

Síntesis y caracterización de grafeno, por del método de Hummers y posterior reducción térmica con ácido ascórbico

Soto López Ismael, Jiménez Hernández Abraham, Meléndez Balbuena Lidia,
Castro Lino Alejandra, López Olivares Guadalupe

Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

Issolo2015@yahoo.com

Fecha de aceptación: 28 de Julio de 2015

Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

La síntesis de grafeno se lleva a cabo en dos etapas importantes: oxidación y reducción, mejor conocidos como Óxido de Grafeno (GO) y Grafeno reducido (rG), estos han ido tomando relevancia en la investigación. El óxido de grafeno se comporta como un buen aislante, además se le atribuyen propiedades antibacterianas. El método de Hummers (Hummers, W. S.; Offeman 1958) resulta ser el más eficiente para la oxidación del grafito. Después del proceso de oxidación, es la reducción del óxido de grafeno. Los métodos de reducción de GO puede clasificarse en dos grupos: métodos químicos y métodos térmicos, obteniéndose productos que se aproximan al grafeno en diferentes grados estructurales y en consecuencia en sus propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas; el rG presenta menor conductividad eléctrica que el grafeno, pero actualmente se están desarrollando prototipos innovadores junto con el grafeno, como fotodetectores, microprocesadores, pantallas planas flexibles para la telefonía móvil, ultracapacitores, fotodetectores, baterías, reductoras de contaminantes y una amplia gama de aplicaciones (Ghosh, 2008).

Palabrrass clave: grafeno, grafito, óxido, oxidación, exfoliación reducción.

ABSTRACT

Graphene synthesis is carried out in two major phases: oxidation and reduction, better known as graphene oxide (GO) and reduced graphene (rG) have become increasingly relevant in the investigation. Graphene oxide acts as a good insulator, besides antibacterial properties are attributed. Hummers (Hummers, W. S.; Offeman 1958 method turns out to be the most efficient for the oxidation of graphite. After the oxidation process, it is reduced graphene oxide. The GO reduction methods can be classified into two groups: chemical methods and thermal methods, yielding products that approach the graphene in different structural levels and consequently on their electrical, thermal and mechanical properties; The RG has lower electrical conductivity than the graphene, but currently are developing innovative prototypes with graphene, such as photodetectors, microprocessors, flexible mobile flat screens, ultracapacitors, photodetectors, batteries, reducing pollutant and a wide range of applications (Ghosh, 2008).

Key words: synthesis, graphene, graphite, oxidation, exfoliate, reduction.

INTRODUCCIÓN

Grafeno

El carbono es un sólido de color negro brillante y dependiendo de las condiciones se pueden encontrar en la naturaleza en distintas formas alotrópicas; fullereno, nanotubos de carbono, diamante, grafito y grafeno, este último está constituido por una monocapa de átomos de carbono, en forma hexagonal y empaquetados dando la apariencia de un panal de abejas.

Dicho arreglo hexagonal, le permite a cada átomo de carbono interactuar con una hibridación sp^2 con tres átomos de carbono, generando un enlace π deslocalizando, donde el par electrónico confiere las propiedades extraordinarias al grafeno. La hibridación sp^2 presente en los enlaces de carbono brinda la dureza y rigidez, confirmándonos que se trata de un nuevo material. Otras características son: flexibilidad, maleabilidad, ductibilidad, estas propiedades nos permiten deformarlo y tensarlo, sin que este pierda sus cualidades.

Todas estas propiedades hacen que el grafeno no solo sea el material más importante y prometedor de las últimas décadas, sino que también se hacen combinaciones con otros compuestos, teniendo un campo más amplio y diverso en cuanto a las aplicaciones.

Existen una variedad de métodos para la obtención de grafeno, pero algunos difieren en cuanto al rendimiento obtenido. Sin embargo en la actualidad el mejor método para la obtención de grafeno es a partir de la oxidación del grafito. En donde el grafito se trata con agentes altamente oxidantes como ácido sulfúrico (H_2SO_4) y permanganato de potasio ($KMnO_4$) para tratarlo posteriormente con agentes reductores (ácido ascórbico o ácido cítrico), para obtener el grafeno. El método utilizado para la obtención de grafeno depende de la cantidad que se desee obtener, el tipo de grafito, concentraciones de los reactivos y los costos que genera.

METODOLOGÍA

Síntesis de grafeno

Para la obtención de grafeno, se utilizó grafito comercial Faber-Castell, un grafito “suave” del número 8B.

Preparación del óxido de grafito (GO) por el método de Hummers. En un matraz redondo se disolvió 2.5g de grafito suave comercial en 34.5 mL de ácido sulfúrico al 10%. Se le adicionó 4.5 g de permanganato de potasio, al terminar de agregar se aumentó la temperatura a $\pm 35^\circ C$ bajo agitación constante a 1000 rpm durante 2 horas. Posteriormente se le agregó gota a gota 69 ml de agua destilada aumentando la temperatura a $84^\circ C$. Enseguida el calentamiento fue finalizado y se mantuvo en agitación durante 15 min. Se adicionaron 10 ml de una solución de H_2O_2 al 30%, se dejó en reposo durante 40 min. Se lavó y centrifugó a 1500 rpm por 3 min. La muestra obtenida (3.059 g) se volvió a tratar ahora con 69 mL de ácido sulfúrico concentrado, 9 g de permanganato de potasio, con agitación constante durante 2 horas.

Al terminar 138 mL de agua destilada fueron agregados y se dejó 15 min. En agitación. Pasando ese tiempo, 20 mL de H_2O_2 se agregaron a la muestra y se dejó reposar. Tras el reposo se realizó el lavado del sólido obtenido, mediante centrifugación con 1L de solución 1:10 de HCl en agua a 1500 rpm durante 5 min. El precipitado se secó a $60^\circ C$ en estufa por 24 horas. Al producto seco obtenido, se le agregó 200 mL de agua destilada y fue sometido a tratamiento con baño ultrasónico a 250 MHz durante 1 hora 15 minutos. La reducción del óxido de grafeno obtenido se realizó por dos métodos:

Reducción de óxido de grafeno (rG) por reacción térmica

Se tomó una alícuota de 75 ml de la suspensión de óxido de grafeno, se colocó en un matraz y 11.77 g de ácido ascórbico fueron agregados. Posteriormente la reacción se mantuvo en un baño de aceite a 85°C con agitación constante por 1 hora. Terminada la reacción la solución se lavó con agua destilada, se centrifugó y se dejó secar en la estufa.

Reducción de óxido de grafeno (rG) por ultrasónico

El resto de suspensión de óxido de grafeno se centrifugó y seco, para posteriormente pesarlo. Se obtuvieron 1.22 g de óxido grafeno, se adicionó 1.23 g de ácido ascórbico y se disolvió en 410 ml de agua destilada. Posteriormente se metió a baño ultrasónico por 2 horas a 250 MHz. El producto se lavó y centrifugó.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización

Hasta ahora se ha hecho éstas pruebas de caracterización: Espectroscopía Visible-Ultravioleta (Vis-UV)

Se utilizó UV-Vis como una prueba de caracterización del productos obtenido, con el fin de determinar si las suspensiones contenían los productos transitorios de GO y si había sido parcialmente reducido el rG conforme al tiempo de reacción. Cuanto mayor es el movimiento del espectro de adsorción hacia la región visible más reducido estará el GO.

La muestra de los espectros UV obtenidos mediante el método de reducción térmica a 95°C con ácido ascórbico se aprecia un desplazamiento mayor con respecto al método realizado por reducción por baño ultrasónico.

Por medio de las pruebas de Fisorción de nitrógeno, Raman y Difracción de Rayos X (DrX) se logra la caracterización de los productos obtenidos, así como las determinaciones de las propiedades físico-químicas del compuesto resultante

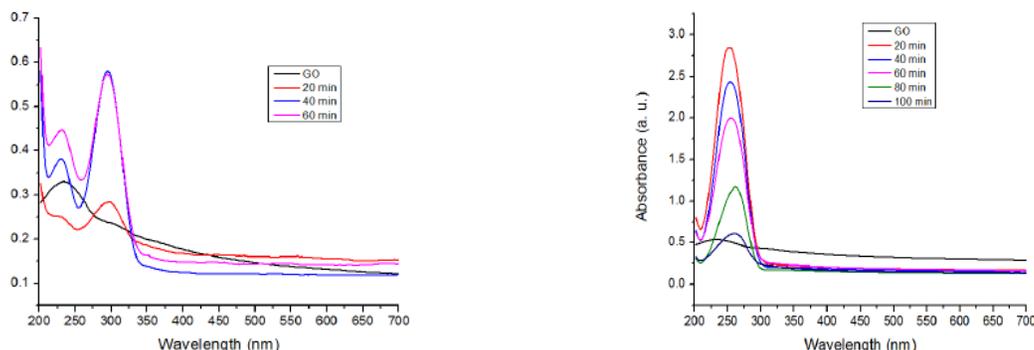


Figura 1. Espectro de absorción UV-Vis que muestra el cambio de GO a rG con ácido ascórbico por: a) reducción térmica y b) reducción por baño ultrasónico

CONCLUSIONES

Por medio del método de Hummers se logró obtener óxido de grafeno, comprobando los resultados obtenidos con la bibliografía y se logró por medio de análisis por UV-Vis la caracterización de grafeno obtenido por dos métodos: reducción térmica y reducción por baño ultrasónico, utilizando como agente reductor el ácido ascórbico.

REFERENCIAS

- Bautista Flores C, Sato Berru R. Y., Mendoza López D., Observación de capas de grafeno mediante contraste óptico y dispersión Raman. *Revista Mundo Nano*. 2013, (pp 34-37).
- Castro-Beltrán A., et. al. Obtención de grafeno mediante la reducción de óxido de grafito. *Ingenierías* 24, (pp34-42) (2011).
- Cid H. E., Argüello L. A., Romano A., Flores C., Pérez M., Síntesis y caracterización de grafeno. *Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)*; 2012, (pp.3-4).
- Ferrari, A.C. et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys. Rev. Lett.* 97, 187401 (2006)
- García Martínez V., Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo, *Universidad de Oviedo*. (pp.10-21).
- González, J., Guinea, F., Vozmediano, M.A.H. Unconventional quasiparticle lifetime in graphite. *Phys. Rev. Lett.* 77,
- Ghosh S., et al. Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits. *App. Phys. Lett.*, 92, 1 (2008).3589-3592 (1996).
- Hill, E.W. Geim, A.K. Novoselov, K. Schedin, F. Blake, P. Graphene spin valve devices. *IEEE Trans. Magn.*42, 2694- 2696 (2006)
- Hummers, W. S.; Offeman, R. E. "Preparation of Graphitic Oxide". *Journal of the American Chemical Society* 80 (6): 1339, (1958).
- Katsnelson, M.I, Novoselov, K.S., Geim, A.K. Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene. *Nat. Physics* 2, 620-625 (2006).
- Katsnelson, M.I. Zitterbewegung, chirality, and minimal conductivity in graphene. *Eur. Phys. J. B* 51, 157-160 (2006)
- Land, T.A., Michely, T., Behm, R.J., Hemminger, J.C., Comsa, G. STM investigation of single layer graphite
- Meyer, J.C. et al. The structure of suspended graphene sheets. *Nature* (in press, 2007)
- Morozov, S.V. et al. Strong suppression of weak localization in graphene. *Phys. Rev. Lett.* 97, 016801 (2006).
- McClure, J.W. Diamagnetism of graphite. *Phys. Rev.* 104, 666-671 (1956)structures produced on Pt(111) by hydrocarbon decomposition. *Sur. Sci.* 264, 261-270 (1992)
- Mabery, Charles F. (1900). "Notes, On Carborundum". *Journal of the American Chemical Society* (Johnson Reprint Company Harvard University) XXII (Part II)(pp 706–707). (2007).
- Novoselov, K. S. et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* 438, (pp197–200) (2005).
- Ostrovsky, P.M., Gornyi, I.V. & Mirlin, A.D. Electron transport in disordered graphene. *Phys. Rev. B* 74, 235443(2006).
- Partoens, B. and Peeters, F.M. From graphene to graphite: Electronic structure around the K point. *Phys. Rev. B* 74,075404 (2006)
- Stankovich, S. et al. Graphene-based composite materials. *Nature* 442, 282-286 (2006).
- Wallace, P. R. The band theory of graphite. *Phys. Rev.* 71, 622-634 (1947).