

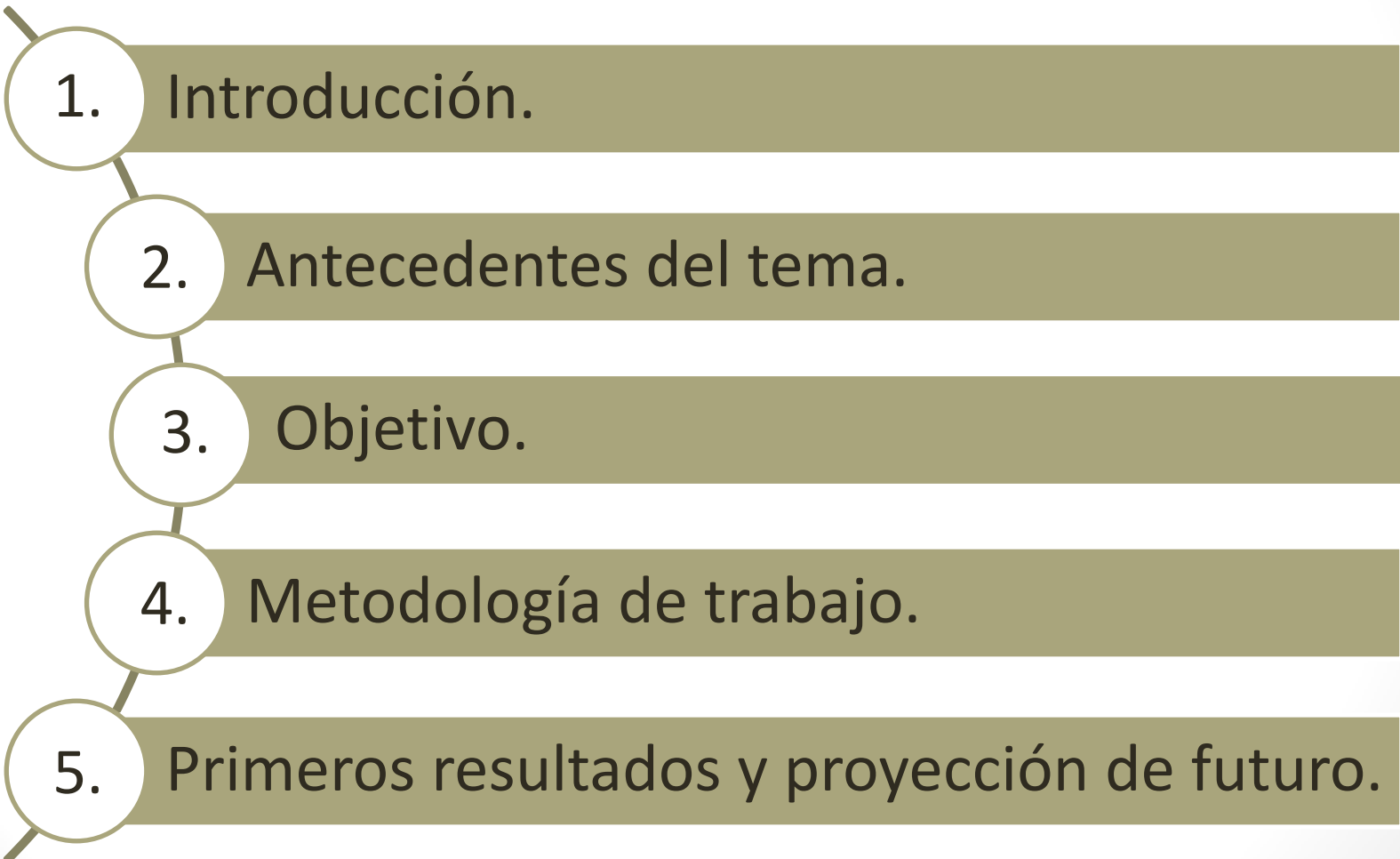
Composites basados en grafeno para la conversión y almacenamiento de energía electroquímica.

José Manuel Luque Centeno.

Grupo de conversión de combustibles.

Instituto de Carboquímica - CSIC.

Índice.



1. Introducción.

2. Antecedentes del tema.

3. Objetivo.

4. Metodología de trabajo.

5. Primeros resultados y proyección de futuro.

Introducción.

Energías Renovables



Problema.

La energía generada es difícil de almacenar.

Posible solución.

Dispositivos de conversión electroquímica de energía.

Electrolizadores.

Pilas de Combustible.

Introducción

Antecedentes del tema.

Objetivo.

Metodología de trabajo.

Primeros resultados.

Introducción.

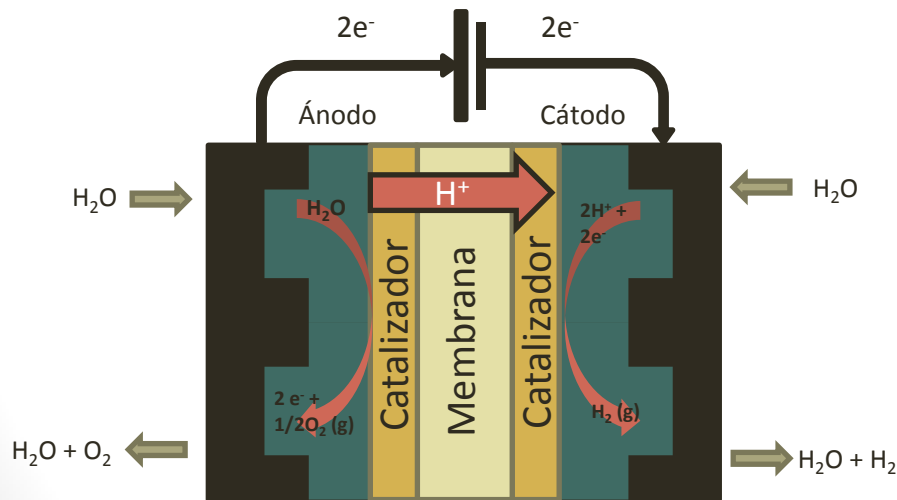
- Electrolizadores.

Dispositivos utilizados para llevar a cabo la reacción de electrólisis del agua. Los más utilizados son los de membrana polimérica (PEM), en medio ácido. En este dispositivo ocurren dos reacciones principalmente, la reacción de evolución de hidrógeno (HER) y la reacción de evolución de oxígeno (OER).

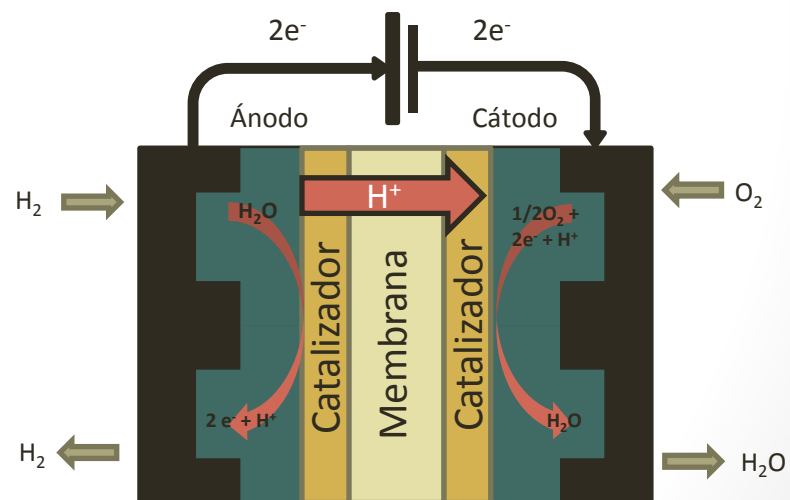
- Pilas de combustible.

Las más estudiadas son las de membrana polimérica en medio ácido (PEMFC). Son utilizadas para la obtención de energía eléctrica a partir de la reacción de oxidación de hidrógeno (HOR) y la reacción de reducción de oxígeno (ORR).

- Cátodo: Pt.
- Ánodo: IrO₂ y RuO₂.



- Cátodo: Pt.
- Ánodo: Pt.



S. Srinivasan; R. Mosdale; P. Stevens; C. Yang, *Annu Rev Energy Env*, **1999**, 24, 281

M. Carmo; D.L. Fritz, J. Vergel, D. Stolten, J. Pettersson, B. Ramsey, D. Harrison, *J. Power Sources* **2006**, 157, 28

J. W. Desmond Ng; Y. Gorlin; T. Hatsukade; T.F. Jaramillo, *Adv. Energy Mater.* **2013**, 3, 1545

J. Divisek and B. Emonts, *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications*, Edited by W. Vielstich, H.A. Gasteiger and A. Lamm. 2003 Vol. 1, 416

Introducción.

Ventajas

- Permiten el almacenamiento de energía eléctrica en forma de H_2 .
- Mayor eficiencia frente a los motores de combustión interna.
- Residuo poco contaminante (H_2O en el caso de las pilas de H_2).
- Ausencia de partes móviles.

Inconvenientes

- El uso de metales preciosos como catalizadores debido a sus bajos sobrepotenciales.
- Los metales preciosos sufren problemas de envenenamiento por CO.
- Corrosión de los soportes carbonosos empleados para aumentar el área de los catalizadores.
- Membrana con problemas de “crossover” cuando trabajamos con metanol como combustible.
- Elevado coste.

Yu, E.H.; Wang, X.; Krewer, U.; Li, L.; Scott, K. Direct oxidation alkaline fuel cells: From materials to systems. *Energy & Environmental Science* **2012**, 5, 5668-5680.

Spendelov, J. S. and Wieckowski, A. Electrocatalysis of oxygen reduction and small alcohol oxidation in alkaline media. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, **2007**, 9, 2654-2675.

Yu, E. H.; Krewer, U.; Scott, K. Principles and Materials Aspects of Direct Alkaline Alcohol Fuel Cells. *Energies*, **2010**, 3, 1499-1528.

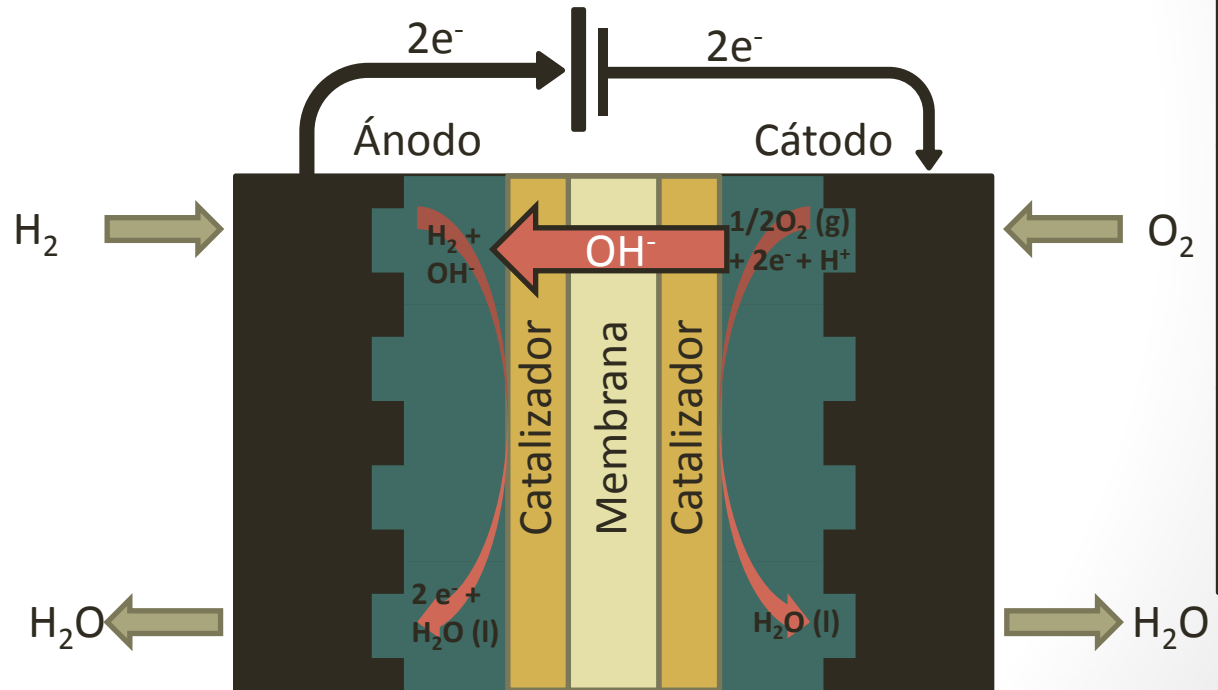
Introducción.

Posible solución

Uso de catalizadores en medio básico.

Ventajas:

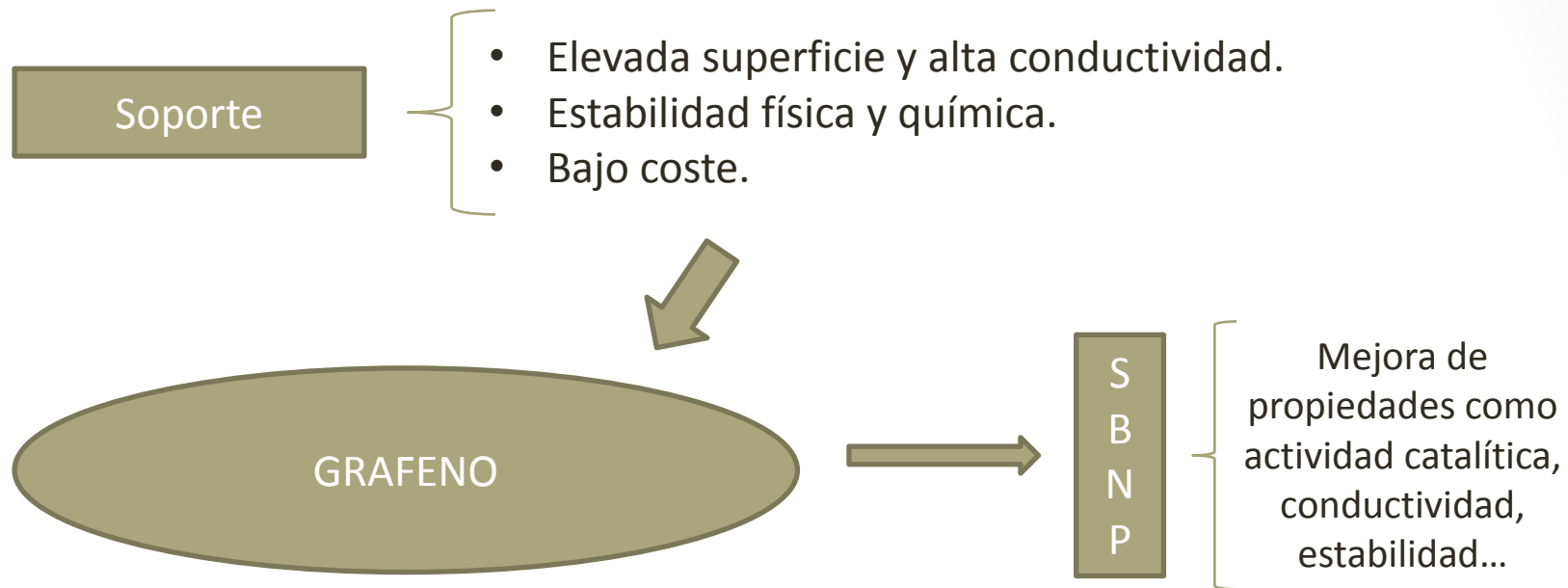
- Permite el uso de catalizadores basados en metales “no preciosos” y óxidos metálicos.
- Uso de membranas alcalinas.
- Disminución de la corrosión de los soportes carbonosos.
- Menor coste.



Strasser K. THE DESIGN OF ALKALINE FUEL CELLS. *Journal of Power Sources*, **1990**, 29, 149 – 166.

Kordesch K.; Hacker V. ; Strasser K.; Cifrain M. *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications*, Edited by W. Vielstich, H.A. Gasteiger and A. Lamm. **2003** Vol. 4, 763.

Antecedentes del tema.



Y. Sun; Q. Wu; G. Shi, *Energy Environ. Sci.* **2011**, 4, 1113

L.S. Panchakarla; K.S. Subrahmanyam; S.K. Saha, A. Govin-Daraj, H.R. Krishnamurthy, U.V. Waghmare, C.N.R. Rao, *Adv.Mater.* **2009**, 21, 4726

X. Wang; X. Li; L. Zhang; Y. Yoon; P.K. Weber; H. Wang; J. Guo; H. Dai, *Science* **2009**, 324, 768

Y.Y. Shao; S. Zhang; M.H. Engelhard; G.S. Li; G.C. Shao; Y. Wang; J. Liu. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 7491

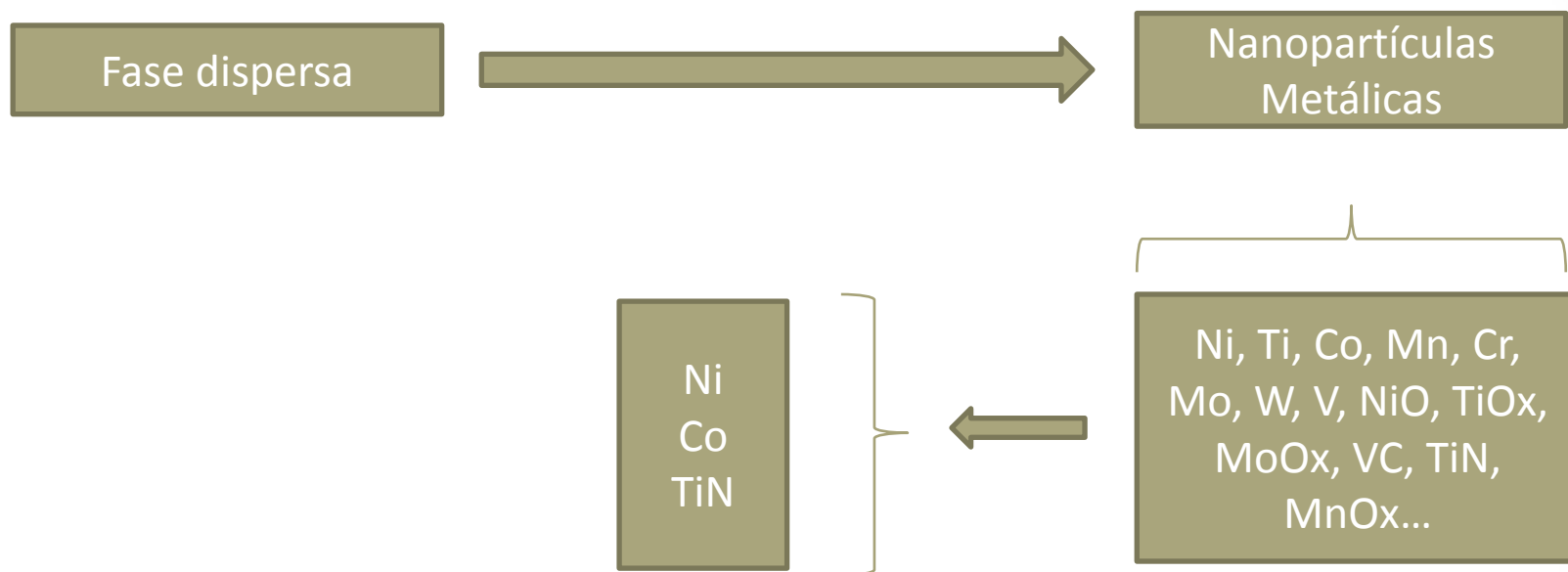
Z. Yang; Z. Yao; G. Li; G. Fang; H. Nie; Z. Liu; X. Zhou; X. Chen; S. Huang; *ACS Nano*, **2012**, 6, 205

S. Yang; L. Zhi; K. Tang; X. Fend; J. Maier; K. Müllen, *Nano Today* **2014**, 9, 324

L. Jisen; Y. Chen; Y. Tang; S. Li; H. Dong; K.Li; M. Han; Y-Q Lan; J. Bao; Z. Dai. *J Mater Chem A* **2014**, 2, 6316

R. Zan; U. Bangert; Q. Ramasse; K.S. Novoselov, *Nano Lett.* **2011**, 11, 1087

Antecedentes del tema.



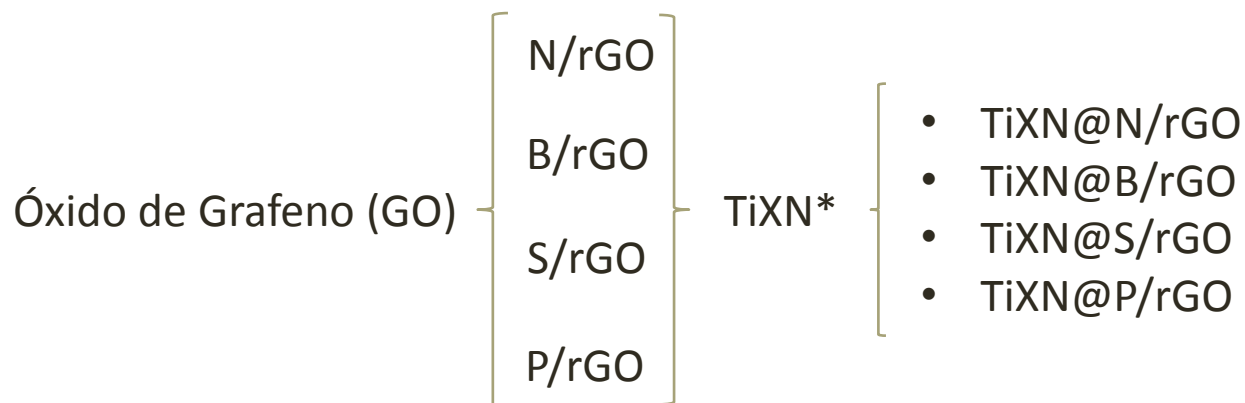
Roca-Ayats, M.; Herreros, E.; García, G.; Peña, M. A.; Martínez-Huerta, M. V. Promotion of oxygen reduction and water oxidation at Pt-based electrocatalysts by titanium carbonitride. *Applied Catalysis B: Environmental*, **2016**, 183, 53-60.

Liu, X.; Liu, W.; Ko, M.; Park, M.; Kim, M. G.; Oh, P.; Chae, S.; Park, S.; Casimir, A.; Wu, G.; Cho, J. Metal (Ni, Co)-Metal Oxides/Graphene Nanocomposites as Multifunctional Electrocatalysts. *Advanced Functional Materials*, **2015**, 25, 5799-5808.

Roca-Ayats, M.; García, G.; Peña, M. A.; Martínez-Huerta, M. V. Titanium carbide and carbonitride electrocatalyst supports: modifying Pt-Ti interface properties by electrochemical potential cycling. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 18786-18790.

Objetivo.

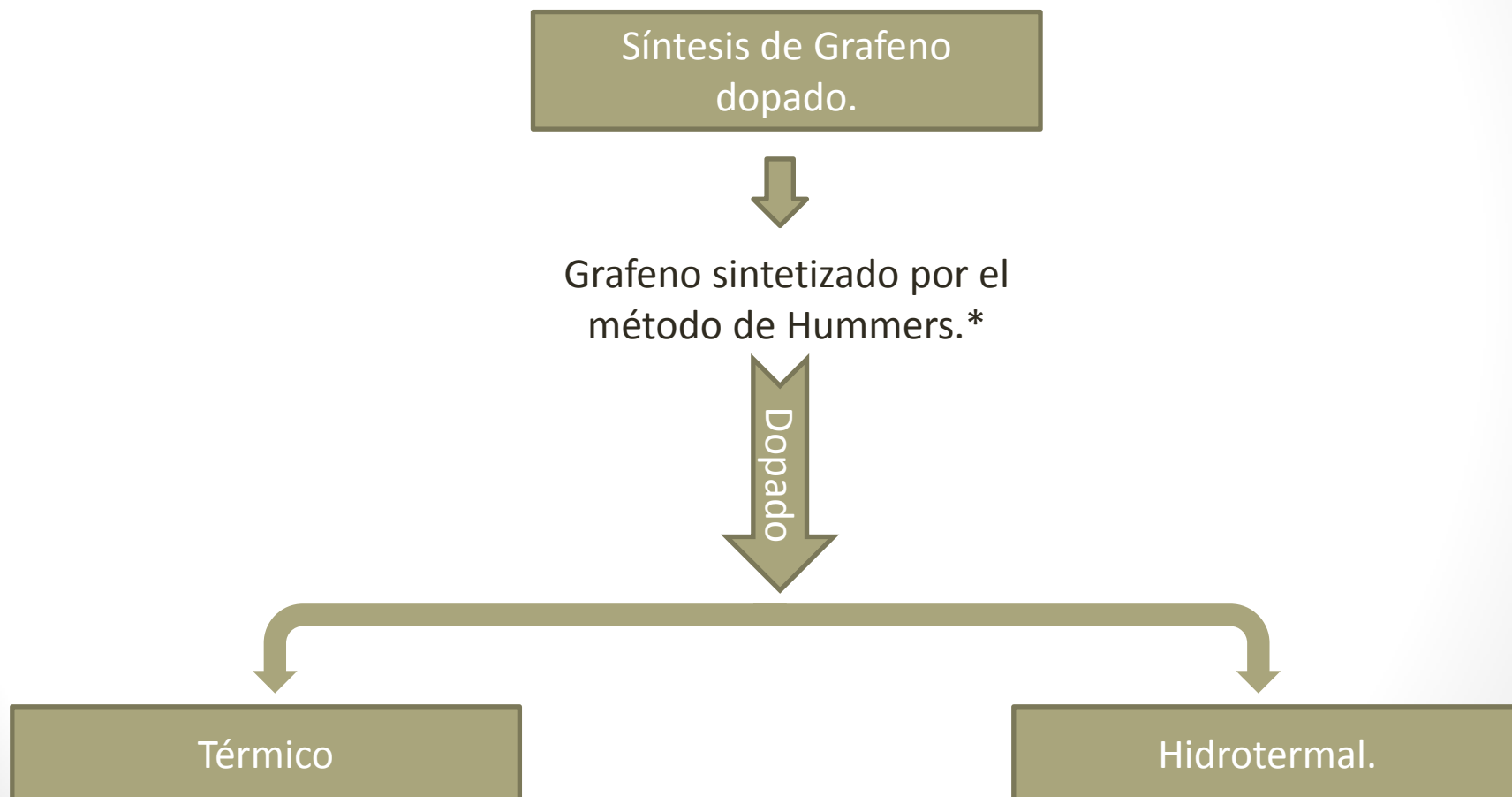
Síntesis, optimización y caracterización de catalizadores para la OER y la ORR. Para ello se va a utilizar como sustrato grafeno sintetizado por el método de Hummers modificado, dopado con distintos heteroátomos (N, B, S y P), y carburos y nitruros de distintos metales de transición como Ni, Ti, Co, Mn, Cr, Mo, W y V, preparados utilizando distintos métodos de síntesis.



*X = Metales de transición (Co, Ni, V...)

Metodología de trabajo.

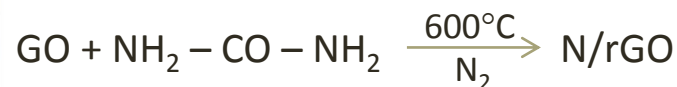
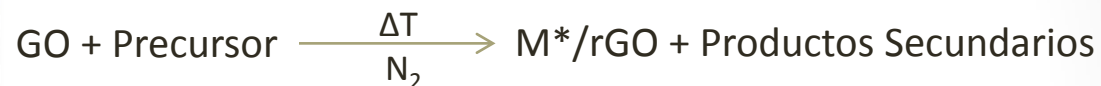
- Síntesis de los catalizadores.



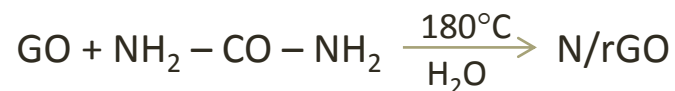
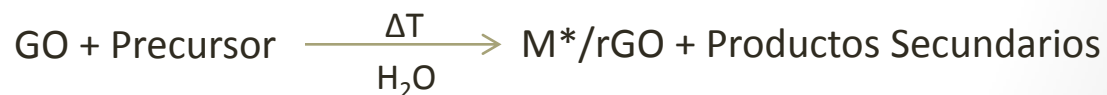
*Grafeno preparado por el grupo de Elena Pastor en la Universidad de La Laguna.

Metodología de trabajo.

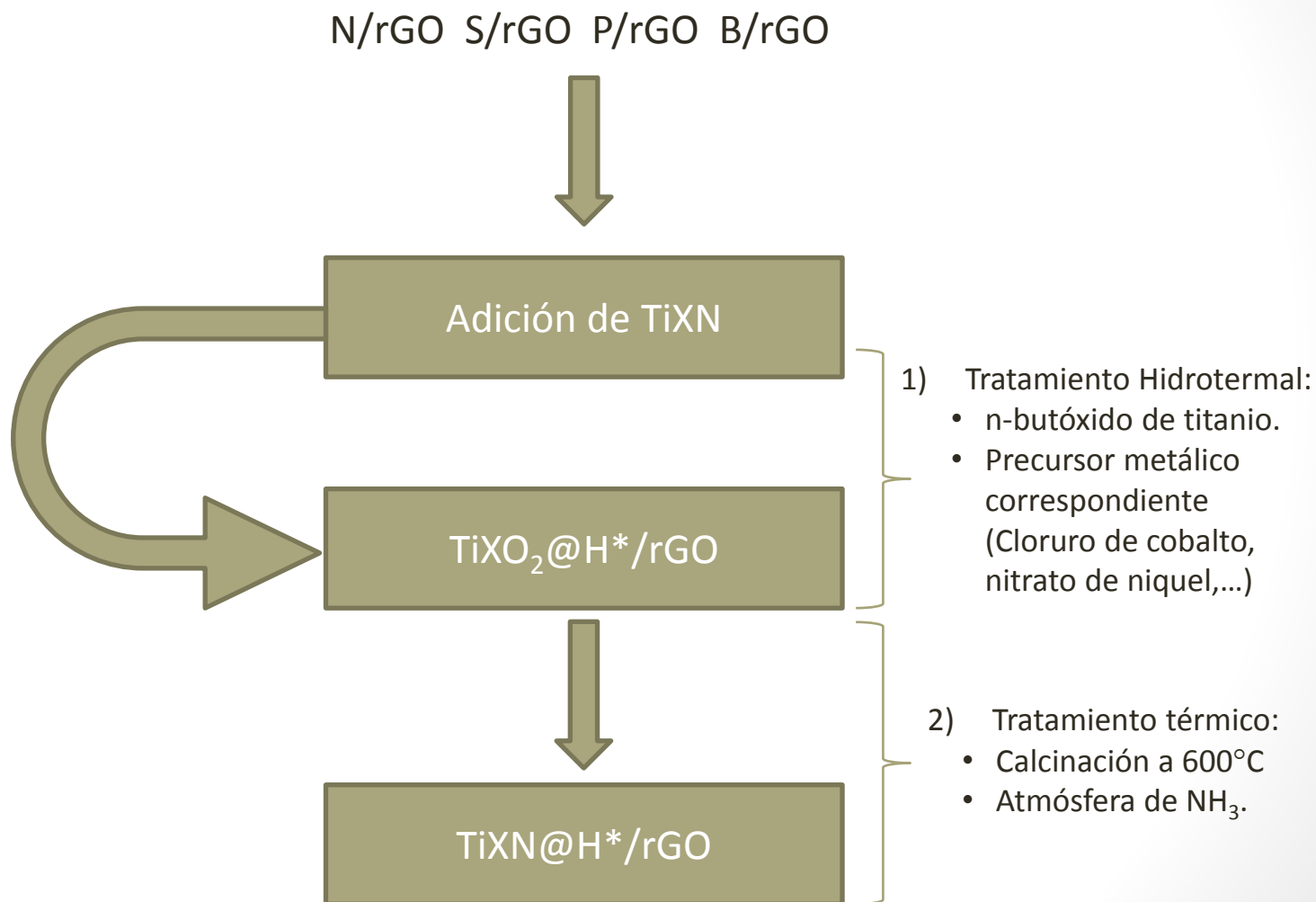
a) Térmico:



a) Hidrotermal:



Metodología de trabajo.



*H = N, S, P, B.

Metodología de trabajo.

- Caracterización fisicoquímica.

Técnicas	Aplicaciones
Fisisorción de nitrógeno.	Estudio de la micro y mesoporosidad de los catalizadores preparados.
ICP-ms y Adsorción atómica.	Determinación de los porcentajes de N, B, S y P en la síntesis de los grafenos dopados.
ICP-OES	Determinación del contenido en metales de los catalizadores.
Desorción a temperatura programada.	Determinación de la química superficial.
Análisis termogravimétrico en atmósfera oxidante .	Estudio de la reactividad de los catalizadores, así como su resistencia a la corrosión.
Espectroscopía Raman.	Determinación de la estructura de los grafenos preparados.
Difracción de Rayos X (XRD)	Estudio de la cristalinidad de las nanopartículas metálicas formadas.
Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	Estudio de los estados de oxidación y el tipo de grupos funcionales que se han introducido en los composites fabricados.
TEM y SEM (EDX acoplado)	Para un mayor conocimiento de las estructuras grafénicas, así como de la distribución de las nanopartículas metálicas en la estructura del catalizador.

Metodología de trabajo.

- Caracterización Electroquímica.



Sistema de tres electrodos compuesto por:

- Electrodo de Disco Rotatorio (RDE).
- Electrodo de Referencia Reversible de Hidrógeno (RHE).
- Electrodo auxiliar.
- Electrolito NaOH 0,1M.

Técnica	Aplicación
Voltametría Cíclica (VC) Cronoamperometría	Con o sin RDE, servirán para estudio del comportamiento electroquímico del catalizador.
Espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS)	Esta técnica permite asociar los procesos redox que ocurren en una reacción electroquímica, con la naturaleza química de reactivos y productos. Será realizado en una estancia temporal en la Universidad de La Laguna con el grupo de Elena Pastor.

Primeros Resultados.

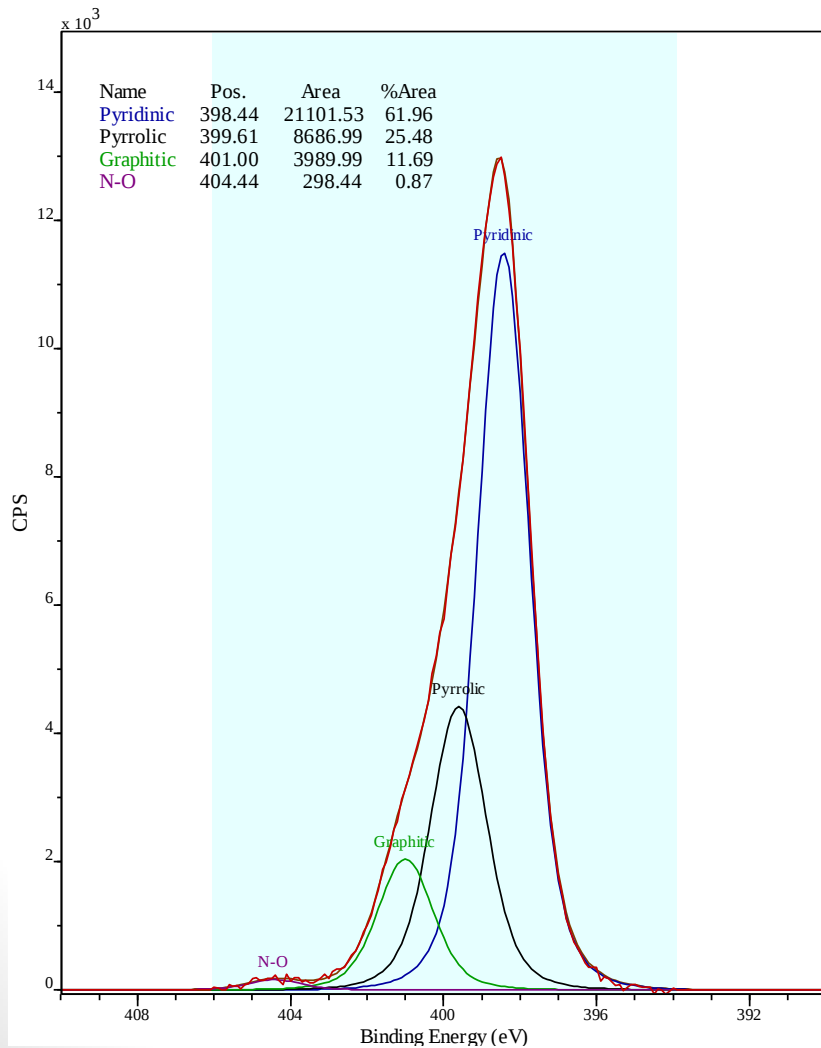
- Síntesis de N/rGO.

Caracterización Fisicoquímica.

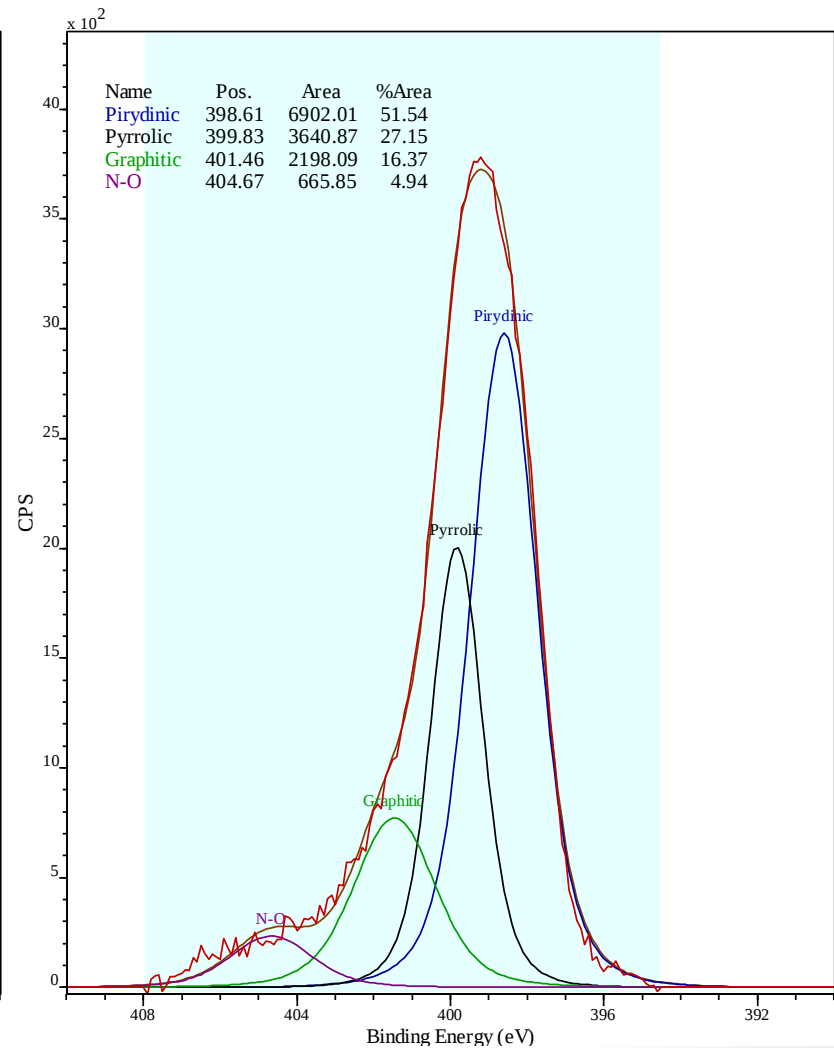
% en masa		O	C	H	N
Análisis Elemental	N/rGO (Térmico)	15,13	49,08	1,07	24,44
	N/rGO (Hidrotermal)	12,44	75,52	1,06	9,69
XPS (Semi-cuantitativo)	N/rGO (Térmico)	12,462	59,617	-	27,921
	N/rGO (Hidrotermal)	8,293	83,355	-	8,351

Primeros Resultados.

N/rGO (Térmico)



N/rGO (Hidrotermal)



Primeros Resultados.

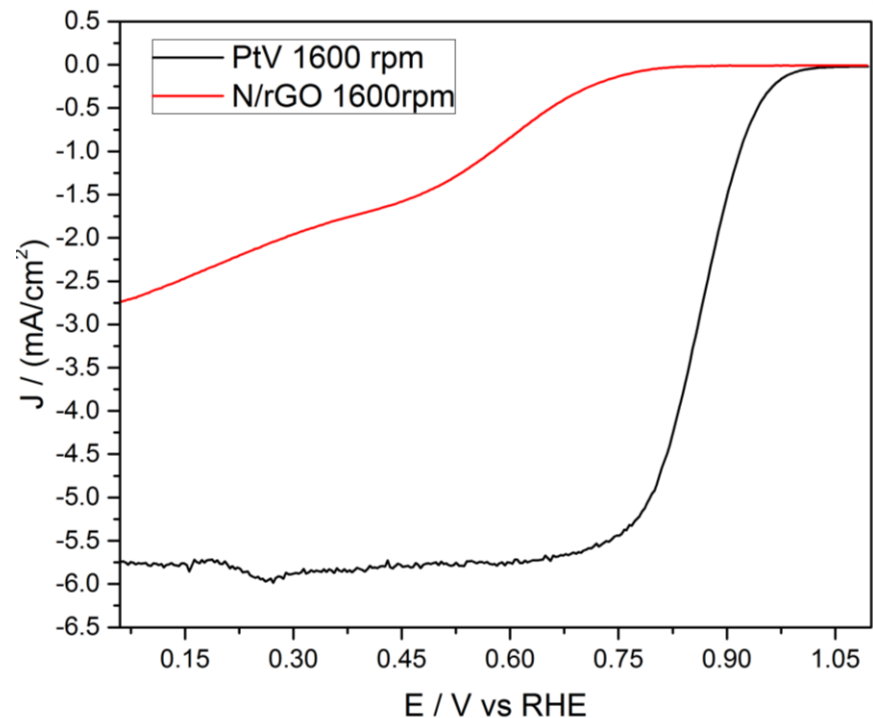
Preparación Tinta Catalítica



582 μl Isopropanol
+
282 μl H_2O
+
2 mg catalizador



15 μl tinta (d=7mm)



Primeros Resultados.

- Proyección de futuro:
 - Síntesis y caracterización de composites de TiNiN y TiCoN sobre N/rGO.
 - Uso de soportes derivados de grafeno dopado con P, S y B.
 - Uso de composites trimetálicos para pilas de combustible regenerativas.
 - Uso de los catalizadores con mejores resultados en dispositivos de conversión electroquímica de energía.
 - Estancia internacional en el Politécnico de Turin, en el grupo de Stefania Specchia para la obtención del doctorado internacional.
 - Estancia en la Universidad de La Laguna, en el grupo de Elena Pastor, para la caracterización electroquímica de los composites por DEMS de los composites que obtengan mejores resultados.

Composites basados en grafeno para la conversión y almacenamiento de energía electroquímica.

José Manuel Luque Centeno.
Grupo de conversión de combustibles.
Instituto de Carboquímica - CSIC.