

Cobalto atómicamente disperso en carbón poroso dopado con nitrógeno a partir de la carbonización de ZIF-8 para la ORR

Javier Hernández-Ferrer¹, Mario Gracia-Martín¹, Ana M. Benito¹, Wolfgang K. Maser¹, Enrique García-Bordejé^{1*}

¹ Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Miguel Luesma Castán 4, E-50018 Zaragoza, Spain

jegarcia@icb.csic.es

Palabras clave: material de carbono dopado con nitrógeno, Co atómico, electrocatalizador, reducción de oxígeno, MOF.

Introducción

La reducción electroquímica de oxígeno es una reacción de gran importancia para la transición energética ya que está en la base de las pilas de combustible y las baterías de aire. El reto que existe actualmente es aumentar la actividad másica a la vez que evitar o reducir el uso de metales nobles. Especies del tipo metal transición-N-C, que imitan ftalocianinas se han demostrado como una buena alternativa para obtener una alta actividad másica [1] [10]. Estas especies se podrían preparar por la carbonización controlada de MOFs ya que estos contienen tanto metales como nitrógenos atómicamente dispersos. Algunos trabajos pioneros carbonizaron ZIF-67 [16] or ZIF-8 [17] con metales. En estos trabajos se realizó un lavado ácido para eliminar las nanopartículas formadas, pero aun así quedaban nanopartículas encapsuladas reduciendo la actividad másica en la ORR.

En este trabajo hemos carbonizado ZIF8 con y sin impregnación de 0.9 wt% Co y lo hemos carbonizado a tres temperaturas diferentes, 700 °C, 900 °C y 1000 °C. Los carbones dopados con nitrógeno se han caracterizado exhaustivamente y se han probado en la ORR tanto en medio neutro como básico. De esa manera ha sido posible poner algo de luz el efecto de la temperatura de carbonización y en el efecto de la presencia de Co en las propiedades de los materiales carbonosos y en su comportamiento electrocatalítico en la ORR.

Experimental

ZIF8 (Basolite® Z1200) fue carbonizada en atmosfera de N₂ un crisol dentro de un horno horizontal. Para impregnar cobalto, 200 mg de ZIF6 se disperse 20 mL de etanol usando un baño de ultrasonidos. Posteriormente se añadieron gota a gota 25 µL de una solución 100 mg mL⁻¹ de Co(NO₃)₂ en etanol y se dejó agitando vigorosamente 24 horas. Posteriormente, se separó el sólido por centrifugación a 5000 rpm, se redispersó en 10 mL de etanol y se volvió a separar. Los electrocatalizadores se caracterizaron por TGA-TPD en flujo de Ar, Raman, adsorción de N₂ a 77 K (BET), X-ray photoelectron spectroscopy y HR-TEM and HAADF-STEM. Los experimentos de electrodo de disco rotatorio (Pine instruments) se realizaron con un potentiostato Autolab PGSTAT30 y una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹. Electrodo de Ag/AgCl y de alambre de Pt se usaron como electrodos de referencia y contraelectrodos respectivamente. Los experimentos se realizaron tanto en medio neutro (0.1 M Na₂SO₄) como en medio básico (0.1 M KOH). Para la preparación de la tinta se mezclaron 10.0 mg de catalizador, 5 mL isopropanol y 50 µL de Nafion (5 wt%).

Resultado y discusión

Se ha estudiado sistemáticamente la evolución de la porosidad y composición de ZIF-8 durante la pirólisis diferentes temperaturas, con y sin la impregnación de cantidades menores (<1 wt%) de precursor de cobalto. La carbonización mantiene la morfología poliédrica de las partículas de ZIF-8 (Figuras 1 a y b) pero la porosidad sufre variaciones significativas. Cuando ZIF8 se carboniza a 700 °C, sufre una disminución muy drástica del área superficial y un encogimiento del tamaño de poro debido a la eliminación de heteroátomos (N,H). Cuando la pirólisis se realiza a temperaturas superiores (900 °C y 1000 °C) el área superficial aumenta con respecto a 700 °C debido a que los microporos se ensanchan y se crean ultramicroporos. Esto se debe principalmente a la vaporización del Zn, que también conlleva un aumento de los defectos como se ha observado por espectroscopía Raman.

La impregnación de nitrato de cobalto previo a la carbonización contribuye a aumentar el área superficial, especialmente de mesoporos a expensas de los microporos y favorece la grafitización formando nanoestructuras de carbono alrededor de las partículas poliédricas (Figuras 1 b y c). El efecto conjunto de la temperatura de carbonización más alta (1000 °C) y la presencia de Co, conduce a un aumento dramático de los ultramicroporos. La caracterización por XRD, STEM-HAADF y XPS sugiere que los metales están estabilizados a altas temperaturas como átomos o pocos átomos debido posiblemente al enlace con el nitrógeno de la estructura (4.5 wt% N). El ensayo de los materiales carbonosos como electrocatalizadores en la ORR tanto en medio neutro (0.1 M Na₂SO₄) como en alcalino (0.1M KOH) revela que el potencial de "onset" es más positivo y la corriente límite y el número de electrones intercambiados aumenta hasta 4 cuando la temperatura de carbonización aumenta y en la presencia de Co. El comportamiento electrocatalítico es comparable al de 20 wt% Pt en vulcan XC72, pero con mucho menos contenido metálico y evitando el uso de PGMs [4].

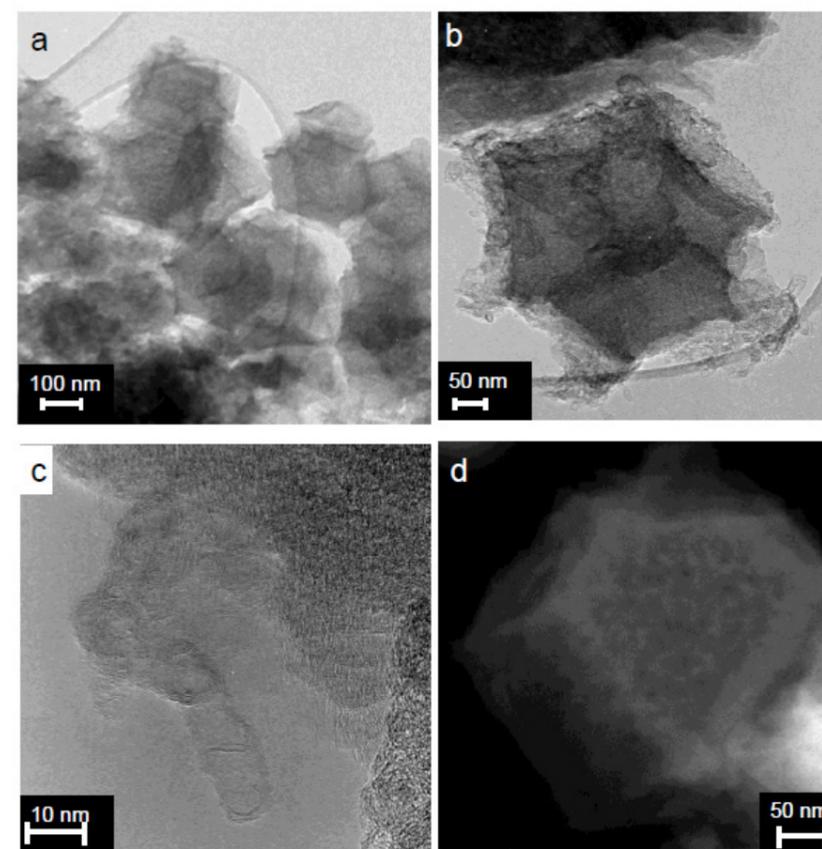


Figura 1. Imágenes representativas de TEM (a,b,c) y HAADF-STEM (d) de ZIF8Co carbonizado a 1000 °C

Agradecimientos

Proyectos PID2020-119160RB-C21 y PID2019-104272RB-C51 financiados por gobierno de Aragón (Aragón T03_20R) y MCIN/AEI/10.13039/501100011033.

Referencias

- [1] Zhang W, Meeus E.J, Wang L, Zhang LH, Yang S, de Bruin B, Reek J.N.H, Yu F, ChemSusChem. 2021; e202102379.
- [2] Ma S, Goenaga G.A, Call A.V, Liu D.J, Chem. Eur. J. 2011;17:2063–2067.
- [3] Xia B.Y., Yan Y., Li V, Wu H.B., Lou X.W, Wang X., Nat. Energy; 2016; 1: 15006.
- [4] Hernández-Ferrer J, Gracia-Martín M, Benito A, Maser W, García-Bordejé E. Catal. Tod. 2023;423: 113993.