

Xerogeles de carbono dopados con grafeno y nitrógeno con potencial catalítico bi-funcional para la electroreducción de oxígeno acoplada a electro-fenton

Nerea López-García, Edgar Fajardo-Puerto, Francisco Carrasco-Marín, Esther Bailón-García, Agustín F. Pérez-Cadenas*

Materiales Polifuncionales Basados en Carbono (UGR-Carbon), Dpto. Química Inorgánica - Unidad de Excelencia de Química Aplicada a Biomedicina y Medioambiente - Universidad de Granada (UEQ-UGR), ES18071-Granada, España.

afperez@ugr.es

Palabras clave: xerogel de carbono, eco-grafeno, catalizadores bi-funcionales, ORR, electro-Fenton.

Introducción

Actualmente la contaminación de las fuentes hídricas junto al deterioro ambiental que esto conlleva ha generado alerta a nivel mundial. Dentro de los procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes orgánicos de aguas, el proceso Fenton ha sido uno de los más estudiados. Su principal inconveniente es el valor óptimo de pH muy cercano a 3, lo que exige neutralizar el efluente y por ende un aumento en costos asociados al proceso, además de la alta generación de lodos, transporte de reactivos peligrosos, así como la presencia de aniones comunes o típicos (cloruros, fosfatos, nitratos, etc) disueltos en el medio, lo que puede provocar la complejación con el hierro, evitando la disociación del H_2O_2 deteniendo el ciclo redox. Para superar estas limitaciones técnicas, se ha desarrollado el proceso electro-Fenton (EF), el cual permite trabajar en un rango de pH más amplio, así como la generación in situ del H_2O_2 , lo que reduce no solo riesgos, si no costos asociados al almacenamiento y transporte de este, aunque sigue necesitando de la presencia de un catalizador de hierro en el medio de reacción [1].

En este trabajo se desarrollaron xerogeles de carbono co-dopados con eco-grafeno y nitrógeno, libres de hierro u otros metales, con capacidad de electro-generación directa de radicales hidroxilos ($OH\cdot$) aptos para la degradación de contaminantes de aguas vía one-pot electro-Fenton.

Experimental

Se sintetizaron diferentes xerogeles de carbono dopados con diferentes cantidades de eco-grafeno (muestras XNEG 0, 1, 3 y 5% en peso), y una cantidad fija de nitrógeno del 3% en peso aprox., comenzando con una polimerización de resorcinol y formadehído asistida por un procedimiento solvotermal, seguido de carbonización e impregnación con melamina. También se prepararon y estudiaron las muestra correspondiente al xerogel de carbono no dopado (X), y dopado solo con nitrógeno (XN).

Los xerogeles se caracterizaron textural, química y electro-químicamente. La actividad para ORR se estudió mediante la técnica RRDE (electrodo disco-anillo rotatorio) en una celda electroquímica estándar de tres electrodos a temperatura ambiente utilizando KOH 0,1 M como electrolito. Se realizaron voltamperometrías lineales de barrido (LSV) con un rango de potencial entre -0,80 a 0,40 V a 50mV s^{-1} con velocidades de rotación de 500, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000 y 3500 rpm.

Resultados y discusión

Los materiales obtenidos están constituidos de esferas aisladas, no fusionadas, de 300nm de diámetro promedio. Presentan una relación de las intensidades Raman de las bandas G y D ligeramente inferior a la unidad, y una composición exclusiva a base de carbono, nitrógeno, oxígeno e hidrógeno, con ausencia completa de trazas de cualquier metal de transición. El número de electrones transferidos (n) calculado de la ecuación de Koutecky aplicada a las voltametrías lineales, las densidades de corriente (J), y porcentaje de H_2O_2 formado se recogen en la figura 1.

Conclusiones

Un adecuado dopaje con eco-grafeno en xerogeles de carbono mejora la actividad electroquímica del material en la ORR, con mejores valores de densidad de corriente y mayor transferencia del número de electrones, especialmente a partir de -0,6 V. Esto parece estar asociado a una mejora en la conductividad eléctrica del material, junto con la formación de sitios activos que catalizarían una vía de reducción de oxígeno que involucraría la transferencia de 3 electrones asociada a la formación directa de radicales hidroxilo. El dopaje con nitrógeno ha demostrado no afectar en gran medida el número de electrones transferidos a bajos potenciales. Por tanto, se han desarrollado electro-catalizadores con características bifuncionales, libre de metales, y con alto potencial para ser aplicados en una reacción "one pot electro-Fenton".

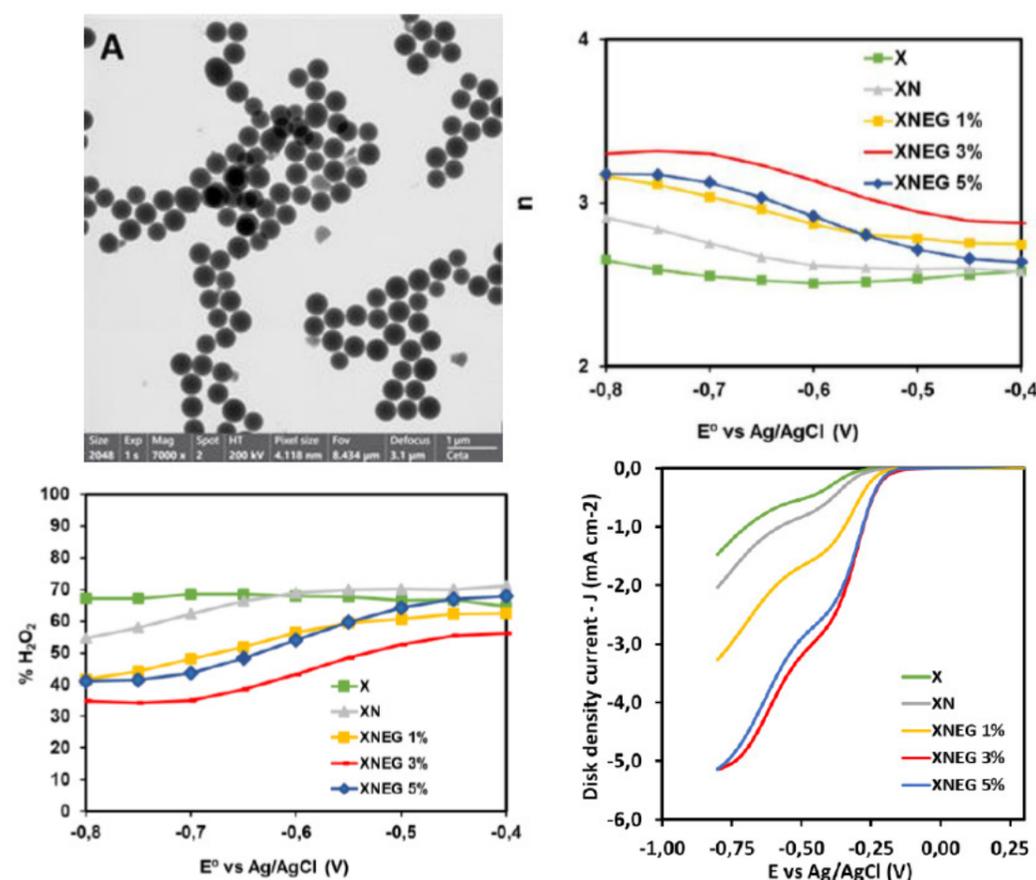


Figura 1. Imagen TEM del XNEG 5% a 7000x; valores de n, $\%H_2O_2$ y J en función del potencial.

Referencias

- [1] Fajardo-Puerto, E.; Elmouwahidi, A.; Bailón-García, E.; Pérez-Cadenas, A.F.; Carrasco-Marín, F. From Fenton and ORR 2e--Type Catalysts to Bifunctional Electrodes for Environmental Remediation Using the Electro-Fenton Process. *Catalysts* 2023, 13, 674. <https://doi.org/10.3390/catal13040674>