

Exfoliación sonoquímica de materiales base carbono y su análisis microestructural para aplicaciones optoelectrónicas

Vázquez Vilchis Rubén Nestor¹, Garibay Febles Vicente², Díaz-Barriga Arceo Lucia³, Suarez Parra Raúl⁴, Hernández Pérez Isaías¹, González Reyes Leonardo^{1*}

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Departamento de Ciencias Básicas, Área de Química de Materiales. Av. San Pablo Xalpa 180, Azcapotzalco, Reynosa Tamaulipas, CDMX, C. P. 02200, México.

²Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152 Col. San Bartolo Atepehuacan, CDMX, C. P. 07730, México.

³Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Ingeniería Metalúrgica y Materiales, ESIQIE-UPALM, CDMX, C. P. 07738, México.

⁴Instituto de Energías Renovables, IER-UNAM, Priv. Xochicalco S/N, Temixco, Morelos, C. P. 62580, México.

*Autor para correspondencia: lgr@correo.azc.uam.azc.mx

Recibido:

28/junio/2017

Aceptado:

3/septiembre/2017

Palabras clave

Óxido de grafeno, sonoquímica, microscopía electrónica

Keywords

Graphene oxide sonochemistry, electron microscopy

RESUMEN

En el presente trabajo se muestra el método de sonoquímica como un método de síntesis para la obtención de óxido de grafeno a partir de la exfoliación de grafito. Se presenta a este método como uno de los más simples para la síntesis de materiales. Además, se estudian las propiedades del material funcionalizado con nanopartículas de CeO_2 , incrementando sus propiedades catalíticas. Se realizaron estudios microestructurales de los materiales a partir del análisis de espectroscopias de difracción de Rayos X (DRX) y microscopias de Barrido (MEB) y transmisión convencional (MET) y de alta resolución (METAR). A través de estas se determinaron las morfologías de los materiales, sus estructuras cristalinas, así como sus distancias interplanares y los planos cristalográficos característicos de cada uno.

ABSTRACT

This paper shows the sonochemical method as an excellent method for synthesis of graphene oxide by graphite exfoliation. It shows this method as one of the easiest methods for material synthesis. Moreover, it analyzed the properties of nanoparticles of ceria oxide (CeO_2) incorporated in graphene oxide, rising its catalyst properties. We realized microstructural analysis of materials by X Ray Diffraction (XRD) spectroscopy and Scanning (SEM) and Transmission conventional (TEM) and high-resolution (HRTEM) microscopy. This analysis determined materials morphologies, crystal structures, interplanar distances and crystallographic planes.

Introducción

Materiales de dos dimensiones (2D), tal como el grafeno son considerados conceptualmente una nueva clase de materiales que ofrecen nuevas aplicaciones en el campo de la nanotecnología (Dehui Deng et al., 2016; A. Shalaby et al., 2015). Estas nuevas aplicaciones se basan, fundamentalmente, en sus características estructurales, físicas y químicas. Por ejemplo, el enlace covalente C-C- es uno de los más fuertes en la naturaleza y estos son los constituyentes básicos de la red de grafito, otra característica es que los cristales de grafeno son conformados por una monocapa de átomos de carbono con enlaces π y el tipo de hibridación de los orbitales sp^2 distribuidos en un arreglo bidimensional tipo panel de abejas con una distancia interplanar de 0.34 nm, exhibiendo un comportamiento de semimetal debido al traslape entre las bandas de valencia y de conducción, muestran una movilidad de transportadores de carga superior a $20,000 \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a temperatura ambiente y una densidad de carga de 10^{12} cm^{-2} ; (Geim et al., 2007; Morozov et al., 2008) y un área superficial específica del orden de $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Yun et al., 2011a). Por lo que, el grafeno es considerado un excelente soporte catalítico que permite ser funcionalizado mediante la incorporación de nanopartículas, tanto metálicas y/o semiconductoras, incrementando la selectividad y mejorando el desempeño en procesos catalíticos. Esta funcionalización puede realizarse mediante reacciones con moléculas orgánicas o inorgánicas y mediante interacciones covalentes y no covalentes con el grafeno (Georgakilas et al., 2012).

En este contexto, la funcionalización de grafeno con CeO_2 , óxido de cerio, tienen un gran potencial de aplicaciones en diversas áreas de investigación. Particularmente, en la remediación de aguas residuales mediante luz visible debido a su alta absorbancia de luz solar. (Gao et al; 2004; Zhou et al; 2006). Asimismo, el CeO_2 , puede incrementar las propiedades catalíticas promoviendo la dispersión del componente activo e incrementando la interacción metal-soporte (Ning, 2016a), Además de que presenta un intercambio irreversible entre Ce^{3+} y Ce^{4+} (Ning, 2016b).

Sin embargo, en la gran mayoría de los métodos de síntesis empleados para obtener grafeno, este tiende a aglomerarse cuando se disuelve en agua o cualquier solvente orgánico debido a las interacciones π - π que pueden limitar sus aplicaciones y desempeño catalítico; (Yun et al., 2011b). Además, de que su desempeño catalítico puede ser disminuido; debido a las impurezas remanentes durante el proceso de lavado y/o método de obtención; Jian Ru Gong. (2011).

Por lo que, ante la gran variedad de métodos para sintetizar grafeno, en el presente trabajo se determinó utilizar la síntesis sonoquímica para la obtención del óxido de grafeno, usando como material de investigación al grafito; ya que este material presenta una estructura tipo laminar y enlace débil tipo van der Waals, lo que facilita la exfoliación mediante ondas de ultrasonido. Y su posterior funcionalización con CeO_2 .

En el presente trabajo, se muestra el estudio microestructural y optoelectrónico del óxido de grafeno funcionalizado con CeO_2 . La correlación de los datos experimentales permitirá establecer y evaluar su desempeño en potenciales aplicaciones para sistemas catalíticos heterogéneos.

Metodología

Materiales base carbono de 2D fueron obtenidos a partir de polvo natural de grafito 99.99% (Alfa Aesar Co.) Los polvos fueron sometidos a ondas de ultrasonido a 20 kHz en donde la variable de control fue el tiempo de exposición al ultrasonido. La síntesis de ultrasonido puede ser consultada a detalle en la siguiente referencia (González et al., 2010). En forma breve, se utilizó una sonda de inmersión de 20 kHz durante 50 minutos, en una mezcla de acetona y metanol. Una vez concluido el tiempo de síntesis, el material se filtró y separó, para posteriormente lavarlo con acetona y agua bi-distilada. El producto obtenido del lavado, se sometió a secado en una parrilla a 60°C con agitación magnética. Es importante señalar, que ante la controversia de la formación y/o colapso de las estructuras durante el lavado y secado, se procedió a obtener muestras durante la síntesis, lavado y secado del material con el propósito de elucidar el efecto de cada una de estas etapas en la formación del óxido de grafeno y el efecto de los defectos intrínsecos que presenta el material de grafito. Para la síntesis de CeO_2 se utilizaron reactivos grado analítico (Sigma Aldrich) en forma de acetatos y sintetizados mediante sonoquímica, siguiendo el mismo procedimiento de lavado y secado que se realizó para el óxido de grafeno.

Para determinar la formación de la(s) fase(s) se empleó la técnica de difracción de rayos-X (DRX, Bruker D8 Advance, radiación, $\text{Cu K}\alpha$). La microestructura y morfología de los productos obtenidos de síntesis fueron analizados mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB, FEI-Nova 200 NanoLab, 10 kV), Microscopía de ultra alta resolución (METAR, Tecnai F30, $\text{Cs}=1.2\text{nm}$, 300 kV, resolución punto a punto 0.20 nm). Las muestras fueron preparadas en viales y dispersadas en acetona. Las suspensiones fueron depositadas, mediante capilares,

en rejillas estándares de 300# de Cu. Los análisis de las micrografías fueron realizados en el software Digital Micrograph. Las mediciones de las distancias interplanares se realizaron mediante un análisis digital, para determinar los parámetros reticulares, en el espacio recíproco.

Resultados y Discusión

Difracción de rayos (DRX)

En la figura 1, se muestra los patrones de DRX correspondientes a las muestras del grafito y del óxido de grafeno obtenido por sonoquímica. El análisis de la Figura 1 permite diferenciar entre el óxido de grafeno y grafito. El grafito tiene una estructura 3D con un patrón de DRX bien definido. Para el caso del óxido de grafeno, estructura en 2D en el mejor de los casos, presenta espectro de DRX que muestran únicamente las reflexiones (111) y (200). Por lo tanto, la posición 2-theta de cada reflexión depende de las distancias interlaminares entre el número de capas del óxido de grafeno; (Thomas N. Blanton; 2012). Asimismo, se determinó la separación de capas del grafito comercial en el óxido de grafeno, de 3.34 Å a 6.9 Å. Esta afirmación es confirmada mediante microscopía electrónica.

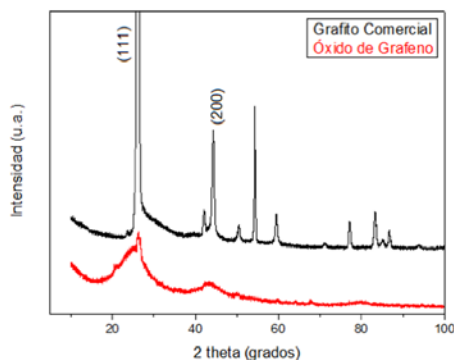


Figura 1. Grafito comercial y óxido de grafeno.

En la Figura 2 se muestra los patrones de difracción para las nanopartículas de CeO_2 obtenidas por sonoquímica. El perfil del patrón de DRX para el CeO_2 confirma la naturaleza policristalina del material. Las bajas intensidades relativas de las reflexiones confirman que el tamaño de partícula del CeO_2 es del orden nanométrico. Los picos identificados corresponden a los planos cristalinos (111), (200), (220) y (311) en las posiciones 2 theta mostradas en el espectro. Los planos cristalográficos fueron indexados de acuerdo a la carta cristalográfica JCPDS No. 34-0394 del cristal de CeO_2 . Los picos de difracción mostrados en el espectro de DRX indican la naturaleza de un sistema cúbico tipo estructura de fluorita; (Muruganatham-Clellianh, 2012).

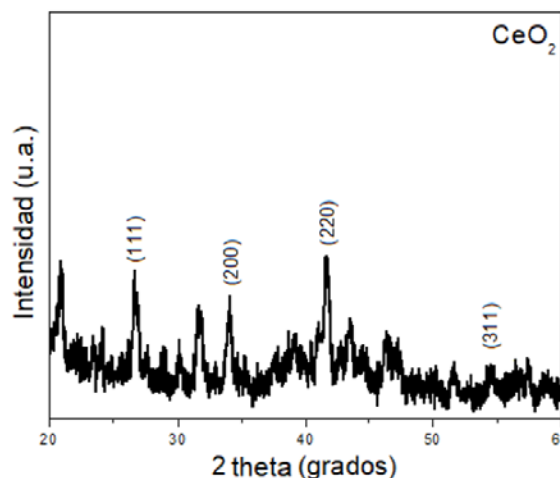


Figura 2. CeO_2 sintetizado por sonoquímica.

Microscopía Electrónica de barrido (MEB)

Para el análisis de morfología y dimensiones de las láminas del óxido de grafeno se utilizó MEB, como se observa en la Figura 3.

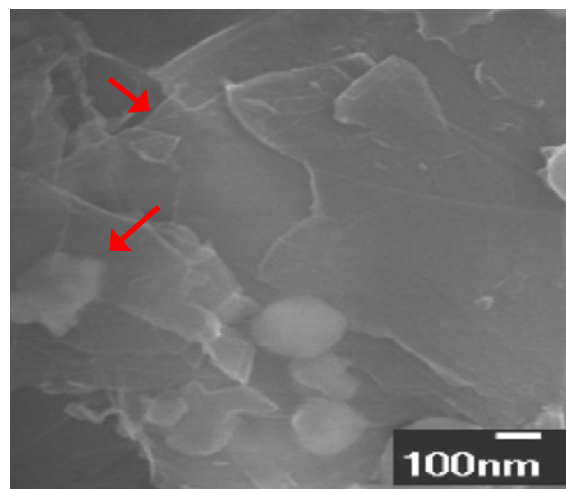


Figura 3. Micrografía de MEB, en donde observan las laminas del óxido de grafeno obtenidas por sonoquímica, indicadas por las flechas.

La micrografía de MEB del grafeno, Figura 3, muestra la eficiencia del proceso de exfoliación del grafito, el cual podría ser incrementado si el tiempo de exposición al ultrasonido se incrementa, esto es debido a la mayor exposición del sistema soluto-solvente que permite un incremento en la exfoliación del grafito; (Chia et al., 2014). Lo anterior muestra que el espesor de las capas del óxido de grafeno puede reducir sin afectar el tamaño de las hojas de grafeno producido en función del tiempo de exposición del ultrasonido. Lo que demuestra la eficacia del método para exfoliar grafito a óxido de grafeno.

Microscopia Electrónica de transmisión (MET)

La figura 4, muestra la imagen de MET convencional de las láminas de óxido de grafeno obtenidas por síntesis sonoquímica. Esta imagen muestra un tamaño micrométrico del óxido de grafeno y el bajo contraste entre las láminas confirma un espesor delgado de la muestra. Lo anterior puede ser demostrado por las líneas con contrastes oscuros debido al número o de láminas de grafeno; (Meyer, 2014). La combinación de microscopia electrónica de barrido y de transmisión, permiten obtener información sobre la calidad del proceso de síntesis y del material obtenido. Por lo que, la información obtenida por MET de alta resolución es una herramienta que permite confirmar la argumentación anterior. En la Figura 4b, se muestra una micrografía de alta resolución indicando la zona indica con un círculo la zona seleccionada para el análisis de TEM de alta resolución.

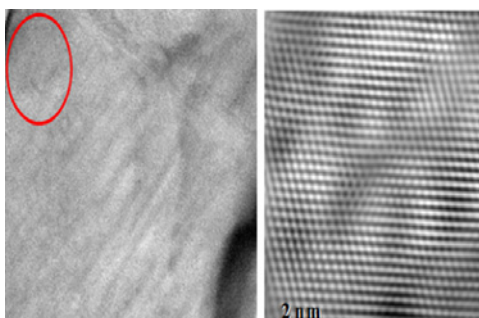


Figura 4. a) Micrografía de transmisión convencional, en donde se muestran las láminas de óxido de grafeno obtenido por sonoquímica, b) micrografía de METAR de la zona marcada con un círculo en la figura 4a.

Finalmente, la incorporación del CeO_2 confirma una distribución homogénea y una estructura cristalina cúbica centrada en las caras. Tal y como se muestra en la Figura 5.

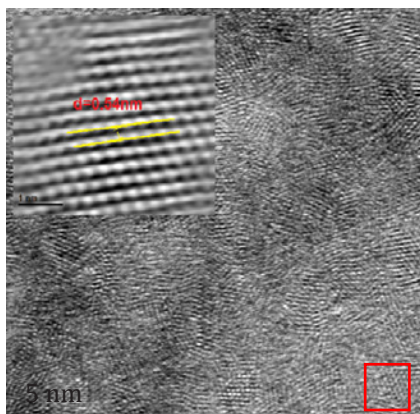


Figura 5. Micrografía MET de Óxido de Grafeno- CeO_2 que muestra la estructura cristalina y la distancia interplanar del material.

Conclusiones

Aunque son muchos los métodos con los que se cuentan actualmente para la obtención de óxido de grafeno, la síntesis sonoquímica como un método para la exfoliación de grafito y como consecuencia la obtención de óxido de grafeno es un método que se ha demostrado como un método eficiente, que, además, es amigable con el ambiente, es de bajo costo y de tiempo de síntesis corto, en comparación con los demás métodos reportados hasta ahora.

El óxido de grafeno sintetizado por este método muestra características como un tamaño de las láminas de óxido de grafeno de orden micrométrico. Al incorporar partículas de CeO_2 , se muestra un material cristalino, con una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) con una distancia interplanar de 0.54 nm.

De esta manera podemos decir que el óxido de grafeno es un excelente material, que sirve como base para catalizadores y funcionalizado con nanopartículas de CeO_2 es un material que presenta actividad fotocatalítica.

Referencias

- Blanton N. T., Majumdar D. (2012). X-ray diffraction characterization of polymer intercalated graphite oxide. *Powder Diffraction*. 27: 104-107.
- Chen Y., Li Y., Sun D., Tian D., Zhang J., Zhu J. (2011). Fabrication of gold nanoparticles on bilayer graphene for glucose electrochemical biosensing. *Materials Chemistry*. 21: 7604-7611.
- Deng D., Novoselov K. S., Fu Q., Zheng N., Zhongqun Tian Z., Bao X. (2016). Catalysis with two-dimensional materials and their heterostructures. *Nature Nanotechnologies*. 11: 218-230.
- Geim A. K., K. S. Novoselov K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature Materials*. 6: 183-191.
- Georgakilas V., Otyepka M., Bourlinos A. B., Chandra V., Kim N., Kemp K. C., Hobza P., Zboril R., Kim K. S. (2012). Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications. *Chemical Review*. 112: 6156-6214.
- Gonzales R. L., Díaz B. L. Hernandez P. I., Díaz B. A. L., Dorantes R. H., Arce-Estrada E., Suárez-Parra R., Cruz-Rivera J. J. (2010). Temperature effects during Ostwald ripening on structural and bandgap properties of TiO_2 nanoparticles prepared by sonochemical synthesis. *Materials Science & Engineering*. 175: 9-13.

Jin H., Wang N., Xu L., Hou S. (2010). Synthesis and conductivity of cerium oxide nanoparticles. *Materials Letters*. 64: 1254-1256.

Li X., Gao H., Scrivens W. A., Fei D., Xu X., Sutton M. A., Reynolds A. P., Myrick M. L. (2004). Nanomechanical characterization of single-walled carbon nanotube reinforced epoxy composites. *Nanotechnology*. 15: 1416-1423.

Morozov S. V., Novoselov K. S., Katsnelson M. I., Schedin F., Elias D. C., Jaszczak J. A., Geim A. K., (2008). Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer. *Physical Review Letters*. 100: 016602_1-016602_4.

Shalaby A., Nihtianova D., Markov P., Staneva A. D., Iordanova R. S., Dimitriev Y. B. (2015). Structural analysis of reduced graphene oxide by transmission electron microscopy. *Bulgarian Chemical Communications*. 47: 291-195.

Zhou J., Mullin D. R. (2006). Adsorption and reaction of formaldehyde on thin-film cerium oxide. *Surface Science*. 600: 1540-1546.