

Síntesis por deposición química en vapor de materiales carbonosos sobre óxidos de perovskita para la reacción de reducción de oxígeno

J.X. Flores-Lasluisa*, T. Servais, N. Job

Dept. Chemical Engineering, Liège Université, B6a, allée du 6 août 11, 4000 Liège, Belgium

jxflores@uliege.be

Palabras clave: CVD, óxido metálico, interacción fuerte, ORR.

Introducción

La reacción de reducción de oxígeno (ORR) juega un papel importante en el funcionamiento de dispositivos electroquímicos tales como la pila de combustible y baterías metal-aire. Dichos dispositivos son importantes para una transición más sostenible hacia el almacenamiento y generación de energía a partir de energías renovables. Sin embargo, la ORR presenta una cinética lenta siendo necesario el uso de catalizadores basados en metales nobles. Debido a las desventajas relacionadas con el agotamiento y el coste de estos metales nobles es importante encontrar alternativas para sustituirlos. Por lo tanto, los óxidos con estructura tipo perovskita se presentan como alternativa debido a la facilidad para modificar su composición química y así su actividad catalítica. No obstante, estos materiales poseen una baja conductividad eléctrica y área activa que limita su comportamiento catalítico, siendo necesario mezclarlos con materiales carbonosos. Además, el material carbonoso también puede participar activamente en la ORR actuando como co-catalizador generando peróxido que posteriormente se reducirá en los sitios catalíticos adyacentes [1]. El método más empleado para síntesis del material híbrido es una mezcla física. Sin embargo, una síntesis in-situ puede generar una interacción más íntima entre ambos componentes potenciando la actividad catalítica [2]. En este sentido, en este trabajo se plantea la síntesis de materiales híbridos generados mediante la deposición de material carbonoso sobre la perovskita $\text{LaMn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ a través de un método deposición química de vapor de etileno.

Experimental

La síntesis de la perovskita $\text{LaMn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ se llevó a cabo empleando nitratos de los cationes metálicos junto con los agentes quelantes EDTA y ácido cítrico [3]. Posteriormente, se realizó la deposición química en vapor (CVD por sus siglas en inglés) de etileno a 640°C sobre el óxido metálico durante tres tiempos de 10, 20 y 30 min. A continuación, se incrementó la temperatura a 900°C y se mantuvo durante 2 h en una atmósfera de nitrógeno. Los materiales sintetizados se caracterizaron mediante diferentes técnicas fisicoquímicas como XRD, XPS, SEM y TG. Las propiedades electroquímicas y actividad electrocatalítica se estudiaron mediante voltamperometría cíclica (CV) y curvas de polarización, respectivamente.

Resultados y discusión

El porcentaje de carbón depositado en el CVD se analizó mediante TG en aire observándose que a partir de 20 min de exposición a etileno el aumento es mínimo. Mediante XRD se pudo observar que la perovskita sufre un cambio estructural tras el procedimiento de CVD. Se puede observar que al aumentar el tiempo de exposición en el CVD aumenta la fase cristalina de $\text{La}(\text{OH})_3$ en detrimento de la fase Co. La generación de diferentes fases cristalinas puede afectar al comportamiento catalítico de los materiales. La microscopía SEM reveló la generación de nanotubos de carbón, siendo mayor su concentración en la muestra de 20 min. Las CVs muestran un aumento de la doble capa por la presencia del material carbonoso que favorece la conductividad eléctrica en especial en los materiales con mayor presencia de nanotubos. Además, los procesos redox relacionados con Mn son más pronunciados indicando una mayor concentración en superficie. Por lo tanto, tanto el aumento en la conductividad eléctrica como el aumento de especies Mn en superficie pueden ser los responsables del mejor comportamiento en la ORR (Fig. 1). Además, la interacción entre ambos componentes es mayor por la metodología de síntesis empleada, lo que favorece la transferencia electrónica.

Conclusiones

Tiempos superiores a 20 min en el CVD no incrementan significativamente el contenido en carbón. Sin embargo, independientemente del tiempo en el CVD se producen modificaciones en la estructura cristalina y química superficial de la perovskita $\text{LaMn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}$ lo que modifica su comportamiento catalítico. El aumento de la actividad catalítica puede estar relacionado con la mayor concentración en superficie de especies activas de Mn junto con una mayor presencia de carbón, lo cual contribuye a la mejora de la conductividad eléctrica. Además, la fuerte interacción generada entre ambos componentes favorece la transferencia electrónica en la reacción electroquímica.

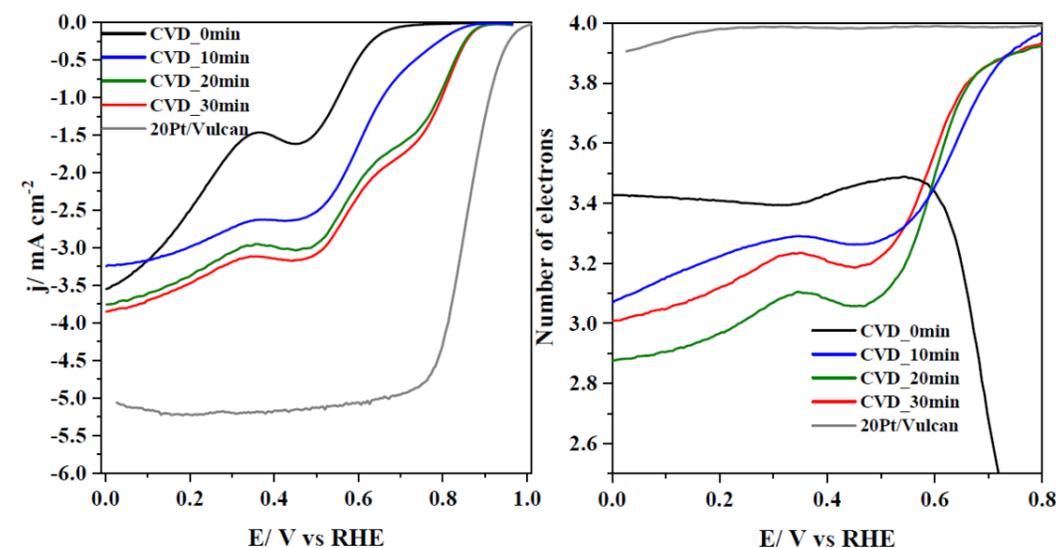


Figura 1. a) Curvas de polarización de las muestras en 0.1 M KOH saturado con O_2 a 1600 rpm; b) número de electrones involucrados en la ORR.

Agradecimientos

J.X.F.L. agradece a la Universidad de Lieja por el apoyo financiero a través de una beca postdoctoral (IPD-STEMA 2022-2024).

Referencias

- [1] J. X. Flores-Lasluisa, F. Huerta, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón, Carbon Material and Cobalt-Substitution Effects in the Electrochemical Behavior of LaMnO_3 for ORR and OER, *Nanomaterials*. 10 (2020) 2394.
- [2] T. Li, J. Liu, X. Jin, F. Wang, Y. Song, Composition-dependent electro-catalytic activities of covalent carbon- LaMnO_3 hybrids as synergistic catalysts for oxygen reduction reaction, *Electrochimica Acta*, 198 (2016), 115–126.
- [3] J. X. Flores-Lasluisa, F. Huerta, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón, Structural and morphological alterations induced by cobalt substitution in LaMnO_3 perovskites, *J Colloid Interface Sci.* 556 (2019) 658–666.