

OBTENCIÓN DE NANOCATALIZADORES DE PLATINO FACETADOS MEDIANTE ONDAS CUADRADAS DE POTENCIAL REPETITIVAS

Silvina Ramos^{1,2}, Gustavo Andreasen^{3,4}, Alicia Ares^{1,2}, Walter E. Triaca⁴

¹ Instituto de Materiales de Misiones (IMAM), CONICET-Universidad Nacional de Misiones (UNaM), Félix de Azara 1552, CP 3300, Posadas, Misiones, Argentina.

² Programa de Materiales y Físicoquímica (ProMyF), Facultad de Ciencias Exactas Químicas y Naturales (FCEQyN)-UNaM, Félix de Azara 1552, CP 3300, Posadas, Misiones, Argentina.

³ Comisión de Investigaciones Científicas (CIC), Calle 526 e/ 10 y 11, CP 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina.

⁴ Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CONICET, Diagonal 113 y 64, CP 1900, La Plata, Buenos Aires, Argentina.
silvinaramos@fceqyn.unam.edu.ar

INTRODUCCIÓN

El interés en el desarrollo de dispositivos eficientes y limpios para la conversión de energía, tales como las celdas de combustible (CC), ha dado origen a estudios intensivos sobre la electrocatálisis de las reacciones electrónicas involucradas en CC, principalmente la reacción catódica de electrorreducción de oxígeno (RRO). Esta reacción representa una de las principales limitaciones en CC de hidrógeno/oxígeno (H_2/O_2) debido a su cinética lenta. Para aplicaciones en CC interesa desarrollar nanopartículas con características específicas que permitan lograr un aumento del área superficial disponible para las reacciones involucradas en los procesos electroquímicos de conversión de energía. En tal sentido y para usos en CC de H_2/O_2 de membrana intercambiadora de protones (PEM), el Pt es un efectivo electrocatalizador ya que favorece las reacciones electrónicas que ocurren en estos dispositivos electroquímicos. Para asegurar su máxima utilización se lo dispersa como nanopartículas sobre soportes carbonosos. Es importante considerar la morfología y orientación cristalográfica del metal disperso para comprender el efecto de la estructura superficial de los electrocatalizadores sobre la cinética de las reacciones electrocatalíticas. Por tal motivo, el diseño y desarrollo de electrocatalizadores de Pt eficientes ha sido priorizado en los últimos años [1]. Se conoce que la RRO en medio ácido depende fuertemente de la morfología superficial de Pt en un amplio rango de sobrepotenciales, siendo favorecida sobre nanopartículas de Pt facetadas, con orientación cristalográfica preferencial (ocp) tipo-(111) [2]. En este trabajo se presenta la preparación y caracterización de electrocatalizadores de Pt facetados, soportados sobre carbón de alta área superficial, con morfología bien caracterizada y definida para aplicaciones en CC PEM de H_2/O_2 .

METODOLOGÍA

La técnica de preparación involucra la aplicación de una onda cuadrada de potencial repetitiva (OCPR) simétrica a frecuencia constante sobre sustratos carbonosos inmersos en ácido cloroplatínico a 25 °C. Se trabajó manteniendo los límites de potencial superior e inferior fijos, a 1,2 V y -0,2 V respectivamente. Se determinó el tamaño, la distribución, la cantidad de Pt electrodepositado, la morfología y la ocp de los electrocatalizadores de Pt obtenidos. El grado de desarrollo de facetado de los electrocatalizadores con ocp se siguió a través de los cambios en la altura relativa de los picos de corriente de los átomos de hidrógeno débil y fuertemente adsorbidos, en la región de electrosorción de hidrógeno [2, 3]. La morfología de las nanopartículas de Pt fue examinada mediante SEM y TEM y las características de la estructura cristalina por XRD. Por voltamperometría cíclica se determinó el área superficial

electroquímicamente activa de los electrodepositos de Pt, a través de la carga de electrosorción de hidrógeno de los voltamperogramas realizados en ácido sulfúrico 0,5 M a una velocidad de barrido de 0,1 V/s. La carga neta para el proceso de electrodeposición de Pt se determinó utilizando un coulombímetro electrónico y la cantidad de Pt electrodepositado fue medida por un método espectrofotométrico [4].

RESULTADOS

Los estudios de caracterización mediante SEM, TEM, XRD y voltamperometría cíclica, revelaron la presencia de nanopartículas de Pt altamente facetadas con ocp tipo-(111). Las nanopartículas de Pt se asemejan a poliedros con predominio de caras triangulares y ángulos agudos, lo que resulta consistente con el desarrollo de cristalitas de Pt con ocp tipo-(111). Los picos de difracción para los planos (111) y (200) se encuentran localizados a ángulos 2θ de aproximadamente 40 y 46 grados, respectivamente, con una relación de intensidad del pico (111) al pico (200) de acuerdo con los datos de difracción del polvo de Pt policristalino estándar. Los difractogramas de rayos X para polvo de cristalitas de Pt altamente facetadas indican la presencia prácticamente de un solo pico de difracción (111) de fuerte intensidad, lo cual se asocia el desarrollo de la ocp con el plano (111) paralelo a la superficie de las cristalitas de Pt. Los voltamperogramas en la región de electrosorción de hidrógeno muestran, al compararlo con Pt policristalino [2], un incremento relativo en la contribución de los picos de corriente referido a los átomos de hidrógeno débilmente adsorbidos, aproximando la respuesta voltamperométrica a la de una superficie escalonada de monocristal de Pt con terrazas estrechas (111) [3, 5, 6]. La carga relativa a los electrodepositos de Pt sobre los sustratos de carbón se calculó mediante integración de la región de electrosorción de los correspondientes voltamperogramas y teniendo en cuenta la carga específica para una monocapa de hidrógeno adsorbido sobre Pt [7], se determinó el área superficial electroquímicamente activa del Pt electrodepositado. Se obtuvieron valores superiores a 2,5 cm², lo que es significativamente mayor que el área geométrica del electrodo de 0,3 cm². Se determinó la carga asociada a la cantidad de Pt electrodepositado, medida por técnica espectrofotométrica, y por comparación con la carga obtenida con el coulombímetro electrónico se obtuvo un valor máximo de 45 % de eficiencia de corriente. Este resultado indica una gran contribución de la reacción de evolución de hidrógeno al proceso global de electrodeposición.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron nanopartículas de Pt de alta área superficial electrodepositadas sobre sustratos de carbón por aplicación de una técnica de OCPR a altas frecuencias en solución de ácido cloroplátinico. Los estudios de caracterización de los electrocatalizadores metálicos dispersados revelaron que las nanopartículas de Pt exhiben una ocp tipo-(111). Los valores de eficiencia de corriente de electrodeposición relativamente bajos obtenidos indican una gran contribución de la reacción de electrodeprendimiento de hidrógeno en la corriente de electrodeposición total.

REFERENCIAS

1. Y. W Lee et. al, J. of Nanomaterials, 25 (2015) 1.
2. J. L. Zubimendi et. al, Electrochim. Acta, 40 (1995) 1305.
3. A. J. Arvia, et. al, J. New. Mat. Electrochem. Systems, 7 (2004) 133.
4. M. Balcerzak, Talanta, 48 (1999) 39.
5. A.V. Tripkovic et. al, J. Electroanal. Chem., 205 (1986) 335.
6. N. Furuya et. al, Surf. Sci., 220 (1989) 18.
7. H. Angerstein-Kozłowska In: Yeager EB, Bockris JOM, Conway BE, Sarangapani S, editors. Comprehensive treatise of electrochemistry. New York: Plenum Press, (1984).