

Síntesis de óxido de grafito, dopaje con aminas aromáticas y su posterior reducción. Caracterización de los compuestos obtenidos

Jiménez Hernández Marcos, Martínez Arroyo Ricardo, Cervantes Cuevas Humberto*

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C. P. 02200. México

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

Recibido:

17/junio/2017

Aceptado:

31/julio/2017

Palabras clave

Funcionalización, Óxido, Grafito.

Keywords

Functionalization, Graphite, Oxide.

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es la síntesis de óxido de grafito (**OG**) por el método de Hummers modificado y su posterior funcionalización con las aminas: *o*-fenileno-diamina (**oPDA**) y con la tetraamina 3,3'-diaminobencidina (**TABNCD**). El óxido de grafito dopado con las aminas dio lugar a **OG-oPDA** y **OG-TABNCD**; posteriormente el **OG** y los dopados se redujeron utilizando borohidruro de sodio (**BHS**). El dopaje de **OG** con **oPDA** y **TABNCD** se realizó con exceso de ácido polifosfórico (**APF**) y el último se llevó a cabo con calentamiento en etapas. La reducción de **OG-TABNCD** con **BHS** se llevó a cabo en 3 lotes con cantidades distintas. Los materiales obtenidos fueron caracterizados por Espectroscopía **IR**, **RAMAN**, Difracción de Rayos X (**DRX**), Análisis Termogravimétrico (**TGA**), Fisisorción de nitrógeno (Áreas **BET**) y Microscopía Electrónica de Barrido (**SEM**).

ABSTRACT

The present work concerns the synthesis of graphite oxide (GO) based on the modified Hummers method, the functionalization of GO was carried out with the amines: *o*-phenylenediamine (oPDA) and the tetraamine 3,3'-diaminobenzidine (TABNCD). The doped GO produces GO-oPDA and GO-TABNCD respectively. Thereafter OG, GO-oPDA and GO-TABNCD were reduced with sodium borohydride (SBH). The doping of GO with oPDA and TABNCD was performed with polyphosphoric acid (PPA) in excess and in the case of TABNCD this was carried out by means of a progressive heating. The reduction of GO-TABNCD was performed in three different batches. All obtained materials were subjected to spectroscopic analyses of IR, RAMAN, X ray diffraction (DRX), Termogravimetric analysis (TGA), Nitrogen fisisortion (BET area) and Scanning electronic microscopy (SEM).

Introducción

El Óxido de Grafito (**OG**) es un material poco conductor y el Grafeno (**G₁**) por el contrario, es un material con una muy alta conductividad eléctrica y térmica, ambos materiales son derivados del Grafito. El **OG** es justo el material intermediario por medio del cual mediante una reducción y exfoliación da lugar a **G₁** (Barrera, 2016).

El grafito natural o de síntesis tiene una estructura tridimensional formada por apilamiento de redes hexagonales de carbonos sp². La oxidación de grafito a **OG** seguido por la exfoliación da lugar a Óxido de Grafeno, este último por reducción produce **G₁**.

El **G₁** tiene una estructura bidimensional la cual puede verse como una macromolécula con una masa molecular del orden de 10⁶-10⁷ gmol⁻¹ (Eigler y Hirsch, 2012).

En la obtención de **G₁** la tendencia más general consiste en la oxidación de grafito por el método de Hummers y el hacer cualquier variación de este método se le denomina método de Hummers modificado (Hummers y Offeman, 1958).

Cuando un átomo de nitrógeno es dopado en **G₁**, usualmente tiene tres configuraciones comunes de enlace dentro de la red de carbonos sp², estas son N-cuaternario, N-piridínico y N-pirrólico (Wang et al., 2012). La introducción de heteroátomos como N, P y B aumenta la conductividad eléctrica e introduce sitios activos electrocatalíticos (Sun et al., 2013). Por otro lado, se han desarrollado diversos métodos que permiten la funcionalización de **OG** con compuestos nitrogenados y la reducción de éstos para dar lugar a Grafenos dopados (**G₁F**) con el objeto de mejorar la conductividad eléctrica principalmente. Entre los diversos ejemplos de **OG** dopados con aminas, se cita la reacción de **OG** con *o*-fenilendiamina la que al reaccionar con los grupos carboxilo del **OG** forma bencimidazoles, los compuestos de grafito funcionalizado y reducido así obtenidos revelaron una menor aglomeración de sus capas mejorando en gran medida sus propiedades electroquímicas, aumentando su capacitancia aplicable a dispositivos electrónicos (Ai et al., 2012, Lu et al., 2013). La reacción de **OG** con *p*-fenilendiamina en agua a 95°C permite el dopaje y reducción mediante la reacción entre los grupos -NH₂ con los grupos epoxi de las capas de **OG** adyacentes, enlazando a éstas (Ma et al., 2012). Otra técnica de dopaje es por amidación de **OG** con etilendiamina y 2,6-hexandiamina que da lugar a **OG** aminado con una mayor estabilidad térmica (Yan et al., 2012).

En el presente trabajo se presentan los avances de la funcionalización de **OG** con una diamina y una tetraamina aromáticas, seguido de la reducción con borohidruro de sodio (**BHS**).

Metodología

Síntesis de óxido de grafito

En un matraz de 125 mL se colocaron 2 g de grafito (Merck, < 50 µm), 50 mL de H₂SO₄ concentrado y 1 g de NaNO₃, se puso en agitación en un baño de hielo. Se agregaron 6 g de KMnO₄. El KMnO₄ se agregó en pequeñas cantidades por un lapso de 2 horas y se verificó cuidadosamente que la temperatura no sobrepasara los 20 °C. Al terminar de agregar el KMnO₄ se dejó la mezcla en agitación a 0 °C por una hora. Transcurrido este tiempo se dejó que alcanzara la temperatura ambiente, la mezcla se diluyó con 500 mL de agua desionizada y se adicionaron 5 mL de H₂O₂ al 30%. Se dejó reposar por una noche, sedimentó un sólido negro, y se decantó la mezcla. El sólido se puso en agitación con agua desionizada, se esperó a que sedimentara de nuevo y se decantó la solución. Esta operación se repitió varias veces hasta que el pH del agua de la solución fuera 6, que fue el pH del agua desionizada empleada para el lavado (las operaciones finales de la purificación y aislamiento de **OG** se pueden reducir considerablemente utilizando la centrifugación). Posteriormente el sólido negro se secó en una estufa a 65 °C. El **OG** obtenido seco pesó 3.084 g.

Reacciones de Óxido de grafito (**OG**) con aminas aromáticas

OG con o-fenilendiamina (oPDA)

Se pesaron 100 mg de **OG** y 700 mg de *oPDA*, se pulverizaron y homogenizaron en un mortero de ágata. La mezcla resultante se vertió en un vaso de pp de 50 mL con agitador magnético, se adicionó 1 g de ácido polifosfórico, se calentó a 90 °C con agitación, dejándose por 4 horas. La mezcla resultante se diluyó con 100 mL agua desionizada y se filtró con un microfiltro con membrana de Nylon de 0.45 µm, la operación anterior se repitió hasta que el agua de lavado alcanzó el pH del agua desionizada. El sólido se secó a 68 °C por 24 horas. Se obtuvieron 221 mg de **OG-oPDA**.

OG con 3,3-diaminobencidina (TABNCD)

De esta reacción se llevaron a cabo 3 lotes, variando en cada uno la cantidad de reactivos (Tabla 1). De manera general, se homogenizaron en un mortero de ágata la **TABNCD** y el **OG**. La mezcla se pasó a un vaso de

precipitados de 50 mL y se adicionó ácido polifosfórico (1 g por cada 100 mg de OG empleado). Dependiendo de la cantidad de OG y amina, se variaron los tiempos de reacción para cada temperatura (Tabla 2). Se dejó enfriar la mezcla, se dispersó en agua desionizada y se centrifugó por 5 minutos a 5800 rpm, la operación anterior se repite hasta que el pH del agua sea el mismo que el del agua desionizada. Se repitieron los lavados y la centrifugación 3 veces con etanol y 3 con acetona. El producto se secó por 3 días a 68 °C.

Tabla 1. Cantidades de reactivos empleadas y de producto obtenido para la reacción entre **OG** y **TABNCD**.

| lotes | Cant. (mg) de OG | Cant. (mg) de TABNCD | Obt.(mg) de OG-TABNCD |
|----------|-------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 1er lote | 100 | 350 | 187 |
| 2do lote | 200 | 600 | 347 |
| 3er lote | 300 | 1000 | 987 |

Tabla 2. Tiempos de reacción para los 3 lotes de **OG-TABNCD** funcionalizado.

| Tiempo de reacción (h) | 125 °C | 150 °C | 195 °C |
|------------------------|--------|--------|--------|
| 1er lote | 3 | 3 | 3 |
| 2do lote | 3 | 6 | 9 |
| 3er lote | 6 | 9 | 18 |

Reducción de óxido de grafito dopado

Para todas reacciones de reducción llevadas a cabo se utilizaron las mismas cantidades iniciales de materia prima y las mismas condiciones (intervalo de tiempo y temperaturas de reacción).

Las reacciones de reducción que se llevaron a cabo fueron:

Reducción de **OG**

Reducción de **OG-oPDA**

Reducción de **OG-TABNCD** del primer lote

Reducción de **OG-TABNCD** del segundo lote

Método general de reducción

En un matraz de 250 mL se adicionaron 100 mg de **OG** dopado y se adicionaron 100 mL de agua desionizada, la dispersión se puso en agitación por 15 minutos. Cabe mencionar que para la reacción de reducción del primer lote de **OG-TABNCD** en lugar de agitar para dispersar el **OG** dopado, la mezcla se sonicó por 20 minutos. Se

ajustó el pH a 10 con Na_2CO_3 . Se agregaron 600 mg de NaBH_4 . El matraz se calentó a 80 °C en baño de agua y se mantuvo en agitación por 1 hora. Se dejó enfriar a temperatura ambiente. La dispersión obtenida se sometió a centrifugación por 5 minutos a 5800 rpm, el sólido se redispersó en agua y centrifugó, esta operación se repitió hasta que el pH del sobrenadante se igualó al del agua desionizada. Posteriormente el sólido obtenido se dispersó en etanol y se centrifugó por 5 minutos a 5800 rpm, el sólido obtenido se dispersó en acetona y se centrifugó a 5800 rpm por 5 minutos, el sólido obtenido se secó a 65 °C.

Reducción de **OG-TABNCD**

Se pesaron 300 mg de **OG-TABNCD** del 3er lote y se pusieron en agitación junto con 200 mL de agua desionizada. Se ajustó el pH de la dispersión a 10 con Na_2CO_3 . Se agregaron a la dispersión en agitación 1800 mg de NaBH_4 . El matraz con la dispersión se calentó a 80 °C y agitación continua por un lapso de 2 horas. Se dejó enfriar la mezcla y se centrifugó por 10 minutos a 5800 rpm, se redispersó en agua desionizada y se volvió a centrifugar en las mismas condiciones. La operación anterior se repitió hasta que el pH del sobrenadante retirado fue igual al del agua desionizada, estos lavados se repitieron 3 veces con etanol y 3 con acetona. El sólido se secó a 68 °C por 24 horas. Se obtuvieron 101 mg de **OG-TABNCD-BHS**.

La figura 1 muestra el esquema hipotético de la funcionalización de **OG** con **TABNCD** en el supuesto que la tetraamina condensa los dos grupos amino, adyacentes con los grupos carboxilo de láminas vecinas, los que se encuentran en la periferia de cada lámina de **OG** formando una gran red.

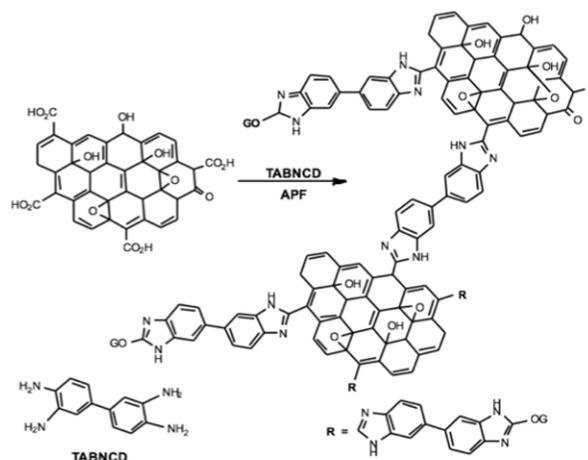


Figura 1. Funcionalización de **OG** con **TABNCD**.

Resultados y discusión

Caracterización de los compuestos obtenidos

Se analizaron las muestras de **OG**, **OG-BHS**, **OG-oPDA**, **OG-oPDA-BHS**, **OG-TABNCD**, **OG-TABNCD-BHS**. Para realizar los Análisis Termogravimétricos se utilizó un equipo TA Instruments Q600, con las condiciones: 5°C/min y un flujo de N₂ de 10 mL/min. Los espectros IR se obtuvieron con un equipo Bruker FT-IR ALPHA. Los espectros RAMAN se determinaron con un equipo RENISHAW, Modelo Raman invia, con un láser verde a 532 nm. El estudio g (determinación de áreas BET) se realizó en un equipo BelJapan, modelo Bel.sorp-Max. Todos los equipos de la UAM-Azcapotzalco.

Espectros IR (ν_{\max} cm⁻¹)

En el espectro IR (Figura 2) de OG (trazo rojo) se observa un pico ancho en 3164 característico de los grupos hidroxilo, en el número de onda 1731 hay un pico característico de C=O. En el espectro de OG-oPDA (trazo negro) los picos 1466 y 1517 se atribuyen a los enlaces C-C del sistema de anillos aromáticos y el pico de 743 se refiere a enlaces C-N del anillo de bencimidazol.

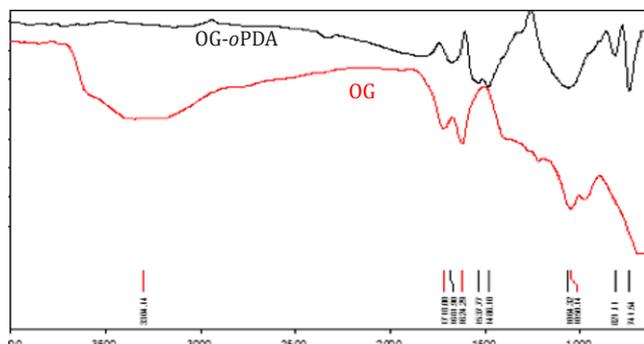


Figura 2. Espectros IR de OG y OG-oPDA.

El espectro de IR(cm⁻¹) de OG-TABNCD (ver Figura 3) muestra una banda en 2839 que corresponde al grupo OH todavía presente en el material antes de la reducción, desaparece la banda de C=O en 1731 presente en OG, indicando la formación de los grupos bis-bencimidazol, los picos 1623 y 1471 son característicos de los enlaces C=C aromáticos. En el espectro del OG-TABNCD-BHS no se visualizan bandas correspondientes a grupos carbonilo ni hidroxilo lo que es indicador de que la técnica de reducción utilizada fue efectiva, sin embargo, tampoco se notan bandas correspondientes a enlaces carbono nitrógeno.

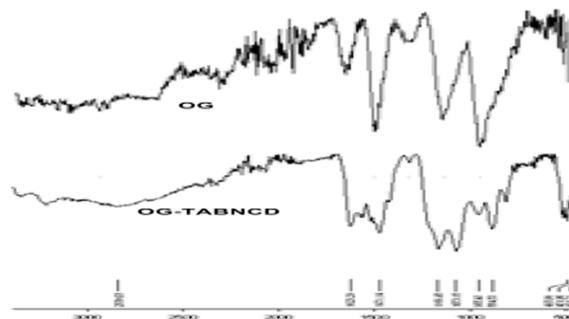


Figura 3. Espectros IR de OG y OG-TABNCD.

Espectros Raman

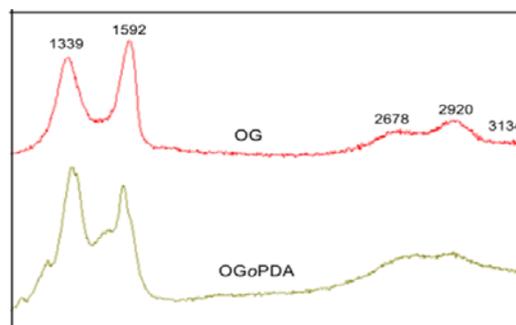


Figura 4. Espectros Raman de OG y OG-oPDA.

La Figura 4 muestra los espectros Raman de OG y OG-oPDA. El caso de OG muestra 2 picos característicos, la banda G (1592 cm⁻¹) y la banda D (1339 cm⁻¹), las bandas de sobretono 2D (2678) y D+G (2920) y 2G (3134 cm⁻¹) y la relación de intensidades ID/IG= 0.864. El espectro de OG-oPDA muestra las bandas G y D desplazadas en 1556 y 1357 cm⁻¹ respectivamente y la relación de las intensidades ID/IG= 1.12.

En la Figura 5 se muestran los espectros Raman de OG-TABNCD y el producto reducido OG-TABNCD-BHS, el producto dopado muestra varios picos indicando la gran cantidad de grupos nitrogenados integrados.

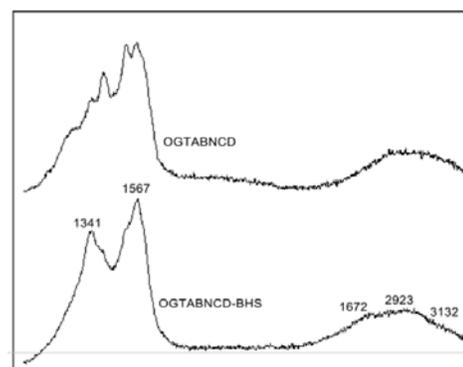


Figura 5. Esp, Raman de OG-TABNCD y OG-TABNCD-BHS.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La tabla 3 muestra el análisis semicuantitativo con el detector EDS del Microscopio Electrónico de Barrido, dando la composición siguiente de la superficie de un disco de OG-TABNCD utilizado:

Tabla 3. Composición semicuantitativa de OG-TABNCD.

| Elemento | % masa | %Atómico |
|----------|--------|----------|
| C | 49.61 | 58.01 |
| N | 14.01 | 14.05 |
| O | 26.68 | 23.42 |
| Si | 2.67 | 1.33 |
| P | 7.03 | 3.19 |
| Total | 100 | 100 |

Este tipo de análisis confirma la existencia de nitrógeno y de fósforo, por lo tanto también el dopaje del óxido de grafito.

Análisis Termogravimétrico

La figura 6 muestra y permite comparar el comportamiento térmico tanto de OG (trazo negro) como de OG-oPDA (trazo rojo); el OG a los 95 °C pierde 10% de su masa, esto debido a la remoción de moléculas de agua adsorbidas, de 150 °C a los 215 °C tiene pérdida de su masa en 27% y a los 560 °C se observa un fuerte decaimiento muy rápido que termina con el total de su masa a los 716°C. El termograma de OG-oPDA (trazo rojo) muestra una mayor estabilidad térmica al compararlo con OG; el OG-oPDA al inicio pierde muy poca agua hasta los 100 °C, sigue una caída leve hasta los 490 °C con pérdida de 11%, de ese punto inicia una caída uniforme hasta los 1000 °C conservando aun una masa de 26%.

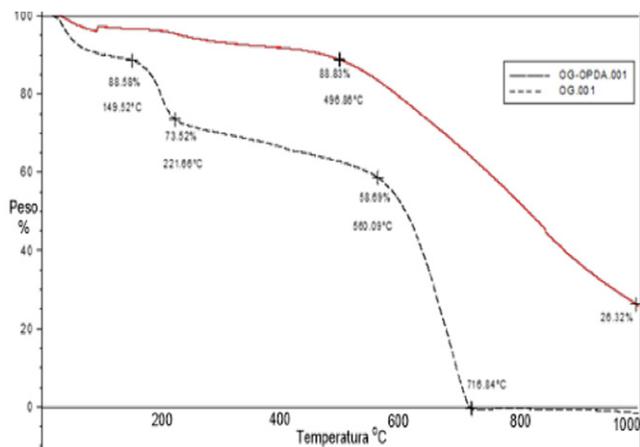


Figura 6. Termograma de OG (negro), OG-oPDA (rojo).

En la figura 7 se representan los termogramas de OG (trazo negro), OG-TABNCD (trazo rojo) y al dopado reducido OG-TABNCD-BHS (trazo azul) y permite comparar a los dos últimos con OG que ya se describió antes. Tanto OG-TABNCD como OG-TABNCD-BHS también muestran una mayor estabilidad térmica que su precursor el OG lo que permite establecer lo que al parecer es general, es decir, los materiales dopados con aminos aromáticas y después reducidos, son más resistentes térmicamente.

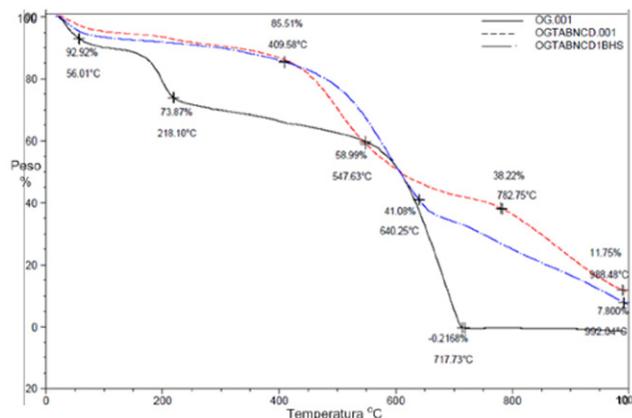


Figura 7. Termograma de OG (negro), OG-TABNCD (rojo) y OG-TABNCD-BHS (azul).

Área específica

La tabla 4, muestra el área superficial (obtenida por el método BET) de OG-TABNCD la cual es prácticamente el doble del área de OG, esto se podría deber a que después de la reacción del OG con TABNCD, dicha tetra- amina forma una especie de puentes uniendo varias láminas de óxido de grafito. El producto reducido OG-TABNCD-BHS presenta un área menor similar a la de OG. Las gráficas son similares entre si y pertenecen a isotermas de adsorción de tipo IV, que son caracterís- ticas de materiales mesoporosos.

Tabla 4 . Área superficial, Diámetro promedio de poro y Volumen total de poro del OG, OG-TABNCD y OG-TABNCD-BHS.

| Material | Área superf. m ² g ⁻¹ | Diám. Poro mm | Vol. Poro cm ³ g ⁻¹ |
|--------------|---|---------------|---|
| OG | 31.017 | 11.270 | 0.08739 |
| OGTABNCD | 62.302 | 59.912 | 0.9332 |
| OGTABNCD-BHS | 29.909 | 36.559 | 0.2734 |

Conclusiones

La funcionalización de **OG** con **oPDA** y **TABNCD** se llevó a cabo, ya que en los 3 casos el aumento de masa fue de 121.5%, 88% y 73.7% respectivamente. Es muy notable la funcionalización de **OG** con **oPDA**, ya que en el espectro IR de dicho material se observa una banda característica del grupo bencimidazol (747 cm^{-1}), sin embargo, la funcionalización de **OG** con **TAB** y **TABNCD** daría lugar a bis-bencimidazoles los que por su simetría no es visible la banda de 750 cm^{-1} en IR, aunque si es observable dicha funcionalización en Raman. En el análisis semicuantitativo con el detector **EDS** del Microscopio Electrónico de Barrido, se obtuvo un 14% en masa de Nitrógeno utilizando un disco compacto de **OG-TABNCD**, siendo una evidencia de la integración de la tetraamina nitrogenada en la red de **OG**. Se llevó a cabo la reducción de **OG-oPDA** y **OG-TABNCD** con NaBH_4 , en los espectros IR desaparecen las bandas características de los grupos funcionales hidroxilo, carboxilo y carbonilo, que son muy notorias en el espectro del **OG**, sin embargo, sólo en el espectro de **OG-OPDA-BHS** se sigue observando la banda característica del bencimidazol, mientras que en el espectro de **OG-TABNCD-BHS** no se observan bandas que hagan referencia a enlaces C-N. También se realizó la reducción de **OG-TABNCD** con hidracina en agua ($\text{NH}_2\text{-NH}_2/\text{H}_2\text{O}$) dando un resultado comparable al obtenido con NaBH_4 .

El análisis elemental de **OG**, **OG-TABNCD**, **OG-TABNCD-BHS** está en proceso, así como la determinación de la conductividad eléctrica de todos derivados del grafito, sin embargo, estas últimas operaciones se realizaron de forma preliminar utilizando electrodos consistentes en un disco del derivado grafitico de 1.0 cm de diámetro y espesores de 0.4 mm a 0.7mm y 2 discos de lámina de cobre de 0.85 cm de diámetro y 0.2 mm de espesor.

En el presente trabajo que está en proceso, se pretende obtener materiales grafiticos dopados con aminos aromáticas que modifiquen sus propiedades eléctricas con respecto a la capacitancia con propiedades dieléctricas que podrían ser utilizados como capacitores, así el **OG** dopado como **OG-TABNCD** que hemos preparado, muestra una resistencia del orden de 20 a $40 \times 10^6\ \Omega$. Por otro lado estos materiales dopados y posteriormente reducidos, pueden ser utilizados en dispositivos electrónicos como sondas y detectores de distintos tipos.

Referencias

- Ai, W., Zhou, W., Du, Z., Du, Y., Zhang, H., Jia, X., Xie, L., Yi, M., Yu, T., Huang, W. (2012). Benzoxazole and benzimidazole heterocycle-grafted graphene for high-performance supercapacitor electrodes. *J. Mater. Chem.*, 22: 23439-23446.
- Barrera, M. V. (2016). Síntesis y caracterización de óxido de grafito funcionalizado con derivados y análogos de o-fenilendiamina. Obtención de bencimidazoles. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, México.
- Eigler, S., Hirsch, (2012). A Chemistry with Graphene and Graphene Oxide Challenges for Synthetic Chemists. *Angew. Chem. Int. Ed.* 53: 7720 -7738.
- Hummers, W., Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *J. Amer. Chem. Soc.* 80: 1339-1339.
- Lu, Y., Zhang, F., Zhang, T., Leng, K., Yang, X., Ma, Y., Huang, Y., Zhang, M., YonChen, Y. (2013). Synthesis and supercapacitor performance studies of N-doped graphene materials using o-phenyl enediamine as the double-N precursor. *CA R B O N.* 6 3: 5 0 8 -5 1 6.
- Ma, H-L., Zhang, H-B., Hu, Q-H., Li, W-J., Jiang, Z-G., Yu, Z. Z., Dasari, A. (2012). Functionalization and Reduction of Graphene Oxide with p-Phenylenediamine for Electrically Conductive and Thermally Stable Polystyrene Composites. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 4: 1948-1953.
- Sun H., Wang Y., Liu S., Ge L., Wang L., Zhu Z., Wang S. (2013). Facile synthesis of nitrogen doped reduced graphene oxide as a superior metal-free catalyst for oxidation. *Chem. Commun.* 49: 9914-9916.
- Yan. J. L., Chen, G. J., Cao, J., Yang, W., Xie, B., Yang, M. (2012). Functionalized graphene oxide with ethylene-diamine and 1.6-hexaneamine. *New Carbon Mater.* 27:370-376.
- Wang, H., Maiyalagan, T., Wang, X. (2012). Review on Recent Progress in Nitrogen-Doped Graphene: Synthesis, Characterization, and Its Potential Applications. *ACS Catal.* 2: 781-794.