

Obtención de grafeno funcionalizado con grupos fosfato mediante una ruta electroquímica para su utilización en almacenamiento de energía

D.F. Carrasco^{1*}, E. H. Ramirez-Soria², S. García-Dalí¹, J. M. Munuera¹, S. Villar-Rodil¹, J. M. D. Tascón¹, J. I. Paredes¹, J. Bonilla-Cruz²

¹ Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC, C/Francisco Pintado Fe, 26, Oviedo 33011, España

² Advanced Functional Materials & Nanotechnology Group, Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C. (CIMAV- Unidad Monterrey), Av. Alianza Norte 202, Autopista Monterrey-Aeropuerto Km 10, PIIT, Apodaca, Nuevo León C.P. 66628, México

daniel.fernandez@incar.csic.es

Palabras clave: grafeno, exfoliación anódica, materiales bidimensionales, supercondensadores.

Introducción

El grafeno funcionalizado con especies de fósforo (p.e., grupos fosfato) es atractivo como electrodo en dispositivos de almacenamiento de energía [1]. En este trabajo, presentamos un método sencillo y rápido para la obtención de grafeno decorado con grupos fosfato, basado en la deslaminación y funcionalización simultánea de grafito por tratamiento anódico en electrolito acuoso de ácido fosfórico o fosfato sódico [2]. Se propone un mecanismo para explicar dicha exfoliación y funcionalización anódica simultánea. Este grafeno funcionalizado fue estudiado como electrodo para almacenamiento de energía en supercondensadores.

Experimental

La exfoliación/funcionalización electroquímica se llevó a cabo en una configuración de 2 electrodos, donde una lámina de grafito actúa como ánodo y la lámina de platino como cátodo, sumergidos ambos en 80 mL de una disolución acuosa de los electrolitos, a saber, H₃PO₄ (0.25, 0.5 y 1 M) y Na₃PO₄ (0.05, 0.1 y 0.25 M). A esta celda se le aplicó un voltaje de 10 V durante 40 min. El sólido disperso obtenido se filtró, se lavó con agua y se secó a vacío durante 18 horas a 60 °C. La caracterización electroquímica de los materiales se llevó a cabo en una celda Swagelok en una configuración de 3 electrodos, con H₂SO₄ 1 M como electrolito.

Resultados y discusión

Al llevar a cabo experimentos de tratamiento anódico del grafito en los distintos electrolitos a distintas concentraciones, se observó que para concentraciones bajas la exfoliación no tiene lugar en ninguno de los dos electrolitos (H₃PO₄ 0.1 M y Na₃PO₄ 0.01 M). Si la concentración era demasiado elevada, se observaba una expansión y delaminación del grafito muy rápida, lo que se traducía en un bajo rendimiento y una menor funcionalización del material (ver relaciones O/C en Tabla 1). En los espectros de alta resolución de P 2p obtenido por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se observó un único componente a ~134 eV, indicativo de la presencia de grupos fosfato. Mediante XPS también se determinó que a concentraciones bajas de electrolito se obtenía una mayor proporción de grupos fosfato, reflejada en la correspondiente proporción atómica de fósforo (Tabla 1). Este resultado se puede atribuir a que una exfoliación más lenta a concentraciones bajas de electrolito permite exponer a las láminas de grafeno durante más tiempo a las condiciones anódicas que permiten su funcionalización, lo que se traduce en un mayor grado de anclaje de grupos fosfato.

Los distintos grafenos funcionalizados se estudiaron como electrodos para almacenamiento de energía en supercondensadores, obteniéndose buenos resultados de capacitancia específica, especialmente para los materiales que presentaban mayor grado de funcionalización. Además, se observó una retención de la capacitancia del 95-98% tras 10.000 ciclos, lo que corroboró su estabilidad.

Tabla 1. Resultados obtenidos para el PFG

	[M]	Rendimiento (wt%)	P at. %	O/C sin PO ₄ ³⁻	C (F/g) a 0.1 A/g
H ₃ PO ₄	0.25M	30	2.2	0.17	372
	0.5M	62	1.4	0.14	323
	1M	37	1.1	0.09	245
Na ₃ PO ₄	0.05M	26	1.4	0.15	356
	0.1M	29	1.1	0.14	309
	0.25M	46	0.4	0.13	280

Se propone que el mecanismo de exfoliación/funcionalización consta de cuatro pasos: (1) intercalación de iones fosfato del electrolito, (2) generación de radicales oxigenados (p.e., ·OH) derivados de la oxidación anódica del agua, que atacan (oxidán) al grafeno y aumentan su reactividad, (3) generación de radicales fosfato por oxidación anódica del ión o por ataque de radicales oxigenados, (4) reacción de los radicales fosfato con el grafeno en zonas mayor reactividad de éste (dominios oxidados). El resultado final es la generación de grafeno decorado con grupos funcionales oxigenados y fosfatos.

Conclusiones

Se ha desarrollado un método sencillo para obtener grafeno funcionalizado con grupos fosfato en un único paso mediante exfoliación anódica de grafito. El proceso se lleva a cabo en electrolito acuoso de H₃PO₄ y Na₃PO₄, permitiendo obtener materiales funcionalizados con hasta 2.2 at. % de fósforo. Los grafenos resultantes demostraron un buen comportamiento como electrodos para almacenamiento electroquímico de carga.

Agradecimientos

Se agradece financiación del Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MICINN), la Agencia Estatal de Investigación (AEI) y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER) a través del proyecto RTI2018-100832-B-I00, y del Plan de Ciencia, Tecnología e Innovación (PCTI) 2013-2017 del Principado de Asturias y FEDER (proyecto IDI/2018/000233). S.G.- D. agradece a MICINN su contrato predoctoral (BES/2016 077830).

Referencias

^[1] N.R. Tanguy, J. N'Diaye, M. Arjmand, K. Lian, N. Yan, Facile one-pot synthesis of water dispersible phosphate functionalized reduced graphene oxide toward high-performance energy storage devices, Chem. Commun. 56 (2020) 1373–1376. <https://doi.org/10.1039/C9CC07613A>.

^[2] E.H. Ramírez-Soria, S. García-Dalí, J.M. Munuera, D.F. Carrasco, S. Villar-Rodil, J.M.D. Tascón, J.I. Paredes, J. Bonilla-Cruz, A Simple and Expedient Route to Phosphate-Functionalized, Water-Processable Graphene for Capacitive Energy Storage, ACS Appl. Mater. Interfaces. 13 (2021) 54860–54873. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c12135>.