módulo de elasticidad decrece a bajas concentraciones de MWCNTs sin funcionalizar. A medida que aumenta la concentración de MWCNTs sin funcionalizar se observa un aumento apreciable en el módulo de Young. La Figura 9b muestra un incremento del módulo de elasticidad al aumentar la concentración de MWCNTs funcionalizados. Es importante resaltar que tanto la elasticidad como la microdureza y nanodureza aumentan al aumentar la concentración de MWCNTs, en forma significativa cuando los MWCNTs han sido funcionalizado.

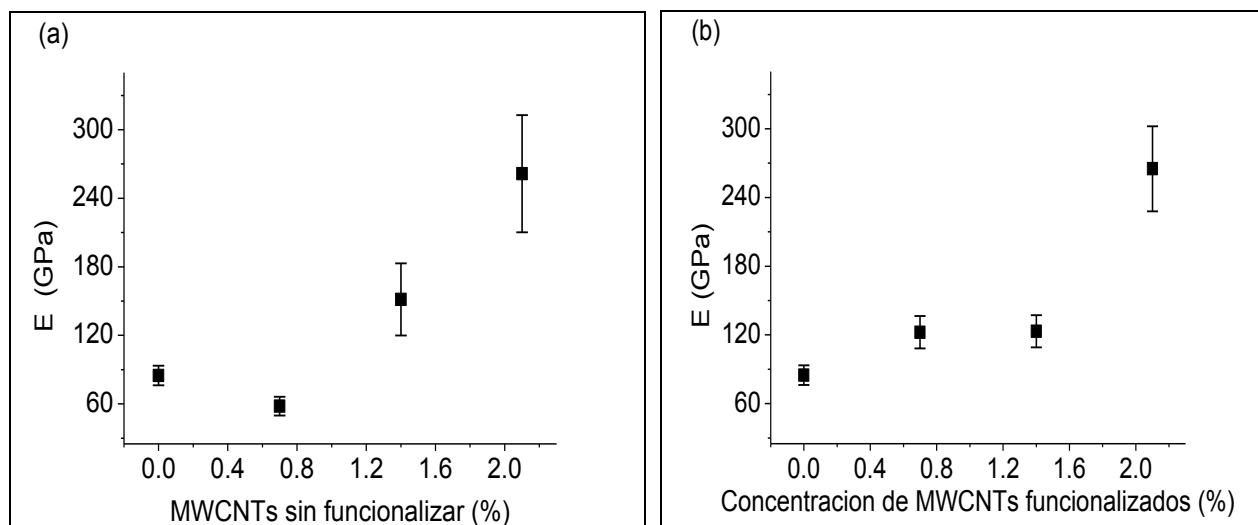


Fig. 9: Relación módulo de Young E vs concentración de MWCNTs a) MWCNTs sin funcionalizar. b) MWCNTs funcionalizados.

Del análisis por difracción de rayos X, se pudo observar que las fases cristalinas del TiO₂ no se vieron afectadas por la presencia de nanotubos de carbono en los porcentajes usado en el presente trabajo. A modo de referencia, en la Figura 10 se observan los patrones de DRX para TiO₂ tipo anatasa pura con código de referencia 01-071-1166 (Calculated from ICSD using POWD-12++, (2004)). Los mayores picos están 25.25°, 37.73°, 48.02°, 55.01°, 62.67°, 75.05°. Estos resultados como se puede observar son una constante tanto para el TiO₂ puro como para las muestras con nanotubos.

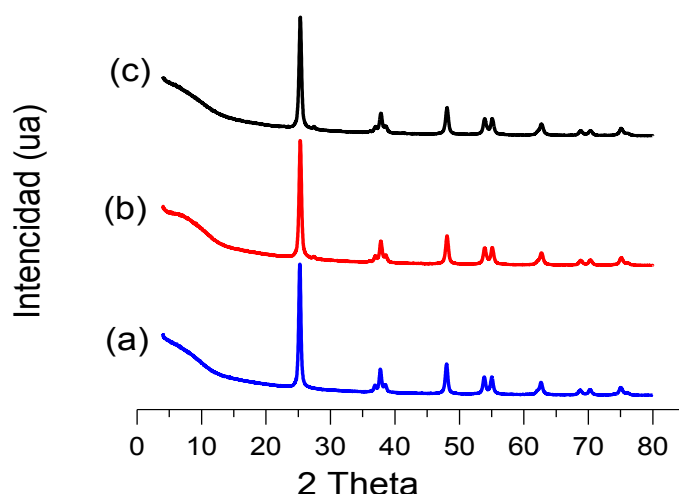


Fig. 10: Análisis DRX de nanocompuestos (a) TiO₂ (b) TiO₂-MWCNTs (c) TiO₂-FMWCNTs

En la Figura 11 a se observa una fracción de un MWCNT funcionalizado rodeado de partículas de TiO₂. Las partículas se adhieren al nanotubo. Las nanopartículas de TiO₂ sintetizadas por el método sol-gel alcanzan un diámetro de partículas entre 20 a 30 nm (Ochoa et al., 2010 ;Vargas et al, 2011) y que el MWCNT funcionalizado por el por carboxilación mide 60 nm de longitud y 20 nm de diámetro (Osorio et al. 2008); los nanotubos originalmente utilizados tienen longitudes superiores a los mil nanómetros como se observa en la Figura 11 b del fabricante de los nanotubos. Esto indica que la funcionalización fractura los nanotubos.

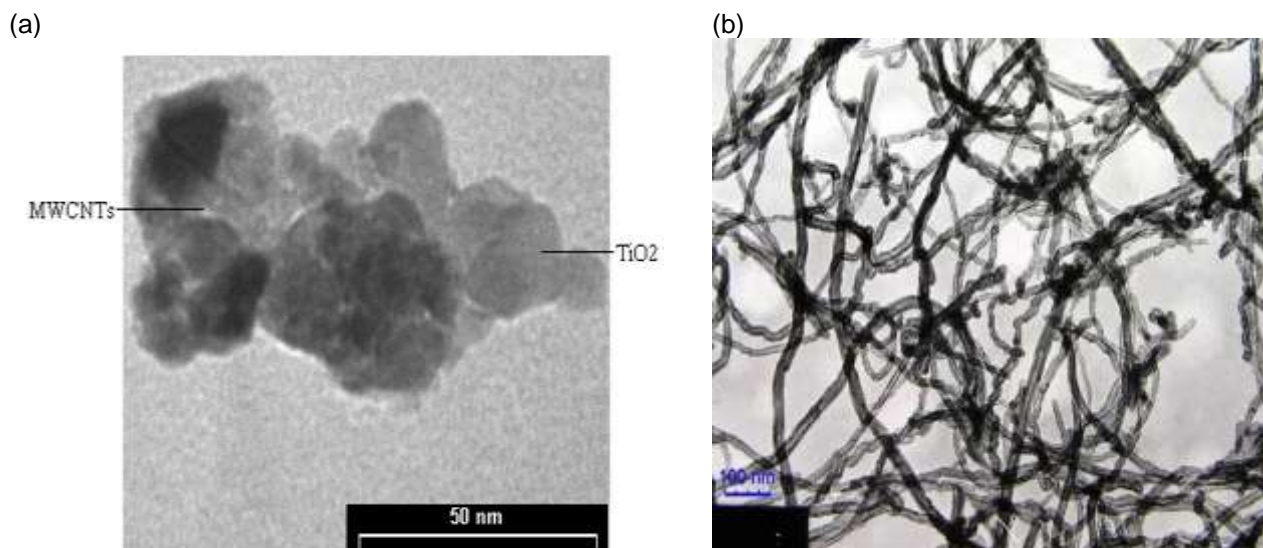


Fig. 11 Microscopía Electrónica de Transmisión a) TiO₂-MWCNTs funcionalizados a una concentración de 2.1% MWCNTs-funcionalizados b) MWCNTs proporcionados por Cheap Tube Inc.

CONCLUSIONES

De los resultados mostrados, de su análisis y de su discusión, se puede concluir: 1) El compuesto con MWCNTs funcionalizados presentan una dureza mayor que la cerámica sin reforzar con nanotubos, llegando a obtener un 39% más de dureza cuando la fracción másica de MWCNTs funcionalizados fue de 2.1%. El Modulo de Young igualmente aumenta al aumentar el contenido de MWCNTs, este efecto se favorece con la funcionalización, el máximo aumento fue 2 veces mayor el valor. 2) La funcionalización posibilita la interacción entre los polvos nanocerámicos y los MWCNTs, y permite una disminución de longitud de MWCNTs. 3) En el proceso de precalcinado y calcinado desaparece casi por completo la fase orgánica, al calcinar en presencia de aire se observa una bandas relacionadas con la oxidación del carbono. Los espectros de FTIR evidencian la formación de fase anatasa al calcinar a 500 °C y de rutilo al calcinar a 700 °C.

REFERENCIAS

- Adamczyk, A., E. Długoń. The FTIR studies of gels and thin films of Al₂O₃-TiO₂ and Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ systems, 89, 11-17 (2012)
- Chan B. Mo, S. I. Cha, K. T. Kim, K. H. Lee, S. H. Hong. "Fabrication of carbon nanotube reinforced alumina matrix nanocomposite by sol-gel process." *Materials Science and Engineering A* 395 (1-2), 124-128 (2005)
- De Volder, M.F.L., S. Tawfick, R. Baughman, A.J. Hart. Carbon nanotubes: present and future commercial applications. *Science (New York, N.Y.)*, 339(6119), 535-9 (2013)
- Dolmans, D., D. Fukumura, y R. K. Jain. "Photodynamic therapy for cancer." *Nature reviews. Cancer* 3, 380-387 (2003)
- Giordano, C., and M. Antonietti. "Synthesis of crystalline metal nitride and metal carbide nanostructures by sol-gel chemistry." *Nano Today*, 6 (4), 366-380 (2011)
- Kwon, H., D. H. Park, J. F. Silvain, A. Kawasaki. "Investigation of carbon nanotube reinforced aluminum matrix composite materials." *Composites Science and Technology* 70 (3), 546-550 (2010)
- Livage, J., M. Henry, C. Sanchez, "Sol-gel chemistry of transition metal oxides." *Progress in Solid State Chemistry*, 18 (4), 259-341 (1988)
- Ochoa, Y., Y. Ortegón, y J.E Rodríguez, "Synthesis of TiO₂, anatase phase by the sol-gel method: study of the effect of the presence of AcacH in the system." *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia* 52, 29-40 (2010)

- Osorio, A. G. I.C.L. Silveira, V.L. Bueno, C.P. Bergmann. "H₂SO₄/HNO₃/HCl-Functionalization and its effect on dispersion of carbon nanotubes in aqueous media." *Applied Surface Science* 255.5 PART 1, 2485–2489 (2008)
- Pacheco, D. J., J. Trilleras, J. Quiroga, J. Gutiérrez, L. Prent, T. Coavas, J.C. Marín, y G. Delgado. N-(4-((E)-3-arylacryloyl)phenyl)acetamide derivatives and their antileishmanial activity. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 24(10), 1685-1690. (2013).
- Rajasekar, K., S. Thennarasu, R. Rajesh, R. Abirami, K. Balkis, A. Ramasubbu "Preparation of mesoporous TiO₂/CNT nanocomposites by synthesis of mesoporous titania via EISA and their photocatalytic degradation under visible light irradiation." *Solid State Sciences* 26, 45–52 (2013)
- Park, H., A. Afzali, S. Han, G.. S. Tulevski, A.D. Franklin, J. Tersoff, J. B. Hannon and W. Haensch. "High-density integration of carbon nanotubes via chemical self-assembly." *Nature Nanotechnology* 7, 787–791 (2012)
- Popov, Valentin N. "Carbon nanotubes: Properties and application." *Materials Science and Engineering R: Reports* 43, 61–102 (2004)
- Roknabadi, M.R., F. Koohjani, N. Shahtahmasbi, M. Modarresi, M. Ghodrati. Estimation of the Young's modulus of single-walled carbon nanotubes under electric field using tight-binding method. *Superlattices and Microstructures*, 59, 178–186 (2013)
- Stobinski, L., B. Lesiaka, L. Kövér, J. Tóth, S. Biniak, G. Trykowski, J. Judek, Multiwall carbon nanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods, *Journal of Alloys and Compounds* 501, 77–84 (2010)
- Téllez, L., J. Rubio, F. Rubio, E. Morales, and J. L. Oteo. FT-IR Study of the Hydrolysis and Polymerization of Tetraethyl Orthosilicate and Polydimethyl Siloxane in the Presence of Tetrabutyl Orthotitanate. 37(1), 11–31 (2004)
- Vargas M., Y. Ochoa, Y. Ortegón, P. Mosquera, J. Rodríguez, R. Camargo. Nanopartículas de tio₂, fase anatasa, sintetizadas por métodos químicos. *Ingeniería y desarrollo*, 29(2), 186–201(2011)
- Wang, Q., D. Yang, D. Chen, Y. Wang, Z. Jiang. Synthesis of anatase titania-carbon nanotubes nanocomposites with enhanced photocatalytic activity through a nanocoating-hydrothermal process. *Journal of Nanoparticle Research*, 9(6), 1087–1096 (2007)
- Yu, M.-F., B. Files, S. Arepalli, and R. Ruoff. Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties. *Physical Review Letters*, 84(24), 5552–5555 (2000)
- Zhang, B.T., X. Zheng, H-F. Li, J-M. Lin. Application of carbon-based nanomaterials in sample preparation: A review. *Analytica Chimica Acta*, 784, 1–17 (2013)