

Efecto de duty cycle en la preparación de aleaciones de NiMo mediante electrodeposición pulsada para reacción de desprendimiento de hidrógeno

Victoria Benavente Llorente¹, Liliana A. Diaz², Gabriela I. Lacconi¹, Graciela C. Abuin², Esteban A. Franceschini¹

¹ INFIQC-CONICET, Dpto. de Físicoquímica – Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, Ciudad Universitaria, 5000 Córdoba, Argentina

² Dpto. de Almacenamiento de la Energía, Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), Av. Gral. Paz 5445, San Martín, B1650KNA Buenos Aires, Argentina

Resumen

Las aleaciones de NiMo han mostrado ser excelentes catalizadores de bajo costo para la reacción de desprendimiento de hidrógeno (RDH)¹ durante la electrólisis del agua en medio alcalino. La electrodeposición es un método que presenta diversas ventajas para preparar aleaciones de NiMo ya que requiere bajas temperaturas, equipamiento simple y es escalable². En particular, la electrodeposición pulsada (EDP) resulta de interés, debido a que permite obtener depósitos con mayores contenidos %at. de Mo en relación a la electrodeposición por corriente directa³. El presente trabajo se enfoca en la preparación de aleaciones de NiMo de bajo costo y gran eficiencia para RDH sobre acero 316L, mediante EDP. Se estudió el efecto del ciclo de trabajo (*duty cycle*, DC) en las propiedades químicas, estructurales y electrocatalíticas hacia la RDH de las aleaciones de NiMo.

Preparación de electrodos

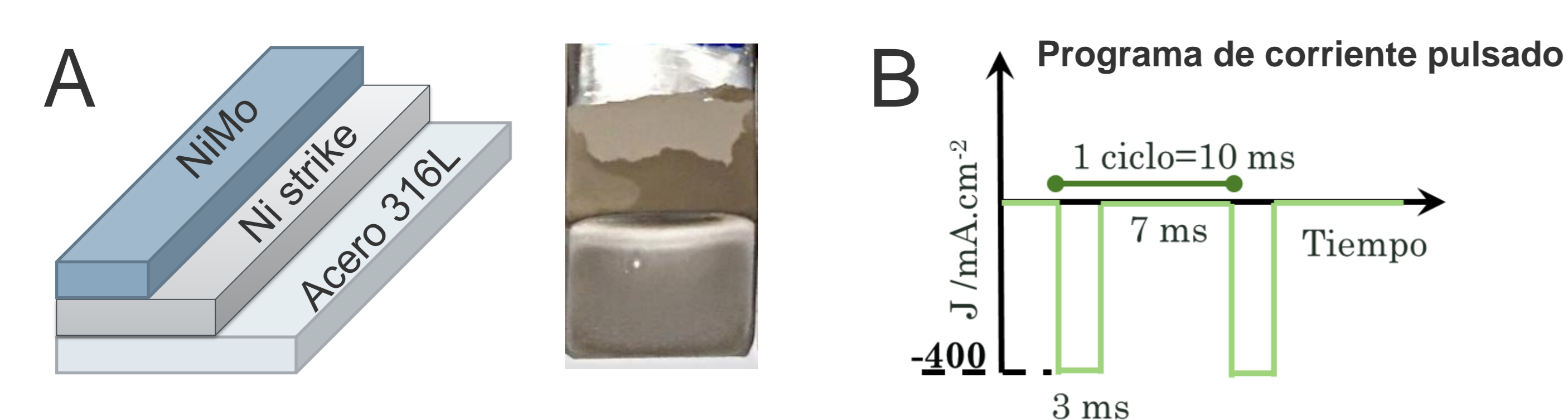


Figura 1. A) Esquema del electrocatalizador de NiMo e Imagen de vista superior de electrodo de NiMo. B) Esquema del electrodeposición utilizado con DC de 30 %.

Las aleaciones de NiMo se electrodepositaron utilizando un baño optimizado, sobre un sustrato de acero inoxidable niquelado (Fig. 1A)⁴. Se realizó la EDP utilizando una frecuencia de 100 Hz, a 313 K. El número de ciclos se ajustó para obtener 18 s de tiempo total de aplicación de corriente. Se estudiaron DC de 30 %, 50 % y 70 %.

Caracterización electroquímica de las aleaciones

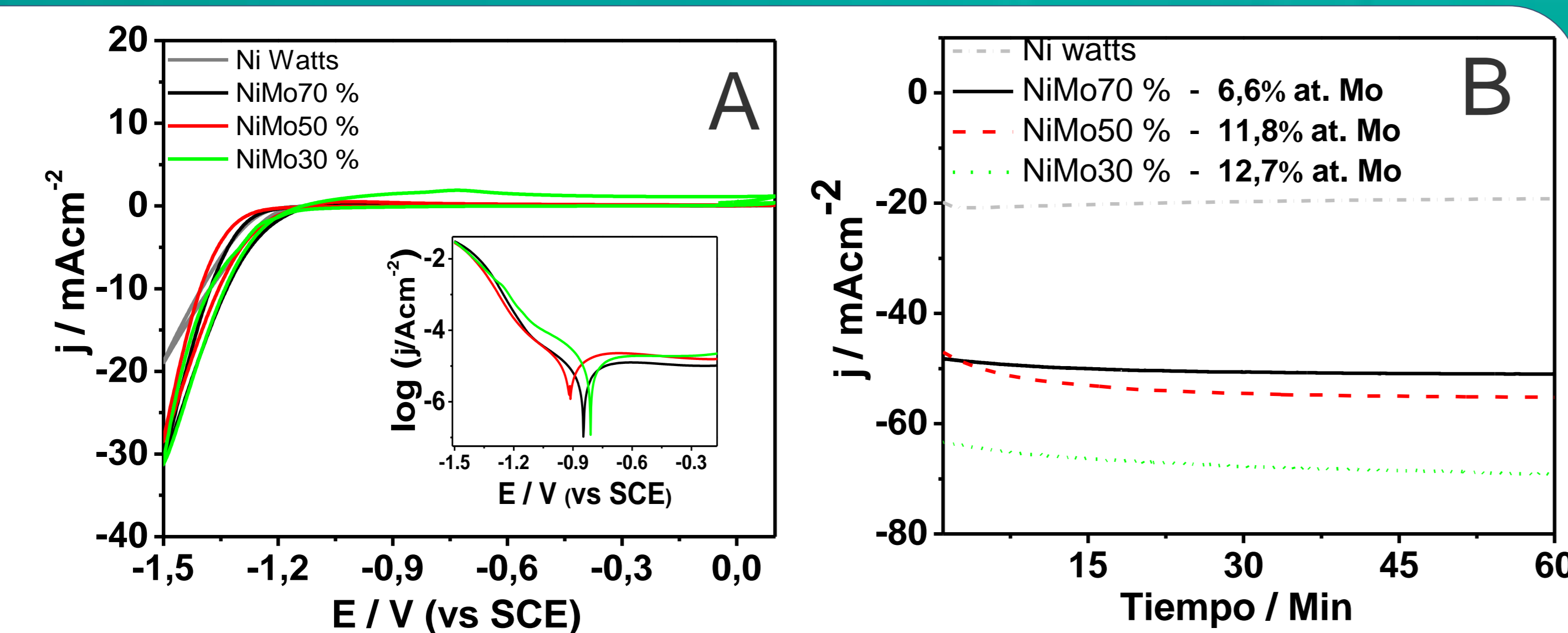


Figura 4 A) Voltametrías cíclicas de aleaciones de NiMo preparadas con distinto DC, medidas en KOH 1,0 M a 298 K, utilizando un contraelectrodo de Pt. Inset: gráficos de Tafel. B) CA realizada a -1,5 V vs SCE en las mismas condiciones mencionadas.

A partir del análisis de Tafel (Fig. 4A), se determinó la corriente de intercambio (j_0) de los electrocatalizadores de NiMo. En la tabla 1 se observa que en la medida que disminuye el DC, se incrementa la j_0 , indicando una mayor actividad catalítica hacia RDH. El análisis de pendientes de Tafel indica que el paso limitante de la velocidad es el mecanismo de Volmer.

Tabla 1. j_0 , pendiente de Tafel, (b), activación post-envejecimiento (act), Resistencia a la transferencia de carga (Rct) y capacitancia de doble capa (Cdl)

Electrodo	j_0 μAcm^{-2}	-b mVdec^{-1}	Act %	Rtc Ωcm^2	Cdl μFcm^{-2}
Ni Watts	2,4	116	--	333	3
NiMo30%	13,5	120	25	30	1
NiMo50%	3,6	132	5	78	1
NiMo70%	3,3	137	15	100	30

Se realizó un envejecimiento corto, mediante una cronoamperometría (CA, Fig. 4B). Se observa que los electrocatalizadores de NiMo presentan estabilidad durante la RDH. En la figura 5A se muestran resultados de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Luego de realizar un ajuste con el modelo AHEC1CPE, se obtuvo que en la medida que disminuye el DC, disminuye la Resistencia a la transferencia de carga y se incrementa la capacitancia de doble capa.

Caracterización estructural, morfológica y química de las aleaciones

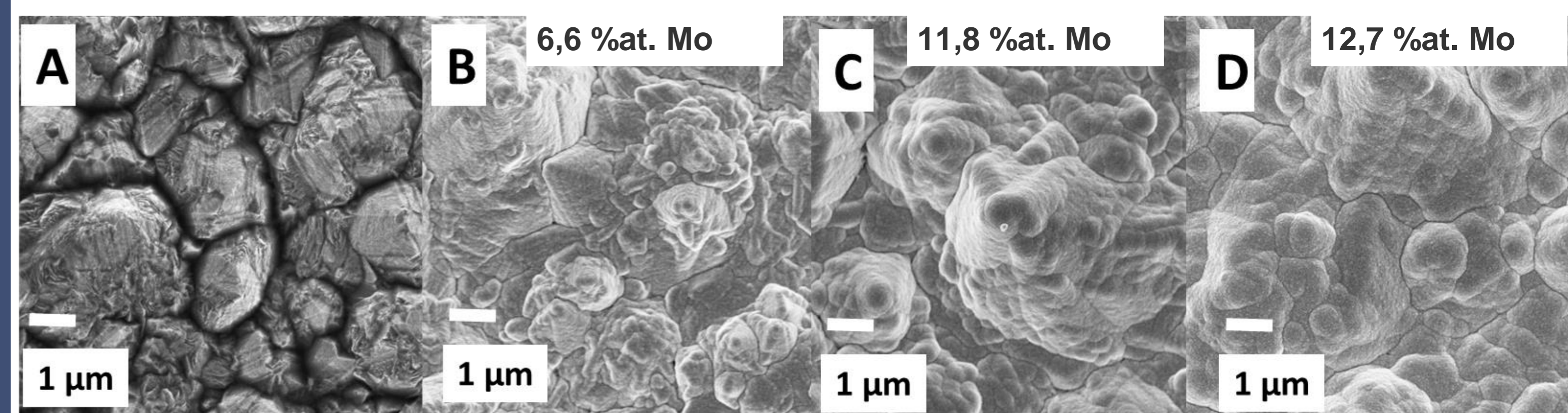


Figura 2. Imagen SEM de A) Sustrato de Ni y aleación de B) NiMo 70% C) NiMo 50% D) NiMo 30% con magnificación 5.0KX. Se indica en cada figura el % at. de Mo obtenido por EDS.

Se observó en que al disminuir el DC la superficie del depósito se torna más globular y menos facetada (Fig 2). Mediante espectroscopia de rayos x de energía dispersiva (EDS) se determinó que al disminuir el DC, se incrementa el % at. de Mo en la aleación. El impacto del DC en la composición de la aleación, puede estar relacionada con el incremento de la corriente limitante de deposición de Mo⁵.

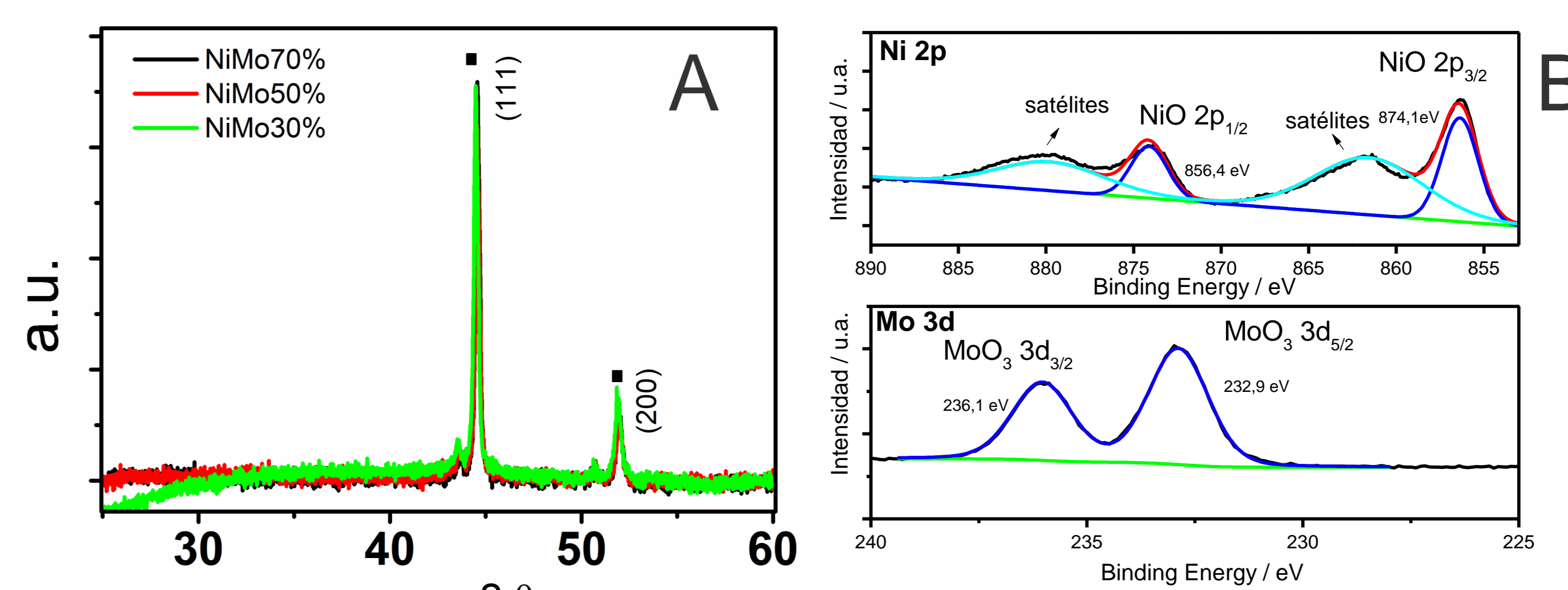


Figura 3. A) Difractograma y B) Espectros de XPS de las aleaciones de NiMo.

Los difractogramas realizados de los electrodos muestran las reflexiones características de Ni con estructura cúbica centrada en las caras (Fig. 3A). Los resultados de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) fueron analizados encontrándose para la zona de alta resolución de Ni 2p, dos señales que fueron asignadas a NiO. Por otro lado, en la región de Mo 3d se asignaron las señales encontradas a MoO₃.

Conclusiones

- El DC utilizado durante la EDP impacta en las propiedades químicas y estructurales de las aleaciones de NiMo.
- La aleación de NiMo preparada con un DC de 30 %, mostró una mejora del 250 % en la actividad catalítica para la generación de hidrógeno, en relación a un electrodo convencional de Ni Watts.

Referencias

- G. C. Abuin et al. *Electrocatalysis*, **2019**, 10, 17-28
- G. Sundararajan, et al. *Surf. Coatings Technol.*, **2019**, 370, 298-310.
- R. Weil, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1988**, 135, 1100-1103.
- G. C. Abuin et al. *J. Appl. Electrochem.*, **2019**, 49, 12, 1227-1238.
- D. Landolt and A. Marlot *Surf. Coatings Technol.*, **2003**, 169,8-13.

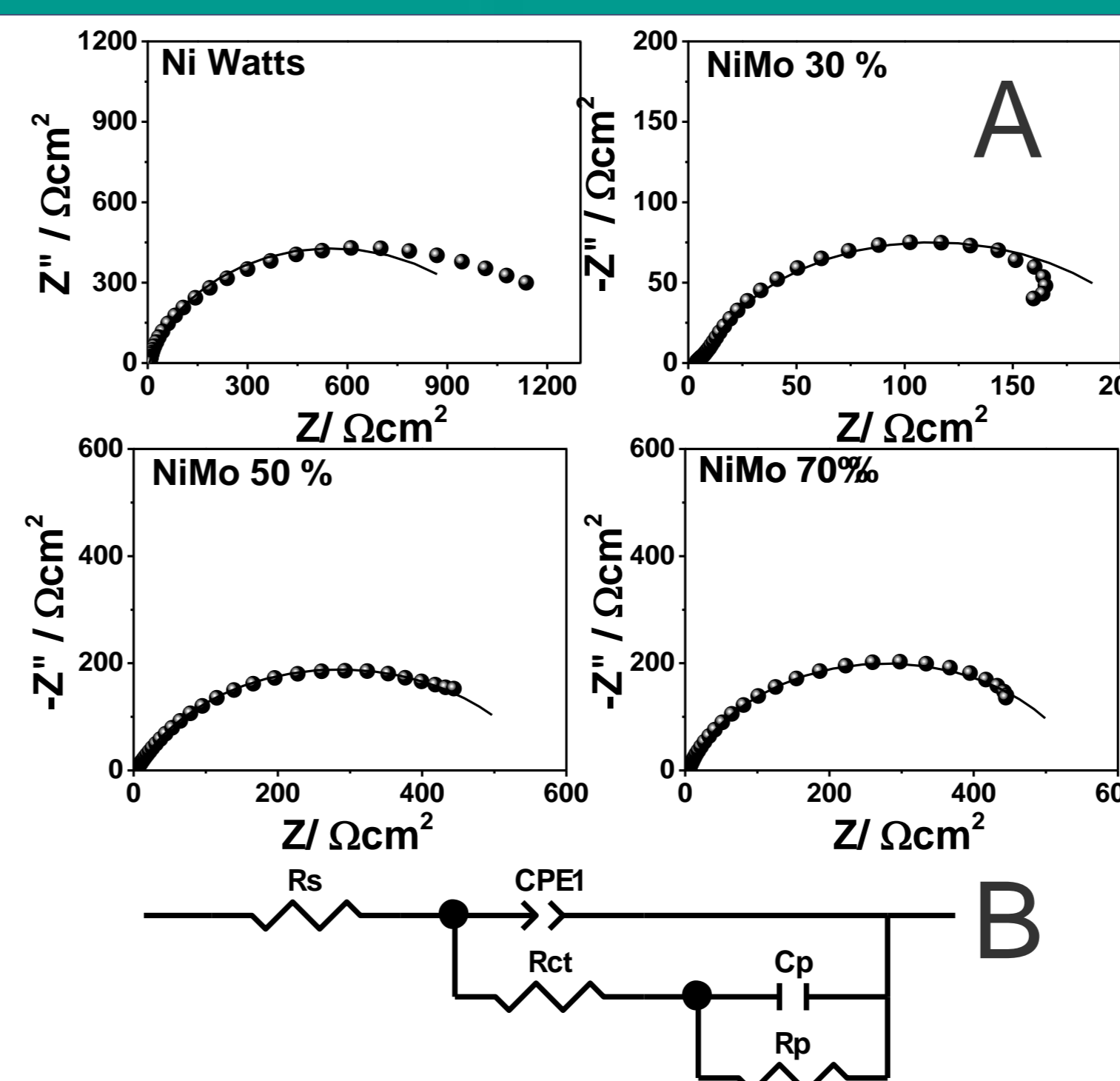


Figura 5. A) Gráficos de Nyquist medidos a -1,1 V en KOH 1,0 M a 298 K. B, circuito equivalente del modelo utilizado para el ajuste.