



SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL GRAFENO, A PARTIR DEL MÉTODO DE HUMMERS Y REDUCCIÓN TÉRMICA CON ÁCIDO ASCÓRBICO

Ismael Soto Lopez¹, Rubí Patricia Hernández López¹, Beatriz Palacios González¹, Abraham Jiménez Hernández¹, Iraís Guadalupe Yee Gutiérrez¹ y Luis Ángel Aguilar Carrasco¹

Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Issolo2003@yahoo.com.mx

RESUMEN

La síntesis de grafeno se lleva a cabo en dos etapas importantes: oxidación y reducción. Cada una de estas etapas conlleva diferentes métodos y reactivos, los cuales le confieren propiedades y características propias a los productos transitorios del grafeno. Estos productos mejor conocidos como Óxido de Grafeno (GO) y Grafeno reducido (rG) han ido tomando relevancia en la investigación.

El óxido de grafeno tiene propiedades interesantes y diversas, algunas de las características de este compuesto es que se comporta como un buen aislante, además se le atribuyen propiedades antibacterianas.

Los métodos de oxidación para el grafito generan cambios en su estructura química y depende de los reactivos utilizados para su elaboración; el método de *Hummers*⁶ resulta ser el más eficiente para la oxidación del grafito.

Después del proceso de oxidación el siguiente paso de preparación de grafeno, 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. La ventaja del método térmico es que permite reducir o exfoliar el GO directamente en un solo paso.

A pesar de que el rG presenta menor conductividad eléctrica que el grafeno, se le puede dar un enfoque diferente para aplicaciones que no serían posibles para éste. Actualmente se están desarrollando prototipos innovadores con grafeno, como fotodetectores, microprocesadores, pantallas planas flexibles y ultrafinos para la telefonía móvil, ultracapacitores, fotodetectores, baterías, reductoras de contaminantes y una amplia gama de aplicaciones⁵.

En este trabajo se realizó la síntesis de grafeno por método de *Hummers* y reducción térmica con ácido ascórbico. Hasta ahora se han realizado análisis por U.V.

1. 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 $C_6H_8O_6$ o ácido cítrico $C_6H_8O_7$), 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.

2. TEORIA

En 1907 Edward Goodrich A. publicó en el *Journal of the Franklin Institute*⁷ por primera vez el descubrimiento de un nuevo material de carbono: el grafeno. Fue hasta el año de 1962 que este término comenzó a utilizarse para referirse al grafito exfoliado.

En 1975 se produjo por primera vez grafeno por un tratamiento térmico con carburo de silicio (SiC) y la técnica de crecimiento epitaxial. Pero no fue hasta 2004 que los científicos Andre Geim y Constántine Novolelov⁶ aislaron por primera vez con ayuda de una cinta adhesiva láminas de grafeno detonando el estudio y caracterización de este nuevo material.

El grafito se define como una estructura de capas superpuestas de grafeno. Por lo cual el método de Hummers es el más recomendado para la exfoliación de dichas capas.

El proceso de oxidación genera la separación de las capas de grafito (grafeno) por medio de agentes oxidantes que introducen grupos funcionales a su estructura aumentando la distancia interlamina debido a la disminución de las fuerzas de Van der Waals.

Síntesis de óxido de grafeno

Para la obtención de grafeno se utilizó el método de Hummers⁶, este nos permite tener un mayor rendimiento. Primeramente se tiene que someter al grafito a un proceso de oxidación, para romper las fuerzas intermoleculares (Fuerzas de Van der Waals), por medio de la unión de grupos funcionales (hidroxilos, éteres y epóxidos) en los dominios aromáticos; sin embargo estos pueden variar dependiendo del tipo de grafito y los agentes oxidantes que se utilicen en el proceso, condicionando sus propiedades. Por ejemplo el óxido de grafeno es un buen aislante debido a la integración de grupos funcionales que ocasionan la pérdida de la aromaticidad, adquiriendo dicha propiedad.

El óxido de grafeno tiene la propiedad de ser un material higroscópico e hidrofílico (por los grupos funcionales) por lo tanto se utilizó el baño ultrasónico para evitar el aglutinamiento entre las diferentes capas y de esta manera, evitar la intercalación de moléculas de agua u otros elementos.

Gracias a estas propiedades se puede utilizar como biosensor fluorescente en la detección de ADN.

Reducción del óxido de grafeno

En este proceso la conductividad eléctrica se recupera por la reducción, en la cual hay una eliminación de los grupos funcionales y la restauración de los enlaces de carbono sp^2 . A su vez esta eliminación aumenta la hidrofobicidad del rG presentándose como un sólido negro precipitado.

Existen dos métodos de reducción: química y térmica. El primero implica el uso de agentes reductores que permiten la eliminación de los grupos funcionales agregados en la oxidación; y la térmica permite la exfoliación y reducción directamente por la descomposición por la rápida expansión de los gases que ejercen presión sobre las capas provocando la separación de los grupos funcionales oxigenados.



3. PARTE EXPERIMENTAL

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 (H_2SO_4) al 10%. Se le adicionó 4.5 g de permanganato de potasio (KMn_4O), 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 $85^\circ C$ 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.

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 $95^\circ C$ con ácido ascórbico se aprecia un desplazamiento mayor con respecto al método realizado por reducción por baño ultrasónico.



Por medio de las pruebas de Fisisorción 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.

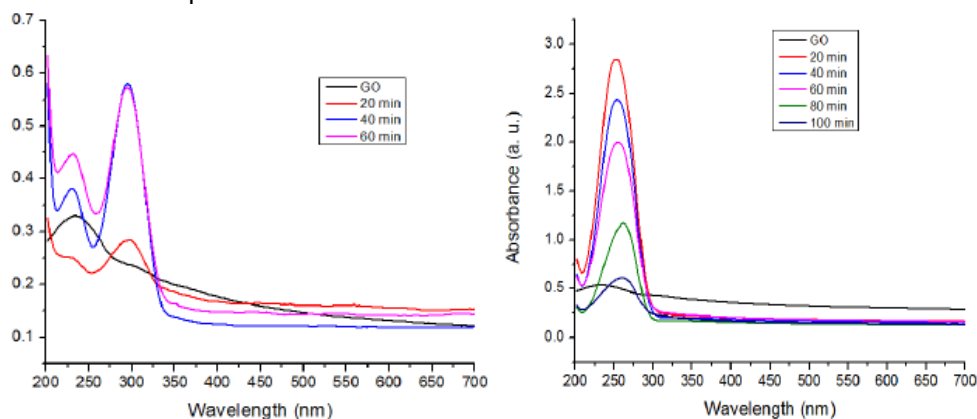


Fig. 1. Espectro de absorción UV-Vis que muestra el cambio de GO a rG con ácido ascórbico por a) reducción térmica y b) reducción por baño ultrasónico

4. 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.

BIBLIOGRAFIA

1. 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).
2. Castro-Beltrán A., et. al. Obtención de grafeno mediante la reducción de óxido de grafito. Ingenierías 24, (pp34-42) (2011).
3. 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).
4. García Martínez Vanessa, Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo, Universidad de Oviedo. (pp.10-21).
5. Ghosh S., et al. Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits. App. Phys. Lett., 92, 1 (2008).
6. Hummers, W. S.; Offeman, R. E. "Preparation of Graphitic Oxide". Journal of the American Chemical Society 80 (6): 1339, (1958).
7. 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).
8. Novoselov, K. S. et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. Nature 438, (pp197–200) (2005).).