

Materiales compuestos de carbono dopado con nitrógeno y cobalto y cobre como catalizadores bifuncionales

J. Cebollada^{1*}, D. Sebastián², M. J. Lázaro², M.V. Martínez-Huerta¹

¹ Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP-CSIC), Marie Curie 2, Madrid 28049

² Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Miguel Luesma Castán 4, Zaragoza 50018

jesus.cebollada@csic.es

Palabras clave: carbono dopado con nitrógeno, catalizadores bifuncionales, reacciones electroquímicas de oxígeno, polidopamina.

Introducción

El hidrógeno es el vector energético que nos permitirá realizar la transición hacia nuevas energías limpias. Para ello es necesario encontrar catalizadores activos y de bajo coste para la producción y uso del hidrógeno en tecnologías, como las pilas de combustible regenerativas en una unidad (URFCs), evitando el uso de metales nobles (Pt, Ir, Ru). En este dispositivo, la reacción de reducción de oxígeno (ORR) y la reacción de evolución de oxígeno (OER) desempeñan roles vitales en el electrodo de oxígeno [1].

Se ha realizado un estudio de materiales compuestos basados en combinaciones de Cu y Co con una matriz de carbono dopada con nitrógeno como catalizadores bifuncionales activos para OER y ORR para su uso en URFC [2]. El objetivo de este trabajo ha sido optimizar la cantidad de metales en los composites manteniendo la misma actividad y estabilidad de los electrocatalizadores.

Experimental

Se han sintetizado composites de partículas de cobalto y cobre recubiertas de carbón dopados con nitrógeno variando las relaciones entre los metales. Esta síntesis se basa en la polimerización de la dopamina en presencia de las sales metálicas para realizar posteriormente una carbonización solvotermal (STC). Finalmente, se piroliza en atmósfera inerte. La relación dopamina metal se ha mantenido siempre en 2:1, pero la de Co:Cu se ha ido variando en 1:3, 1:1 y 3:1, siendo preparados 3 catalizadores $\text{Co}_{0.125}\text{Cu}_{0.375}\text{-NC}$, $\text{Co}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{-NC}$ y $\text{Co}_{0.375}\text{Cu}_{0.125}\text{-NC}$.

Los catalizadores han sido caracterizados mediante análisis químico (elemental, ICP-OES, XPS), XRD y microscopía electrónica. El comportamiento electroquímico hacia la ORR y OER se ha analizado con electrodo de disco-anillo rotatorio (RRDE) en NaOH 0.1 M. También se han realizado medidas de estabilidad bifuncional durante 50 ciclos de ORR y OER en presencia de oxígeno.

Resultado y discusión

Los catalizadores sintetizados presentan un contenido de nitrógeno de entre un 2.5 y un 3 % en peso procedente del precursor polimérico empleado para su síntesis y el contenido de metal varía entre un 24 y un 27 %. Los contenidos de Co y Cu mantienen una relación similar a la empleada en el proceso de síntesis, aunque se observa que el Co tiene mayor tendencia a quedar retenido en el polímero durante el proceso de polimerización, mientras que el Cu sufre una pequeña pérdida en el catalizador final, siendo las relaciones finales Co-Cu 1:2.2, 1.3:1 y 3.2:1 para los catalizadores $\text{Co}_{0.125}\text{Cu}_{0.375}\text{-NC}$, $\text{Co}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{-NC}$ y $\text{Co}_{0.375}\text{Cu}_{0.125}\text{-NC}$, respectivamente. A diferencia del contenido de metales en el catalizador, los espectros de XPS muestran que hay menos de un 4 % de metales en superficie y un alto contenido en C, lo que indica el recubrimiento de las partículas metálicas con capas de carbón una vez realizada la pirólisis.

Al aumentar el contenido de Co en los catalizadores se observa un aumento en el área microporosa y tamaños de poro de 1-2 nm. Este aumento también produce un descenso en la mesoporosidad, con tamaños de poro de 10 nm, y en el catalizador con más contenido de Co, $\text{Co}_{0.375}\text{Cu}_{0.125}\text{-NC}$, hay presente macroporosidad.

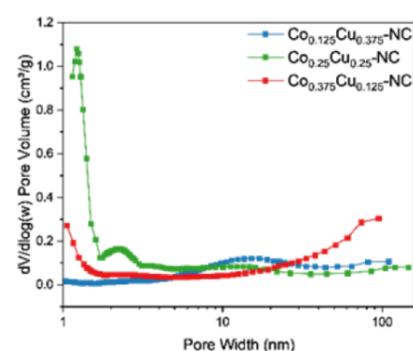


Figura 1. Distribución del tamaño de poro.

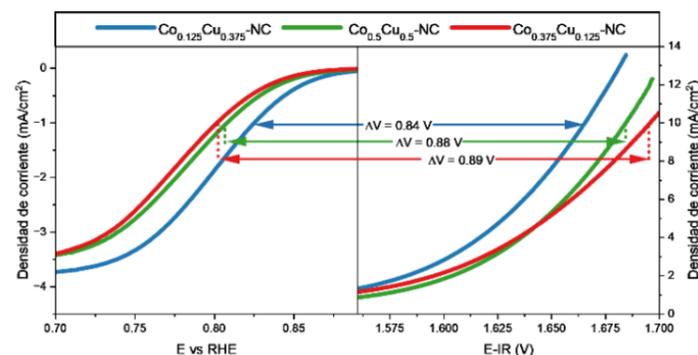


Figura 2. Curvas de polarización de la ORR y OER.

El grado de bifuncionalidad, calculado como la suma de los sobrepotenciales de la ORR y OER, es mejor que el de los catalizadores comerciales de Pt/C 20% y de IrO₂. El catalizador $\text{Co}_{0.125}\text{Cu}_{0.375}\text{-NC}$ presenta la mejor actividad para ambas reacciones, con una suma de sobrepotenciales de 0.84 V, y el aumento de la relación Co:Cu disminuye la actividad hacia las reacciones del electrodo de oxígeno, con valores de 0.88 y 0.89 V para $\text{Co}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{-NC}$ y $\text{Co}_{0.375}\text{Cu}_{0.125}\text{-NC}$, respectivamente.

Conclusiones

Se han sintetizado satisfactoriamente catalizadores bifuncionales disminuyendo la composición metálica y los resultados muestran como la sinergia entre el Co y el Cu tienen potencial para utilizarse en URFC. Es interesante destacar como el Cu no resulta activo para la OER, pero con una baja cantidad de Co muestra los mejores resultados de la serie, debido a la mesoporosidad y la baja microporosidad que genera el Co.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación y a la Agencia Estatal de Investigación (MCIN/AEI/10.13039/501100011033) la financiación recibida con los proyectos de investigación PID2020-115848RB-C21 y PID2020-115848RB-C22 y al Gobierno de Aragón la financiación al grupo T0620R. Además J. Cebollada quiere agradecer la ayuda PRE2018-084842 financiada por MCIN/AEI/10.13039/501100011033.

Referencias

- [1] S. Zhao, L. Yan, H. Luo, W. Mustain, H. Xu, Recent progress and perspectives of bifunctional oxygen reduction/evolution catalyst development for regenerative anion exchange membrane fuel cells, *Nano Energy*. 47 (2018) 172–198. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.02.015>.
- [2] J. Cebollada, D. Sebastián, M.J. Lázaro, M.V. Martínez-Huerta, Carbonized Polydopamine-Based Nanocomposites: The Effect of Transition Metals on the Oxygen Electrocatalytic Activity, *Nanomaterials*. 13 (2023). <https://doi.org/10.3399/nano13091549>.