



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C

Posgrado en Energía Renovable

MATERIALES COMPUESTOS DE POLIPIRROL-
COBALTO SOPORTADOS EN CARBÓN Y SU
EVALUACIÓN CATALÍTICA EN LA REACCIÓN DE
REDUCCIÓN DE OXÍGENO

Tesis que presenta

EDER IVÁN FERRIOL PINZÓN

En opción al título de

MAESTRO EN CIENCIAS EN ENERGÍA RENOVABLE

Mérida, Yucatán, Marzo de 2015

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

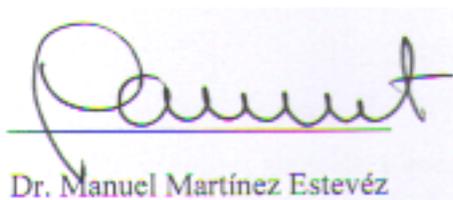
Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos Experimentales, los resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de experimentación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.

Mérida, Yucatán, Marzo de 2015



I.Q. Eder Iván Ferriol Pinzón

El presente trabajo de tesis titulado "Materiales compuestos de polipirrol-cobalto soportados en carbón y su evaluación catalítica en la reacción de reducción de oxígeno", fue realizado por el estudiante Eder Iván Ferriol Pinzón en el laboratorio de la Unidad de Energía Renovable del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C, bajo la dirección de la Dra. Mascha Afra Smit, en el programa de Maestría en Ciencias en Energía Renovable.



Dr. Manuel Martínez Estevéz

Director de docencia

Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

AGRADECIMIENTOS

Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) que a través de los proyecto "Ciencia Básica 181106 y 166354" financio este trabajo de investigación.

A mi directora de tesis, Dra. Mascha Smit, por su total confianza.

A los tutores y revisores de tesis, Dra. Beatriz Escobar Morales y Dr. Luis Carlos Ordóñez López.

A la Dra. Daniella Pacheco Catalán, por su apoyo, atención y consejos.

Al M.C. Jorge Arturo Domínguez Maldonado por los experimentos de espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier y a la Q.I. Tanit Toledano Thompson, por su apoyo con la microscopia electrónica de barrido.

Al I.Q. Martin Baas López, por su apoyo en el manejo del potencióstato y a la L.A.E Julia González Montilla por el apoyo administrativo.

Al Instituto Tecnológico de Cancún por su apoyo en la difracción de rayos X.

Agradezco en general a mis compañeros y amigos del laboratorio por sus diversas aportaciones de apoyo y consejos, destacando a M.C. Ismael Jesús García Rosado, I.Q Martin Baas López y I.E José Manuel Sandoval Cancino.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO 1	2
1. ANTECEDENTES	2
1.1. CELDA DE COMBUSTIBLE	2
1.1.1. Componentes de una celda de combustible tipo PEM	2
1.1.1.1. <i>Perdida por activación</i>	5
1.1.1.2. <i>Resistencias Óhmicas</i>	6
1.1.1.3. <i>Efectos por el transporte de masa</i>	6
1.1.2. La reacción de reducción de oxígeno en la celdas de combustible tipo PEM	6
1.1.3. Electrocatálisis en los electrodos de celdas tipo PEM	7
1.1.4. Tratamiento térmico de electrocatalizadores como electrodos de PEMFC	9
1.1.4.1. <i>Química del platino</i>	10
1.1.4.2. <i>Cobalto y su uso en materiales electrocatalíticos</i>	11
1.1.4.3. <i>Polímeros electroconductores</i>	13
1.1.4.3.1. <i>Polipirrol</i>	14
1.1.4.3.2. <i>Métodos de síntesis de polipirrol</i>	16
1.2. HIPÓTESIS	18
1.3. OBJETIVO GENERAL	19
1.4. OBJETIVOS PARTICULARES	19
CAPITULO 2	20
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	20
2.1. SÍNTESIS DEL MATERIAL COMPUESTO, ETAPA I	20
2.1.1. Funcionalización de carbón Vulcan®, etapa I	21
2.1.2. Síntesis de polipirrol	21
2.1.3. Síntesis de polipirrol sobre carbón Vulcan®	22
2.1.4. Modificación del material PPy/C con cobalto por reducción de sales	22
2.2. SÍNTESIS DEL MATERIAL COMPUESTO, ETAPA II	22
2.2.1. Pre-tratamiento térmico del carbón Vulcan®, etapa II	22
2.2.2. Tratamiento térmico en atmósfera de argón	23

2.3.	CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA	23
2.3.1.	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier	23
2.3.2.	Difracción de rayos X	24
2.3.3.	Análisis de Energía Dispersiva de rayos X	24
2.4.	PREPARACIÓN DE ELECTRODOS DE TRABAJO	24
2.5.	CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	25
2.5.1.	Voltamperometría cíclica	25
2.5.2.	Voltamperometría de electrodo de disco rotatorio	26
2.5.3.	Determinación del número de electrones transferidos por medio de las gráficas Koutecky-Levich (K-L)	26
CAPITULO 3		28
3.	RESULTADOS Y DISCUSIONES	28
3.1.	CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA, ETAPA I	28
3.1.1.	Infrarrojo de transformada de Fourier	28
3.1.2.	Difracción de rayos X	30
3.1.3.	Análisis de energía dispersa de rayos X	31
3.2.	CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA, ETAPA I	33
3.2.1.	Voltamperometría cíclica	33
3.2.1.1.	<i>Materiales compuestos PPy/C</i>	34
3.2.1.2.	<i>Materiales compuestos Co-PPy/C</i>	35
3.2.1.3.	<i>Variación de la velocidad de barrido en Co10PPy12/C</i>	39
3.2.2.	Voltamperometría de electrodo de disco rotatorio	39
3.2.3.	Gráficas Koutecky-Levich (K-L) y cálculo del número de e- transferidos	40
3.3.	CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA, ETAPA II	42
3.3.1.	Difracción de rayos X	42
3.4.	CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA, ETAPA II	43
3.4.1.	Voltamperometría cíclica	43
3.4.2.	Voltamperometría de electrodo de disco rotatorio	46
3.4.3.	Gráficas Koutecky-Levich (K-L) y cálculo del número de e- transferidos	47
4.	CONCLUSIONES	49
5.	REFERENCIAS	51

LISTADO DE ABREVIACIONES

Abreviatura	Idioma	Significado
bcc	Ingles	Estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo
DRX	Español	Difracción de rayos X
EDAX	Ingles	Análisis de Energía Dispersiva de rayos X
fcc	Ingles	Estructura cristalina cúbica centrada en la cara
FTIR	Ingles	Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier
hcp	Ingles	Estructura cristalina hexagonal compacta
NHE	Ingles	Electrodo normal de hidrógeno
PEMFC	Ingles	Celda de combustible de membrana de intercambio protónico
PPy	ingles	Polipirrol
RDE	Ingles	Electrodo de disco rotatorio
RRO	Español	Reacción de reducción de oxígeno
SCE	Ingles	Electrodo de calomel saturado
VC	Español	Voltamperometría cíclica

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1. Relación de masas iniciales usadas en la síntesis de catalizadores CoPPy/C.	20
Tabla 2. Materiales compuestos con tratamiento térmico.	23
Tabla 3. Valores por el análisis EDAX para la etapa I.	32
Tabla 4. Comparación electroquímica, etapa I.	38
Tabla 5. Cálculo del número de electrones transferidos, etapa I.	41
Tabla 6. Comparación electroquímica, etapa II.	46
Tabla 7 Cálculo de electrones transferidos basado en datos RDE etapa II.	48

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Celda de combustible [1].	4
Figura 2. Curva típica del desempeño de una celda de combustible [5].	5
Figura 3. Mecanismo de la reacción de reducción de oxígeno [5].	7
Figura 4. Grupos funcionales de nitrógenos durante la pirólisis en la superficie del catalizador, cobalto-nitrógeno-carbón.	10
Figura 5. Gráfica de volcán Balandin para la actividad de la RRO [20].	12
Figura 6. Resonancias del catión.	13
Figura 7. Estructura del polipirrol, con acoplamiento α - α y ramificado α - β [27].	15
Figura 8. Mecanismo electroquímico de polimerización del polipirrol [27, 30]	17
Figura 9. Análisis de a) polipirrol y b) polipirrol-carbón y cobalto-polipirrol/carbón.	29
Figura 10. Difractograma de Rayos X para los materiales de la etapa I.	30
Figura 11. Mapeo del cobalto	32
Figura 12. VC del carbón Vulcan® en 0.5 M de H ₂ SO ₄ a 10 mV/s.	33
Figura 13. VC de PPy8/C, PPy10/C y PPy12/C en 0.5 M de H ₂ SO ₄ a 5 mV/s.	34
Figura 14. VC de a) Co5PPy8/C, b) Co10PPy8/C y c) Co15PPy8/C en 0.5 M de H ₂ SO ₄ a 5 mV/s.	35
Figura 15. VC de a) Co5PPy10/C, b) Co10PPy10/C y c) Co15PPy10/C en 0.5 M de H ₂ SO ₄ a 5 mV/s.	36
Figura 16. VC de a) Co5PPy12/C, b) Co10PPy12/C, c) Co15PPy12/C y Co10/C en 0.5 M de H ₂ SO ₄ a 5 mV/s.	37
Figura 17. VC de Co10PPy12/C en 0.5 M de H ₂ SO ₂ en atmósfera de O ₂ .	39
Figura 18. Voltamperometría lineal con RDE en atmósfera de O ₂ en 0.5 M de H ₂ SO ₄ a 5 mV/s para: a) Co10PPy12/C a diferentes rpm y b) la comparación con Pt20/C a 900 rpm desde 1.0 a 0.2 V.	40
Figura 19. Gráficas de Koutecky-Levich a 0.2V vs NHE.	41
Figura 20. Difractograma de Rayos X para los materiales de Co-N/C preparados en la etapa II a distintas temperaturas, 650, 750 y 850.	42
Figura 21. VC del a) carbón Vulcan® y b) Co10PPy12/C-P con un pre-tratamiento térmico a 450°C en 0.5 M de H ₂ SO ₄ a 5 mV/s.	44

Figura 22. VC de materiales con tratamiento térmico a) Co/C-750°C, b) N/C-750°C, c) Co-N/C-650°C, d) 750°C y e) 850°C en atmósfera de argón con 0.5 M de H₂SO₄ a 5 mV/s. 45

Figura 23 Voltamperometría lineal con RDE en atmósfera de O₂, en 0.5 M H₂SO₄ a 5 mV/s de la etapa II. 47

Figura 24. Gráficas de Koutecky-Levich a 0.2V Vs NHE. 48

RESUMEN

La reacción de reducción de oxígeno que ocurre en el cátodo de una celda de combustible de electrolito es una reacción lenta, afectando directamente el desempeño de la celda. Es necesario buscar nuevos catalizadores con una mejor actividad electrocatalítica, minimizando la formación del intermediario H_2O_2 , evitando la oxidación del cátodo.

En la etapa I de este proyecto se sintetizaron materiales soportados sobre carbón Vulcan, con polipirrol en diferentes proporciones. Se realizó una modificación con cobalto en diferentes proporciones. En la etapa II se aplicó un tratamiento térmico en atmósfera de argón a los materiales. Se realizó la caracterización físico-química y electroquímica de los materiales compuestos para su evaluación en la actividad electrocatalítica de la RRO.

Con base en los resultados de espectroscopia de infrarrojo de Transformada de Fourier, se concluye que la polimerización del polipirrol sobre el soporte de carbón Vulcan se realizó de forma adecuada y que también tuvo lugar la modificación con el metal de transición de cobalto. Se realizó Análisis de Energía Dispersa de Rayos X, donde se observó la disminución del contenido de carbón y oxígeno al aumentar la cantidad de cobalto hasta un 10% y a cantidades mayores se aprecia un repunte en el contenido del oxígeno, indicando que un exceso de cobalto forma sitios inactivos como el óxido de cobalto. Se realizó Difracción de Rayos X para los materiales de la etapa I, sin embargo no se logró apreciar la presencia del cobalto, mientras que en la etapa II se obtuvo la presencia de tres planos cristalinos atribuidos al α -cobalto. Los resultados de la voltamperometría cíclica en la etapa I mostraron un incremento en la actividad electrocatalítica cuando se aumenta el contenido de cobalto de 5 al 10% en el material con 12% inicial de pirrol, sin embargo cuando se excede el contenido la actividad decrece, a consecuencia de la formación de especies inactivas que no promueven la RRO. La aplicación de un tratamiento térmico en atmósfera de argón en la etapa II, al material con 10% de cobalto y 12% inicial de pirrol mejoró la actividad electrocatalítica, confirmado con los resultados de la VC y de electrodo de disco rotatorio, comparado con los materiales sin tratamiento de la etapa I. Se considera que este aumento esté relacionado a la reorganización y distribución de grupos funcionales o sitios activos que promueven la RRO. La transferencia de electrones fue de 2.5, lo cual indica que el mecanismo indirecto es dominante, con la formación del intermediario H_2O_2 .

ABSTRACT

The slow reduction reaction of the oxygen in the cathode of an electrolytic fuel cell directly affects the performance of the cell. It is necessary to find new catalysts with improved electrocatalytic activity, minimizing the formation of intermediary H_2O_2 , and avoiding oxidation of the cathode.

In phase I of this project, materials supported on Vulcan carbon with different proportions of polypyrrole were synthesized. The modification with cobalt was performed, using different proportions. In phase II, a heat treatment under atmosphere argon at materials was applied. The physicochemical and electrochemical characterization of composite materials to evaluate the electrocatalytic activity for ORR was performed.

Based on the results of infrared spectroscopy of Fourier transform, it is concluded that the polymerization of polypyrrole on Vulcan carbon support is properly performed, also the modification with the cobalt transition metal took place. Energy dispersive X-ray analysis was performed, which showed to decrease the content of carbon and oxygen by increasing the amount of cobalt up to 10%, at bigger amounts an increased oxygen content is achieved, indicating that an excess of cobalt forms inactive sites such as cobalt oxide. X-ray diffraction for phase I material was performed, but could not appreciate the presence of cobalt, while in phase II it was obtained the presence of three crystal planes attributed to α -cobalt. The results of the cyclic voltammetry in phase I showed an increment in the electrocatalytic activity when the cobalt content is increased from 5 to 10% in material with 12% of initial pyrrole, however when the content exceeds, the activity decreases, as a result of the formation of inactive species which do not promote the ORR. Applying a heat treatment under argon in phase II to the material containing 10% cobalt and 12% of initial pyrrole, it achieved an improvement of the electrocatalytic activity, with confirmed results of VC and rotating disk electrode, compared with the untreated materials of phase I. It is considered that this increase is related to the reorganization and distribution of functional groups or active sites that promote ORR. Electron transfer was 2.5, indicating that the indirect mechanism is dominant, with the formation of H_2O_2 intermediate.

INTRODUCCIÓN

El hidrógeno como vector energético ofrece una opción interesante para un nuevo panorama energético sustentable. Con este gas se puede alcanzar una distribución de energía más equilibrada que la actual. El hidrógeno se puede obtener a partir de la electrólisis del agua, es decir, aplicando al agua electricidad de origen renovable y separándola en sus componentes hidrógeno y oxígeno. El hidrógeno se puede almacenar en tanques o hidrocarburos metálicos y posteriormente, cuando es necesario, convertir su energía química en energía útil por medio de dispositivos electroquímicos como son las, celdas de combustible [1].

Visualizando en el futuro una economía basada en hidrógeno, se desarrollaran o maduraran energías renovables, que suministrarán la energía necesaria para cumplir con nuestras actividades cotidianas, afectando a la sociedad de manera positiva y disminuyendo la dependencia hacia el petróleo. Con ello se buscará utilizar el petróleo ya no como combustible mundial, pero sí como una materia propicia a transformarse en centenares de artículos más útiles y valiosos, teniendo un desarrollo acompañado con un bienestar más equitativo y alcanzable para las sociedades que no tienen esta oportunidad hasta ahora [1-2].

Teniendo presente la necesidad de buscar opciones alternas de generar energía eficiente y sustentable, en este trabajo se sintetizaron materiales como catalizadores en el electrodo del cátodo de las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico para su evaluación catalítica y estabilidad en medio ácido, en la cual con una adecuada síntesis y un tratamiento térmico se logró mejorar la actividad catalítica creando sitios catalíticos para la reacción de reducción de oxígeno.

CAPITULO 1

1. ANTECEDENTES

1.1. CELDA DE COMBUSTIBLE

La celda de combustible es un dispositivo electroquímico para la conversión directa de la energía química de un combustible en energía eléctrica mediante reacciones electroquímicas. Está diseñada para permitir el reabastecimiento continuo de combustible y oxígeno para generar electricidad. En 1939, Sir William Grove, fue el primero en desarrollar una demostración de una celda de combustible. Mediante el experimento realizó la combinación de hidrógeno y oxígeno generando electricidad además de agua y calor [3].

La primera celda de combustible de electrolito polimérico (PEMFC) fue inventada por General Electric (GE), se desarrollaron para instalarlas en el programa espacial Gemini, en los años sesenta. Un inconveniente era las cantidades de platino requerida para la fabricación de electrocatalizadores, sin embargo, en 1983, el geofísico Geoffre Ballard diseñó una celda de combustible con mayor densidad energética y con menos platino [4].

Desde entonces se ha tratado de reducir la utilización del catalizador de platino por su poca abundancia y su alto costo, por lo que se han desarrollado diferentes aleaciones para los electrodos.

1.1.1. Componentes de una celda de combustible tipo PEM

Los principales componentes para el funcionamiento de una celda de combustible tipo PEM son:

Combustible: Sustancia oxidable, en caso de la PEM es H_2 .

Oxidante: Sustancia que oxida, generalmente oxígeno del aire.

Ánodo: Electrodo donde ocurren las reacciones anódicas o de oxidación, estos electrodos están compuestos por un carbono poroso recubierto por un electrocatalizador. La reacción de oxidación que ocurre en una celda de combustible que utiliza hidrógeno es:



Cátodo: electrodo donde ocurren las reacciones catódicas o de reducción. Al igual que el ánodo, estos electrodos están compuestos por un material poroso conductor recubierto por un electrocatalizador:



Las reacciones principales que ocurren en el caso de una celda de combustible de hidrógeno son:



El electrolito es formado por una membrana polimérica por donde se transfieren los iones: en el caso de la celda de combustible de hidrógeno, es por donde se transfieren los protones desde el ánodo hacia el cátodo.

Productos: dependiendo del combustible y del oxidante empleado, son los productos obtenidos en las reacciones de oxidación y de reducción. En el caso de la celda de combustible de hidrógeno, los productos son agua, calor y electricidad.

Circuito externo: es el lugar donde se cierra el circuito eléctrico y permite la transferencia de electrones desde el ánodo hacia el cátodo, la cual puede aprovecharse para realizar un trabajo eléctrico [3].

En la Figura 1 se puede ver un esquema general de los distintos componentes de una celda de combustible tipo PEM, así como también el paso de electrones y la producción de agua.

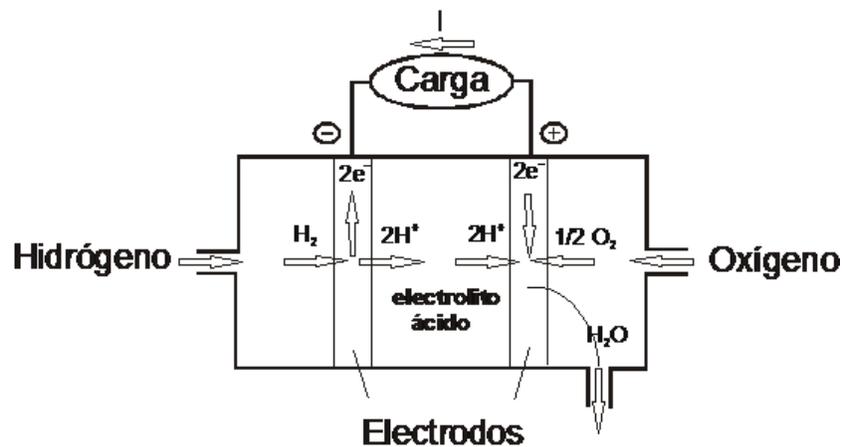


Figura 1. Celda de combustible [1].

El estudio general del comportamiento de una celda de combustible se realiza básicamente con la determinación de la curva potencial-corriente, observando su reproducibilidad en ambientes de operación continua. Los experimentos se efectúan en modo galvanostático a consecuencia de las corrientes relativamente elevadas; se aplica una corriente continua y se espera a la estabilización del potencial [5].

Las bases de la electroquímica que establecen el desempeño de las celdas tipo PEM están vinculados con los fenómenos de polarización por activación, por pérdida óhmica y por transporte masa, que suceden como resultado del paso de corriente y por lo cual, el potencial de operación es menor que el potencial de circuito abierto [5].

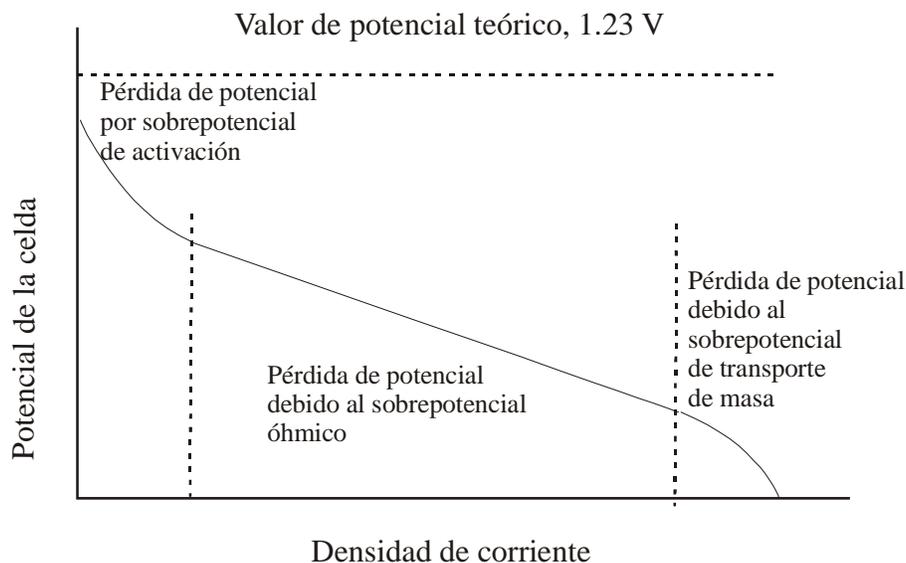


Figura 2. Curva típica del desempeño de una celda de combustible [5].

En una celda que utiliza H_2 como combustible y O_2 como oxidante el sobrepotencial de la reacción de oxidación del hidrógeno en el ánodo es muy insignificante para corrientes operacionales, por lo cual la curva de potencial-corriente es representativa a la curva del cátodo donde ocurre la reacción de reducción del oxígeno (RRO). En condiciones de medio ácido, el potencial teórico debería ser 1.23 V; pero debido a que la RRO es una reacción muy lenta y así como también cualquier otra reacción que ocurra paralelamente afectara directamente el potencial registrado [5].

1.1.1.1. *Perdida por activación*

Está relacionada con la energía necesaria para dar inicio a la reacción electroquímica. A bajas corrientes, la transferencia de electrones es muy lenta y una fracción del potencial se pierde para compensar la insuficiente actividad electrocatalítica.

Podemos observar en la Figura 2 los puntos claves en la pérdida por activación:

- El potencial en circuito abierto es menor que el valor teórico (1.23 voltios).

- En la primera zona se observa una pronunciada caída en el potencial, debido a la baja cinética que presenta la RRO.
- El potencial después cae menos pronunciado siendo más lineal [3].

1.1.1.2. Resistencias Óhmicas

Se presentan la segunda zona de pérdidas óhmicas en la Figura 2, que se deben a las distintas resistencias óhmicas (electrónicas e iónicas) presentes en la celda: el electrolito, los electrodos, conexiones, terminales y al transporte de iones en el electrolito.

Existen tres maneras de reducir la resistencia óhmica de la celda:

- El uso de electrodos con mayor conductividad.
- Un buen diseño y el uso de materiales apropiados para la placa bipolar o placas de celdas con interconexiones.
- Utilizar una membrana, el electrolito, lo más delgada posible y mantenerla hidratada [3].

1.1.1.3. Efectos por el transporte de masa

En la última zona de la Figura 2 se puede observar que pertenece a corrientes elevadas y se aprecia una rápida caída de potencial, como efecto de las limitaciones en el transporte de masa, que puede suceder de diferentes maneras, como por ejemplo: mala conductividad iónica en la reacción y problemas en los procesos de difusión de gas en el electrólito hacia el catalizador. Además la demanda de gas reactante en esta zona es mayor por lo cual el abastecimiento al electrodo es limitada [3].

1.1.2. La reacción de reducción de oxígeno en la celdas de combustible tipo PEM

La reacción de reducción de oxígeno que ocurre en el cátodo de una PEMFC representa el gran reto de encontrar catalizadores eficientes para evitar las pérdidas de voltaje en el sistema, por ser la reacción más lenta, afectará directamente el desempeño de la celda. La

baja cinética de la RRO originada por el fuerte enlace oxígeno-oxígeno; hace que la función de la catálisis sea facilitar el rompimiento de este enlace [6].

Básicamente se han propuesto dos mecanismos de la reacción de reducción de oxígeno:

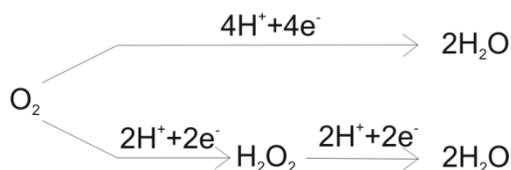


Figura 3. Mecanismo de la reacción de reducción de oxígeno [5].

En el primero, el oxígeno en el cátodo se reduce en una reacción directa para la formación de agua, mientras que la reacción dominante indirecta ocurre en dos pasos donde el intermediario, el peróxido de hidrógeno (H_2O_2), no es deseable ya que reduce el potencial de la celda corroyendo o desgastando el material usado como soporte en el electrodo; el ataque químico particularmente al grafito no es severo pero es suficiente como para perder el contacto eléctrico entre las partículas del catalizador y las del grafito. El camino directo consiste en la división del enlace O-O por adsorción disociativa en un primer estado de reducción, mientras que en la vía indirecta la primera etapa es la reducción a superóxido (*o* HO_2^+ *a* HO_2^-) [5].

La utilización de nuevos catalizadores con una mejor actividad catalítica, puede acelerar la descomposición del H_2O_2 y reducir el tiempo de desgaste durante la reacción electroquímica general [5].

1.1.3. Electrocatálisis en los electrodos de celdas tipo PEM

La palabra electrocatálisis en el campo de la química, se refiere al incremento de la velocidad de una reacción química que origina productos selectivos en el catalizador sin sufrir cambios y cuando las reacciones electroquímicas ocurren en una ambiente sólido-líquido. La electrocatálisis es un fenómeno que se define como el estudio de la cinética de una reacción electroquímica en función de parámetros macroscópicos como potencial

aplicado al electrodo, concentración, y temperatura. A través de este estudio podemos analizar las reacciones donde encontramos especies reactivas absorbidas y los electrones o productos que se transfieren del electrocatalizador hacia la solución electrolítica. La función de la superficie electrocatalítica es de facilitar una vía energéticamente propicia hacia la reacción. Al momento de intentar aclarar la función de la actividad catalítica de un material, se debe enfocar más bien en las propiedades de la superficie, que en el seno del electrocatalizador. Los átomos que se localizan en la superficie tienen menos átomos que los se encuentran dentro del seno del material. Esta es la razón por la que a veces las propiedades de la superficie, con coordinación no saturada y el seno del material difieren. La reacción con los sitios de superficie puede dar lugar a la formación de complejos de superficie, por ejemplo, en la reducción del oxígeno molecular, la oxidación de alcoholes, etc [5].

La reactividad de una superficie obedece al número de enlaces no saturados (un enlace no saturado se forma de un enlace anterior con el átomo vecino que tendría que romperse para crear una superficie). La formación de una superficie necesita de energía dado que es necesario romper enlaces, así creando piezas más pequeñas, donde la energía libre de la superficie se incrementará. La energía libre de superficie se encuentra estrechamente ligada con la energía cohesiva del sólido, donde los metales cuentan con estas características en magnitudes elevadas y los metales de transición con bandas medias llenas tienen esta cualidad de energía libre más elevada en la superficie. La función de trabajo es una propiedad electrónica significativa en las superficies, la cual se puede definir como la energía mínima para extraer un electrón a partir del nivel de Fermi hasta un estado en reposo, evitando la interacción con el sólido. De los modelos más simples, el de jellium es el que explica la contribución de la función de trabajo en la superficie, con un modelo de distribución electrónica en la región de la superficie de un metal. El metal de "jellium" se ordena con iones metálicos cargados positivamente encerrados con una cantidad de electrones sin estructura con comportamiento de gas de electrón libre, formando una capa dipolar en la superficie. Por lo cual, la diferencia entre el potencial de un electrón solo afuera de la capa dipolar y el nivel de Fermi del metal es la función de trabajo local de un sitio[5].

En la última década, se ha tenido un progreso en la obtención de materiales con actividad catalítica y durabilidad a partir de grupos de metales no preciosos, derivados de metales de transición, como hierro y cobalto [6-11].

En condiciones óptimas, la estabilidad y la actividad catalítica de dichos catalizadores se pueden mejorar con un tratamiento térmico, así también escogiendo un adecuado método de síntesis por ejemplo: método cerámico, síntesis flux, química suave, método sol-gel, síntesis hidrotérmica, reacciones de intercalación, síntesis electroquímica, síntesis a presión alta, método del precursor, precipitación, co-precipitación, intercambio iónico [11-13]. Parte de la atención se ha centrado en catalizadores sintetizados con polímeros electroconductores, dadas sus buenas propiedades, conductoras, electrocatalíticas y bajos costos comparados con los metales preciosos. El propósito de la optimización del proceso de síntesis y pos-tratamiento es principalmente el incremento de sitios de actividad catalítica para la RRO, por lo que el diseño e innovaciones en el proceso de la síntesis del catalizador representan una alternativa [11, 14-15].

1.1.4. Tratamiento térmico de electrocatalizadores como electrodos de PEMFC

Se ha tratado de explicar los efectos de un tratamiento térmico en los electrocatalizadores basados en Fe y Co entre los cuales destacan algunos modelos propuestos por Veen y colaboradores:

Mejoran la dispersión del sitio activo sobre el soporte.

Formación de estructuras de carbono, de la cual podría ser la fase activa.

Generación de enlaces M-N (metal-nitrógeno).

Modificación de la estructura electrónica del átomo metálico central, favoreciendo enlaces coordinados N_4 [15-17].

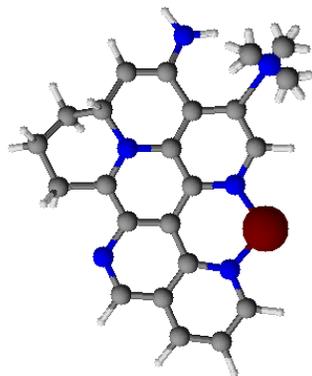


Figura 4. Grupos funcionales de nitrógenos durante la pirólisis en la superficie del catalizador, cobalto-nitrógeno-carbón.

En la Figura 4 podemos observar los grupos funcionales de nitrógeno durante la pirólisis en la superficie del catalizador. Las esferas marrón son átomos de cobalto, azules nitrógeno, negras carbono y las blancas son hidrógeno.

Se pueden describir algunos procesos que ocurren en un tratamiento térmico con los siguientes pasos:

- a) 200-300°C: deshidratación.
- b) 300-400°C: eliminación de CO y CO₂ debido a la descarboxilación.
- c) 400°C: finalización de la reacción de polimerización.
- d) 500-600°C: estabilidad del polímero Co-ftalocianina.
- e) \approx 700°C: pirólisis del polímero para producir enlaces de Co-N y Co-C sobre la superficie.
- f) Por encima de 700°C: solo se encuentra Co sobre el soporte.
- g) 1000°C: el Co se puede detectar, pero sin rastro observable de moléculas, N-macrocíclicas [15]

1.1.4.1. *Química del platino*

El platino metálico tiene una estructura cristalina cúbica centrada en la cara, fcc. Es un metal de transición estable, situado en el bloque “d” del sistema periódico. Se caracteriza

por ser, maleable, resistente a altas temperaturas con un punto de ebullición de 3825°C. Se le considera el más activo entre los catalizadores usados para las PEMFC y duradero en medio ácido, que lo hace resistente al ataque de corrosión, sin embargo, su poca abundancia lo hace muy costoso y se envenena fácilmente con compuestos orgánicos, especialmente monóxido de carbono, reduciendo su desempeño [18-19]

1.1.4.2. *Cobalto y su uso en materiales electrocatalíticos*

Los metales más interesantes para la electrocatálisis son los ubicados en los grupos VIII y IB del sistema periódico, de los cuales tres estructura cristalinas son las más importantes: cúbica centrada en la cara (fcc), hexagonal compacta (hcp) y la cubica centrada en el cuerpo (bcc); donde las redes fcc y hcp tiene las densidades más elevadas en átomos y los planos donde se encuentran son (111) y (001) respectivamente. Los metales más activos catalíticamente son aquellos que tienen entre 6 y 10 electrones-d, de los cuales se encuentran más localizados a diferencia de los metales que tienen electrones-s. El cobalto tiene una estructura cristalina hexagonal compacta, hcp.

Se deben absorber especies en la reacción electrocatalítica sobre la superficie del electrocatalizador con suficiente energía para que los enlaces químicos se rompan, pero a la vez adecuadamente débil para que libera los productos una vez producidos durante la reacción, por lo que es necesario un equilibrio para que la reacción no sea lenta con poca energía de unión, ni tampoco demasiado fuerte ya que la superficie podría bloquearse y detener la reacción.

La Figura 5 tipo volcano muestra la energía de unión de diferentes metales a átomos individuales de oxígeno. Donde tenemos energía de adsorción contra actividad del electrocatalizador y la gráfica muestra un claro pico de actividad en el que hay una unión optima a átomos de oxígeno. Se observa que el oro y plata para lograr unirse al oxígeno le es muy difícil y como se comentó anteriormente la reacción podría propiciarse muy lenta por la energía de unión muy débil y tenemos al Pt como el más óptimo con un mejor equilibrio [20].

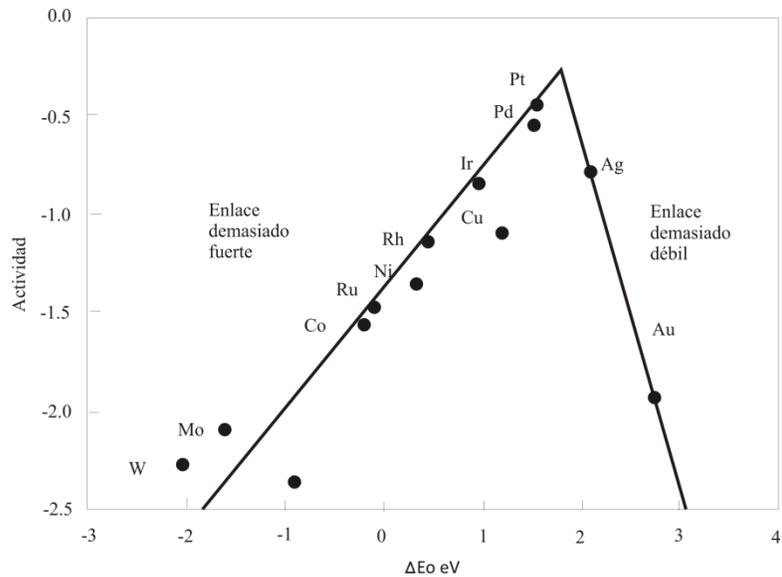


Figura 5. Gráfica de volcán Balandin para la actividad de la RRO [20].

Se considera que la incorporación del cobalto con polímeros como polipirrol (PPy) puede llevar a la creación de posibles enlaces coordinados con otro grupo de átomos, con el nitrógeno proveniente del PPy, para lograr favorecer la RRO sin perder la continuidad de la estructura original del polímero, así creando un buen catalizador que optimice los sitios electrocatalíticos, y que pueda competir con las celdas de combustible que utilizan catalizadores de platino [16, 21-25].

Hai Ying Qin y colaboradores reportaron estudios del contenido de cobalto en su catalizador, donde el incremento de Co no afecta la relación de contenido de nitrógeno proveniente del polipirrol sobre la superficie del soporte de carbón, pero sí afecta el cambio de la relación de los sitios N_I ($-C=N-C=$) y N_{II} ($Co-N_x$). Cuando el contenido de Co es aumentado, el número de electrones transferidos se incrementa desde 1.9 a 3.9 y se mantiene constante. El valor absoluto de la corriente incrementa cuando el contenido de Co está por debajo del 10 wt%, sin embargo cuando es mayor, el valor absoluto de la corriente decrece. Realizaron estudios de Espectroscopia Fotoelectrónica de rayos X (XPS), los resultados les revelaron que con diferentes contenidos de Co, los sitios N_I obtienen una

transferencia de dos electrones, basado en sus resultados de su muestra de cero cobalto y con los cambios en la variación de N_I y N_{II} , al aumentar la cantidad de Co[24].

1.1.4.3. Polímeros electroconductores

Los polímeros electroconductores, se estructuran principalmente por un sistema conjugado de dobles enlaces pi (C=C) alternados con enlaces sigma (C-C), teniendo la habilidad de permitir el flujo de electrones a través de la cadena polimérica debido a la deslocalización de la carga eléctrica y de electrones libres [26]. Se le conoce como polarón al flujo del electrón a lo largo de la cadena del polímero donde ocurre una inducción de cargas, que ocasiona desviación de cargas eléctricas y así forma una zona de polarización que se mueve junto al electrón. En el área de la química, un polarón se le conoce como ion radical, con un comportamiento de partícula. Se le llama bipolarón a una especie di-iónica producida por el intercambio de un electrón en el mismo fragmento del polarón original o cuando es un fragmento distinto de la cadena polimérica, nos referimos a un polarón independiente. Cuando hay dos estructuras de resonancia equivalentes y el bipolarón desplazándose, este se puede desdoblar en dos iones independientes, formando una especie con spin neto, llamado solitón. Se dice que el polímero ha obtenido un dopaje, a la pérdida o ganancia de electrones, que es compensada por el contraíón o la introducción de un compuesto a lo largo de la cadena polimérica, por lo que se realiza un reordenamiento de la estructura electrónica y a consecuencia del dopaje logra aumentar la conductividad, hasta niveles en el rango de los metales. En la Figura 6 se puede ver algunas formas de resonancia del radical catión del pirrol [26].

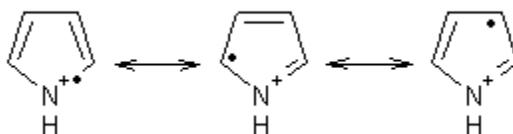


Figura 6. Resonancias del catión.

1.1.4.3.1. Polipirrol

Uno de los polímeros electroconductores es el polipirrol, un material ampliamente estudiado por sus diferentes aplicaciones como por ejemplo: baterías recargables, capacitores electroquímicos, dispositivos de visualización electrocrómicos, ventanas inteligentes, diodos emisores de luz, limpieza de residuos tóxicos, sensores químicos, inhibidores de corrosión, transistores de efecto de campo, como interferencia electromagnética. También puede ser usado como soporte para catalizadores metálicos en la RRO con un adecuado método de polimerización para la obtención de una buena área superficial con alta conductividad electrónica [5].

Las propiedades eléctricas de los polímeros electroconductores, como el polipirrol se encuentran fundamentadas por sus cualidades de: buen conductor, estabilidad ambiental en estado dopado o medio acuoso y con viables alternativas a los materiales tradicionales inorgánicos, debido a su pequeño tamaño, peso, abundancia, fácil producción, diseños innovadores y buen rendimiento con bajos costos. En la actualidad ciertos polímeros han empezado a ganar terreno a los metales en algunos campos, como en la automotriz, aeroespacial, mecánica de ingeniería ligera, artículos del hogar, etc, [26].

Para la formación de polipirrol con alta conductividad eléctrica se necesita una conjugación π a lo largo de la cadena principal del polímero, también reportan que la presencia de heteroátomos (cualquier otro átomo que no sea de carbón o de hidrógeno) puede mejorar el rendimiento eléctrico [26]. Por la naturaleza del polipirrol existe ramificaciones en las cadenas del polímero, y la cantidad de ramificaciones está estrechamente relacionado con propiedades físicas tales como resistencia, tenacidad y expansión al solvente. Existen estudios que demuestran enlaces α - α y α - β , como en la Figura 7. De igual manera estudios teóricos y simulaciones se han utilizado para estimar la probabilidad de estructuras ramificadas que se forman durante la polimerización y muestran que el porcentaje de ramificaciones depende ligeramente de la temperatura de polimerización, donde el aumento de la temperatura causa un incremento de las ramificaciones. Las propiedades de los polímeros como la estructura, morfología de la superficie, conductividad eléctrica y estabilidad dependen de la naturaleza y del tipo de dopante. Se puede ver en la Figura 7, la

cadena lineal principal del polipirrol con enlaces α - α y un entrecruzamiento en el segundo átomo de carbón de uno de los anillos aromáticos [26-27]

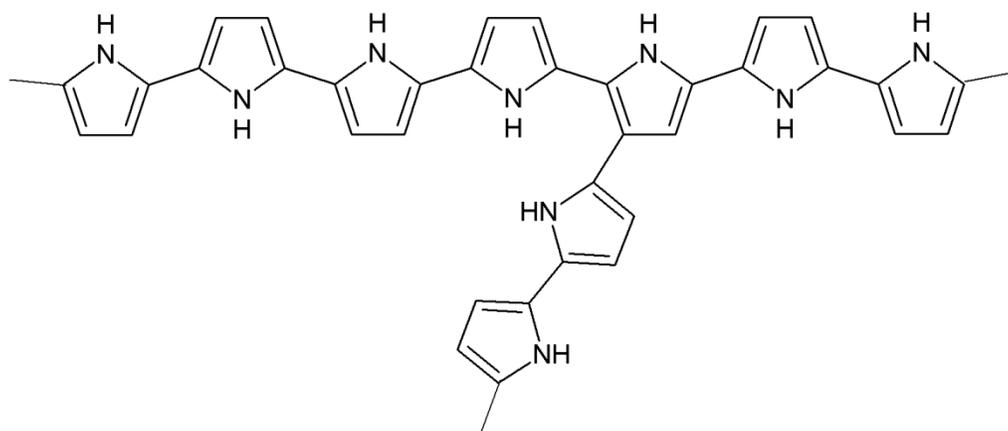


Figura 7. Estructura del polipirrol, con acoplamientos α - α y ramificado α - β [27].

Hai Ying Qin y colaboradores estudiaron el contenido de polipirrol en su material compuesto, como catalizador para la RRO, reportando que es un factor clave en el camino de la RRO y que afecta directamente la formación de los sitios catalíticos N_I ($-C=N-C=$) y N_{II} ($Co-N_x$) del catalizador compuesto con PPy. El aumento de la cantidad de PPy es directamente proporcional a la cantidad de N_I . Así mismo también obtuvieron la relación del número de electrones transferidos (n) contra corriente, inicialmente el valor absoluto de corriente (I_l) incrementa al aumentar el contenido de PPy, no obstante n decrece cuando la cantidad de PPy en el catalizador excede el 20 wt%. Realizaron estudios con el XPS, sugiriendo que el incremento del contenido de PPy guía a un aumento de N_{II} hasta llegar al 10 wt%, donde a su vez incrementa n , posteriormente decrece al exceder la cantidad de PPy, anulando la creación de más sitios N_{II} y la actividad catalítica decrece al exceder el 20 wt% de PPy [24].

En otro trabajo similar, Camacho, Stevenson y colaboradores propusieron un mecanismo de reducción de oxígeno para un ion metálico de transición soportado sobre nanotubos de carbón dopado con nitrógeno. Ellos indican que la reducción de oxígeno ocurre en la superficie del carbón dopado con nitrógeno, debido a la reducción de oxígeno de 2

electrones a peróxido de hidrógeno, seguido por la desprotonación sobre el ion metálico, Fe(II) para la producción de agua y oxígeno, con una reacción total de reducción de 4 electrones. Aunque se obtenga un mecanismo con formación de H₂O₂ como intermediario, existe la probabilidad de una reducción directa de 4 electrones, para que suceda esta reacción se requiere que el oxígeno sea absorbido simultáneamente por dos sitios metálicos [28].

En este proyecto se utilizara como fuente de nitrógenos al PPy modificado con cobalto para crear sitios activos de enlaces nitrógeno-cobalto o nitrógeno-carbono, debido a su bajo costo en comparación al catalizador convencional, platino [16].

1.1.4.3.2. Métodos de síntesis de polipirrol

Los métodos más comunes para sintetizar PPY son:

- I. Oxidación química del monómero: Este método consiste en realizar una disolución con un oxidante, por ejemplo, sales de Fe³⁺, a la cual se añade el monómero, enseguida la reacción forma un precipitado negro de polipirrol, con muchas aglomeraciones. Posteriormente se lava con agua y alcohol respectivamente para que finalmente se seque. La conductividad que adquieren los polímeros electroconductores, depende del tipo de dopaje con el que se haya tratado el monómero [26, 29].
- II. Oxidación electroquímica: el proceso es complejo y se produce sobre la superficie del ánodo de una celda electroquímica que contiene la disolución ácida con el monómero. Al pasar una corriente eléctrica adecuada se favorece la oxidación del polímero generando una película polimérica sobre el ánodo.

La síntesis electroquímica tiene un mecanismo químico complejo, por lo que el desempeño y calidad del polímero resultante es afectada por varios factores como son: el pH, el material de los electrodos, la temperatura, la naturaleza del mismo polímero, potencial de crecimiento, concentración del monómero y contraión, etc [29].

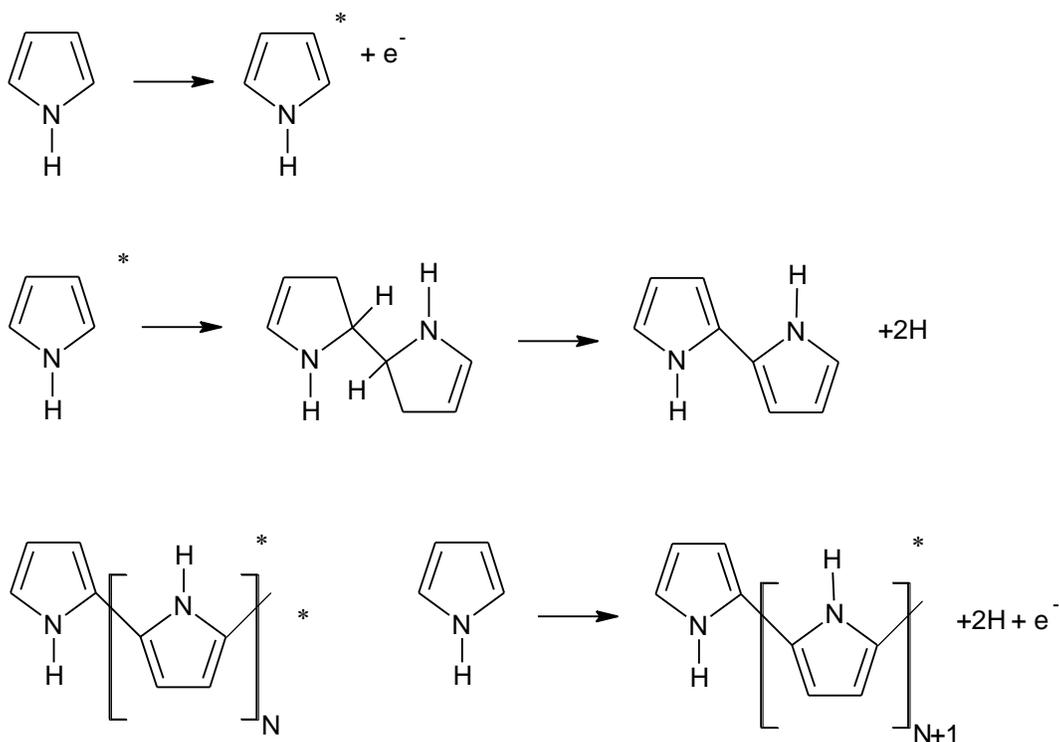


Figura 8. Mecanismo electroquímico de polimerización del polipirrol [27, 30]

La polimerización electroquímica del pirrol involucra la oxidación de un monómero (pirrol) que cede un radical catión, dos radicales catiónicos son cedidos en pareja para formar un dicatión dimérico, que elimina dos protones y re-aromatiza, formando un dímero de pirrol. El potencial de oxidación del pirrol es bajo y como un resultado del proceso de polimerización por oxidación doble, la unidad del monómero va creciendo como muestra la cadena de la Figura 8. La eliminación de los protones durante la reacción de acoplamiento pirrol-pirrol, ocurre más fácilmente en la posición α que aquellos en la posición β . El peso molecular crece al incrementar el tamaño de las cadenas, convirtiendo al polímero insoluble y se precipita sobre la superficie del electrodo, donde el crecimiento aparente continua dado un alto peso molecular del polímero. El tamaño de la partícula dependerá del método de síntesis [27, 30].

1.1.4.4. Carbón y su uso como soporte catalítico

En celdas de combustible tipo PEM, el catalizador generalmente es depositado y dispersado sobre un soporte conductor, tal como el negro humo. Los soportes pueden estar basados en tres categorías de materiales: basados en carbón, óxidos metálicos y materiales poliméricos intrínsecamente electroconductores.

Se aplica en los electrodos a una serie de carbones porosos preparados artificialmente para que tengan un elevado grado de porosidad y una gran área superficial interna, esto lo hace muy adsorbente y puede ser utilizado tanto en fase gaseosa como líquida. Los materiales carbonosos tienen además algunas otras propiedades como por ejemplo: una elevada conductividad, grupos funcionales, buena resistencia a la corrosión, alta estabilidad térmica, fácil procesabilidad y un bajo costo. Los materiales de carbono se presentan como materiales activos del electrodo, pueden presentar diferentes estructuras y gran variedad de formas. Los carbones conformados pueden fabricarse por peletización o por extrusión de carbón y en polvo mezclado con distintos tipos de aglomerantes.

Los materiales usados como electrodos en celdas de combustible están condicionados por un número de requerimientos específicos: alta conductividad eléctrica, gran área superficial, buenas propiedades electrocatalíticas, alta selectividad, resistencia a desgaste mecánico, químico, electroquímico, así como económicamente factibles; destacando una gran área superficial activa y materiales de larga duración [29].

1.2. HIPÓTESIS

La actividad catalítica del material compuesto CoPPy/C para la reacción de reducción de oxígeno en condiciones de una celda de combustible tipo PEM, se incrementa al modificar el contenido de Co y PPy en la formulación, al aplicar un tratamiento térmico.

1.3. OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un material compuesto de PPy-cobalto soportado sobre carbón Vulcan® para mejorar la actividad electroquímica del electrodo de una celda de combustible tipo PEM mediante la formación de enlaces de Co-N o C-N=C, así como estudiar sus propiedades fisicoquímicas y, evaluar su actividad en la reacción de reducción de oxígeno.

1.4. OBJETIVOS PARTICULARES

- a) Sintetizar un material compuesto de Co-PPy/C y estudiar su actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno.
- b) Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de los materiales obtenidos, mediante técnicas de caracterización: espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX) y análisis de energía dispersiva de rayos X (EDAX).
- c) Estudiar el efecto de la variación inicial de las razones de PPy (8 a 12%) y Co (5 a 15%) en el compuesto sobre la actividad del material.
- d) Estudiar las propiedades electroquímicas de los materiales, mediante voltamperometría cíclica y de electrodo de disco rotatorio.

CAPITULO 2

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. SÍNTESIS DEL MATERIAL COMPUESTO, ETAPA I

Con ayuda de cálculos estequiométricos, en la etapa I se sintetizaron materiales compuestos con diferentes proporciones iniciales de polipirrol (PPy) soportados sobre carbón Vulcan® (C), para su posterior modificación con cobalto (Co).

Los porcentajes realizados en relación de PPy-C y Co-PPy/C se tomaron en cuenta por trabajos reportados en la literatura, comentado en sección anterior, 1.1.4.2 y 1.1.4.3.1. En la Tabla 1 se muestran la proporción de masas iniciales:

Tabla 1. Relación de masas iniciales usadas en la síntesis de catalizadores CoPPy/C.

Material Compuesto	Relación de masas de PPy y Carbón	Relación de masas de cobalto y PPy/C
Co5PPy8/C	1:11.5	1:19
Co10PPy8/C	1:11.5	1:9
Co15PPy8/C	1:11.5	1:5.67
Co5PPy10/C	1:9	1:19
Co10PPy10/C	1:9	1:9
Co15PPy10/C	1:9	1:5.67
Co5PPy12/C	1:7:33	1:19
Co10PPy12/C	1:7:33	1:9
Co15PPy12/C	1:7:33	1:5.67

Para lograr las relaciones entre los materiales se procedió a la funcionalización del carbón, destilación del pirrol, síntesis de pirrol sobre el carbón y modificación del material compuesto con cobalto.

2.1.1. Funcionalización de carbón Vulcan®, etapa I

Una cantidad de 0.6 g de carbón Vulcan® se dispersó en 20 mL de H₂O₂ (30%) por medio de un baño ultrasónico durante 60 minutos, a continuación se agitó durante 2 horas a 100°C en un sistema de recirculación, se filtró y secó durante 12 horas a 100°C.

El material recuperado se dispersó en 10 mL de HNO₃ (69.0-70.0%) en el baño ultrasónico durante 60 minutos, se agitó durante 12 horas a 100°C en un sistema de recirculación, se filtró y lavó hasta alcanzar un pH de 7 y, finalmente se secó durante 12 horas a 100°C.

2.1.2. Síntesis de polipirrol

El monómero (pirrol, Sigma-Aldrich, 98%), se destiló con la finalidad de retirar las impurezas presentes. Este procedimiento fue realizado de la siguiente forma:

La columna de destilación fue cubierta con papel aluminio; se calentó utilizando una canasta de calentamiento con reóstato y con la ayuda de un termopar se estabilizó a 195 °C, se agitó con una parrilla magnética, se colocó un termómetro en el destilador para regular la temperatura de condensación; se realizó vacío al sistema y finalmente, el pirrol destilado se burbujeó con nitrógeno para su conservación.

La obtención de polipirrol se realizó por el método de síntesis química oxidativa en una disolución de 10 mL de 0.1 M H₂SO₄ (97.6%) y 0.14 M FeCl₃•6H₂O (Sigma-Aldrich, 98%). Posteriormente se agregó 100 µL de pirrol. La disolución se agitó vigorosamente, agregando 1 µL cada 30 segundos con una micropipeta. Finalmente, el material obtenido se filtró y secó durante 24 horas a 80°C.

2.1.3. Síntesis de polipirrol sobre carbón Vulcan®

En un baño ultrasónico, 0.5 g de carbón Vulcan® se dispersó en 250 mL de una disolución 0.1 M de H_2SO_4 durante 1 h. Posteriormente, el carbón Vulcan® dispersado se mantuvo en agitación durante 30 minutos, después se agregó 9.65 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Pasado el tiempo requerido, se añadió 1 μL de PPy, cada 30 segundos, hasta alcanzar el porcentaje deseado con relación al soporte de carbón Vulcan®, dejándolo otros 30 minutos en agitación. El material obtenido se filtró y secó durante 24 horas a 80°C .

2.1.4. Modificación del material PPy/C con cobalto por reducción de sales

En un matraz de tres bocas se colocó 0.12 g de material compuesto PPy/C, se dispersó en 2.67 mL de agua desionizada durante 10 minutos en un baño ultrasónico. A continuación se agitó durante 10 minutos a 80°C en un sistema de recirculación, se añadió una solución 0.3 M de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ según la cantidad o porcentaje deseado, dejándolo agitar 30 minutos. Posteriormente se añadió 1.5 mL/minuto de un agente reductor que contenía 0.418 g de NaBH_4 y 0.03 g de NaOH en 40 mL de agua desionizada, hasta alcanzar un pH de 11, conservándolo otros 30 minutos. Finalmente se filtró, lavó hasta que el pH alcanzó 7 y se dejó secar a 90°C durante 24 horas.

2.2. SÍNTESIS DEL MATERIAL COMPUESTO, ETAPA II

En la etapa II, se procedió a realizar un pre-tratamiento térmico al carbón Vulcan®, se siguió con la misma metodología de la etapa I en la síntesis del material compuesto, $\text{Co}_{10}\text{PPy}_{12}/\text{C}$, debido a los resultados electroquímicos obtenidos en la etapa I, se eligió esta relación de cobalto y polipirrol para la aplicación de un tratamiento térmico.

2.2.1. Pre-tratamiento térmico del carbón Vulcan®, etapa II

Una cantidad de 1.8 g de carbón Vulcan® se le aplicó un pre-tratamiento térmico a 450°C en un horno tubular de la marca Thermo Scientific, Lindberg Blue M dentro de un tubo de

cuarzo, con el propósito de eliminar trazas de sulfuros y de aumentar su actividad catalítica. Posteriormente se sintetizó el polipirrol sobre el carbón Vulcan® y se modificó con cobalto por reducción de sales, de la misma manera como se describió en la sección anterior, en la etapa 2.1.3 y 2.1.4.

2.2.2. Tratamiento térmico en atmósfera de argón

Se aplicó un tratamiento térmico en un horno tubular de la marca Thermo Scientific, Lindberg Blue M dentro de un tubo de cuarzo en atmósfera de argón (Ar), libre de oxígeno, a una selección de catalizadores: Co10PPy12/C a una temperatura de 650°C, 750°C, 850°C, el material PPy12/C y Co10/C a 750°C, en rampas de 10°C por minuto, una vez alcanzada la temperatura se mantuvo durante 30 minutos, se dejó enfriar, manteniendo el flujo constante de la atmósfera de Ar.

Tabla 2. Materiales compuestos con tratamiento térmico.

Nomenclatura inicial	Nomenclatura final	Temperatura, °C
PPy12/C	N/C-750	750
Co10/C	Co/C-750	750
Co10PPy12/C	Co-N/C-650	650
Co10PPy12/C	Co-N/C-750	750
Co10PPy12/C	Co-N/C-850	850

2.3. CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA

2.3.1. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier

Se realizó la caracterización del infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) para analizar los espectros de la composición química de los materiales compuestos sintetizados, así

como detectar los grupos funcionales presentes, con una cantidad de muestra en polvo, en un intervalo de 2000 a 600 cm^{-1} .

2.3.2. Difracción de rayos X

La caracterización por medio de difracción de rayos X (XRD), se realizó con 100 mg de las muestras en polvo, previamente molido en un mortero con pistilo y secado; con la técnica Parallel Beam, técnica que utiliza un haz de rayos X en paralelo con intensidades muy altas en la superficie de la muestra y que evita complicaciones con el método convencional, como por ejemplo: manipulación de la muestra, tamaño, peso y costo. Se utilizó una velocidad de barrido por puntos de 1 segundo a 0.002° , en un intervalo de 10° a 80° (2θ), en un equipo Bruker DRX D8 Advance Davinci, propiedad del Instituto Tecnológico de Cancún.

2.3.3. Análisis de Energía Dispersiva de rayos X

Se analizaron muestra, del material compuesto que contenía cobalto-polipirrol-carbón en Análisis de Energía Dispersiva de rayos X, por sus siglas en inglés EDAX, para determinar el contenido y distribución de las partículas de Co, en un equipo Jeol JSM-6360LV, mediante el promedio de cinco análisis del mismo material compuesto.

2.4. PREPARACIÓN DE ELECTRODOS DE TRABAJO

Se realizaron tintas de cada catalizador para poder depositar una cantidad de muestra en un electrodo de trabajo y realizar la caracterización electroquímica.

La tinta se preparó pesando 0.005 g de catalizador, al cual se le adicionó una disolución de Nafion[®] y agua desionizada en las cantidades de 125 μL y 625 μL respectivamente. Posteriormente, se colocó la mezcla en un baño ultrasónico por 20 minutos, para dispersar el catalizador y obtener una tinta homogénea.

Para realizar un estudio electroquímico, se depositó 6 μL (aproximadamente menor a 4×10^{-5} g) de tinta de cada catalizador con una micropipeta sobre la superficie de un electrodo de carbón vítreo con un área de 19.635 mm^2 . Se dejó secar y finalmente se colocó en la celda electroquímica de tres electrodos, usada para la voltamperometría cíclica (VC). Se depositó 3 μL (aproximadamente menor a 2×10^{-5} g) de tinta en un electrodo de carbón vítreo con un área de 7.069 mm^2 en la caracterización de la voltamperometría con electrodo de disco rotatorio (RDE).

- a) Electrolito, 0.5 M de H_2SO_4 .
- b) Electrodo de trabajo de carbón vítreo.
- c) Electrodo de grafito.
- d) Electrodo de calomel saturado (SCE) como referencia.

2.5. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

2.5.1. Voltamperometría cíclica

La caracterización por medio de VC se realizó empleando como electrolito una disolución 0.5 M de H_2SO_4 a la que se burbujeó N_2 en una celda cerrada libre de oxígeno durante 15 minutos. Se estabilizó la superficie del electrodo aplicando un potencial durante de 25 ciclos a 50 mV/s en una ventana de 0.0 a 1.1V.

A continuación se realizó un burbujeo con O_2 por 15 minutos, pasado el tiempo se mantuvo el flujo constante sin burbujeo manteniendo una atmósfera de O_2 , para aplicar los barridos a una velocidad de 50 mV/s, 5mV/s y 10 mV/s, con una ventana de 0.0 a 1.1 V vs NHE (electrodo normal de hidrógeno, por sus siglas en inglés), con 25, 10 y 12 ciclos, respectivamente. Después de cada prueba con O_2 , se realizaron las VC para N_2 , en las mismas condiciones anteriormente mencionadas. El equipo utilizado en las pruebas fue un potencióstato BioLogic.

Finalmente, a través de la VC se calcularon las cargas del pico de la RRO por medio de la integral de potencial por corriente entre la velocidad de barrido.

2.5.2. Voltamperometría de electrodo de disco rotatorio

Se realizaron inicialmente barridos de 20 ciclos de VC, en una ventana de potencial de 0.0 a 1.1 V vs NHE utilizando una velocidad de barrido de 50 mV/s con burbujeo de N₂, con objetivo de limpiar la superficie del electrodo de trabajo. A continuación, se burbujeo O₂ durante 15 minutos, obteniéndose una disolución saturada, pasado el tiempo se mantuvo la atmósfera de la celda con un flujo constante, que a su vez se aplicó una voltamperometría lineal de dos ciclos, con una velocidad de barrido de 5 mV/s en cada velocidad de rotación del electrodo (400, 900, 1600 y 2500 rpm), en 0.5 M de H₂SO₄ en una ventana de 1.0 a 0.0 V vs NHE con burbujeo de O₂ durante 15 minutos entre cada velocidad de rotación [31]. El equipo utilizado fue un potenciostato Autolab PGSTAT302N.

2.5.3. Determinación del número de electrones transferidos por medio de las gráficas Koutecky-Levich (K-L)

Con los datos de la voltamperometría lineal, densidad de corriente vs potencial, se realizaron las gráficas de Koutecky-Levich, con la cual se determinó el número de electrones transferidos para distintos materiales compuestos, por medio de la ecuación:

$$K - L: i^{-1} = i_k^{-1} + (B\omega^{1/2})^{-1} \quad (4)$$

y posteriormente se compararon con las pendientes teóricas de 4 electrones y 2 electrones [11, 31-32]. En la ecuación 4, i_k corresponde a la corriente cinética,

$$(B\omega^{1/2})^{-1} = i_d^{-1} = \left(0.62nFA CD_{O_2}^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}\right)^{-1} \quad (5)$$

Donde:

B - I representa la pendiente K-L;

n = número de electrones intercambiados durante la reacción

F = constante de Faraday

A = área geométrica del electrodo.

C° = concentración de O_2 en 0.5 M de $H_2SO_4 = 1.1 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$

ν = viscosidad cinemática de 0.5 M de $H_2SO_4 = 1.07 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

D_{O_2} = coeficiente de difusión de O_2 en 0.5 M $H_2SO_4 = 1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

CAPITULO 3

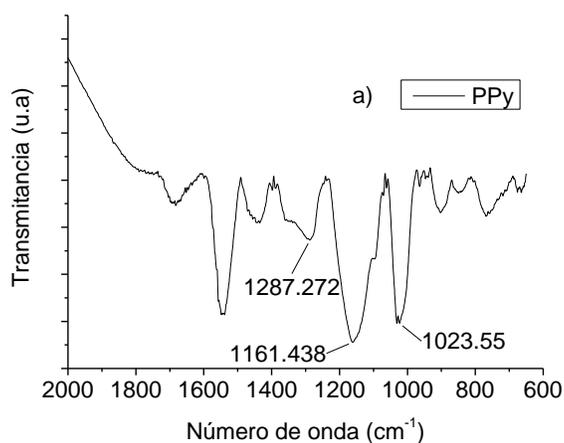
3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA, ETAPA I

3.1.1. Infrarrojo de transformada de Fourier

En la Figura 9 se observa el espectro obtenido por medio de FTIR con picos característicos del pirrol de tres muestras sintetizadas en la etapa I: PPy, Co10PPy12/C y PPy12/C. El análisis de la muestra PPy, servirá de comparación con respecto a la muestra de polipirrol soportada en carbón y la muestra modificada con contenido de cobalto.

Se observa una primera región en 1548 cm^{-1} con una banda atribuible al grupo de C=O, y además se presentan picos de grupos aromáticos característicos del PPy en el intervalo $1548\text{ a }1445\text{ cm}^{-1}$, ver Figura 9 (a) [31].



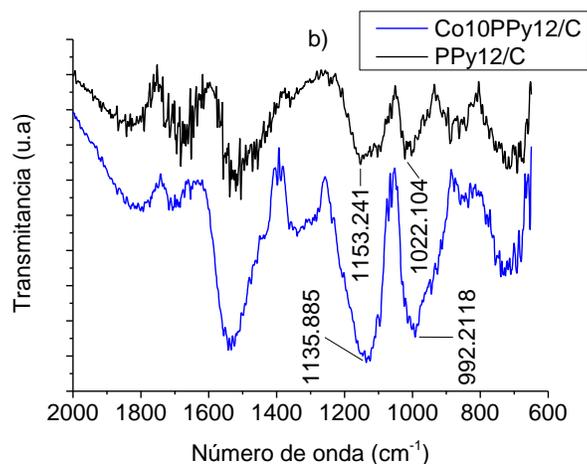


Figura 9. Análisis de a) polipirrol y b) polipirrol-carbón y cobalto-polipirrol/carbón.

La segunda región con valores menores a 1400 cm^{-1} , se conoce como huella dactilar del material analizado del PPy. En 1287 cm^{-1} se observa una banda atribuida al estiramiento del anillo C-N, continuando se observa una banda en 1161 cm^{-1} con relación al C=N dentro del plano, la siguiente banda en 1023 cm^{-1} corresponde al N-H dentro del plano, de $903\text{-}768\text{ cm}^{-1}$ se observan 3 picos atribuibles al C-H fuera del plano indicador de la polimerización del polipirrol y por ultimo existe una banda correspondiente al enlace C-C en 650 cm^{-1} [33]. En la Figura 9 (b) se muestran los espectros de FTIR de la muestra PPy12/C y cuando se compara con la Figura 9 (a), se observan las mismas bandas típicas del PPy, aunque con menor intensidad y menor claridad, debido a la menor concentración del polipirrol originado por la incorporación del carbón, aunque para la muestra Co10PPy12/C se puede observar de nuevo con claridad las bandas anteriormente descritas en la Figura 9 (a) y una banda de $860\text{-}840\text{ cm}^{-1}$ atribuido al enlace Co-N, con lo cual se puede concluir que el cobalto promueve a la restructuración y a la formación de nuevos enlaces en el material compuesto de polipirrol-carbón [31].

3.1.2. Difracción de rayos X

Los resultados y las pruebas de DRX realizados a las muestras de materiales compuestos PPy12/C, Co10PPy12/C y Co10/C se muestran en la Figura 10. Se observa que las tres muestras presentan los mismos picos. Los dos picos cristalinos en $2\theta = 25^\circ$ y 44° (No. de tarjeta PDF: 00-041-0943), pueden ser asignados a los planos [002] y [101] respectivamente, atribuidos al carbón [11, 34]. El polipirrol no presenta ningún pico debido a su estructura amorfa y para el cobalto tampoco se logra apreciar ningún pico, posiblemente relacionado a su bajo contenido en las muestras Co10PPy12/C y Co10/C.

El Co-beta [111] podría estar en 44.3° (No. de tarjeta PDF: 00-015-0806) pero posiblemente traslapa con el pico de carbono dificultando la observación [34-35].

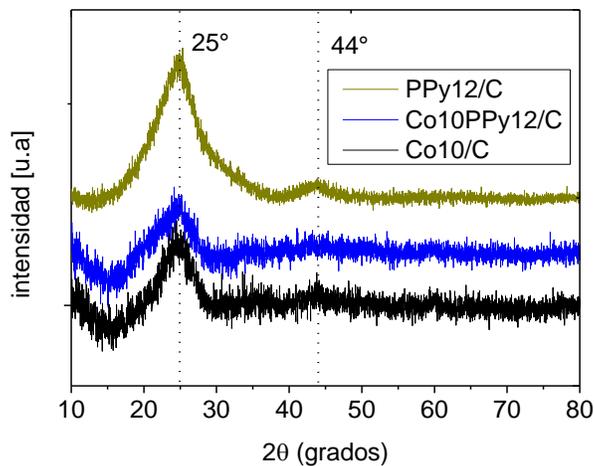


Figura 10. Difractograma de Rayos X para los materiales de la etapa I.

Se puede notar una intensidad diferente de los picos cristalinos del carbón en cada material compuesto, con menor intensidad el Co10PPy12/C debido a que es el material con menor contenido de carbón y posiblemente por la presencia del cobalto, de manera similar ocurre con el material Co10/C aunque más bien originado por el traslape del cobalto con el carbón y en el material PPy12/C se aprecia una intensidad mayor debido al alto contenido de carbón entre las tres muestras.

3.1.3. Análisis de energía dispersa de rayos X

En la Tabla 3 se presentan los resultados de los análisis elemental EDAX, de las muestras con diferentes contenidos de cobalto: 5, 10, y 15 wt%, iniciales en la síntesis de materiales Co5PPy12/C, Co10PPy12/C y Co15PPy12/C, respectivamente. Se escogió el material PPy12/C para modificarlo con Co, dado que demostró un mejor desempeño en las pruebas electroquímicas, en comparación con los demás materiales con distintos contenidos de polipirrol-carbón.

El interés en realizar este análisis fue para conocer la composición real del material compuesto, así como también la tendencia del contenido de C y O al incremento del Co. Los resultados indican que el material Co5PPy12/C registro 1.93 wt%, el Co10PPy12/C un 5.92 wt% y Co15PPy12/C un 6.74 wt%, lo que implica que el contenido final de Co en las muestras es significadamente menor a los valores nominales, debido a la pérdida promedio de un 52% durante el proceso de síntesis, debido a la incrustación en las paredes del matraz y en el lapso de la separación del material con el filtro. Se puede evitar demasiadas pérdidas adecuando la cantidad de material a sintetizar acorde al tamaño de matraz así como también del filtro y con un lento lavado.

Se puede ver que la tendencia de la cantidad de C disminuye al aumentar el contenido de Co; mientras que el O disminuye al aumentar hasta 10% inicial de cobalto, Co10PPy12/C y después se incrementa con contenidos mayores de Co. Se pensaría que inicialmente la disminución de carbón y oxígeno, se debe al aumento de cobalto, sin embargo el contenido de cobalto en exceso podría promover a óxido de cobalto, teniendo de nuevo un repunte con el oxígeno.

Tabla 3. Valores por el análisis EDAX para la etapa I.

Porcentaje teórico de Co	Porcentaje en peso (wt%) del material compuesto CoPPy12/C			
	C	O	Co	Total
5 wt%	81.17	16.9	1.93	100
10 wt%	80.79	13.38	5.83	100
15 wt%	76.93	16.33	6.74	100

Se puede observar la relación del contenido de Co en las tres muestras, donde aumenta conforme se incrementa la cantidad añadida de cobalto, es decir, mientras más agreguemos $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en la técnica de modificación de reducción de sales, más cobalto obtenemos al final, sin embargo no se obtuvo la cantidad de Co esperada. En la Figura 11 se muestra una buena distribución en el mapeo por EDAX, lo cual se atribuye a la vigorosa agitación, una reducción de gota pequeña y lenta con el agente reductor, obteniendo un tamaño adecuado libre de aglomeraciones de Co.

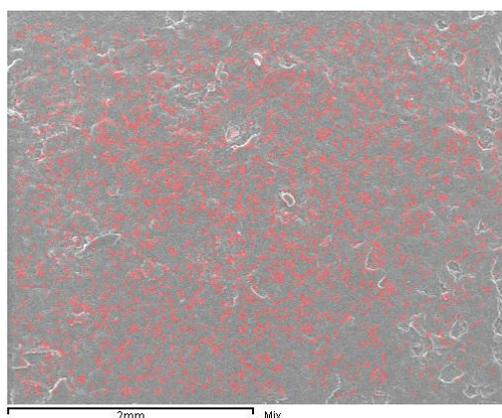


Figura 11. Mapeo del cobalto

3.2. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA, ETAPA I

3.2.1. Voltamperometría cíclica

Se realizó VC a las muestras utilizando una solución de 0.5 M H_2SO_4 a 5 mV/s, con el objetivo de observar los procesos de óxido-reducción, en un intervalo de potencial entre 0.01 a 1.1 V. El proceso más relevante a evaluar es la RRO, midiendo los inicios y máximos de potencial, en la reacción catódica de los materiales, apoyándose en la comparación de las pruebas en atmósfera de nitrógeno y oxígeno, para observar con claridad la actividad electrocatalítica atribuible al oxígeno. Los resultados se muestran en las Figura 12-17:

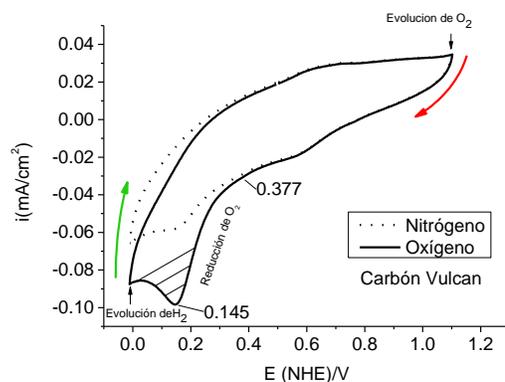


Figura 12. VC del carbón Vulcan® en 0.5 M de H_2SO_4 a 10 mV/s.

Se realizó la voltamperometría del carbón Vulcan® como referencia, para después comparar con los materiales compuestos. En la Figura 12 se observa una curva típica del carbón Vulcan®, con picos de oxidación y reducción debido a las reacciones anódicas y catódicas, en la parte superior e inferior del voltamperograma, respectivamente. La evolución de O_2 inicia a altos potenciales; el barrido de regreso se aprecia la reacción catódica y esta precede a la evolución del H_2 .

3.2.1.1. Materiales compuestos PPy/C

En las Figura 13 se observan las curvas VC para algunos materiales compuestos con diferentes proporciones de polipirrol y carbón Vulcan®, así como también las dos distintas atmósferas, apoyándose en nitrógeno como atmósfera neutra y lograr evidenciar con mayor claridad el proceso de la RRO en atmósfera de oxígeno. Variando la cantidad de PPy, se puede ver el cambio en el desplazamiento de inicio y potencial máximo de pico de reducción del oxígeno, asumiendo que la proporción adecuada de PPy y C afecta directamente la creación de sitios electrocatalíticos, favoreciendo a una mejora en la actividad electrocatalítica entre los materiales sintetizados en la etapa I. Se observa una densidad de corriente similar en cada ocasión, posiblemente por la estrecha o poca variación del polipirrol.

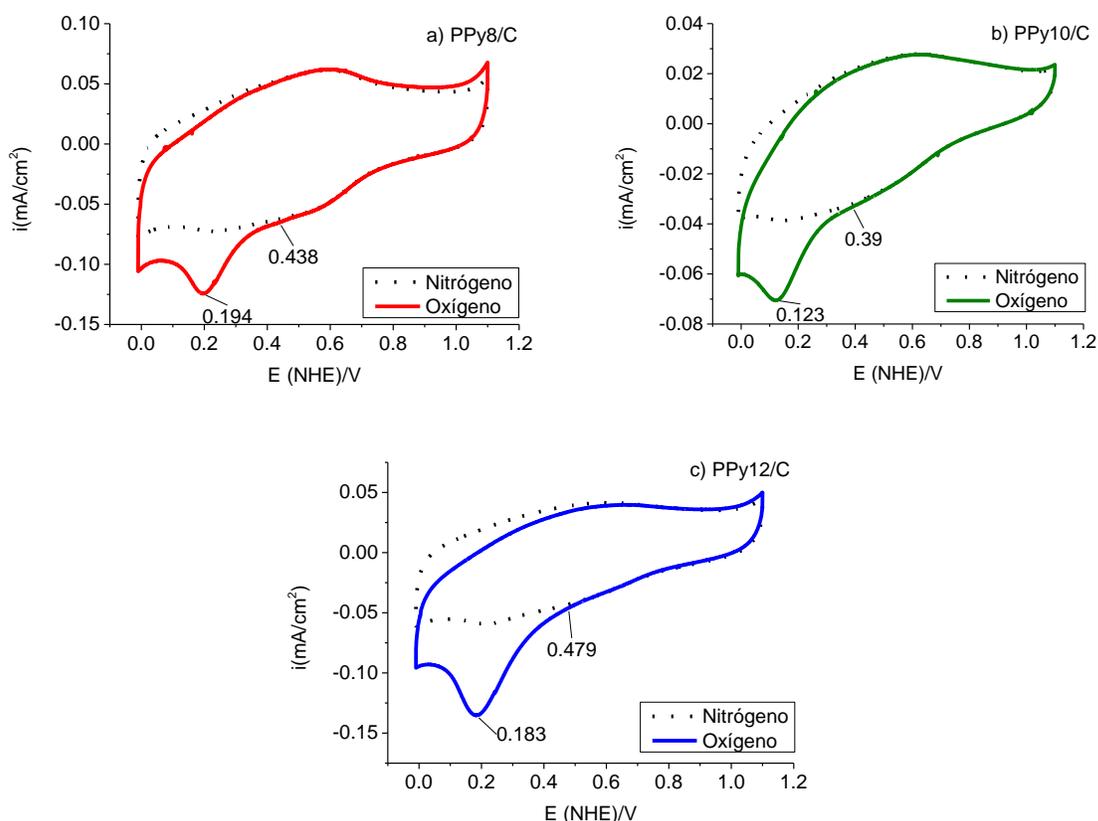


Figura 13. VC de PPy8/C, PPy10/C y PPy12/C en 0.5 M de H₂SO₄ a 5 mV/s.

En la Figura 13(c), PPy12/C se observa con mayor actividad electroquímica, con un potencial de inicio en 479 mV, más positivo de entre los tres materiales compuestos y una mayor área de desplazamiento en atmósfera de O₂ comparada con la atmósfera de N₂, atribuida a la actividad electrocatalítica, con respecto a los otros dos, PPy8/C y PPy10/C en el proceso de reducción del oxígeno, con comportamiento similar.

3.2.1.2. Materiales compuestos Co-PPy/C

En las Figura 14-16, se muestran las curvas de VC de los catalizadores Co-PPy/C.

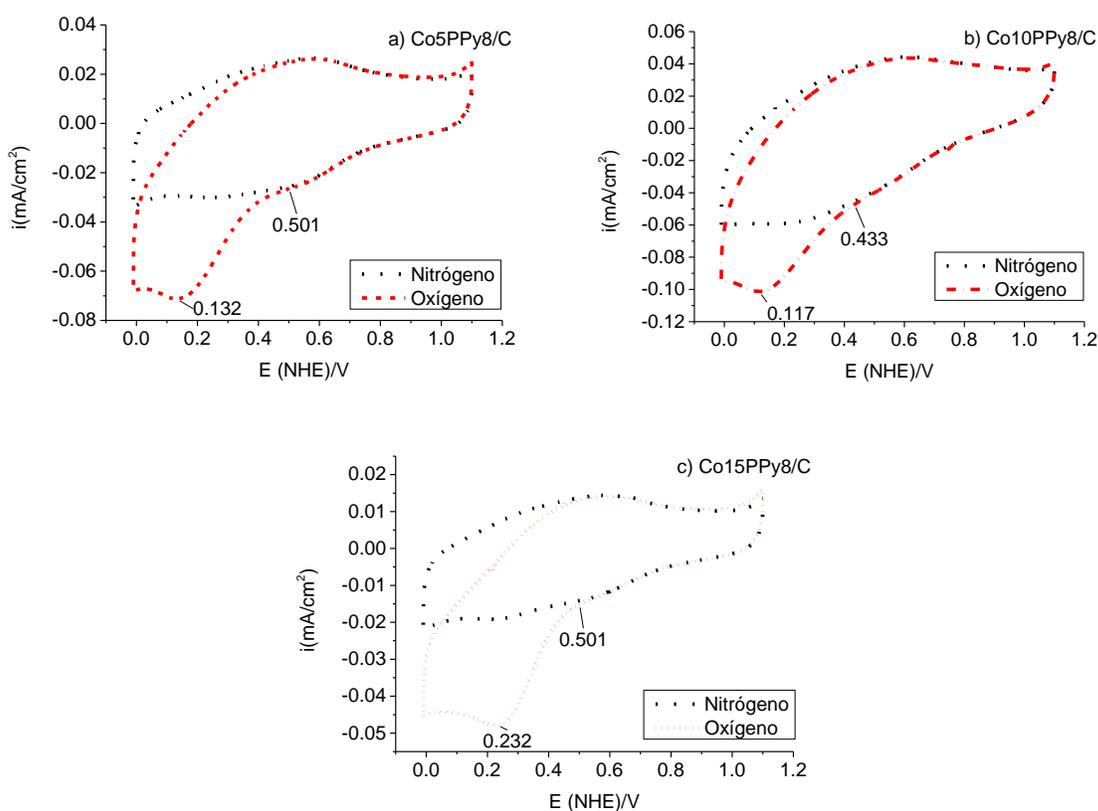


Figura 14. VC de a) Co5PPy8/C, b) Co10PPy8/C y c) Co15PPy8/C en 0.5 M de H₂SO₄ a 5 mV/s.

Se observa en los voltamperogramas una densidad de corriente similar entre los tres catalizadores, donde el compuesto de la Figura 14(b) Co10PPy8/C, obtiene la mayor entre

los tres catalizadores compuestos, sin embargo, los dos restantes tienen valores más positivos en el potencial de inicio con 501 mV y destacando el Co15PPy8/C con un potencial máximo de pico de 232 mV, para la RRO.

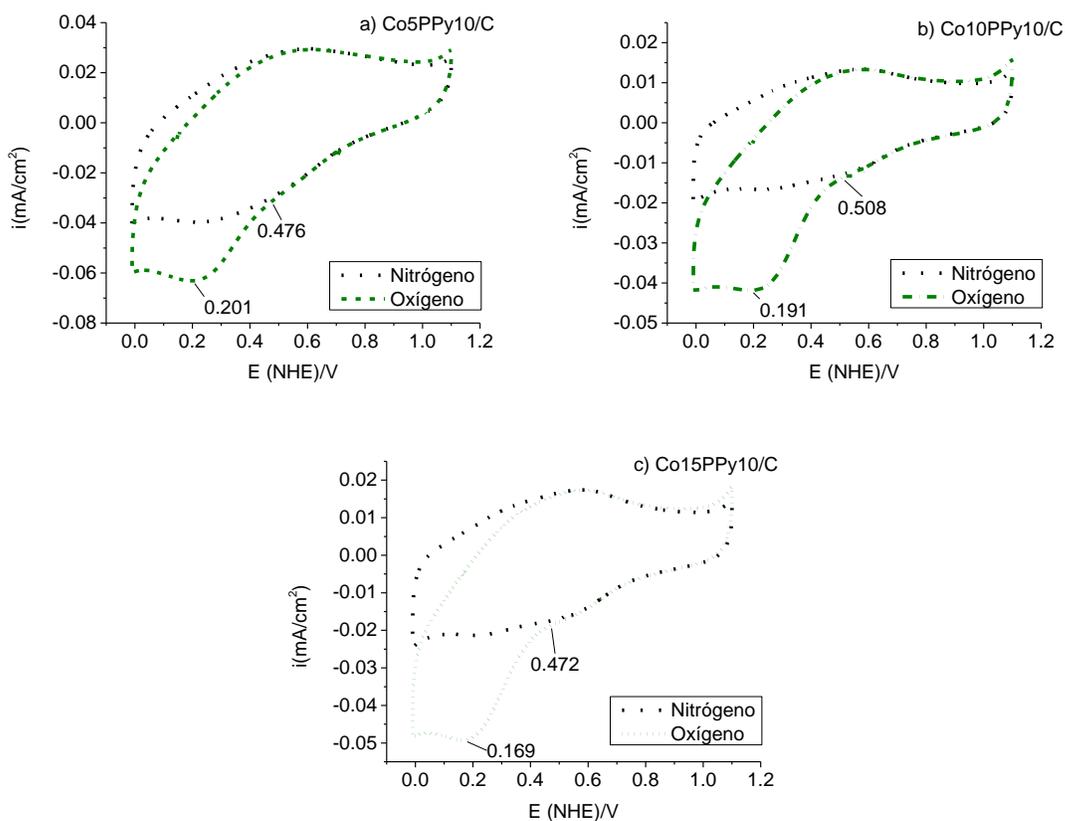


Figura 15. VC de a) Co5PPy10/C, b) Co10PPy10/C y c) Co15PPy10/C en 0.5 M de H₂SO₄ a 5 mV/s.

Se puede notar que el material compuesto de la Figura 15(b), Co10PPy10/C con claridad de ciertos picos presentes en la reacción catódica, con un desplazamiento de valores de potencial inicial más positivos, 508 mV en la RRO a diferencia de los otros materiales compuestos, aunque se observa que el Co5PPy10/C con una densidad de corriente mayor en ambos procesos de óxido-reducción.

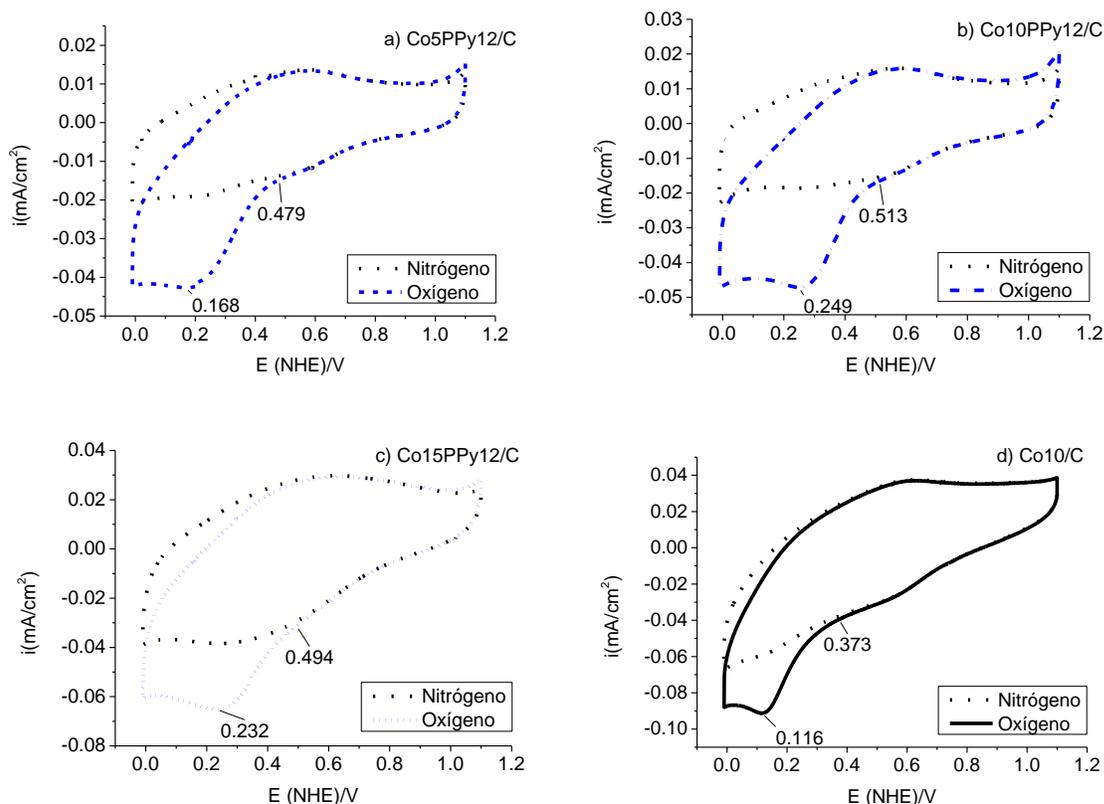


Figura 16. VC de a) Co5PPy12/C, b) Co10PPy12/C, c) Co15PPy12/C y Co10/C en 0.5 M de H_2SO_4 a 5 mV/s.

Se puede ver que el material con menor actividad catalítica, en potencial de inicio y un máximo en la RRO lo presenta el material Co10/C (Figura 16 (d)), teniendo un potencial inicial de 373 mV y un pico máximo en 116 mV; de igual manera el material en la Figura 14(b) Co10PPy8/C demostró tener baja actividad catalítica, con potencial de inicio y un máximo de 433 mV y 117 mV respectivamente. El material en la Figura 16(b) Co10PPy12/C presentó el mejor resultado para la RRO con potencial de inicio en 513 mV y un máximo de pico en 249 mV.

En la Tabla 4 se presenta un resumen de la comparación electroquímica de los voltamperogramas anteriormente mostrados, del potencial de inicio de la reacción de reducción del oxígeno (E_i), del potencial del máximo (E_p) y la carga del pico de la RRO.

Se nota que el inicio es similar en los materiales CoPPy8/C, CoPPy10/C y CoPPy12/C a diferencia del material Co10PPy12/C con un valores más positivos para la RRO. Se calcularon las cargas en coulomb, donde el material inicial PPy12/C, mostró tener mayor carga en el pico de la RRO con un valor de 6×10^{-3} C y los materiales compuestos de cobalto mostraron cargas similares, con un promedio de 2.55×10^{-3} C.

Tabla 4. Comparación electroquímica, etapa I.

Materiales	E_p/V (vs. NHE)	E_i/V (vs. NHE)	Carga
Carbón Vulcan-F	145	377	0.0032
PPy8/C	194	438	0.0048
PPy10/C	123	390	0.0023
PPy12/C	134	479	0.0060
Co10/C	116	373	0.0024
Co5PPy8/C	132	501	0.0024
Co10PPy8/C	117	433	0.0037
Co15PPy8/C	232	501	0.0021
Co5PPy10/C	201	476	0.0034
Co10PPy10/C	191	508	0.0019
Co15PPy10/C	169	472	0.0019
Co5PPy12/C	168	479	0.0018
Co10PPy12/C	249	513	0.0022
Co15PPy12/C	232	494	0.0037

3.2.1.3. Variación de la velocidad de barrido en Co10PPy12/C

En la Figura 17 se muestran los voltamperogramas del material compuesto como catalizador de Co10PPy12/C a 50, 10 y 5 mV/s, el cual se eligió por su mejor desempeño entre los materiales sintetizados en la etapa I. A velocidades menores se aprecia más claramente la actividad electroquímica para el proceso de óxido-reducción.

Se puede observar que al disminuir la velocidad de barrido disminuye la densidad entre las partes de corriente positiva y negativa; a mayor velocidad de barrido la densidad de corriente es mayor en ambas reacciones, anódica y catódica, por lo cual coincide y se interpreta con la ecuación de Randles- Sevcik, donde el potencial es independiente de la velocidad de barrido, sin embargo, la densidad de corriente si depende de este parámetro y por lo tanto es el aumento de la densidad de corriente al incremento de la velocidad de barrido [28, 36].

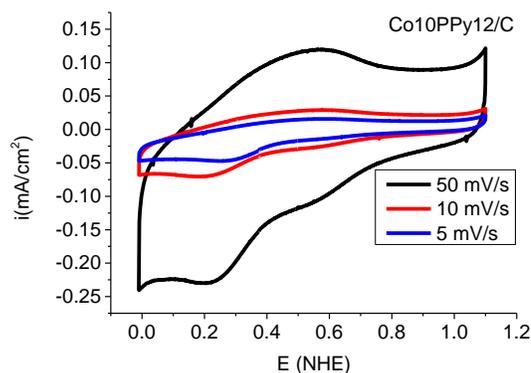


Figura 17. VC de Co10PPy12/C en 0.5 M de H₂SO₂ en atmósfera de O₂.

3.2.2. Voltamperometría de electrodo de disco rotatorio

En la Figura 18(a) se presenta la voltamperometría con RDE para la RRO a una velocidad de barrido de 5 mV/s, a cuatro diferentes revoluciones por minuto (rpm) del material Co10PPy12/C y en la Figura 18(b) se presenta una comparación con el electrocatalizador comercial, compuesto de 20% de platino y 80% de carbón, en 0.5 M de H₂SO₄ en atmósfera de O₂, en comparación a la literatura se escogió 900 rpm [11, 16, 28, 37].

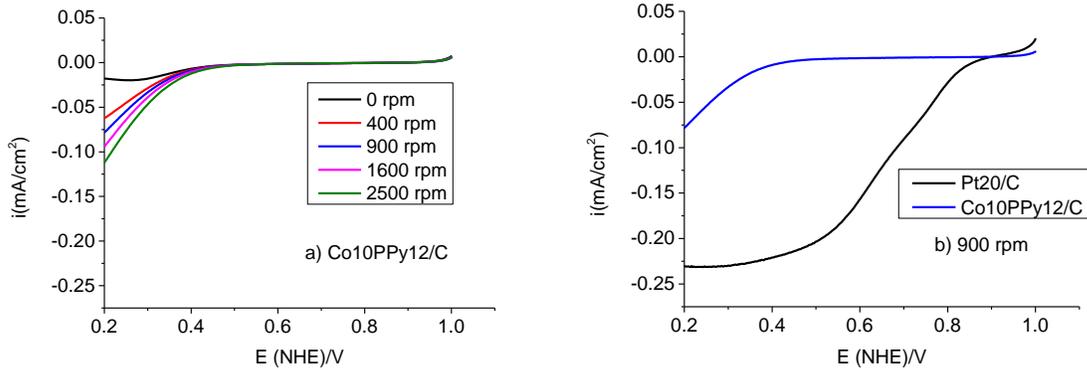


Figura 18. Voltamperometría lineal con RDE en atmósfera de O_2 en 0.5 M de H_2SO_4 a 5 mV/s para: a) Co10PPy12/C a diferentes rpm y b) la comparación con Pt20/C a 900 rpm desde 1.0 a 0.2 V.

En la Figura 18 a) se observa que a revoluciones mayores, la curva de polarización es más pronunciada dado que a mayores revoluciones la transferencia de masa es más factible, y mientras que en la Figura 18 b) se aprecia la enorme diferencia en la comparación del material sintetizado que presento mejor desempeño en la etapa I, Co10PPy12/C, con la actividad electroquímica del catalizador comercial para la RRO, donde se puede ver la rápida caída en la curva del Pt20/C, indicando la mejor actividad electrocatalítica, seguido se aprecian los proceso de difusión y su posterior estabilización debido a la corriente limitante.

3.2.3. Gráficas Koutecky-Levich (K-L) y cálculo del número de e- transferidos

Para las muestras de Co10PPy12/C y Pt20/C de los resultados mostrados en la Figura 18, se calcularon las gráficas de Koutecky-Levich calculado en 0.2V para la RRO y se presenta en la Figura 19 con la comparación de las pendientes teóricas para las reacciones de transferencia de 2 y 4 electrones.

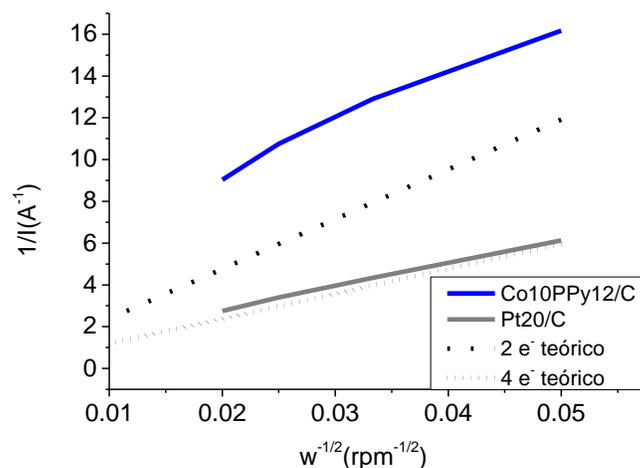


Figura 19. Gráficas de Koutecky-Levich a 0.2V vs NHE.

Se observa que el material sintetizado en la etapa I, presenta deficiencias en el número de electrones transferidos, dado que el valor es de 1 electrón para la RRO y 4 electrones para el Pt20/C, tal como se muestra en la Tabla 5. Mientras menor sea el valor del número de electrones, la reacción será más lenta, dominando la reacción indirecta de producción de peróxido de hidrógeno.

Tabla 5. Cálculo del número de electrones transferidos, etapa I.

Compuesto	Co10PPy12/C	Pt20/C
e ⁻ transferidos	0.98	4.4

Se observa que el electrocatalizador comercial, compuesto de platino sobre carbón se asemeja más a la pendiente teórica para una reacción con transferencia de 4 electrones, tal como se puede ver en la comparación de las pendientes de la Figura 19, ya que esta reacción es favorable por tener alta actividad catalítica del metal de transición, siendo el más eficiente para la RRO.

Los resultados obtenidos en la etapa 1 se asemejan a los registrados por Martínez M. et al [23]; según los reportes revelan que el uso de un tratamiento térmico en nuestro material, Co10PPy12/C es idóneo para incrementar la estabilidad y la actividad catalítica [12-13].

3.3. CARACTERIZACIÓN FISICOQUÍMICA, ETAPA II

En la Etapa II se aplicó un tratamiento térmico al material Co10PPy12/C-P sintetizado de la misma manera que en la etapa I con la diferencia de la ausencia de la funcionalización pero si con un pre-tratamiento térmico al carbón Vulcan®, con la finalidad de lograr una mejor dispersión, aumentar su estabilidad e incrementar los sitios de actividad catalítica, para su evaluación fisicoquímica y electroquímica.

3.3.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X en la segunda etapa se realizó únicamente para tres materiales tratados térmicamente Co-N/C-650, Co-N/C-750 y Co-N/C-850 que resultan de la pirólisis del material inicial Co10PPy12/C-P a tres distintas temperaturas, 650°C, 750°C y 850°C respectivamente.

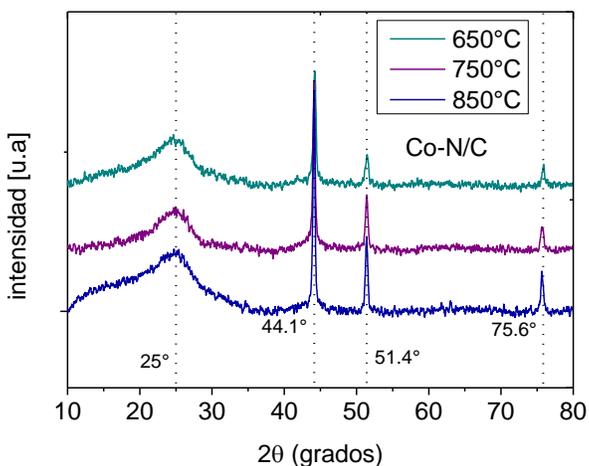


Figura 20. Difractograma de Rayos X para los materiales de Co-N/C preparados en la etapa II a distintas temperaturas, 650, 750 y 850.

En la Figura 20 se observan los difractogramas de las muestras Co-N/C a las tres temperaturas mencionadas, en las cuales se aprecia la similitud de los picos de difracción, a $2\theta = 25^\circ$ se asocia al plano cristalino de la estructura hcp, [002] del grafito y a 44.1° , 51.4° y 75.6° asociados a los planos cristalinos de la estructura fcc, [111], [200] y [220] respectivamente del α -Co metálico (No. de tarjeta PDF: 89-4307) [5, 11, 16, 31, 34-35, 37-38]. En el difractograma de la muestra Co-N/C-850, se observan picos más definidos debido a la temperatura que fue la mayor alcanzada en la pirólisis lo que ocasionó la presencia notable de estructuras más periódicas, eliminación estructuras amorfas y de igual manera se nota un estiramiento en el pico a $2\theta = 25^\circ$, probablemente por la presencia del Co [14].

3.4. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA, ETAPA II

3.4.1. Voltamperometría cíclica

En la Figura 21 se observa una curva del a) carbón Vulcan®, el cual se le aplicó un pretratamiento térmico a 450°C , se pueden ver picos de oxidación y reducción del oxígeno debido a las reacciones anódicas y catódicas con mejor detalle a diferencia de la etapa I y, de igual manera se puede ver la VC del material sintetizado en la etapa II, b) Co10PPy12/C-P, con un mejor inicio en 551 V y un pico máximo de 303 V para la RRO.

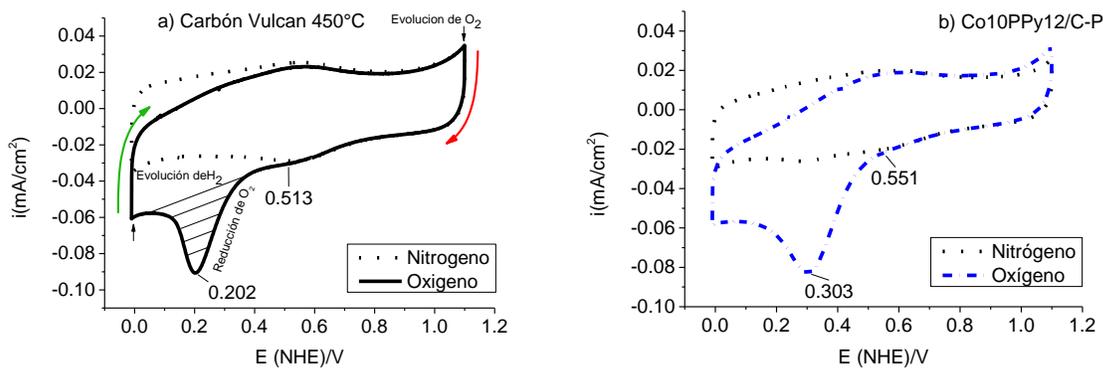


Figura 21. VC del a) carbón Vulcan® y b) Co10PPy12/C-P con un pre-tratamiento térmico a 450°C en 0.5 M de H₂SO₄ a 5 mV/s.

En la Figura 22 se muestran las VC de los catalizadores Co/C-750, N/C-750 y Co-N/C (Co10/C, PPy12C y Co10PPy12/C, tratados térmicamente), obtenidos a una velocidad de barrido de potencial de 5 mV/s, en el intervalo de 0.0 a 1.1 V en una disolución 0.5 M de H₂SO₄. Se observa que entre las voltamperometrías que la mayoría aumento significativamente a valores positivos, el potencial máximo de pico y de inicio para RRO con excepción del Co/C-750. En estos resultados, asumimos la importancia de la restructuración del material compuesto, y de los grupos funcionales con nitrógeno, provenientes del polipirrol, que con la pirólisis se reorganizaron y favorecieron la formación de sitios catalíticos que promueven la RRO completa, de transferencia de 4 electrones. El material Co/C-750 no alcanzó tener una mejora considerable en su actividad catalítica, a consecuencia de la ausencia de sitios catalíticos conformados con átomos de nitrógenos.

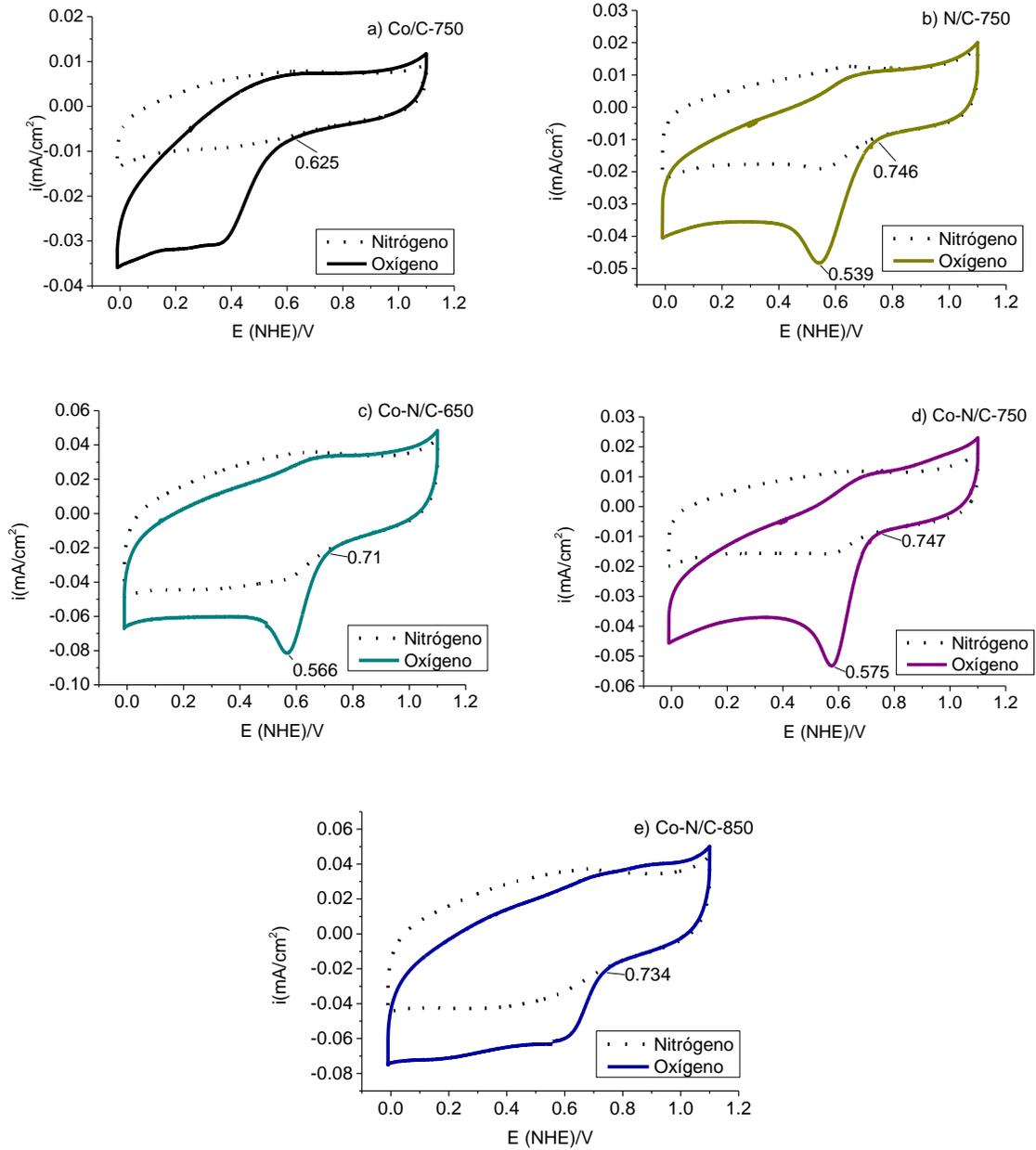


Figura 22. VC de materiales con tratamiento térmico a) Co/C-750°C, b) N/C-750°C, c) Co-N/C-650°C, d) 750°C y e) 850°C en atmósfera de argón con 0.5 M de H₂SO₄ a 5 mV/s.

La VC del catalizador Co-N/C-750 mostró ser el mejor teniendo una actividad de inicio en 747 mV y un pico máximo en 575 mV para la RRO, cabe destacar que el material N/C-750

obtuvo una buena actividad en ausencia del metal de transición, Co. En la Tabla 6 se resume la comparación electroquímica. Se puede ver las cargas registradas del pico de la RRO, en la cual el material Co10PPy12/C-P con pre-tratamiento térmico del carbón Vulcan mostro tener mayor carga con 4.4×10^{-3} C, los materiales Co-N/C con tratamiento térmico en atmósfera de argón mostraron cargas similares con un promedio de 3.2×10^{-3} y los de menor carga son el N/C-750 y el Co/C-750.

Tabla 6. Comparación electroquímica, etapa II.

Materiales	$E_p/V(\text{vs. NHE})$	$E_i/V(\text{vs. NHE})$	Carga
Carbón Vulcan-P	202	513	0.0034
Co10PPy12/C-P	303	551	0.0044
N/C-750	539	746	0.0024
Co/C-750	---	625	0.0019
Co-N/C-650	566	710	0.0033
Co-N/C-750	575	747	0.0029
Co-N/C-850	---	734	0.0034

3.4.2. Voltamperometría de electrodo de disco rotatorio

En la Figura 23 muestra las voltamperometrías con RDE para la RRO con una velocidad de barrido de 5 mV/s a 900 rpm de Co-N/C-650, Co-N/C-750 y Co-N/C-850, de la etapa II.

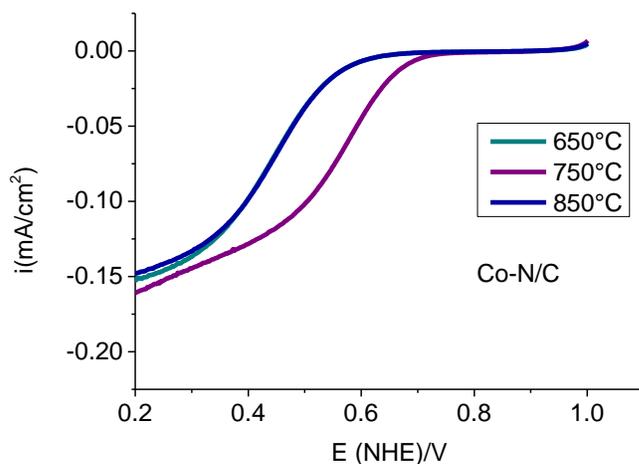


Figura 23 Voltamperometría lineal con RDE en atmósfera de O_2 , en 0.5 M H_2SO_4 a 5 mV/s de la etapa II.

En esta Figura 23 se observa que entre los materiales compuestos Co-N/C-650 y Co-N/C-850 demuestran tener un desempeño similar; a diferencia del material Co-N/C-750 que muestra una curva de polarización más pronunciada, lo que implica tener mayor actividad para la RRO.

3.4.3. Gráficas Koutecky-Levich (K-L) y cálculo del número de e- transferidos

La gráfica K-L calculada en 0.2 V para la RRO de Co-/C-650, Co-N/C-750 y Co-N/C-850 se presenta en Figura 24.

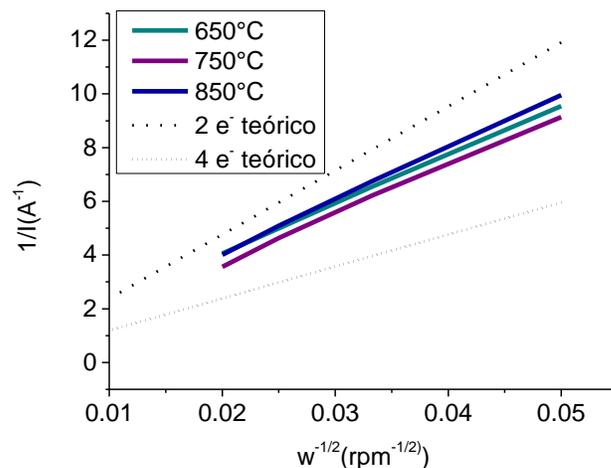


Figura 24. Gráficas de Koutecky-Levich a 0.2V Vs NHE.

Se observa que la pendiente de Co-N/C-750 es la más aproximada a la pendiente teórica de 4 electrones, entre las pendientes de los tres catalizadores, teniendo una mejor transferencia de electrones a diferencia de los otros dos catalizadores mostrados. En la Tabla 7 se resumen los valores calculados para la transferencia de electrones, como resultado se puede ver que el valor menor en el número de electrones transferidos fue el material compuesto Co-N/C-850 con 2.2 electrones transferidos y el material sintetizado que demostró ser el mejor con 2.5 electrones transferidos, con alta actividad catalítica en la etapa II fue el material Co-N/C-750.

Tabla 7 Cálculo de electrones transferidos basado en datos RDE etapa II.

Compuesto	Co-N/C-650	Co-N/C-750	Co-N/C-850
e ⁻ transferidos	2.3	2.5	2.2

4. CONCLUSIONES

En conclusión general se puede destacar que los objetivos se lograron con el desarrollo de un material compuesto de PPy-cobalto soportado sobre carbón Vulcan@. Se verificó la hipótesis propuesta con el estudio de la caracterización físicoquímica y electroquímica del catalizador sintetizado en la cual con la variación del contenido de Co y PPy así como también con un tratamiento térmico se mejora la actividad catalítica en la RRO.

- ✓ Con los resultados obtenidos por medio del FTIR se determinó la obtención del polipirrol en los materiales compuestos.
- ✓ Con los resultados de la VC en la etapa I se concluyó que cantidades menores al 12% inicial en la síntesis de polipirrol respecto al carbón, son las más óptimas para la modificación del cobalto.
- ✓ El contenido de cobalto juega un papel importante en la estabilidad y actividad mostrada en las VC en medio ácido, dado que en la mayor parte de los electrocatalizadores obtuvieron una mejora hacia valores positivos en la RRO.
- ✓ La relación de 10% inicial en la modificación por cobalto respecto al PPy12/C, es la más óptima, dado que se obtuvo una mejora y un desplazamiento del potencial de la RRO, en las pruebas electroquímicas de VC.
- ✓ Cuando el contenido de cobalto aumenta de 5 a 10% en la modificación del PPy12/C, se incrementa la actividad electrocatalítica mostrado en las VC. Sin embargo cuando excedemos el contenido la actividad decrece, lo cual sugiere que el cobalto propicia de manera negativa la formación de especies inactivas que no promueven la RRO.
- ✓ Con el EDAX se pudo ver la tendencia entre el contenido de C y O al aumentar al Co, indicando que un aumento de 10% inicial de Co en el material CoPPy12/C afecta la disminución entre ambos; y con contenidos superiores al 10% de Co ocasiona un aumento de O pero no en el C. Por lo tanto con las VC y el EDAX sugerimos que con contenidos de cobalto en exceso se promueve a sitios inactivos como el óxido de cobalto.

- ✓ Se pudo analizar en la etapa II la presencia de tres planos cristalinos del α -Co por medio de DRX, que a diferencia de la etapa I no se logró observar.
- ✓ Para el aumento de la actividad catalítica en la RRO, mostrado en las VC y en las pruebas de RDE, se requiere de un tratamiento térmico con atmósfera de argón en materiales que contengan cobalto, carbón como soporte y una fuente de nitrógenos, como el polipirrol utilizado en este trabajo.
- ✓ La temperatura adecuada para el tratamiento térmico en atmósfera de argón del material compuesto, Co₁₀PPy₁₂/C radica en un intervalo de 700°C-800°C, posiblemente por la reorganización de enlaces y estructuras particulares que favorecen la obtención de más sitios catalíticos con una alta actividad catalítica y la transferencia de 4 electrones, a diferencia de los demás materiales compuestos con tratamientos térmicos a distintas temperaturas.

5. REFERENCIAS

- [1] M. A. Hortal and Á. L. M. Barreras, *EL HIDRÓGENO Fundamento de un futuro equilibrado*. Madrid, 2012.
- [2] O. G. Solis, *ENERGÍAS RENOVABLES Una perspectiva ingenieril*. México, 2004.
- [3] A. D. James Lamine, *Fuel Cell Systems explained.*, Second ed. London, 2003.
- [4] L. Roca, *PERSPECTIVA AMBIENTAL*. Barcelona, 1995.
- [5] N. Alonso-Vante, *Electroquímica y electrocatálisis. Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones*. Buenos Aires, 2003.
- [6] Z. Shi, *et al.*, "Theoretical Study of Possible Active Site Structures in Cobalt- Polypyrrole Catalysts for Oxygen Reduction Reaction," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 115, pp. 16672-16680, 2011/08/25 2011.
- [7] X. Chen, *et al.*, "Density Functional Theory Study of the Oxygen Reduction Reaction on a Cobalt–Polypyrrole Composite Catalyst," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 12553-12558, 2012/06/14 2012.
- [8] A. L. Mohana Reddy, *et al.*, "Cobalt-polypyrrole-multiwalled carbon nanotube catalysts for hydrogen and alcohol fuel cells," *Carbon*, vol. 46, pp. 2-11, 2008.
- [9] H. Y. Qin, *et al.*, "The use of polypyrrole modified carbon-supported cobalt hydroxide as cathode and anode catalysts for the direct borohydride fuel cell," *Journal of Power Sources*, vol. 192, pp. 385-390, 2009.
- [10] J. Wang, *et al.*, "Atomic Structure of Polypyrrole-Modified Carbon-Supported Cobalt Catalyst," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 20225-20229, 2012/09/27 2012.
- [11] H.-D. Sha, *et al.*, "Experimental identification of the active sites in pyrolyzed carbon-supported cobalt–polypyrrole–4-toluenesulfinic acid as electrocatalysts for oxygen reduction reaction," *Journal of Power Sources*, vol. 255, pp. 76-84, 2014.

- [12] L. A. P. Santos, "Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición," *Revista Facultad de Ingeniería*, 2004.
- [13] A. Rodríguez-Gregorich and L. B. Ramos-Sánchez, "CATÁLISIS HETEROGÉNEA: PREPARACIÓN DE CATALIZADORES SÓLIDOS (PARTE I)," *Tecnología Química*, 2011.
- [14] L. Z. Kunchan Lee, Hansan Lui, Rob Hui, Zheng Shi, Jiujun Zhang, "Oxygen reduction reaction (ORR) catalyzed by carbon-supported cobalt polypyrrole (Co-PPy/C) electrocatalysts," *ELSEVIER*, 2009.
- [15] C. W. B. Bezerra, *et al.*, "A review of Fe–N/C and Co–N/C catalysts for the oxygen reduction reaction," *ELSEVIER*, 2008.
- [16] H.-J. Zhang, *et al.*, "Influence of pyrolyzing atmosphere on the catalytic activity and structure of Co-based catalysts for oxygen reduction reaction," *Electrochimica Acta*, vol. 115, pp. 1-9, 2014.
- [17] L. Lin, *et al.*, "Noble-Metal-Free Fe–N/C Catalyst for Highly Efficient Oxygen Reduction Reaction under Both Alkaline and Acidic Conditions," *Journal of the American Chemical Society*, 2014.
- [18] E. Antolini, "Catalysts for direct ethanol fuel cells," *Scuola di Scienza dei Materiali*, 2007.
- [19] G. Hoogers, "Fuel Cell Technology Hand book," C. Press, Ed., ed.
- [20] O. T. Holton, *et al.* (2013, *The Role of Platinum in Proton Exchange Membrane Fuel Cells*. Available: <http://www.platinummetalsreview.com/article/57/4/259-271/>
- [21] G. Wang, *et al.*, "Highly ordered mesoporous cobalt oxide nanostructures: synthesis, characterisation, magnetic properties, and applications for electrochemical energy devices," *Chemistry A European*, 2007.
- [22] R. Bashyam and P. Zelenay, "A class of non-precious metal composite catalysts for fuel cells," *Nature*, 2006.
- [23] T. T. T. W. Martínez M., Mascha A. Smit, "Characterization and Electrocatalytic Activity of Carbon-supported Polypyrrole-Cobalt-Platinum Compounds " *International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE*, 2010.

- [24] H. Y. Qin, *et al.*, "Oxygen reduction reaction on a polypyrrole-modified, carbon-supported cobalt hydroxide catalyst," *Journal of Power Sources*, vol. 208, pp. 203-209, 2012.
- [25] L. Zhang, *et al.*, "Progress in preparation of non-noble electrocatalysts for PEM fuel cell reactions," *Journal of Power Sources*, vol. 156, pp. 171-182, 2006.
- [26] K. Gurunathan, *et al.*, "Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 61, pp. 173-191, 1999.
- [27] G. G. Wallace, *et al.*, *CONDUCTIVE ELECTROACTIVE POLYMERS*.
- [28] R. Jiang and D. Chu, "Comparative study of CoFeN_x/C catalyst obtained by pyrolysis of hemin and cobalt porphyrin for catalytic oxygen reduction in alkaline and acidic electrolytes," *Journal of Power Sources*, vol. 245, pp. 352-361, 2014.
- [29] A. G. MacDiarmid, "'Synthetic Metals': A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture)," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 40, pp. 2581-2590, 2001.
- [30] E. Riande and R. Díaz-Calleja, "ELECTRICAL PROPERTIES OF POLYMERS."
- [31] M. Li, *et al.*, "Cobalt and nitrogen co-embedded onion-like mesoporous carbon vesicles as efficient catalysts for oxygen reduction reaction," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, pp. 11672-11682, 2014.
- [32] Z. X. Liu, *et al.*, "Effects of hydrothermal treatment on the catalytic activity of cobalt-doped catalysts for oxygen reduction reaction," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 5689-5695, 2014.
- [33] V. R. K. T. K. Vishnuvardhan, C. Basavaraja, S. C. Raghavendra, *Synthesis, characterization and a.c. conductivity of polypyrrole/Y₂O₃ composites*, 2006.
- [34] S. Liu, *et al.*, "The key role of metal dopants in nitrogen-doped carbon xerogel for oxygen reduction reaction," *Journal of Power Sources*, vol. 269, pp. 225-235, 2014.
- [35] D. Shin, *et al.*, "On the Origin of Electrocatalytic Oxygen Reduction Reaction on Electrospun Nitrogen-Carbon Species," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 11619-11624, 2013/06/06 2013.

- [36] L. G. Camacho, "Estudio Electroquímico de componentes de sales orgánicas conductoras. Formación de películas delgadas organizadas de TCNQ, TTF y viológenos," Doctoral, Universidad de Córdoba, Córdoba, 2011.
- [37] H. Li, *et al.*, "Influence of pre-treatment on the catalytic activity of carbon and its Co-based catalyst for oxygen reduction reaction," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 3198-3210, 2014.
- [38] H.-J. Zhang, *et al.*, "Pyrolyzing cobalt diethylenetriamine chelate on carbon (CoDETA/C) as a family of non-precious metal oxygen reduction catalyst," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, pp. 267-276, 2014.