

COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE CARBONES ACTIVADOS CON PRESENCIA DE GRUPOS SUPERFICIALES DE FÓSFORO

A. Gallardo-Fuentes¹, R. Ruiz-Rosas², R. Berenguer¹, E. Morallón³, D. Cazorla-Amorós², Hirotomo Nishihara⁴, Takashi Kyotani⁴, J. Rodríguez-Mirasol¹, T. Cordero¹

¹ *Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga. Campus de Teatinos S/N, 29071 Málaga*

² *Departamento de Química Inorgánica,* ³ *Departamento de Química Física,* *Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante. Apartado 99. Alicante*

⁴ *Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan*

r.berenguer@uma.es

Palabras clave: almacenamiento de energía, grupos de fósforo, carbones activados, electrooxidación.

1. Introducción

Debido a su elevada superficie específica y una combinación única de conductividad, estabilidad y gran versatilidad química-estructural, los carbones activados (CAs) se emplean como electrodos en diversas aplicaciones electroquímicas. En estas aplicaciones, los heteroátomos presentes en su superficie, tales como oxígeno y nitrógeno, juegan un papel muy importante [1]. La presencia de grupos superficiales estables de fósforo ha sido menos estudiada, pero parece inducir efectos positivos en las propiedades electroquímicas de los materiales carbonosos, aumentando su conductividad, capacidad y/o actividad electrocatalítica en diversas reacciones [2]. Además, se ha propuesto que dichos grupos aumentan la resistencia a la oxidación electroquímica del material en medio acuoso, lo que supone una prometedora aproximación para aumentar la densidad de energía de los supercondensadores en este medio [3]. No obstante, a pesar de todas estas ventajas, no existen estudios que justifiquen las causas ni los mecanismos de tales efectos. En este trabajo se presenta un estudio sobre el efecto de los grupos superficiales de fósforo en la capacidad y la estabilidad electroquímica de un carbón activado.

2. Experimental

Para este estudio se han preparado varios CAs con áreas superficiales similares (1400-1500 m²/g) y una rica variedad de grupos superficiales de oxígeno (5-17%) y fósforo (2,5-3,5 %), mediante activación física o química (H₃PO₄ al 85% w/w) de hueso de aceituna (HA) [4]; obteniéndose los carbones HAG800 y HA3500 o HA3500-A,

respectivamente. A continuación, las muestras activadas químicamente se sometieron a un tratamiento térmico en N₂ a 900 °C, 2h (HA3500-T y HA3500-A-T). Las propiedades texturales de los diferentes carbones se caracterizaron mediante adsorción física de gases (N₂ a -196 °C y CO₂ a 0 °C), mientras que la concentración y naturaleza de los grupos superficiales se analizaron mediante DTP y XPS. La caracterización electroquímica (voltametría cíclica, carga/descarga galvanostática e impedancia) se llevó a cabo en una celda de tres electrodos (H₂SO₄ 1M, 25 °C). Para ello, se prepararon pastas CA/negro de carbón/binder (PTFE)=90/5/5, presionadas en mallas de Ti o acero. Como contraelectrodo y electrodo de referencia se emplearon un hilo de Pt y un electrodo de Ag/AgCl/Cl⁻sat., respectivamente.

3. Resultados y discusión

Como se muestra en la Fig. 1, la presencia de especies de P retrasa la oxidación electroquímica, desplazándola hacia potenciales más positivos, y reduce las corrientes de oxidación de los CAs, aumentando su resistencia a la electrooxidación. Los resultados muestran que, independientemente de la presencia de grupos de fósforo, las corrientes de oxidación en los voltagramas estabilizados entre 0.7 y 1.1V, que pueden relacionarse con la oxidación electroquímica del electrodo, dependen sensiblemente del contenido inicial en oxígeno en las muestras estudiadas.

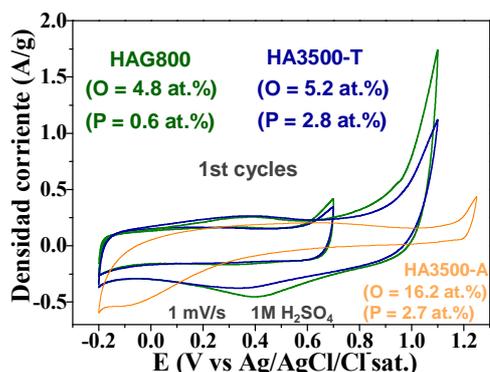


Fig. 1. Voltagramas estabilizados a diferentes potenciales límite positivo para diferentes muestras estudiadas.

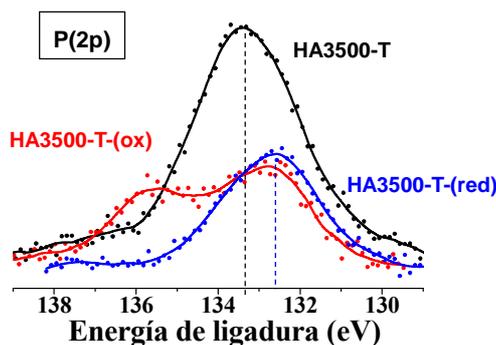


Fig. 2. Spectros XPS P(2p) de la muestras HA3500-T original y las oxidadas y reducidas electroquímicamente.

Los análisis de XPS (Fig. 2) y DTP de los CAs tratados potencioestáticamente señalan que el estado de oxidación de los grupos de fósforo se ve modificado por el potencial. Así, las muestras tratadas en condiciones oxidantes muestran un aumento de la concentración relativa de especies de P más oxidadas, mientras que en condiciones reductoras aumentan la de las más reducidas. A partir de estos resultados se propone, como mecanismo de resistencia a la electrooxidación, que los grupos de fósforo podrían actuar como inhibidores de la oxidación y/o corrosión electroquímica del material carbonoso. De esta forma, el CA que ha sido previamente oxidado durante su preparación (HA3500-A), no muestra corrientes de oxidación significativas hasta 1,25 V (Fig. 1), coincidiendo con la corrosión y/o descomposición del electrolito, reflejando por tanto una amplia ventana de estabilidad.

4. Agradecimientos

Los autores agradecen al MINECO y FEDER (proyectos PRI-PIBJP-2011-0766, MAT2010-15273, P09-FQM-5156R, CTQ2012-36408 y JCI2011-10566) y al C.E.I. Andalucía TECH.

5. Bibliografía

- [1] M.J. Bleda-Martínez, D. Lozano-Castelló, E. Morallón, D. Cazorla-Amoró, A. Linares-Solano. *Carbon* 2006;44(13):2642-51.
- [2] A.M. Puzii. *Theoretical and Experimental Chemistry*, vol. 47, No. 5, November, 2011.
- [3] D. Hulicova-Jurcakova, A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, F. Suárez-García, J.M.D. Tascón, G.Q. Lu. *J. Am. Chem. Soc.* 2009;131;5026–5027.
- [4] J.M. Rosas, R. Ruiz-Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero. *Carbon* 2012;50:1523 –1537.