

Síntesis y caracterización de óxido de grafeno reducido dopado con nitrógeno y fósforo

Díaz Martínez Daniel Eduardo¹, Palacios Grijalva Laura Nadxieli¹, Martínez Jiménez Anatolio², Guzmán González Gregorio³

¹Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, Departamento de posgrado, Av. Instituto Tecnológico s/n, La Comunidad, 54070 Tlalnepantla, México.

²Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Pablo No. 420, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02128. México.

³Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Rafael Atlixco 186, Leyes de Reforma 1ra Secc, Iztapalapa, 09340 Ciudad de México.

*Autor para correspondencia: laura.pg@tlalnepantla.tecnm.mx

ORCID : 0000-0002-5615-5672

Recibido:

29/abril/2024

Aceptado:

10/septiembre/2024

Palabras clave:

Oxido de grafeno,
óxido de grafeno reducido,
dopaje

Keywords:

Graphene oxide,
reduced graphene oxide,
doping

RESUMEN

El óxido de grafeno (GO) fue sintetizado mediante el método de Hummers y dopado con nitrógeno y fósforo, posteriormente se llevó a cabo una reducción térmica en los materiales antes descritos. La caracterización estructural del material se realizó mediante difracción de rayos X (DRX), para verificar la estructura cristalina del material puro, dopado y por reducción. Este estudio dará a conocer la cristalinidad de los materiales, así como el efecto de la presencia del agente dopante y el aumento o disminución de los picos característicos de cada material, este resultado es un aporte a la factibilidad de los análisis de resistencia a la transferencia de carga en aplicaciones de baterías de iones de litio.

ABSTRACT

Graphene oxide (GO) was synthesized using the Hummers method and doped with nitrogen and phosphorus. Subsequently, a thermal reduction was carried out on the previously described materials. The structural characterization of the material was performed using X-ray diffraction (XRD) to verify the crystalline structure of the pure, doped, and reduced material. This study will reveal the crystallinity of the materials, as well as the effect of the dopant agent and the increase or decrease in the characteristic peaks of each material. This result contributes to the feasibility of analyzing charge transfer resistance in lithium-ion battery applications.

Introducción

El cátodo, también conocido como el electrodo positivo, es un componente esencial de una batería de ion de litio. Su función principal es absorber iones de litio durante el proceso de descarga, sus materiales y características tienen un impacto significativo en el rendimiento global de la batería. Debido a la inestabilidad de la forma elemental de litio, se suele emplear un material activo como el óxido de litio. En este óxido, se encuentran los iones de litio. Los cátodos comúnmente están compuestos por materiales de óxido de litio, como LiFePO_4 , LiMn_2O_4 y LiCoO_2 (T. Chen, et al 2020).

Los materiales de carbono no solo presentan beneficios derivados de estados superficiales abundantes, estructuras diversas, fuerte capacidad de control y estabilidad química, sino que también destacan por sus propiedades sobresalientes en transporte eléctrico y actividad superficial elevada. De este modo, los materiales de carbono han emergido como opciones ideales para diversos dispositivos de almacenamiento de energía, generando un extenso interés en investigaciones relacionadas con el almacenamiento de energía (M. Wu, et al 2020).

El uso de nitrógeno como dopante ha sido extensamente estudiado para alterar las características ópticas y electrónicas del óxido de grafeno (GO) y del óxido de grafeno reducido (rGO). Los defectos asociados al nitrógeno generados en el grafeno mejoran su actividad electroquímica y reducen el óxido de grafeno. (Kumar, M.P, et al 2014). El proceso de dopaje con nitrógeno incrementa la cantidad de portadores de carga en el material gracias a la contribución de los electrones de nitrógeno al sistema π del grafeno. La naturaleza de los grupos de nitrógeno desempeña un papel crucial en el desempeño electroquímico de los materiales dopados con N. Los grupos piridínicos (N6), pirrólicos/piridónicos (N5) y óxido de piridina (NX) se encargan de elevar la densidad de energía total a través de reacciones redox reversibles, mientras que el nitrógeno cuaternario (NQ) mejora la conductividad del material del electrodo (L. Sun, et al, 2012; J.W. Lee, et al, 2012; Y.H. Lee, et al, 2013).

El fósforo se considera un dopante excelente para mejorar la actividad catalítica de materiales de carbono, ya que tiene un radio atómico más grande y una mayor capacidad para donar electrones en comparación con el nitrógeno (Dae-Soo et al., 2012; Some et al., 2012). Además, el fósforo forma enlaces más fuertes entre capas, lo que proporciona estabilidad adicional al material.

Esto resulta en una apertura más amplia de brechas ópticas sin afectar significativamente las movilidades de huecos y electrones (Denis, 2010; Denis, 2013; Denis et al., 2017).

Metodología

Preparación de óxido de grafeno (GO)

Se sintetizaron láminas de GO (Óxido de grafeno) a partir de polvo de grafito natural utilizando un método modificado de Hummers, como se describe en los pasos siguientes: (W.S. Hummers, 1958).

- Se mezcla grafito en polvo con una solución de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4).
- Se añade permanganato de potasio (KMnO_4) lentamente, manteniendo la temperatura baja para evitar reacciones violentas.
- Se agrega agua destilada cuidadosamente y luego peróxido de hidrógeno (H_2O_2) para reducir los óxidos de manganeso.
- Lavar repetidamente el producto con agua destilada para eliminar residuos de ácidos y sales, hasta alcanzar un pH neutro.
- Pesar finalmente el polvo negro (GO) para obtener la cantidad correspondiente.

Preparación de óxido de grafeno exfoliado para dopar con fósforo y nitrógeno

a) exfoliación y dopaje con fósforo: Se añadieron 600 mg de GO y 640 μL de ácido fosfórico en 150 mL de agua para formar una mezcla homogénea. Después de ultrasonificar durante 1h se liofilizó. El precursor resultante se sinterizó a 500 °C durante 1h bajo una atmósfera de helio. Posteriormente, se obtuvo óxido de grafeno exfoliado con fósforo después de enfriarse.

b) exfoliación y dopaje con nitrógeno: Se sintetizó mediante un proceso hidrotérmico en una sola etapa utilizando urea como dopante químico en presencia de una dispersión acuosa de GO. Típicamente, se diluyeron 10 mL de dispersión acuosa de GO (500 mg) en 50 mL de agua desionizada, y luego se añadió una cantidad determinada de urea a la dispersión de GO bajo ultrasonificación durante 1h. Después, la solución se selló en una autoclave revestida de teflón y se mantuvo a 180 °C durante 16h, posteriormente se filtraron y se lavaron varias veces con agua destilada. Finalmente, la muestra recogida se liofilizó durante 1h.

Preparación de los tres materiales en su forma reducida rGO, rGO-N, rGO-P

Los materiales obtenidos se pusieron en un horno a 60°C durante 6 días con lo cual estos alcanzaron un nivel de reducción óptimo.

Resultados y discusión

En el proceso de Hummers cuando se lleva a cabo la reacción de oxidación del grafito se añaden al material grupos oxigenados tales como (hidroxilos, epóxidos, carboxilos, etc.), lo cual se refleja en el difracto grama del óxido de grafeno (GO) correspondiente a la figura 1. que demuestra la presencia del pico a $2\theta = 11^\circ$, correspondiente al plano (001), donde la presencia de este plano es debido a la separación entre las capas de GO que se atribuye a los grupos funcionales adheridos al material, mientras que el pico a $2\theta = 44^\circ$ se atribuye al plano (100) se relaciona con la disposición de los átomos de carbono dentro de las capas individuales del material (Sharma N et al,2017; Ankush D et al,2021)

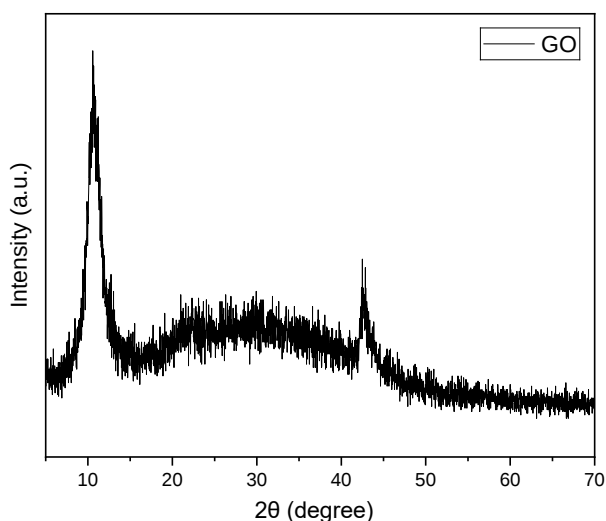


Figura 1. GO (óxido de grafeno).

La reducción del óxido de grafeno (GO) lleva consigo la eliminación de la mayoría de los grupos funcionales oxigenados que se encuentran en la superficie de las láminas de óxido de grafeno. Este proceso se puede observar claramente en el difractograma del óxido de grafeno reducido (rGO) que se presenta en la figura 2. El plano (001) a 11° desaparece y se observa un nuevo pico alrededor de $24-26^\circ$ que corresponde al plano (002), este cambio sugiere que el material ha pasado de un estado más oxidado y separado (GO) a un estado más compacto y reducido (rGO), con menos defectos y menos presencia de oxígeno intercalado, lo que refleja una estructura más similar al grafeno puro (Lavin-Lopez et al,2017; Bychko et al,2022). Además, se observa un pico a 44° , que está relacionado con el plano (101). Este pico es indicativo de la organización y el reordenamiento de las láminas de carbono, lo que suele estar asociado con la restauración de la estructura gráfica después de la reducción del GO.

Estos resultados, como lo han señalado estudios previos (Tiwari N et al., 2022; Gualdrón-Reyes et al., 2015), evidencian la efectividad del proceso de reducción en mejorar la calidad estructural del material, así como su potencial para aplicaciones en diversas áreas, como la electrónica y los materiales compuestos.

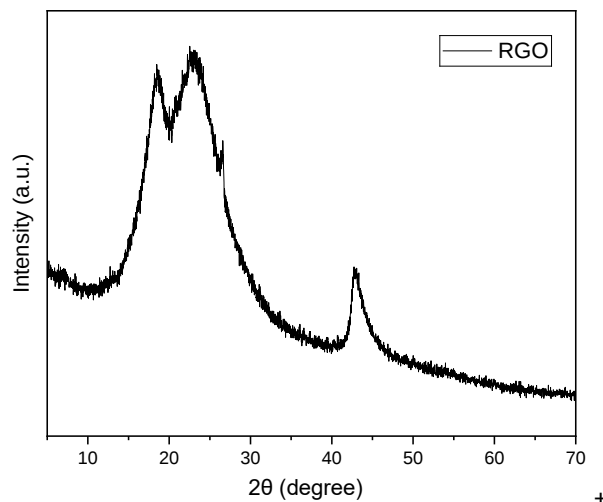


Figura 2. rGO (óxido de grafeno reducido).

En el caso de **rGO-N** mostrado en la figura 3, se observa que se mantiene el pico característico en $2\theta = 25.2^\circ$, correspondiente al plano (002). Este pico se vuelve más definido con el aumento del contenido de nitrógeno, lo que sugiere una mayor restauración de la hibridación sp^2 en la estructura del grafeno (Sánchez-Padilla et al., 2021).

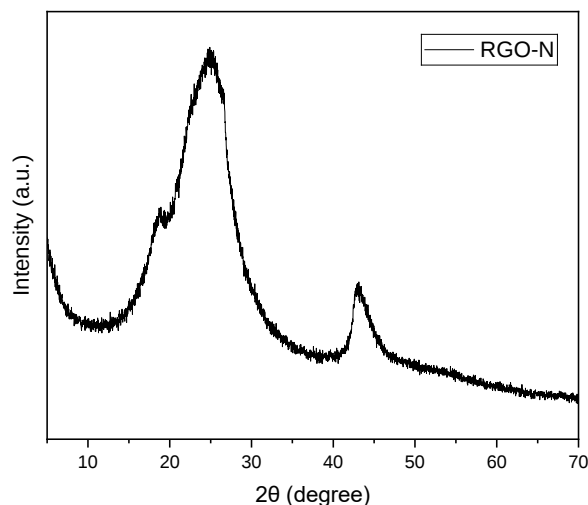


Figura 3. rGO-N (óxido de grafeno reducido dopado con nitrógeno).

Además, se identifica otro pico de menor intensidad a 45° , que indica la incorporación de átomos de nitrógeno en el entramado de carbono y la formación de un número significativo de defectos en la estructura (Das et al., 2019). Estos ángulos reflejan que, a pesar del dopaje con nitrógeno, no se observa una distorsión significativa en la red de carbono, lo que sugiere que la estructura del grafeno sigue siendo relativamente estable.

En el caso del óxido de grafeno reducido dopado con fósforo (rGO-P), que se muestra en la figura 4, el pico principal se mantiene en una posición cercana a 26° correspondiente al plano (002). Esto indica que la incorporación de fósforo no ha alterado significativamente la estructura básica del material. Además, la reducción ha logrado eliminar la mayoría de los grupos oxigenados. Sin embargo, la ausencia de otros picos en el patrón sugiere que el dopaje con fósforo podría haber interrumpido la cristalización interna de las capas de carbono, lo que ha llevado a una estructura menos ordenada (Yuan et al., 2016).

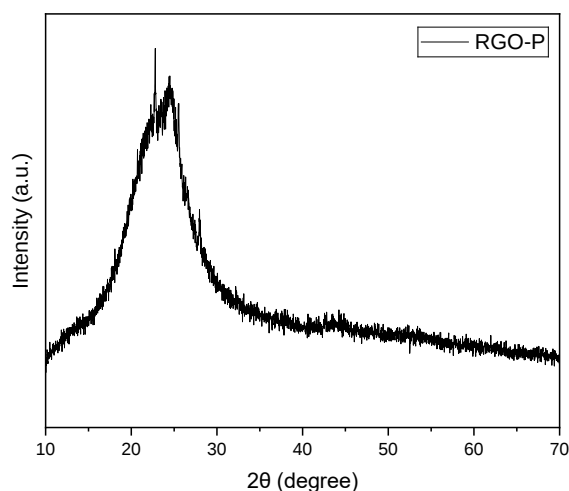


Figura 4. rGO-P (óxido de grafeno reducido dopado con fósforo).

Conclusiones

El rGO presentó un apilamiento ordenado y logró una reducción efectiva del contenido de oxígeno, lo que resultó en un material con propiedades estructurales deseadas.

Al dopar ambos materiales, se observó que el rGO dopado con nitrógeno y fósforo no deformaron la estructura cristalina de manera muy significativa. Esto sugiere que el dopaje con heteroátomos es efectivo en el rGO, ya que este material preserva mejor su organización estructural.

La efectividad del dopaje se puede deducir al comparar la intensidad y la posición de los picos en los patrones DRX, lo que revela una exitosa integración de los heteroátomos en la red de grafeno, así como un mejor mantenimiento de su integridad estructural.

En el contexto de su aplicación como electrodos en baterías de iones de litio, los materiales que podrían ser más eficientes son aquellos que presentan un mayor orden estructural. Estas características son beneficiosas gracias a una red de carbono más uniforme y con menos defectos.

Agradecimientos

Al Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, Universidad Autónoma Metropolitana- Azcapotzalco e Iztapalapa por el apoyo brindado para presentar este trabajo, así como al CONAHcyT por la beca recibida No. 1276760

Referencias

- Ankush D. Sontakke, Mihir K. Purkait, A brief review on graphene oxide Nanoscrolls: Structure, Synthesis, characterization and scope of applications, *Chemical Engineering Journal*, Volume 420, Part 1, (2021), 129914.
- Bychko, I., Abakumov, A., Didenko, O., Chen, M., Tang, J., & Strizhak, P. (2022). Differences in the structure and functionalities of graphene oxide and reduced graphene oxide obtained from graphite with various degrees of graphitization. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 164, 110614.
- Dae-Soo, Y., Dhrubajyoti, B., Shaukatali, I., Jinsol, P., Jong-Sung, Y., (2012). Phosphorusdoped ordered mesoporous carbons with different lengths as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction in alkaline media. *J. Am. Chem. Soc.* 134, 16127–16130
- Das, Tapas & Banerjee, Seemita & Kumar, Asheesh & Debnath, Anil & Vasanthakumaran, Sudarsan. (2019). Electrochemical performance of hydrothermally synthesized N-Doped reduced graphene oxide electrodes for supercapacitor application. *Solid State Sciences*. 96. 105952. 10.1016/j.solidstatesciences.2019.105952.
- Denis, P.A., (2010). Band gap opening of monolayer and bilayer graphene doped with aluminium, silicon, phosphorus, and sulfur. *Chem. Phys. Lett.* 492, 251–257.
- Denis, P.A., (2013). Concentration dependence of the band gaps of phosphorus and sulfur doped graphene. *Comput. Mater. Sci.* 67, 203–206.

Denis, P.A., (2017). Lithium adsorption on heteroatom mono and dual doped graphene. *Chem. Phys. Lett.* 672, 70–79.

Gualdrón-Reyes, Andrés & Melendez, Angel & Niño-Gómez, M. & Glez, Vicente & Carreño-Lizcano, Maria. (2015). Photoanodes modified with reduced graphene oxide to enhance photoelectrocatalytic performance of B-TiO₂ under visible light. *Revista de la Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.* 39. 77. 10.18257/raccefyn.252.

J.W. Lee, J.M. Ko, J.D. Kim, Hydrothermal preparation of nitrogen-doped Graphene sheets via hexamethylene tetramine for application as supercapacitor electrodes, *Electrochim. Acta* 85 (2012) 459-466.

Kumar, M.P.; Kesavan, T.; Kalita, G.; Ragupathy, P.; Narayanan, T.N.; Pattanayak, D.K. On the large capacitance of nitrogen doped graphene derived by a facile route. *RSC Adv.* (2014), 4, 38689–38697.

L. Sun, L. Wang, C. Tian, T. Tan, Y. Xie, K. Shi, M. Li, H. Fu, Nitrogen-doped graphene with high nitrogen level via a one-step hydrothermal reaction of Graphene oxide with urea for superior capacitive energy storage, *RSC Adv.* 2 (2012) 4498-4506.

Lavin-Lopez, M. D. P., Paton-Carrero, A., Sanchez-Silva, L., Valverde, J. L., & Romero, A. J. A. P. T. (2017). Influence of the reduction strategy in the synthesis of reduced graphene oxide. *Advanced Powder Technology*, 28(12), 3195-3203.

M. Wu, J. Liao, L. Yu, R. Lv, P. Li, W. Sun, R. Tan, X. Duan, L. Zhang, F. Li, J. Kim, K. H. Shin, H. Seok Park, W. Zhang, Z. Guo, H. Wang, Y. Tang, G. Gorgolis, C. Galiotis, *J. Ma, Chem. Asian J.* (2020), 15, 995.

Sanchez-Padilla, N. M., Benavides, R., Gallardo, C., Fernandez, S., De-Casas, E., & Morales-Acosta, D. (2021). Influence of doping level on the electrocatalytic properties for oxygen reduction reaction of N-doped reduced graphene oxide. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(51), 26040-26052.

Sharma, N., Sharma, V., Jain, Y., Kumari, M., Gupta, R., Sharma, S. K., & Sachdev, K. (2017), December). Synthesis and characterization of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO) for gas sensing application. In *Macromolecular symposia*, (Vol. 376, No. 1, p. 1700006).

Some, S., Km, J., Lee, K., Kulkarni, A., Yoon, Y., Lee, S., et al., (2012). Highly air-stable phosphorus-doped n-type graphene field-effect transistors. *Adv. Mater.* 24, 5481–5486.

Some, S., Shackery, I., Kim, S.J., Jun, S.C., (2015). Phosphors-doped graphene oxide layer as a highly efficient flame retardant. *Chem. Eur. J.* 21 (t).

T. Chen, et al., Applications of lithium-ion batteries in grid-scale energy storage systems. 26 (3) (2020) 208–217.

Tiwari, N., Kulkarni, S., & Materials Research Laboratory, Department of Physics, The Institute of Science, Dr. Homi Bhabha State University, Madam Cama Road, Mumbai-400032. (2022). Impact of current collector on supercapacitive performance of hydrothermally reduced graphene oxide electrode. *ES energy & environments*.

W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (6) (1958) 1339.

Yuan, Bihe & Xing, Weiyi & Hu, Yixin & Mu, Xiaowei & Wang, Junling & Tai, Qilong & Li, Guojun & Liu, Lu & Liew, K. & Hu, Yuan. (2016). Boron/phosphorus doping for retarding the oxidation of reduced graphene oxide. *Carbon*. 101. 10.1016/j.carbon.2016.01.080.

Y.H. Lee, K.H. Chang, C.C. Hu, Differentiate the pseudocapacitance and double-layer capacitance contributions for nitrogen-doped reduced graphene oxide in acidic and alkaline electrolytes, *J. Power Sources*, 227 (2013) 300-308.