

O61. INFLUENCIA DE LA MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE FIELTROS DE GRAFITO MEDIANTE DEPÓSITO ELECTROFORÉTICO DE NANOMATERIALES DE CARBONO EN SU RENDIMIENTO COMO ELECTRODOS EN BATERÍAS DE FLUJO REDOX DE VANADIO

Laura del Carmen García*, Zoraida González, Daniel Barreda, Victoria García, Clara Blanco, Ricardo Santamaría

Instituto de Ciencia y Tecnología del Carbono, INCAR-CSIC, Calle Francisco Pintado Fe, 26, 33011 Oviedo, Asturias

laura.dga@incarcsic.es

Palabras clave: baterías flujo redox, vanadio, materiales de carbono, depósito electroforético, electro-oxidación.

Introducción

La eficiencia energética de las baterías de flujo redox de vanadio (VFRB) depende en gran medida del rendimiento electroquímico de los electrodos que las integran. Con el fin de mejorar la actividad electrocatalítica de fieltros de grafito, comúnmente empleados en VFRB, se propone su modificación mediante el depósito electroforético de nanotubos de carbono oxidados o de materiales grafénicos. Con el objetivo de aclarar si la mejora observada se debe al depósito de nanomateriales de carbono o a la oxidación subyacente de las fibras, se comparó con un fieltro electro-oxidado.

Experimental

Nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs) (*Sigma-Aldrich*) fueron sometidos a oxidación química fuerte con $H_2SO_4:HNO_3$ 3:1 (oMWCNTs). El óxido de grafeno (GrO) se obtuvo mediante oxidación de grafito comercial (*Sigma-Aldrich*) siguiendo un método de Hummers modificado, seguido de un tratamiento de exfoliación en ultrasonidos de 8 h.

Fieltros comerciales grafitizados de base Rayon (*SGL Carbon*) fueron modificados mediante depósito electroforético (10 V, 4h) empleando como electrolitos suspensiones de 2000 ppm de oMWCNTs (*RY-oMWCNTs*) y GrO (*RY-GrO*) acidificadas con H_2SO_4 . Para la obtención del fieltro electro-oxidado (*RY-EO*) se siguió el mismo procedimiento, pero empleando como electrolito una disolución únicamente de H_2SO_4 .

Los diferentes fieltros fueron caracterizados mediante microanálisis elemental, adsorción de N_2 a 77K, SEM y XPS (Tabla 1 y Figura 1), y evaluados como electrodos en la semicelda positiva de la VFRB mediante voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia (Figura 2), comparando los resultados con el fieltro comercial *RY*.

Resultados y discusión

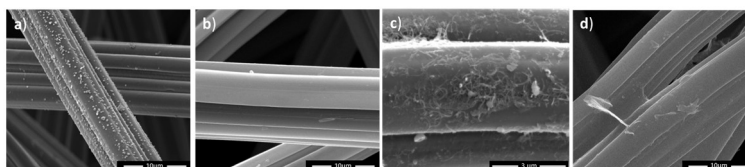


Figura 1. Imágenes SEM de *RY* (a), *RY-EO* (b), *RY-oMWCNTs* (c) and *RY-GrO* (d).

De acuerdo con las imágenes de SEM, el proceso de electro-oxidación (Figura 1b) elimina las impurezas del fieltro de partida dejando la superficie “limpia”. Los oMWCNTs (Figura 1c) se depositan sobre dicha superficie de manera heterogénea mientras que los GrO (Figura 1d) no sólo se depositan sobre la superficie de las fibras, sino también formando láminas interconectando fibras.

Además de los cambios morfológicos, los tres filtros modificados experimentan cambios significativos en su textura y química superficial. En todos los casos el área superficial específica (S_{BET}) aumenta con respecto al filtro comercial, al igual que el contenido en oxígeno total y superficial. Estos resultados ponen de manifiesto que ambos parámetros se ven influenciados no sólo por el depósito de nanomateriales, sino también por la oxidación subyacente que experimentan las fibras durante EPD.

Tabla 1. Características de los diferentes filtros ensayados.

Filtro	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	O (at %)	O (wt %)	Csp2 (%)	Csp3 (%)	C-OH (%)	C=O (%)	COOH (%)
RY	2	3.45	0.04	79.1	11.7	5.6	1.9	1.7
RY-EO	20	12.7	1.75	58.0	18.4	10.1	5.3	8.2
RY-oMWCNTs	37	9.9	2.21	66.7	14.9	7.0	4.1	7.3
RY-GrO	25	13.7	2.32	59.0	19.2	9.3	4.9	7.6

En cuanto al comportamiento electroquímico frente a las reacciones del par VO^{2+}/VO_2^+ en comparación con el material comercial original, los tres filtros modificados presentan un notable aumento en las intensidades de corriente asociadas a los procesos anódico y catódico, así como una mejor reversibilidad. Sin embargo, la actividad electrocatalítica de los filtros con nanomateriales depositados no dista de la del filtro electro-oxidado, corroborando que esta mejora se debe principalmente a la oxidación subyacente de las fibras durante el proceso de EPD. En consonancia, los gráficos de Nyquist correspondientes (Figura 2b) muestran una disminución en la resistencia a la transferencia electrónica de los materiales modificados, lo cual también se explica considerando la propia oxidación de las fibras como factor determinante.

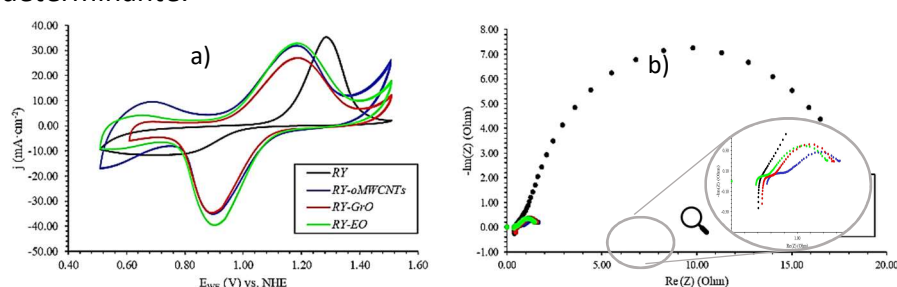


Figura 2 (a) Voltamperometría cíclica a 10 mVs⁻¹ y (b) gráfico Nyquist para los distintos electrodos a 1.000 V (vs. NHE) en VOSO₄ 0,05M en H₂SO₄ 1M.

Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos, a pesar del aumento de la superficie activa de los filtros modificados con oMWCNTs y GrO, es el filtro electro-oxidado el que presenta el mejor rendimiento frente a las reacciones del par VO^{2+}/VO_2^+ , atribuyendo así las mejoras electroquímicas observadas a las modificaciones texturales y al enriquecimiento de la química superficial de las fibras experimentado durante el EPD más que al depósito de nanomateriales en sí mismo.

Agradecimientos: Los autores agradecen la financiación recibida de la Agencia Estatal de Investigación (AEI/PID2019-104028RB-100), del Plan de Ciencia, Tecnología e Innovación del Principado de Asturias (PCTI-FICYT) a través de los fondos FEDER (IDI/2021/000015) y del programa del CSIC para el Plan de Recuperación, Transformación y Resiliencia, financiado por la Unión Europea (PTI+ TRANSENER Transición Energética Sostenible. TRE2103001). V.G. amplía su agradecimiento al Gobierno de España (Subprograma Ramón y Cajal, RYC2018-024404-I).