

# PREPARACIÓN DE ELECTRODOS NANOESTRUCTURADOS CON ORIENTACIÓN SUPERFICIAL PREFERENCIAL PARA APLICACIONES EN CELDA DE COMBUSTIBLE.

**Veloteri, Eugenia**

*Facultad de Ingeniería Química UNL  
Instituto de Química Aplicada del Litoral - CONICET  
Directora: Montero, Ma. de los Angeles*

Área: Ciencias Exactas

## INTRODUCCIÓN

La crisis energética mundial ha impulsado el desarrollo de las celdas de combustible, dispositivos que permiten generar energía a partir de fuentes renovables [1]. Por ejemplo, la celda de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEM-FC) permite obtener energía de manera amigable para el medio ambiente, utilizando hidrógeno como combustible y generando energía y agua como productos de la reacción. Sin embargo, esta tecnología encuentra dificultades para ser implementada a nivel masivo ya que se utilizan metales preciosos como catalizadores los cuales son escasos en la naturaleza y de alto costo. Surge aquí la inquietud de encontrar una configuración de electrodo que maximice la velocidad de reacción utilizando poca carga de metal precioso. Esto da lugar a la construcción de electrodos consistente en una matriz porosa conductora, pero inactiva a la reacción y de bajo costo, alojando pequeñas partículas de catalizador en su superficie. Ya que en las reacciones involucradas en el funcionamiento de las celdas de combustible participan intermediarios adsorbidos, la estructura superficial del catalizador juega un rol central. La presencia de escalones, defectos y bordes favorecerá la adsorción de los intermediarios y tendrá efecto en la velocidad de reacción. En este último punto se enfoca el presente trabajo, que se propone obtener nanopartículas altamente facetadas soportadas sobre sustratos conductores, para una posterior evaluación de su comportamiento electrocatalítico.

## OBJETIVOS

El objetivo general planteado en este trabajo es la preparación de electrodos formados por nanopartículas metálicas facetadas y el estudio de la incidencia en la estructura del depósito de cada uno de los parámetros experimentales involucrados en la preparación.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Electrodos monoorientados: Los electrodos fueron obtenidos por la técnica propuesta por N. Tian et al. [2,3]. La misma consiste en la aplicación de un primer pulso de nucleación de

Título del proyecto: Diseño de nanoestructuras metálicas con alta orientación superficial y su aplicación como electrocatalizador en celdas de combustible
Instrumento: PICT 2015 - 0111
Año convocatoria: 2015
Organismo financiador: ANPCyT
Director/a: María de los Ángeles Montero

manera de generar núcleos metálicos, seguidos de la aplicación de un programa de potencial de onda cuadrada para lograr el crecimiento preferencial de las partículas a partir de los núcleos formados. Si bien en los trabajos del grupo de N. Tian se han definido condiciones experimentales para la obtención de partículas facetadas, las mismas no permiten reproducir los resultados descriptos. Consecuentemente, el presente trabajo se planteó encontrar las condiciones donde verifique la formación de las nanopartículas deseadas. Por tal motivo se debió rediseñar la metodología experimental, para evaluar el efecto sobre la morfología del depósito de los límites de potencial (anódicos y catódicos), duración de cada escalón, frecuencia y concentración del precursor.

**Caracterización Electroquímica:** Los depósitos con orientación cristalográfica preferencial fueron caracterizados electroquímicamente mediante voltametría cíclica en medio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M) saturado con  $\text{N}_2$ . Para ello se utilizó una celda de tres electrodos con contraelectrodo de platino de gran área y electrodo de referencia de hidrógeno en el mismo medio. Se fijaron límites de potencial entre 50 y 1500 mV y la velocidad de barrido fue de  $100 \text{ mVs}^{-1}$ . El área activa del electrodo se determinó mediante adsorción/stripping de monóxido de carbono (CO), para lo cual se trabajó en campana extractora de gases, extremando las medidas de seguridad.

**Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido:** Los depósitos fueron caracterizados empleando un microscopio de mesada SEM Phenom World disponible en nuestro laboratorio. De esta manera, la incidencia de cada uno de los parámetros experimentales en la morfología del depósito pudo ser evaluada de manera inmediata a la preparación.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra la respuesta voltamétrica de un electrodo obtenido empleando un programa de onda cuadrada con límites de potencial entre 144 y 1350 mV y una frecuencia de 50Hz. La concentración de iones platino en la solución fue de 0.2 mM. La Figura 2 muestra el voltagrama de oxidación de CO, de donde se pudo calcular el área real igual a  $0.0371 \text{ cm}^2$ .

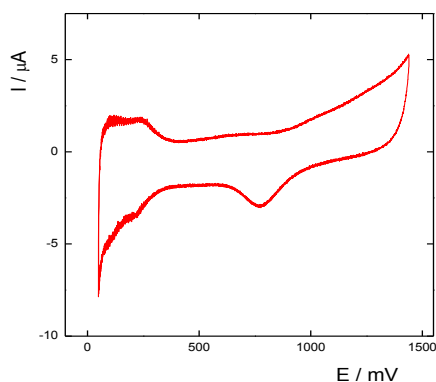


Figura 1

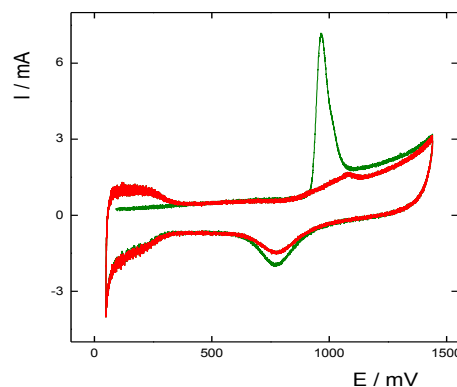


Figura 2

Las figuras 3 (magnificación: 14500X), 4 (magnificación: 58000X), 5 (magnificación: 11000X) y 6 (magnificación: 53000X) muestran imágenes SEM de depósitos preparados en diferentes condiciones. Entre las diferentes muestras se varió el potencial y el tiempo del escalón de nucleación.

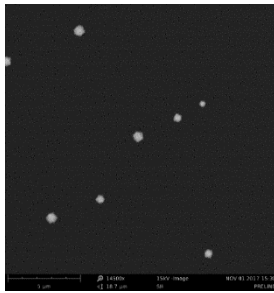


Figura 3

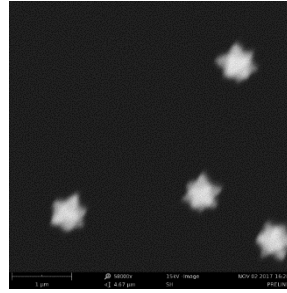


Figura 4

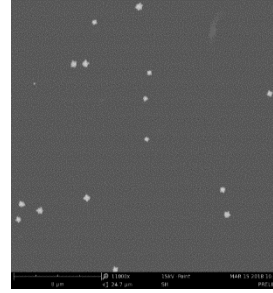


Figura 5

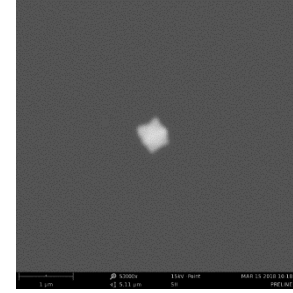


Figura 6

Incidencia de los parámetros experimentales en la morfología del depósito: El análisis de las micrografías mostradas en las figuras 3-6 permite observar el efecto del tiempo del pulso de nucleación en la estructura del depósito. Aunque la morfología es muy similar, se observan formas más definidas para tiempos mayores y, si bien no hay un gran cambio en el tamaño de las partículas, si se observa una variación en el número de las mismas sobre el sustrato, aumentando la cantidad de partículas al hacer más extenso el pulso de nucleación. Un efecto similar, pero más difícil de controlar, tiene la concentración de iones  $Pt^{+4}$  en la solución. Al aumentar 10 veces la concentración de la solución se obtuvieron depósitos más densos y con mayor número de partículas. No obstante, la variación en el tamaño de las partículas fue casi imperceptible. El tiempo total del programa tiene un efecto determinante en la forma del depósito, observándose partículas cúbicas (sin facetar) a tiempos cortos y depósitos dendríticos a tiempos mayores a las 3 horas. Respecto al potencial del pulso de nucleación, potenciales catódico y anódico de la onda cuadrada y frecuencia de la misma, se obtuvieron buenos resultados con los publicados por Tian [2,3] et al por lo que los mencionados valores no fueron modificados.

Determinación de la estructura superficial: Huang et al [4] prepararon partículas facetadas de platino por el método asistido por amina. Si bien la forma de preparación es muy diferente a la presentada en este trabajo, la morfología del depósito resultante es muy similar y esta comparación nos permite obtener un modelo superficial que se ajuste a la estructura del depósito obtenido en nuestro laboratorio. En el mencionado trabajo, la estructura de las partículas se describe como pirámides tetragonales insertas en cada cara (100) de un cubo.



Figura 7

Cada una de estas pirámides tiene una cara base (100) y cuatro caras expuestas (411). De manera que cada partícula tiene 24 caras idénticas, cada una compuesta por dos triángulos isósceles coplanares con ángulos superiores de  $50.5^\circ$  y  $86.6^\circ$  y que comparten la misma base. La figura 7 [4] muestra un modelo geométrico ideal de nanocristales cóncavos de platino con facetas (411) descrito previamente. La estructura descrita anteriormente e ilustrada en la figura 7 es similar a la observada en las Figuras 3-6.

Podemos entonces decir, que las partículas obtenidas en este trabajo poseen una estructura superficial caracterizada por índices de Miller (411). La figura 8 ilustra el modelo atómico correspondiente a dicha superficie [4].

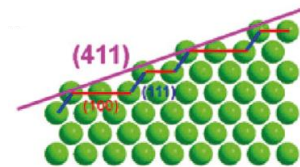


Figura 8

Evaluación de la actividad electrocatalítica: Las actividades programadas incluyen la evaluación de la actividad electrocatalítica de los electrodos frente a las reacciones del electrodo de hidrógeno: reacción de oxidación de hidrógeno (hor) y reacción de desprendimiento de hidrógeno (her), respectivamente. También se ha previsto el análisis de

la reacción de oxidación de CO (coor). Aunque solo se han abordado experiencias preliminares, vale la pena mencionar que para llevarlas a cabo se utilizará la metodología desarrollada previamente en nuestro laboratorio [5-8]. La misma consiste básicamente en la obtención de la respuesta corriente-potencial en estado estacionario y bajo condiciones hidrodinámicas controladas. Para satisfacer este último aspecto, se recurrirá al empleo del electrodo de disco rotante. A partir de esta información y del área electródica previamente medida se accede a la dependencia experimental densidad de corriente-potencial, requerida para la evaluación de los parámetros cinéticos de la reacción en estudio. Estos parámetros permitirán evaluar la actividad electrocatalítica de los electrodos frente a reacciones de interés y comparar su comportamiento con electrodos masivos de platino.

## CONCLUSIONES

El trabajo propuesto permitió concretar los objetivos planteados ya que se logró la preparación de electrodos formados por nanopartículas de platino con alta orientación superficial utilizando carbón vítreo como sustrato. Asimismo, se pudo establecer el efecto de cada parámetro experimental en la morfología final del depósito. Los electrodos fueron caracterizados por técnicas electroquímicas y microscópicas. Finalmente, se realizaron experiencias preliminares para la evaluación de la actividad electrocatalítica frente a reacciones de interés de los depósitos preparados.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] **Banham D., Cano Z.P., Chen Z., Fowler M., Hintennach A, Lu J, Ye S.** (2018), Batteries and fuel cells for emerging electric vehicle markets, *Nature Energy* 3 279–289.
- [2] **Din Y., Sun S., Tian N., Wang Z., Zhou, Z.** (2017) Synthesis of tetrahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity, *Science* 316 732-735.
- [3] **Chen D.J, Huang Z.Z., Sun S., Tian N., Zhou Y.** (2009), Nanoparticle catalysts with high energy surfaces and enhanced activity synthesized by electrochemical method. *Faraday Discuss* 140 81-92.
- [4] **Fan J, Huang X, Tan Y, Zhao Z, Zheng N.** (2011), Amine-Assisted Synthesis of Concave Polyhedral Platinum Nanocrystals Having {411} High-Index Facets. *JACS* 133 4718-4721.
- [5] **Chialvo A.C, Gennero de Chialvo M.R, Montero M.A.** (2011), ). Electrocatalytic activity of core-shell Au@Pt nanoparticles for the hydrogen oxidation reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* 36 3811-3816.
- [6] **Chialvo A.C., Fernández J.L., Gennero de Chialvo M.R., Montero M.A.**(2013), Kinetic Study of the Hydrogen Oxidation Reaction on Nanostructured Iridium Electrodes in Acid Solutions. *J. Phys. Chem. C* 117 25269-25275.
- [7] **Chialvo A.C., Fernández J.L., Gennero de Chialvo M.R., Montero M.A.**(2014) Characterization and Kinetic Study of a Nanostructured Rhodium Electrode for the Hydrogen Oxidation Reaction. *J. Power Sources* 254 218-223.
- [8] **Chialvo A.C., Gennero de Chialvo M.R., Montero M.A.**(2015) Characterization and Kinetic Study of a Nanostructured Rhodium Electrode for the Hydrogen Oxidation Reaction. *J Power Sources* 283 81-186.