

**XXXV REUNIÓN DEL GRUPO DE ELECTROQUÍMICA DE LA REAL
SOCIEDAD ESPAÑOLA DE QUÍMICA Y 1^{ER} SIMPOSIO E3 DEL
MEDITERRANEO: ELECTROQUÍMICA PARA LA ENERGÍA Y EL MEDIOAMBIENTE**

14 - 16 de Julio • Burgos • España



Catalizadores basados en metales alternativos al platino para la reacción de reducción de oxígeno.

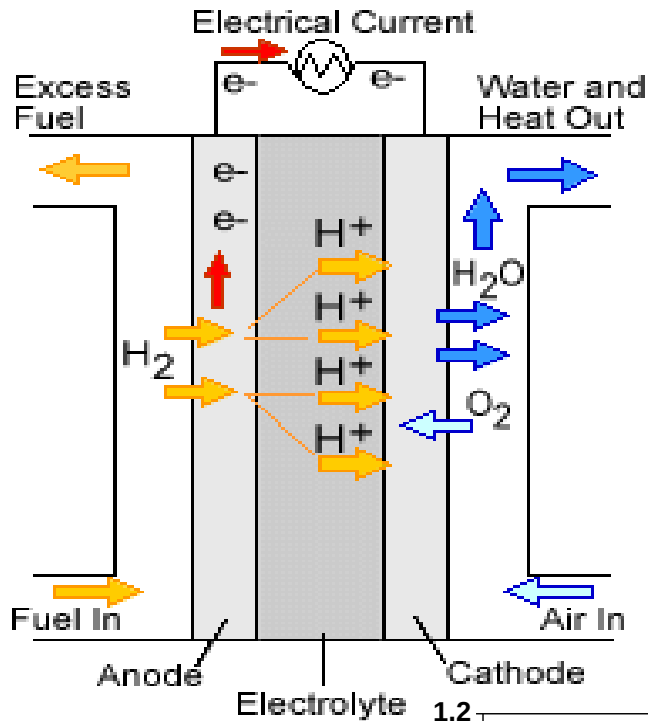
Carlota Domínguez¹

Directores: Dr. Francisco José Pérez Alonso y Dr. José Luis Gómez de la Fuente

¹Grupo de Energía y Química Sostenibles (EQS), Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, C/ Marie Curie, 2, L10. 28049 Madrid, Spain.

- **Introducción.**
- **Plan de trabajo.**
- **Resultados iniciales**
 - Influencia de la naturaleza del metal de transición (Fe, Co y Mn) en la actividad en la ORR de catalizadores sin metales nobles.
 - Influencia del electrolito en la actividad en la ORR de catalizadores sin metales nobles.
 - Efecto de la adsorción del sulfato en la actividad en la ORR de catalizadores sin metales nobles..
- **Conclusiones.**

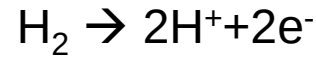
INTRODUCCIÓN



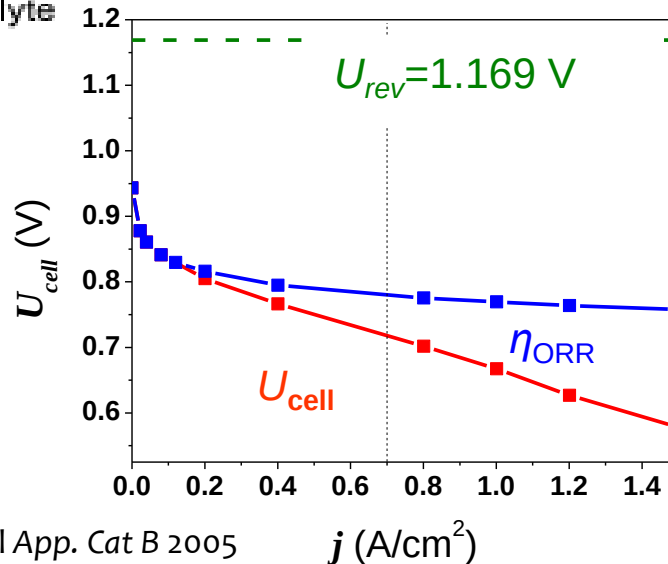
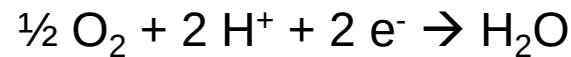
- Reacción global:



- Reacción de oxidación de hidrógeno (HOR) en el ánodo:



- Reacción de reducción de oxígeno (ORR) en el cátodo:



~75 % de la energía perdida se debe a la lenta cinética de la ORR, incluso empleando Pt como electrocatalizador

INTRODUCCIÓN

- Necesidad de reducir la carga de Pt en el cátodo (ORR)

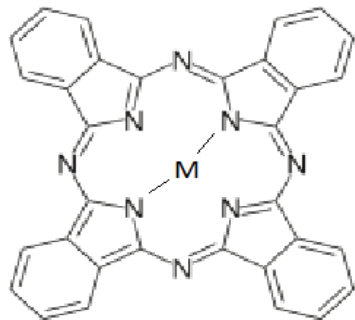
-Aleando Pt con otros metales.

-Usar láminas delgadas de Pt o estructura tipo core-shell.

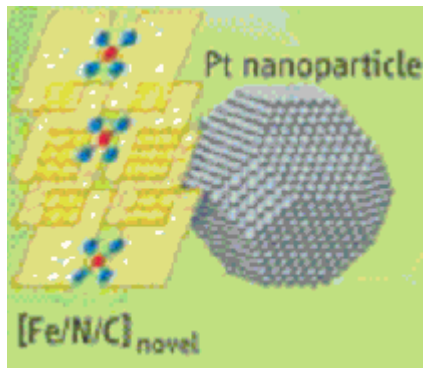
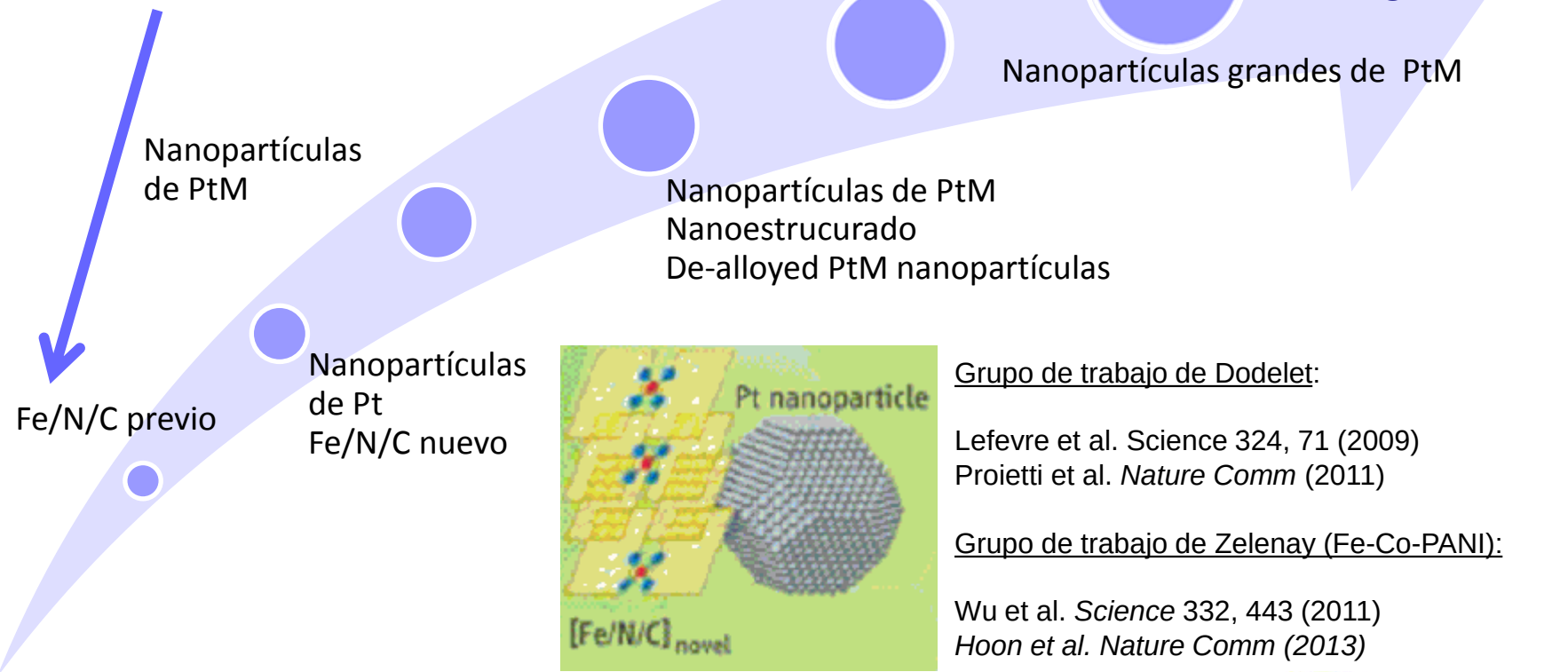
-Reemplazar el Pt por otros metales abundantes, activos y estables para la ORR.

Gasteiger et al *App. Cat B* 2005; Wagner et al, *J. Phys. Chem Lett.* 2010; Gasteiger et al. in *Hydrogen Fuel Cells: Fundamentals and Applications*, Wiley-CPH, 2010.
Stephens et al. *Energy. Environ. Sci.* 2012, 5 6744

INTRODUCCIÓN



Nature. Jasinski, R. 201, 1964, pp. 1212-1213.



Grupo de trabajo de Dodelet:

Lefevre et al. *Science* 324, 71 (2009)

Proietti et al. *Nature Comm* (2011)

Grupo de trabajo de Zelenay (Fe-Co-PANI):

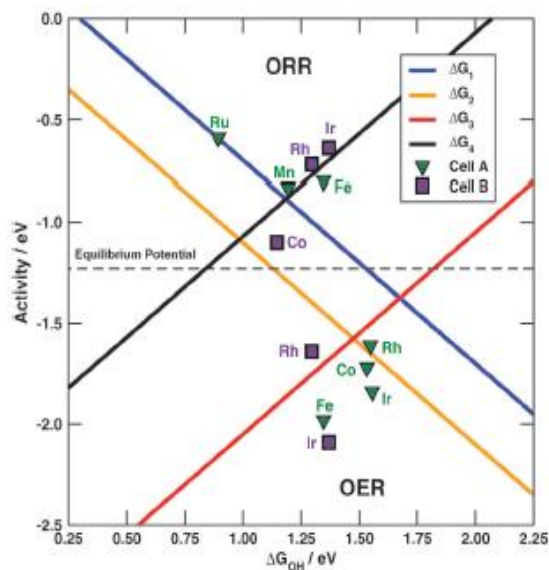
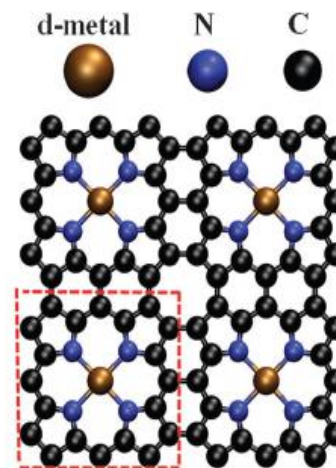
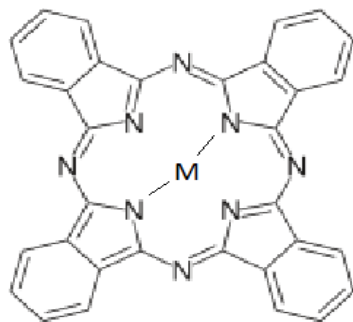
Wu et al. *Science* 332, 443 (2011)

Hoon et al. *Nature Comm* (2013)

INTRODUCCIÓN

Non Metal Precious catalysts (NMPC)

Nature. Jasinski, R. 201, 1964, pp. 1212-1213.

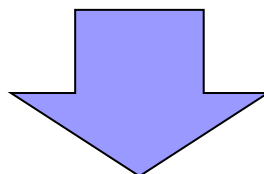


○ Influencia del metal de transición en la ORR

Actividad para la ORR: $Mn > Co \sim Fe$

OBJETIVO

- ¿Cuál es la naturaleza del centro activo?
- ¿Cuál es la influencia de los diferentes metales empleados?
- ¿Cómo incrementar la densidad y accesibilidad de los centros activos?
- ¿Cómo incrementar la estabilidad?



Optimización de los electrocatalizadores sin metales nobles para la reacción de reducción de oxígeno (ORR)

- ✓ Identificación de la composición óptima del par M/L (M=Fe, Co, Mn; L= N, P, B). Optimización del método de síntesis.
- ✓ Aumento de la densidad y accesibilidad a los centros activos.
- ✓ Relación estructura-actividad.

PLAN DE TRABAJO

Síntesis de electrocatalizadores libres de metales nobles

- Influencia del metal noble
- Optimización del método de síntesis
- Efecto de la sustitución parcial de N por B y/o P

Medidas de actividad en celda electroquímica y pila de combustible

- Estudio de la actividad ORR en celda electroquímica
- Estudio de la actividad ORR en monocelda
- Estudio de la estabilidad de los electrocatalizadores

Caracterización del centro activo

- Caracterización mediante técnicas convencionales
- Caracterización mediante técnicas avanzadas

1^{er} año 2^o año 3^{er} año

PLAN DE TRABAJO

METODOLOGÍA DE TRABAJO

Síntesis de electro-catalizadores libres de metales nobles

- Síntesis química y física.
- Evaluación del tratamientos térmico en distintas atmósferas..
- Optimización de los precursores.

Medidas de actividad en celda electroquímica y pila de combustible

- Estudio de **la actividad ORR en celda electroquímica**, mediante la obtención de las curvas cinéticas en un electrodo rotatorio de disco anillo y determinación de las constantes cinéticas de los mismos.
- Estudio de **la actividad ORR en monocelda** de los mejores catalizadores.

Caracterización del centro activo

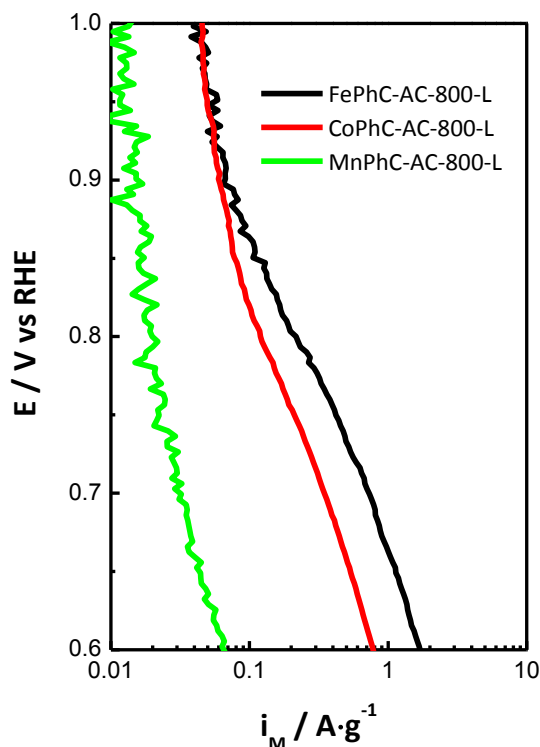
- Caracterización mediante técnicas convencionales.
 - *Análisis químico elemental*
 - *Isotermas de adsorción.*
 - *Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos-X*
 - *Difracción de Rayos-X*
 - *Espectroscopía Raman.*
- Caracterización mediante técnicas avanzadas
 - *Espectroscopía de Mössbauer (se realizará en colaboración con la UAM).*
 - *Espectroscopia infrarroja FTIR in situ acoplada a celda electroquímica.*
 - *Microscopía electrónica de alta resolución.*

RESULTADOS INICIALES

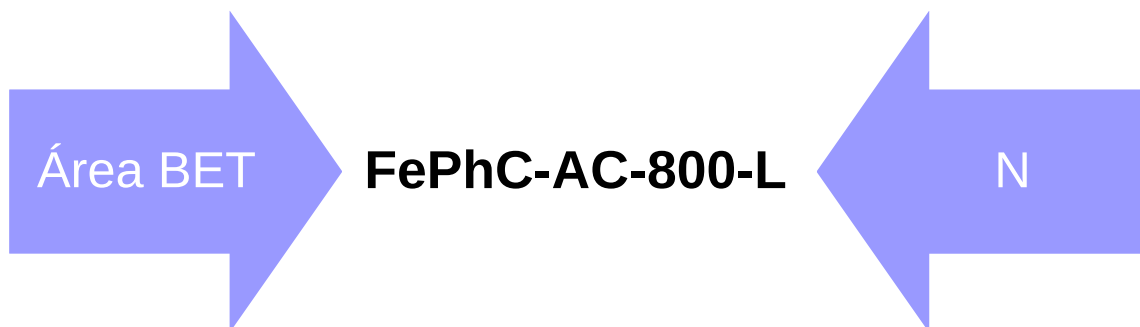
ESTUDIO DEL EFECTO DE METALES (Fe, Co y Mn) EN LA ORR

Método de síntesis: IMPREGNACIÓN

	% wt N	Área BET / $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	XPS	
			N/C	M/C
FePhC-AC-800-L	4.7	92.3	0.04	0.002
CoPhC-AC-800-L	7.8	57.5	0.08	0.005
MnPhC-AC-800-L	5.9	16.2	0.07	0.004

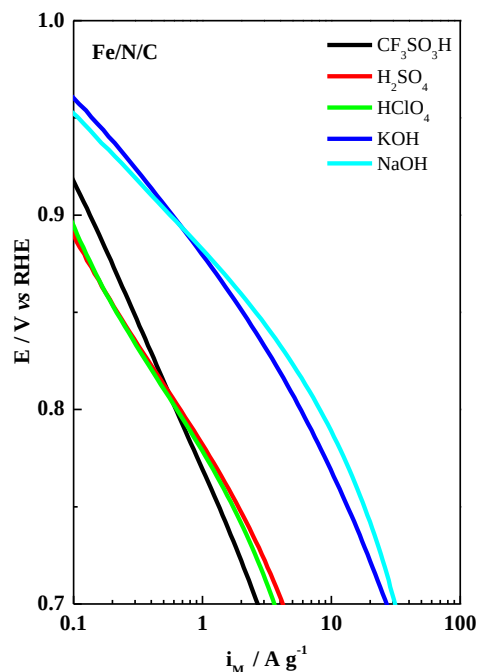
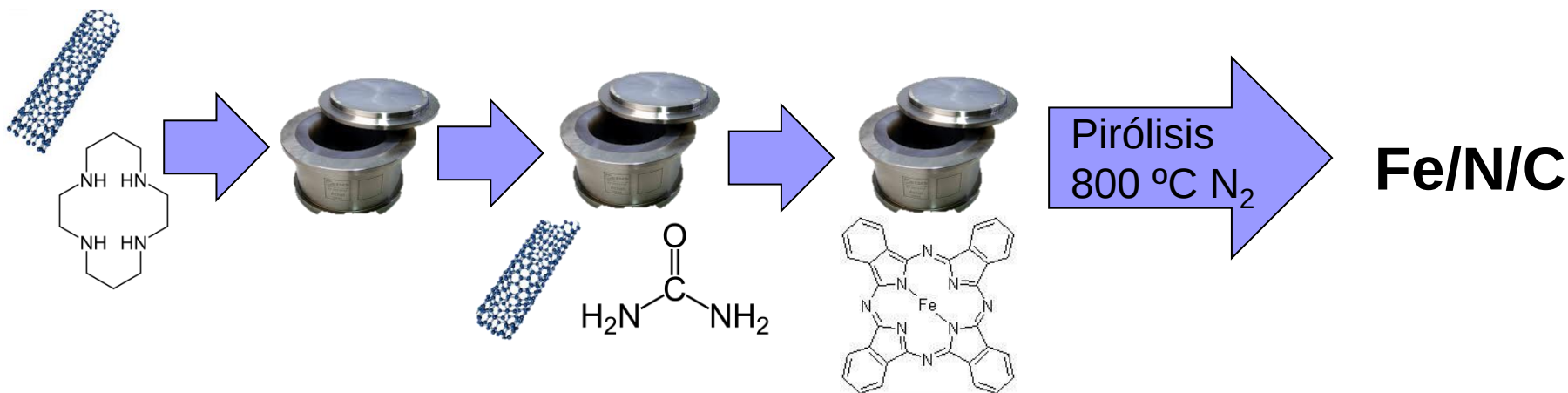


La cantidad de N incorporado depende del precursor metálico empleado.



RESULTADOS INICIALES

EFFECTO DEL ELECTROLITO EN LA ACTIVIDAD PARA LA ORR



Electrolito	Potencial de inicio / V	i _M at 0.8 V / A/g
CF ₃ SO ₃ H	0.88	0.60
H ₂ SO ₄	0.86	0.63
HClO ₄	0.86	0.59
KOH	0.95	5.50
NaOH	0.94	7.70

- *Mayor actividad en medio básico.*
- *No hay una influencia significativa de la naturaleza del electrolito a un mismo pH.*

RESULTADOS INICIALES

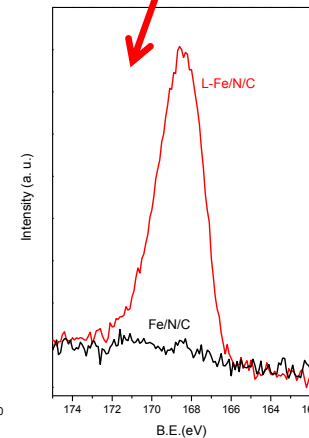
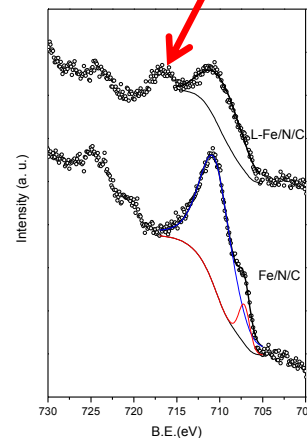
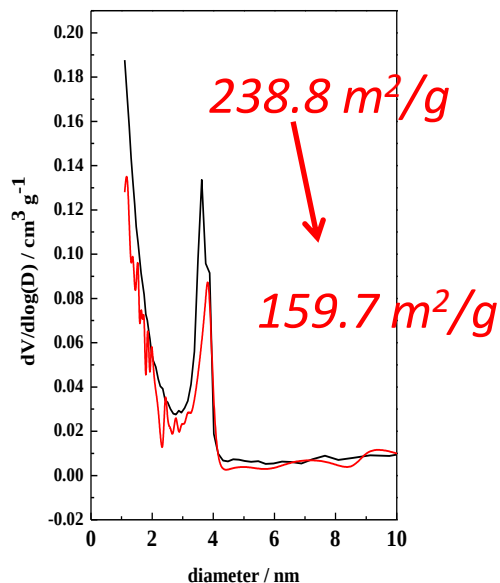
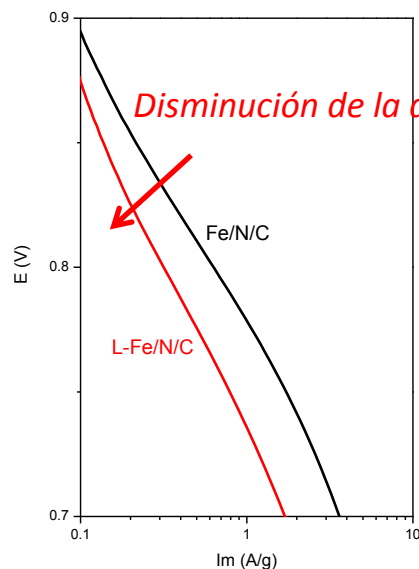
EFECTO DE LA ADSORCIÓN DEL SULFATO EN LA ACTIVIDAD PARA LA ORR

Fe/N/C

Leaching H_2SO_4 0.5 M
60°C

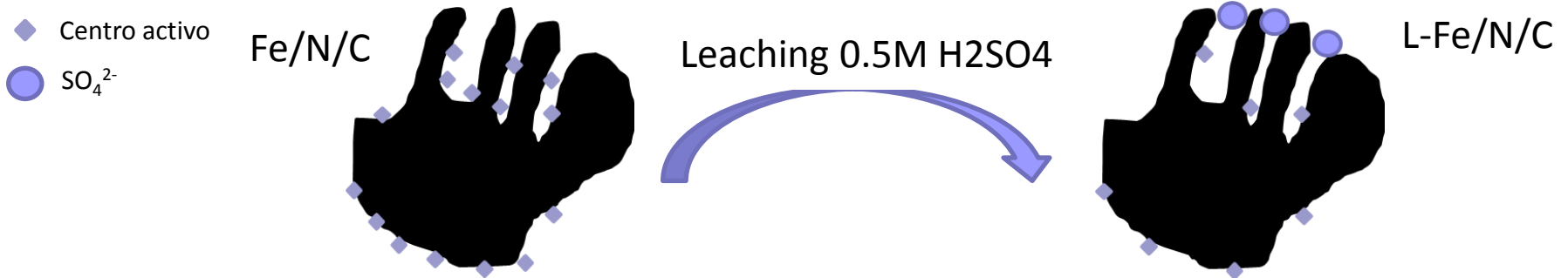
L-Fe/N/C

	Análisis elemental		XPS		
	% wt N	% wt S	N/C	Fe/C	S/C
Fe/N/C	3.9	0.20	0.041	0.005	-
L-Fe/N/C	3.9	0.90	0.042	0.002	0.002

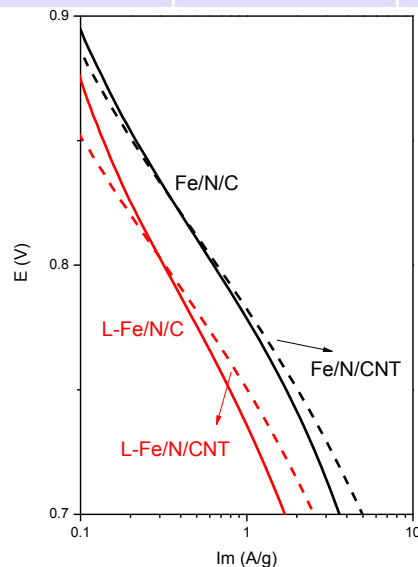


RESULTADOS INICIALES

EFECTO DE LA ADSORCIÓN DEL SULFATO EN LA ACTIVIDAD PARA LA ORR



	Análisis elemental		XPS			Área BET / m^2g^{-1}
	% wt N	% wt S	N/C	Fe/C	S/C	
Fe/N/C	3.9	0.20	0.041	0.005	-	238.8
L-Fe/N/C	3.9	0.90	0.042	0.002	0.002	159.7
Fe/N/CNT	2.5	0.01	0.026	0.0020	-	160.6
L-Fe/N/CNT	2.6	0.28	0.024	0.0010	0.001	145.1



- Comportamiento similar independientemente del sustrato carbonoso CNTs o CA.
- El bloqueo de los microporos no causa la pérdida de actividad. Os resultados indican que el sulfato se adsorbe sobre el centro activo

CONCLUSIONES

- El uso de Fe en NMPCs proporciona una mayor actividad para la ORR , mejorando los valores obtenidos para el Co y el Mn.
- Los electrocatalizadores basados Fe/N/C presentan una mayor actividad para la ORR en medios alcalinos.
- La reacción de reducción de oxígeno no se ve afectada por la naturaleza del electrolito aun mismo pH de trabajo.
- La actividad para la ORR disminuye después del lavado en ácido, independientemente del la naturaleza del sustrato de carbono (carbón acitvo o nanotubos de carbono).

AGRADECIMIENTOS

- ❑ El proyecto ha sido financiado por el Deanship of Scientific Research (DSR), King Abdulaziz University, Jeddah, bajo la subención número (D-006-432).
- ❑ Los autores también agradecen el apoyo técnico y financiero a DSR. El apoyo económico de los proyectos ENE2010-15381 del Ministerio de Ciencia e Innovación y del proyecto 201080E116 del CSIC.

Gracias por su atención