



OXIDO DE GRAFITO EXPANDIDO

Ebbe L. Yapu^a; Mario Blanco^b; Saul Cabrera^a; Rodny Balanza^a; Waldo Yapu^a

^aLaboratorio de Energías Alternativas, Instituto de Investigaciones Químicas UMSA; ^bLaboratorio de Caracterización Estructural de Minerales, Instituto de Investigaciones Geológicas y del Medio Ambiente, UMSA; ^cInstituto de Investigaciones en Metalurgia y Materiales, UMSA.

Keywords: *Grafito, Grafeno, Grafito Expandido*

ABSTRACT

In this work we intend to increase the distance among the graphite layers, with the purpose of improving their physicochemical properties, as for electric conductivity, intercalation capacity, of reactivity directed to other products synthesis. This purpose is achieved oxidizing the graphite with mixtures of KMnO_4 and H_2SO_4 . The oxidation of the graphite is observed comparing the infrared spectrum of the original graphite with the graphite tried with the mixture oxidizer, in this last, characteristic picks of C-O bonds appears. This treatment destroys the aromatic structure of the graphite partially, when converting, due to the oxidation, a hybridization sp^2 to a hybridization sp^3 of the C. The expansion of the distance among layers of the graphite is verified through the spectrum of diffraction of X rays. In these spectra they are observed the displacement of the pick of the angle 2θ of 26.8° to angles of $10^\circ - 12^\circ$. The spacing among layers increases from 0.332 nm to 0.823 nm. One could observe that the rusty product presents a superficial area and volume of pore more than the original graphite. These results allow to assert that it was possible to obtain a graphitic structure with distances among layers bigger than the original graphite.

*Corresponding author: ebbeluz@hotmail.com

RESUMEN

En este trabajo se propone aumentar la distancia interlaminar entre las capas de grafito, con el fin de mejorar sus propiedades fisicoquímicas, en cuanto a conductividad eléctrica, capacidad de intercalación, de reactividad dirigida a otros productos de síntesis. Este propósito se logra oxidando el grafito con mezclas de KMnO_4 y H_2SO_4 . La oxidación del grafito se observa comparando el espectro infrarrojo del grafito original con el grafito tratado con la mezcla oxidante, en éste último aparecen picos propios de enlace C-O. Este tratamiento destruye parcialmente la estructura aromática del grafito, al convertir, debido a la oxidación, una hibridación sp^2 a una hibridación sp^3 del C. La expansión de la distancia interlaminar del grafito se verifica a través del espectro de difracción de rayos X. En estos espectros se observan el desplazamiento del pico del ángulo 2θ de 26.8° a ángulos de $10^\circ - 12^\circ$. El espaciamiento entre capas aumenta de 0.332 nm a 0.823 nm. Se pudo observar que el producto oxidado presenta un área superficial y volumen de poro mayor que el grafito original. Estos resultados permiten aseverar que se logró obtener una estructura grafitica con distancias interlaminares mayores que el grafito original.

INTRODUCCION

Una de las formas más estables del carbono es como carbón grafito, éste tiene una variedad de modos de presentarse en la naturaleza y en la industria. Para diferentes aplicaciones se presenta como, grafito natural, grafito sintético, grafito de alta superficie, grafeno, entre otros; éste último es el que actualmente presenta muchas aplicaciones y sobre el que más se trabaja por sus características particulares de ser una molécula bidimensional de espesor de un átomo de carbono^{1,2,5,6,7,8,9,10}.

Durante la oxidación, la estructura del carbono cambia de hibridación sp^2 a sp^3 . La presencia de los grupos funcionales oxidados, entre ellos, grupos fenólicos, aldehídicos, carboxílicos, etc., aumenta el espaciado entre las capas grafiticas, disminuyendo las fuerzas de interacción de van der Waals. Una posterior aplicación de energía a este sistema, por ejemplo, sonicación, o inmersión en soluciones de NaOH, puede separar completamente las capas grafiticas, obteniéndose grafeno oxidado¹.

En este trabajo se estudia la expansión de las capas laminares del grafito a través de la oxidación. En esta dirección existen varios aportes de trabajos anteriores, por ejemplo, en el artículo publicado por D. Pisapia, et al.³ se estudia la oxidación del grafito, en laboratorio, con el fin de simular la meteorización del grafito natural. El espectro IR comparativo del grafito oxidado con respecto al grafito natural, muestra la evolución de oxidación del grafito manifiesta a través de la aparición de los picos espectrales característicos del enlace C-O.

Para caracterizar los materiales estudiados, se siguen las técnicas más usuales, como ser: DRX, IR, SEM y BET.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Debido a la oxidación del grafito se produjo un desplazamiento a ángulos 2θ menores, la señal correspondiente a la reflexión d_{002} donde se encuentra el pico característico del carbón grafito ($26,5^\circ$) se desplazó hacia la izquierda hasta los 10° y 12° , provocando a su vez un cambio en la intensidad de la señal (Figura 1), señal que corresponde al óxido de grafito expandido, el espaciado interlaminar aumentó de 0.332 nm del grafito a 0.752 nm , en un tiempo de oxidación de 2 horas, y a 0.823 nm cuando el tiempo de oxidación fue de 3 horas, que se observan en los espectros de DRX. También aumentó el área de la superficie, desde $1.32\text{ m}^2/\text{g}$ a 3.96 , llegando en un caso hasta $207.16\text{ m}^2/\text{g}$, determinado por las isoterms BET. La oxidación se observa en los espectros IR, por la aparición de picos característicos del enlace C-O, la oxidación en los carbonos del grafito que sufren esta reacción se traducen en un cambio de hibridación del C de sp^2 a sp^3 .

Difracción de Rayos X.

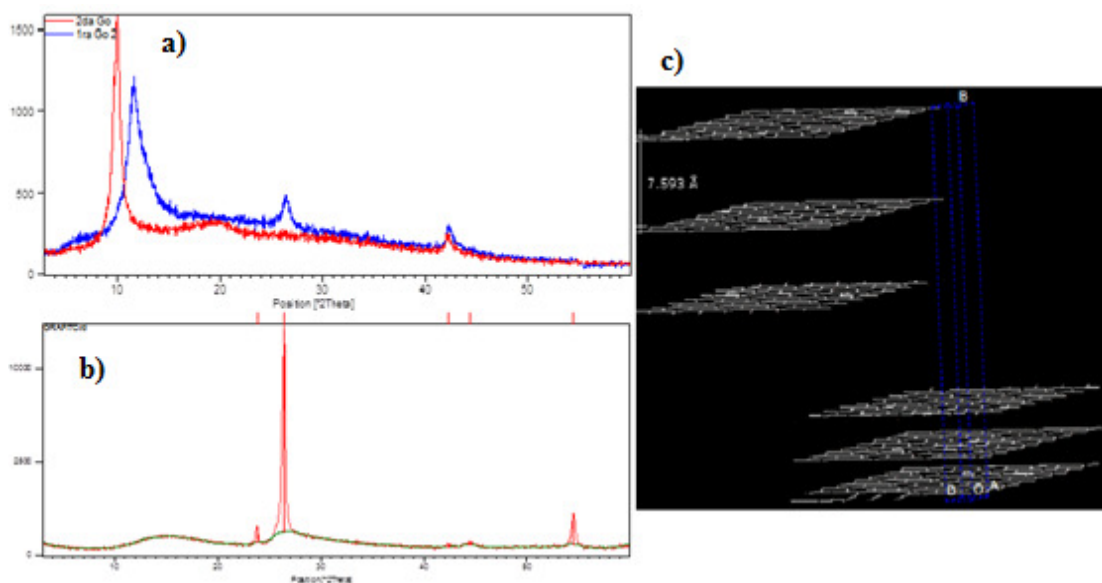


Fig. 1. a) Espectro DRX de grafito oxidado, el que presenta mayor desplazamiento hasta 10° corresponde a un tiempo de oxidación de 3 horas, el otro que muestra un desplazamiento hasta 12° fue oxidado solamente por un tiempo de 2 horas; b) Espectro DRX del grafito original, utilizado para preparación de ánodos de baterías de ión-Litio; c) Diagrama esquemático del aumento en el espaciado interlaminar por efecto de la oxidación.

Las muestras fueron analizadas por Difracción de rayos X. Esta técnica nos permite conocer el tamaño de partícula y su distribución. Entre las capas de grafito existe una distancia c , en el plano d_{002} y al realizar la oxidación, esta distancia aumenta debido a la expansión de las capas del grafito. El valor de desplazamiento del pico observado en el difractograma nos indica que efectivamente la distancia entre capas ha aumentado, y con la ecuación de la Ley de Bragg, se calcula la expansión en la dirección c de la estructura hexagonal del grafito, $c = 0,332\text{nm}$, este valor para el óxido de grafito es $c = 0,754\text{ nm}$ y $0,823\text{nm}$. La incorporación progresiva de oxígeno en la estructura del grafito provoca la expansión observada y se expresa como una disminución en la cristalinidad de la estructura cristalina del grafito.

Espectroscopia Infrarroja.

La oxidación del grafito se realizó en un ambiente ácido y fuertemente oxidante, se hizo variar la temperatura y el tiempo de oxidación, los resultados se observan en los espectros de IR de la Fig. 2. En el espectro IR de la muestra oxidada aparecen los picos característicos correspondientes a los enlaces C-O y C=O. Los que no se observan en la muestra de grafito original. En ambos espectros, de GO, se observan bandas en la región de 3000 y 3700 cm^{-1} , Esta señal puede asignarse a la vibración O-H de moléculas de agua presentes en la estructura entre las capas de GO, también está asociada al estiramiento O-H de grupos fenólicos o alcoholes del GO.

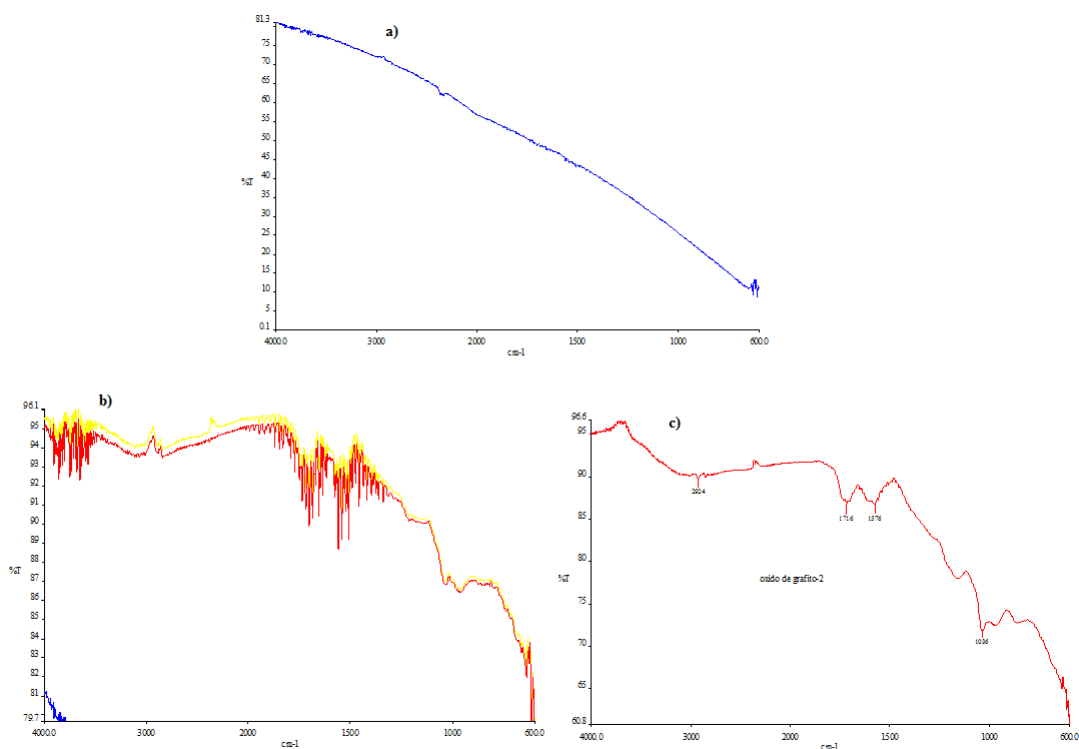


Fig. 2. a) Espectro IR del grafito original; b) Espectro IR del óxido de grafito, oxidado durante 2 horas; c) Espectro IR del óxido de grafito, oxidado durante 3 horas.

Los picos en 1530 y 1650 cm^{-1} se asignan a la aparición de grupos carbonilo, ausentes en el grafito original. Esta evidencia espectroscópica permite determinar la oxidación del grafito. Por consiguiente hay una pérdida de aromaticidad de la estructura que puede estar asociada directamente con la incorporación parcial de oxígeno a la estructura de las láminas de óxido de grafito, ya sea como carbonilos o como hidroxilos.

La señal hacia los 1700 cm^{-1} indica la presencia de grupos carboxílicos; esta señal está ausente en el grafito original. Otras señales, como la que aparece aproximadamente en 1070 cm^{-1} en el óxido, son propias de la presencia de epóxidos. Al igual que en el caso anterior, esta banda está presente en el grafito oxidado y no en el grafito de partida. En la Fig. 2, al comparar el grafito oxidado por 2 horas con el grafito oxidado por 3 horas, se observa claramente que el grafito que tuvo mayor tiempo de oxidación tiene menor intensidad en la región de 3000 cm^{-1} y 3700 cm^{-1} , esto podría corresponder a que la mayor parte de los alcoholes y fenoles continuaron la oxidación para formar mayor número de carbonilos. Similar comportamiento se observa en la referencia 3.

Microscopía Electrónica de Barrido

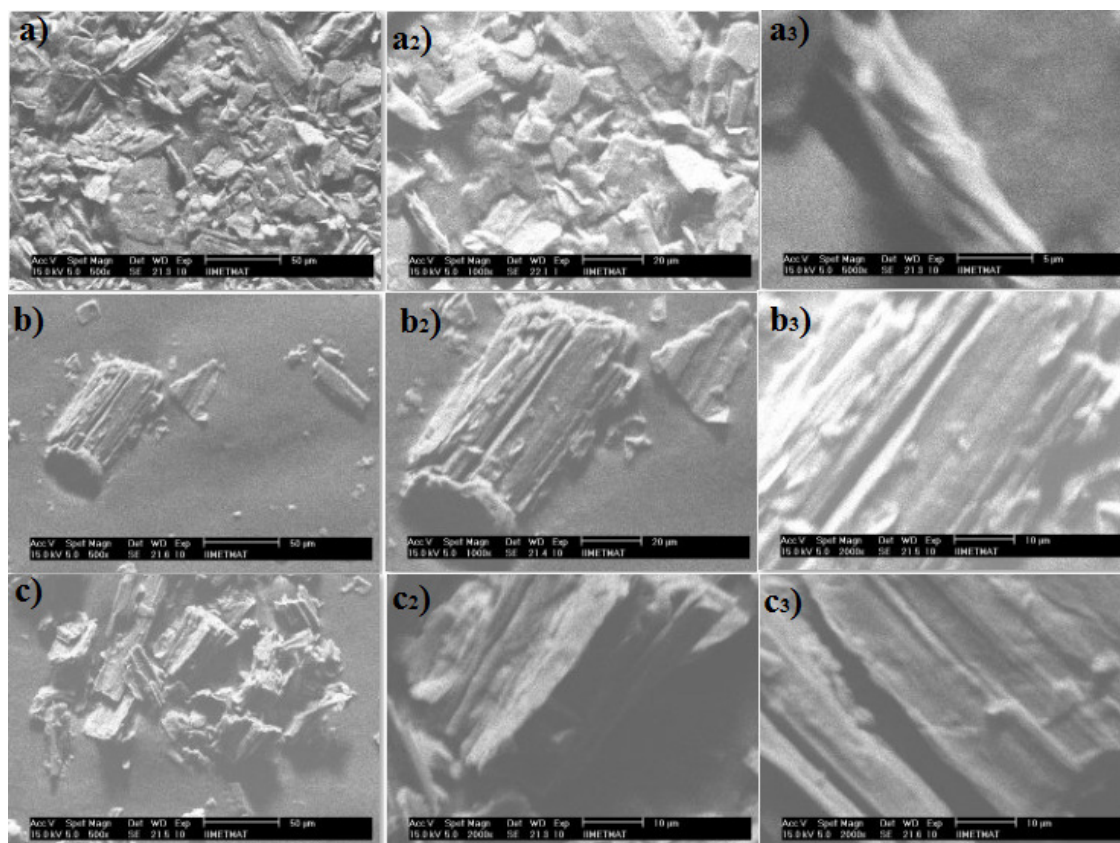


Fig. 3. Imágenes SEM: a) Microimágenes SEM del grafito original a diferentes escalas; b) Microimágenes SEM de óxido de grafito oxidado durante dos horas; c) Microimágenes SEM de óxido de grafito oxidado durante 3 horas.

Las muestras fueron observadas al Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), a fin de determinar su morfología. En las micrografías de la Fig. 3a) se observan partículas de grafito de formas irregulares y compactas, conformado por muchas capas, en el perfil se ve el aumento del tamaño de acuerdo al grosor o número de capas, a su vez se ven muchas partículas con gran índice de cristalinidad. En la Fig. 3b) se observan partículas de forma irregular y partículas de menor cristalinidad, fracturadas en el plano d_{002} debido al aumento del espaciamiento en este plano, indica el inicio de la exfoliación, se observa menor número de partículas, y en el perfil se ve un poco más definida la separación, aunque todavía se observan varias capas. En la micrografía de la Fig. 3c) se observan partículas fracturadas, también, en el plano d_{002} , debido al mayor aumento del espaciado en este plano, se explica por la mayor oxidación del grafito debido al mayor tiempo de exposición a la oxidación. Comportamiento parecido se observa en la referencia 4.

Tabla 1. Área superficial y volumen de poro de las muestras utilizadas.

PRODUCTO	Área Superficial (m ² /g)	Volumen de Poro (cc/g)
Carbón Grafito de Partida	1,32	0,029
Oxido de Grafito (oxidado durante a 2 horas)	3,92	0,124
Oxido de grafito (oxidado a tiempos mayores de 2 Horas)	207,16	2,055

Isotermas BET



La determinación de la isoterma de adsorción de nitrógeno sobre el grafito original y el oxidado, permite calcular el área superficial y el volumen de poro de estas sustancias; como se ve en la en la (Tabla 1) se observa que el producto oxidado presenta una mayor área superficial y mayor volumen de poro que el grafito original.

EXPERIMENTAL

El óxido de grafito se obtuvo oxidando grafito siguiendo el método propuesto por Rodriguez-Gonzalez¹, modificado. En un balón de tres bocas se vierten 46 ml de ácido sulfúrico concentrado inmerso en un baño de hielo. Cuando la temperatura del ácido sulfúrico llega a 0°C se agregan 2 g de grafito en polvo. La suspensión se mantiene en agitación y en baño de hielo adicionando gradualmente 6 g de permanganato de potasio, controlando que la temperatura no pase los 20°C. Posteriormente, la mezcla se retira del baño de hielo y se agita por 2 h a 35°C. En seguida, se adicionan 92 ml de agua destilada provocando un aumento de temperatura hasta 87 °C. La agitación se mantuvo durante 15 minutos. Después, la mezcla se vacía en un vaso de precipitados conteniendo 280 ml de agua destilada y 6 ml de una solución al 50% de peróxido de hidrógeno (H₂O₂), con el fin de destruir el KMnO₄ en exceso. El óxido de grafito se aísla mediante centrifugación y lavado, primero, con una solución de ácido clorhídrico en agua (1:10 v/v) y, posteriormente, con agua desionizada hasta alcanzar un pH cercano a la neutralidad. El polvo de óxido de grafito se seca a 75°C durante 24 h.

El óxido de grafito obtenido se muele en un mortero de ágata hasta obtener un polvo muy fino. Una parte de este polvo se vierte en un recipiente de vidrio que contiene agua desionizada y se somete a ultrasonido por 3 horas, luego se filtra, se seca el filtrado y se recupera el polvo obtenido.

Los diferentes productos obtenidos se caracterizan mediante difracción de rayos X, IR, SEM y BET.

La difracción de rayos-X (RDX) permite determinar el espaciado entre láminas gráficas y el tamaño de partícula.

CONCLUSIONES

Siguiendo los procesos expuestos en la Sección Experimental se obtuvo un óxido de grafito expandido. La oxidación se observa a través de los espectros IR de las muestras oxidadas, en estos aparecen los picos característicos de enlaces C-O. Los difractogramas de rayos X permiten observar la expansión de la distancia interlamina provocado por la oxidación del grafito, esta distancia aumentó de 0.334 nm, del grafito, a 0.823 nm correspondiente a los óxidos de grafito. El aumento del área superficial y el tamaño de volumen de poro, determinado por la isoterma de adsorción de N₂, corroboran los hechos descritos.

RECONOCIMIENTOS

Loa Autores agradecen al IDH por el financiamiento del proyecto, también se agradece al Instituto de Investigaciones Geológicas y del Medio Ambiente, y al Instituto de Investigaciones Metalúrgicas y Materiales por las micrografías SEM. Se agradece al Dr. José Vila por la gentileza en la obtención de los espectros IR.

REFERENCIAS

- (1) C. Rodriguez G. Obtención de Hojas de Grafeno para el Desarrollo de Nanocompuestos Poliméricos. Tesis doctoral Univ. Nuevo León, México 2012.
- (2) G. Martinez y H. Salavagione. Nanocompuestos Poliméricos de grafeno: Preparación y Propiedades. Rev. Iberoamer. de Polímeros; Vol. 12(1), 53-63 (2011).
- (3) D. Pisapia, et al., Oxidation of Natural Graphite in the Laboratory and the Comparison with the Synthetic Graphite Oxide, by means of Thermal and Spectroscopic Techniques. Rev. Téc. Ing. Univ. Zulia, Vol. 32(3), 249-255(2009).
- (4) P. Benitez, et al. Síntesis y Caracterización del Óxido de Grafeno. Informe Facultad de Química, Univ. Autónoma de Querétaro.
- (5) H. Huang, E.M. Kelder, J. Schoonman. Graphite-metal oxide composites as anode for Li-ion batteries. Journal of Power Sources 97-98, 114-117(2001)
- (6) H. Zhang, H. Song, X. Chen, J. Zhou, H. Zhang. Preparation and electrochemical of SnO₂@carbon nanotube core-shell structure composites as anode material for lithium-ion batteries. Electrochimica Acta 59, 160 – 167 (2012).
- (7) M. R. Cuervo, E. Diaz, S. Ordoñez y A. Vega. Grafitos de Alta Superficie. Características y Aplicaciones. Depto. De Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente. Univ. de Oviedo.
- (8) D. Brownson, D. Kampouris, C. Banks. An overview of graphene in energy production and storage applications. J. Power Sources, 196, 4873 – 4885 (2011)



- (9) S. Chen, Y. Wang, H. Ahn, G. Wang. Microwave hydrothermal synthesis of high performance tin-graphene nanocomposites for lithium ion batteries. *J. Power Sources* 216, 22-27 (2012)
- (10) S. Liang, X. Zhu, P. Lian, W. Yang, H. Wang. Superior cycle performance of SnO₂@C/graphene nanocomposite as an anode material for lithium-ion batteries. *J. Solid State Chemistry* 184, 1400-1404 (2011).