

# ESTUDIOS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE MATERIALES GRAFÉNICOS OBTENIDOS POR EXFOLIACIÓN ULTRASÓNICA Y ROCIADO NEUMÁTICO

D. Acosta<sup>a\*</sup>, F. Hernández<sup>a</sup>, C. Magaña<sup>a</sup>, A. Champi<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Instituto de Física de Universidad Nacional Autónoma de México

<sup>b</sup>Universidade Federal do ABC, 09210-170, Santo André, SP, Brazil.

\*corresponding author, email: dacosta@fisica.unam.mx. AP 20364 Ciudad de México, MÉXICO.

Recibido: Diciembre 2017. Aprobado: Diciembre 2018.

Publicado: Diciembre 2018.

## RESUMEN

Se preparó a partir de un grafito comercial, hojuelas de grafeno y de óxido de grafeno por el método de exfoliación química y posteriormente se roció la solución sonicada sobre sustratos de vidrio y de vidrio metálico para producir películas delgadas de los materiales mencionados. Antes del proceso de sonicación, el grafito fue molido intensamente en un mortero de ágata y se depositó dentro de agua mezclada con un elemento surfactante. La sonicación se llevó a cabo para diferentes tiempos y a una frecuencia fija. Las muestras resultantes fueron estudiadas por espectroscopía Raman, microscopías electrónica de barrido y de transmisión. En esta última se usaron las técnicas de campo claro y de alta resolución. Se depositaron gotas de la solución en rejillas de microscopía electrónica y se estudió la evolución del grafito durante su desintegración en hojuelas y para diferentes tiempos de sonicado. Se depositaron por rociado neumático las soluciones previamente sonicadas en portamuestras de microscopía electrónica de transmisión y se obtuvieron láminas de grafeno y de óxido de grafeno y se determinaron sus propiedades morfológicas y estructurales. De las imágenes de microscopía electrónica de alta resolución y con el uso de un programa de cómputo comercial, se encontró que el grafeno obtenido presenta una gran cantidad de dislocaciones así como alteraciones morfológicas superficiales.

**Palabras clave:** exfoliación, sonicación, microscopía electrónica, grafeno, defectos.

## ELECTRON MICROSCOPY STUDIES OF GRAPHENIC MATERIALS OBTAINED BY ULTRASONIC EXFOLIATION AND PNEUMATIC SPRAYING

### ABSTRACT

Graphene and graphene oxide thin platelets, were prepared from a commercial graphite powder, using the chemical exfoliation process. A graphite powder was intensively ground in an agate mortar with a pestle, then was immersed in a solution of distilled water mixed with an organic surfactant. The mentioned solution, was under ultrasonic agitation process for several different times and for a fixed sonication frequency. At the end of each sonication process some drops were deposited on electron microscope grids in order to study the evolution of graphite exfoliation during the sonication experiment. Also small amounts of the sonicated solutions were sprayed in order to produce thin films over different substrates. The samples were studied using Raman spectroscopy, scanning and transmission electron microscopy (SEM) and (TEM), respectively. Bright field and high resolution electron microscopy techniques were used for all the studies. Platelets and thin laminates were stripped out from substrates and mounted on electron microscope grids to perform morphological and structural studies. The analysis of high resolution electron micrographs, reveals the presence of a huge number of dislocations together with topological surface modifications in graphene samples.

**Keywords:** exfoliation, sonication, electron microscopy, graphene, defects.

### INTRODUCCION

Se menciona en la literatura que la humanidad está en la era del grafeno [1] tanto por sus interesantes propiedades físicas, como por sus muy numerosas aplicaciones tecnológicas de índole diversa. Básicamente es una forma

bidimensional del carbono, donde los átomos de carbono, están enlazados covalentemente basados en una hibridación  $sp^2$ . Distintas estructuras como el grafito, los nanotubos de carbono y los fullerenos se sintetizan como

tales, por las diversas configuraciones que adopta la estructura bidimensional mencionada. Las técnicas para la obtención de grafeno pueden agruparse en dos: como TOP-DOWN, cuando se obtiene grafeno de espesor nanométrico a partir de un material de espesor micrométrico como el grafito, o BOTTOM-UP, cuando se obtiene la estructura de grafeno a partir de átomos de carbono generados mediante descomposición de moléculas orgánicas, como por ejemplo en un reactor de Depósito Químico en Fase de vapor (Chemical Vapor Deposition). De las técnicas TOP-DOWN, destaca por su relativa simplicidad, la basada en procesos de exfoliación química la cual consiste en la agitación ultrasónica de grafito en presencia de una solución que contenga un tenso activo diluido en la misma. Se consigue romper los enlaces interlaminares a través de agitación ultrasónica. Durante este proceso, hojuelas nano laminares de grafito se desprenden de micro granos de grafito en volumen [2-3]. La exfoliación química proviene del hecho que para inhibir que se vuelvan a unir las hojuelas laminares de grafeno se utilizan, compuestos químicos de carácter tenso activo que se infiltran y fluyen debido a fenómenos derivados de la sonicación, entre las capas de grafeno exfoliadas, promoviendo la separación de las mismas e impidiendo que se vuelvan a unir por apilamiento.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Granos de grafito comercial en polvo fueron fuertemente molidos en un mortero de ágata y fueron vaciadas en una solución de agua de ionizada mezclada con peróxido de hidrógeno.

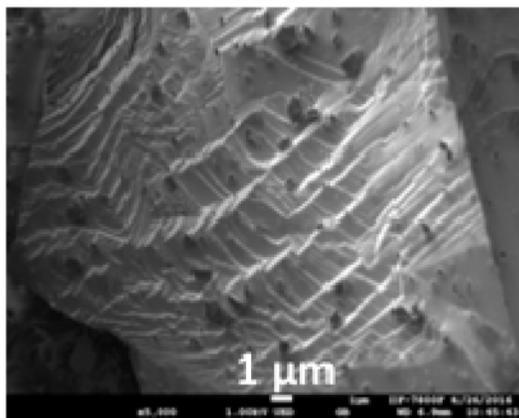
La solución fue sometida a agitación ultrasónica en un equipo Misonix XL en forma sistemática, por periodos de tiempo entre 30 a 360 minutos a una frecuencia de agitación fija de 22.5 kHz. Las soluciones fueron centrifugadas por corto tiempo y una vez recolectadas fueron nebulizadas y depositadas usando un rociador neumático. El rociado se realizó durante 45 segundos con un equipo que se usa regularmente en experimentos de

rociado químico para la síntesis de películas delgadas sobre diversos sustratos. El material depositado conformado por hojuelas de óxido de grafeno (GFO) fue iluminado con luz Ultra Violeta [UV] de 115 watts [4] para efectuar la reducción del GFO y obtener por este método láminas de grafeno. Las muestras fueron estudiadas con espectroscopía Raman en un equipo de Thermo Scientific DXR<sup>TM</sup> 2, con un microscopio electrónico de barrido FEG JEOL 7800 (SEM), y con un microscopio electrónico de transmisión FEG JEOL FASTEM 2010 en los modos convencional (CTEM) y de alta resolución (HRTEM).

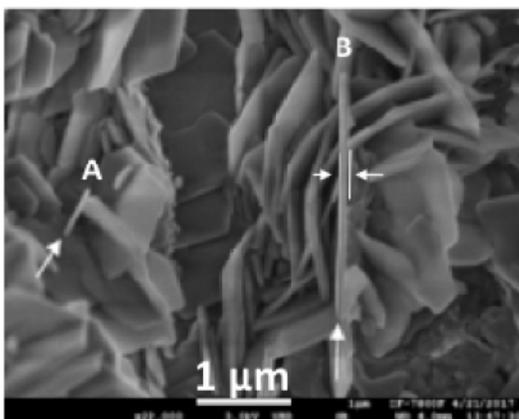
## RESULTADOS Y DISCUSION

La figura 1 es una micrografía electrónica de barrido donde se observa un micro grano del grafito pristino usado en el experimento, donde se aprecia la configuración de láminas delgadas apiladas con un ordenamiento unidireccional. La figura 2 es una micrografía de SEM de una muestra en una etapa intermedia de sonicación de 90 minutos. Se aprecian láminas muy delgadas con diversos grados de exfoliación y de dispersión; las señaladas con flechas blancas, presentan dimensiones de  $0.45 \mu\text{m} \times 0.16 \mu\text{m}$  en la señalada con A y de  $2.16 \mu\text{m} \times 0.208 \mu\text{m}$ , en la señalada con B.

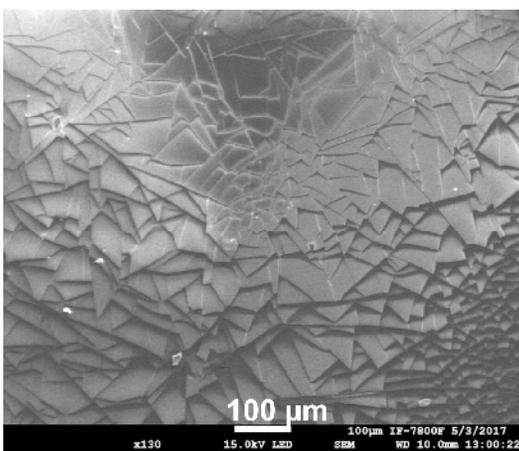
La imagen de la figura 3 corresponde a una muestra sonicada durante 180 minutos y dispersada por rociado neumático, sobre un sustrato. El rociado se realizó durante 45 segundos. Se observa una película conformada por un apilamiento de alrededor de 25 capas de láminas delgadas con dimensiones mayores que  $100 \mu\text{m}$  se han apilado en grandes cantidades tanto las unas sobre las otras, como en forma lateral conformando una estructura laminar compacta de multicapas de grafeno.



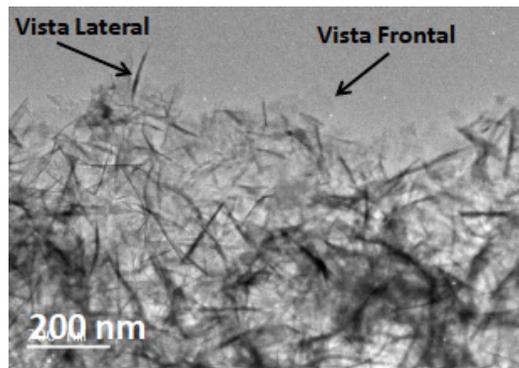
**Fig. 1.** Micrografía de SEM de un grano de grafito pristino antes del proceso de sonicación.



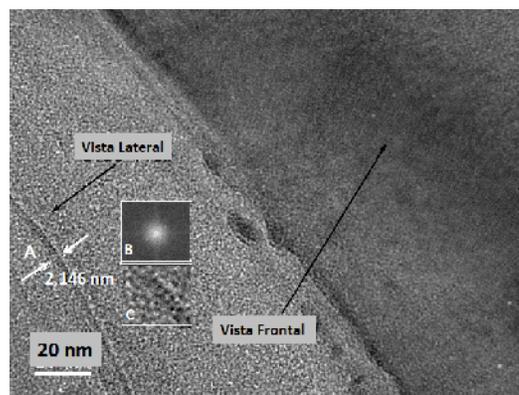
**Fig. 2.** Micrografía SEM de hojuelas de grafito producidas por una sonicación de 90 minutos y depositadas por rociado sobre un portamuestras de microscopía de barrido.



**Fig. 3.** Se puede apreciar en esta micrografía SEM una configuración de muchas láminas apiladas de grafito que fueron depositadas por rociado neumático.



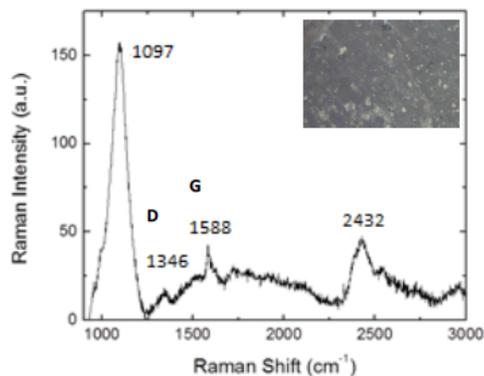
**Fig. 4.** Micrografía de TEM campo claro de la muestra sonicada 90 minutos. Se aprecia la dispersión de un gran número grande de hojuelas con diversos espesores y orientaciones.



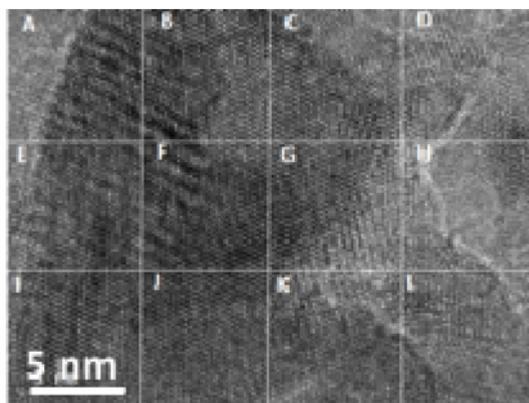
**Fig. 5.** Micrografía de campo claro de TEM, de una muestra sonicada durante 90 minutos. Se aprecia, vistas lateral y frontal señaladas por flechas negras, de hojuelas de grafito.

La muestra de la figura 4, proviene de una gota tomada de la cubeta de sonicación al finalizar el proceso de agitación y que se dispersó sobre una rejilla cubierta con una película de carbón amorfo. Se observa una alta dispersión de hojuelas con dimensiones longitudinales entre 70 y 240 nm. En la figura 5 se muestran algunas de las hojuelas de la figura 4, en vistas frontal y lateral, la última con un espesor de 2.146 nm.

En la figura 6 se muestra el espectro Raman de una de las muestras sonicadas durante 90 minutos. Los picos D y G del grafito, aparecen con valores muy próximos a los reportados en la literatura [5].

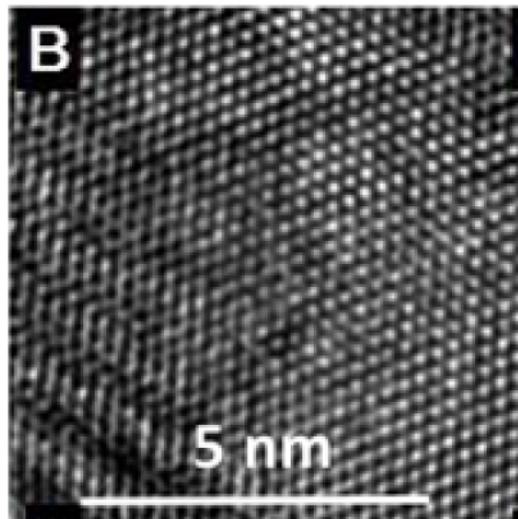


**Fig. 6.** Espectro Raman de la muestra considerada en este estudio. Se observan las típicas bandas D en 1346 y G en 1588 nm. En el recuadro, se muestra una micrografía Raman de la muestra.

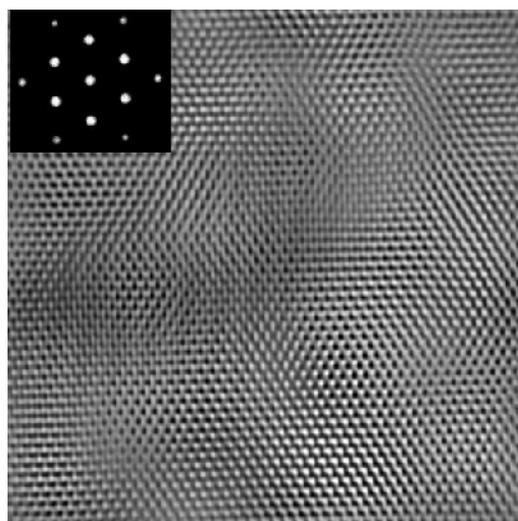


**Fig. 7.** Micrografía de HRTEM de una película nano métrica de grafeno. La imagen está reticulada, para localizar 12 zonas, y poder realizar en cada una, un estudio estructural mediante procesamiento digital de imágenes

En la figura 7 se muestra una micrografía electrónica de alta resolución de láminas nano métricas de grafeno, sobre una película de carbono amorfo en una rejilla de microscopía electrónica. Se ha sobrepuesto un reticulado en el que se identifica 12 zonas de la A hasta la L, para facilitar el estudio estructural sistemático. Se realizó un análisis y estudio estructural de cada una de las zonas indicadas, usando el programa Digital Micrograph de la compañía Gatan.

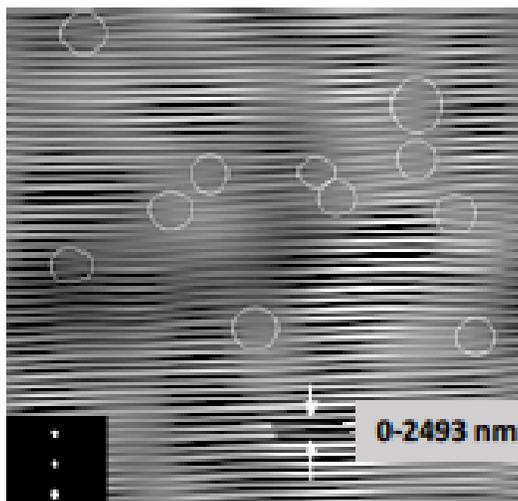


**Fig. 8.** Micrografía de HRTEM del cuadro marcado con B en la figura 7.



**Fig. 9.** TFI de figura 8, obtenida con las reflexiones filtradas usando una mascarilla y que se muestran en el recuadro.

Se obtuvieron las transformadas de Fourier directa (TF) e inversa (TFI) de cada de cada zona. Posteriormente se usaron mascarillas diversas para seleccionar y/o bloquear puntos de difracción específicos. El estudio se realizó para las 12 zonas indicadas en la figura 7 pero en este trabajo presentamos únicamente resultados de la zona marcada con la letra B por considerarla representativa de la muestra.



**Fig. 10.** TFI de la zona B, generada usando las reflexiones mostradas en el recuadro. Se destacan dentro de circunferencias blancas numerosas dislocaciones de borde en la muestra.

La zona B de la la figura 7 se muestra en la figura 8; aún en condiciones de alta resolución no es posible detectar detalles estructurales finos de la película de grafeno soportada sobre carbón amorfo. Se procedió a realizar el estudio con el uso del programa Digital Micrograph y los resultados se muestran en las figuras 9 y 10 respectivamente.

En la figura 9 se muestra la imagen de la transformada inversa de Fourier, obtenida con la mascarilla o filtro de frecuencias espaciales mostrado en el recuadro insertado en la figura. Se observa con detalle además de la estructura hexagonal del grafeno, cambios de contraste que se pueden asociar ondulaciones de la superficie de las láminas de grafeno. Estas ondulaciones son hechos intrínsecos de las hojuelas de grafeno atribuibles entre otras causas a deformaciones de la red 2D del grafeno y que es de esperar que influyan fuertemente en las propiedades electrónicas del material [6-7]. En la figura 10 se presenta la transformada inversa de Fourier de la zona B, obtenida usando el filtro o mascarilla que se aprecia en el recuadro. dislocaciones resaltadas en los círculos blancos es muy notable y numerosa. Estas perturbaciones estructurales pueden ser debidas a defectos atómicos en las redes [8] y pueden ser

incrementadas, como consecuencia de la irradiación por los electrones en el microscopio [9]. La presencia de defectos como los reportados es interesante porque puede conferir propiedades adicionales e interesantes al grafeno, dado que los defectos estructurales suelen ser sitios energéticamente favorables para funcionalizar al grafeno [10] mediante el anclaje tanto de moléculas orgánicas e inorgánicas de diversa índole.

## CONCLUSIONES

Se obtuvo con la trituration y molienda de grafito pristino y su subsecuente sonicación en una solución de agua con un elemento tenso activo diluido en la misma, hojuelas micrométricas y nanométricas de óxido de grafeno y de grafeno.

Es necesario un largo tiempo de sonicación para obtener un número considerablemente alto de hojuelas exfoliadas del grafito original.

Usando el rociado neumático, en cada caso, de la solución sonicada, se obtuvieron películas con dimensiones nanométricas de multicapas de materiales grafénicos.

Las micrografías electrónicas de alta resolución procesadas, permiten detectar ondulaciones en la superficie de las láminas grafénicas, así como también, detectar y cuantificar la densidad de dislocaciones en los cristales 2 D de los materiales grafénicos.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo financiero del Proyecto DGAPA-UNAM IN 102816 en el desarrollo de las actividades experimentales del mismo. La dirección del Instituto de Física, de la UNAM, brindó apoyo económico significativo en la visita de trabajo de la Dra. Ana Champi. Se agradece la beca del CONACYT-SNI a uno de nuestros estudiantes. Se reconoce el notable trabajo de los técnicos D. Quiterio, R. Hernández y S. Tehuacanero del Laboratorio de Microscopía Electrónica del Instituto de Física de la UNAM.

**REFERENCIAS**

- [1] Ministerio de la Defensa de España Propiedades y aplicaciones del grafeno. ISBN: 978-84-9781-868-1 (edición libro-e)
- [2] Ho Bang J., Suslick K. S. (2010) “Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials” *Adv. Mater.*, 22:1039–1059.
- [3] Krane N. (2011) “Preparation of graphenes, Selected Topics in Physics: Physics of Nanoscale Carbon”. Disponible en: [http://www.physik.fu-berlin.de/einrichtungen/ag/ag-reich/lehre/Archiv/ss2011/docs/Nils\\_Krane-Pres.pdf](http://www.physik.fu-berlin.de/einrichtungen/ag/ag-reich/lehre/Archiv/ss2011/docs/Nils_Krane-Pres.pdf)
- [4] Paredes JI, Villar-Rodil S, Martínez-Alonso A, Tascón JMD. (2008) “Graphene oxide dispersions in organic solvents” *Langmuir* 24:10560–10564.
- [5] Konstantin K., Bulent O., Hannes, Prud ,R. C. (2008) “Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets” *Nano letts.* 8(1): 36-41.
- [6] Meyer J.C, Geim A.K., Katsnelson M.I., Novoselov K.S., Booth T.J. (2007) “The structure of suspended graphene sheets” *Nature* 446:60–63.
- [7] Guinea F., Horovitz B., Le Doussal P. (2008) “Gauge field induced by ripples in graphene” *Phys. Rev. B.* 77, 205421:1-8.
- [7] Guinea F., Katsnelson M. I., Vozmediano M. A. H. (2008) “Midgap states and charge inhomogeneities in corrugated grapheme” *Phys. Rev. B.* 77,075422:1-8.
- [8] Hashimoto A., Suenaga K., Gloter A., Urita K., Iijima S. (2004) “Direct evidence for atomic defects in graphene layers” *Nature* 430:87.
- [9] Telling, R.H., Heggie, M.I. (2007) “Radiation defects in graphite” *Philos. Mag.* 87(31):4797–4846.
- [10] Dreyer R.D., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S. (2010) “The chemistry of graphene oxide” *Chem. Rev. Soc.* 39:228–40.