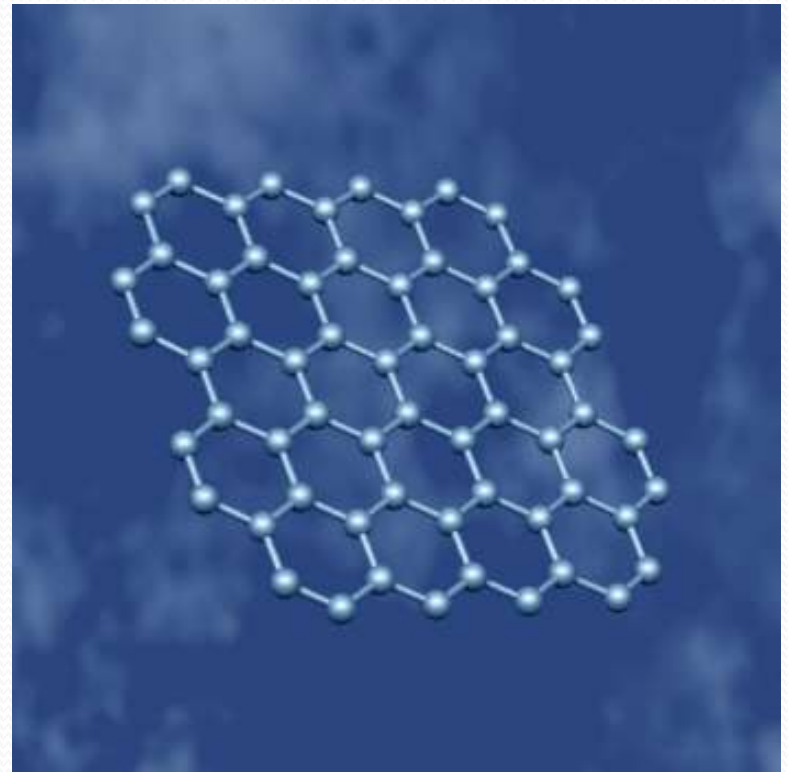
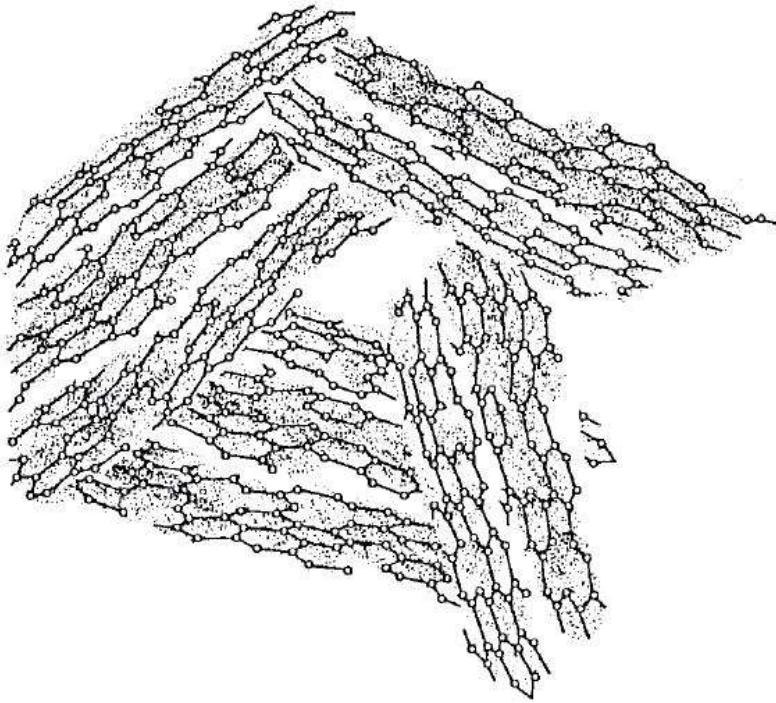


Evidencia de la difusión superficial de oxígeno en el plano basal del carbono

Fernando Vallejos-Burgos

Estructura física del carbón activado



Preguntas:

- El paso común envuelto en las oxidaciones del carbono es:



- En este sentido surgen dos preguntas fundamentales:
 - ¿Migra el oxígeno adsorbido a través de la superficie hasta llegar al plano basal?
 - ¿Cuál es la contribución de este oxígeno transferido a la velocidad de gasificación total, comparado con el que es causado por colisión directa desde la fase vapor?

Ideas

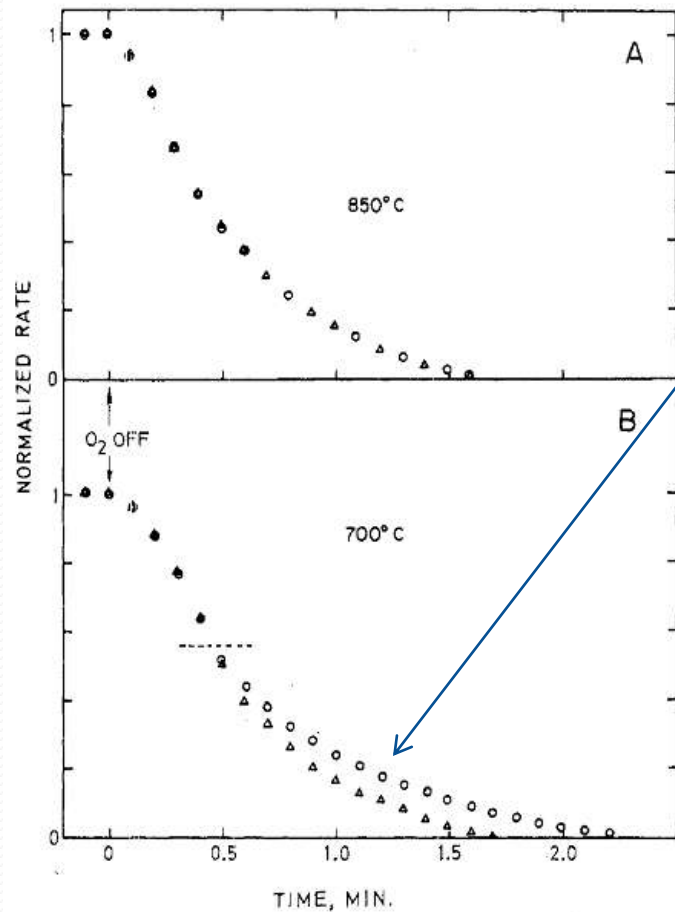
- Los átomos basales no pueden desorberse...
pero pueden adsorber una gran cantidad de oxígeno
- Es razonable proponer que la superficie del plano basal puede servir como área de recolección para los sitios activos a través de un mecanismo de difusión superficial.

Experimento 1: distintos tamaños de cristales (1980)

- Las velocidades de gasificación por oxígeno fueron medidas mediante medios gravimétricos en un disco consistente en un cristal único de carbono y en partículas del mismo material.

Yang, R.T. and C. Wong, *Role of surface diffusion in the mechanism of surface reactions*. *J. Phys. Chem.*, 1980. **84(6)**: p. 678-679.

Experimento 1: distintos tamaños de cristales (1980)



- Esta desviación significa que existe una región que contribuye a la velocidad de reacción global.
- Dado que ya ha sido demostrado que la remoción de átomos de carbono del plano basal es insignificante comparado con el ataque a los carbonos ubicados en los bordes, esta desviación se atribuye a la contribución de la difusión superficial a la velocidad total.

Yang, R.T. and C. Wong, *Role of surface diffusion in the mechanism of surface reactions*. *J. Phys. Chem.*, 1980. **84(6)**: p. 678-679.

Experimento 2: crecimiento de anillos de vacancias (1981)

- Se utilizó la técnica de ‘grabado en bordes’ para medir la velocidad de remoción, por oxígeno, de átomos de carbono expuestos en los escalones de la monocapa en el plano basal de un cristal único de grafito.

Yang, R.T. and C. Wong, *Kinetics and mechanism of oxidation of basal plane on graphite. The Journal of Chemical Physics*, 1981. **75(9)**: p. 4471-4476.

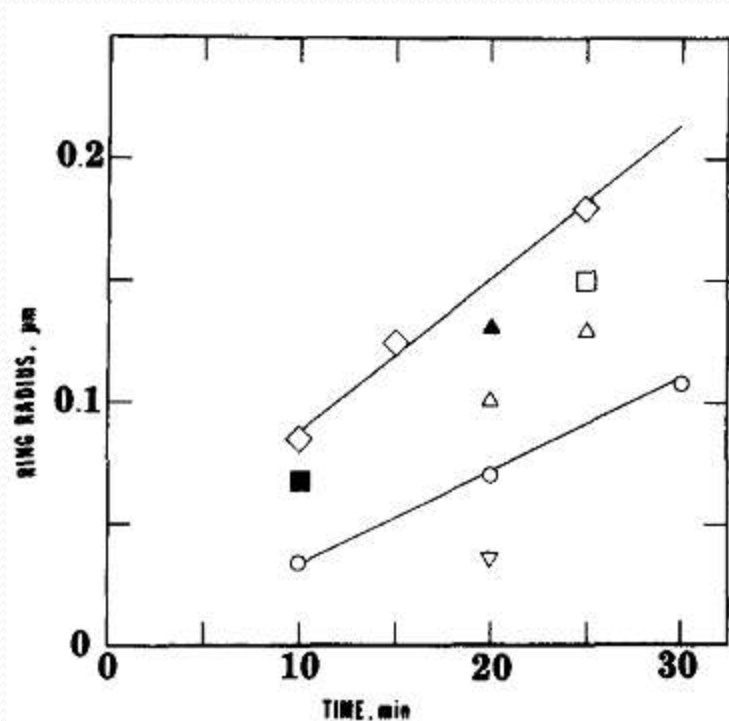
Experimento 2: crecimiento de anillos de vacancias (1981)



Yang, R.T. and C. Wong, *Kinetics and mechanism of oxidation of basal plane on graphite*. *The Journal of Chemical Physics*, 1981. **75(9)**: p. 4471-4476.

Experimento 2: crecimiento de anillos de vacancias (1981)

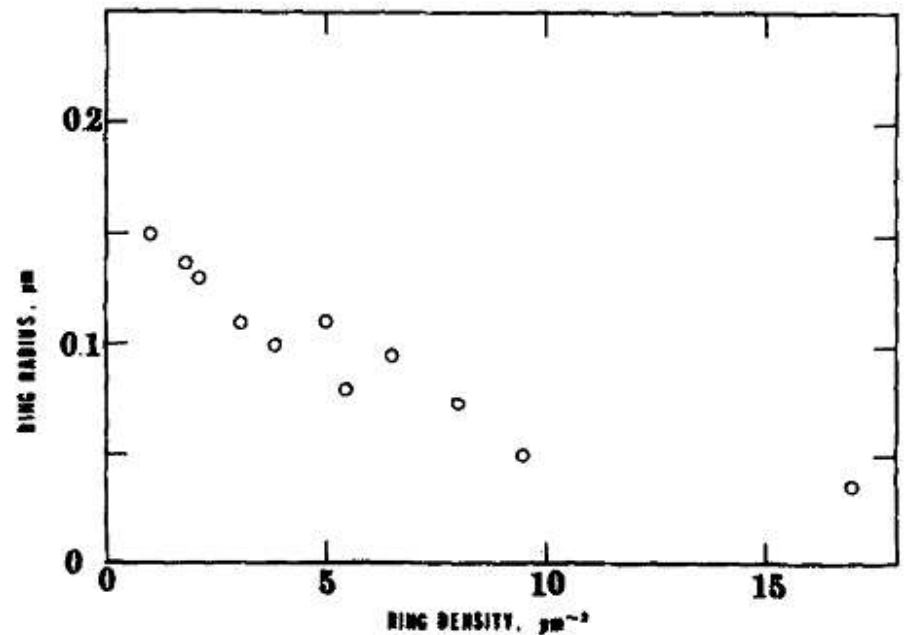
- Es interesante notar que es posible obtener un gráfico lineal de la dependencia entre los radios de los anillos y el tiempo de exposición solo para superficies con la misma densidad de anillos.



Yang, R.T. and C. Wong, *Kinetics and mechanism of oxidation of basal plane on graphite. The Journal of Chemical Physics*, 1981. **75(9)**: p. 4471-4476.

Experimento 2: crecimiento de anillos de vacancias (1981)

- Contribución de los sitios no-activos en la velocidad total de gasificación de los sitios activos:
a medida que aumenta la cantidad de sitios activos (aumento de densidad de anillos), la contribución de los sitios no-activos a la reacción disminuye debido a que existen menos de éstos para compartir.



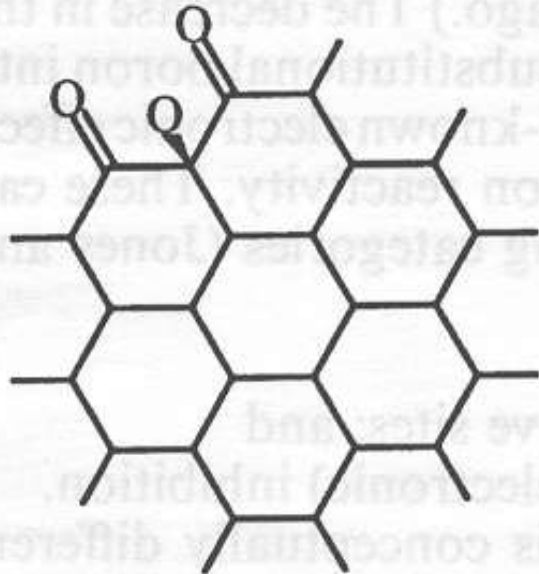
Yang, R.T. and C. Wong, *Kinetics and mechanism of oxidation of basal plane on graphite*. *The Journal of Chemical Physics*, 1981. **75(9)**: p. 4471-4476.

Estado actual de la ciencia

Radovic, L. R. (2007). "Physical Chemistry (or Chemical Physics!?) of Carbon Surfaces: Applications and Fundamentals." The SGL Carbon Award Lecture, Carbon 2007 Seattle, WA, USA

The basal plane is assumed to be involved in CO₂ (and O₂?) formation...
But how (exactly)?

“off-plane oxygen”



“epoxy oxygen”

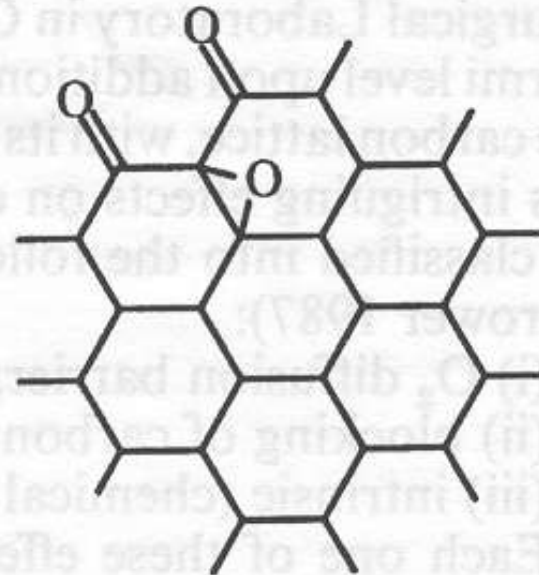
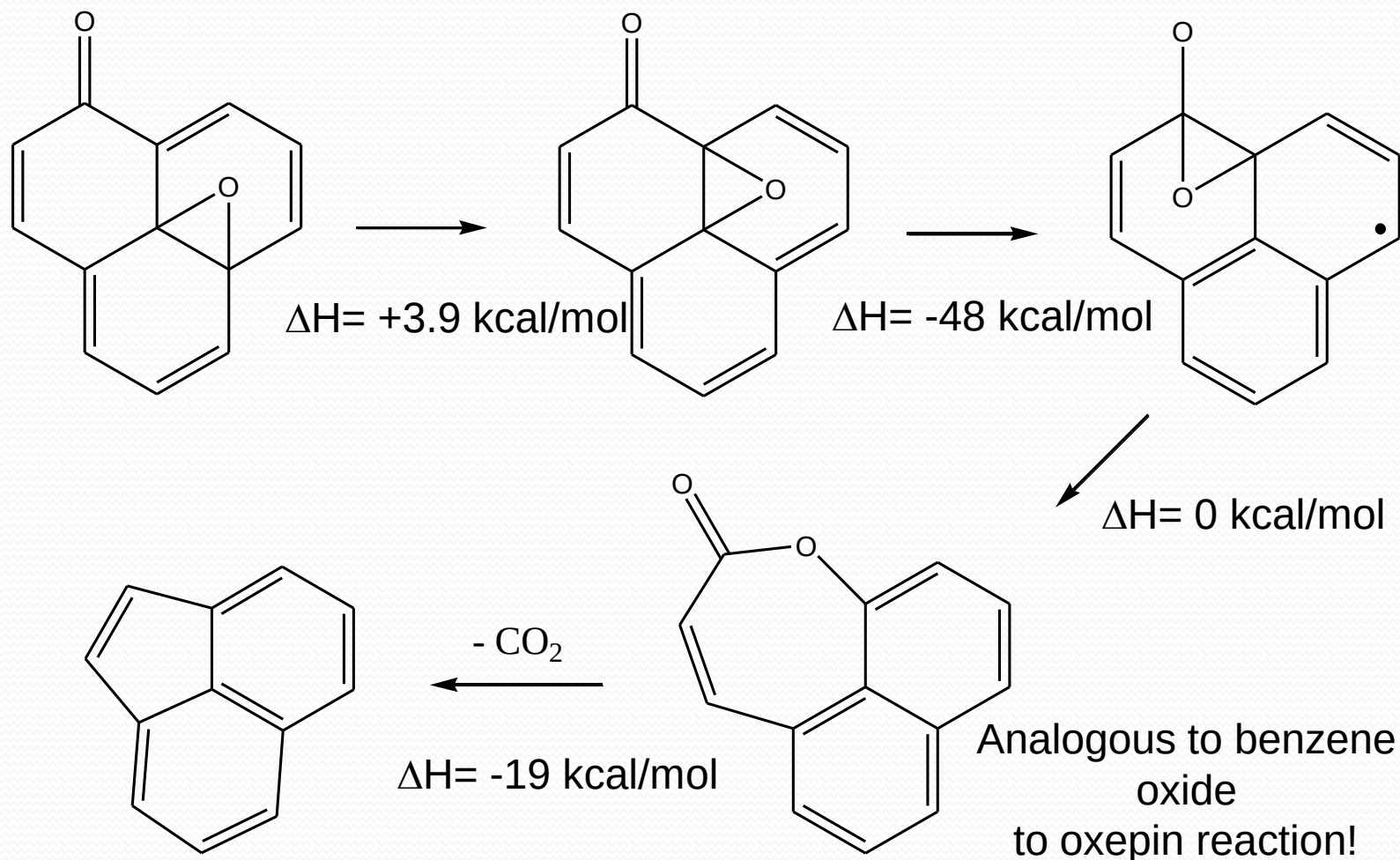


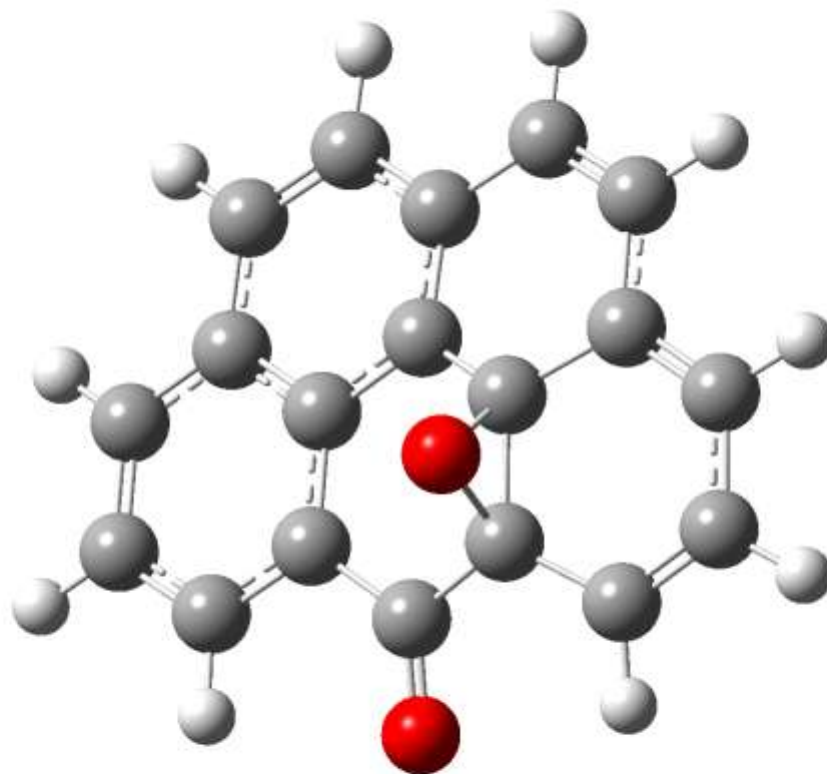
Figure 4

Schematic representation of a portion of a graphene layer illustrating the presence of dissociated (and desorbable) carbon–oxygen complexes at graphene edges as well as the presence of mobile (but undesorbable) surface oxygen within the layer.

Hypothetical route to CO₂ formation (with participation of basal-plane, epoxy-type oxygen)

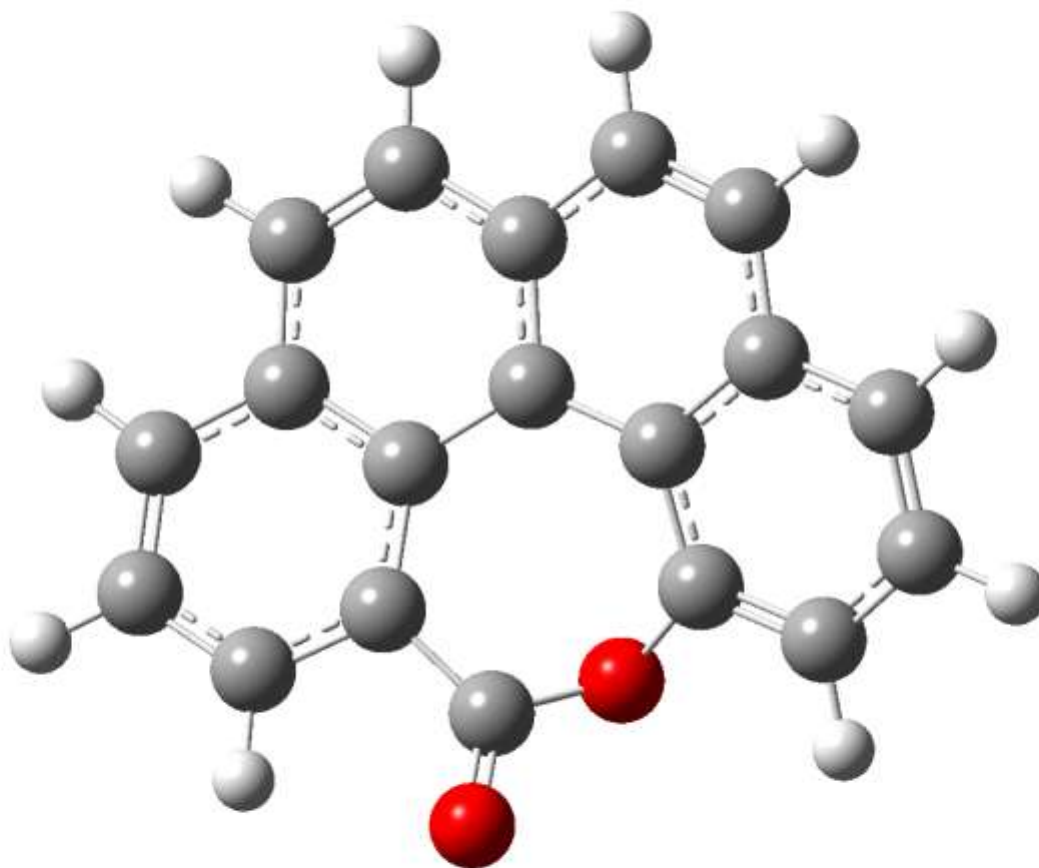


Computational chemistry results (using Gaussian):



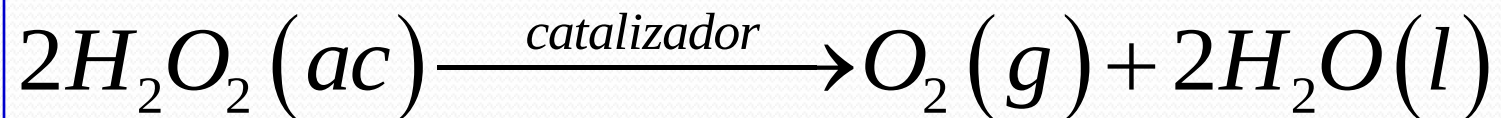
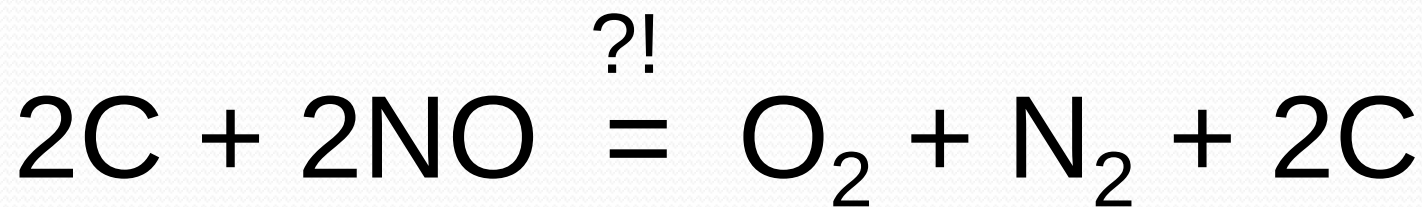
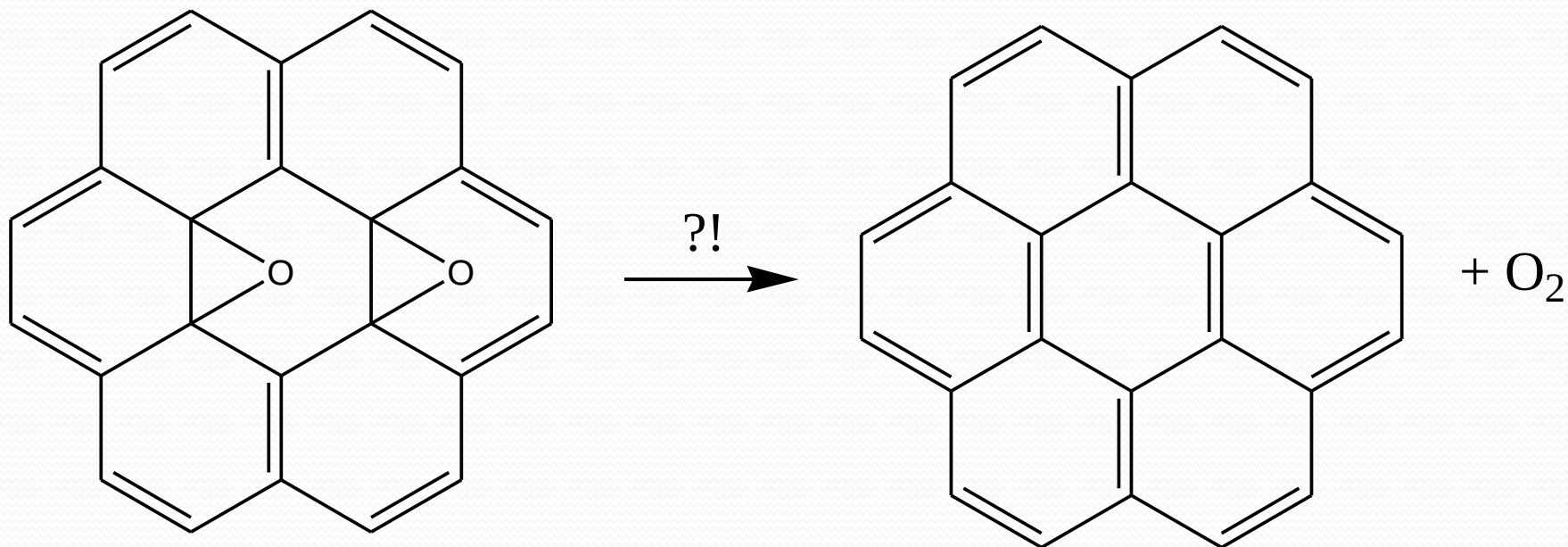
No “unzipping” when epoxy oxygen is within the basal plane!?

Computational chemistry results (using Gaussian):



“Unzipping” occurs when epoxy oxygen reaches the edge!?

Hypothetical route to O_2 formation
(with participation of basal-plane, epoxy-type oxygen)



Fin