

Caracterización mediante espectroelectroquímica Raman de electrodos serigrafiados modificados con diferentes materiales de carbono

D. Ibáñez*, L. García-Alcalde, D. Hernández-Santos, P. Fanjul-Bolado

Metrohm DropSens S.L., Vivero Ciencias de la Salud, C/Colegio Santo Domingo de Guzmán s/n, 33010 Oviedo (Asturias), España.

david.ibanez@metrohm.com

Palabras clave: Raman, espectroelectroquímica, electrodos serigrafiados.

Introducción

La espectroelectroquímica Raman es una de las técnicas de mayor interés en la caracterización de materiales de carbono, ya que combina las ventajas que tienen la electroquímica y la espectroscopía Raman por separado, superando de este modo las limitaciones inherentes a cada una de ellas. Esta técnica híbrida proporciona información vibracional detallada del sistema analizado, permitiendo un estudio completo de la muestra durante los procesos electroquímicos que tienen lugar.

Sin embargo, el avance de la espectroelectroquímica Raman ha estado tradicionalmente limitado al desarrollo de nuevos dispositivos instrumentales que aseguren la perfecta sincronización entre la señal electroquímica y la espectroscópica. Afortunadamente, en los últimos años se ha desarrollado el primer equipo comercial que integra un potenciostato/galvanostato, un láser y un espectrómetro en un mismo instrumento. Además, el uso del equipo junto a una sonda Raman ofrece una mayor versatilidad y un fácil acoplamiento con una amplia variedad de celdas.

Experimental

Las medidas de este trabajo se han realizado con el SPELEC RAMAN (Metrohm DropSens S.L.), el único instrumento de espectroelectroquímica Raman en el mercado con una configuración completamente integrada. Este equipo consta de un láser de 785 nm, un espectrómetro para esta longitud de onda y un bipotenciostato/galvanostato perfectamente combinados, lo cual facilita la realización de medidas espectroelectroquímicas y asegura la perfecta sincronización entre la medida electroquímica y la óptica. El equipo está controlado mediante el DropView SPELEC, un software de espectroelectroquímica diseñado para la adquisición y visualización de ambas señales al mismo tiempo, y para la realización del análisis de los datos obtenidos mediante las funciones específicamente implementadas. El SPELEC RAMAN se maneja en combinación con una sonda Raman de 785 nm (RAMANPROBE, Metrohm DropSens S.L.). El montaje experimental se completa con una celda Raman de reflexión (RAMANCELL, Metrohm DropSens S.L.) diseñada de acuerdo a la distancia focal de la sonda Raman y a los electrodos serigrafiados de Metrohm DropSens S.L. En este trabajo se utilizan electrodos serigrafiados modificados con diferentes compuestos carbonosos como nanotubos de pared simple, nanotubos de pared múltiple, grafeno, óxido de grafeno, nanofibras, etc.

Resultado y discusión

Uno de los casos de mayor interés es el de los nanotubos de carbono de pared simple. Inicialmente se realiza la caracterización Raman de un electrodo de grafito modificado con una película de SWCNT. El espectro Raman (Figura 1) muestra las bandas características de este material: banda de respiración radial (RBM), banda de desorden (D), banda de desplazamiento tangencial (G) y banda de fonones de alta frecuencia o sobretono de la banda D (G').

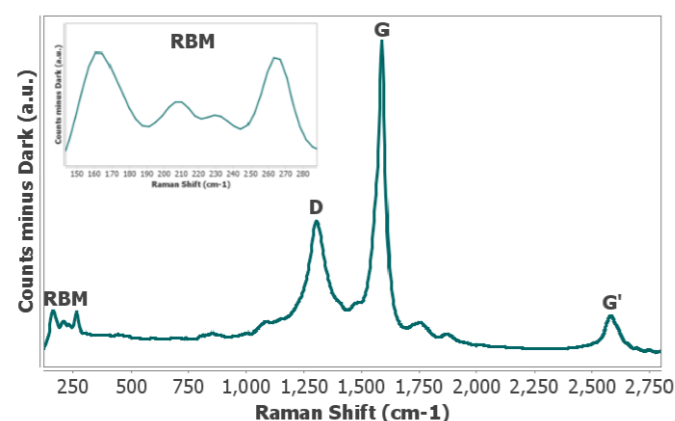


Figura 1. Espectro Raman del electrodo 110SWCNT. Inset: banda RBM. Tiempo de integración 1000 ms.

La banda RBM se detecta entre 120 y 300 cm⁻¹ y proporciona información del diámetro de los nanotubos presentes en la muestra analizada. Hay tantos diámetros diferentes como bandas RBM se diferencian en el espectro. La relación entre la frecuencia RBM (cm⁻¹) y el diámetro del CNT (nm) viene dada por la siguiente ecuación:

$$\omega_{RBM} = \frac{A}{d_t} + B \quad (\text{ecuación 1})$$

donde A (nm cm⁻¹) y B (cm⁻¹) son parámetros semiempíricos que toman valores entre 220-230 nm cm⁻¹ para A y 10-20 cm⁻¹ para B, dependiendo de las condiciones experimentales [1]. Como se puede observar en el inset de la Figura 1, en el electrodo 110SWCNT se diferencian cuatro bandas RBM. Según la ecuación 1 y teniendo en cuenta la posición de las bandas RBM, los diámetros calculados son 1,55, 1,19, 1,07 y 0,92 nm.

El estudio del dopaje electroquímico de los electrodos 110SWCNT se realiza analizando el comportamiento de la banda G de los SWCNT depositados sobre el electrodo de trabajo. Para ello se realizan diferentes barridos en disolución 0.1 M KCl variando el potencial alcanzado. La banda G está asociada a los modos de vibración tangencial de los nanotubos y proporciona información no sólo relacionada con el carácter metálico o semimetálico de los nanotubos, sino también con el proceso de dopaje. Aunque bajo las condiciones experimentales seleccionadas se obtienen 40 espectros durante la medida, la Figura 2 muestra únicamente 5 espectros en cada barrido de potencial para facilitar su visualización. Los espectros Raman registrados en el barrido anódico entre 0.00 V y +1.00 V (Figura 2a) muestran la disminución de la intensidad Raman con el potencial. Aunque esta disminución se puede observar en las bandas D y G, es en esta última en la que es más visible. Por otro lado, en el barrido de vuelta de +1.00 V a 0.00 V la intensidad Raman aumenta (Figura 2b), recuperando un valor muy similar al inicial. De este modo, se demuestra que el dopaje entre 0.00 V y +1.00 V es reversible. Además, durante la medida no se observa desplazamiento de la posición de la banda G con el potencial. Los cambios de intensidad Raman de la banda G están relacionados con el agotamiento/llenado de singularidades de Van Hove de los SWCNT, y también con los cambios en las condiciones de resonancia de esta banda [2].

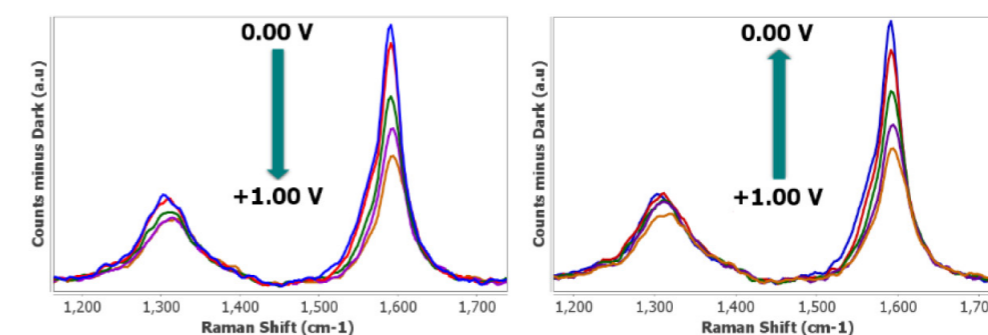


Figura 2. Espectros Raman registrados durante el proceso de dopaje en el barrido de ida (a) y en el de vuelta (b) entre 0.00 V y +1.00 V. Velocidad de barrido 0.05 V/s. Tiempo de integración 1000 ms.

A continuación, se estudió el dopaje electroquímico desde 0.00 V hasta potenciales mayores. A modo de ejemplo, la Figura 3 muestra la información Raman obtenida barriendo el potencial entre 0.00 V y +1.80 V en 0.1 M KCl. Como se puede observar, la intensidad de la banda G disminuye a medida que se alcanzan potenciales positivos (Figura 3a), alcanzando el mínimo a +1.80 V. Sin embargo, en el barrido de vuelta la intensidad Raman aumenta muy poco y no recupera un valor que se pueda parecer al inicial (Figura 3b). Además de la disminución de esta banda, también se observa un desplazamiento en su posición durante el dopaje anódico (Figura 3a). Este efecto en la posición de la banda G se explica por los cambios en la constante de fuerza de los enlaces C-C y también por la renormalización de los fonones [3].

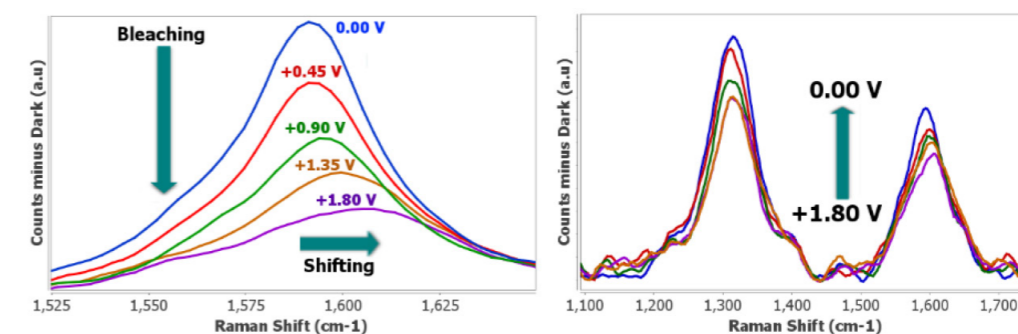


Figura 3. Espectros Raman registrados durante el proceso de dopaje en el barrido de ida (a) y en el de vuelta (b) entre 0.00 V y +1.80 V. Velocidad de barrido 0.05 V/s. Tiempo de integración 1000 ms.

La espectroelectroquímica Raman también se ha utilizado para obtener información cuantitativa de gran interés. Dado que la intensidad de la banda G no depende de los defectos, la relación de intensidad Raman de las bandas D y G (I_D/I_G) se utiliza como indicador de la densidad de defectos generados durante el barrido de potencial. Como se puede ver en la Tabla 1, la relación I_D/I_G a diferentes potenciales positivos aumenta con el potencial. Analizando los potenciales más alejados, se observa que I_D/I_G es más de 2 veces mayor a +1.80 V que a +1.00 V. Este hecho se debe a la generación de un mayor número de defectos por vía electroquímica en la película SWCNT a medida que el potencial alcanzado es mayor.

Tabla 1. Relación I_D/I_G a diferentes potenciales positivos

Potencial	I_D/I_G ratio
+1.00 V	0.51
+1.20 V	0.80
+1.40 V	0.91
+1.60 V	1.16
+1.80 V	1.26

Conclusiones

A modo de ejemplo, en este trabajo se ha caracterizado un electrodo serigrafiado de grafito modificado con nanotubos de pared simple. El estudio de los procesos de dopaje así como la cuantificación de la degradación que sufre el material analizado con el potencial permite una caracterización completa de la muestra. De este modo, los resultados obtenidos en este trabajo sirven para tener un mayor conocimiento del electrodo 110SWCNT, permitiendo una evaluación adecuada para posteriores aplicaciones.

Referencias

^[1] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Physics Reports*. 2055; 409:47–99.

^[2] L. Kavan, L. Dunsch, Spectroelectrochemistry of carbon nanostructures., *ChemPhysChem*. 2007; 8:974–998.

^[3] M. Kalbac, L. Kavan, L. Dunsch, Effect of Bundling on the Tangential Displacement Mode in the Raman Spectra of Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes during Electrochemical Charging, *J. Phys. Chem. C*. 2009; 113:1340–1345.