

Caracterización de magnetita funcionalizada con porfirinas de cobalto para su uso en electrocatálisis

Heredia, Romina M. A.¹; Benitez, Guillermo¹; Giussi, Juan²; Gottfried, Michael³; Heske, Clemens^{4, 5, 6}; Weinhardt, Lothar^{4, 5, 6}; Hauschild, Dirk^{4, 5, 6}; Grumelli, Doris¹

¹ Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Universidad Nacional de La Plata (UNLP)-CONICET, La Plata, Argentina.

² YTEC. YPF TECNOLOGÍA. La Plata, Argentina.

³ Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, Marburg, Germany.

⁴ Institute for Photon Science and Synchrotron Radiation. Karlsruhe Institute of Technology. Karlsruhe, Germany.

⁵ Institute for Chemical Technology and Polymer Chemistry. Karlsruhe Institute of Technology. Karlsruhe, Germany.

⁶ Department of Chemistry and Biochemistry, University of Nevada, Las Vegas, USA.

aheredia@inifta.unlp.edu.ar

Área temática: G. Aplicaciones de nanomateriales en ambiente, energía, agro, alimentos y catálisis

Mejorar las velocidades y eficiencias de las reacciones electrocatalíticas es esencial para promover las tecnologías de conversión de energía y producción de combustibles alternativos^[1]. En este contexto, la reacción de reducción de oxígeno (ORR), un proceso crucial en las pilas de combustible, se basa tradicionalmente en platino como catalizador, siendo este, un material muy costoso. Las alternativas de reemplazo incluyen metales de transición tales como Fe, Co, Ni, entre otros. Además, las porfirinas metálicas, con metales de transición como centro activo, son de gran interés como posibles sustitutos de los catalizadores actuales, ya que funcionan como catalizadores de un solo átomo (SACs), lo que ofrece un prometedor potencial de alta actividad catalítica por átomo metálico.

Este trabajo describe el uso de porfirinas de cobalto (CoTPP y CoTPP4N₂⁺) en superficies de magnetita (Fe₃O₄) monocristalinas y policristalinas como materiales de electrodo para mejorar la catálisis hacia la ORR, aprovechando, además, la alta abundancia natural de la Fe₃O₄. Se emplearon dos técnicas de funcionalización: evaporación en fase vapor en condiciones de ultra alto vacío (UHV) y electrografting en solución. Las muestras se caracterizaron mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y microscopía de efecto túnel (STM). Luego, se evaluó su rendimiento electrocatalítico para la ORR en medio alcalino (NaOH 0,1 M).

Las imágenes de STM obtenidas para el sistema CoTPP/Fe₃O₄(001) revelan con claridad la presencia de moléculas en la superficie, aunque sin distinguir el centro metálico. Este resultado concuerda con el análisis mediante XPS en el cual se observa una señal distintiva de N 1s, pero no se detectan indicios de Co en la superficie, tal ausencia puede atribuirse a la incorporación del metal en sitios de vacancias catiónicas subsuperficiales de Fe₃O₄(001) reconstruida^[2], así como a la posible deposición preferencial de moléculas no metaladas durante el proceso de evaporación. A pesar de ello, la actividad electrocatalítica hacia la ORR es comparable a la de Fe₃O₄(001) sin funcionalizar. Por el contrario, los sistemas preparados mediante electrografting en superficies de Fe₃O₄ monocristalinas y policristalinas muestran señales de XPS claras para N 1s y Co 2p, acompañadas de mejoras en el rendimiento electrocatalítico.

REFERENCIAS

1. Hötger, D. Physical Chemistry Chemical Physics 21 (2019) 2587-2594
2. Bliem, R. Physical Review B 92 (7) (2015) 075440