



ESTUDIO DE LA RESPUESTA ELECTROCATALÍTICA DE NANOESTRUCTURAS METÁLICAS.

Dayer, Estefanía

*Facultad de Ingeniería Química UNL
Instituto de Química Aplicada del Litoral
Directora: Montero, María de los Angeles
Área: Ciencias Exactas*

Palabras claves: nanoestructuras, actividad electrocatalítica, reacciones de interés tecnológico

INTRODUCCIÓN

Es bien conocido que el empleo de combustibles fósiles para la obtención de energía trae aparejados innumerables problemas de contaminación ambiental. Por este motivo, se ha planteado el uso de recursos renovables como fuente de energía y se ha prestado especial atención a las celdas de combustible [1]. Estos dispositivos electroquímicos son buenos candidatos para la generación de energía limpia ya que emplean recursos renovables, operan a baja temperatura y no incrementan el inventario de CO₂, con lo que disminuyen drásticamente la emisión de contaminantes. 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, para poder implementar esta tecnología de manera masiva, hay dificultades a sortear ya que para un funcionamiento eficiente, las celdas de combustible requieren de materiales de electrodo con alta actividad catalítica y bajo costo. En este sentido, un aspecto importante a considerar es que en las reacciones involucradas en el funcionamiento de las celdas de combustible se producen intermediarios adsorbidos cuyo comportamiento está regido por aspectos electrónicos y morfológicos de la superficie del electrodo, los que determinan la velocidad de reacción sobre un dado electrocatalizador. En este contexto, el presente trabajo propone el estudio de la actividad electrocatalítica de nanoestructuras metálicas frente a reacciones involucradas en el funcionamiento de fuel cell.

OBJETIVOS

El objetivo general planteado en este trabajo es evaluar la respuesta catalítica frente a la reacción de oxidación de hidrógeno (*hor*) de electrodos formados por nanoestructuras metálicas facetadas, soportadas sobre un sustrato inerte. La reacción en estudio es de especial interés ya que está involucrada en el compartimento anódico de las celdas de combustible tipo PEM mencionadas anteriormente.

Título del proyecto: Estudios de procesos involucrados en celdas de combustible de baja temperatura: Enfoques novedosos para el desarrollo de nuevos electrodos y medios de reacción
Instrumento: PICT 2017 n° 1340
Año convocatoria: 2017
Organismo financiador: ANPCyT
Director: José Luis Fernández

METODOLOGÍA

La metodología presentada en esta sección se puede dividir en cuatro áreas principales: preparación de electrodos monoorientados, caracterización morfológica de los mismos, caracterización electroquímica y el estudio de su respuesta electrocatalítica.

Electrodos monoorientados

Para la preparación de los depósitos se siguió la técnica propuesta por N. Tian et al. [2,3]. La misma consiste en la aplicación de un primer pulso de nucleación de 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. Sin embargo, E. Veloteri [4] realizó experiencias en nuestro laboratorio y logró rediseñar la metodología experimental y definir las condiciones óptimas de trabajo para la obtención de los depósitos facetados. En base a estos resultados obtenidos en nuestro grupo, los electrodos se prepararon por síntesis electroquímica, sobre un soporte de carbón vítreo pulido a espejo y caracterizado voltaméricamente para asegurar una superficie libre de contaminantes. Se aplicó un primer pulso de nucleación a -106mV por 1ms y luego esos núcleos fueron sometidos a un proceso de crecimiento y monoorientación a través de la aplicación de un programa de potencial de onda cuadrada. Los límites de potencial empleados fueron 1350mV y 144mV , la frecuencia de la onda aplicada fue de 10Hz y la solución presentó una concentración de iones Pt^{+4} de 0.02mM .

Los depósitos de platino se realizaron en una celda electroquímica especialmente diseñada a partir de solución de ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6) preparado con agua ultrapura ($18.2\text{M}\Omega$). Los potenciales se aplicaron empleando un potenciostato Wenking POS conectado a PC a través de plaqueta adquisidora de datos operada a través del software Labview 2012.

Este método resultó un procedimiento sencillo y eficaz para realizar el control de la forma y el tamaño de las nanopartículas de Pt.

Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido

Una vez preparados los depósitos se realizó la caracterización morfológica de su superficie por microscopía electrónica de barrido (SEM). La misma se realizó empleando un microscopio de mesa SEM Phenom World ProX disponible en nuestro laboratorio operado con potencia del haz de electrones de 10kV .

Caracterización Electroquímica

Una vez realizados los depósitos los mismos fueron caracterizados voltaméricamente en H_2SO_4 0.5M saturado con N_2 (5.0) y el área electroactiva se determinó por adsorción / stripping de CO. Las determinaciones electroquímicas se realizaron en celda de 3 electrodos empleando electrodo de referencia de hidrógeno en el mismo medio y como electrodo auxiliar un alambre de platino de gran área, ubicado en compartimento separado al cuerpo principal de la celda.

Estudio de la actividad catalítica

A continuación de la caracterización electroquímica se realizó la evaluación de la actividad electrocatalítica de los depósitos. La determinación se llevó a cabo utilizando la metodología desarrollada en nuestro laboratorio [5, 8]. La misma consiste básicamente en la obtención de la respuesta corriente (I) – potencial (E) en estado estacionario y bajo condiciones hidrodinámicas controladas, logradas mediante empleo del electrodo de disco rotante. Para ello se aplica un programa de potenciales y se registra la corriente obtenida para cada valor de potencial. Este programa se repite para las distintas velocidades de rotación (ω) elegidas (900rpm , 1600rpm , 2500rpm , 3600rpm)

RESULTADOS

La Figura 1 muestra la respuesta voltamétrica de un electrodo obtenido empleando las condiciones descriptas previamente. El voltagrama se obtuvo entre 0 y 1000mV de manera de no afectar la morfología del depósito, a una velocidad de barrido de 100mV/s. La respuesta obtenida es idéntica a la reportada en bibliografía para electrodos de platino con poca carga de metal donde se observa una corriente catódica a 0 mV debido al desprendimiento de hidrógeno molecular. A partir de la experiencia de adsorción y posterior oxidación del CO se calculó el área electroactiva, y la misma resultado se igual a 0.0247cm^2 .

Las figuras 2 (magnificación: 32000 X) y 3 (magnificación: 15500X) muestran imágenes SEM de los depósitos estudiados. Se puede observar forma de pirámides tetragonales insertas en las caras de un cubo.

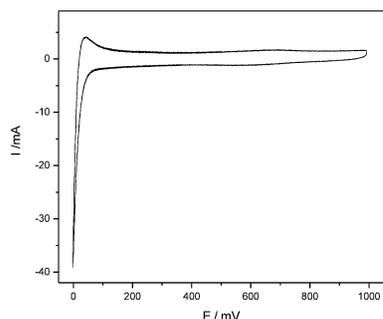


Figura 1

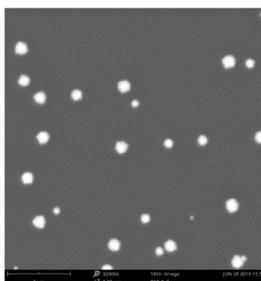


Figura 2

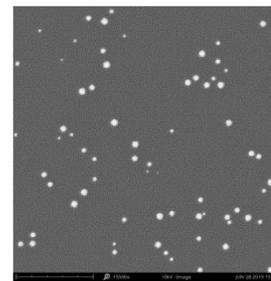


Figura 3

Las figuras 4 y 5 ilustran el programa de potenciales aplicados y la respuesta en corriente obtenida por el electrodo. A partir de esta respuesta se graficó la respuesta $I - E$ para cada ω y se ilustra en la figura 6. Esta información es la requerida para la evaluación de los parámetros cinéticos de la reacción en estudio. El procesamiento de estos resultados está siendo llevado a cabo en este momento, una vez obtenida esta información, se evaluará la actividad electrocatalítica de los electrodos frente a reacciones de interés y se podrá comparar su comportamiento con el reportado para electrodos masivos de platino.

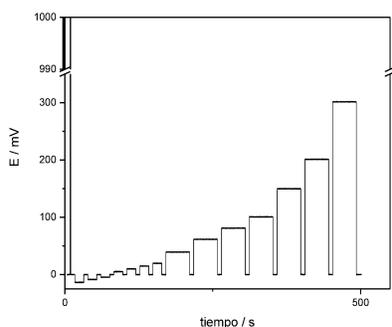


Figura 4

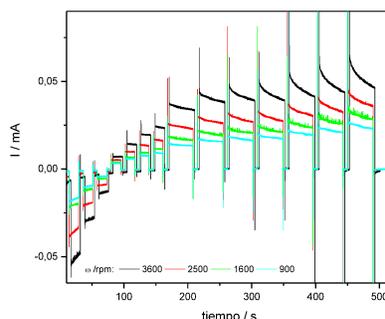


Figura 5

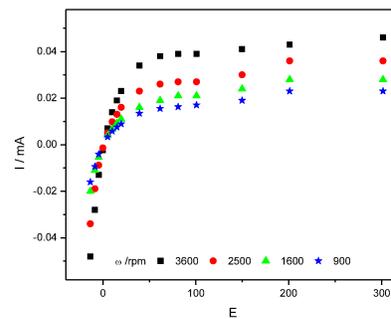


Figura 6

Determinación de la estructura superficial: Huang et al [9] 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. 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° y 86.6° y que comparten la misma base. La figura 7 [9] 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 3-4. Podemos entonces

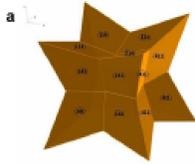


Figura 7

decir, que las partículas obtenidas en este trabajo poseen una estructura superficial caracterizada por índices de Miller (411).

CONCLUSIONES

Las experiencias descritas en el presente trabajo permitieron concretar los objetivos planteados ya que se logró la preparación y caracterización de electrodos nanoestructurados con alto índice superficial. También fue posible el estudio de su respuesta catalítica frente a la reacción de oxidación de hidrógeno y está en proceso el cálculo de los parámetros cinéticos que caracterizan la reacción para con ellos evaluar su actividad electrocatalítica.

BIBLIOGRAFÍA BÁSICA

- [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] Veloteri E., Montero M.A., *Preparación de electrodos nanoestructurados con orientación superficial preferencial para aplicaciones en celdas de combustible*, XXVI Jornadas de Jóvenes investigadores AUGM, Mendoza Octubre 2018.
- [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.
- [9] 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.