

21. Química

Preparación de electrodos nanoestructurados con orientación superficial preferencial para aplicaciones en celdas de combustible.

Veloteri, Eugenia¹; Montero, Ma. de los Angeles ²

¹ autor; ² orientador

eugeveloteri@gmail.com; mmontero@fiq.unl.edu.ar;

Facultad de Ingeniería Química

Universidad Nacional del Litoral

Resumen

Los dispositivos electroquímicos se perfilan como buenos candidatos para la generación de energía empleando recursos renovables, lo que conlleva a un especial interés en la búsqueda y estudio de nuevos materiales como potenciales electrocatalizadores para las reacciones involucradas en su funcionamiento. En este contexto, el presente trabajo propone la preparación de electrodos formados por nanopartículas facetadas soportadas sobre un sustrato inerte para una posterior evaluación de su actividad catalítica frente a reacciones de interés aplicado, como las involucradas en el funcionamiento de las celdas de combustible de baja temperatura. En estas reacciones participan intermediarios adsorbidos cuyo comportamiento está regido por la estructura superficial y electrónica del material de electrodo (electrocatalizador), factores determinantes de la velocidad de reacción. En este sentido, los materiales cuyas superficies están orientadas preferencialmente, particularmente con valores altos del índice del Miller (parámetros que caracterizan los planos cristalográficos), son de particular interés. Los mismos presentan una elevada concentración de escalones, los que constituyen sitios de adsorción diferenciados que favorecen la adsorción de intermediarios y por lo tanto incrementan la velocidad de reacción. En esta primera etapa se desarrolla un método electroquímico para la preparación de los electrodos, así como su caracterización electroquímica, morfológica y fisicoquímica.

Palabras clave: Nanopartículas facetadas, platino, reacciones de interés aplicado.

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. Lo antedicho ha impulsado el desarrollo de electrodos formados por nanopartículas de platino con orientación superficial preferencial. Los planos cristalinos de alto índice, es decir que posean un conjunto de índices de Miller (hkl) con al menos un índice mayor que la unidad, muestran discontinuidades morfológicas originadas en la alternancia de terrazas con escalones, vértices y rincones, los que brindan una variedad de sitios de adsorción inexistentes en las terrazas [2,3]. Los átomos metálicos localizados

en las discontinuidades pueden interactuar más fácilmente con los reactivos y actuar como sitios activos para la ruptura de enlaces. Además, las superficies con planos de altos índices hkl exhiben buena estabilidad frente a la electrooxidación y resistencia a la reconstrucción superficial, cualidades altamente deseables en materiales electródicos para celdas de combustible. Estas características posicionan a las partículas altamente facetadas como material promisorio con expectativas de un buen desempeño electrocatalítico. En este último punto se enfoca el presente trabajo, que se propone obtener nanopartículas soportadas sobre sustratos conductores. El método a utilizar es el de electrodeposición mediante la aplicación de una señal de ondas cuadradas de potencial. Para ello es necesario determinar los rangos de los parámetros experimentales: frecuencia, potenciales límites anódicos y catódicos, asimetría, concentración de la solución, etc., que conduzcan a la formación de nanopartículas facetadas con altos índices de Miller.

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.

En este contexto los objetivos específicos son los siguientes:

1. Preparación de nanopartículas de platino soportadas sobre carbón vítreo.
2. Orientación superficial con altos índices (hkl) de las nanopartículas mediante el empleo de señales periódicas de onda cuadrada de potencial. Se estudiarán límites de potencial y frecuencia para obtener diferentes orientaciones y optimizar el proceso.
3. Caracterización morfológica y electroquímica de los electrodos monoorientados. La observación mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía de efecto túnel (STM-AFM), permite establecer la naturaleza de la orientación superficial, la cual se complementa con la caracterización electroquímica a través de voltametría cíclica.

Materiales y Métodos

- Electrodo monoorientado:

Los electrodos fueron obtenidos por la técnica propuesta por N. Tian et al. [4,5]. La misma se ilustra en la Figura 1 y 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. 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.

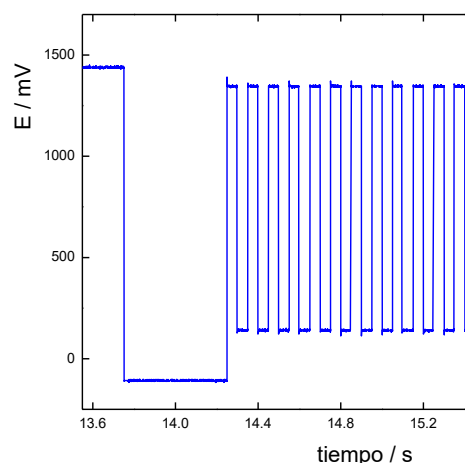


Figura 1

La nomenclatura empleada para denominar los parámetros experimentales es la siguiente:

- Potencial de nucleación: PN
- Duración del pulso de nucleación: t_{PN}
- Potencial catódico de la onda: PC
- Duración del pulso catódico: t_{PC}
- Potencial anódico de la onda: PA
- Duración del pulso anódico: t_{PA}
- Frecuencia de la onda: f
- Concentración de iones Pt^{+4} : $[Pt^{+4}]$
- Caracterización:

Una vez preparadas las partículas, se realizó la caracterización fisicoquímica y electroquímica de las mismas. Los depósitos con orientación cristalográfica preferencial fueron caracterizados electroquímicamente mediante voltametría cíclica en medio ácido (H_2SO_4 0,5 M) saturado con N_2 . Para ello se utilizó una celda de tres electrodos con contraelectrodo de platino de gran área. Como electrodo de referencia se empleó un electrodo reversible de hidrógeno en el mismo medio. Se fijaron límites de potencial entre 50 y 1500 mV y la velocidad de barrido fue de 100 mV s^{-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 2 muestra la respuesta voltamétrica de un electrodo obtenido en las siguientes condiciones:

PN: -106 mV, t_{PN} : 0.5 s, PC: 144 mV,

t_{PC} : 0.05 s, PA: 1350 mV, t_{PA} : 0.05 s, f: 50 Hz, $[\text{Pt}^{+4}]$: 0.2 mM

Duración del programa: 40 minutos

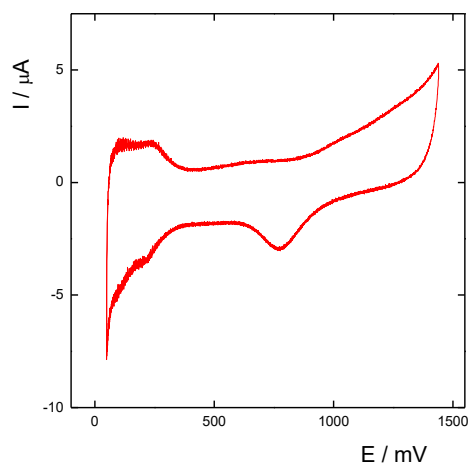


Figura 2

La Figura 3 muestra el voltagrama de oxidación de CO obtenido a 50 mV s^{-1} . El área activa resultante fue de 0.0371 cm^2 .

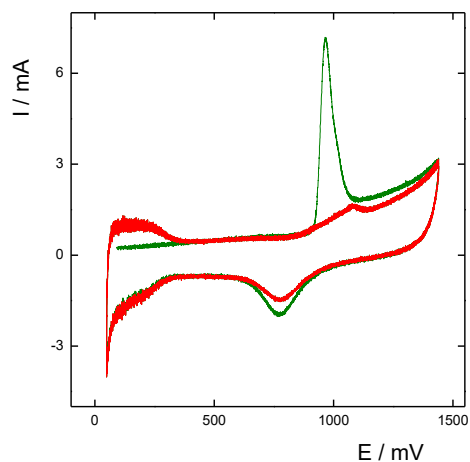


Figura 3

Las figuras 4, 5 y 6 muestran imágenes SEM de depósitos preparados en diferentes condiciones. Las mismas se detallan debajo de cada micrografía así como la magnificación en que fueron tomadas las imágenes.

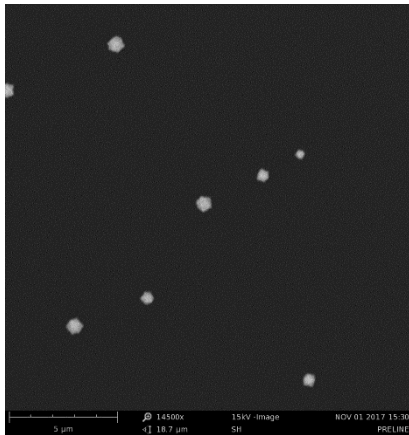


Figura 4

Magnificación: 14500X

PN: -106 mV, t_{PN} : 0.25 s, PC: 144 mV,

t_{PC} : 0.05 s, PA: 1350 mV, t_{PA} : 0.05 s,

f: 50 Hz, $[Pt^{+4}]$: 0.02 mM

Duración del programa: 1.30 h

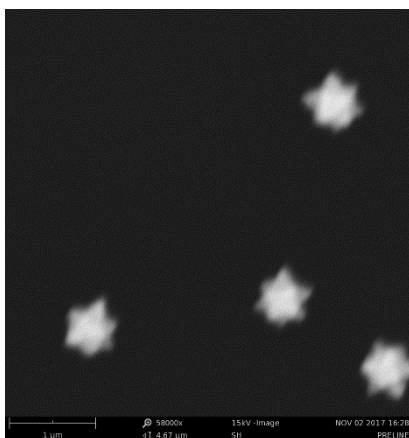


Figura 5

Magnificación: 58000X

PN: -106 mV, t_{PN} : 0.5 s, PC: 144 mV,

t_{PC} : 0.05 s, PA: 1350 mV, t_{PA} : 0.05 s,

f: 50 Hz, $[Pt^{+4}]$: 0.02 mM

Duración del programa: 1.30 h

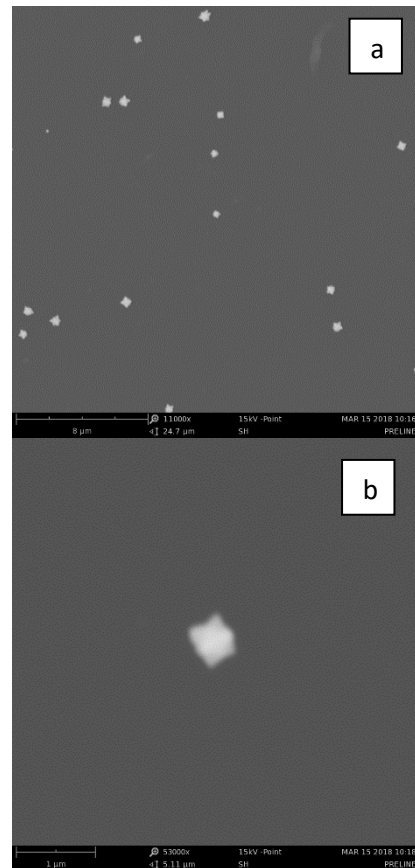


Figura 6

Magnificación: 6a: 11000X, 6b: 53000X

PN: -300 mV, t_{PN} : 0.5 s, PC: 144 mV,

t_{PC} : 0.05 s, PA: 1350 mV, t_{PA} : 0.05 s,

f: 50 Hz, $[Pt^{+4}]$: 0.02 mM

Duración del programa: 1.30 h

- Incidencia de los parámetros experimentales en la morfología del depósito:

El análisis de las micrografías mostradas en las figuras 4-6 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 [4,5] et al por lo que los mencionados valores no fueron modificados.

- Determinación de la estructura superficial:

Huang et al [10] 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 (con forma de cometa), 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 7a [10] muestra un modelo geométrico ideal de nanocristales cóncavos de platino con facetas (411) descrito previamente. Figura 7b muestra cómo surge la pirámide tetragonal a partir de la cara (100) de un cubo para formar la estructura cóncava y la figura 7c muestra el esquema de la pirámide tetragonal.

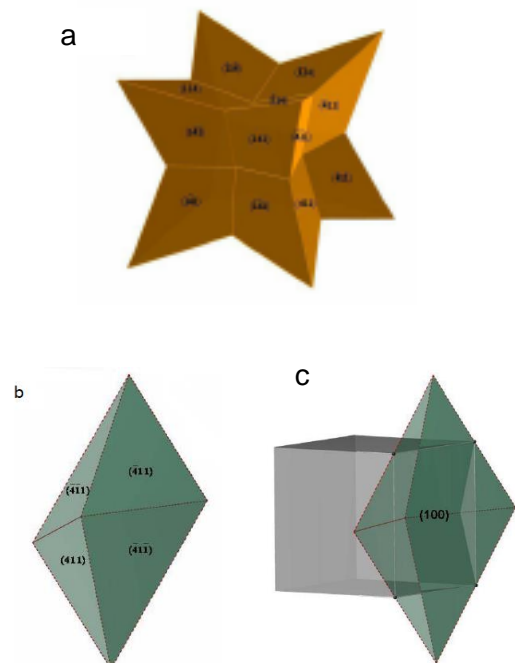


Figura 7

La estructura descrita anteriormente e ilustrada en la figura 7a es muy similar a la

observada en las Figuras 4-6. 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 [10].

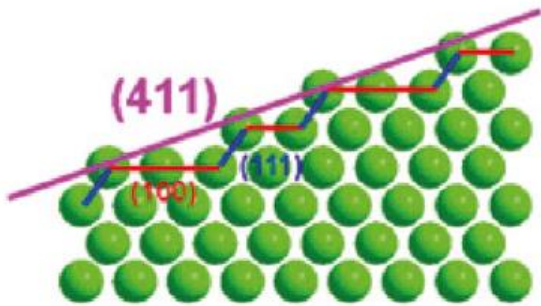


Figura 8

- 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 [6-9]. 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. DOI: 10.1038/s41560-018-0108-1

[2] Asaumi Y., Hoshi N., Kajiwara R., Nakamura M., (2011). Active sites for the hydrogen oxidation and the hydrogen evolution reactions on the high index planes of Pt. *Electroanal. Chem.* 657, 61-65. DOI: 10.1016/j.jelechem.2011.03.011

[3] Lee J.Y., Liu B., Yu Y., Zhang Q. (2010). Synthesis of Nanocrystals with Variable High-Index Pd Facets through the Controlled Heteroepitaxial Growth of Trisoctahedral Au Templates. *J. Amer. Chem. Soc.* 132 18258–18265. DOI: 10.1021/ja107405x

[4] 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. DOI: 10.1126/science.1140484

[5] 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. DOI: 10.1039/B803716G

[6] 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. DOI:10.1016/j.ijhydene.2010.12.115

[7] 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. DOI: 10.1021/jp407951u

[8] 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. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.12.095

[9] Chialvo A.C., Gennero de Chialvo M.R., Montero M.A., (2015). Kinetics of the hydrogen oxidation reaction on nanostructured rhodium electrodes in alkaline solution. *J Power Sources* 283 81-186. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.02.133

[10] 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. DOI: 10.1021/ja1117528

Financiamiento

El presente trabajo fue financiado a través de fondos concedidos por UNL (CAI+D 2016 - PIC 50420150100018LI), CONICET (PIP 11220150100311CO) y ANPCyT (PICT 2015-0111).