

# Síntesis de Electrocatalizadores de NiCo-TiO<sub>2</sub> para Mayor Eficiencia de Desprendimiento De Hidrógeno En Medio Alcalino

Gómez Melisa Julieta<sup>1</sup>, Benavente Llorente Victoria<sup>1</sup>, Lacconi Gabriela I.<sup>1</sup>, Franceschini Esteban A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>INFIQC-CONICET, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba, 5000 Córdoba, Argentina. E-mail: melisa.julieta.gomez@gmail.com

## Introducción

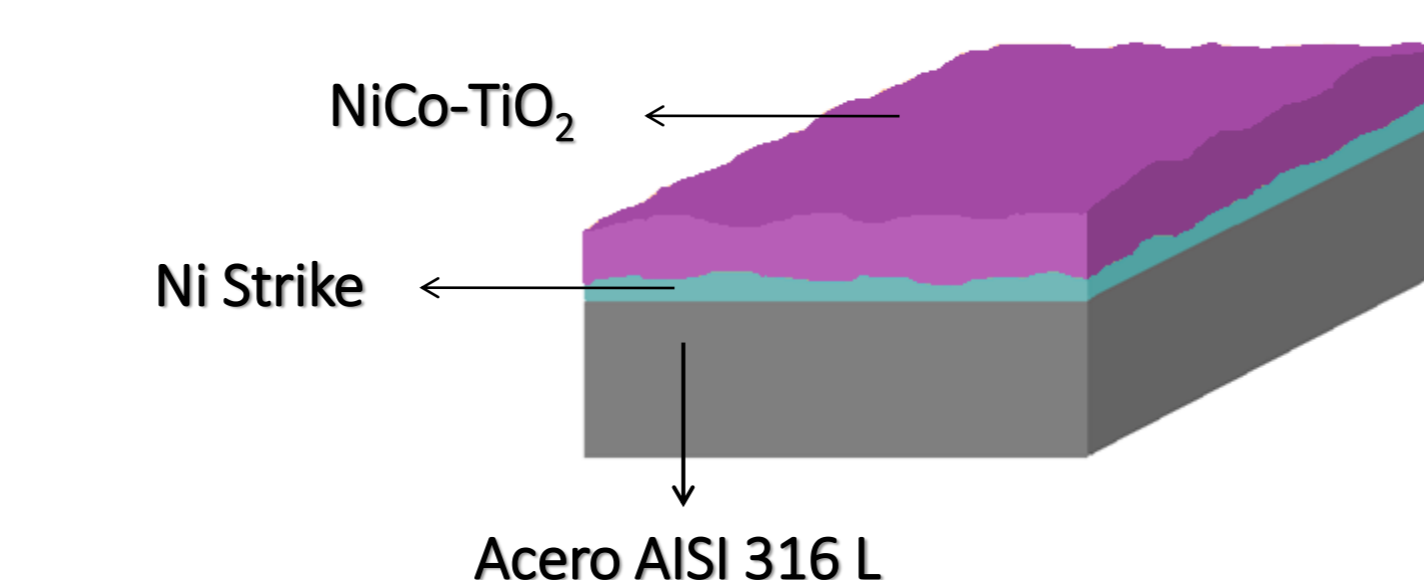
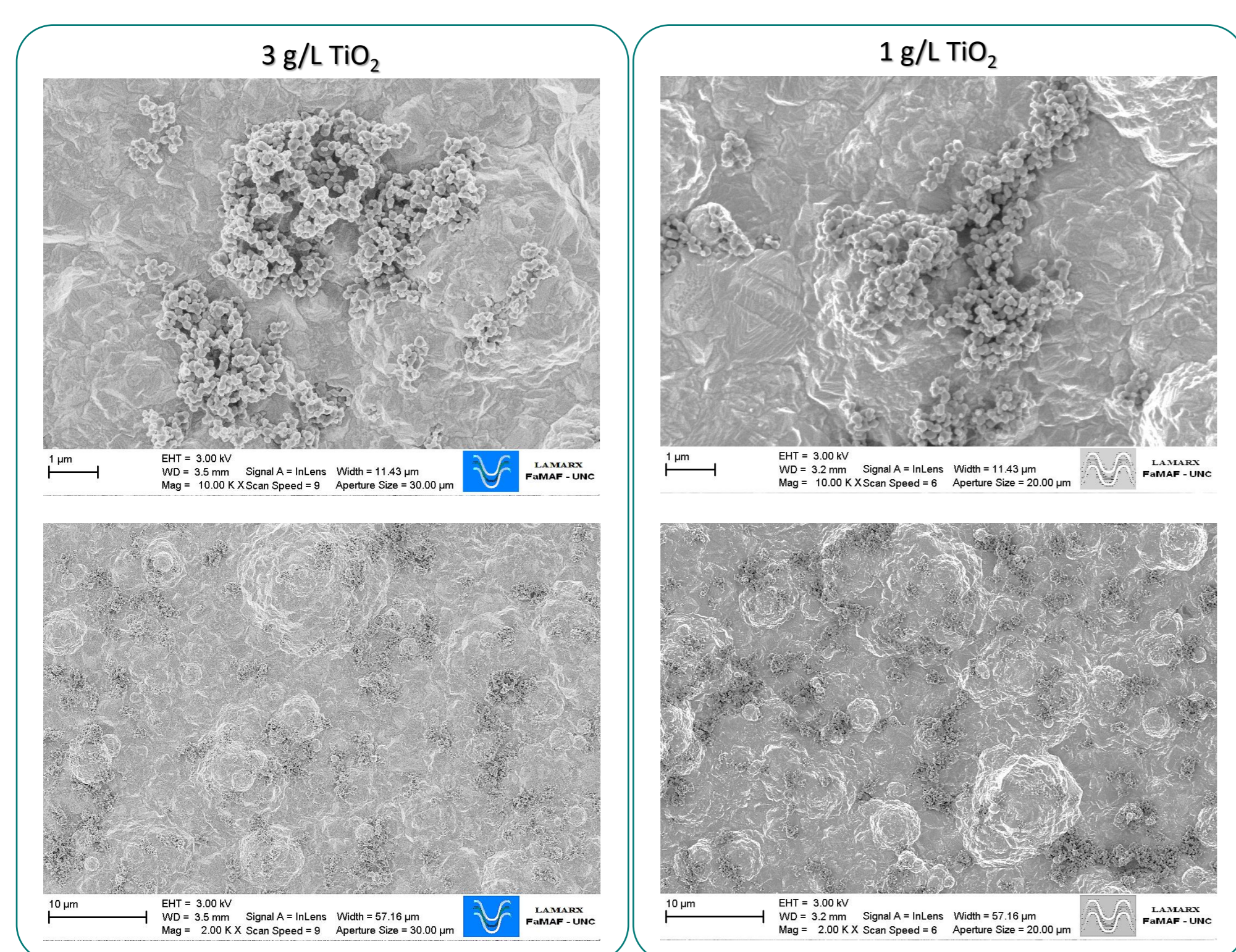
La necesidad de desarrollar nuevos materiales para la transición hacia una economía sin carbono ha motivado a la comunidad científica a explorar alternativas sustentables. Es así como el hidrógeno se convierte en un excelente candidato, que puede utilizarse como combustible químico de alta densidad, generando únicamente agua como producto final. En este trabajo fue posible unificar dos enfoques que pretenden mejorar la actividad catalítica de los electrocatalizadores para la generación de hidrógeno, HER (*hydrogen evolution reaction*) como son el uso de aleaciones y de materiales compuestos. Se pudieron sintetizar electrodos de NiCo-TiO<sub>2</sub> con dos diferentes cargas de TiO<sub>2</sub> (1 y 3 g/L). Estos materiales se analizaron mediante métodos estructurales y electroquímicos en busca de que la combinación de las dos estrategias (aleaciones y materiales compuestos) permita obtener mejores propiedades catalíticas que las encontradas cuando se utiliza cada estrategia por separado.

## Experimental

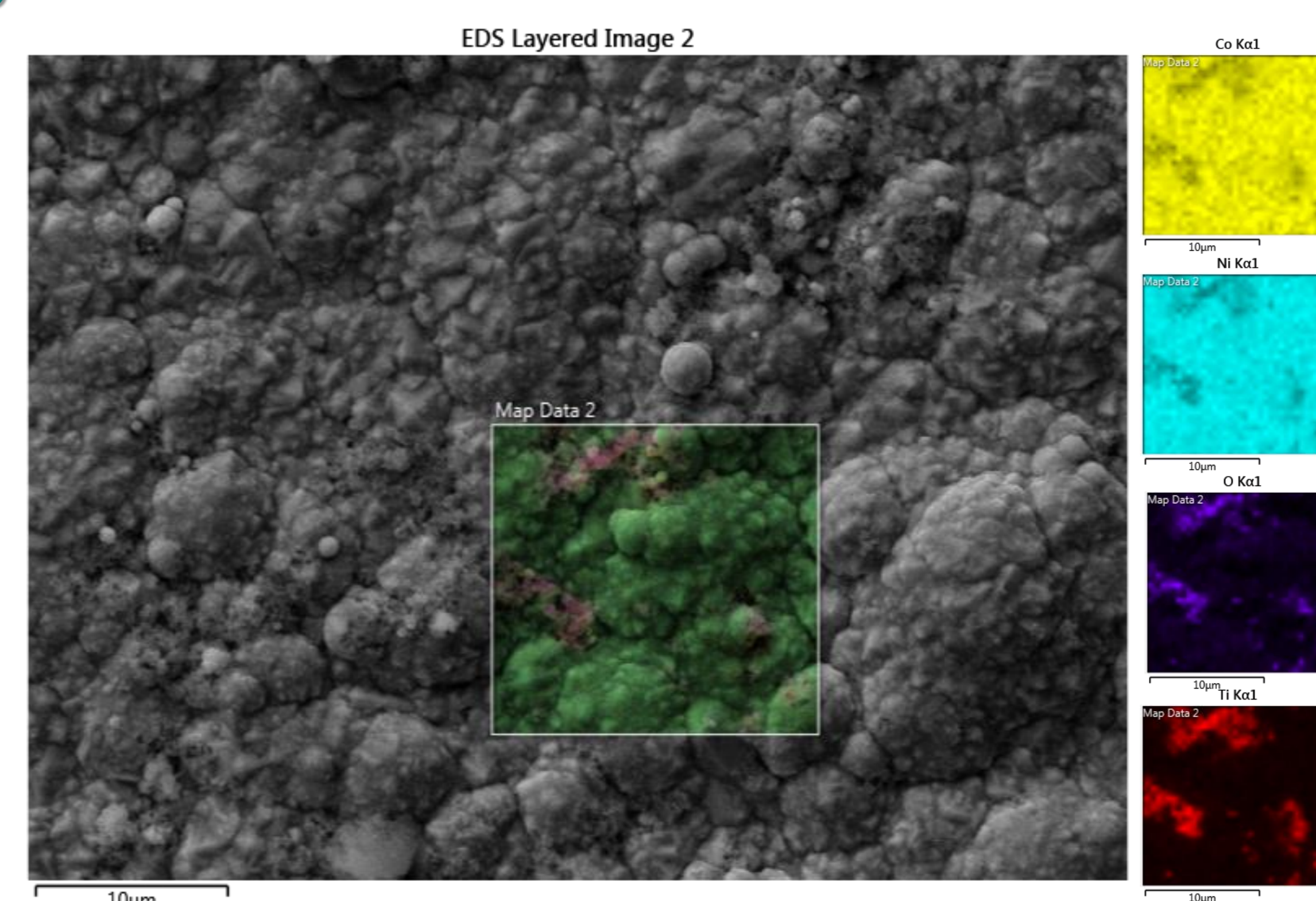
Los catalizadores se sintetizaron utilizando un baño de Níquel Strike seguido de un baño de Watts modificado con CoSO<sub>4</sub> y TiO<sub>2</sub>. La composición de los baños fue: Strike: 225 g/L de NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y HCl para ajustar el pH a 0,5. Watts modificado: 45 g/L de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 280 g/L de NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O y 35 g/L de NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 10,9 g/L CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O y 1g/L ó 3 g/L de TiO<sub>2</sub>. La síntesis se llevó a cabo en un electrodo plano de acero AISI 316L con un área de 4 cm<sup>2</sup> pulido y desengrasado química y electroquímicamente. Se utilizó una celda electroquímica convencional de dos electrodos termostataza a 50 °C, utilizando un contraelectrodo de níquel masivo de alta área. La corriente faradaica aplicada durante la síntesis fue de -0,05 Acm<sup>-2</sup> durante 1800s para el Strike y de 2700 s para Watts con el fin de obtener un depósito con un espesor de alrededor de 75 µm. Las voltametrías cíclicas fueron medidas en KOH 1 M a 25 y 50 °C en una celda de tres electrodos, utilizando un contraelectrodo de platino de gran área superficial y Electrodo de Calomel Saturado (ECS) como electrodo de referencia.

## Resultados y Discusión

### Imágenes SEM y Mapeo EDS

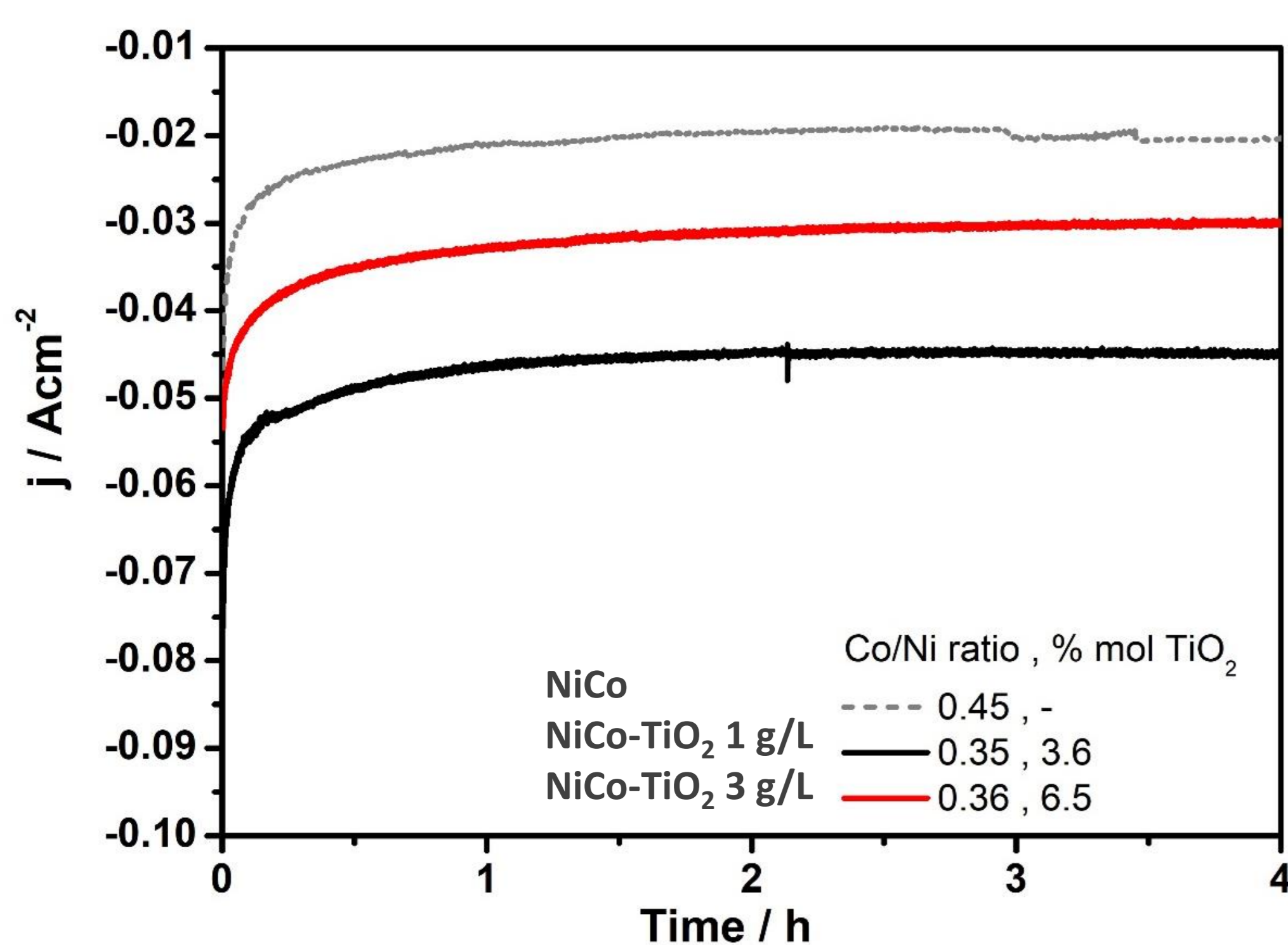


Electrodo	EDS % mol			
	Ni	Co	Ti	Co % en NiCo
NiCo	69.0	31.0	-	31.0
NiCo-TiO <sub>2</sub> 1 g/L	71.6	24.0	4.4	25.1
NiCo-TiO <sub>2</sub> 3 g/L	72.5	21.1	6.4	22.5

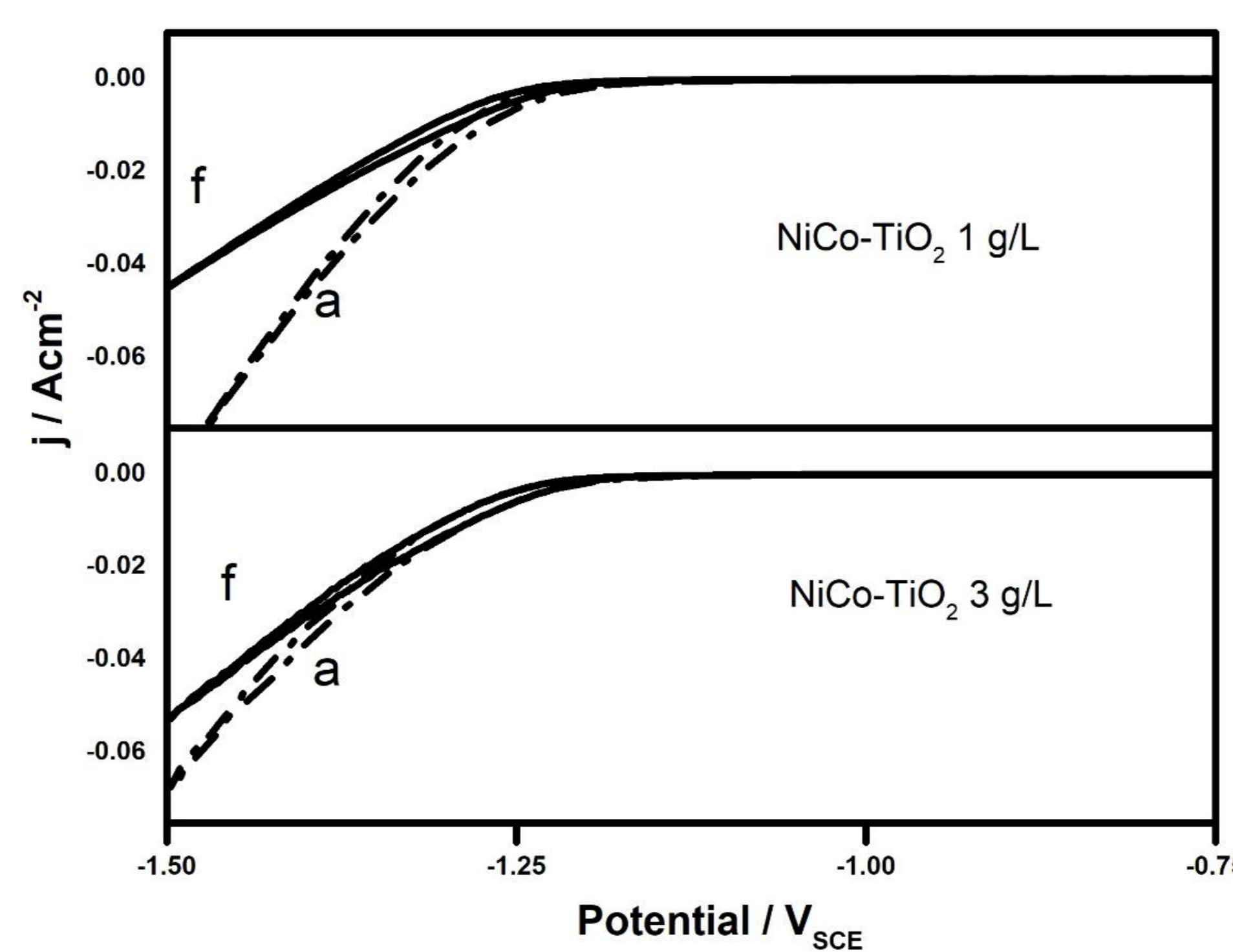


### Evaluación de la Eficiencia para la Generación de Hidrógeno (HER)

Experimentos de cronoamperometría fueron realizados a -1,5 V<sub>SCE</sub> durante 4 h a 298 K en KOH 1 M.



Voltametrías cíclicas de los diferentes catalizadores medidas en KOH 1 M a 25 °C y 5 mVs<sup>-1</sup>. (f) corresponde a los catalizadores frescos y (a) una vez envejecidos.



Electrocatalizador	E <sub>eq</sub> (V vs SCE)	j <sub>0</sub> (µA .cm <sup>-2</sup> )	-b (mVdec <sup>-1</sup> )	δ (s <sup>-1</sup> )	j a -1.5 V vs SCE (A cm <sup>-2</sup> )	Act. envejecido (%)
NiCo <sup>29</sup>	-0.77	35.5	142	1.00x10 <sup>-3</sup>	-0.053	-32
NiCo-TiO <sub>2</sub> 1 g/L f	-0.72	1.3	122	-2.6x10 <sup>-5</sup>	-0.044	
NiCo-TiO <sub>2</sub> 1 g/L a	-0.79	7.1	112	---	-0.085	93
NiCo-TiO <sub>2</sub> 3 g/L f	-0.76	0.7	134	4.59x10 <sup>-4</sup>	-0.053	
NiCo-TiO <sub>2</sub> 3 g/L a	-0.79	2.2	136	---	-0.067	26

### Conclusiones

- Los compuestos de NiCo-TiO<sub>2</sub> presentaron una mayor actividad catalítica para HER durante las caracterizaciones cronoamperométricas, en comparación con los catalizadores de NiCo y Ni-TiO<sub>2</sub>, sintetizados con el mismo método.
- Se encontraron importantes procesos de activación de los electrodos de NiCo-TiO<sub>2</sub> tras su envejecimiento por cronoamperometría, llegando a aumentar hasta un 90% la densidad de corriente de generación de hidrógeno. El rendimiento aumenta también cuando se mide su actividad catalítica a 323 K en comparación al obtenido a 298 K.
- Este material presenta, además, un menor coeficiente de desactivación en las dos proporciones de TiO<sub>2</sub> (1 y 3 g/L) respecto a la aleación de NiCo, evidenciando una alta estabilidad. Esto también se sustenta con los resultados obtenidos por espectroscopía Raman donde no se observa la formación de óxidos y/o hidróxidos de Ni y Co.
- El catalizador de NiCo-TiO<sub>2</sub> preparado con una concentración de 1 g/L presentó el mejor rendimiento para la HER en medio alcalino.
- El desarrollo de estos nuevos materiales abre una nueva gama de combinaciones aumentando la sinergia y maximizando el uso de las propiedades del material.