

Díaz-Coello Sergio, García Gonzalo y Pastor Elena.

Instituto de Materiales y Nanotecnología, Departamento de Química, Universidad de La Laguna, Apartado 456, San Cristóbal de La Laguna, España. sdiazcoe@ull.edu.es

INTRODUCCIÓN

Una opción para abaratar la producción de H₂ de alta pureza es el desarrollo de catalizadores sin metales nobles, que sean activos para las reacciones que tienen lugar en electrolizadores de agua. Así, los carburos de metales de transición (TMC) surgen como una alternativa al platino para esta aplicación. Esto es debido a que presentan una densidad electrónica cerca del nivel de Fermi similar a este metal noble [1]. Por otra parte, los líquidos iónicos (IL) han generado interés en el campo de la electroquímica debido a sus buenas propiedades eléctricas y mecánicas [2].

En este trabajo se han elaborado materiales compuestos con varios TMC con el líquido iónico hexafluorofosfato de octilpiridinio (Opy) y se ha estudiado su morfología y actividad electrocatalítica frente a la reacción de evolución de hidrógeno (HER) en medio básico, comparando los resultados con el TMC en solitario.

EXPERIMENTAL

Materiales compuestos: se mezcla el TMC correspondiente con el Opy (5 % en peso del líquido iónico). Posteriormente se le añade Nafion® e isopropanol para realizar una mezcla física en ultrasonidos. Se deposita una gota sobre un electrodo de carbón vítreo, formando el electrodo de trabajo.

Medidas electroquímicas: la actividad electrocatalítica se establece a partir del potencial de inicio de la reacción. Este se ha determinado mediante experimentos de espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS, ver montaje de la celda en la Figura 1). Para ello, se ha detectado la relación $m/z = 2$, correspondiente a la generación de hidrógeno. Así, se ha aplicado una voltamperometría de barrido lineal hacia potenciales de reducción, en medio NaOH 0,1 M a 1 mV·s⁻¹ [3].

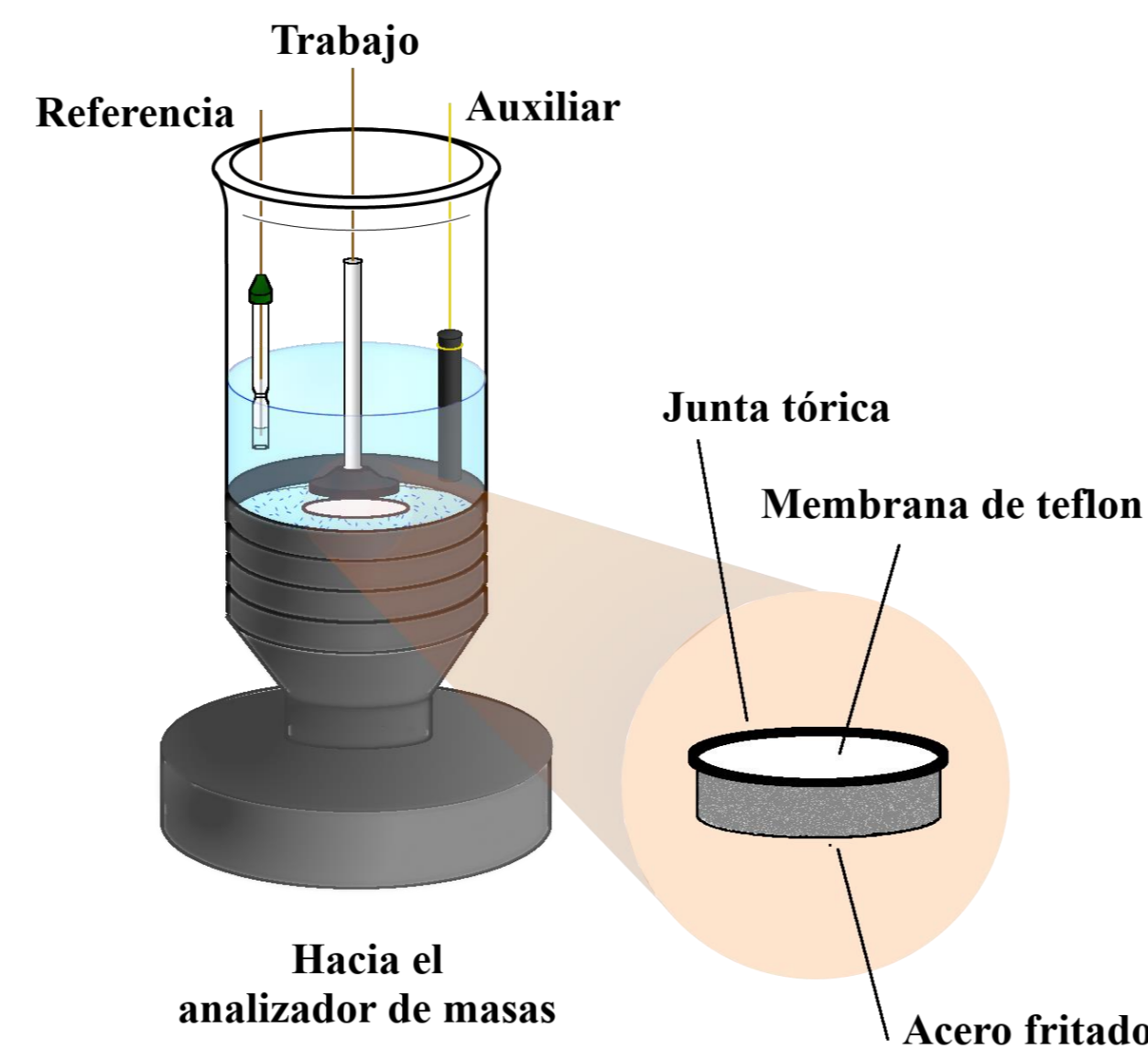


Figura 1. Esquema del montaje de DEMS empleado en este trabajo

CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA

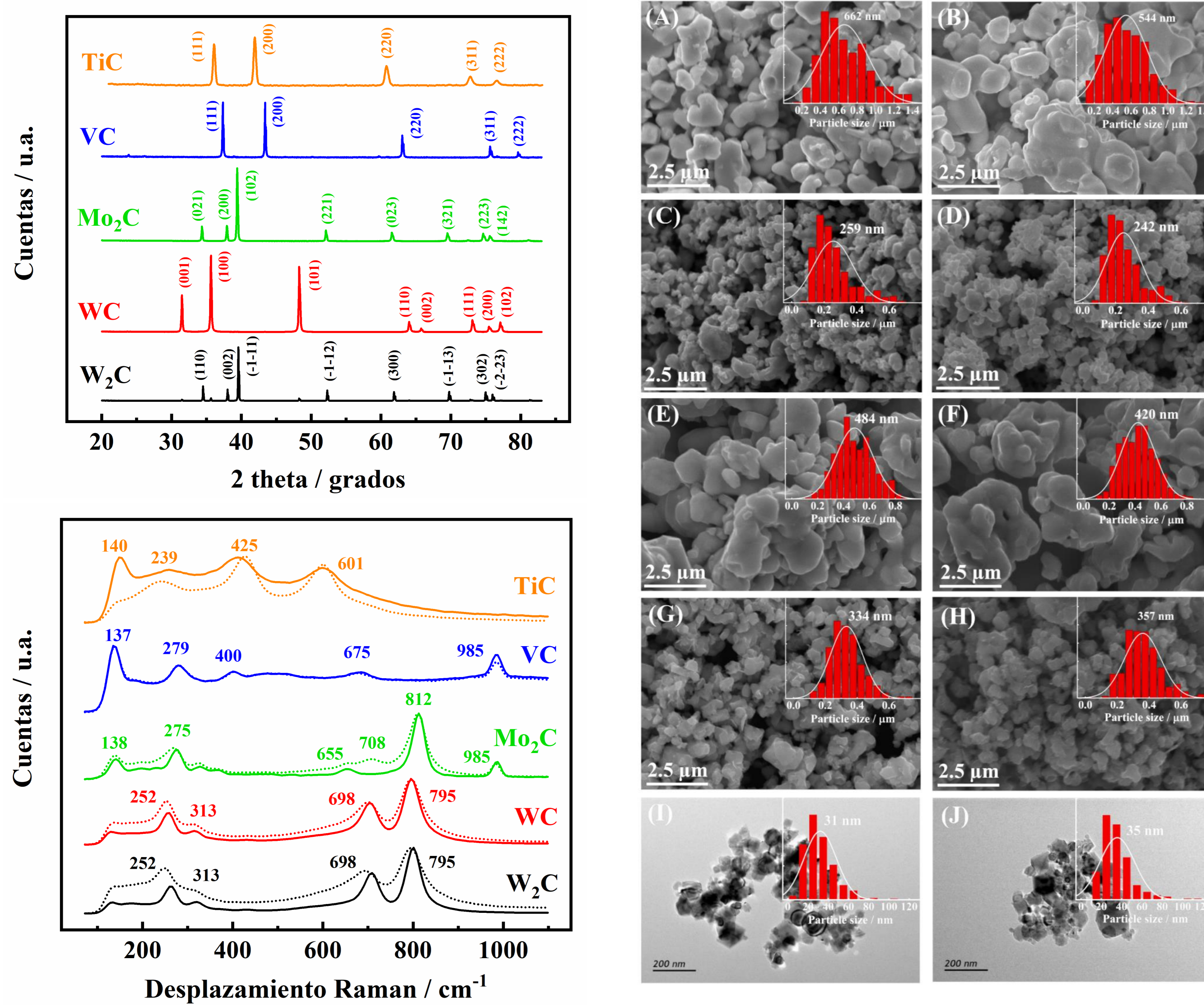


Figura 2. En la parte izquierda se presentan los patrones de difracción de rayos X (arriba) y los espectros Raman (abajo) obtenidos para las muestras estudiadas (en líneas de puntos se representan los TMCs y en línea sólida los materiales compuestos) A la derecha se presentan imágenes de microscopía electrónica de los materiales con y sin Opy. (A) W₂C, (B) W₂C-Opy, (C) WC, (D) WC-Opy, (E) Mo₂C, (F) Mo₂C-Opy, (G) VC, (H) VC-Opy, (I) TiC, (J) TiC-Opy. Cada imagen tiene en su interior un histograma con los tamaños de partícula contando 400 partículas.

ACTIVIDAD CATALÍTICA

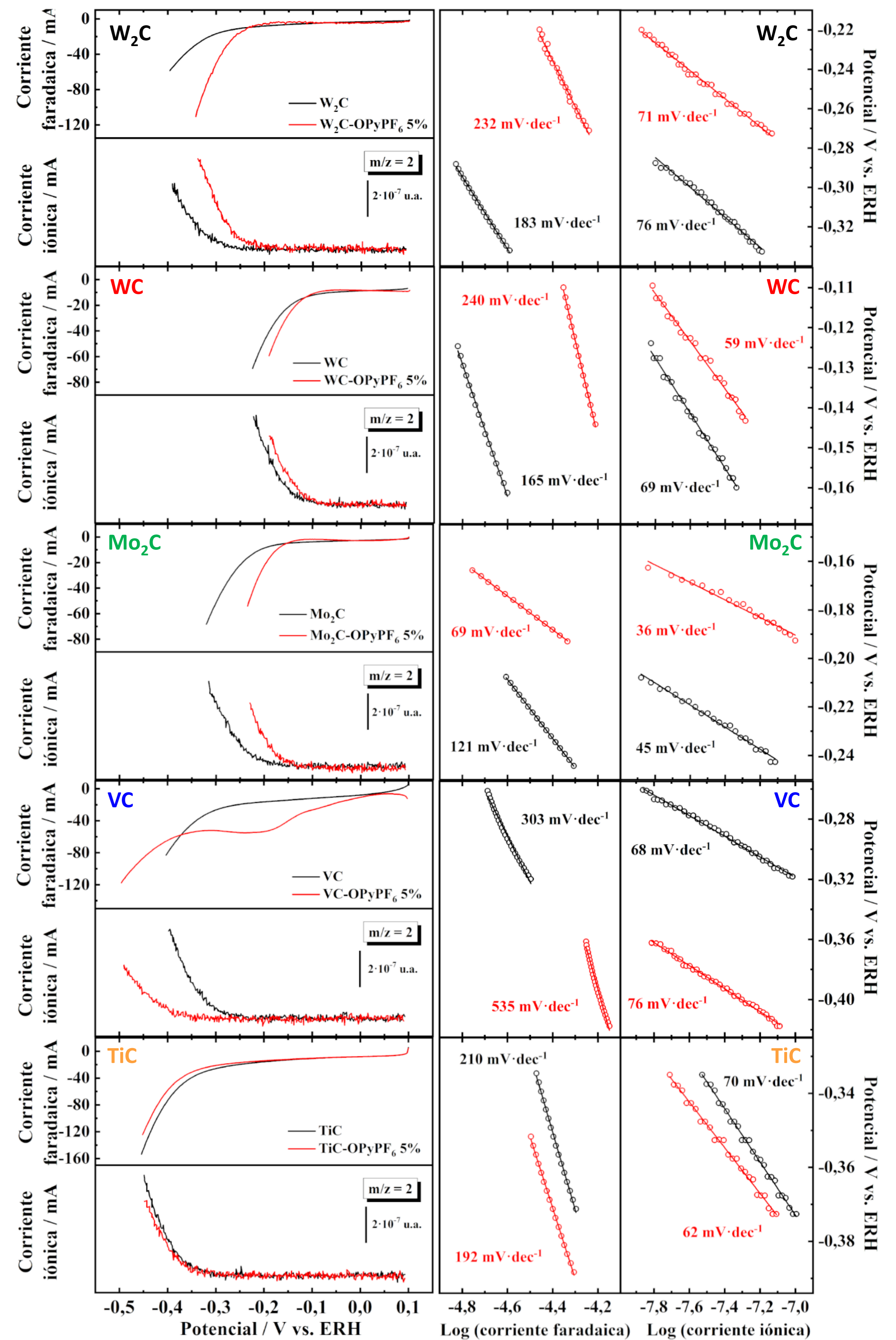


Figura 3. (A) Experimento de espectrometría de masas diferencial electroquímica realizado para los catalizadores (se detecta la corriente faradaica y la iónica para $m/z = 2$ simultáneamente). (B) Pendientes de Tafel calculadas a partir de las corrientes faradaicas (izquierda) e iónicas (derecha) del experimento de DEMS.

CONCLUSIONES

La caracterización por difracción de rayos X demuestra la pureza de las fases empleadas. Sin embargo, los espectros Raman muestran señales pertenecientes a vibraciones de óxidos del metal correspondiente. Así, pese a la pureza de las fases de carburo, estas presentan óxidos superficiales. Estos óxidos tienen fuerzas de atracción elevadas, haciendo que el material se agregue en granos mayores.

Las imágenes e histogramas realizados por microscopía electrónica muestran un cambio en el tamaño de partícula cuando se añade el Opy. De esta forma, la presencia del líquido iónico inhibe la formación de óxidos en los carburos del grupo VI (W y Mo), mientras que la promueve para el VC y el TiC. El efecto es que el tamaño de partícula estabilizado disminuye para los primeros, pero aumenta para los dos últimos.

Las pruebas de DEMS demuestran que la reducción del tamaño de partícula viene acompañada de una disminución del potencial de inicio de la reacción en el orden W₂C-Opy < Mo₂C-Opy < WC-Opy (-195 < -145 < -100 mV). Por otra parte, este aumenta para el material de VC y se mantiene invariable para el material de TiC. Las pendientes de Tafel calculadas en la Figura 3 muestran una sobreestimación en las pendientes halladas mediante corrientes faradaicas con respecto a las iónicas. Así, estas últimas demuestran que la etapa determinante de la reacción es la etapa de Heyrovski (y no la de Volmer, tal y como indican las pendientes halladas a partir de las corrientes faradaicas).

REFERENCIAS

- [1] Liu, Y., Kelly, T.G., Chen, J.G., Mustain, W.E., ACS Catal. 2013, 3, 1184-1194.
[2] Appetecchi, G.B., Kim, G.T., Montanino, M., Alessandrini, F., Passerini, S., J. Power Sources 2011, 196, 6703-6709.
[3] Díaz-Coello, S.; Palenzuela, J.A.; Afonso, M.M.; Pastor, E.; García, G. J. Electroanal. Chem. 2021, 880, 114878.

Agradecimientos: este trabajo ha sido financiado por el MICINN mediante el proyecto ENE2017-83976-C2-2-R (cofinanciado con FEDER) y el PCI2020-112249. G.G. agradece al programa Viera y Clavijo (ACISI) y ULL) y S.D.C. a la ACISI por la financiación de sus contratos post- y predoctoral, respectivamente.