

Tratamiento de desulfuración de óxido de grafeno

A. López Pérez*, I. Rodríguez Pastor, I. Martín Gullón

Instituto Universitario Ingeniería de los Procesos Químicos. Parque Científico de Alicante. Universidad de Alicante. Alicante, España.

adelia.lopez@ua.es

Palabras clave: óxido de grafeno, organosulfato, hidrólisis, azufre.

Introducción

En el método de Hummers-Offeman [1] se lleva a cabo el tratamiento de grafito en ácido sulfúrico concentrado con nitrato de sodio y permanganato de potasio como agente oxidante. Este método tiene como resultado la obtención de óxido de grafito (GrO) con grupos organosulfatos presentes en la superficie de este, los cuales se han generado debido al empleo de ácido sulfúrico en la reacción. Los organosulfatos no son deseables en el óxido de grafeno (GO) ya que generan un pH muy ácido que hace limitar el uso en ciertas aplicaciones.

El objetivo principal del presente estudio es realizar la hidrólisis de los organosulfatos mediante el uso de bases (solución acuosa de amoníaco y NaOH) y ácidos orgánicos (ácido acético y ácido fórmico).

Los resultados obtenidos por Espectroscopía de Rayos X (XPS) muestran que se ha conseguido disminuir el porcentaje de azufre de un 5,6% atómico a valores próximos a 0,1% e incluso del 0%.

Experimental

Para la síntesis de GrO por el método de Hummers-Offeman se ha empleado grafito natural expandido.

En primer lugar, se preparó una suspensión de GO en agua a 1 mg/ml, recibiendo 30 min baño de ultrasonidos y 2 h de sonicación con sonda.

Para el tratamiento de desulfuración los lavados se llevan a cabo añadiendo una base (NaOH 1M o solución de amoníaco 35%) a la suspensión hasta pH muy alcalino, dejando agitar 30 min (Tamb o 70°C). Seguidamente, se agrega un ácido (acético 99,8% o fórmico 98%) hasta valores bajos de pH, agitando 30 min. Se centrifuga y se repite el proceso de lavados. Por último, se seca a 60°C 24h.

Las técnicas empleadas para el análisis de muestras han sido espectroscopía de rayos X (XPS), difracción de rayos X (XRD), análisis termogravimétrico (TGA) y microscopio electrónico de transmisión (TEM).

Resultados y discusión

En este apartado se van a presentar los resultados más relevantes obtenidos en este estudio. En concreto, se va a comparar el material de partida (GrO) con el GrO sometido a desulfuración mediante lavados con NaOH 1M a 70°C, y ácido fórmico a temperatura ambiente (GO_{NaOHF}). En la Figura 1 se muestra el espectro C1s de XPS para el GrO y para el GO_{NaOHF}. En ambos se observan los picos característicos de los principales grupos oxigenados que forman parte de la estructura del óxido de grafeno [2]. En el espectro C1s de la muestra desulfurada, GO_{NaOHF}, tiene lugar una reducción de área a 286,6 eV, energía de enlace que se asocia a grupos C-O unidos mediante enlace simple (éter, epoxi). Esta tendencia se ha observado en todas las muestras que han sido sometidas a la desulfuración.

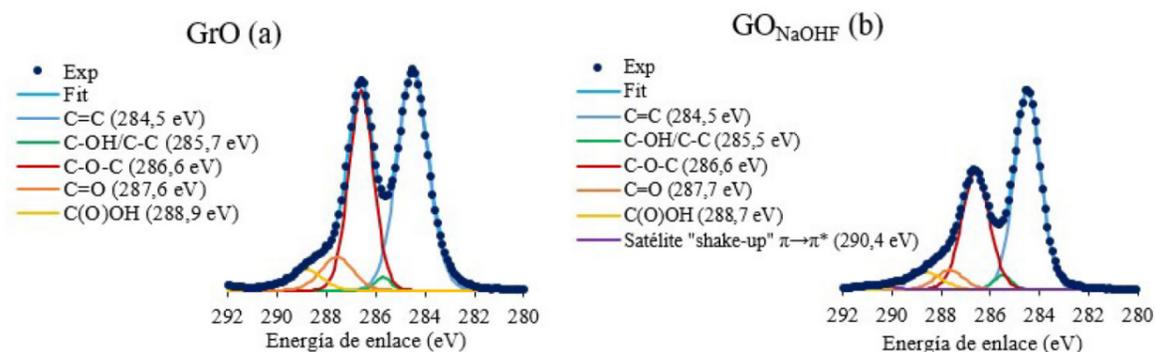


Figura 1. Gráficas del espectro C1s XPS para (a) GrO, (b) GO_{NaOHF}

Tabla 1. Composición atómica relativa superficial (%) de los elementos C, N, O y S determinados por XPS y relación C/O

Muestra	C	O	N	S	C/O
GrO	56,99	36,88	0,54	5,59	1,55
GO _{NaOHF}	70,83	28,49	0,68	0,00	2,49

La disminución del porcentaje atómico de azufre en las muestras de GO tratadas se observa en la Tabla 1. Esta disminución se asocia a la eliminación de los grupos organosulfatos, ya que también se observa una disminución de oxígeno.

Por último, en los resultados de TGA en el rango de temperatura asociado a la aparición de grupos SO₂ (210°C-350°C), solo se observa pérdida de masa de forma significativa en la muestra GrO (13%), pero no en la GO_{NaOHF}, lo que confirmaría la eliminación de azufre tras el tratamiento de desulfuración.

Conclusiones

El presente trabajo arrojó resultados notables con respecto a la eliminación de los grupos organosulfatos presentes en la superficie del GrO, destacando las principales conclusiones:

- Para desulfurar se necesita trabajar a valores de pH muy alcalinos aplicando temperatura y, posteriormente, acidificar para poder separar las aguas de lavado del GO.
- La disminución del pico correspondiente a los grupos C-O en el espectro C1s (XPS) de la muestra GO_{NaOHF}, unida al menor contenido en azufre de esta muestra con respecto al GrO, indica la presencia de grupos organosulfato en la muestra de partida, lo que ayuda a aclarar el modelo estructural del GO.
- La presencia de organosulfatos está relacionada con el carácter ácido del GO, con un pH típico alrededor de 2, que aumenta tras la desulfuración hasta valores de pH de 6.

Referencias

- [1] Hummers, W. S., Offeman, R. E., Preparation of graphitic oxide, Journal of the American Chemical Society, 1958; 80:1339-1339.
- [2] Ganguly, A., Sharma, S., Papakonstantinou, P., y Hamilton, J.W.J. Probing the thermal deoxygenation of graphene oxide using high-resolution in situ X-ray-Based spectroscopies. The Journal of Physical Chemistry C, 2011; 115: 17009-17019.