

Estudio electroquímico de electrodos de Ni sobre sustrato carbonoso y su impacto en el almacenamiento en energía renovable

Electrochemical study of Ni electrodes on carbon substrate and its impact on renewable energy storage

Presentación: 19/10/2023

Díaz, Gabriela Milagros

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Catamarca, Catamarca, Argentina.
diaz.gmilagros@hotmail.com

Filippin, Francisco

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Catamarca, Catamarca, Argentina.
fafilippin@exactas.unca.edu.ar

Díaz, Narciso

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Catamarca, Catamarca, Argentina.
Endiaz60@gmail.com

Fuentes, Silvina

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Catamarca, Catamarca, Argentina.
asfuentes@exactas.unca.edu.ar

Resumen

El presente trabajo abarca la etapa preliminar en el estudio relacionados con la cinética de la reacción de reducción de oxígeno (RRO) con la finalidad de aportar nuevos conocimientos que contribuyan al entendimiento de una de las reacciones de mayor importancia en el área de la electroquímica. En particular los materiales estudiados en este trabajo comprenden la síntesis de Ni sobre grafito pirolítico altamente orientado (HOPG). Los resultados obtenidos permitieron concluir que la electrodeposición de Ni sobre HOPG, se presenta como un método alternativo adecuado para la formación de las nanoestructuras y que frente a soluciones electrocatalíticas acidas generan compuestos oxigenados de metal.

Palabras clave: Electrocatalizadores de Ni; electrodos de oxígeno; energía renovable

Abstract

The present work covers the preliminary stage in the study related to the kinetics of the oxygen reduction reaction (ORR) in order to provide new knowledge that contributes to the understanding of one of the most important reactions in the area of electrochemistry. In particular, the materials studied in this work include the

synthesis of Ni on highly oriented pyrolytic graphite (HOPG). The results obtained allowed us to conclude that the electrodeposition of Ni on HOPG is presented as a suitable alternative method for the formation of nanostructures and that, in the face of acidic electrocatalytic solutions, they generate oxygenated metal compounds.

Keywords: Ni electrocatalysts; oxygen electrodes; renewable energy

Introducción

En el campo de la electroquímica, la reacción de electro reducción de oxígeno (ORR) tiene lugar en un importante número de aplicaciones y procesos industriales de interés, (Kruger, J. et ál., 2011) y en celdas de combustible, siendo la reacción que ocurre en el cátodo de prácticamente la totalidad de las celdas de combustible diseñadas y fabricadas en la actualidad (Carrette, L. et ál., 2001). A pesar de la extensa cantidad de estudios al respecto, la OOR continúa siendo un desafío en la actualidad en el campo de la electroquímica debido a la compleja cinética inherente al proceso y a la necesidad de buscar electrocatalizadores materiales que sean menos costosos que tengan un mejor desempeño para reducir oxígeno, reduciendo la carga del catalizador (Litster, S. et ál., 2004; Heo, P. et ál., 2008; Tasic, G. S. et ál., 2009; Gasteiger, H. A. et ál., 2005; Chen, Z. et ál., 2011; Lefèvre, M. et ál., 2009). Una amplia investigación en las últimas décadas se ha centrado en el desarrollo de electrocatalizadores alternativos que incluyen metales nobles, materiales de carbono y metales de transición (Shao, 2013) con ciertas características tales como, estabilidad ser viables desde el punto de vista económico para su uso en mayor escala, poseer factores estructurales específicos como el tamaño nanométrico de sus partículas.

Los electrocatalizadores nanoestructurados altamente dispersos se utilizan típicamente para aumentar la relación superficie-volumen y, por lo tanto, las velocidades de reacción electroquímica. Sin embargo, la aplicación de tales catalizadores bajo las condiciones de OER y ORR enfrenta severos desafíos relacionados con la actividad, la estabilidad y la abundancia de los materiales utilizados.

Sólo un 6% del níquel que se produce es utilizado en la obtención de compuestos derivados del mismo. Uno de los más importantes es el hidróxido de níquel. El hidróxido de níquel también es empleado en otros procesos de interés tecnológico e industrial, tales como la obtención de oxígeno por electrólisis del agua en medio básico, electro-oxidación de alcoholes (Fleischmann, M. et ál., 1972), como material electrocrómico (Córdoba Torressi, S. I. et ál., 1991) y como capacitor. Los óxidos metálicos actúan como eficientes catalizadores del proceso de formación de oxígeno (Tavares, A. C. et ál., 1996), especialmente aquéllos que presentan una estructura altamente porosa. De entre todos ellos, el óxido de níquel es el más extensamente utilizado, debido a su relativo bajo coste unido a un elevado rendimiento. Se han realizado muchas investigaciones sobre la electrodeposición de níquel-14, (Meenatchi et ál., 2016; Kamimoto et ál., 2021) desde el punto de vista de la estructura de los electrodepósitos de níquel.

El comportamiento electroquímico del níquel depende del tipo de iones, particularmente aniones, presentes en la solución (Klyyachko et ál., 1966; Vij Varun et ál., 2017). Estudios sobre la cinética de la disolución anódica de níquel en soluciones de ácido sulfúrico (West, J. M., 1965; Wang Zhao et ál., 2019) y en soluciones de ácido perclórico, determinaron ion hidroxilo participa en ambos esquemas de reacción. A pesar de una cantidad de trabajo sobre la electroquímica del níquel, los mecanismos de los diferentes procesos involucrados en la

electrodeposición, disolución o pasivación del níquel aún no están definitivamente establecidos (Piatti, R. C. V. et ál., 1969; Wang Zhao et ál., 2019, Jaji et ál., 2020).

El presente trabajo tiene como objetivo diseñar y sintetizar nanoestructuras de metales no nobles como el níquel sobre grafito pirolítico altamente orientado (NpNi/HOPG) a través del método de electrodeposición electroquímica, determinar su estabilidad través de un estudio micrográfico y electroquímico. Y poder así estudiar propiedades electrocatalíticas en particular la ORR

Desarrollo

Para obtener el electrodo de Ni/HOPG se utilizó como substrato HOPG, que consistió en una hoja de SPI-3 (7x7x1 mm), y como precursor 10 mM de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (Tetrahedron) a un pH 4,5. Las medidas fueron realizadas con un potenciostato –galvanostato metrohm-autolab, modelo PGSTAT302/302N controlado por computadora. Todos los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente ($25 \pm 1^\circ C$). La celda utilizada, con capacidad de 50 ml, presenta cinco entradas y una salida, tres fueron asignadas a los electrodos de trabajo, referencia (electrodo de calomel) y contra-electrodo (electrodo de Pt). Las dos entradas restantes son empleadas para el llenado de la celda con el precursor o electrolito soporte, y entrada de flujo de N_2 al sistema para mantener una atmósfera inerte durante los experimentos. Con el fin de lograr una superficie limpia y reproducible el electrodo de trabajo se lavó con agua ultrapura (18 M Ω cm) varias veces. Se depositó NpNi utilizando como técnica la electrodeposición electroquímica (Sandu et ál., 2006). La caracterización electroquímica se llevó a cabo por voltamperometría cíclica (VC). La superficie de las muestras de NpNi/HOPG se estudió con un Microscopio de Fuerza atómica (AFM).

- Electrodeposición de NpNi/HOPG

La electrodeposición de NpNi/HOPG a partir de una solución 10 mM $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ fue evaluada, en primer lugar, utilizando la técnica de voltamperometría cíclica. En la Figura 1, se observa el voltamperograma registrado en la región de potenciales $-0,9 \leq E/V \text{ vs calomel} \leq 0,9 \text{ E/V}$. El barrido se inició en la región de corriente nula donde no se registraron procesos electroquímicos en la superficie del electrodo, empezando en un valor de potencial de 0,3V. Se continuó el barrido en dirección catódica, aproximadamente en 0,42 V se observa el inicio de la disminución de corriente (Ecríst), lo cual se debe a un proceso de electrocristalización. En -0,9 V se invierte el sentido del barrido hacia la región anódica registrando un potencial de cruce en (Crossover)-0,58 V (Ecruce), los cuales se han relacionado con un efecto autocatalítico del sistema (Bard & Faulkner, 2001). La respuesta voltamperométrica observada es típica de un proceso de nucleación y crecimiento, no registrándose picos que pudieran asociarse con una deposición a subpotencial. Este comportamiento evidencia una interacción débil NpNi/HOPG, por lo que la deposición ocurre directamente a sobrepotenciales según el mecanismo de Volmer-Web (Schlesinger & Paunovic, 2006).

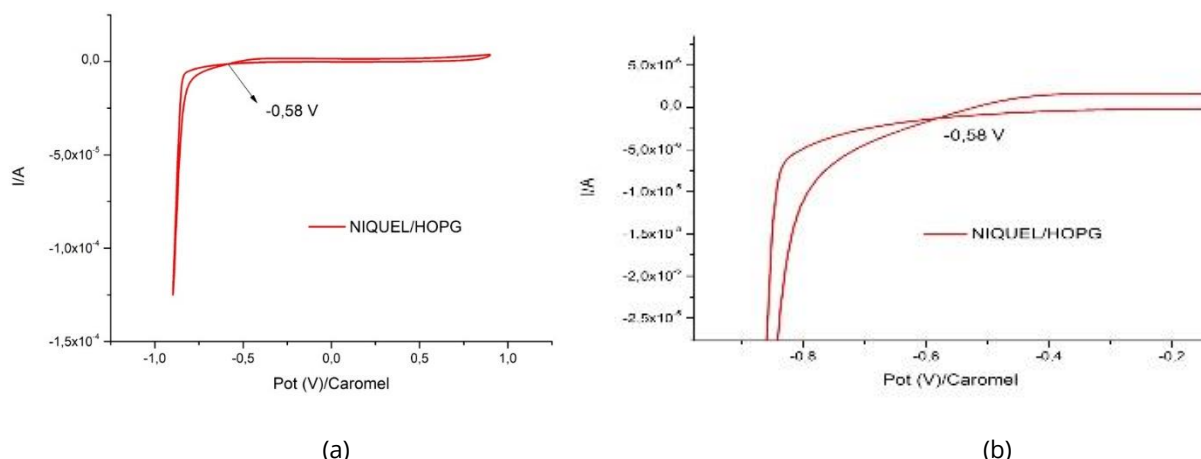
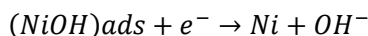
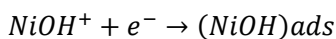
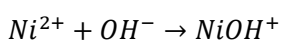


Figura 1: (a) corriente en función del potencial valuado entre -0,9 a 0,9V obteniendo el crossover en el valor -0,58 V vs calomel (b) Imagen aumentada del entrecruzamiento.

El mecanismo del proceso global que se produce en la reducción es la reducción del Ni(II) a Ni (0)



No existe unanimidad en como transcurre el proceso de electrodeposición. y son bastantes los mecanismos publicados (Saraby-Reintjes, 1984; Holm M. O. et ál., 2000). A continuación, se muestra uno de los más avalados, realizado siguiendo técnicas voltamperométricas.



En los mecanismos propuestos por Saraby-Reintjes (1984) y Holm M. O et ál. (2000), siempre se ha observado que el paso de adsorción de un compuesto intermediario de níquel, (NiX)_{ads} (X= Cl-, HO-), es determinante. Basándose en métodos cinéticos, indicaron que el proceso transcurre a través de dos pasos consecutivos de transferencia de un único electrón y la participación de un anión (OH-, Cl-) con la formación de un complejo adsorbido.

Se observó que el proceso de nucleación se encuentra entre -0,78 y -0,90 V cuando se deposita Ni sobre tela de carbono. Los valores de potencial en los que ocurre la deposición de NpNi/HOPG son más negativos que los obtenidos utilizando la ecuación de Nerst y menos negativos que los obtenidos por Malpass et ál. (2004); Proud and Muller (1993); Roselinaa et ál. (2013) y Mahapatra et ál. (2020). Esto podría apuntar a que el mecanismo de depósito de Ni depende de varios factores, como el pH, la concentración, el material del electrodo y los aditivos del baño. Y esto se ve reflejado en la diferencia de potencial obtenido en este trabajo con respecto a los demás autores.

- Estudio voltamperometrico de NpNi/HOPG

La Figura 2 muestra el voltamograma para el electrodo de NpNi/HOPG en 0,05M de H_2SO_4 a una velocidad de barrido de 100 mV/s. Analizando la zona anódica se puede observar, que el proceso de adsorción de oxígeno se inicia a un potencial cercano a -0.24 V, luego se incrementa el potencial hasta su valor máximo a 0,042V, vuelve

a disminuir a potencial 0.48V hasta llegar a un aumento de corriente a potenciales de 0.89V. Estos cambios de corrientes generados en el la zona anódica se le puede atribuir a la oxidación del electrodo de NpNi/HOPG. Lo cual permite la formación de óxidos /hidróxidos de Ni. No ocurre lo mismo en la zona catódica ya que no se observa ningún cambio de corriente. Esto indicaría que no se desorben los oxígenos y que el proceso es irreversible

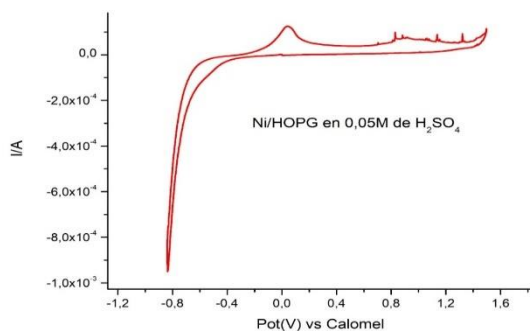


Figura 2: VC del electrodo de Ni en 0,05M H_2SO_4 saturado en N_2 ; $\delta = 100mVs^{-1}$ a $25^\circ C$.

Algunos autores, (Aksut et ál., 1992; De Gromoboy et ál., 1966) reportaron que el níquel da un pico anódico pequeño además del grande y otros registraron un pico catódico muy pequeño. Sin embargo, Abadallah y El-Etre, (2003) registro la aparición de un pico anódico grande que lo atribuye a la oxidación de níquel a hidróxido y/u óxidos de níquel. Lo mismo ocurre en este trabajo. Esto indicaría la pasivación del níquel en la solución electrolítica utilizada. Luego de 4 ciclos el sistema se observan diferencias con ciclos sucesivos. En la Figura 3 se advierte que el comportamiento es similar pero la intensidad de las respuestas es mucho menor. Esto indicaría que los óxidos y/o hidróxidos no son estables durante la caracterización.

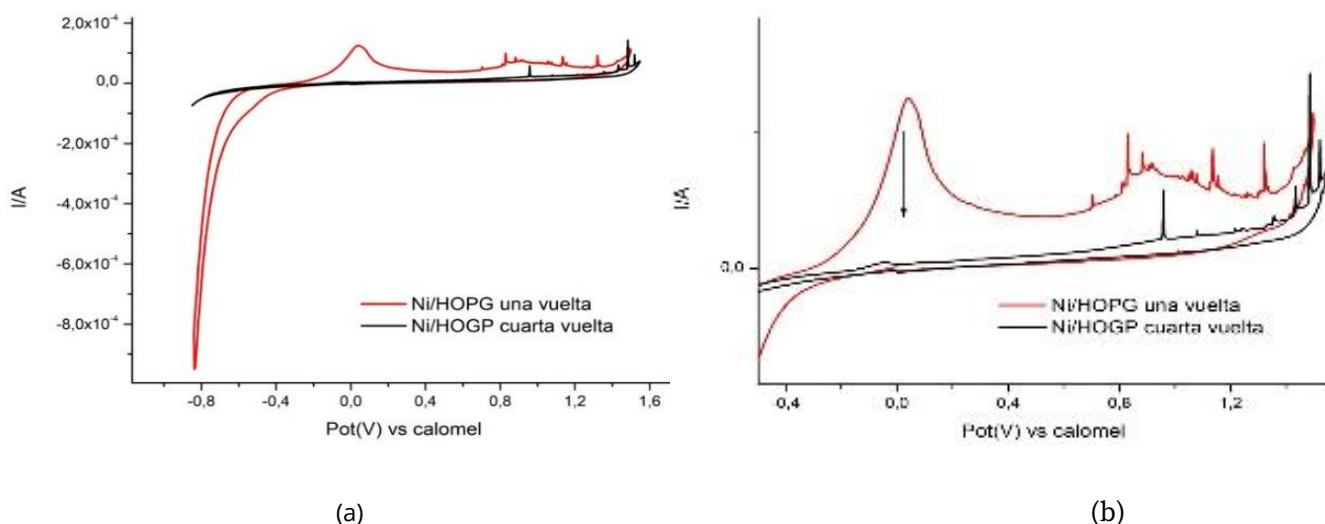
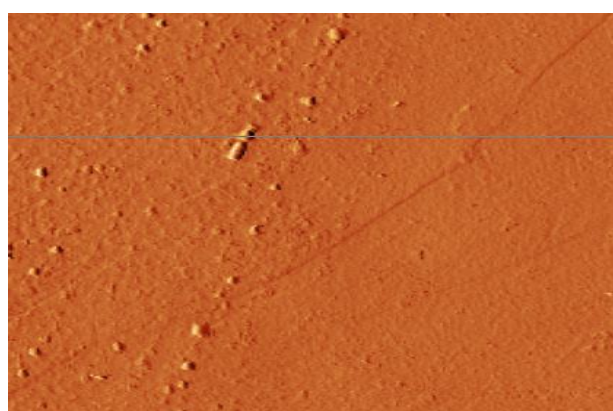


Figura 3: (a) VC del electrodo de Ni/HOPG en 0,05M H_2SO_4 saturado con N_2 diferentes vueltas; $\delta = 100mVs^{-1}$ a $25^\circ C$.
(b) Imagen aumentada entre el potencial -0,5V a 1,6V.

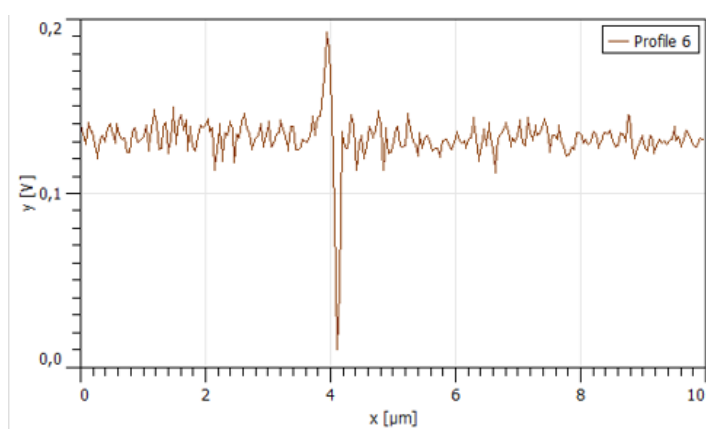
- Análisis por AFM

En esta sección se analiza la superficie del electrodo de HOPG,NpNi/HOPG a $t_d= 10seg$ posterior a las mediciones electroquímicas, a través de la técnica de AFM. Los resultados obtenidos por esta técnica están relacionados con

el área de superficie electroquímica estudiada. La figura 4 muestra imágenes de AFM 3D representativa del sustrato HOPG antes de los depósitos. Observándose surcos y/o escalones característicos del sustrato. También se aprecia en la imagen de AFM de NpNi/HOPG en una región de barrido de $100\mu\text{m}^2$, la formación de granos con fronteras distinguibles y cambios en la topografía de la superficie. Visualizándose protuberancia siguiendo un patrón; esto puede deberse a que los depósitos de NpNi se generaron sobre los escalones y/o defectos del HOPG. Si bien en el voltamograma (ver figura 3) se advierte una disminución de compuestos de Ni, en el estudio posterior micrográfico los depósitos no se disolvieron en su totalidad. Por lo que suponemos que en el primer barrido se generó mayor cantidad de compuesto oxigenados de Níquel. Grujicic et ál. (2005) depositaron Ni sobre carbón vítreo, utilizando la misma solución precursora a diferentes pH (6-9), observando que cuando a mayor valor pH, menor cantidad de depósitos de Ni sobre el carbón vitro se generaban. En nuestro caso el pH utilizado es más bajo que los autores y el sustrato es un carbón sintético. Por lo que presumimos que el pH y el sustrato pudo incidir en la electrodeposición de las NpNi.



(a)



(b)

Figura 4: Imágenes obtenidas por AFM (vista 3D) (a) y perfiles de altura (b) sustrato HOPG (b) Ni/HOPG $t_d = 10\text{seg}$.

- Análisis por SEM

A partir de las imágenes obtenidas a través de SEM después de la electrodeposición de NpNi sobre HOPG utilizando la solución precursora descrita anteriormente, se observa que los átomos que llegan a la superficie se depositan preferentemente en posiciones de energía potencial mínima donde la energía de enlace con el sustrato es más elevada. Es decir, se depositan a lo largo de los bordes de los escalones y/o defectos del HOPG (Imagen 5 (a)). Aunque su distribución no es uniforme, su tamaño sí lo es. Se observa la formación de islas o aglomerados atómicos, obteniéndose así estructuras nanométricas del tipo “nanoflor”. Estas se depositan sobre los defectos del sustrato (Imagen 5 (b)) con un tamaño aproximado que va desde $1,5\mu\text{m}$ hasta $2\mu\text{m}$.

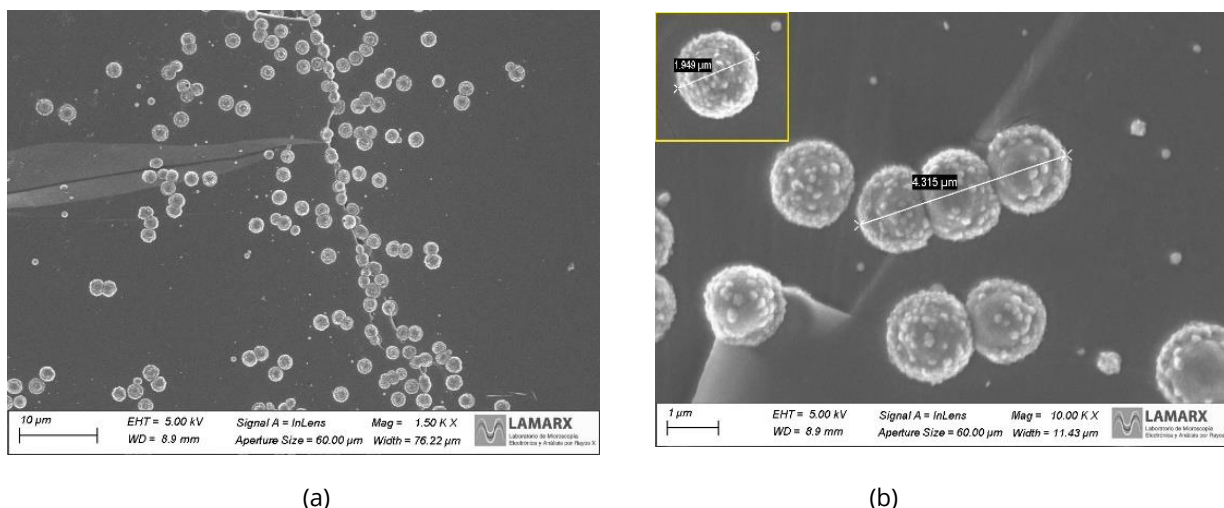


Figura 5: Micrografías SEM de NpNi /HOPG (a) depósitos de NpNi sobre escalones del HOPG; (b) tamaño de las NpNi/HOPG.

- Microanálisis con sonda de electrones (EPMA/EDS).

Se utilizó microanálisis con sonda de electrones para obtener un espectro de EPMA/EDS en las diferentes etapas de la investigación. En cada micrografía se seleccionó una región que contenía NpNi para obtener el espectro deseado. En la Imagen 6 se observa la presencia de carbono (perteneciente a los grafenos del HOPG) y Ni (nanoestructuras generadas), así como la presencia de O (oxígeno). Esto indica la presencia de especies oxigenadas en la superficie del sustrato, que podrían ser grupos carbonilos o cetonas, como lo indica Zoval et ál. (1998). Además, se podría suponer que las NpNi se oxidaron durante la electrodeposición y por estar expuestas a la caracterización electroquímica, como discuten diferentes autores como Abadallah et ál. (2003), o formar productos intermedios de NiCl, como se visualiza en el espectro y como discute Holm M. et ál. (2020) en su publicación. El proceso de formación y/o nucleación se inicia en los defectos, así como en los bordes de escalón, favoreciendo el desarrollo de las nanoestructuras. Esto es posible ya que, durante el crecimiento de las nanopartículas de NpNi, la funcionalización de los defectos se lleva a cabo simultáneamente. Por lo tanto, carbonilos, éteres o grupos hidroxilos pueden formarse, suministrando los centros reductores necesarios para la deposición del metal.

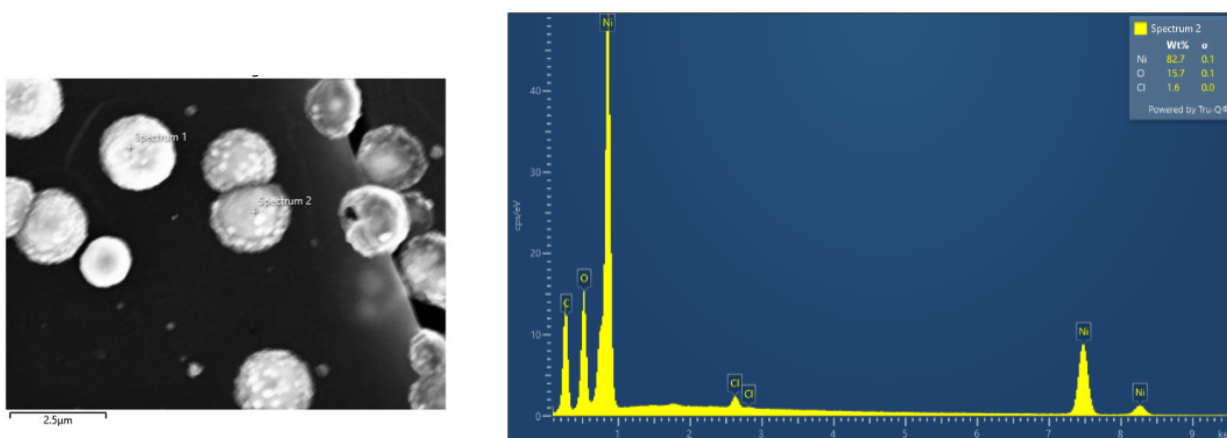


Figura 6: Microscopia SEM para depósitos de NpNi/HOPG y Espectros obtenidos a través de EPMA/EDS.

Conclusiones

En este trabajo se investigó la formación de nanoestructuras metálicas de Ni por vía electroquímica utilizando HOPG como sustrato. Las técnicas electroquímicas de caracterización demostraron que las nanoestructuras de Ni en presencia de solución electrolítica generan compuestos oxigenados de Ni, lo que es un proceso irreversible que forma óxidos y/o hidróxidos de Ni sobre el sustrato. Los estudios por medio de AFM y SEM indican que los granos de Ni son claramente visibles en el sustrato (HOPG), sobre los cuales se pueden diferenciar los depósitos de nanopartículas de Ni. Los depósitos de NpNi/HOPG son uniformes en tamaño y tienen forma de nanoflor con una disposición preferencial en regiones de mínima energía con defectos y/o escalones. La electrodeposición electroquímica de metales no nobles se presenta como un método alternativo adecuado para la síntesis de NpNi/HOPG.

Referencias

- Abdallah M., El-Étre AY. (2003). Corrosion Inhibition of Nickel in Sulfuric Acid Using Tween Surfactants. Benha University, Benha, Egypt.
- Aksut AA, Bígico S, (1992) Corro. Ciencia33 379.
- Chen Z., Higgins D., Yu A., Zhang L. and Zhang J. (2011). Energy Environ. Sci., 4, 3167.
- Córdoba-Torresi S. I., Gabrielli C., Hugot-Le Goff A., Torresi R. (1991). Electrochem.Soc., 138, 1548.
- De Gromoboy TS, Shreir. (1966). Electrochim. Acta11 895.
- Fleischmann M., Korinek K., Pletcher D. (1972). Chem.Soc.Perkin II 1396.
- Gasteiger H. A., Kocha S. S., Sompalli, B., Wagner F. T. (2005). Applied Catalysis B: Environmental, 56, 9-35.
- Grujicic Darko, Pesic Batric. (2005). Electrochemical and AFM study of nickel nucleation mechanisms on vitreous carbon from ammonium sulfate solutions. University of Idaho, Moscow. USA.
- Heo P., Shibata H., Nagao M., Hibino T. (2008). Solid State Ionics, 179, 1446-1449.
- Holm M. and O'Keefe T.J. (2000). 'Evaluation of nickel deposition by electrochemical impedance spectroscopy'. J Appl. Electrochem; 30: 1125.
- Jaji N, Lee H. L., Hussin M. H., Akil H. M., Zakaria M. R., and Hafi Othman M. B. (2020). "Advanced nickel nanoparticles technology: From synthesis to applications", Nanotechnology Reviews; 9: 1456–1480.
- King, M. K. y Mahapatra, M. K. (2020). Microestructura del níquel electrodepositado: papel de los aditivos. Journal of Materials Engineering and Performance. doi:10.1007/s11665-020-05173-2
- Kamimoto, Y., Kato, T., & Kondo, Y. (2021). Effect of Additives on the Structure of Nickel Electrodeposits. Journal of The Electrochemical Society, 168(8), 081502. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac0a3c>
- Klyyachko Yu. A. and Boranowa G. K., (1966). Zh. Uses. Khim. Obsch. Mendeleeva 10, 710. C. A. 64, 9231e (1966)

Liang Q., Mark T. S. (2017) Solution-Phase Synthesis of Transition Metal Oxide Nanocrystals: Morphologies, Formulae, and Mechanisms, *Advances in Colloid and Interface Science*, Volumen 244, páginas 199-266

Lefèvre M., Proietti E., Jaouen F., Dodelet J.P. (2009). *Science*, 324, 71.

Litster, S., McLean G. (2002). *Journal of Hydrogen Energy*, 27, 235-624.

Malpass G.R.P. et al. (2004). *Electrochimica Acta* 49 4933–4938

Meenatchi, B., Renuga, V. & Manikandan, A. (2016). Electrodeposition of Nickel on Glassy Carbon Electrode from Protic Ionic Liquids with Imidazolium Cation. *J Inorg Organomet Polym* 26, 423–430.
<https://doi.org/10.1007/s10904-016-0329-3>

Piatti R. C., Arvía A. J. and Podestá J. J. (1969). The electrochemical kinetic behaviour of nickel in acid aqueous solutions containing chloride and perchlorate ions, *Universidad Nacional de la Plata, La Plata, Argentina*.

Proud W.G., Muller C. (1993). *Electrochim. Acta* 38 (2–3) 405

Roselinaa N.R. Nik, Azizanb A., Hyie Koay Mei, Jumahata Aidah, Bakar M.A. Abu. (2013). Effect of pH on formation of Nickel Nanostructures through Chemical Reduction Method, *Procedia Engineering* 68 43 – 48

Sandu A.V. et al. (2006). *Recent Patents on Corrosion Science*, 2010, Volume 2, 1; R. Orinakkova et al, *J. Applied Electrochem.* 36, 957

Saraby-Reintjes A.; Fleischmann M. (1984). *Electrochimica Acta*, 29, 557.

Schlesinger, M., & Paunovic, M. (2006). *Fundamentals of electrochemical deposition* (pp. 113-138). Hoboken: Wiley

Shao, M., (2013). *Electrocatalysis in fuel cells: A non and low platinum approach*. 1ª edición. Ed. Dordrecht: Springer London.

Tasic G. S., Miljanic S. S., Kaninski M. P. M., Saponjic D. P., Nikolic V. M. (2009). *Electrochemistry Communications*, 11, 2097-2100.

Tavares A. C., Bochatay L., da Silva Pereira M.I., da Costa F.M.A. (1996). *Electrochim. Acta*, 41, 1953.

Vij Varun, Sultán Siraj, Harzandi Ahmad M., Meena Abhishek, Tiwari Jitendra N., Lee Wang-Geun, Taeseung Yoony, Kim Kwang S. (2017). Nickel-Based Electrocatalysts for Energy Related Applications: Oxygen Reduction, Oxygen Evolution, and Hydrogen Evolution Reactions, *ACS Catal.* DOI: 10.1021/acscatal.7b01800 2017.

Wang Zhao, et al. (2019) "Nickel-Graphene Oxide Electrodes for Oxygen Reduction Reaction", *Journal of Materials Chemistry A*, 7(13), 6399-6406.

Wei Zhang, et al. (2023). "Efficient and Durable Nickel Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction on Carbon-Based Supports", *ACS Catalysis*, 13(1), 128-135.

West J. M. (1965). *Electrodeposition and Corrosion Processes*. Van Nostrand, London.

Zoval J. V, Lee J., Gorer S., Penner R. M, J. (1998) *Phys. Chem. B* 102, 1166.