

Co-doping de grafeno con heteroátomos de N y S mediante tratamientos rápidos, sin disolventes y de bajo consumo energético basados en plasmas mixtos

V. K. Abdelkader-Fernández*, F. J. López-Garzón, M. A. Galindo, y M. J. Pérez-Mendoza

Dpt. de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada (UGR), Avenida de Fuente Nueva, s/n, 18071 Granada, España.

victorkarim@ugr.es

Palabras clave: grafeno, plasmas fríos, co-doping, heteroátomo.

Introducción

La modificación químico-superficial del grafeno representa una estrategia clave para la mejora de sus propiedades y, por lo tanto, de su aplicabilidad. De este modo, durante los últimos años se han explorado diversas metodologías para la fijación de diferentes heteroátomos y grupos funcionales a las láminas de grafeno. Sin embargo, sigue siendo un gran desafío el desarrollo de procedimientos simples, de etapa única y que ahorren tiempo y energía, especialmente cuando el objetivo específico consiste en introducir de manera simultánea dos heteroátomos diferentes.

Recientemente, nuestro grupo de investigación ha realizado varias contribuciones importantes en este campo basadas en la utilización de plasmas fríos (también conocidos como plasmas de no equilibrio). [1-3] Los plasmas fríos pueden describirse como gases parcialmente ionizados en los que coexisten electrones libres, iones, radicales y átomos/moléculas excitados a diferentes temperaturas. Esta característica hace de los plasmas fríos sistemas extremadamente reactivos, muy adecuados para producir cambios composicionales/estructurales controlados en las superficies de nanomateriales de carbono. En este contexto, hemos estudiado el co-doping con heteroátomos de N y S (simultáneo) de grafeno en polvo a través del uso de mezclas de CS₂/N₂ como precursores de plasmas de radiofrecuencia (RF).

Experimental

Se ha utilizado grafeno en polvo (#2191 YJ, NanoAmor, USA) como material de partida. Para el tratamiento de dicho grafeno con plasmas fríos se ha empleado un aparato generador de plasma por RF (modelo PICO, de Diener electronic GmbH & Co, Alemania). Los plasmas mixtos para fijar al mismo tiempo S y N se han generado alimentando la cámara de trabajo con vapor de CS₂ y gas N₂ simultáneamente. La Figura 1(a) muestra un esquema general de los componentes del aparato. Como precaución tras el tratamiento con plasma, las muestras se han lavado con CS₂ para eliminar cualquier fracción de S elemental que hubiera podido quedar depositado (y no enlazado covalentemente) sobre las láminas de grafeno. Finalmente, la caracterización fisicoquímica de las diversas muestras se ha llevado a cabo principalmente mediante análisis de XPS, espectroscopía Raman y HRTEM/EDS; mientras que la caracterización electroquímica se ha realizado en un sistema estándar potenciostato (VersaSTAT 4, de Ametek, USA)-celda electroquímica de tres electrodos.

Resultados y discusión

El presente estudio nos ha permitido evaluar exhaustivamente la influencia de la composición de la mezcla CS₂/N₂ —así como el tiempo de exposición del grafeno al plasma— sobre el grado de doping total y las ratios S/N. Tal y como se ha podido comprobar con experimentos de igual duración (2 min), la composición de la mezcla del plasma tiene un importante impacto en las cantidades de S y N obtenidas (Figura 1(b)). También se ha estudiado la influencia del tiempo de exposición del grafeno al plasma, esto es, la duración del tratamiento, observándose un aumento general de la cantidad de heteroátomo fijado. Dicho aumento es mucho más acusado en el caso del S que del N. En relación a la naturaleza de las funciones fijadas, las deconvoluciones de los espectros XPS de alta resolución muestran que el S se fija al grafeno formando mayoritariamente grupos tiol y tioéter (C-SH, C-S-C), y N como grupos de tipo piridínico y pirrólico (C=N-C, CNH-C). No obstante, los tratamientos basados en mezclas 5/95 (CS₂/N₂) difieren sustancialmente del resto en que introducen funciones de S y N bastante más oxidadas.

Conclusiones

El tratamiento basado en plasma mixto CS₂/N₂ constituye un método simple, rápido, sin altas temperaturas ni gran consumo de disolventes para dopar grafeno con S y N simultáneamente. El estudio detallado de los parámetros experimentales ha demostrado la gran versatilidad de este método, permitiendo ejercer un gran control sobre las cantidades de S y N fijadas. La composición 20/80 (CS₂/N₂) es la más idónea a la hora de introducir cantidades significativas de ambos heteroátomos (sin aumentar de una manera apreciable la

cantidad inicial de oxígeno presente en el material de grafeno), alcanzando porcentajes atómicos de 8.6 (S) y 3.5 (N) tras 8 minutos de tratamiento. La obtención de muestras con diversos contenidos en S y N ha permitido llevar a cabo una evaluación preliminar del efecto del co-doping sobre las propiedades electrocatalíticas del grafeno.

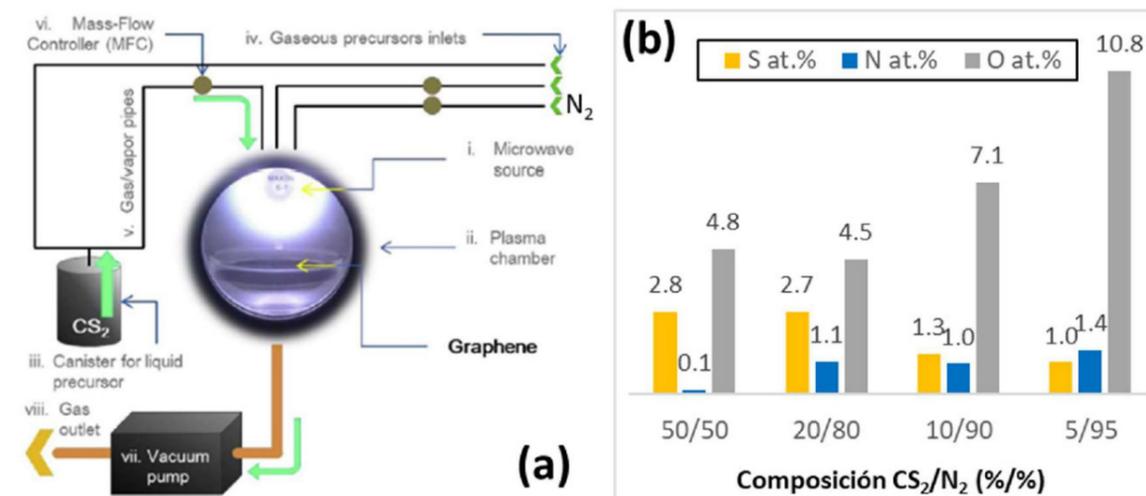


Figura 1. (a) Esquema del generador de plasmas fríos de RF, (b) Concentraciones atómicas (XPS) de S, N y O para las muestras de grafeno tratadas durante 2 minutos con plasmas obtenidos a partir de diferentes mezclas precursoras CS₂/N₂.

Agradecimientos

VKAF agradece a la Junta de Andalucía la financiación de su actividad investigadora en el marco del Programa de contratación de Jóvenes Doctores (PAIDI 2020).

Referencias

- [1] F. Morales-Lara, V. K. Abdelkader-Fernández et al, Ultra-Small Metal Nanoparticles Supported on Carbon Nanotubes through Surface Chelation and Hydrogen Plasma Reduction for Methanol Electro-Oxidation, J. Mater. Chem. A, 2019; 7:24502-24514.
- [2] V. K. Abdelkader-Fernández et al, Expanding Graphene Properties by a Simple S-Doping Methodology Based on Cold CS₂ Plasma, Carbon, 2019; 144:269-279.
- [3] V. K. Abdelkader-Fernández et al, Hydrogen Cold Plasma for the Effective Reduction of Graphene Oxide, Appl. Surf. Sci., 2019; 464:673-681.