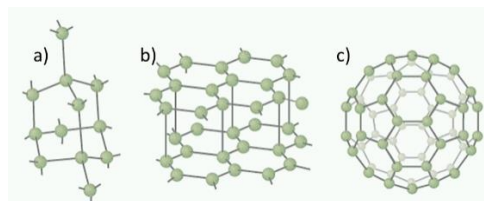


Grafeno, el material del futuro Síntesis y propiedades

Lorena Farías Cepeda
Jesús David Flores Oyervides
Lucero Rosales Marines
Dra. Aidé Sáenz Galindo*
Dra. Lluvia I. López López*
lorenafarias@uadec.edu.mx
Departamento de Ingeniería Química
* Departamento de Química Orgánica
Facultad de Ciencias Químicas, UAdeC

El carbono es el cuarto elemento más abundante en el universo (después del hidrógeno, helio y oxígeno). Además de ser un elemento polimórfico, el cual puede existir en tres formas diferentes, diamante, grafito y como fullerenos (*Figura 1*). La principal diferencia entre el diamante y el grafito es que los enlaces del carbono presentan una hibridación sp^3 (tetraédrica) en el diamante y una hibridación sp^2 (trigonal) en el grafito. Como resultado, el diamante tiene estructuras cristalinas tridimensionales, mientras que el grafito consiste en láminas de carbono (con enlaces covalentes y metálicos entre las láminas).^{1,2}



*Figura 1. Formas diferentes en las que se encuentra en carbono: a) diamante, b) grafito c) fullereno*³

El grafito es un material anisotrópico, lo cual quiere decir que sus propiedades, tales como térmicas y eléctricas, varían según la dirección en las que son examinadas, por ejemplo, se considera un excelente conductor térmico y eléctrico si lo observamos desde dentro del

plano laminar, sin embargo, dichas propiedades disminuyen cuando lo vemos desde un punto de vista perpendicular (debido a que las fuerzas de van der Waal son muy débiles entre lámina y lámina).²

Si logramos separarle al grafito una única lámina de átomos de carbono, obtendremos grafeno, el cual es un material que forma una red cristalina con forma de panal de abejas (hexagonal) y de un átomo de espesor. Es bidimensional (2D) debido a que presenta una hibridación sp^2 , dando como resultado que por cada átomo de carbono, quede libre un electrón de su última capa de valencia, sin formar enlaces, creando de esta forma una nube electrónica por toda la lámina del grafeno la cual le transfiere una estructura electrónica especial, por lo tanto puede llegar a ser mejor conductor que el cobre y necesita una menor cantidad de electricidad para transportar energía que la mayoría de los materiales empleados actualmente, como es el caso del silicio^{4,5}.

Una razón por la que las investigaciones relacionadas con el grafeno han progresado tan rápido es que las técnicas de laboratorio que nos permiten obtener grafeno de alta calidad son sencillas y económicas. Además, que como nuevo material, los usos del grafeno son atractivos debido a sus propiedades que resultan interesantes y que han sido ampliamente reportadas, tales como mecánicas, térmicas, completa impenetrabilidad de los gases, capacidad de mantener altas densidades de corriente eléctrica (un millón

de veces mayor que el cobre). También se ha demostrado que el grafeno puede ser funcionalizado químicamente, lo que amplia grandemente sus aplicaciones.⁶⁻⁸

El propósito del presente documento de revisión bibliográfica, es dar a conocer la importancia del grafeno, enfocándonos en sus propiedades, métodos de obtención y sus aplicaciones más importantes en la actualidad.



Principales métodos de síntesis del grafeno

El grafeno ha sido sintetizado por varios métodos como:

- i. Deposición química de vapor o microondas
- ii. Método de descarga de arco
- iii. Reducción química
- iv. Exfoliación micro-mecánica
- v. Reducción térmica

Para poder sintetizar grafeno a partir de grafito mediante el método de reducción química, es necesario primero oxidar las láminas del grafito y agregar grupos funcionales entre capa y capa con el fin de separarlas, una vez incrementada la distancia interlaminar, se reduce el material, eliminando los grupos funcionales, obtenido así el grafeno (

Figura 1).⁹ Algunos de los métodos de oxidación, así como los principales métodos de reducción se describen a continuación.

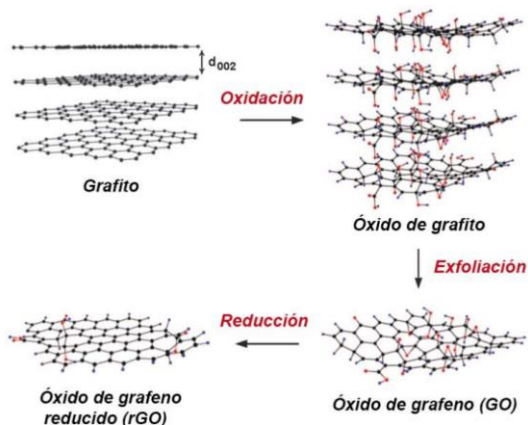


Figura 1. Ruta del óxido de grafito para la síntesis de grafeno¹⁰

El óxido de grafito tiene una estructura laminar similar al grafito, pero los planos de los átomos de carbono en el óxido del grafito están "decorados" con grupos que contienen oxígeno, lo cual no sólo incrementa la distancia interlaminar, sino que también brinda a las láminas un carácter hidrofílico. Como resultado, estas láminas oxidadas pueden ser exfoliadas en agua mediante

ultrasonido moderado. Si las láminas exfoliadas contienen sólo una o pocas capas de átomos de carbono como el grafeno, estas láminas son nombradas óxido de grafeno (OG). La propiedad más atractiva del OG es que puede ser (parcialmente) reducido a láminas parecidas al grafeno, con el restablecimiento de la estructura lo que proporciona puntos de anclaje para ser funcionalizado.¹¹

Debido a su alta relación entre la superficie y el volumen, así como su gran facilidad de dispersarse, tanto en agua como en solventes orgánicos, los materiales basados en OG son atractivos para estudios y usos en el área electroquímica, entre las que destacan sus aplicaciones como electrocatalizador, ya que el OG por sí solo posee excelentes actividades electrocatalíticas hacia algunas especies importantes. Además, algunas otras aplicaciones que han sido reportadas para OG ya reducido son como película aplicada para sensores y para dispositivos de energías limpias.^{12,13}

Principales métodos de síntesis de óxido de grafeno

El OG fue reportado por primera vez en 1840 por Schafhaeutl, y en 1859 por Brodie. La historia de la evolución de los métodos de síntesis y la estructura química del OG han sido ampliamente revisados. En la actualidad, el método de síntesis más utilizado es el



propuesto por Hummers y Offeman en 1958.^{11,14}

Los métodos de Bordie y Staudenmaier involucran la combinación de agentes oxi-

dantes como $KClO_3$ con HNO_3 , mientras que el método Hummers utiliza la combinación de $KMnO_4$ y H_2SO_4 .¹²

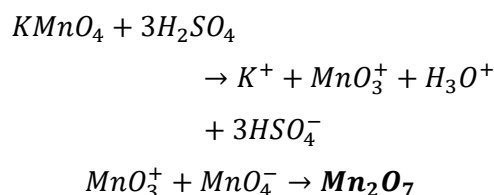
Método	Oxidantes	Solvente	Tiempo de Oxidación	C/O Ratio	Ventajas	Inconvenientes
Brodie	$KClO_3$	HNO_3	3-4 días	2.16	Muy estable, poco contaminante, poca distancia entre capas	Lento
Staudenmaier	$KClO_3$	HNO_3, H_2SO_4	4 días	2.6	No reportado	No reportado
Hummers	$NaNO_3, KMnO_4$	H_2SO_4	1 h	2.25	Rápida reacción, pocos efectos	Muy contaminante y alta degradación

Tabla 1. Principales métodos de síntesis de óxido de grafeno¹⁵

Método hummers

En la actualidad podemos encontrar diversos métodos de síntesis para la obtención de OG, siendo el método Hummers el más utilizado, el cual consiste en la paulatina adición de $KMnO_4$ al grafito que se encuentra en un medio ácido (H_2SO_4).¹⁶

En el método Hummers la oxidación del grafito a óxido de grafito es llevada a cabo mediante el tratamiento de grafito en una mezcla de ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sodio y permanganato de potasio (*ver Reacción 1*). Aunque algunas modificaciones han sido propuestas, la principal estrategia permanece inmutable. Como resultado, estos métodos son usualmente nombrados como *métodos Hummers modificados*.¹¹



Reacción 1. Formación de óxido de manganeso (VII) a partir de $KMnO_4$ en presencia de un ácido fuerte.

En la

Figura 2, se muestra cómo es que el $KMnO_4$ reacciona con el H_2SO_4 , formando óxido de manganeso (VII) (Mn_2O_7), el cual es un agente

oxidante muy selectivo sobre compuestos aromáticos de doble enlace, y tiene importantes implicaciones en la estructura del grafito y en los mecanismos de reacción que ocurren durante la oxidación.¹⁶

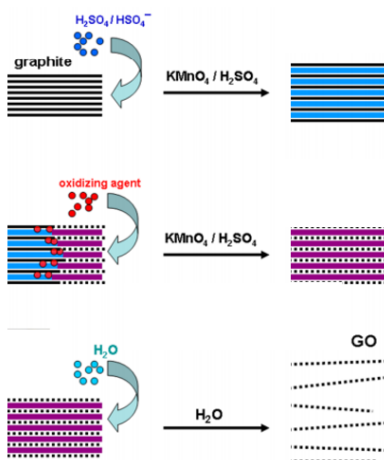


Figura 2. Esquema del mecanismo de formación de GO a partir de grafito¹⁶

Óxido de grafeno reducido

El óxido de grafito y el óxido de grafeno son materiales aislantes eléctricos debido a la ruptura en las redes de sus enlaces sp^2 . Ya que su conductividad eléctrica puede ser recuperada mediante la reconstrucción de las redes en los enlaces π , una de las reacciones más importantes del óxido de grafeno es su reducción. Al producto de esta reacción se le han dado diversos nombres, incluyendo: óxido de grafeno reducido (r-OG), óxido de grafeno reducido químicamente (CReOG), y grafeno. Con fines prácticos, en el presente trabajo nos referiremos al producto como "óxido de

grafeno reducido". La principal diferencia entre el óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido, como se muestra en la Figura 3, es la disminución en la relación del número de átomos de oxígenos con respecto al de átomos de carbono presentes en la estructura, mientras que en el grafeno está constituido únicamente por carbonos.

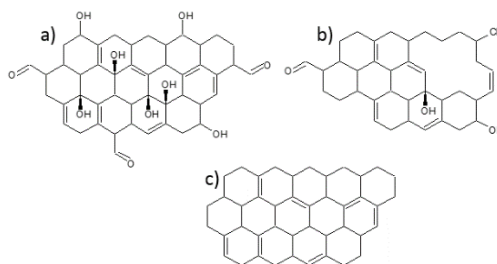


Figura 3. Estructura de: a) OG, b) rOG y c) grafeno (imagen de autoría propia).

Principales métodos de reducción de óxido de grafeno

Los principales métodos de reducción para el óxido de grafeno son los siguientes:

- Reducción térmica
 - Reducción por calentamiento
 - Microondas y fotoreducción
- Reducción química
 - Reducción con agentes químicos
 - Reducción por fotocatalisis
- Reducción por múltiples pasos¹⁴



Reducción térmica

El GO puede ser reducido mediante un tratamiento de calor y el proceso es nombrado reducción térmica. El mecanismo de exfoliación sucede debido a la expansión de los gases CO o CO₂ presentes dentro de los espacios entre las láminas de grafeno durante un calentamiento rápido del óxido de grafeno. El cambio brusco de temperatura hace que los grupos funcionales insertados en el plano de carbono se descompongan en gases creando una gran presión dentro de las láminas. Con base a una ecuación de estado que se adecue, a una temperatura de 300 °C se puede generar una presión de 40 MPa, mientras que a 1000°C puede llegar a 130 MPa. Desafortunadamente en la literatura no se encontró cuál ecuación de estado podría ser apropiada para modelar este fenómeno, sin embargo lo que es importante recalcar que se ha reportado que una presión de solamente 2.5 MPa es suficiente para separar dos láminas de GO.¹⁷

Reducción química

La reducción mediante agentes químicos está basada en las reacciones químicas con el GO. Usualmente, la reducción puede ser realizada a condiciones de temperatura ambiente o utilizando calentamiento moderado. Como resultado, este método presenta ciertas ventajas sobre la reducción térmica debido a que no se requiere de equipos especiales. Uno

de los principales agentes químicos utilizados para la reducción del óxido de grafeno es la hidracina, la cual fue utilizada incluso antes del descubrimiento del grafeno. Recientemente, el boro hidruro de sodio ha demostrado más efectividad como agente reductor del GO, logrando mejoras en la conductividad al compararlo con la hidracina.¹⁸

Conclusiones

En este artículo, se describe brevemente las diferentes formas en las que podemos encontrar el carbono en la naturaleza, enfocándonos en el grafito como material precursor para la síntesis de grafeno, además de que también se exploraron los métodos de oxidación y reducción del grafeno por diversas rutas, para lograr la obtención del grafeno / óxido de grafeno reducido.

Debido a las excelentes propiedades que posee, tanto térmicas como eléctricas, así como la posibilidad de ser funcionalizado para brindarle otras propiedades específicas, el grafeno es un material muy prometedor, de gran utilidad para diversas aplicaciones en muchas áreas de la ciencia, desde materiales avanzados, aplicaciones biomédicas, ingeniería, electroquímica, entre muchas otras.



Bibliografía

1. Menéndez Diaz, J. Á. *El carbón en la vida cotidiana. De la pintura rupestre al ascensor espacial.* (2012).
2. Chung, D. D. L. Review Graphite. **7**, 1475–1489 (2002).
3. Formas diferentes en las que se encuentra en carbono. Available at: <https://fullerenos.wikispaces.com/>. (Accessed: 3rd April 2017)
4. Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. *Nat Mater* **6**, 183–191 (2007).
5. Novoselov, K. S. *et al.* Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science (80-.)*. 306, 666–669 (2004).
6. Balandin, A. A. *et al.* Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Lett.* **8**, 902–907 (2008).
7. Orlita, M. *et al.* Approaching the Dirac Point in High-Mobility Multilayer Epitaxial Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 267601 (2008).
8. Novoselov, K. S. *et al.* REVIEW A roadmap for graphene. *Nature* **490**, 192–200 (2012).
9. Hansora, D. P., Shimpi, N. G. & Mishra, S. Graphite to Graphene via Graphene Oxide: An Overview on Synthesis , Properties , and Applications. **67**, 2855–2868 (2015).
10. Rozada-Rodríguez, R. Grafenos procesables en fase líquida con características optimizadas mediante el control microscópico de su estructura. (Universidad de Oviedo, 2014).
11. Pei, S. & Cheng, H.-M. The reduction of graphene oxide. *Carbon N. Y.* **50**, 3210–3228 (2012).
12. Zhu, B. Y. *et al.* Graphene and Graphene Oxide: Synthesis , Properties , and Applications. 3906–3924 (2010). doi:10.1002/adma.201001068
13. Chen, D., Feng, H. & Li, J. Graphene Oxide : Preparation , Functionalization , and Electrochemical Applications. (2012).
14. Brodie, B. C., Trans, P. & Lond, R. S. On the Atomic Weight of Graphite. 249–259 (1859).
15. Métodos de Síntesis del Grafeno. Available at: <http://www.thegraphenebox.com/es/documentacion-tecnica/metodos-de-sintesis-del-oxido-de-grafeno-26>. (Accessed: 17th April 2017)
16. Dimiev, A. M. & Tour, J. M. Mechanism of Graphene Oxide Formation. *ACS Nano* **8**, 3060–3068 (2014).
17. Mcallister, M. J. *et al.* Expansion of Graphite. *Society* **19**, 4396–4404 (2007).
18. Shin, H.-J. *et al.* Efficient Reduction of Graphite Oxide by Sodium Borohydride and Its Effect on Electrical Conductance. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 1987–1992 (2009).