

Síntesis de grafeno con altos rendimientos a partir de materiales nanométricos

H. Varela-Rizo¹, C. Merino², M. Terrones³ y I. Martín-Gullón¹

1 Universidad de Alicante, 2 Grupo Antolín-Ingeniería. 3 Shinshu University y Penn State University

El descubrimiento del grafeno y sus espectaculares propiedades han derivado en la necesidad de desarrollar técnicas que permitan producirlo de manera sencilla con alta calidad, altos rendimientos, a escala adecuada y precio razonable. Al margen de los procesos de síntesis de grafeno basados en métodos litográficos, deposición química de vapor (CVD) y exfoliación por cinta 'scotch', la forma más aceptable para llevar a cabo una producción industrial de grafenos está basada en los métodos químicos seguidos de exfoliación mediante procesos térmicos o ultrasónicos. La mayor confianza está depositada en métodos tradicionales (incluso centenarios), que utilizan grafito natural como materia prima, para intercalar oxisales en medio de ácidos fuertes que, en presencia de aire, descomponen, obteniendo un compuesto sólido intermedio denominado óxido de grafito (GO). Entre ellos destacan el de Brodie de 1860 (KClO_3 en HNO_3), el de Staudenmeier de 1898 (KClO_3 en H_2SO_4) y el de Hummers y Offemann de 1956 (KMnO_4 en H_2SO_4). En el GO, las láminas gráficas se corrugan debido a la alta oxidación (grupos epóxidos, hidróxilos y carboxílicos), separando las láminas, al menos, al doble de distancia, como puede observarse en la Figura 1, haciendo más fácil la posterior exfoliación por métodos térmicos, que, de hecho, fue la base de los grafitos expandidos (Figura 2).

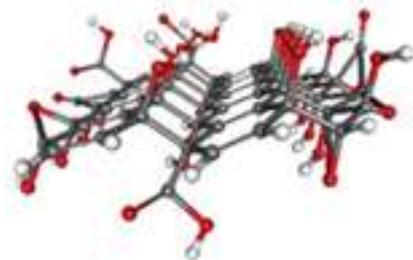


Figura 1. Modelo de estructura de GO.

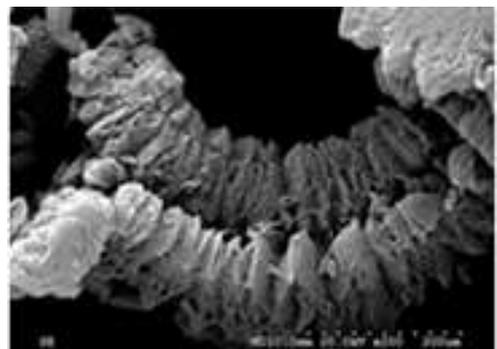


Figura 2. Grafito expandido.

Tras el auge de los Grafenos, se han propuesto variantes al proceso de exfoliación del GO para la obtención de capas monoatómicas, siendo del mayor interés el proceso de exfoliación en vía líquida mediante procesos ultrasónicos, obteniendo óxido de 'grafeno' en suspensión. De esta forma, hay planos individuales y libres en suspensión, debido a las interacciones electrostáticas entre las funcionalidades oxigenadas y el disolvente. Pueden reducirse los óxidos de grafeno en solución mediante hidracina [1], pero los monoplanos dejan de ser estables, se aglomeran, y precipitan, dejando de haber monocapas dispersas. Es, por tanto, aconsejable la síntesis de óxido de grafeno en suspensión, y si se desean grafenos orientados sobre un sustrato, depositar los óxidos, eliminar el disolvente y posteriormente reducir.

Sin embargo, dado que se parte de grafito natural que tiene muchos planos iniciales, el rendimiento de monoláminas individuales de óxido de grafeno es bajo, y la separación de las láminas de grafeno individuales de nanoplanos de varias (o muchas) láminas por ultracentrifugación es muy complicada y costosa. De lo anterior se deduce que una materia prima inicial con pocas capas gráficas mejoraría el rendimiento.

En los dos últimos años, se han publicado un conjunto de trabajos que emplean nanotubos de carbono como materia prima inicial, con resultados que demuestran que son precursores excelentes para obtener GNPs con altos rendimientos [2]. Kosynkin y col. [3] han presentado un proceso de oxidación química, basado en el método de Hummers y Offemann para producir nanoribbons de grafeno por corte y desenrollamiento de las capas de nanotubos de carbono multicapa (MWCNTs son sus siglas en inglés). Puede verse en la Figura 3 un esquema muy ilustrativo del mecanismo, donde la abertura se inicia por una reacción en cadena de oxidación con $KMnO_4$, dando resultados satisfactorios (Figura 4). El resto de métodos publicados que también parten de MWCNTs [4] no son tan fácilmente escalables como el desarrollado por Kosynkin.

De forma casi paralela, en el Departamento de Ing. Química de la Universidad de Alicante en el marco del proyecto de investigación Iberoeka NANOINTERPOL en colaboración con Grupo Antolin-Ingeniería, S.A. se comenzó a trabajar con nanofibras de carbono (CNF) tipo 'helical-ribbon' como precursor, que se diferencian de los MWCNTs en la orientación de las láminas de grafeno respecto al eje. Las CNFs helical-ribbon están formadas por una cinta o ribbon gráfica enrollada a lo largo del eje componiendo una espiral continua [5], formándose, así, filamentos de unos 60 nm de diámetro medio. Estudios de microscopía electrónica de transmisión de CNFs helical-ribbon permitieron comprobar que la cinta está compuesta por aproximadamente 5 láminas de grafeno apiladas (Figura 5). Esta estructura, con número limitado de láminas, las hace, a priori, más atractivas que el grafito en bulto o los MWCNTs como material de partida para la obtención de nano

placas de óxidos de grafeno (GONPs son sus siglas en Inglés), como así se ha obtenido en los resultados.

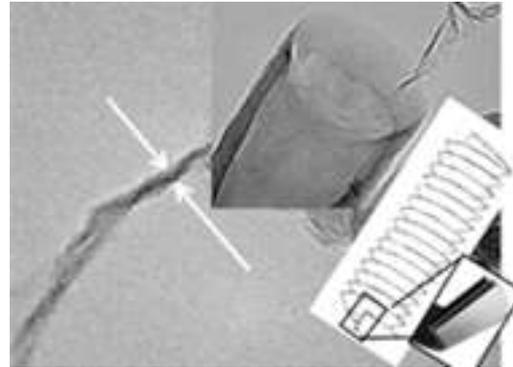


Figura 5. Estructura de la GANF y su espiral

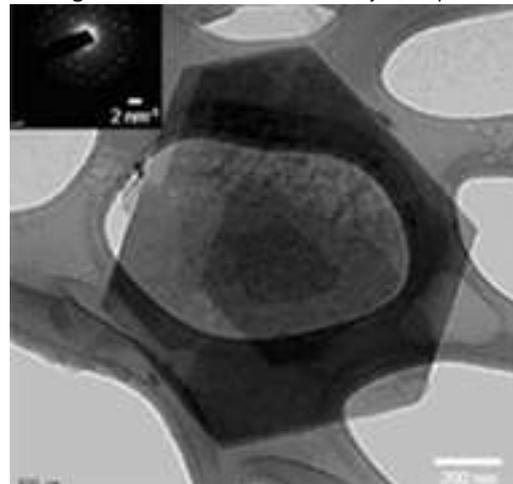


Figura 6. Plano de grafeno a partir de GANF

Se ha realizado un estudio completo de obtención de óxido de grafeno, y posterior exfoliación mecánica con ultrasonidos a partir de CNFs helical-ribbons, MWCNTs y grafito natural, variando las condiciones de reacción [6]. Tanto los MWCNTs, como las CNFs helical-ribbon dieron suspensiones totalmente estables, a diferencia del grafito en bulto. Respecto a la calidad cristalina y a la facilidad de exfoliación, los mejores resultados corresponden a las CNFs helical-ribbon. La Figura 6 muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión de una nanoplaca de óxido de grafeno obtenida, acompañada de su patrón de difracción de electrones, en el que se aprecia la simetría hexagonal rotacional esperada en el grafeno o en una estructura en perfecto apilamiento AB. Esto demuestra la alta calidad cristalina de los GONPs que se pueden generar a partir de las CNFs helical-ribbon. Una exploración en AFM dio una altura 1.7 nm, que se asocia a grafeno oxidado hidratado.

Las evidencias anteriores apuntan que las nanofibras de carbono helical-ribbon son una materia prima óptima para la obtención de grafeno de alta calidad cristalina, de una forma sencilla y económica, además escalable a tamaño industrial.

Referencias

¹ Stankovich S, Dikin DA, Piner RD, Kohlhaas KA,

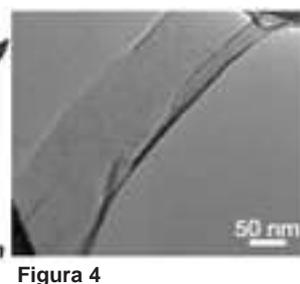
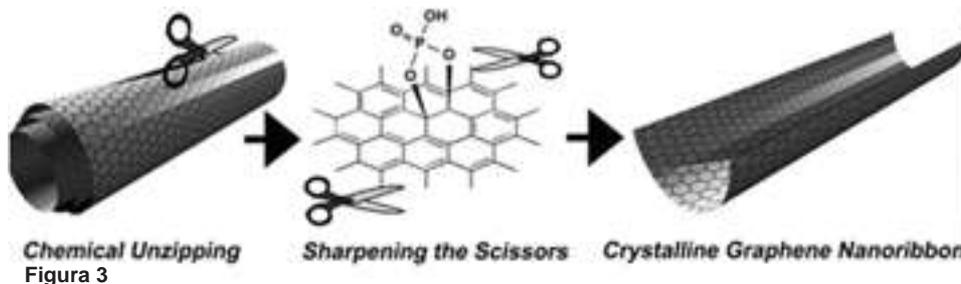


Figura 4

Kleinhammes A, Jia Y, Wu Y, Nguyen ST and Ruoff RS. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, 2007. 45(7): p. 1558-1565.

² Terrones M. Materials science: Nanotubes unzipped. *Nature*, 2009. 458(7240): p. 845-846.

³ Kosynkin DV, Higginbotham AL, Sinitskii A, Lomeda JR, Dimiev A, Price BK and Tour JM. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. *Nature*, 2009. 458(7240): p. 872-876.

⁴ Terrones M. Sharpening the Chemical Scissors to

Unzip Carbon Nanotubes: Crystalline Graphene Nanoribbons. *ACS Nano*, 2010. 4(4): p. 1775-1781.

⁵ Vera-Agullo J, Varela-Rizo H, Conesa JA, Almansa C, Merino C and Martin-Gullon I. Evidence for growth mechanism and helix-spiral cone structure of stacked-cup carbon nanofibers. *Carbon*, 2007. 45(14): p. 2751-2758.

⁶ Varela-Rizo H, Rodriguez-Pastor I, Merino C and Martin-Gullon I. Highly crystalline graphene oxide nano-platelets produced from helical-ribbon carbon nanofibers. *Carbon*, 2010. 48(12): p. 3640-3643.