

H5P: Importancia del Agente Oxidante en la Preparación del Grafeno a Partir de Grafito Natural

Camila Mora ^{1*}, Ljubisa R. Radovic ^{1,2} y Ximena García ¹

¹Department of Chemical Engineering, University of Concepción, Concepción, Chile

²Department of Energy & Mineral Engineering, Penn State University, USA

*camimora@udec.cl

La producción de grafeno es objeto de estudios muy extensos, y a la vez intensos, a fin de convertirlo en un material accesible al comercio [1]. Los actuales métodos 'químicos' para obtener grafeno son percibidos como de alto costo y con condiciones extremas de operación [2]. Es, por lo tanto, muy oportuno explorar la factibilidad de realizar modificaciones a los métodos de producción establecidos, con la debida comprensión de los roles que juega cada reactivo, de manera de poder plantear un cambio efectivo en la producción.

La metodología de Hofmann [3] se remonta a la década de los 30, y parece ser cada vez menos popular debido a su complejidad: se utilizan clorato, ácido nítrico y sulfúrico para obtener óxido de grafito. Es de interés determinar la importancia del clorato en la reacción de oxidación pues es una sustancia peligrosa y de difícil manejo. En este estudio se ha eliminado el uso del clorato y la reacción con los ácidos se efectuó a 60 °C para potenciar su poder oxidante. Además se ha utilizado grafito de diferentes tamaños de partículas para evaluar el efecto de difusión sobre el proceso de oxidación y el grado de separación de las capas de grafeno. Este procedimiento se comparó con el método clásico de Hofmann, y tanto las materias primas como los productos intermedios y finales fueron cabalmente caracterizados mediante análisis elemental, DRX, SEM, TEM, TGA y XPS.

Los resultados demuestran que, independiente del tamaño de partículas, el tratamiento con ácidos a temperatura moderada es insuficiente para convertir grafito en su óxido. Esto concuerda con su poder oxidante (0.956 eV para HNO₃ y 0.170 eV para H₂SO₄ [4]) con respecto al clorato (1.175 eV). Al someter tal producto intermedio, parcialmente oxidado, al tratamiento térmico con velocidad de calentamiento moderada (ca. 1000 °C/min), no ha sido posible lograr la exfoliación cabal de las láminas de grafeno. Se concluye que las fuerzas de cohesión interlaminar se pueden vencer con mayor eficacia cuando se conozcan y controlen mejor las concentraciones relativas de los grupos -COOH y -OH en los bordes de estas láminas con respecto a los grupos C-O-C en las superficies intralaminares.

1. Dreyer, D.R., et al., *The chemistry of graphene oxide*. Chemical Society Reviews, 2010. **39**(1): p. 228-240.
2. Singh, V., et al., *Graphene based materials: Past, present and future*. Progress in Materials Science, 2011. **56**(8): p. 1178-1271.
3. Hofmann, U. and W. Rudorff, *The formation of salts from graphite by strong acids*. Transactions of the Faraday Society, 1938. **34**(0): p. 1017-1021.
4. Petrucci, R.H., W.S. Harwood, and F.G. Herring, *Química general*. 2003: Pearson Educación.



GRAPHENE PREPARATION FROM NATURAL GRAPHITE



Importance of the oxidizing agent

Camila Mora¹, Ljubiša R. Radović^{1,2}, Ximena García¹

¹Department of Chemical Engineering, University of Concepción, Chile

²Department of Energy and Mineral Engineering, Penn State University, USA

Background:

- ❖ Current 'chemical' methods to obtain graphene are perceived as high-cost and at extreme operating conditions
- ❖ Hofmann methodology dates back to early 1930s, and seems to be becoming less popular due to its complexity
- ❖ It is of interest to determine the importance of alkali chlorate in the oxidation reaction because it is a hazardous substance

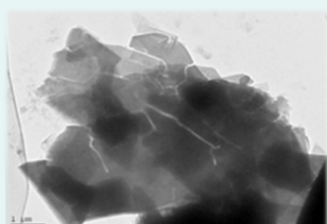
Objectives:

- (1) Synthesize graphene oxide (GO) by liquid-phase graphite oxidation with acids (HNO₃ and H₂SO₄) at 60 °C
- (2) Synthesize GO using Hofmann methodology (HNO₃, H₂SO₄ and NaClO₃)
- (3) Synthesize graphene from GO using thermal decomposition (exfoliation)

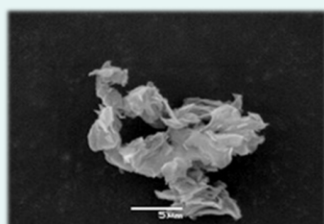
Results:

- Elemental analysis shows that it is insufficient to convert graphite into its oxide by acid treatment alone, at moderate temperatures and independent of particle size.

	Code	%C	%H	%N	%O
5 μm	graphite	99.6	0.39	0.00	0.01
	65%-60°C	98.0	0.69	0.00	1.31
	GO-HO	63.6	2.59	0.00	33.81
50 μm	graphite	99.3	0.39	0.00	0.31
	65%-60°C	88.1	0.99	0.00	10.91
	GO-HO	71.4	1.34	0.00	27.26
150 μm	graphite	99.4	0.32	0.00	0.28
	65%-60°C	93.8	0.94	0.00	5.26
	GO-HO	86.2	1.50	0.00	12.3



TEM for graphite treated with acids (HNO₃ and H₂SO₄) at 60 °C



SEM of reduced graphite oxide

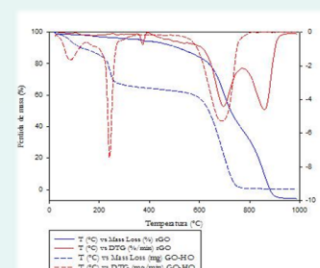
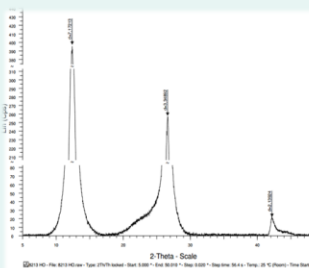
Methodology:

- Synthesize GO (with three sizes of graphite 5, 50 and 150 μm):
 - (a) React natural graphite with HNO₃ (65%) and H₂SO₄ (98%) at 60 °C for 96 h
 - (b) React natural graphite with HNO₃ (65%), H₂SO₄ (98%) and NaClO₃ for 96 h (**Hofmann**)
- Synthesize reduced GO: Exfoliate samples at 1000 °C/min for 12 min under N₂ atmosphere
- Characterize raw materials, intermediate and final products using elemental analysis, XRD, TGA, SEM, TEM and XPS.

XPS surface analysis:

Sample (5 μm)	C1s	O1s	O/C (atom)
Graphite	284.8 (77)	531.7 (33)	0.052
	286.3 (18)		
	287.7 (5)		
Graphite Oxide-HO	284.8 (48)	531.4 (33)	0.248
	286.3 (33)		
	287.7 (14)		
	289.2 (5)		
Reduced Graphite Oxide	284.8 (72)	531.4 (33)	0.050
	286.3 (22)		
	287.7 (6)		

- Hofmann treatment oxidized 40% of the sample
- In agreement with Lerf- Klinowski model for GO
- Oxygenated groups in GO are removed (almost) completely upon thermal reduction treatment



Preliminary conclusions:

- ✓ Alternative treatments showed the essential role of chlorate, consistent with the oxidizing power of the reactants (1.175 eV for NaClO₃, 0.956 eV for HNO₃, and 0.170 eV for H₂SO₄)
- ✓ Diffusion of reactants inside particles, as well as the exact role of alkali chlorate, requires more detailed study

Acknowledgment: Financial support for this ongoing study is provided by CONICYT-Chile (project Fondecyt #1120609).