

REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO SOBRE ÓXIDOS DE GRAFENO LEVEMENTE REDUCIDOS

Florencia S. Podetti¹, Maximiliano Zensich², Juan Balach¹ y Gustavo M. Morales¹.

Introducción Los electrocatalizadores libres de metales basados en óxido de grafeno reducido (rGO) son muy prometedores. En particular, su uso para la reacción de reducción de oxígeno (ORR), de gran importancia para el desarrollo de sistemas de generación y almacenamiento de energía. Sin embargo, existe en la literatura una gran dispersión de datos cuya naturaleza es difícil de explicar. Nuestra hipótesis plantea la posibilidad de que esta dispersión se debe a la naturaleza del rGO utilizado en cada caso. El diseño del proceso de reducción del óxido de grafeno (GO), incluye numerosas variables, como ser la relación C/O del producto final, la remoción selectiva de un tipo de grupos oxigenados y la recuperación de los defectos superficiales de oxidación que dan como resultado diferentes propiedades.[1] En este trabajo, se comparó el desempeño electroquímico de un GO modificado por reducción electroquímica (E-GO), por tratamiento hidrotérmico (H₂O-GO) y por tratamiento térmico en base fuerte (bw-GO) frente a la ORR a través de técnicas hidrodinámicas, intentando correlacionar la actividad electrocatalítica observada con características estructurales y así lograr una comprensión científica de la naturaleza de estos materiales grafénicos. El GO preparado mediante una modificación del método de Hummers y Offeman [2] y los GOs modificados se caracterizaron mediante técnicas espectroscópicas (FT-IR y UV-Vis) y microscopia de fuerza atómica (AFM).

Resultados

Espectroscopia UV-Vis

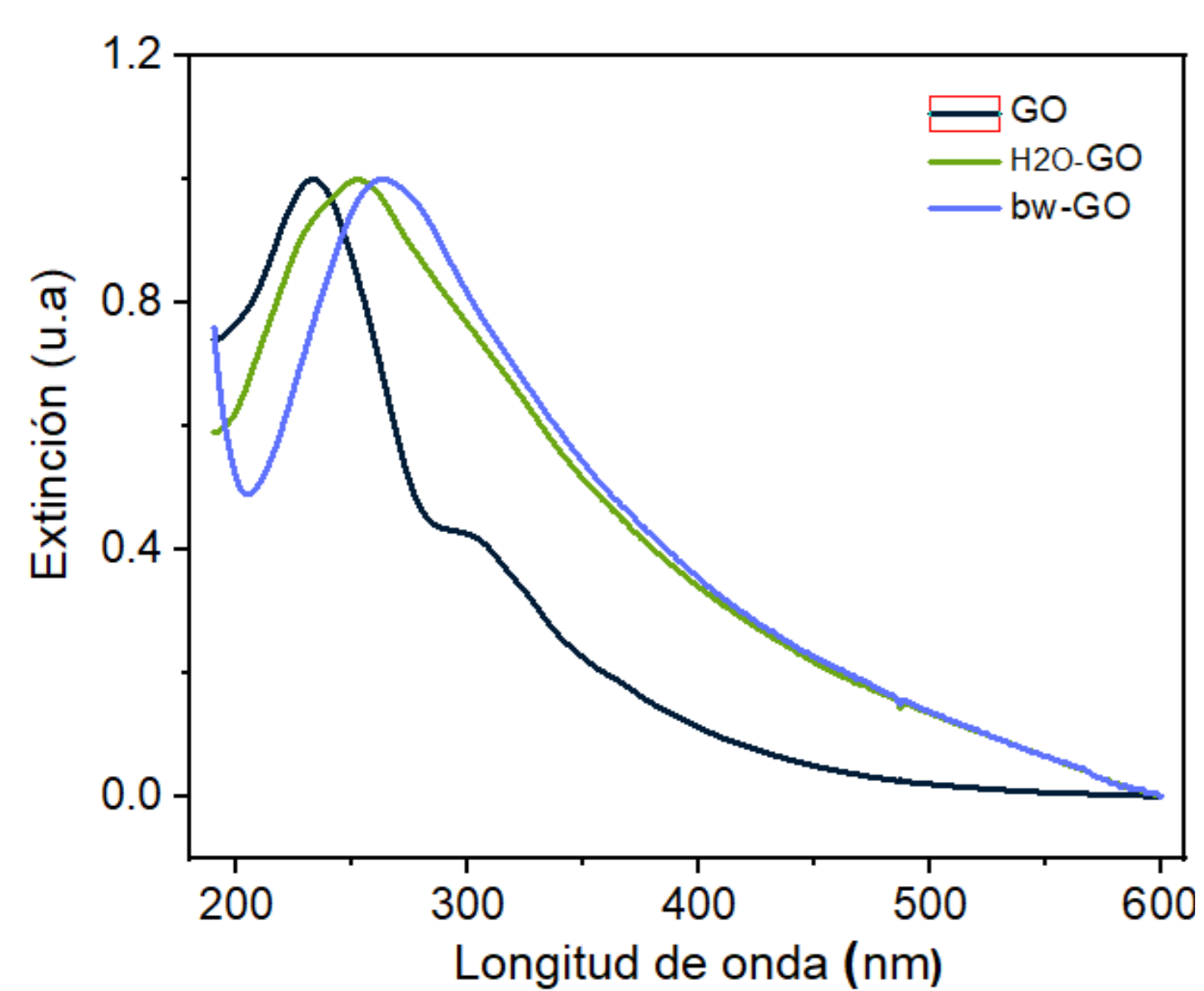


Figura 1. Espectros de extinción UV-Visible de una dispersión en agua de GO y de los GOs modificados. Los espectros fueron tomados a una absorbancia máxima de aproximadamente 0,6 unidades de extinción y normalizados al valor máximo de intensidad de extinción.

Espectroscopia FTIR

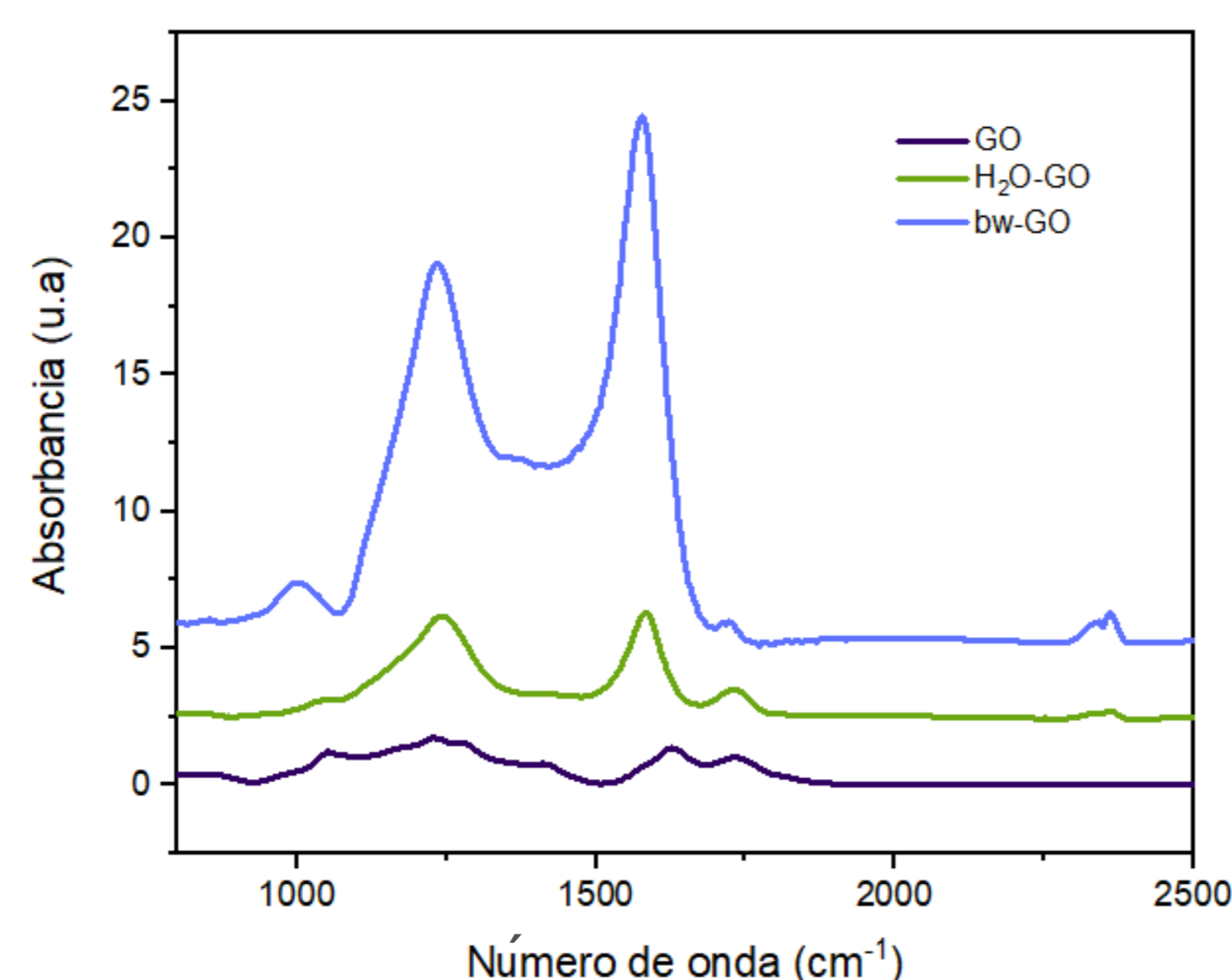


Figura 2. Espectros de absorción FTIR de GO, H₂O-GO y bw-GO. Para poder ser comparados, los espectros han sido normalizados a la banda de $\approx 1730 \text{ cm}^{-1}$.

Microscopia de fuerza atómica

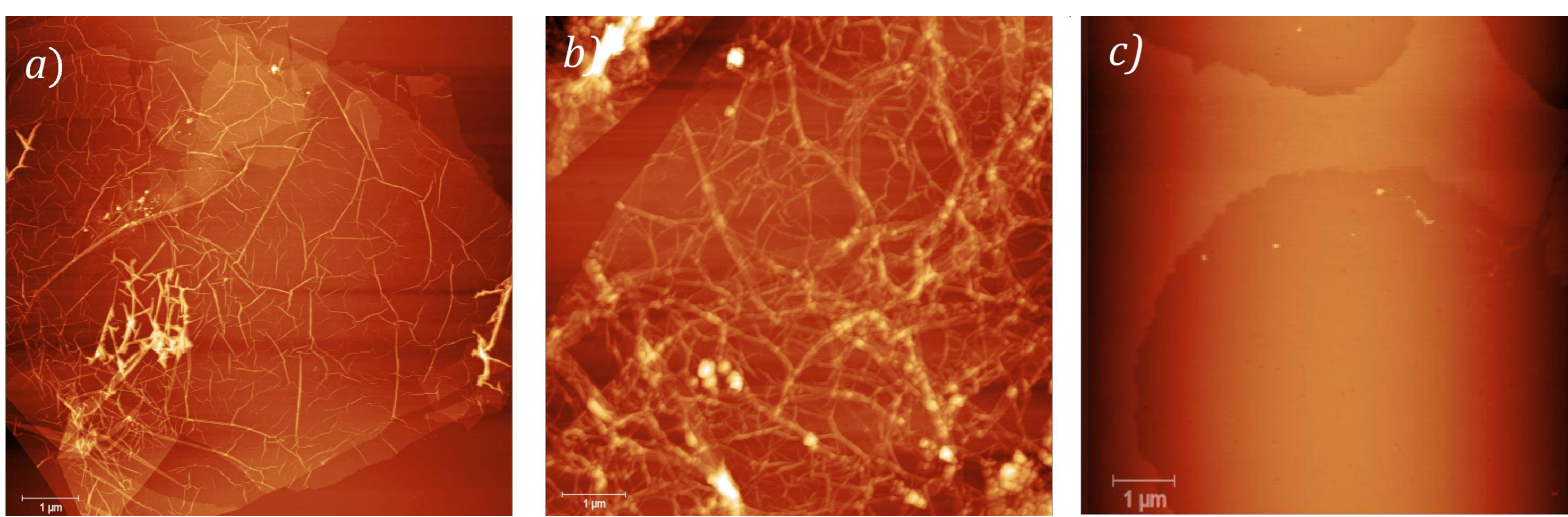


Figura 3. imágenes AFM de **a)** GO **b)** H₂O-GO y **c)** bw-GO.

Desempeño electroquímico

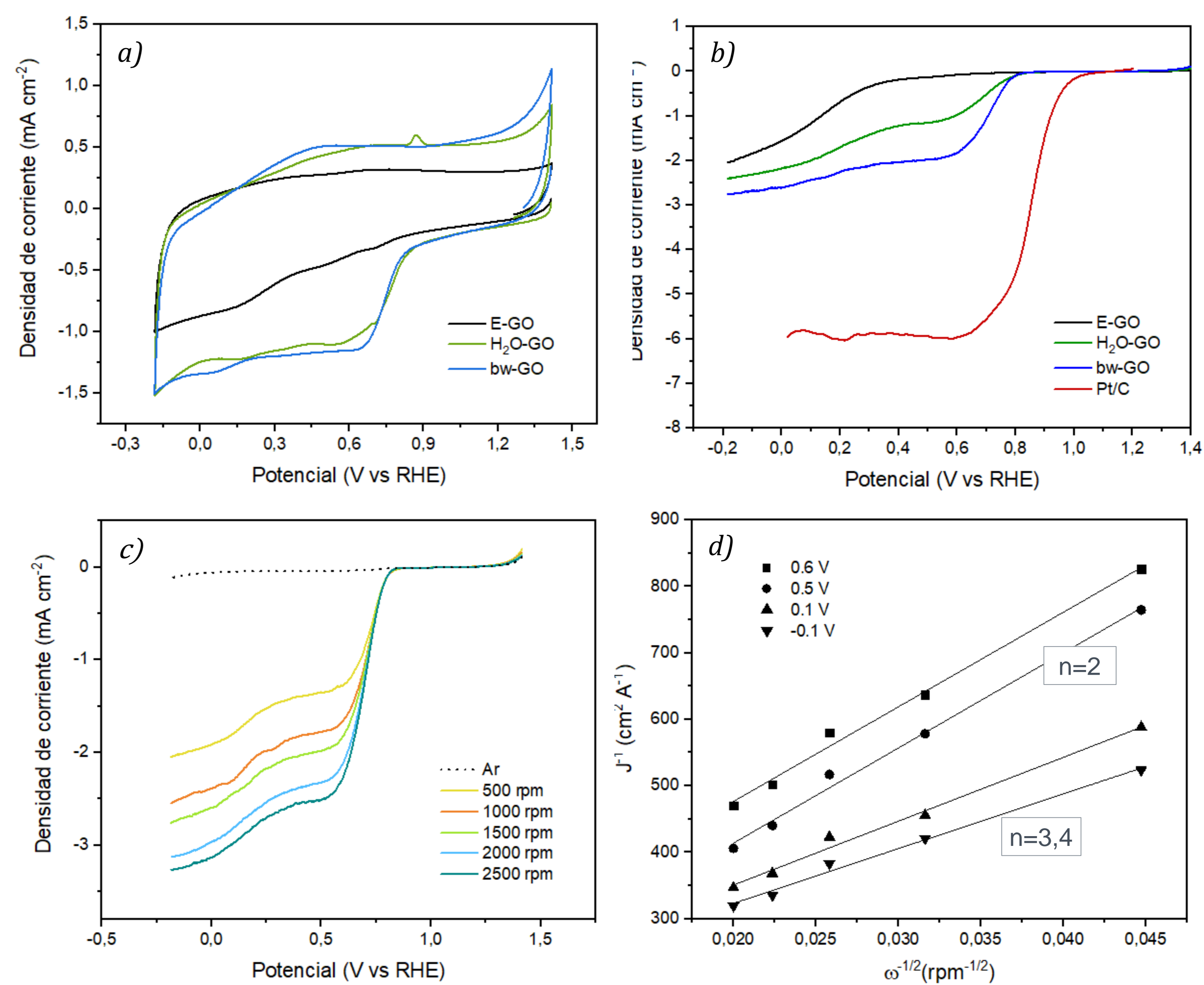


Figura 4. **a)** Voltamperogramas cíclicos de electrodos modificados con los rGOs en una solución KOH 0,1 M saturada con O₂ obtenidos a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} **b)** Curvas RDE de electrodos modificados con rGOs en una solución KOH 0,1 M saturada con O₂ obtenidas a 1500 rpm y a una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} **c)** Curvas RDE de electrodos modificados con bw-GO en una solución KOH 0,1 M saturada con O₂ obtenidas a diferentes velocidades de rotación y a una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} **d)** Gráfico Koutecky-Levich para electrodos modificados con bw-GO a potenciales desde $-0,1 \text{ V}$ hasta $0,6 \text{ V}$ vs. RHE.

Conclusión

Los GOs modificados hidrotérmicamente presentaron mayor actividad frente a la ORR en comparación con E-GO. Además, los estudios cinéticos utilizando el electrodo de disco rotatorio revelaron que mientras H₂O-GO y E-GO operan bajo una vía de $2 e^-$, bw-GO opera bajo un proceso combinado de 2 y $4 e^-$ con un potencial de inicio de $0,8 \text{ V}$ vs. RHE.

La caracterización química y estructural de los materiales evidenciaron claras diferencias en la estructura de bw-GO que pueden correlacionarse con su mayor desempeño electroquímico frente a la ORR. Se observó por espectroscopia infrarroja una notable disminución de grupos carbonilos asociados a grupos quinona, que podrían estar relacionados con un proceso vía $2e^-$. Además, las imágenes AFM mostraron importantes cambios en la topografía de las láminas de bw-GO.

Referencias

- 1) Pei, S., & Cheng, H.M. *Carbon*, **2012** 50(9), 3210–3228.
- 2) Hummers, W. S., & Offeman, R. E. *Journal of the American Chemical Society*, **1958**.80(6), 1339

Agradecimientos

Este trabajo fue apoyado financieramente por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, CONICET.