

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO

Pena Benítez, I. N.⁽¹⁾, Rodríguez González, V.⁽²⁾; Martínez Orozco, R. D.⁽²⁾.

⁽¹⁾Facultad de Química

Universidad Autónoma de Querétaro

⁽²⁾División de Materiales Avanzados

Instituto Potosino de Investigación, Ciencia y Tecnología

RESUMEN

El grafeno puede ser visto en un plano atómico individual si es extraído del grafito, o si se desenrolla un nanotubo o si se extiende una molécula de fullereno. En este reporte, se realizó la síntesis de grafeno a partir del método modificado de Hummers y reducción térmica. El proceso básicamente consistió en tres etapas: (1) la síntesis de óxido de grafito a partir de grafito comercial; (2) la exfoliación y dispersión en agua del óxido de grafito y (3) la conversión de óxido de grafito a grafeno por reducción térmica con solventes polares (N,N-DimetilAcetamida). La primera etapa que consistió en la oxidación, se pudo comprobar en base a los métodos de Espectroscopia de Raman, Difracción de rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido, que nos indican claramente la obtención de la oxidación del grafito. Mientras que el proceso de reducción se llevó a cabo por microondas y se observó muy poco de éste.

INTRODUCCIÓN

Desde la antigüedad el carbono es un elemento notable por varias razones; dependiendo de las condiciones de formación, puede encontrarse en la naturaleza en distintas formas alotrópicas: carbono amorfo y cristalino, en forma de grafito o diamante.

En el grafito, los átomos de carbono presentan hibridación sp^2 , esto significa que forma tres enlaces covalentes en el mismo plano a un ángulo de 120° , formando una estructura hexagonal, y permitiendo que un orbital Π perpendicular a ese plano quede libre. El enlace covalente entre los átomos de una capa es extremadamente fuerte, sin embargo, las uniones entre las diferentes capas se da por fuerzas de Van der Waals e interacciones entre los orbitales Π , las cuales son mucho más débiles (Ver Figura 1).

Ahora que pasaría, ¿si se pudiera tener un único de estos “panales” de carbono, extendido? Se tendría una lámina muy fina y con propiedades físicas extraordinarias; a esa fina capa que solo tienen el espesor de un átomo, se le conoce como *grafeno*.

Desde que este material fue descubierto en 2004, por el grupo de Manchester y otro ruso, ha mostrado ser un conductor eléctrico extremadamente bueno: un semiconductor que puede ser utilizado para crear transistores, un material muy resistente que puede utilizarse para hacer membranas ultra delgadas, entre otros muchos usos.

También se ha encontrado que el grafeno es mucho mejor conductor del calor que los nanotubos de carbono; esto se debe a que los electrones interactúan con el panel del grafeno y se pueden mover por las celdas hexagonales, a una velocidad solo trescientas veces inferior a la velocidad de la luz, muy superior a la usual de los electrones en un conductor ordinario. El paso de los electrones por el grafeno origina un efecto Hall cuántico que es imprescindible para su comportamiento como semiconductor. Pero mientras que otros semiconductores sólo presentan este efecto a temperaturas muy bajas, el grafeno lo mantiene bien incluso a temperatura ambiente, lo que le convierte en un excelente semiconductor y su conductividad eléctrica no decae por debajo de un valor mínimo, incluso cuando no hay electrones libres en el Grafeno, es por eso que su conductividad es 50% más alta que el de los nanotubos de carbono y más de 10 veces mayor que el de los metales como cobre y aluminio.

El método de obtención no es realmente complicado, y consiste en depositar y separar unas hojuelas de grafito sobre un sustrato hasta obtener capas cada vez más finas de grafito, apareciendo en algunos casos capas de grafito de espesor de un átomo. El principal problema

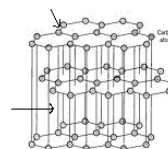


Figura 1

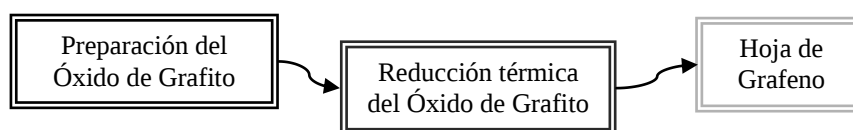
Estructura del grafito, donde se observan la interacciones de los enlaces, entre cada capa.

consiste la identificación de monocapas frente a otros fragmentos de grafito de mucho mayor espesor. Existen diferentes métodos para la obtención del grafeno, se tiene Crecimiento epitaxial, Exfoliación micromecánica de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), Deposición en fase vapor química (CVD), Exfoliación térmica, entre otros. Históricamente el proceso de obtención de grafeno se ha basado en la exfoliación de grafito con cinta adhesiva; pero el gran problema del grafeno, es que si bien es posible obtenerlo en pequeñas cantidades mediante el proceso de exfoliación descrito anteriormente, no existe hasta ahora una manera de sintetizarlo a escala industrial.

La finalidad de este trabajo es lograr sintetizar y caracterizar el grafeno a partir de grafito comercial por medio de métodos químicos y reducción térmica de óxido de grafito exfoliado, como anteriormente se mencionó, el grafeno es la estructura generatriz de otros compuestos.

METODOLOGIA

☆ Procedimiento General



☆ Experimental

Preparación del Óxido de Grafito (GO) por el Método de Hummers Modificado:

Se realiza una mezcla en un vaso de 250mL, en constante agitación y a baño frío de: 2g de Polvo Grafito Comercial (Sigma Aldrich), 1g de NaNO_3 , 46mL de H_2SO_4 . Posteriormente se le añade lentamente 6g de KMnO_4 , en constante agitación y a una temperatura controlada entre 20 y 25°C; 5 minutos después, se retira del baño frío y el sistema se calienta a 35°C por 30 min.; luego se añade lentamente 92mL de H_2O desionizada al sistema y se agita por 15 min. A continuación se adiciona una solución (donde el agua utilizada se calienta a 60°C), de 80mL al 3% de H_2O_2 , esto con la finalidad de reducir el KMnO_4 residual (y se espera hasta que el burbujeo desaparezca).

Posteriormente el sistema es centrifugado a 4000 rpm por 1 hora y el residuo se enjuaga con agua tibia hasta que alcance un pH de 7. El polvo obtenido se dispersa en H_2O y se sonica suavemente por 15 minutos. Finalmente se filtra, y las trazas negras obtenidas se congelan y después se secan en horno al vacío; y de esta forma obtienes el polvo de GO.

Reducción térmica del Óxido de Grafito (GO):

Se utiliza 20mg de GO obtenido anteriormente, se dispersa en 6mL de H_2O por ultrasonido. Luego se agrega 30mL de DMAc (Dimetilacetamida) y se sonica por unos minutos, se debe obtener una suspensión transparente de color café-amarillo en la mezcla de DMAc/ H_2O .

Para la reducción térmica, se ocupan 36mL de la suspensión de GO en DMAc/ H_2O y se somete a 800W en Microondas, por un tiempo de 1-10 minutos. Luego se filtra la suspensión y se lava 3 veces con etanol. Se agrega la pasta obtenida en 15mL de H_2O ultra pura bajo ultrasonido suave y se seca congelando a 80°C por 24 h. De esta forma se obtiene un polvo negro de grafeno.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 2, se muestra los datos obtenidos a partir de la Espectroscopia de Raman; aquí podemos observar que existen una diferencia significativa entre las bandas de vibración G, D y 2D principalmente; esto nos indica que los tratamientos dados a las hojuelas de grafito se realizaron correctamente. La banda D esta asociado a los desordenes, es por eso que en nuestro precursor se ve muy pequeño, y conforme se le va tratando este comienza a incrementar. La banda G, da referencia a la hibridación sp^2 , y como esta es característica de la estructura del grafeno, la observamos perfectamente definida durante todo el proceso. La banda 2D, nos interesa que se encuentre alto, ya que es una frecuencia característica y simétrica del grafeno, y se observa que conforme avanzas en el tratamiento este se va definiendo un poco más, aunque

no se alcanza a definir completamente. Otro dato interesante, es que la banda D comienza a crecer, y esto indica que no se esta obteniendo completamente puro el compuesto deseado. De acuerdo con los datos obtenidos por Rao *et al*, Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial, C. N. R. (Figura 2d), podemos ver que se encuentran vibrando por la misma frecuencia, de acuerdo al valor de los modos de vibración. (Tabla 1)

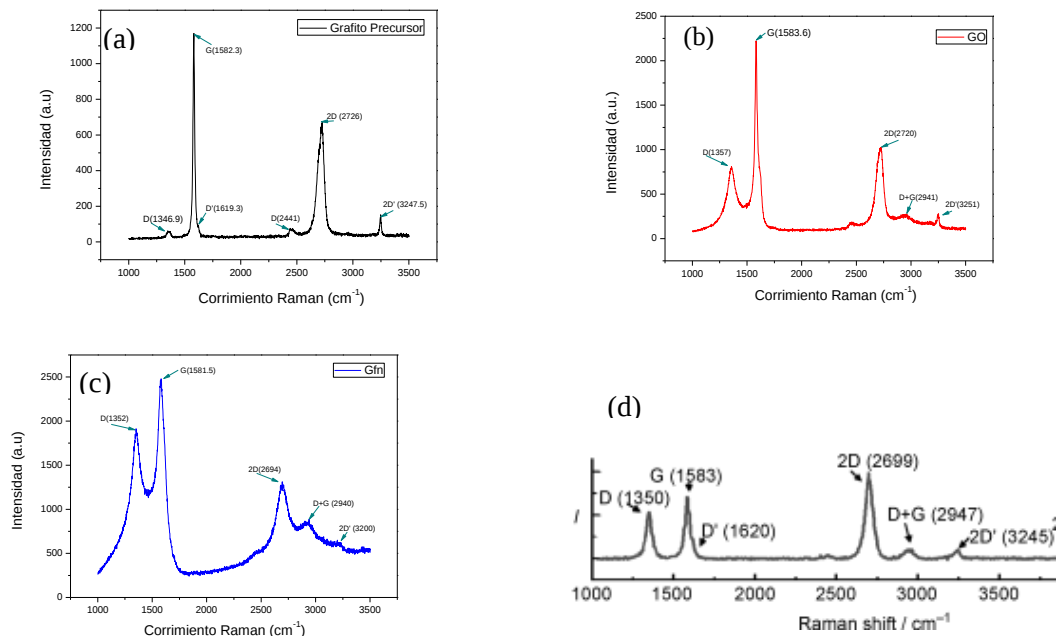


Figura 2. Espectros de Raman a 514.5 nm. (a) Grafito precursor. (b) Óxido de grafito. (c) Óxido de grafeno. (d) Lamina de Grafeno exfoliado.

	D	G	2D	G+D
Grafeno (Rao et al)	1350	1583	2699	2947
Grafito precursor	1348.9	1582.3	2726	
Óxido de Grafito	1357	1583.6	2720	2941
Óxido de Grafeno	1352	1581.5	2694	2940

Tabla 1. Comparación de las bandas de vibración obtenidos por Espectroscopia de Raman.

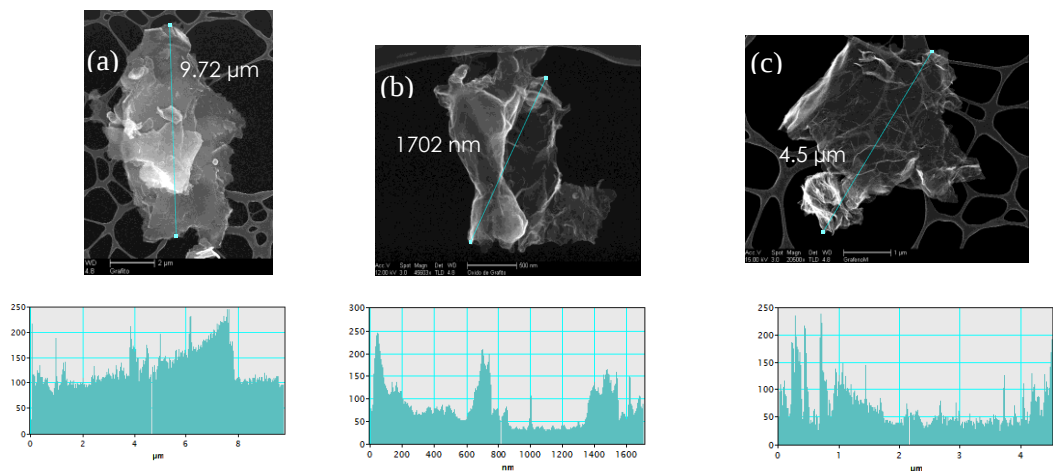


Figura 3. Imágenes obtenidas por SEM y sus perfiles. (a)El Grafito precursor. (b)El óxido de grafito. (c) el óxido de grafeno.

Las mismas muestras fueron observadas por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), a fin de determinar su morfología. El la figura 3a, es del grafito precursor, y se observa como este se conforma por muchas capas, en el perfil se ve como aumenta de acuerdo al grosor o numero de

capas que hay, además de que se ven muchos pedazos. En la figura 3b, es el óxido de grafito, se comienza a ver menos capas, lo que significa que se está iniciando la exfoliación, también podemos observar como se encuentran menos pedazos y en el perfil se ve un poco más definida la separación, aunque todavía se observan varias capas. En la figura 3c, se puede observar óxido de grafeno, se nota como este es más transparente y se alcanza a ver la membrana en donde es colocado para la microscopía; pero se observa que no está liso, sino está algo arrugado, por defectos; además no se puede definir cuántas capas se tiene, pero se observa claramente que existe una diferencia con las otras muestras.

Además las muestras también fueron analizadas por Difracción de rayos X. Esta técnica también nos ayuda a conocer el tamaño y la distribución de las hojuelas, es decir, entre cada capa de grafito existe una distancia c , y cuando se comienza a realizar la oxidación, esta distancia entre las capas debe aumentar debido a la exfoliación de las capas del grafito. El valor del desplazamiento observado en el difractograma nos indica que efectivamente la distancia entre capas ha aumentado, y por medio de la ecuación de la Ley de Bragg, podemos obtener la expansión en la dirección c de la estructura hexagonal del grafito, $c \approx 6.72 \text{ \AA}$ y para el óxido de grafito se tiene $c \approx 15.37 \text{ \AA}$.

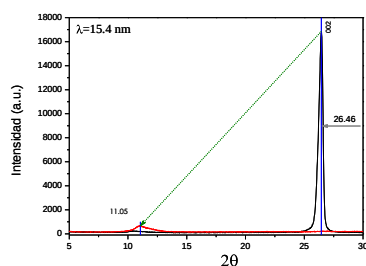


Figura 4. XRD del Óxido de Grafito

CONCLUSIÓN

En este trabajo se pretendió la obtención de grafeno a partir de óxido de grafito, por método modificado de Hummers; en general el trabajo se basó en tres pasos básicamente: oxidación, dispersión y reducción.

Para el caso de oxidación se pudo comprobar en base a los métodos de Espectroscopia de Raman, Difracción de rayos X y Microscopia electrónica de Barrido nos indican claramente la oxidación del grafito. Mientras que el proceso de reducción se observa muy poco, lo que pudimos observar es que este es un proceso reversible, si se reduce pero no se pudo obtener la hoja como tal. Es por eso que muchas veces se lleva a cabo el proceso de reducción por más pasos, o con otros compuestos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Park, S., Ruoff, R.; "Chemical methods for the production of graphenes", Nature Nanotechnology. Vol 4. **2009**.
- Chen, T., Zeng, B., Dong, J.L., Liu, X. Q. et al; "High Throughput Exfoliation of Graphenes Oxide from Expanded Graphite with Assistance of Strong Oxidant in Modified Hummers Method", 8th China International Nanoscience and Technology Symposium **2009**.
- Allen, M., Tung, V., Kaner, R.; "Honeycomb Carbon: A Review of Graphene", American Chemical Society, 110, 132-145. **2009**.
- K. S. Subrahmanyam, S. R. C. Vivekchand, A. Govindaraj and C. N. R. Rao "A study of graphenes prepared by different methods: characterization, properties and solubilization", Journal of Materials Chemistry. **2008**
- C. N. R. Rao, A. K. Sood, K. S. Subrahmanyam, A. Govindaraj. "Graphene: the New two-dimensional Nanomaterial", Angew Chem Int Ed. **2009**.
- Chen, W., Yan, L., Bangal, P. "Preparation of graphene by the rapid and mild thermal reduction of graphene oxide induced by microwaves", Elsevier Ltd. **2009**.
- Zhua, Y., Muralia, S., Stollera, M., Velamakannia, A., Pinera, R. y Ruoff, R.; "Microwaves assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors", Elsevier Volume 48. **2010**.