

Electrocatalizadores basados en $\text{SrMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ y negro de carbón. Comportamiento en la batería zinc-aire

P. Riquelme-García^{1*}, M. García-Rodríguez¹, J. X. Flores-Lasluisa^{1,2}, D. Cazorla-Amorós³, E. Morallón¹

¹Dept. Química Física e Instituto de Materiales, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080, Alicante, España.

²University of Liège, Department of Chemical Engineering – Nanomaterials, Catalysis, Electrochemistry, B6a, Quartier Agora, Allée du six Août 11, Liège 4000, Belgium.

³Dept. Química Inorgánica e Instituto de Materiales, Universidad de Alicante, Ap. 99, E-03080, Alicante, España.

paula.riquelme@ua.es

Palabras clave: electrocatalizador bifuncional, óxidos metálicos, estructura perovskita, negro de carbón, batería Zn – aire.

Introducción

Los dispositivos electroquímicos para el almacenamiento y la producción de energía se proponen como una alternativa a las fuentes tradicionales de generación de energía como los combustibles fósiles, para paliar así el cambio climático. Dentro de los dispositivos electroquímicos, destacan las baterías Zn – aire por presentar mayor densidad energética teórica que las baterías ion-Li. En estos dispositivos, durante el proceso de descarga y carga de la batería tienen lugar la reacción reducción de oxígeno (ORR) y la reacción de desprendimiento de oxígeno (OER), respectivamente. Estas reacciones están impedidas cinéticamente, siendo necesario el uso electrocatalizadores bifuncionales específicos, basados en elementos abundantes y de bajo coste. Los óxidos metálicos con estructura perovskita (ABO_3), resultan prometedores por sus propiedades electrónicas y su alta flexibilidad estructural. Sin embargo, con tal de obtener una buena actividad del electrocatalizador, se precisa del uso de materiales carbonosos para aumentar la conductividad eléctrica y mejorar el comportamiento electroquímico. El objetivo de este trabajo es la síntesis electrocatalizadores de fórmula $\text{SrMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ con distinta proporción de Mn y Co y mezclados con negro de carbón para la aplicación en baterías Zn – aire.

Experimental

La síntesis de los compuestos $\text{SrMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ se ha llevado a cabo mediante el método sol – gel[1]. Se utilizó una relación 2:3:1:1 molar para EDTA, ácido cítrico, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ y la suma de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Se añadieron las cantidades estequiométricas de precursores metálicos y ácido cítrico a la disolución de EDTA junto con NH_3 hasta obtener un pH de 9. A continuación, la disolución se agitó a 80 °C y posteriormente se secó a 150 °C para obtener el gel. Seguidamente, el gel se calcinó a 500 °C durante 1 h hasta obtener un producto esponjoso. Finalmente, este producto se molió y se calcinó a diferentes temperaturas para formar los óxidos metálicos de perovskita. Los compuestos $\text{SrMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ se mezclaron con negro de carbón (Vulcan) en una proporción 1:1 mediante el molino de bolas. Los compuestos se caracterizaron por diferentes técnicas físico – químicas y electroquímicas, y la mejor muestra se probó en una batería Zn-aire).

Resultados y discusión

Mediante DRX se confirma la presencia de compuestos con estructura perovskita formándose dos fases diferenciadas correspondientes a las perovskitas con contenido en Mn y Co respectivamente. Además, tras la calcinación a 900°C se observa la eliminación de la fase de impurezas de SrCO_3 que se forma a 700°C. Los resultados de las medidas electrocatalíticas demuestran una excelente electroactividad de la muestra SrMnO_3 – Vulcan (VSMO) para la ORR obteniendo un potencial de inicio de reacción de 0.86 V vs RHE y un número de electrones transferidos cercano a 4; para la OER, destaca la muestra SrCoO_3 – Vulcan (VSCO) obteniendo un potencial de inicio de 1.57 V a 1 mA cm^{-2} . La muestra VSCO presenta el valor de índice de bifuncionalidad más bajo, indicando una mayor actividad bifuncional para ORR y OER. Esta muestra se estudió en una batería Zn – aire, obteniendo un mejor comportamiento que el catalizador comercial Pt/C con una durabilidad de 12 h tras continuos ciclos carga – descarga a 5 mA cm^{-2} .

Conclusiones

En este trabajo se ha sintetizado mediante el método sol - gel electrocatalizadores basados en óxidos metálicos con estructura perovskita con alta cristalinidad mezclados con Vulcan para mejorar la conductividad eléctrica. Se comprueba que con la calcinación a 900°C se elimina la fase de impurezas de SrCO_3 . Los resultados de la actividad electrocatalítica para ORR y OER demuestran una buena actividad bifuncional para la muestra VSCO, por ello se estudió en la batería Zn – aire obteniendo un mejor comportamiento que el catalizador comercial Pt/C.

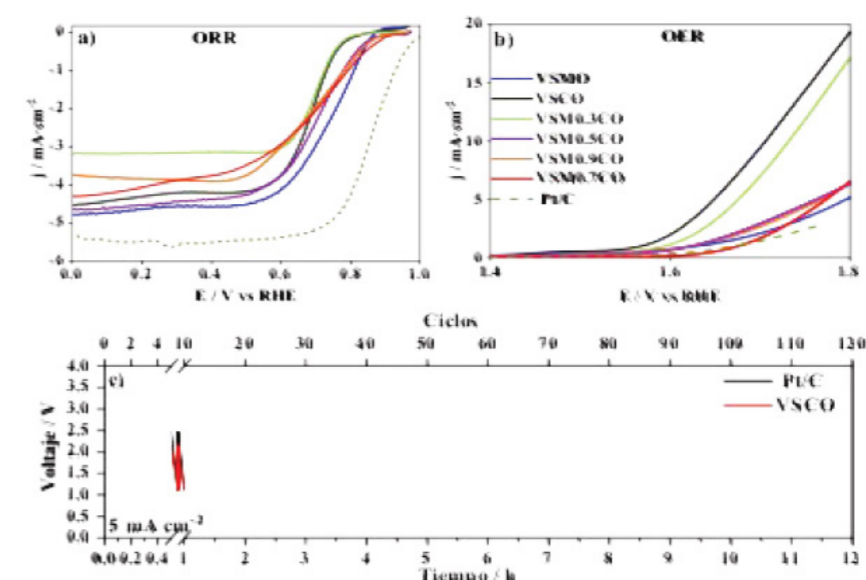


Figura 1. Curvas LSV a 1600 rpm en medio KOH 0.1 M a 5 mV/s para a) ORR y b) OER. C) Experimento de estabilidad en ciclos de carga – descarga en batería Zn-aire para VSCO y Pt/C a 5 mA cm^{-2} .

Agradecimientos

Los autores agradecen al PID2019-105923RB-I00 proyecto financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033. J.X. Flores-Lasluisa agradece al MICINN por el contrato FPI (BES-2017-081598) y M. García-Rodríguez agradece al Ministerio de Universidades por la ayuda FPU20-01746.

Referencias

[1] J. X. Flores-Lasluisa, F. Huerta, D. Cazorla-Amorós, and E. Morallón, Structural and morphological alterations induced by cobalt substitution in LaMnO_3 perovskites, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 556, 658-666.