

**COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL  $\text{Al}_x\text{Sn}_y$  SINTETIZADO POR MOLIENDA MECÁNICA EN LA REH (REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO)**

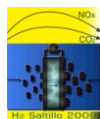
S. L. Olvera Vazquez<sup>1</sup>, E. M. Arce Estrada<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Politécnico Nacional, Unidad Prof. ALM, México, D. F., 07738, México  
Tel: 57296000 ext 55271, fax 57296000 ext 55270, mail: seydylyz@hotmail.com

**RESUMEN**

Actualmente el mejor catalizador para la REH es el Pt, sin embargo debido a sus altos costos se han realizado numerosos estudios con diversos materiales entre los cuales se encuentra el Al, que es una promisorio fuente de hidrógeno. Por tal motivo en este trabajo se realizaron estudios del efecto que presenta el contenido de estaño en aleaciones  $\text{Al}_x\text{Sn}_y$  obtenidas por molienda mecánica. Los materiales obtenidos se caracterizaron por microscopia electrónica de barrido, difracción de rayos X y técnicas electroquímicas. Se determinó que los materiales sintetizados son de tamaño micrométrico y que al menos presentan dos fases. La caracterización electroquímica para su uso como electrocatalizadores para la reacción de evolución de hidrógeno, REH, se llevó a cabo en una solución de NaCl 2 M, empleando las técnicas de polarización potenciodinámica y cronoamperometría, observándose que los materiales con contenidos bajos de estaño presentan una mejor actividad electrocatalítica para la REH.

*Palabras clave: Aluminio, Estaño, aleado mecánico, REH*



### 1.- Introducción

La REH ha sido uno de los procesos de electrodo más frecuentemente estudiados <sup>1-3</sup>, debido a que se considera el combustible del futuro además ser una energía limpia y renovable. Recientemente muchos investigadores se han enfocado en la generación del hidrógeno por medio de la electrolisis de metal <sup>4-10</sup>, dentro de los cuales se encuentra el Al, que recientemente se ha considerado una fuente promisoría de hidrógeno ya que teóricamente 1g de Al produce 1.245 L de H<sub>2</sub>, lo cual nos permitiría utilizar el hidrógeno generado para alimentar las celdas de combustible<sup>11</sup>.

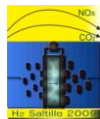
Investigaciones recientes demuestran que la adición de algunos aleantes de menor punto de fusión como el Ga, Zn, Sn, Bi, In, etc. Pueden mejorar la reactividad del Al, optimizando la generación de hidrógeno<sup>12-13</sup>. Sin embargo la influencia del tamaño de partícula es una variable determinante para este proceso, por lo que algunos investigadores se han orientado a incrementar el área superficial de estos materiales<sup>4, 11, 14, 15</sup>, una de las técnicas relativamente nuevas y poco explorada que nos permite obtener una mayor área superficial es la molienda mecánica originada por Benjamin<sup>16</sup> el proceso consiste en golpear repetidamente las partículas provocando que sean fracturadas y soldadas entre si, por la acción de las coaliciones entre las bolas y los polvos fractura y soldado.

M. Kliskic y col. obtuvieron por medio de fundición, una aleación Al-Sn a diferentes concentraciones y encontraron que con una menor adición de Sn se incrementaba la cantidad de hidrógeno generada.

En este estudio se propone realizar la síntesis de Al-Sn por medio de molienda mecánica para obtener una mayor área superficial para determinar la cantidad de hidrógeno involucrada en el proceso mediante cronoamperometría

### 2.- Condiciones experimentales

Los experimentos se realizaron utilizando polvos de Al (Química Meyer) con una pureza del 99.3 %, de Sn (Aldrich) con una pureza del 99.8 %, los cuales fueron preparados con una relación de 0, 0.04, 0.4 y 1% en peso de Sn, siendo el elemento base el Al, los compuestos fueron mezclados dentro de una cámara de guantes provista de una atmósfera de Argón, posteriormente fueron molidos en un molino Spex 8000 de alta energía por 5 h, utilizando bolas de zirconia para evitar la contaminación por hierro, con una relación de bolas: polvo de 4:1, como ACP (agente de control de proceso) se utilizo metanol 1% del peso total.



## IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

---

La caracterización electroquímica se llevo a cabo en una celda electroquímica convencional de tres electrodos, utilizando como electrodo de trabajo un electrodo preparado con pasta de grafito y aceite de Silicón como aglomerante, como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado y como contraelectrodo una barra de grafito, un electrolito de NaCl 2M preparado con agua desionizada y agentes grado analítico, desoxigenando la solución con  $N_2$  de alta pureza. Todas las pruebas se realizaron en un potenciopstato-galvanostato PAR modelo 263 A. La temperatura de trabajo se controló a 25 °C por medio de un baño con termostato y recirculación.

La caracterización estructural se llevo a cabo por medio de DRX con un difractómetro marca D8 FOCUS BRUKER AXS (Advanced X-Ray Solutions) y por medio MEB utilizando un equipo modelo JEOL JSM-6300.

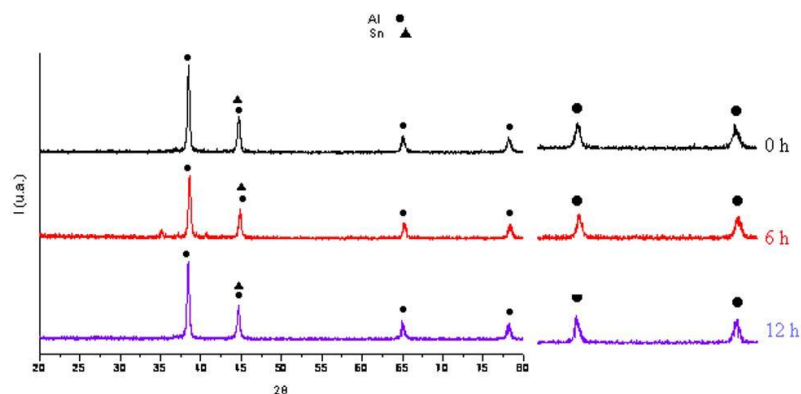
### 3.- Resultados y discusión

#### 3.1 Difracción de rayos X

Para analizar los patrones de difracción se utilizaron las cartas JCPDF, para Al (cúbico) y , Sn (tetragonal).

Los patrones de DRX presentados en la Figura 1 se muestra el sistema Al-Sn <sub>1%</sub> con un tiempo de molienda de 0, 6 y 12 h de molienda.

En la cual se puede observar la presencia de las fases de Al y Sn, pero no hay evidencia de la formación de fases sólidas. Se muestra una amplificación de los picos en donde se puede observar un ligero ensanchamiento, debido a un menor tamaño de partícula.

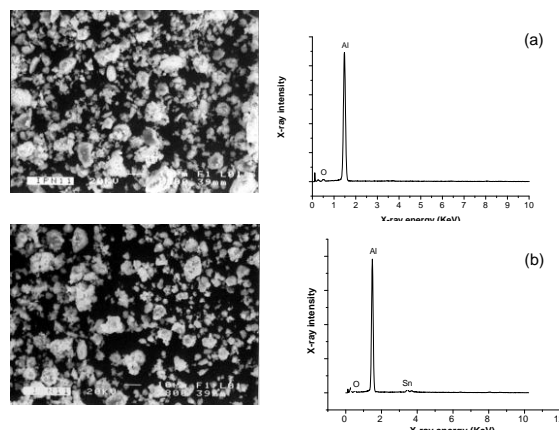


**Figura 1:** Patrones de difracción para el sistema Al-Sn <sub>1</sub>% con un tiempo de molienda de 0, 6 y 12 h.

### 3.2 Microscopía electrónica de barrido

En la Figura 2 a y b se presenta las micrografías con sus respectivos EDS del sistema Al-Sn <sub>1</sub>% a 6 y 12 h de molienda respectivamente a 800 X. En dicha figuras, se observan partículas aglomeradas con un tamaño entre 12 a 35  $\mu\text{m}$  y partículas dispersas con una morfología granular y con un tamaño aproximado entre 1 y 10  $\mu\text{m}$ .

El análisis del espectro (a) indica la presencia del pico característico de Al, en una escala de energía de 1.49 keV, sin embargo al incrementar el tiempo de molienda se corrobora la presencia del Sn encontrándose en 3.72 keV.



**Figura 2:** (a) Micrografías y EDS del sistema Al-Sn<sub>1%</sub> 6h de molienda y (b) Micrografías y EDS del sistema Al-Sn<sub>1%</sub> 12h de molienda

### 3.3 Caracterización electroquímica

Con el fin de determinar la actividad electrocatalítica de los materiales sintetizados y caracterizados físicamente se realizaron estudios electroquímicos utilizando las técnicas de potencial a circuito abierto, Polarización cíclica y Cronoamperometría

#### 3.3.1 Potencial a circuito Abierto ( $E_i=0$ )

Para cada uno de los sistemas aquí realizados se determino el  $E_i=0$ . En la Tabla I se pueden observar los diferentes potenciales de equilibrio para los bimetálicos en estudio.

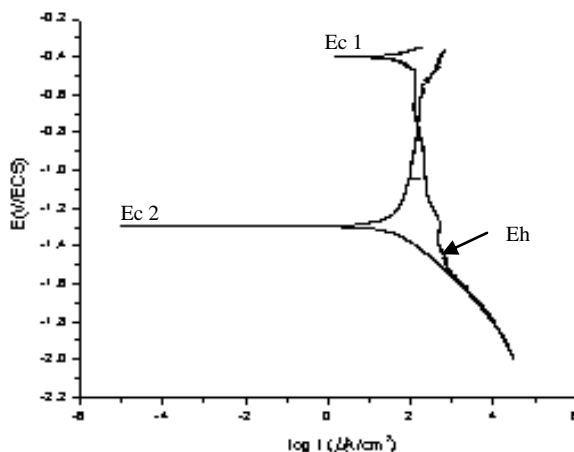
**Tabla I:** Potencial a circuito abierto de los bimetálicos en estudio

Bimetálico	$E_i=0$ (V/ECS)
Al	-0.70
Al-Sn 0.04 %	-0.32
Al-Sn 0.4 %	-0.50
Al-Sn 1 %	-0.40

### 3.3.2 Polarización cíclica

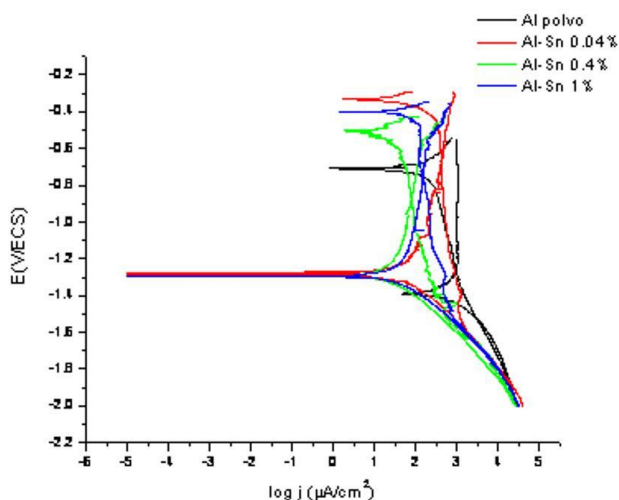
En la Figura 3 se muestra la polarización cíclica, para el Al-Sn 1%, en presencia de N<sub>2</sub>, para desoxigenar la solución, con un electrolito de NaCl 2M.

La curva muestra el comportamiento típico de un gráfico de Tafel, iniciando en OCP hasta un potencial de -2 V/ECS, e invirtiendo el potencial hasta llegar de nuevo al OCP, al iniciar el barrido en dirección catódica se forma un primer potencial de corrosión, denominado Ec 1, seguido por un ligero incremento en la corriente, aproximadamente a un potencial de -1.30 V/ECS se observa un cambio en la pendiente denominado potencial de hidratación (Eh), en el cual ocurre la hidratación de la película de óxido y la filtración del electrolito hacia la interfase metal/óxido. A potenciales más negativos se lleva a cabo la REH y la formación del hidruro de aluminio sólido AlH<sub>3</sub> y del hidruro de estaño gaseoso SnH<sub>4</sub>, debido a que este hidruro es gaseoso permite el ruptura del AlH<sub>3</sub> sólido, reaccionando así el resto del material, produciendo una hiperactivación del Al reflejado en una densidad de corriente grande. Posteriormente cuando se invierte el potencial, se observa un segundo potencial de corrosión, denominado Ec 2, el cual presenta un potencial más negativo que el Ec 1, debido a que la superficie se ha modificado por las especies formadas con anterioridad.



**Figura 3.** Polarización cíclica para el sistema Al-Sn 1% en NaCl 2M,  $v = 5 \text{ mV s}^{-1}$ .

En la Figura 4 es posible observar una comparación gráfica entre las diversas voltametrías cíclicas obtenidas para el Al en polvo, Al-Sn<sub>0.04%</sub>, Al-Sn<sub>0.4%</sub> y Al-Sn<sub>1%</sub>. En donde es evidente que la voltametría obtenida para el Al en polvo nos proporciona una densidad de corriente buena, sin embargo las pequeñas cantidades adicionadas de estaño mejoran la respuesta del Al, incrementándose la densidad de corriente para los bimetalicos que contiene 0.04, 0.4 y 1 % de estaño. El bimetalico que contiene 0.04% de estaño es el que presenta una mayor densidad de corriente.



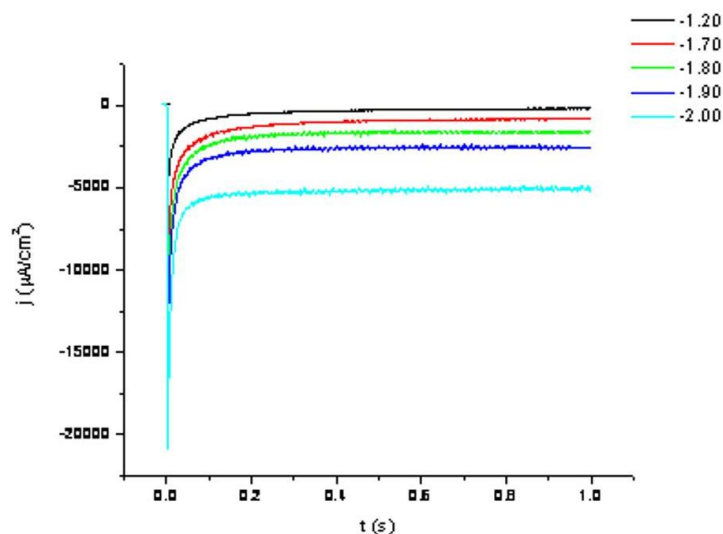
**Figura 4.** Polarización cíclica para el sistema Al, Al-Sn<sub>0.04%</sub>, Al-Sn<sub>0.4%</sub> y Al-Sn<sub>1%</sub> en NaCl 2M,  $\nu = 5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Con objeto de determinar la cantidad de hidrógeno involucrada en el proceso se procedió a realizar un estudio cronoamperométrico en el intervalo de potencial en donde se lleva a cabo la REH.

### 3.3.3 Cronoamperometría

El estudio cronoamperométrico se llevó a cabo en un intervalo de potencial de  $-1.20$  a  $-2.00 \text{ V/ECS}$  con una duración del pulso de 1 s.

En la Figura 5 se observan los transitorios de corriente obtenidos para el bimetalico Al-Sn<sub>1%</sub>, observando inicialmente un incremento en la corriente que posteriormente decae hasta permanecer constante. Para cada transitorio se determinó la carga catódica involucrada, la cual esta relacionada con la cantidad de hidrógeno obtenida, los resultados se muestran en la Tabla II.



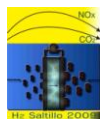
**Figura 5.** Transitorios de corriente-tiempo a potenciales de pulso de -1.20 a -2.00 V/ECS, durante 1 s.

**Tabla II.** Cargas catódicas obtenidas para Al, Al-Sn (0.04, 0.4 y 1%)

Cargas cronoamperométricas a 5h de molienda						
Bimetálico	Al-Sn <sub>0.04%</sub>	Al-Sn <sub>0.4%</sub>	Al-Sn <sub>1%</sub>	Al polvos	Al-Sn <sub>0.4%</sub> por fusión	Al-Sn <sub>0.04%</sub> por fusión
E (V/ECS)	Q (μC/cm <sup>2</sup> )	Q (μC/cm <sup>2</sup> )	Q (μC/cm <sup>2</sup> )	Q (μC/cm <sup>2</sup> )	Q (μC/cm <sup>2</sup> )	Q (μC/cm <sup>2</sup> )
-1.2	4450	2820	2640	5170	-	-
-1.3	5500	3010	3510	5970	-	57
-1.4	6720	3660	4430	6500	-	97
-1.5	7860	4250	5710	7430	-	260
-1.6	9620	5830	7420	8430	250	1000
-1.7	12250	6370	10260	10470	330	3080
-1.8	19560	7320	13870	14030	600	7320
-1.9	28450	35810	19460	20320	1150	13180
-2.0	54000	46710	24260	25980	1880	17100

De acuerdo a la Tabla II, las cargas obtenidas por medio de molienda mecánica son mayores que las que se obtienen por fundición<sup>19</sup>. Esto es debido a la mayor área superficial que presentan los materiales sintetizados por molienda mecánica.





Así mismo, se observa que como era de esperarse los valores de las cargas catódicas se incrementan conforme aumenta el potencial impuesto. Por otro lado, se observa que a menores contenidos de estaño la actividad electrocatalítica para la REH se incrementa.

#### 4.- Conclusiones

En potenciales más negativos que  $-1.3$  V/ECS se lleva a cabo la hiperactivación del aluminio, debido a la formación del  $\text{SnH}_4$ .

La actividad catalítica de los materiales bimetálicos sintetizados por molienda mecánica en general es mayor que la que presenta los materiales obtenidos por fundición.

La actividad catalítica de los materiales bimetálicos sintetizados por molienda mecánica se incrementa con el decremento en el contenido de estaño. La aleación con un contenido de estaño de 0.04% en peso presenta la mejor electroactividad para la REH

#### 5.- Referencias

- <sup>1</sup> Gennero MR. *J. Electroanal Chem* 448 (1998) 87.
- <sup>2</sup> Los P, Rami A, Lasia A. *J. Appl Electrochem* 23 (1993) 135.
- <sup>3</sup> Han Q, Liu K, Chen J, Wei X. *Int. J. Hydrogen Energy* 28 (2003) 1207.
- <sup>4</sup> Rosalbino F, Delsante S, Borzone G, Angelini E. *J. Alloys and Compounds* 429 (2007) 270.
- <sup>5</sup> Wu YM, Li WS, Long XM, Wu FH, Chen HY, Yan JH, et al. *J. Power Sources* 144 (2005) 338.
- <sup>6</sup> Shibli SMA, Dilimon VS. *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 1694.
- <sup>7</sup> Wu M, Shen PK, Wei Z, Song S, Nie M. *J. Power Sources* 166 (2007) 310.
- <sup>8</sup> Rosalbino F, Borzone G, Angelini E, Raggio R. *Electrochim Acta* 48 (2003) 3939.
- <sup>9</sup> Dominguez-Crespo MA, Plata-Torres M, Torres-Huerta AM, Arce-Estrada EM, Hallen-Lopez JM. *Mater Charact* 55 (2005) 83.
- <sup>10</sup> Jafarian M, Azizi O, Gobal F, Mahjani MG. *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 1686.
- <sup>11</sup> Karimi Shervedani R, Madram AR. *Electrochim Acta* 53 (2007) 426.
- <sup>12</sup> Xu Y, Chen C, Wang X, Wang Q. *Int. J. Hydrogen Energy* 32 (2007) 537.
- <sup>13</sup> Jukic A, Metikos-Hukovic M. *Electrochim Acta* 48 (2003) 3929.
- <sup>14</sup> Pournaghi-Azar MH, Razmi-Nerbin H. *Electroanalysis* 12 (2000) 209.
- <sup>15</sup> Pournaghi-Azar MH, Sabzi R. *J. Solid State Electrochem* 6 (2002) 553.
- <sup>16</sup> Razmi H, Azadbakht A. *Electrochimica Acta* 50 (2005) 2193.
- <sup>17</sup> Pournaghi-Azar MH, Nahalparvari H. *J. Solid State Electrochem* 8 (2004) 550.
- <sup>18</sup> B. Habibi, M.H. Pournaghi-Azar, H. Razmi, H. Abdolmohammad-Zadeh. *Int. J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 2668
- <sup>19</sup> M Kliskic, J. Radosevic, S. Gudic and M. Smith. *Electrochimica Acta* 43 (1998) 3241