

Influencia del Potencial Aplicado en las Características de Nanopartículas de Pt Electrodepositadas sobre Sustrato Conductores

Silvina Ramos, Gustavo Andreasen, Walter Triaca

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas, UNLP-CONICET, Diagonal 113 y 64, CC. 16, Sucursal 4 (1900), La Plata, Argentina, sramos@inifta.unlp.edu.ar

Resumen - Se estudia la influencia del potencial aplicado en el desarrollo de nanocrystalitas de Pt facetadas para la reacción de electroreducción de oxígeno en celdas de combustible de hidrógeno/oxígeno con tecnología de membrana de intercambio de protones. Las nanopartículas de Pt se electrodepositaron sobre sustratos conductores mediante ondas cuadradas de potencial repetitivas a altas frecuencias en ácido cloroplátinico a 25°C. Se evaluó el efecto de la variación del límite inferior de la onda cuadrada de potencial aplicada sobre el tamaño y la orientación cristalográfica de las nanopartículas. Se determinó la cantidad neta de platino electrodepositado mediante un método espectrofotométrico a 402 nm. Los estudios de caracterización revelaron que las nanocrystalitas de Pt exhiben la orientación cristalográfica preferencial (111). La cantidad de Pt electrodepositado disminuye con el desplazamiento del límite catódico de la onda cuadrada hacia potenciales más negativos, debido a la contribución creciente de la reacción de desprendimiento de hidrógeno en el proceso global.

Palabras Claves: nanopartículas de Pt, celdas de combustible, energía

The Influence of Applied Potential in the Characteristics of Pt Nanoparticles Electrodeposited on Conductive Substrates

Abstract - Studies about the influence of applied potential on the development of faceted Pt nanocrystallites for the oxygen electroreduction reaction on hydrogen/oxygen PEM fuel cell are presented. High surface area faceted Pt nanoparticles on carbon substrates are obtained by applying a square wave potential pulse of high frequency in aqueous chloroplatinic acid at 25°C. The effect of the lower potential limit of the electrical signal on both the size and crystallographic orientation of the nanoparticles are evaluated. The net amount of electrodepositated Pt is determined by using a spectrophotometric technique at 402 nm. The characterisation studies of metal electrodeposits revealed the presence of highly faceted Pt nanoparticles having a predominant (111) preferential crystal orientation. The amount of electrodepositated Pt at constant charge decreases with the shift of the lower potential limit of the electrical signal towards more negative potentials due to the increasing contribution for the hydrogen evolution reaction in the global process.

Keywords: faceted Pt nanoparticles, fuel cell, energy

INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustibles son dispositivos electroquímicos que permiten la conversión directa de la energía química contenida en el combustible en electricidad a través de un proceso altamente eficiente y sin ningún tipo de contaminación. Aún considerando las mejoras que se han introducido en los distintos componentes de celdas de combustible, se requieren avances en el desarrollo de materiales electrocatalíticos para que las reacciones ocurran a velocidades y eficiencias máximas, permitiendo minimizar las pérdidas de energía asociadas.

En celdas de combustible de hidrógeno/oxígeno que operan a bajas temperaturas una de las principales

limitaciones están asociada a la cinética lenta de la reacción catódica de electroreducción de oxígeno, lo que implica menor potencia para un mismo voltaje. Los electrocatalizadores de metales nobles dispersados sobre soportes conductores de alta área superficial son ampliamente utilizados en tecnología electroquímica. El Pt resulta ser un efectivo electrocatalizador para las reacciones electródicas, principalmente la electroreducción de oxígeno, ya que tiene una alta actividad catalítica en celdas de combustible de membrana de intercambio iónico (PEM). Para asegurar su máxima utilización se lo dispersa bajo la forma de nanopartículas sobre soportes conductores de alta área superficial.

Se han llevado a cabo varios estudios investigando la cinética de electroreducción de oxígeno sobre electrocatalizadores de Pt en electrolitos ácidos (Peuckert et al., 1986; Watanabe et al., 1988; Bett et al., 1973; Blurton et al., 1972). Se ha reportado que las características electroquímicas de los materiales de electrodo son altamente dependientes del tamaño, área superficial y morfología de las nanopartículas (Sattler et al., 1986; Zubimendi et al., 1995; Watanabe et al., 1989; Kinoshita, 1990; Solla-Gullón et al., 2008). En trabajos previos (Zubimendi et al., 1995) se ha demostrado que la reacción de electroreducción en medio ácido llega a ser fuertemente dependiente de la morfología superficial del Pt en un amplio rango de sobrepotenciales, siendo favorecida sobre nanopartículas facetadas de Pt tipo (111). En este aspecto, sin embargo, cabe destacar que problemas experimentales asociados a la preparación de electrocatalizadores dispersados con estructuras superficiales bien caracterizadas y definidas dificultan la comprensión del efecto de la nanomorfología del metal dispersado, particularmente la orientación cristalina, sobre la cinética de las reacciones electrocatalíticas (Paulus, et al., 2001; Vivek Murthi, et al., 2004).

En celdas de combustible de alta eficiencia, la composición y estructura superficial de los electrodos son factores cruciales debido a las limitaciones que imponen sobre la performance global de la celda. La optimización de los procesos de conversión electroquímica de energía requiere el desarrollo de materiales electrocatalíticos nanoestructurados que permitan minimizar las pérdidas de energía asociadas a las reacciones electródicas involucradas. Por ello se ha priorizado el diseño y desarrollo de nanomateriales electrocatalíticos con estructura superficial selectiva para que la reacción catódica ocurra a velocidad y eficiencias máximas.

En este trabajo se presenta la preparación y caracterización de nanopartículas de Pt con orientación cristalográfica preferencial electrodepositadas sobre sustratos carbonosos conductores mediante la aplicación de la técnica de electrólisis pulsante para su utilización como electrocatalizadores en celdas de combustible de hidrógeno/oxígeno. Se ha evaluado el efecto de la variación del potencial inferior de la perturbación eléctrica aplicada, sobre el tamaño, la cantidad de nanopartículas y su orientación cristalográfica.

EXPERIMENTAL

Obtención de nanopartículas metálicas por electrólisis pulsante

El procedimiento de electrodeposición involucra la técnica de electrólisis pulsante aplicando ondas cuadradas de potencial repetitivas (OCPR) de alta frecuencia a sustratos de carbono en solución acuosa de ácido cloroplátnico, favoreciendo la formación y crecimiento de nanopartículas de Pt facetadas con orientación cristalográfica preferencial. Las características estructurales de los electrodepositos obtenidos dependen fuertemente de los límites de potencial inferior (E_i) y superior (E_s), con respecto al potencial reversible de la cupla redox $\text{Pt}/[\text{PtCl}_6]^{2-}$, y de la frecuencia (f) de la señal eléctrica cíclica. Los valores de E_s y E_i determinan los procesos electródicos anódicos y catódicos, respectivamente, que tienen lugar durante la electrólisis. La frecuencia de la señal eléctrica empleada en la electrólisis pulsante influye sobre los procesos de transporte involucrados, determinando el espesor de la capa límite difusional pulsante, δ_p , asociada con el transporte de especies solubles de Pt, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\delta_p = \frac{D^{1/2} \pi^{1/2}}{0,606 f^{1/2}} = K f^{-1/2} \quad (1)$$

donde D es el coeficiente de difusión de las especies solubles de Pt. La ecuación (1) indica que el valor de δ_p disminuye con la recíproca de la raíz cuadrada de la frecuencia (Despic et al., 1971; N. Ibl, 1980). Así, para el rango de $1 \text{ kHz} \leq f \leq 6 \text{ kHz}$, δ_p disminuye a valores entre 10^{-4} y 10^{-5} cm (Despic et al., 1971; Visintin et al., 1988), los cuales son mucho más bajos que los encontrados para la electrodeposición convencional de Pt controlada por transporte de materia. Por consiguiente, la cinética del proceso global llega a estar controlada por activación y los procesos de electrodeposición/ electrodisolución de Pt, que tienen lugar a E_i y E_s , respectivamente, ocurren selectivamente y llegan a ser fuertemente dependientes de las propiedades de las diferentes caras cristalográficas (Arvía et al., 1986; Triaca et al., 1990). Bajo estas condiciones de control activado, la superficie tratada desarrolla facetas con orientación cristalográfica preferencial. De este modo, una selección apropiada de E_p , E_s y f permite la obtención de nanopartículas de Pt de facetado cúbico que exhiben orientación preferencial tipo (100) o nanopartícula altamente facetadas con orientación preferencial (111) sobre sustratos de carbono.

Condiciones de trabajo

Los electrodepósitos de Pt se realizaron sobre sustratos de carbono cuyas superficies fueron tratadas convenientemente para asegurar su reproducibilidad debido a la influencia de la calidad superficial sobre los procesos de crecimiento de los electrodepósitos. Para ello se realizó un desbastado de la superficie de los sustratos con lijas de diferente granulometría, a fin de lograr la homogeneización de las superficies para el posterior electrodepósito. Los soportes se enjuagaron con agua tridestilada, se sonicaron para asegurar la remoción de impurezas y se secaron con aire caliente. Las nanopartículas de Pt crecieron sobre los sustratos de carbono inmersos en solución $0,04 \text{ M H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A.C.S. reagent, Aldrich Chem Co.) + $1,1 \text{ M HCl}$ (p. a. Merck) a 25°C por aplicación de una rutina de OCPR entre límites de potencial E_i y E_s a f constante de 1 kHz . El potencial promedio aplicado, $\langle E \rangle = (E_s + E_i)/2$, fue siempre negativo respecto al potencial de la cupla redox $\text{Pt}/[\text{PtCl}_6]^{-2}$, el cual dentro de las condiciones experimentales es ca. $0,70 \text{ V}$ versus ERH, a fin de lograr una electrodeposición neta de Pt. Las muestras fueron sometidas a una onda cuadrada de potencial de alta frecuencia utilizando un generador de onda cuadrada programable Agilent 33220 A conectado a un potenciostato Autolab y la señal fue observada en un osciloscopio Nicolet. Los parámetros de potencial de la señal eléctrica cíclica fueron seleccionados a fin de estudiar el efecto de la variación del potencial inferior aplicado sobre las características de facetado de las nanocristalitas de Pt. De este modo se aplicó una OCPR a 1 kHz manteniendo el potencial superior en un valor de $1,2\text{V}$ y a diferentes potenciales inferiores de $-0,2\text{V}$; $-0,24\text{V}$; $-0,26\text{V}$ y $-0,28\text{V}$. En todas las experiencias realizadas se fijaron los tiempos de duración de cada escalón de potencial de manera que la señal eléctrica aplicada fuese simétrica, esto es con una relación $\tau_s/\tau_i = 1$, donde τ_s es la duración del escalón de potencial superior y τ_i es la duración del escalón de potencial inferior. Los tiempos de aplicación de la onda cuadrada de potencial variaron entre 5 y 10 min a fin de trabajar a carga constante.

Las medidas electroquímicas fueron llevadas a cabo en una celda de tres electrodos, con un contraelectrodo de Pt de gran área superficial y un electrodo de referencia de hidrógeno reversible (ERH). El desarrollo del facetado de cristalitas de Pt con orientación cristalográfica preferencial fue seguido a través de los cambios en la altura relativa de los picos de corriente voltamperométricos de los adátomos de H fuerte y débilmente adsorbidos (Zubimendi et al., 1995; Furuya et al., 1989; Zinola et al., 1994). Las medidas fueron realizadas a $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ en H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$ a 25°C barriendo la región de potencial de $0,05\text{V}$ a $0,60\text{V}$. Las soluciones se desairearon previamente con N_2 de alta pureza.

La morfología superficial de las cristalitas de Pt fue examinada usando la técnica SEM y las características de la estructura cristalina se determinaron por difracción de rayos X. Se registraron voltamperogramas del sustrato carbonoso en H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$ antes y después de los electrodepósitos. Se determinó el área superficial electroquímicamente activa de los electrodepósitos de Pt a través de la carga de electrodesorción de hidrógeno. La carga neta para electrodepositar Pt se determinó mediante un culombímetro electrónico. La cantidad de Pt depositada se midió por un método espectrofotométrico (Balcerzak M. et al., 1999) a la longitud de onda de máxima absorción de 402 nm empleando un espectrofotómetro PerkinElmer UV/VIS.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Características de las nanopartículas de Pt facetadas electrodepositadas

La morfología superficial de las nanopartículas de Pt electrodepositadas depende fuertemente de E_p , E_s y f (Zubimendi et al., 1995; Arvía et al., 2004). Durante el tratamiento de electrólisis pulsante en solución de ácido cloroplatínico a f constante y entre los valores de E_i y E_s seleccionados el sustrato se cubre de nanopartículas de Pt uniformemente distribuidas (Fig. 1).

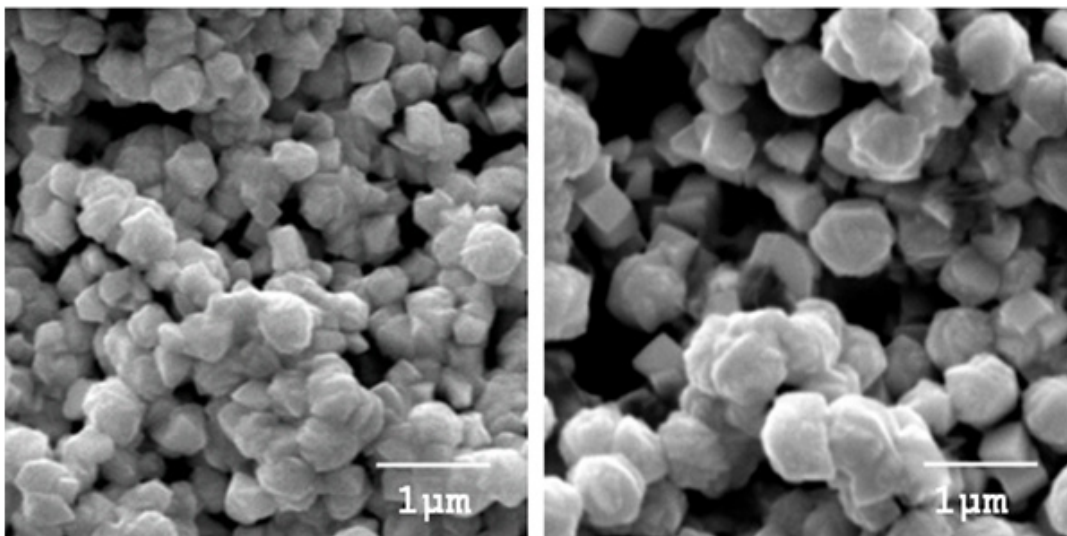


Fig. 1 - Imagen SEM de cristalitas de Pt electrodepositadas por aplicación de OCPR, (a) E_i : -0,2V, E_s : 1,2V; (b) E_i : -0,26V, E_s : 1,2V

Las imágenes SEM obtenidas muestran cristalitas de Pt altamente facetadas con estructuras poliédricas con predominio de caras triangulares y ángulos agudos, características del desarrollo de la orientación cristalográfica preferencial (ocp) (111) (Fig. 2).

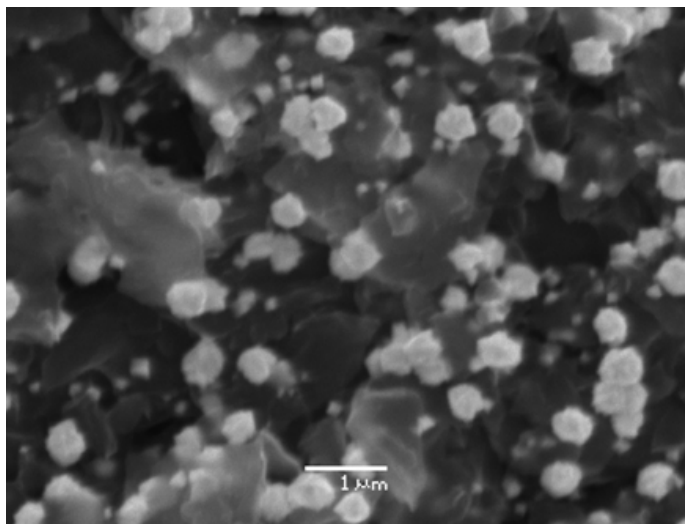


Fig. 2 - Estructura poliédrica característica de la ocp (111)

Se puede observar un incremento del tamaño de las partículas finas electrodepositadas con el aumento del potencial inferior desde aproximadamente 350 a 700 nm. Variando los tiempos de aplicación de la OCPR se pueden obtener electrodepositos de Pt de menor tamaño.

Las características de la estructura cristalina de las nanopartículas de Pt facetadas fueron determinadas por difracción de rayos X. El patrón de difracción correspondiente a una muestra comercial de cristalitas de Pt al 20% p/p soportadas sobre carbón Vulcan XC-72 (E-TEK, Inc.) muestra los picos de difracción para los planos (111) y (200) 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 nanopartículas de Pt facetadas obtenidas bajo las condiciones citadas anteriormente muestran un pico de difracción de fuerte intensidad localizado a un ángulo 2θ de 40 grados aproximadamente, lo cual indica el desarrollo de la orientación preferencial con el plano (111) paralelo a la superficie de las cristalitas de Pt (Zubimendi et al., 1995; Ramos et al., 2010).

Caracterización voltamperométrica de sustratos y electrodepositos

Los voltamperogramas de los sustratos carbonosos empleados para electrodepositar Pt no muestran procesos faradaicos (relacionados con el desprendimiento de hidrógeno molecular) ni pseudocapacitivos (asociados a la electroadsorción-electrodesorción de adátomos de hidrógeno) en la zona de 0,05V a 0,60 V. Por lo tanto, las características voltamperométricas de los mismos son adecuadas para poder utilizar la electroadsorción-electrodesorción de átomos de hidrógeno como respuesta electroquímica específica del Pt electrodepositado.

Los voltamperogramas en la región de electrosorción de hidrógeno realizados a 0,1 Vs⁻¹ en H₂SO₄ 0,5 M a 25 °C muestran, al compararlo con el de Pt policristalino (Zubimendi et al., 1995), un incremento relativo en la contribución de los picos de corriente referidos a los átomos de hidrógeno débilmente adsorbidos, aproximando la respuesta voltamperométrica de una superficie escalonada de monocristal de Pt con terrazas estrechas (111) (Visintin et al., 1988; Furuya et al., 1989 ; Tripkovic et al., 1986), no observándose diferencias apreciables en el rango de potenciales estudiado.

Se calculó la carga asociada a los electrodepositos de Pt sobre los sustratos de carbono por integración del área correspondiente a la región de electrodesorción de hidrógeno en el voltamperograma en H₂SO₄ 0,5M. Se determinó el área superficial electroquímicamente activa del Pt electrodepositado teniendo en cuenta la carga específica para una monocapa de hidrógeno adsorbido sobre Pt (Angerstein-Kozłowska, 1984), obteniéndose valores entre ocho a diez veces superiores al área geométrica del electrodo.

Respecto al valor asignado como carga neta para electrodepositar Pt es necesario considerar que a potenciales próximos a 0,05V (vs ERH) ocurre también la reacción de electrodesprendimiento de hidrógeno.

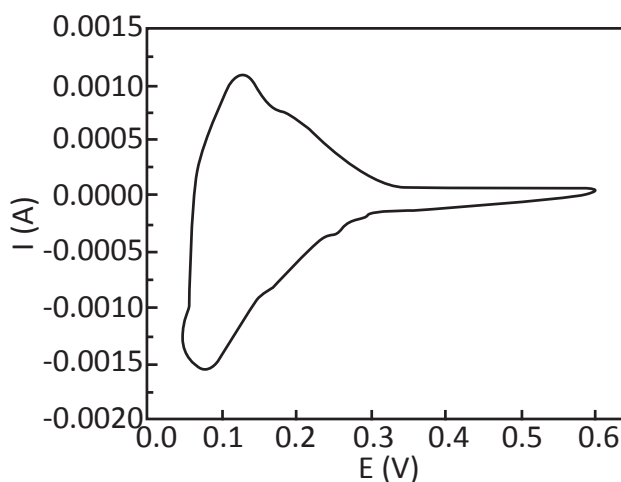


Fig. 3 - Voltamperograma de las nanopartículas de Pt electrodepositadas

La masa de Pt en la muestra se determinó mediante una técnica espectrofotométrica (Balcerzak, 1999), la cual, comparándola con la obtenida a partir de la carga medida mediante un culombímetro electrónico, permite calcular el rendimiento para la electrodeposición de Pt.

La cantidad de Pt electrodepositado para una misma carga se puede observar en la Fig. 4 [■]. Se registra una disminución de la cantidad neta de Pt electrodepositado a medida que el potencial inferior se hace más negativo, lo cual se pudo determinar a partir de la implementación de la técnica espectrofotométrica. Se observa una disminución de la eficiencia de corriente (definida como la relación entre la carga asociada a la cantidad neta de Pt electrodepositado y la carga medida en el culombímetro electrónico, la cual está asociada a los fenómenos de electrodeposición de Pt y de electrodesprendimiento de hidrógeno) a medida que el potencial inferior se hace más negativo, lo cual indicaría una mayor contribución de la corriente correspondiente a la reacción de electrodesprendimiento de hidrógeno en la corriente total del proceso global de electrodeposición (Fig 4 [▲]).

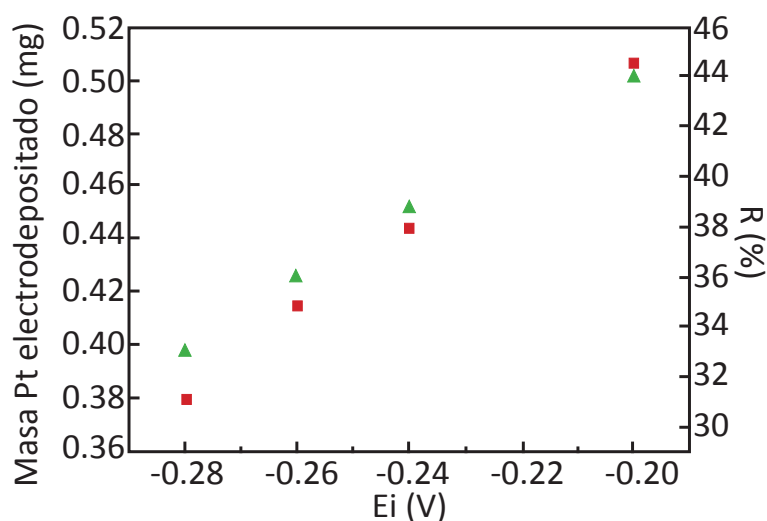


Fig. 4 - [■] Cantidad neta de Pt electrodepositado y [▲] eficiencia de corriente de la electrodeposición de Pt en función del potencial inferior

CONCLUSIONES

Se obtuvieron nanopartículas facetadas de Pt de alta área superficial sobre sustratos de carbón por aplicación de la técnica de ondas cuadradas de potencial bajo distintas condiciones operativas, manteniendo el potencial superior y la frecuencia constantes y variando el potencial inferior.

Los estudios de caracterización de los electrocatalizadores obtenidos revelaron la presencia de nanopartículas de Pt con estructuras poliédricas, con predominio de caras triangulares y ángulos agudos; coincidentes con el desarrollo de la orientación cristalográfica preferencial (111). Se observa una distribución homogénea de las nanopartículas de Pt electrodepositadas sobre los sustratos de carbono con un tamaño de partícula entre 350 y 700 nm según el potencial inferior aplicado.

La cantidad neta de Pt electrodepositado a carga constante disminuye con el desplazamiento del límite catódico hacia potenciales más negativos. La mayor eficiencia de corriente para la electrodeposición de Pt se alcanza a -0.2V, lo cual se puede atribuir, en principio, al aumento de la contribución de la corriente del electrodesprendimiento de hidrógeno en la corriente total para el proceso global de electrodeposición a medida que el potencial inferior se hace más negativo.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al CONICET, Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, CIC (Pcia. Bs. As.) y UNLP por la ayuda económica recibida.

REFERENCIAS

- Despic, Popov, "The effect of pulsating potential on the morphology of metal deposits obtained by mass-transport controlled electrodeposition", *J. Of Appl. Electroch.*, 1, 275-278, (1971).
- Blurton, Greenberg, Oswin, Rutt, "The electrochemical activity of dispersed platinum", *J. Electrochem. Soc.*, 119, 559-564, (1972).
- Bett, Lundquist, Washington, Stonehart, "Platinum crystallite size considerations for electrocatalytic oxygen reduction-I", *Electrochim. Acta*, 18, 343-348, (1973).
- Ibl N., "Some theoretical aspects of pulse electrolysis", *Surf. Technol.*, 10, (2), 81-104, (1980).
- Angerstein-Kozłowska In: Yeager EB, Bockris JOM, Conway BE, Sarangapani S, editors. "Comprehensive treatise of electrochemistry". New York: Plenum Press, 15, (1984).
- Peuckert, Yoneda, Dalla Betta, Boudart, "Oxygen Reduction on Small Supported Platinum Particles", *J. Electrochem. Soc.*, 133, 944-947, (1986).
- Sattler, Ross, "The surface structure of Pt crystallites supported on carbon black", *Ultramicroscopy*, 20, (1-2), 21-28, (1986).
- Arvia, Canullo, Custidiano, Perdriel, Triaca, "Electrochemical faceting of metal electrodes", *Electrochim. Acta*, 31, (11), 1359-1368, (1986).
- Tripkovic, Adzic "Hydrogen electroadsorption of single-crystal platinum stepped surfaces and the effects of oxide formation", *J. Electroanal. Chem.*, 205, (1-2), 335-342, (1986).
- Watanabe, Saegusa, Stonehart, "Electro-catalytic Activity on Supported Platinum Crystallites for Oxygen Reduction in Sulphuric Acid", *Chemistry Letters*, 1487-1490, (1988).
- Visintin, Canullo, Triaca, Arvia, "Changes in real surface area, crystallographic orientation and morphology of platinum electrodes caused by periodic potential treatments: phenomenological approach", *J. Electroanal. Chem.*, 239, (1-2), 67-89, (1988).
- Furuya, Koide, "Hydrogen adsorption on platinum single-crystal surfaces", *Surf. Sci.*, 220, (1), 18-28, (1989).
- Watanabe, Sei, Stonehart, "The influence of platinum crystallite size on the electroreduction of oxygen", *J. Electroanal. Chem.*, 261, 375-387, (1989).
- Triaca, Arvia, "The electrochemical faceting of metal surface: preferred crystallographic orientation and roughening effects in electrocatalysis", *J. Appl. Electrochem.*, 20, 347-356, (1990).
- Kinoshita, "Particle size effects for oxygen reduction on highly dispersed platinum in acid electrolytes", *J. Electrochem. Soc.*, 137, (3) 845-848, (1990).
- Zinola, Castro Luna, Triaca, Arvia, "Electroreduction of molecular oxygen on preferentially oriented platinum electrodes in acid solution", *J. Appl. Electrochem.*, 24, 119-125, (1994).
- Zubimendi, Andreasen, Triaca, "The influence of Pt crystallite surface morphology on the oxygen electroreduction", *Electrochim. Acta*, 40, 1305-1314, (1995).
- Balcerzak, Swiecicka, Balukiewicz, "Determination of platinum and ruthenium in Pt and Pt-Ru catalysts with carbon support by direct and derivative spectrophotometry", *Talanta*, 48, 39-47, (1999).
- Paulus, Schmidt, Gasteiger, Behm, "Oxygen reduction on a high-surface area Pt:Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study", *J. Electroanal. Chem.*, 495, 134-145, (2001).
- Vivek Murthi, Craing Urian, Sanjeev Mukerjee, "Oxygen Reduction Kinetics in Low and Medium Temperature Acid Environment: Correlation of Water Activation and Surface Properties in Supported Pt and Pt Alloy Electrocatalysts" *J. Phys. Chem B.*, 108, 11011-11023, (2004).
- Arvia, Salvarezza, Triaca, "Noble Metal Surfaces and Electrocatalysis. Review and Perspectives" *J. New. Mat. Electrochem. Systems*, 7, 133-143, (2004).
- Solla-Gullón, Vidal-Iglesias, López-Cudero, Garnier, Feliu, Aldaz, "Shape-dependent electrocatalysis: methanol and formic acid electrooxidation on preferentially oriented Pt nanoparticle", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10, 3689-3698, (2008).
- Ramos, Moreno, Andreasen, Triaca, "Faceted platinum electrocatalysts for electrochemical energy converters", *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 11, 5925-5929, (2010).