



Doctoral Thesis

Chemical and electrochemical reactions of the 2-dimensional materials boron nitride and reduced graphene oxide

Author(s):

Furlotti, Michele

Publication Date:

2015

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010558252> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 22832

**CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL REACTIONS
OF THE 2-DIMENSIONAL MATERIALS BORON
NITRIDE AND REDUCED GRAPHENE OXIDE**

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

Michele Furlotti

Laurea Specialistica in Chimica, Università degli Studi di Parma

born on 10.05.1985

citizen of Italy

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Reinhard Nesper, examiner

Prof. Dr. Maksym Kovalenko, co-examiner

2015

Abstract

In the first part of this work the reactivity of hexagonal boron nitride (h-BN) towards a few selected compounds is tested. It has been found that preliminary tests carried out with Fe_2O_3 , TiO_2 and Prussian blue nanoparticles show slight differences in mutual assembly of h-BN platelets and the tested nanoparticles. Reaction between BN and molten 1,12-diaminododecane revealed a kind of exfoliation and delamination of the layered phase resulting in a rubber-like Product. In another tested reaction between boron nitride and LiNH_2 , the formation of an alkali-metal dinitridoborate with the composition Li_3BN_2 was observed. The same experiments carried out with NaNH_2 yields the corresponding sodium dinitridoborate. This shows the relatively stable boron nitride can be employed as a precursor for formation of nitride compounds by reaction with alkali metal nitrides.

A series of experiments with tetramethoxysilane was carried out over the period of days to a week showing that under such conditions a selective functionalization of the rims of h-BN platelets appears forming rings of SiO_2 . The mechanism of this process has been explained through theoretical calculations carried out by Dr. Riccarda Caputo and demonstrates, supporting the experimental data, that for a successful functionalization two prerequisites are necessary: 1) the presence of water for the hydrolyzation of boron nitride platelets at the edges in order to introduce functional groups and 2) the heterogeneous nucleation of silica nanoparticles at selected positions on the h-BN platelets.

The second part of this work is focused on the reactivity of differently oxidized graphene, i.e. graphite oxide (GO) or partially reduced graphite oxide (GOpr). It has been demonstrated that GOpr-based electrodes in supercapacitors, once they are anodically activated in mixtures of selected organic carbonates with EMIM BF_4 , behave in a similar way to known acetonitrile/EMIM BF_4 systems. This is manifested in a permanent increase of the capacitance of the material and the formation of intercalation products, which lead to different layer separations compared to the starting material GOpr. To a certain extent this characteristic behavior has been observed dependent on the kind of carbonate. For

dimethyl- and propylene carbonate a change of the layer distances was directly observed while for vinylene carbonate no characteristic Bragg reflections appears meaning that no gross ordering takes place. In all cases electrocatalytic reactions proceed between GOpr and the electrolyte involving fluorine groups. In the case of vinylene carbonate the observed irreversible current is about three times as large as for the other electrolytes indicating to a multistep electroactivation eventually leading to a polymeric structure. While the cathodically induced intercalation phenomena appear to be stable during further redox cycles the post mortem washing of the electrodes with acetonitrile yields new specific layer distances of the GOpr base material intermediate to both, the initial values and the ones in activated state.

GOpr, furthermore, showed to be a good stabilizer of Sb-based anodic materials for Li-ion batteries. In fact it has been found that it can improve the cycling stability of the anode and provide capacities which are comparable, and in some cases superior, to the same anodic materials in absence of GOpr.

For both GO and GOpr, a similar tendency like for h-BN demonstrated namely a functionalization by silica mainly at the rims. The fact that less functionalized platelets, if compared with BN, have been observed, may be traced back to differences in specific functionalizations of the two layered materials. The functionalization of Cu-doped GOpr platelets proceeds through a concerted reaction in which SiO_2 is selectively deposited and coated by copper oxide through a migration process of the latter. This is due to the presence of some Cu impurities of unknown origin in starting GO and GOpr.

Riassunto

Nella prima parte di questo lavoro è stata investigata la reattività del nitruro di boro esagonale (h-BN) nei confronti di diversi composti selezionati. E' stato visto che i test preliminari condotti con nanoparticelle di Fe_2O_3 , TiO_2 e Blu di Prussia mostrano leggere differenze nell'interazione mutuale tra esse e le piastrine di h-BN.

La reazione fra h-BN e l'1,12-diamminododecano fuso ha rivelato una sorta di esfoliazione e delaminazione della fase a strati che ha poi portato ad un prodotto simile alla gomma. In un'altra reazione condotta tra nitruro di boro e LiNH_2 è stata osservata la formazione di un dinitruroborato alcalino di composizione Li_3BN_2 . Gli stessi esperimenti condotti con NaNH_2 portano alla formazione del corrispondente dinitruroborato di sodio. Questo dimostra che il relativamente stabile nitruro di boro può essere usato come precursore per la formazione di nitruri tramite la reazione con nitruri alcalini.

Una serie di esperimenti con tetrametossisilano è stata condotta in un lasso di tempo che varia dai giorni alle settimane e ha mostrato che in queste condizioni si manifesta una funzionalizzazione selettiva dei bordi delle piastrine di h-BN, formando anelli di SiO_2 . Il meccanismo di questo processo è stato spiegato attraverso calcoli teorici condotti dalla Dott.ssa Riccarda Caputo e dimostra, supportando i dati sperimentali, che per una funzionalizzazione di successo sono necessari due prerequisiti: 1) la presenza d'acqua per l'idrolisi delle piastrine di nitruro di boro ai bordi, al fine di introdurre i gruppi funzionali e 2) la nucleazione eterogenea delle nanoparticelle di silice in posizioni definite sulle piastrine di h-BN.

La seconda parte di questo lavoro si è focalizzata sulla reattività del grafene con diversi gradi di ossidazione, come ossido di grafite (GO) o ossido di grafite parzialmente ridotto (GOpr). E' stato dimostrato che nei supercondensatori gli elettrodi a base di GOpr, una volta attivati in soluzioni di ben definiti carbonati organici in EMIM BF_4 , si comportano in modo simile ai già noti sistemi a base di acetonitrile/EMIM BF_4 . Ciò si è manifestato in un aumento permanente della capacità del materiale e la formazione di prodotti di intercalazione che hanno portato a

ben diverse separazioni fra gli strati, se paragonate al GOpr di partenza. Questo in parte è stato visto essere dipendente dal tipo di carbonato utilizzato. Per il dimetilcarbonato e il propilencarbonato il cambio nelle distanze fra gli strati è stato osservato in modo diretto, mentre per il vinilencarbonato non compare nessuna riflessione di Bragg caratteristica, il che significa che non ha luogo nessun riordinamento generale. In tutti i casi hanno luogo delle reazioni elettro-catalitiche fra GOpr e l'elettrolita che coinvolgono i gruppi contenenti fluoro. Nel caso del vinilencarbonato la carica irreversibile osservata è circa tre volte quella degli altri elettroliti, il che indica un'elettro-attivazione a passaggi multipli che alla fine porta ad una struttura polimerica. Mentre i fenomeni di intercalazione catodicamente indotti sembrano essere stabili durante ulteriori cicli redox, il lavaggio post-mortem degli elettrodi con acetonitrile porta a nuove distanze specifiche fra gli strati di GOpr, di dimensioni intermedie fra quelle iniziali e quelle allo stato attivato.

GOpr, inoltre, si è dimostrato essere un buon stabilizzatore di materiali anodici a base di Sb per le batterie agli ioni-Li. Infatti, è stato visto che può migliorare la stabilità ciclica dell'anodo e fornire capacità paragonabili, e in alcuni casi addirittura superiori, agli stessi materiali anodici in assenza di GOpr.

Sia per il GO sia per il GOpr è stata dimostrata una tendenza simile a quella osservata per il h-BN, a formare una funzionalizzazione, da parte della silice, principalmente sui bordi. Il fatto che, in confronto al h-BN, siano state osservate meno piastrine funzionalizzate, può essere riconducibile a differenze nelle specifiche funzionalizzazioni dei due materiali a strati.

La funzionalizzazione delle piastrine di GOpr drogate con Cu procede tramite una reazione concertata in cui SiO_2 viene depositato selettivamente e ricoperto da ossido di rame tramite un processo di migrazione di quest'ultimo. Ciò è dovuto alla presenza di alcune impurezze di Cu di origine sconosciuta nei GO e GOpr di partenza.