



ELECTRODEPOSITACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE Ni-Mo PARA LA ELECTROCATÁLISIS DE LA REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO

M. Videá¹, D. Crespo,²G. Casillas, G. Zavala²

¹Departamento de Química, Tecnológico de Monterrey Campus Monterrey,

²Departamento de Física, Tecnológico de Monterrey Campus Monterrey,
Av. E. Garza Sada 2501, 64849 Monterrey, N.L., México.

Tel: (81)83284489, fax (81)81582024, mail: mvidea@eitesm.mx

Modalidad: cartel

RESUMEN

En este trabajo se reporta la generación de depósitos de níquel-molibdeno mediante la aplicación de corriente directa en un baño electrolítico compuesto por una solución básica de NiSO_4 , Na_2MoO_4 y $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Se utilizaron como electrodos de trabajo discos de carbón vítreo de 1mm de diámetro y fieltro de carbono. La actividad catalítica de los depósitos fue evaluada mediante voltamperometría cíclica en una solución 0.72M de H_2SO_4 . Sobre los electrodos de carbón vítreo se generaron depósitos que mostraron actividad catalítica para la REH. Depósitos con mejores propiedades fueron obtenidos con un pulso de 200 mA/cm^2 . Los experimentos de pulsos de 42 mA/cm^2 variando su duración mostraron que a pesar de usar cantidades pequeñas de carga los depósitos obtenidos con 90 ms y 300 s tienen capacidades catalíticas superiores a las esperadas. Se observó también que la ausencia de MoO_4^{2-} en el baño electrolítico durante el proceso de electrodeposición una baja de actividad, indicando la importancia de la presencia de Mo para la actividad catalítica. Los depósitos fueron inspeccionados mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). La electrodeposición sobre fieltro de carbono es posible, sin embargo no se logró reproducibilidad en los experimentos ya que el control sobre el área activa del electrodo es algo difícil de lograr. Con pulsos de suficiente intensidad y duración es posible obtener nanopartículas de NiMo sobre las fibras de carbono del fieltro.

Palabras clave: electrocatálisis, aleaciones NiMo, nanopartículas, REH.



1.-Introducción

En los últimos años el hidrógeno ha ganado gran interés como acarreador energético y futuro sustituto de los combustibles fósiles en vista de la imperativa necesidad de mitigar activamente los efectos ambientales de la acumulación de CO_2 en la atmósfera.¹ En este sentido, la hidrólisis del agua como método de obtención de hidrógeno es bastante prometedora ya que puede considerarse libre de emisiones, asegurando claro está el uso de una fuente 'limpia' de energía eléctrica.² Sin embargo varias limitaciones tecnológicas y su consecuente efecto en el costo de producción han retrasado su uso, entre las que pueden citarse la necesidad de usar platino (un metal caro y escaso) como electrocatalizador.³ Es por esto que surge la necesidad de desarrollar nuevos materiales que tengan propiedades electrocatalíticas similares a las del platino.

La aleación de níquel y molibdeno (NiMo) presenta un alta resistencia a la corrosión y posee al mismo tiempo propiedades electrocatalíticas para la reacción de evolución de hidrógeno que superan en la combinación a la de sus componentes puros (efecto sinérgico).^{4,5,6} Es por esto que varias investigaciones se han enfocado a la síntesis de este sistema optimizando el efecto que tienen estos factores como la composición, área de superficie y morfología del depósito y tamaño de partícula en sus propiedades catalíticas. En particular, el enfoque a la síntesis de materiales con dimensiones en la escala nanométrica ha sido aprovechado por Schulz y Huang quienes reportan el efecto de la estructura nanocristalina en las propiedades electrocatalíticas de la aleación de NiMo.^{7,8} En el presente trabajo se presentan los resultados obtenidos en la aplicación de un procedimiento electroquímico basado en el uso de pulsos de corriente para la electrodeposición de nanopartículas de NiMo usando como sustratos carbón vítreo y fieltro de carbón. La actividad catalítica de los depósitos obtenidos fue evaluada mediante voltamperometría cíclica en una solución 0.72M de H_2SO_4 y se realizó la inspección de los depósitos utilizando microscopías electrónica de barrido y de fuerza atómica.

2.-Procedimiento experimental

Todos los experimentos fueron realizados utilizando un potenciostato/galvanostato EG&G PAR modelo 273A. Se construyó una celda electroquímica con un arreglo de tres electrodos; como contraelectrodo se usó una red de platino, el electrodo de referencia fue un de calomel saturado, fabricado caseramente y colocado dentro de un tubo con una punta Luggin. La solución electrolítica utilizada para la electrodeposición simultánea de níquel y molibdeno se preparó con la siguiente composición: $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (PQM), $0.06 \text{ mol L}^{-1} \text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Mallinckrodt) y $0.136 \text{ mol L}^{-1} \text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Baker); el pH fue ajustado a 9.0 añadiendo hidróxido de amonio. Todas las soluciones se hicieron utilizando agua desionizada. Para la fabricación de los electrodos de trabajo se utilizó una varilla de carbón vítreo y fieltro de carbono (ambos de Alfa Aesar).

Con el fin de depositar la aleación en un material de área regular y conocida se fabricaron electrodos de carbón vítreo, recubriendo una varilla de carbón vítreo (1 mm de diámetro; área geométrica $7.85 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$) con resina epóxica dentro de un tubo de vidrio. Para hacer la conexión eléctrica se utilizó mercurio y alambre de cobre como conector. El mercurio fue sellado en el tubo con parafina. Antes de cada experimento el electrodo fue lavado con HNO_3 al 90% y pulido con papel abrasivo (1600) y alúmina de 1.0, 0.3 and 0.1 μm , respectivamente; posteriormente el electrodo fue lavado con agua desionizada y acetona.

Como caracterización de la actividad inicial del electrodo antes de la electrodeposición de Ni Mo se llevó a cabo una voltamperometría cíclica en una solución de ácido sulfúrico 0.72 mol L^{-1} a una velocidad de barrido de 2 mV s^{-1} desde el potencial de circuito abierto hasta -0.5 V vs. SCE . Posteriormente se realizaron los experimentos de electrodeposición de Ni Mo utilizando pulsos de corriente. Para determinar el efecto de la carga utilizada sobre la actividad de los depósitos manteniendo se realizaron varios experimentos utilizando una densidad de corriente fija de 42 mA cm^{-2} con duraciones de 90, 312, 632, 2500 y 5000 ms, respectivamente. La influencia de la densidad de corriente de los pulsos aplicados fue estudiada manteniendo una carga constante $165 \mu\text{C}$ y aplicando pulsos de 10, 40, 70, 100 mA y 200 mA cm^{-2} , respectivamente. Finalmente la composición del baño electrolítico se modificó, eliminando en un caso la presencia de Mo (VI) y utilizando el doble de la concentración de molibdeno, es decir, 0.012 mol L^{-1} de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Algunos de los experimentos anteriores se realizaron también en electrodos de disco de carbón vítreo los cuales fueron diseñados para permitir la inspección de los depósitos por medio de Microscopía de Fuerza Atómica. El contacto eléctrico de estos discos se hizo con pintura de plata y se selló con gel de silicona para limitar el contacto de la solución con la sección transversal expuesta del carbón vítreo. El proceso de limpieza para estos electrodos fue igual al descrito anteriormente. Adicionalmente, se evaluó el uso de fieltro de carbón, compuesto por fibras entrecruzadas de carbón, como un sustrato idóneo para los depósitos de NiMo por su gran área superficial, bajo costo y alta estabilidad. Los electrodos de este material fueron preparados cortando rectángulos de $0.5 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$, el contacto eléctrico se hizo con una pinza caimán. Antes de cada experimento el fieltro fue sumergido en agua desionizada y sometido a un baño ultrasónico, posteriormente era secado a 60°C . Durante los experimentos aproximadamente 2 cm del electrodo se sumergieron en la solución electrolítica. Se hicieron experimentos de voltamperometría cíclica en el baño electrolítico, el barrido fue hecho desde 0.055 V hasta -1.400 V vs. SCE a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} . También se hicieron experimentos de electrodeposición por medio de corriente directa, los pulsos aplicados fueron de 40,



60, 80, 120, 160 y 220 mA, y con aplicación de múltiples pulsos. Los depósitos resultantes fueron inspeccionados utilizando microscopía electrónica de barrido.

Los electrodepuestos fueron caracterizados topográficamente utilizando un Microscopio de Fuerza Atómica Veeco Nanoscope IIIa Multimode en modo *tapping*, utilizando puntas de silicio. Las imágenes de microscopía de barrido electrónico fueron obtenidas utilizando la técnica de electrones retrodispersos en un microscopio electrónico ambiental FEI XL-30.

3.-Resultados y discusión

La Figura 1 muestra las curvas de polarización obtenidas cuando se aplica sobre el electrodo una densidad de corriente de 42 mAcm^{-2} durante diferentes lapsos de tiempo. Es interesante observar que las curvas se superponen entre sí, sugiriendo que el potencial del electrodo es un buen indicador de los procesos electroquímicos que ocurren sobre su superficie. En la primera etapa, dentro de los primeros 200 ms se produce una marcada polarización del electrodo hasta alcanzar un potencial de -1.250 V vs. SCE . Posteriormente se observa una ligera recuperación de potencial hasta alcanzar -1.210 V vs. SCE que se extiende aproximadamente 1.5 segundos, para dar lugar a una segunda disminución de potencial hasta llegar a un valor prácticamente constante de -1.380 V vs. SCE . Videva et al. reportaron una observación similar al depositar níquel sobre ITO mediante pulsos de corriente.⁹ De acuerdo a ese trabajo, durante la primera etapa de polarización, llamada “etapa variable”, el potencial alcanza un valor suficientemente negativo que facilita la formación de núcleos sobre la superficie del electrodo a una velocidad impuesta por la densidad de corriente del pulso. En la siguiente etapa (etapa de estabilización) el níquel ahora se deposita sobre los núcleos ya formados, dando paso al crecimiento de las partículas, que ocurre a un potencial más positivo que la primera etapa, ya que este proceso requiere menor sobrepotencial y que corresponde a la estabilización del potencial observada.

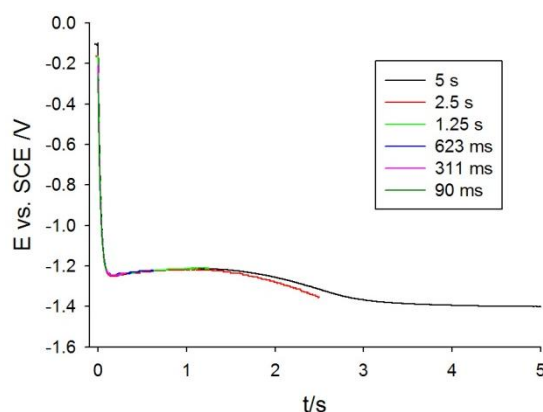
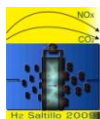


Figura 1. Respuesta del potencial a la aplicación de 42 mA cm^{-2} . En la gráfica están sobrepuestos varios experimentos que usaron tiempos de deposición diferentes

Para interpretar la presencia de etapas adicionales en los resultados de este trabajo (Figura 1) es necesario tomar en cuenta el baño de amoníaco-citrato es un sistema complejo en el que varias especies químicas coexisten, siendo algunas de estas especies más electroactivas que otras. Además, en el cátodo cuatro reacciones pueden llevarse a cabo: i) evolución de hidrógeno, ii) la reducción del ión molibdato a óxidos de menor valencia, iii) la deposición de Ni y iv) la deposición de NiMo.¹⁰ De acuerdo con Kuznetsov la aleación de NiMo puede obtenerse solamente a partir de potenciales más negativos que -1.17 V vs. SCE , lo que sugiere que al alcanzar un potencial de -1.250 V vs. SCE ya se han formado los primeros núcleos de NiMo. Posteriormente, y a medida que los núcleos crecen una segunda disminución del potencial puede asociarse con el agotamiento de las especies más electroactivas en la región más próxima al electrodo, como el ión complejo $[\text{Ni}(\text{HCit})(\text{NH}_3)_3]^-$, cuyo potencial de reducción es mucho más positivo que el de cualquiera de los iones complejos formados por el ión citrato.¹¹

Para evaluar la capacidad catalítica de los depósitos obtenidos se determinó el valor de la densidad de corriente de intercambio, j_0 , a partir de los resultados obtenidos en los experimentos de voltamperometría cíclica para determinar las características de la reacción evolución de hidrógeno (REH) en una solución de H_2SO_4 . La magnitud de este valor es directamente proporcional a la actividad electrocatalítica del material.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

Tabla I. Corriente de intercambio y el sobrepotencial a 100 mV durante la evolución de H_2SO_4 de los depósitos obtenidos en experimentos de diferentes duraciones. El potencial final corresponde al último valor alcanzado durante el experimento de electrodeposición.

Duración del Pulso /ms	Potencial Final /V	$\log j_0/\log(\text{A cm}^{-2})$	densidad de corriente / mAcm^{-2} a $\eta=100\text{mV}$
90	-1.22	-3.62	3.1
312	-1.23	-3.67	2.3
623	-1.22	-3.67	3.6
1250	-1.21	-3.60	3.4
2500	-1.31	-3.59	3.2
5000	-1.39	-3.51	4.1

Los valores obtenidos, tabulados en la Tabla I, muestran que el depósito obtenido al aplicar la corriente por 5000 ms cataliza mejor la evolución de hidrógeno. Se debe tomar en cuenta que la actividad catalítica de los depósitos obtenidos depende de i) la cantidad de material depositado, proporcional a la carga, que se traduce en un mayor número de lugares sitios activos para la electrocatálisis de la reacción de evolución de hidrógeno, ii) el tamaño de las partículas depositadas, iii) la morfología de los depósitos y iv) la composición del material obtenido.^{7,9} La actividad catalítica de los depósitos aumenta en función del tiempo de depósito empleado y por lo tanto con la cantidad de la aleación de NiMo depositada, esto concuerda por lo esperado de acuerdo al punto i). Adicionalmente, se reportan los datos de corriente a un sobrepotencial, η , de 100 mV, estos valores parecen seguir una tendencia similar a la de las corrientes de intercambio.

En la Fig. 2 se puede apreciar la respuesta del potencial del electrodo de trabajo al aplicar densidades de corriente de diferente magnitud manteniendo una carga total constante de 146 μC . Las densidades de corriente altas provocan una rápida polarización del electrodo y por tanto puede esperarse que un mayor número de sitios activos para la nucleación de partículas metálicas resultando en una alta densidad de partículas.⁹

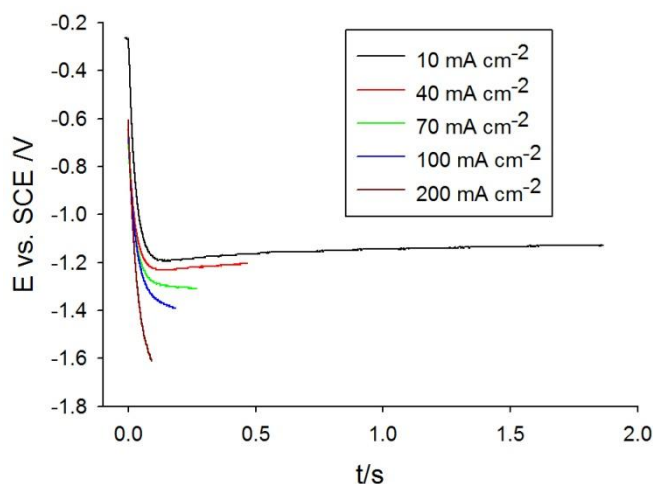


Figura 2. Respuesta del potencial a la aplicación de $146.5 \mu\text{C}$. En la gráfica están sobrepuestos varios experimentos que usaron densidades de corriente con diferente intensidad

En Tabla II se reportan los valores de densidad de corriente de intercambio, j_0 , obtenidos para la reacción de evolución de hidrógeno utilizando los depósitos preparados con los distintos pulsos de corriente. Puede observarse un marcado efecto de la densidad de corriente en la actividad catalítica de los depósitos, con una diferencia de un orden de magnitud entre los experimentos a 10 y 200 mA cm^{-2} , respectivamente. Estas diferencias en actividad para la electrocatálisis de la REH están relacionadas con los cuatro factores antes mencionados. Es importante considerar también que aunque la cantidad de carga suministrada en todos los casos es la misma, es probable que la eficiencia coulombica disminuya al incrementarse la densidad de corriente, como lo reporta Chassaing,¹² ya que los sobrepotenciales a los que el Níquel se deposita coinciden con el potencial de evolución de hidrógeno. De hecho, en el caso de la electrodeposición de Níquel, Penner ha reportado que la coevolución de hidrógeno es un factor que limita el crecimiento de las partículas a tamaños que oscila entre 20 y 600 nm y por tanto el sobrepotencial puede utilizarse para seleccionar el tamaño promedio de las partículas.¹³ La densidad de corriente aplicada también tiene una influencia sobre la composición de las aleaciones resultantes, pues entre más intenso sea el pulso de corriente aplicado menor será la concentración de molibdeno en la aleación.^{5,14} Los potenciales finales de estos experimentos son un indicio de que cada uno de los depósitos tienen una relación Ni/Mo diferente, lo cual determina en parte la actividad catalítica de las partículas. Los datos de corriente a un sobrepotencial de 100 mV muestran una tendencia similar a los valores de corriente de intercambio. Con un pulso de 200 mA cm^{-2} se genera un depósito con mejores propiedades electrocatalíticas que el obtenido con 10 mA cm^{-2} , con una diferencia de más de un orden de magnitud.

Tabla II. Corriente de intercambio y el sobrepotencial a 100 mV durante la evolución de H_2SO_4 de los depósitos obtenidos al aplicar diferentes densidades de corrientes. El potencial final reportado en la segunda columna corresponde al último valor alcanzado durante el experimento de electrodeposición.

Densidad de corriente / mA cm^{-2}	Final Potential/V	$\log j_0/\log(\text{A cm}^{-2})$	densidad de corriente/ mAcm^{-2} $\eta=100\text{mV}$
10	-1.20	-4.64	0.26
40	-1.22	-3.67	3.9
70	-1.31	-3.66	3.0
100	-1.38	-3.69	3.2
200	-1.59	-3.57	6.9

En una última serie de experimentos en carbón vítreo se llevaron a cabo electrodeposiciones utilizando baños electrolíticos con diferente concentración de molibdato. Se aplicó un pulso de 200 mA cm^{-2} con una duración de 92 ms. Las corrientes de intercambio obtenidas indican que en la ausencia de molibdato en el baño o cuando su concentración se incrementa hasta 12 mM, la actividad electrocatalítica de los depósitos disminuye considerablemente.

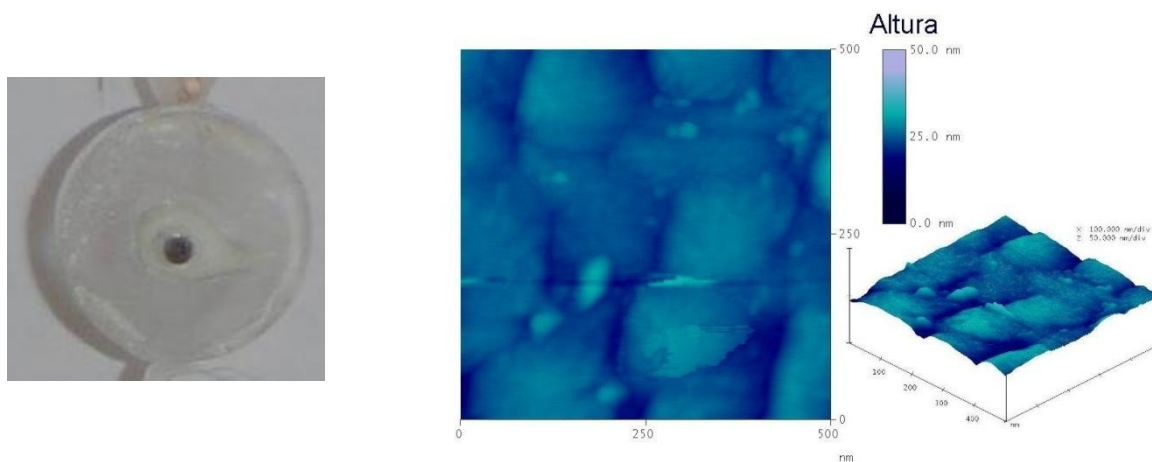


Figura 3. a) Electrodo de disco de carbón vítreo utilizado para la deposición de depósitos destinados a inspección por microscopía. b) Micrografías tomadas por AFM del electrodo del depósito Ni-Mo a una escala de 500 nm.

La inspección de los depósitos se realizó sobre electrodos en forma de disco. En la Figura 4 se muestra el resultado obtenido para un depósito generado con un pulso de 200 mA cm^{-2} durante 92 ms. Los resultados confirman que el material depositado es nanoestructurado y que las partículas tienen tamaños que se encuentran en un rango entre 25 y 160 nm.

Los resultados de los experimentos de pulsos de corriente se muestran en la Figura 4.b. Puede observarse una marcada polarización, alcanzando potenciales de electrodo por debajo de -1.4 V vs. ECS a partir de valores de corrientes de 40 mA. Se observa una ligera recuperación de potencial, del orden de 200 mV para luego adquirir un potencial estable. Esto puede deberse a la complejidad de la superficie activa del fieltro de carbón, al estar compuesto por un gran número de fibras cuenta un área superficial considerable y una distribución de sitios con diferente actividad en los que pueden llevarse a cabo las reacciones. El potencial que adopta el electrodo refleja un promedio de los potenciales de estas reacciones por lo que no es posible diferenciar los procesos observados para los electrodos de carbón vítreo.

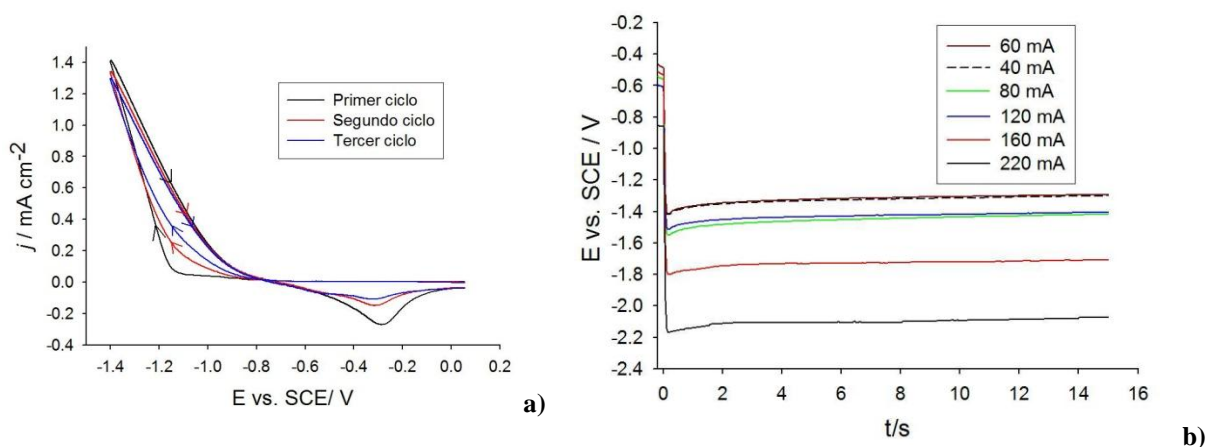


Figura 4. a) Voltamperometría cíclica realizada con un electrodo de fieltro de carbono en un baño de 0.2 M Ni^{2+} , $0.06 \text{ M MoO}_4^{2-}$, 0.136 M citrato de sodio a pH de 9.0 ajustado con NH_4OH ciclos consecutivos en un mismo electrodo b) Comportamiento del potencial durante la electrodeposición en fieltro de carbono usando diferentes corrientes.

Se utilizaron electrodos de fieltro de carbón como sustrato para la electrodeposición de partículas de NiMo. Las curvas obtenidas en experimentos de voltamperometría cíclica (Figura 4.a) revelan que el fieltro de carbono tiene un comportamiento muy similar al reportado por Crousier¹⁵ para el carbón vítreo. En ambos casos se ve que no corriente significativa hasta que, en el caso del fieltro, el potencial llega a -1.100 V vs.

SCE; a partir de este punto la corriente se incrementa rápidamente. La polarización reversa la corriente es más alta que la catódica y alcanza el cero a -0.763 V vs. SCE.

En la Figura 5.a se muestran los resultados un experimento consistió en aplicar pulsos consecutivos de 300 mA, los primeros dos de 10000 ms y uno final de 100 ms. Puede notarse que durante el segundo pulso el potencial de electrodeposición es constante a -3.20 V y no presenta un mínimo, lo cual sugiere el crecimiento de la aleación sobre el depósito formado durante el primer pulso. La Figura 5.b corresponde a la micrografía de barrido electrónico del depósito de NiMo obtenido después de tres pulsos de corriente. Se puede apreciar la formación de un depósito metálico uniforme sobre las fibras del fieltro y una zona en la que claramente se aprecia un depósito de partículas aglomeración de partículas. La presencia de estas partículas son evidencia de que existe un mecanismo de nucleación para la electrodeposición de la aleación de Ni-Mo. Análisis de EDS mostraron que el material depositado tenía Ni y Mo.

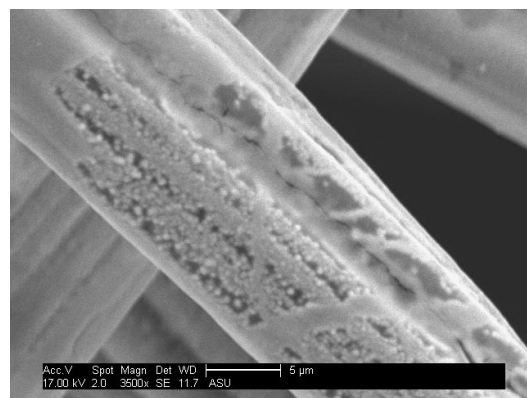
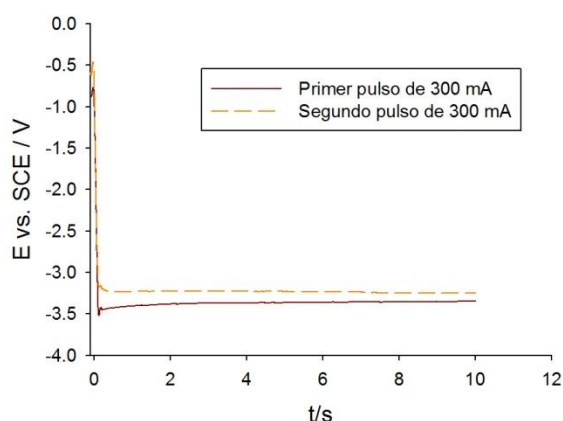
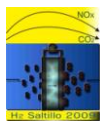


Figura 5. a)) Comportamiento del potencial durante la electrodeposición en fieltro de carbono usando pulsos de corriente consecutivos. b) Depósito en fieltro de carbono generado por 3 pulsos de 300 mA, dos de 10 segundos y uno de 100 ms.

4.-Conclusiones

Se logró la electrodeposición de nanopartículas de NiMo sobre carbón vítreo, cuya actividad electrocatalítica está relacionada con la intensidad de los pulsos de corriente utilizados. Sin embargo, debido a que la actividad depende de varios factores es difícil asignar una sola razón para los cambios de capacidad catalítica. Mayores estudios de inspección deben hacerse. Pese a esto el utilizar pulsos de corta duración y alta intensidad generan depósitos con buenas propiedades para catalizar la REH.



IX Congreso Internacional de la SMH, Saltillo 2009

La electrodeposición de Ni-Mo en fieltro de carbono es posible lo que demuestra que es posible utilizar este material como un sustrato para la preparación de un electrodo con una gran área activa y bajo costo.

5.-Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo brindado por el Tecnológico de Monterrey, Campus Monterrey a través de los fondos CAT-120 de la Cátedra de Nanomateriales y QUI019 y al Dr. Sisouk Phrasavath de Arizona State University por las micrográficas electrónicas.

6.-Referencias

- ¹ N.S. Lewis and D.G. Nocera, *PNAS*, 103 (2006) 15729.
- ² W. Vielstich; A. Lamm; H.A. Gasteiger, *Handbook of Fuel Cells Fundamentals, Technology and Applications*; Volume 2 John Wiley & Sons Ltd. N.Y. (2005).
- ³ S.A. Grigoriev; V.N. Fateev *J. Power Sources* 245 (2008) 112.
- ⁴ S. Martinez, M. Metikos-Hukovic, L. Valek., *J. Mol. Catal. A: Chem* 245 (2006) 112.
- ⁵ L. Sanchez, S. Domingues, C. Marino, L. Mascaro., *Electrochem. Comm.* 6 (2004) 543.
- ⁶ I. A. Raj; K.I. Vasu *J. Applied Electrochem.* 20 (1990) 32.
- ⁷ L. Huang, F. Yang, S. Xu, S. Zhou., *T. I. Met. Finish.* 79 (2001) 136.
- ⁸ R. Schulz; J.Y. Hout; M.L. Trudeau.;L. Dignard-Bailey; Z.H.Yan *J. Mater. Res.* 9 (1994) 2998.
- ⁹ G. Martínez; G. Zavala; M. Videa *J. Mex. Chem. Soc.*53(2008) 7.
- ¹⁰ M. Obradovic; R. Stevanovic; A. Despic., *J. Electroanal. Chem.* 552 (2003) 185.
- ¹¹ V.V. Kunznetov; N.V. Morozova; V. Kudryavtsev., *Russ. J. Electrochem.* 42 (2006) 665
- ¹² E. Chassaing, N. Portail, A. Levy, G. Wang., *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 1085.
- ¹³ M.P. Zach and R.M. Penner, *Adv. Mat.*, 12 (2000) 878.
- ¹⁴ M. Donten; H. Cesiulis ; Z. Stojek., *Electrochimica Acta* 50 (2005) 1405.
- ¹⁵ J. Crousier, M. Eyraud, J.-P Crousier, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992)749.