

Electrocatalizadores basados en ftalocianinas metálicas y óxido de grafeno obtenido electroquímicamente. Análisis mediante espectrometría de masas acoplada a la célula electroquímica

S. Calabuig-Mompó¹, D. Cazorla-Amorós², E. Morallón¹

¹ Departamento de Química Física and Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA), Universidad de Alicante, Ap. 99, 03080, Alicante, Spain.

² Departamento de Química Inorgánica and Instituto Universitario de Materiales de Alicante (IUMA), Universidad de Alicante, Ap. 99, 03080, Alicante, Spain.

samuel.calabuig@ua.es

Palabras clave: Expansión anódica de grafito, Óxido de grafeno, ORR, ftalocianinas metálicas.

Introducción

Los nanomateriales basados en carbono han emergido como una de las familias de materiales más interesantes del presente siglo. Dentro de esta familia de materiales se encuentra el grafeno [1], el cual presenta propiedades excepcionales y despierta interés en el ámbito tecnológico y científico. La procesabilidad de este material se ve limitada por la dificultad de su síntesis. La obtención de materiales de grafeno a partir de óxido de grafeno es una ruta alternativa que muestra gran versatilidad y es accesible para su producción a gran escala. Una de las posibles vías para la producción de óxido de grafeno es la expansión electroquímica anódica de grafito seguida de una exfoliación por ultrasonidos en fase líquida [2].

En este trabajo reportamos la síntesis de óxido de grafeno utilizando la expansión electroquímica anódica, la síntesis de composites con ftalocianinas (Pc) metálicas (Fe, Co, Mn), utilizando el óxido de grafeno obtenido, y su uso como electrocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno (ORR). Por último, se ha llevado a cabo un análisis de los productos gaseosos generados durante la síntesis del óxido de grafeno empleando un espectrómetro de masas acoplado a la célula electroquímica.

Experimental

La expansión electroquímica anódica de grafito se llevó a cabo utilizando un potenciostato Arbin SCTS controlado por un ordenador y un sistema de tres electrodos. Una lámina de grafito (2 cm x 10 cm) sirvió como electrodo de trabajo (WE), titanio como contraelectrodo (CE) y Ag/AgCl/Cl⁻(3 M) como electrodo de referencia, todos ellos sumergidos en el mismo electrolito de trabajo (0.5M Na₂SO₄) a 25 °C. El producto expandido se filtró a vacío. El producto se dispersó en 100 mL de agua y se sonicó durante una hora usando una sonda de ultrasonidos QSONICA Q125 alternando 50 s de sonicación y 10 de descanso con una amplitud del 50 %.

La síntesis de los electrocatalizadores basados en óxido de grafeno/ftalocianinas metálicas (GO/MPc) se llevó a cabo preparando dispersiones de GO y por separado dispersiones de FePc, MnPc y CoPc. Bajo agitación se añadió la cantidad suficiente de las dispersiones de MPcs a la dispersión de GO para obtener una relación en masa del 1 % en peso de metal respecto de GO. Se dejó agitando toda la noche y una hora en baño de ultrasonidos. Se llevó a cabo una filtración y un lavado con dimetilformamida (DMF) para eliminar el exceso de MPc.

El estudio de los gases generados durante la expansión electroquímica del grafito se llevó a cabo acoplado un espectrómetro de masas a una célula electroquímica tipo H. El electrodo de grafito se sumergió en la semicelda como ánodo en la que se hizo circular Ar a 50 mL/min. Los experimentos se llevaron a cabo mediante voltametría cíclica, analizándose el efecto del electrolito (H₂SO₄ y Na₂SO₄)

Resultado y discusión

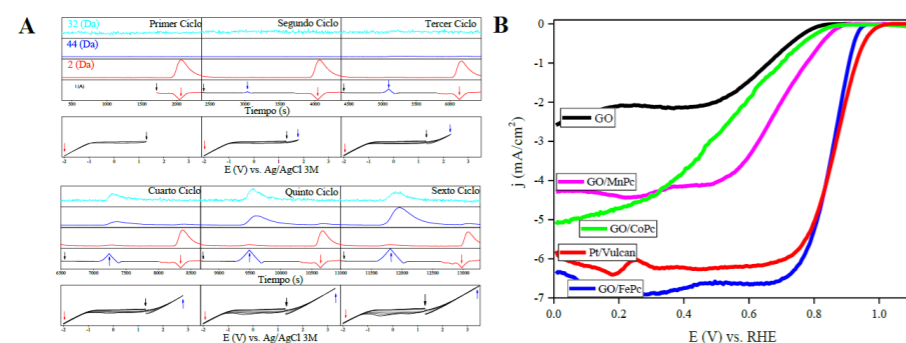


Figura 1. A) Señales 2Da, 44Da, 32Da y corriente en función del tiempo y del potencial del electrodo B) LSV de los distintos electrocatalizadores en 0.1M KOH, 5 mVs⁻¹ en disolución saturada de O₂

En la Figura 1 A se muestran las señales de los gases generados durante la síntesis. A potenciales oxidativos se registra la señal 44 Da (CO₂) y 32 Da (O₂) debido a la gasificación anódica del grafito y a la electrólisis del agua, respectivamente. A potenciales reductores se observan las señales 2Da (H₂) y 44Da debido a la electrólisis del agua y a la reducción de los complejos oxigenados generados durante la oxidación. En la Figura 1 B se muestran los resultados de las LSV. El electrocatalizador GO/FePc presenta unas propiedades similares al electrocatalizador comercial Pt/Vulcan: selectividad al camino de cuatro electrones y una corriente límite elevada.

Conclusiones

Durante la expansión anódica de grafito se produce la gasificación del material carbonoso en forma de CO₂ junto con la electrólisis del agua. El electrocatalizador basado en FePc presenta unas propiedades similares al catalizador comercial con Pt (20 % peso) con una carga de metal del 1% peso.

Agradecimientos

Los autores agradecen al MICIN/AEI por la financiación del proyecto PID2019-105923RB-I00. Samuel Calabuig-Mompó agradece al Ministerio de Universidades por la ayuda FPU21/01230.

Referencias

- [1] K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, K. Kim, A roadmap for graphene. Nature 490, 192-200 (2012).
- [2-7] J.M. Munuera, J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Castro-Muñiz, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, High quality, low-oxidized graphene via anodic exfoliation with table salt as an efficient oxidation-preventing co-electrolyte for water/oil remediation and capacitive energy storage applications. Applied Materials Today 11, 246-254 (2018).