ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO EN ELECTRODOS POLIMÉRICOS CONDUCTORES DECORADOS CON ZIF-8 COMO PRECONCENTRADOR DE O_2

López Federico[1*], Rafti Matías[1], Marmisollé Waldemar[1], Azzaroni Omar[1], Grumelli Doris[1]

[1]*Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas - CONICET, La Plata 1900, Buenos Aires, Argentina.*

**f.lopez@inifta.unlp.edu.ar*

Introducción

Considerable atención se ha dedicado a los polímeros conductores (CPs) como catalizadores de la reducción de oxígeno (ORR). Su alta conductividad y estabilidad química los hace adecuados para fines electrocatalíticos, y su bajo valor económico los vuelve atractivos para aplicaciones tecnológicas. Un ejemplo de estos polímeros catalíticos es la poli(3-aminobenzilamina-co-anilina) o PABA, un copolímero entre anilina y 3-aminobenzilamina; el primer monómero es responsable de la catálisis de la ORR, mientras que el segundo otorga estabilidad catalítica a pH neutro [1].

Un aumento adicional en la velocidad de la ORR es posible al incrementar la disponibilidad de O_2 en la interfaz electrocatalítica. Esto puede ser logrado mediante el uso de redes organometálicas (MOF), que funcionan como un reservorio microporoso de gas. En particular, el MOF ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Framework) ha sido ampliamente utilizado como pre-concentrador de O_2 [2].

En este trabajo presentaremos el desarrollo de un electrodo híbrido compuesto por una película de PABA decorada con ZIF-8, su caracterización y estudios cinéticos preliminares del sistema.

1. PABA

1.1 SÍNTESIS Y RESPUESTA ELECTROQUÍMICA DE PABA

La película de PABA fue preparada sobre un sustrato de vidrio cubierto con Au, mediante electropolimerización de 0,03 M ANI/0,07 M de ABA en medio ácido. Alrededor de 20 a 30 ciclos entre -0,15 V y 0,95 V vs Ag/AgCl, a 0,05 $V.s^{-1}$, fueron empleados para su crecimiento (ver **Fig. 1.a**).

La respuesta electroquímica de la película se evaluó mediante voltamperometría cíclica (CV) en medio ácido. La **Fig. 1.B** corresponde al voltamperograma obtenido a diferentes velocidades de barrido, donde se presentan dos procesos redox principales. De acuerdo con la literatura [1], El primer par redox (I) corresponde a la transición leucoemeraldina/emeraldina en el poli-ANI (PANI) o en el PANI sustituido por alquilo, mientras que el segundo (II) corresponde al homopolímero de ABA.

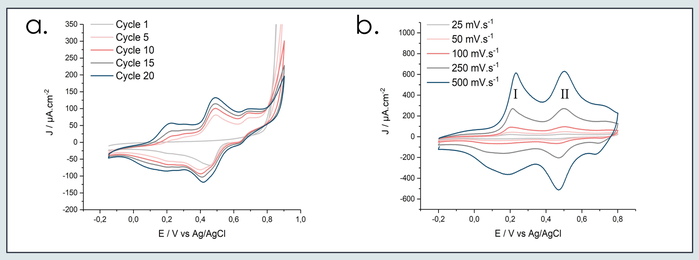


Figura 1. Electropolimerización de película de PABA mediante CVs at v = 0,05 $V.s^{-1}$ de 0,03M ANI/0,07M ABA en 0,5 M H_2SO_4 (**a**). Respuesta electroquímica de la película de PABA en 0,5M H_2SO_4 a diferentes velocidades de barrido (**b**).

1.2 DETERMINACIÓN DEL ESPESOR DE LA PELÍCULA DE PABA

Mediante el método "*scratch taping*" en un microscopio de fuerza atómica (AFM), se determinó el espesor de la película de PABA, resultado 8,7 nm aproximadamente (ver **Fig. 2**)

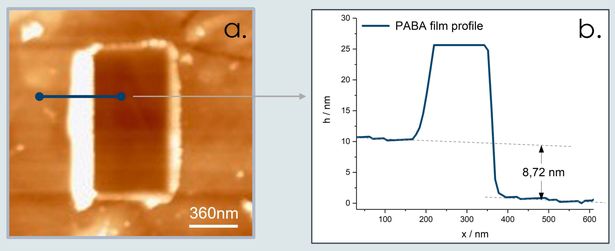


Figura 2. Imagen de AFM de una muestra de PABA. Se creó un ventana para determinar el espesor de la película (**a**). Un perfil de alturas trazado sobre la ventana permitió determinar el grosor de la película (**b**).

2. ZIF-8

2.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZIF-8

El recubrimiento de ZIF-8 fue preparado a través de síntesis reticular de 2-metilimadazolato 50 mM y $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 25 mM en metanol (ver **Fig. 3**).

Se usó difracción de rayos X (XRD) para caracterizar el MOF sintetizado. La **Fig. 4** muestra el patrón XRD calculado para ZIF-8 y el patrón XRD experimental para una (1x) y diez capas (10x) de ZIF-8 crecidos sobre el electrodo recubierto con PABA. Los picos característicos de la estructura cristalina de ZIF-8 están presentes en PABA+10xZIF-8, lo cual confirma la identidad de la capa de MOF obtenida [3].

Figura 3. Secuencia de fotos capturadas durante síntesis de ZIF-8. Los cristales formados en solución se depositan en la superficie del electrodo mediante la vía *top-down*.

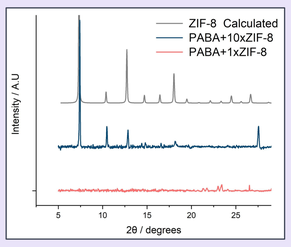
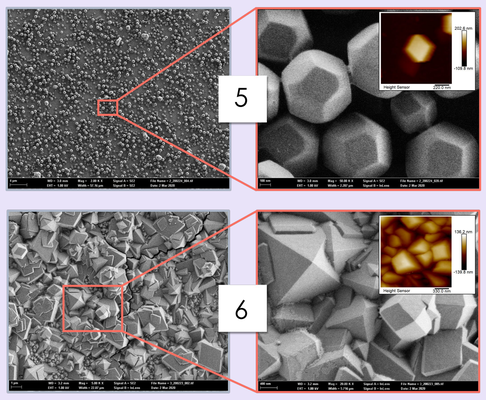


Figura 4. Patrones de XRD calculados y experimentales para películas de 1x y 10xZIF-8 crecidos sobre PABA.

1.2 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DEL RECUBRIMIENTO DE ZIF-8

Detalles acerca de la microestructura fueron obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y AFM. Las imágenes SEM y AFM corresponden a películas 1xZIF-8 (**Fig. 5**) y 10xZIF-8 (**Fig. 6**). Como se puede observar en la **Fig. 5**, el ZIF-8 presenta dos estructuras cristalinas diferentes que corresponden a diferentes etapas del crecimiento del cristal: dodecaedro rómbico y dodecaedro rómbico truncado [4].



3. Actividad catalítica

2.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ZIF-8

La actividad electrocatalítica para la ORR en medio neutro se comprobó mediante voltamperometría de barrido lineal (LSV). Los experimentos se realizaron entre -0,15 V y 0,95 V frente a Ag/AgCl, a 0,05 $V.s^{-1}$, en solución *buffer* de pH 7 en saturación de O_2. La **Fig. 7** muestra la respuesta LSV de los electrodos PABA y PABA+1xZIF-8. Los picos catódicos alrededor de -0,37 V corresponden a la ORR asistida por el electrodo modificado con PABA y PABA+1xZIF-8 a pH neutro.

Después de decorar con una capa de MOF al electrodo modificado con PABA, la densidad de corriente para la ORR se incrementó notablemente. Ésto muestra que la catálisis de ORR es más efectiva ante la presencia de cristales de ZIF-8.

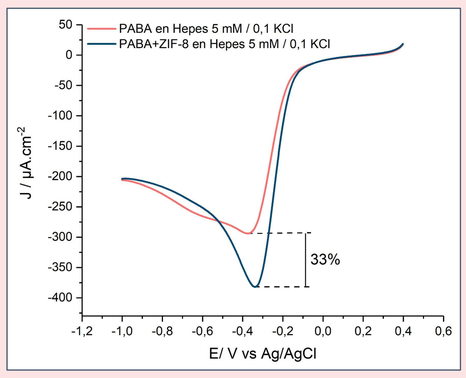


Figura 7. Voltametría de barrido lineal de película de PABA y PABA+1xZIF-8, en solución de buffer de Hepes 5 mM / Cl 0,1M, a 0,05 $V.s^{-1}$, y en saturación de O_2.

REFERENCIAS

1. W. A. Marmisollé, D. Gregurec, S. Moya, O. Azzaroni; ChemElectroChem, vol. 2, 2011-2019; 2015.
2. M. Rafti, W. A. Marmisollé, O. Azzaroni; Adv. Mater. Interfaces, vol. 05, 1600047, 2016.
3. K. S. Park, Z. Ni, A. P. Coté, O. M. Yaghi; PNAS, vol. 103 (27), 10186-10191, 2006.
4. C. Avci, J. Ariñez-Soriano, A. Carné-Sánchez, V. Guillerm, D. Maspoch; Angew Chem Int Ed Engl, vol. 54(48), 14417-14421, 2015.
5. L. Doubova, G. Mengoli, M. M. Musiani, S. Valcher; J. Electrochem. Acta, 34, 337, 1989.
6. Yin, G., & Zhang, J. Rotating electrode methods and oxygen reduction electrocatalysts. Elsevier, 2014.

4. ESTUDIO CINÉTICO

4.1 MOTIVACIÓN

Se sabe que el polímero de anilina (PANI) reduce el O_2 a través de la formación de H_2O_2, en un proceso de dos electrones [5]. Sin embargo, no se sabe nada específicamente sobre el mecanismo de reducción del O_2 en PABA. Por otra parte, el camino de la molécula de O_2 a través de los poros del ZIF-8 podría ser diferente que en la solución; ésto podría modificar la cinética del polímero conductor.

4.2 ESTRATEGIA

Para conocer la cinética de la ORR sobre el copolímero PABA y PABA+1xZIF-8, se escogió al análisis electroquímico hidrodinámico. Para ello realizaron experimentos de electrodo de disco rotatorio (RDE). A partir de estos resultados, empleando la ecuación de Koutecky-Levich, se determinó el número de electrones (n):

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_k} + \frac{1}{J_m} \rightarrow \frac{1}{J} = \frac{1}{J_k} + \frac{1}{B_L \omega^{1/2}}$$

Donde B_L, conocida como la constante de Levich, tiene la siguiente expresión:

$$B_L = (0{,}62) n F A D_O^{3/2} \nu_C^{-1/6} C_O$$

n: número de electrones
F: cte. de Faraday
A: Area
D_O: Coef. De difusión
ν_C: viscosidad cinemática
C_O: concentración de analito

Para calcular la constante de Levich se requiere conocer las constantes cinéticas C_O, D_O y V_C del sistema particular. Sin embargo, no logramos encontrar en literatura dichos valores para solución *buffer* con la cual se trabajó (Hepes 5 mM / 0,1 KCl). Para solucionar este problema las constantes la expresión fueron combinadas en un parámetro α, que depende de la solución electrolítica y del área del electrodo. Este parámetro puede ser determinado a partir experimentos de RDE de un sistema con n conocido en la solución de interés.

$$B_L = n(0{,}62) F A D_O^{3/2} \nu_C^{-1/6} C_O \rightarrow B_L = n\alpha$$

4.3 DETERMINACIÓN DE α PARA HEPES 5 mM / KCl 0,1 M

El sistema elegido para el cálculo de α fue la ORR en Pt. En primer lugar, se determinó n_{Pt} en NaOH 0,1 M, solución electrolítica con constantes cinéticas disponibles. La **Fig. 8.a** muestra las curvas de LSV para un electrodo de disco rotatorio (RDE) de Pt en NaOH 0,1 M, a 0,01 $V.s^{-1}$ y diferentes velocidades de rotación. La **Fig. 8.b** muestra el n obtenido para el sistema (**4 e^-**). Este valor concuerda con lo reportado en bibliografía [6].

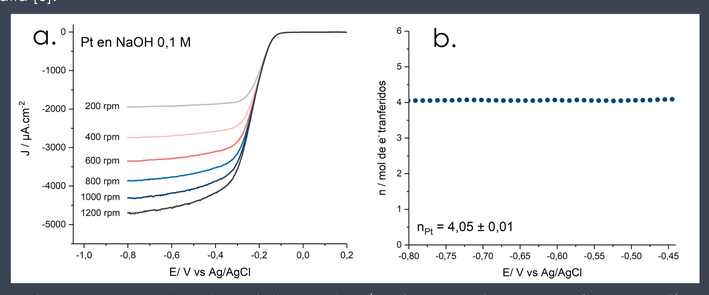


Figura 8. LSV para un RDE de Pt en NaOH 0,1 M, a 0,01 $V.s^{-1}$, a diferentes velocidades de rotación y en saturación de O_2 (**a**). Número de e^- transferidos durante la ORR en el RDE de Pt en NaOH 0,1 M (**b**).

En segundo lugar, se llevaron a cabo experimentos RDE de Pt en la solución *buffer*. La **Fig. 9.a** muestra las curvas LSV para el RDE de Pt en Hepes 5 mM / KCl 0,1 M, a 0,01 $V.s^{-1}$ y a diferentes velocidades de rotación. La **Figura 9.b** muestra el valor promedio de la constante de Levich y el valor de α calculado a partir de este.

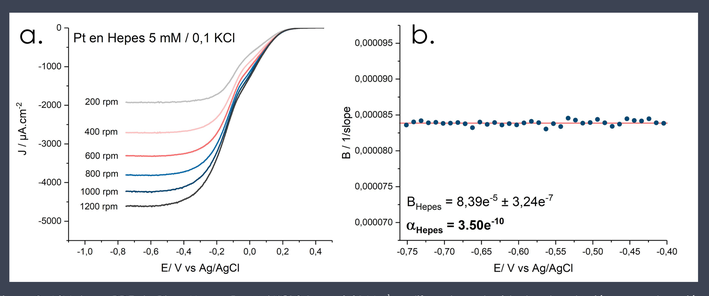


Figura 9. LSV de un RDE de Pt en Hepes 5 mM / KCl 0,1M, a 0,01 $V.s^{-1}$, a diferentes velocidades de rotación y en saturación de O_2 (**a**). Promedio de B_L y α_{Hepes} (**b**).

4.4 ESTUDIO CINÉTICO DEL SISTEMA PABA+1xZIF-8

Sobre un RDE de Au, se electopolimerizó una película de PABA. La presencia del material sintetizado se corroboró mediante ensayos electroquímicos (CV), en bajo las mismas condiciones que el apartado 1.1. En una etapa posterior, sobre el copolímero PABA, se sintetizó una capa (1x) de ZIF-8 bajo las mismas condiciones que en el apartado 2.1. La **Fig 10.a** muestra las curvas de LSV para el RDE de Au recubierto con PABA y PABA+1xZIF-8, a 0,01 $V.s^{-1}$, en saturación de O_2 y a 400 rpm. La ORR sobre el sistema también fue estudiada a 100, 200, 600 y 800 rpm, dado que las mediciones a diferentes velocidades de rotación resultaron indispensables para el estudio hidrodinámico que permite el cálculo del n.

La **Fig. 10.b** muestra los valores de n calculados para la ORR transcurrida sobre el RDE de Au recubierto con PABA y PABA+1xZIF-8 respectivamente.

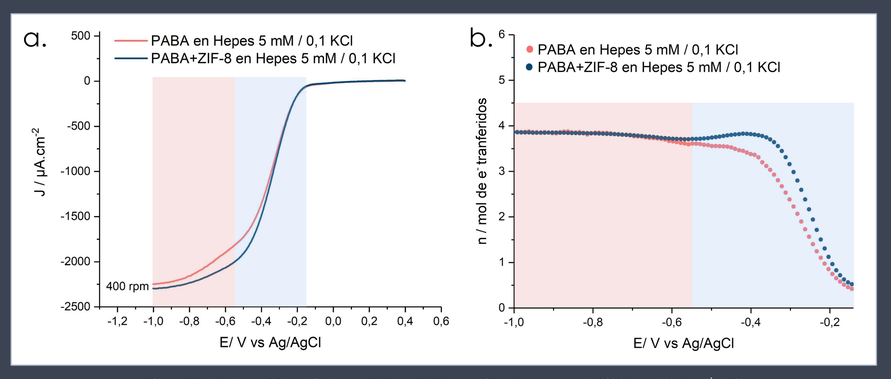


Figura 10. LSV de un RDE cubierto con PABA y PABA+1xZIF-8 en Hepes 5 mM / KCl 0,1M, a 0,01 $V.s^{-1}$, 400 rpm y en saturación de O_2 (**a**). Número de e^- calculados para la ORR transcurrida sobre PABA y 1xZIF-8 crecido sobre la película de PABA (**b**).

En la ventada desde -0,75 V a -1,00 V, vs Ag/AgCl, el valor promedio de n obtenido para la película de PABA es de 3,85. Dicho valor se mantiene estático luego del crecimiento de ZIF-8 sobre el copolímero. En la **Fig 10.a** es posible observar que el Eonset (potencial de inicio de reacción) de la ORR sobre PABA no se ve modificado por la presencia de ZIF-8. Como consecuencia, en la **Fig. 10.b** se aprecia cómo a partir de Eonset se comienza a observar el incremento de n, tanto para PABA como para PABA+ZIF-8. Además, en la **Figura 10.b** es posible observar cómo el número final de e^- transferidos se alcanza a valores de potencial más positivo.

Conclusiones

El electrodo modificado con una película de PABA, y posteriormente decorado con cristales de ZIF-8, se caracterizó de forma exhaustiva mediante electroquímica, XRD, AFM y SEM.

Las películas de PABA mostraron una buena actividad catalítica para la ORR a pH 7. Además, se observó una mejora en la eficiencia electrocatalítica (incremento en la densidad de corriente) debido a la pre-concentración de O_2 en los poros de ZIF-8.

A partir de los resultados obtenidos de los experimentos de RDE (n~3,85), podemos suponer que la ORR sobre la película de PABA está transcurriendo por un mecanismo parcialmente combinado. La reacción ocurriría en la mayoría de la sitios activos por un mecanismo de un solo paso con transferencia de 4 e^-, mientras que en una minoría de sitios la reacción estaría ocurriendo por un mecanismo con transferencia de 2 e^-. Por otra parte, el E_{onset} no alterado por presencia de ZIF-8 indica que el MOF no aporta actividad catalítica al sistema. Además, se observa una extensión de la región controlada por difusión en la muestra de PABA+ZIF-8, con respecto a la muestra sin el MOF. Este efecto puede adjudicarse al paso de O_2 a través de los los poros del MOF. Sin embargo, estos resultados deben ser estudiados en detalle para correlacionarse con el incremento de la corriente catalítica observada en la misma muestra.

Archivo completo y contacto

nec.quimica.unlp.edu.ar

Nanoelectrocatalysis_lab