

Síntesis química y evaluación electroquímica preliminar de un material Ni–Fe–B para la reacción de evolución de oxígeno en medio alcalino

Chemical Synthesis and Preliminary Electrochemical Evaluation of a Ni–Fe–B Material for the Oxygen Evolution Reaction in Alkaline Medium

Doctoranda:

Catalina Sofía KOHAN

<https://orcid.org/0000-0002-1411-9995>

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional La Plata, Centro de Investigación de Codiseño Aplicado, Energías Alternativas, Tecnología y Desarrollo Sustentable, Argentina.
catalinakohan1@gmail.com

Director:

Mariano ASTEAZARAN

Codirector:

Germán CESPEDES

Resumen

La reacción de evolución de oxígeno (OER) constituye una de las principales limitaciones cinéticas de la electrólisis del agua, lo que motiva el desarrollo de electrocatalizadores basados en elementos abundantes. En este trabajo se realizó la síntesis química de un material de composición nominal Ni–Fe–B mediante reducción en fase acuosa con borohidruro de sodio, y se efectuó una evaluación electroquímica preliminar en KOH 1 M. El material se depositó mediante drop-casting sobre un electrodo de carbono vítreo y se evaluó en una celda de tres electrodos. Se evaluó el onset de la reacción mediante curvas de polarización obtenida por voltamperometría de barrido lineal (LSV) a 1 mV/s. Mientras que la voltamperometría cíclica en ventana no faradaica a diferentes velocidades de barrido permitió estimar la capacitancia de doble capa (C_{dl}) y el área superficial electroquímicamente activa (ECSA). Logrando un factor de rugosidad aparente de 7,5.

Palabras clave: Electrocatalizadores; Ni–Fe–B; OER; Medio alcalino; Síntesis Química.

Abstract

The oxygen evolution reaction (OER) constitutes one of the main kinetic limitations in water electrolysis, motivating the development of electrocatalysts based on earth-abundant elements. In this work, the chemical synthesis of a material with a nominal Ni–Fe–B composition was carried out via aqueous phase reduction with sodium borohydride, followed by a preliminary electrochemical evaluation in 1 M KOH. The material was deposited by drop-casting onto a glassy carbon electrode and evaluated in a three-electrode cell. The reaction onset was evaluated through polarization curves obtained by linear sweep voltammetry (LSV) at 1 mV/s. Meanwhile, cyclic voltammetry in a non-faradaic window at different scan rates allowed estimating the double-layer capacitance (C_{dl}) and the electrochemically active surface area (ECSA), achieving an apparent roughness factor of 7.5.

Keywords: Electrocatalysts; Ni-Fe-B; OER; Alkaline medium; Chemical Synthesis.

Introducción

El desarrollo de tecnologías de conversión y almacenamiento de energía limpia ha cobrado un rol central frente al agotamiento de los recursos fósiles y la necesidad de mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero (Roger et al., 2017). La electrólisis del agua en medio alcalino constituye una de las vías más consolidadas para la obtención de hidrógeno de alta pureza (Li et al., 2020). No obstante, la eficiencia global del proceso se encuentra limitada por la semirreacción anódica, la reacción de evolución de oxígeno (OER), Ecuación 1. Debido a su mecanismo multietapa y a la transferencia global de cuatro electrones, esta semirreacción presenta una cinética lenta y constituye una de las principales contribuciones al sobrepotencial de la electrólisis del agua (Roger et al., 2017; Iqbal et al., 2024).



Históricamente, los catalizadores con mayor actividad hacia la OER han sido los óxidos de metales nobles como el dióxido de rutenio (RuO₂) y el dióxido de iridio (IrO₂) (Liu et al., 2018). Sin embargo, su escasez en la corteza terrestre, susceptibilidad a la disolución anódica y elevado costo comercial restringen su implementación masiva a nivel industrial (Li et al., 2020). Como alternativa, los materiales basados en metales de transición 3d, especialmente los oxihidróxidos mixtos de Ni y Fe, han mostrado elevada actividad para la OER en medio alcalino (Iqbal et al., 2024).

En años recientes, la introducción de no metales como el boro en redes bimetálicas de Ni-Fe ha demostrado modular favorablemente la estructura electrónica local, promoviendo la deslocalización de carga y favoreciendo la formación superficial in situ de oxihidróxidos catalíticamente activos (NiFeOOH) enriquecidos con especies borato (Liu et al., 2018). Asimismo, la síntesis de aleaciones en fase amorfa o de bajo ordenamiento de largo alcance confiere una elevada concentración de defectos estructurales, vacancias y sitios coordinativamente insaturados, lo que incrementa sustancialmente el área de contacto efectiva con el electrolito en comparación con sus análogos cristalinos (Liu et al., 2018).

El objetivo de este trabajo fue poner a punto un procedimiento de síntesis química y preparación de películas de un material de composición nominal Ni-Fe-B, y obtener una evaluación electroquímica preliminar de su actividad hacia la OER y de su respuesta capacitiva en medio alcalino.

Desarrollo

La síntesis de las nanopartículas de Ni-Fe-B se llevó a cabo mediante un método de reducción química en fase líquida. Se prepararon soluciones acuosas conteniendo sales precursoras de sulfato de níquel hexahidratado (NiSO₄ · 6H₂O) y cloruro férrico hexahidratado (FeCl₃ · 6H₂O) en agua desionizada. La mezcla se mantuvo bajo agitación mecánica en un baño de agua-hielo (0 °C). Posteriormente, se adicionó gota a gota una solución reductora de borohidruro de sodio (NaBH₄) para favorecer una nucleación rápida y prevenir el crecimiento excesivo de grano cristalino.

Finalizada la adición, la suspensión decantó y se sometió a ciclos sucesivos de lavado con agua desionizada y etanol absoluto asistidos por baño de ultrasonido para eliminar subproductos solubles y exceso de reactivo. El polvo obtenido fue secado en estufa a 60 °C. La formulación de la tinta electroquímica se realizó dispersando el material sintetizado en una mezcla de solventes compuesta por agua, etanol y una solución de ionómero de Nafion (5 % en peso) como agente ligante. La suspensión se homogeneizó en baño de ultrasonido para desaglomerar las partículas. La deposición se efectuó mediante la técnica de *drop-casting* (5 µL) sobre un electrodo de trabajo de carbono vítreo ($A_{geo} = 0,071 \text{ cm}^2$), asegurando una densidad de carga superficial controlada y reproducible.

La evaluación electroquímica se efectuó a 25 °C utilizando un potencióstato en una celda de tres electrodos con electrolito de KOH 1 M (pH = 14). Se utilizó una malla de platino como contraelectrodo y un electrodo de mercurio/sulfato mercurioso, Hg/Hg₂SO₄ (MSE) como referencia. Los potenciales experimentales fueron corregidos por caída óhmica (iR) y convertidos a la escala del electrodo reversible de hidrógeno (RHE) mediante la Ecuación 2:

$$E_{\text{RHE}} = E_{\text{MSE}} + 0,0591 \cdot \text{pH} + E_{\text{MSE}}^{\circ} \quad [2]$$

La cinética de evolución de oxígeno se evaluó mediante voltamperometría de barrido lineal (LSV) a una velocidad de 1 mV/s. Para cuantificar el área interfacial activa, se realizaron barridos de voltamperometría cíclica (CV) en la ventana no faradaica (−0,70 V a −0,60 V vs. MSE) a velocidades de 5,10,20,50 y 100 mV/s.

Resultados

La respuesta voltamperométrica de barrido lineal a 1 mV/s exhibió un onset anódico bien definido, alcanzando la densidad de corriente de referencia de 10 mA/cm² a 1,98 V vs. RHE, lo que corresponde a un sobrepotencial anódico (η_{10}) de 748 mV frente a la OER (Figura 1A), seguido de un incremento pronunciado y continuo atribuible a la evolución sostenida de O₂ sobre la superficie del electrodo.

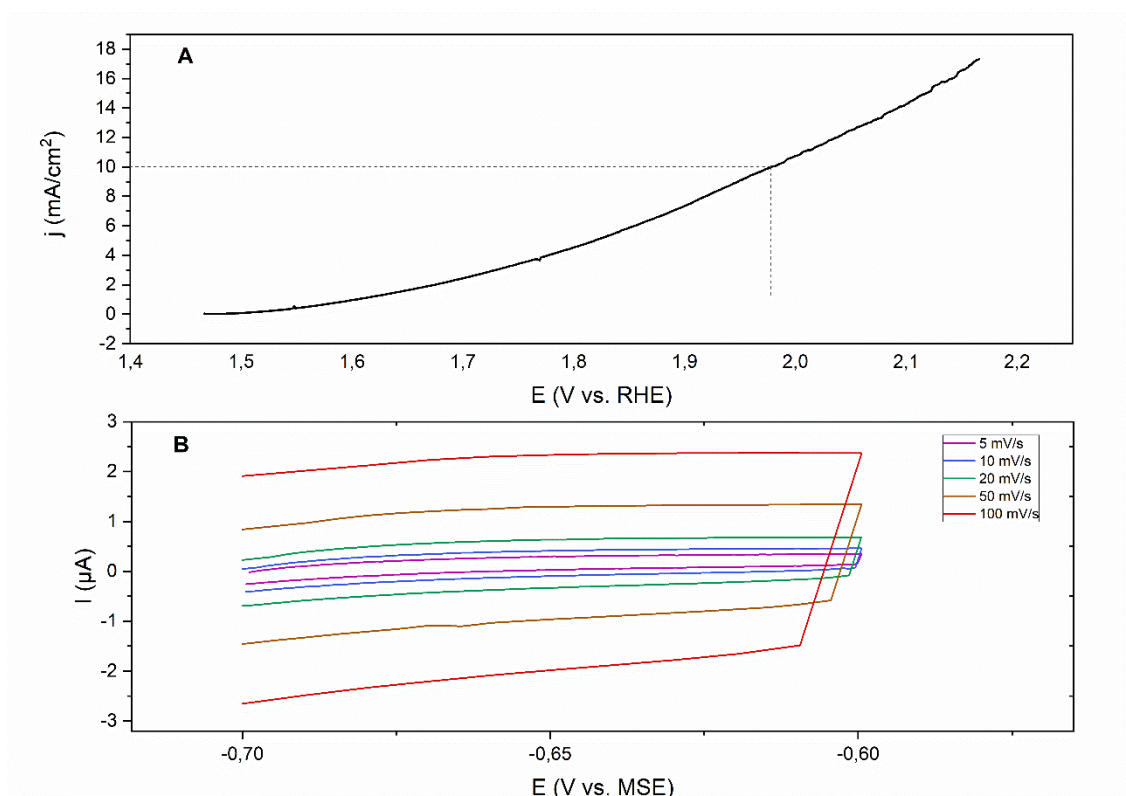


Figura 1: Respuesta electroquímica del catalizador de Ni–Fe–B en KOH 1 M: **(A)** Curva de polarización LSV a 1 mV/s para la reacción de evolución de oxígeno (OER); **(B)** Voltamogramas cíclicos en la ventana no faradaica (−0,70 V a −0,60 V vs. MSE) a diferentes velocidades de barrido.

Los voltamogramas cíclicos registrados en la región de potencial no faradaica presentaron ciclos rectangulares simétricos y estables (Figura 1B), consistente con una contribución predominante de la carga de la doble capa en la ventana seleccionada. Al graficar la corriente capacitiva evaluada en el potencial central (−0,65 V vs. MSE) en función de la velocidad de barrido (v), se obtuvo una correlación lineal con un coeficiente de determinación elevado ($R^2 > 0,99$). A partir de la pendiente del ajuste se determinó una capacitancia de doble capa (C_{dl}) de 0,0213 mF mediante la Ecuación 3:

$$i_c = C_{\text{dl}} \cdot v \quad [3]$$

A partir del valor de C_{dl} obtenido y empleando la capacitancia específica de referencia ($C_s = 0,040 \text{ mF/cm}^2$) reportada para óxidos e hidróxidos de metales de transición en medio alcalino (Trasatti & Petrii, 1991; McCrory et al., 2013; Wei et al., 2019), se calculó la superficie electroquímicamente activa (ECSA) de 0,53 cm² según la Ecuación 4:

$$\text{ECSA} = \frac{C_{\text{dl}}}{C_s} \quad [4]$$

Finalmente, al relacionar la ECSA con el área geométrica del sustrato ($A_{\text{geo}} = 0,071 \text{ cm}^2$), se determinó un factor de rugosidad (RF) de 7,5 mediante la Ecuación 5:

$$RF = \frac{ECSA}{A_{\text{geo}}} \quad [5]$$

Estos parámetros sugieren que la interfaz electroquímicamente accesible es mayor que el área geométrica proyectada del electrodo. No obstante, deben considerarse estimaciones aparentes, debido a que dependen del valor supuesto de Cs y de las contribuciones capacitivas del sustrato, el ligante y la película.

Conclusiones

Se puso a punto un procedimiento de síntesis por reducción química y de preparación de películas de un material de composición nominal Ni-Fe-B sobre carbono vítreo. La respuesta voltamperométrica en la ventana predominantemente no farádica permitió estimar una capacitancia de doble capa de 0,0213 mF. Al asumir una capacitancia específica de 0,040 mF cm^{-2} , se obtuvieron una ECSA aparente de 0,53 cm^2 y un factor de rugosidad aparente de 7,5. Estos resultados sugieren una interfaz electroquímicamente accesible mayor que el área geométrica. El comportamiento electroquímico de estos materiales podría ser una alternativa a aquellos de alto costo, favoreciendo el desarrollo de las tecnologías de producción de hidrógeno verde.

Utilización de IA generativa / herramientas IA

Declaro la utilización de la herramienta IA Gemini (Google) para la asistencia en la redacción y traducción de términos técnicos. Confirmando que luego de la utilización, los contenidos obtenidos fueron revisados, constatados y editados, asumiendo plena responsabilidad por el contenido presentado en el presente trabajo.

Referencias

- Iqbal, S., Ehlers, J. C., Hussain, I., Zhang, K., & Chatzichristodoulou, C. (2024). Trends and industrial prospects of NiFe-layered double hydroxide for the oxygen evolution reaction. *Chemical Engineering Journal*, 499, 156219. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.156219>
- Li, Y., Sun, Y., Qin, Y., Zhang, W., Wang, L., Luo, M., Yang, H., & Guo, S. (2020). Recent Advances on Water-Splitting Electrocatalysis Mediated by Noble-Metal-Based Nanostructured Materials. *Advanced Energy Materials*, 10(11), 1903120. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903120>
- Liu, G., He, D., Yao, R., Zhao, Y., & Li, J. (2018). Amorphous NiFeB nanoparticles realizing highly active and stable oxygen evolving reaction for water splitting. *Nano Research*, 11(3), 1664-1675. <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1783-0>
- McCrory, C. C. L., Jung, S., Peters, J. C., & Jaramillo, T. F. (2013). Benchmarking Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 135(45), 16977-16987. <https://doi.org/10.1021/ja407115p>
- Roger, I., Shipman, M. A., & Symes, M. D. (2017). Earth-abundant catalysts for electrochemical and photoelectrochemical water splitting. *Nature Reviews Chemistry*, 1(1), 0003. <https://doi.org/10.1038/s41570-016-0003>
- Trasatti, S., & Petrii, O. A. (1991). Real surface area measurements in electrochemistry. *Pure and Applied Chemistry*, 63(5), 711-734. <https://doi.org/10.1351/pac199163050711>

Wei, C., Sun, S., Mandler, D., Wang, X., Qiao, S. Z., & Xu, Z. J. (2019). Approaches for measuring the surface areas of metal oxide electrocatalysts for determining their intrinsic electrocatalytic activity. *Chemical Society Reviews*, 48(9), 2518-2534. <https://doi.org/10.1039/C8CS00848E>