

Electrocatalizadores de Ni_xP soportados sobre nanofibras de carbono electrohiladas

P. Cabrera-Reyes¹, K. M. Pabón-Román², **R. Ruiz-Rosas¹**, J.M. Rosas¹, J. Rodríguez-Mirasol¹, T. Cordero¹, E. Morallón², D. Cazorla-Amorós²

¹ Departamento de Ingeniería Química e Instituto Universitario de Materiales y Nanotecnología, IMANA, Universidad de Málaga, Campus de Teatinos 29010, Málaga, España

² Instituto Universitario de Materiales. Universidad de Alicante, 03690 San Vicente del Raspeig, Alicante, España

ramiro@uma.es

Palabras clave: nanofibras de carbono, electrohilado, electrólisis de agua, fosfuros de níquel.

Introducción

El desarrollo de electrocatalizadores basados en metales de transición para la electrólisis del agua es uno de los retos para mejorar la sostenibilidad de este proceso. Los fosfuros de níquel han demostrado una actividad notable y elevada estabilidad en esta aplicación, aunque tradicionalmente se emplean en su síntesis rutas hidrotermales con empleo de reactivos de elevado coste, disolventes tóxicos o no renovables, o con bajos rendimientos de preparación. Adicionalmente, es necesario soportar estas fases activas en soportes de elevada conductividad y con carácter hidrófobo, que permitan separar el agua de los gases generados, añadiendo pasos de síntesis y costes adicionales.

En este trabajo se propone desarrollar electrocatalizadores de fosfuros de níquel basados en fibras de carbono obtenidas a partir del electrohilado de disoluciones de lignina con PVP en ácido acético.

Experimental

El electrocatalizador FCNiP se preparó mediante electrohilado coaxial de disoluciones concentradas de lignina organosolv en ácido acético. Se añadió polivinilpirrolidona (PVP) como aglomerante, así como acetato de níquel -Ni(Ac)₂- y ácido fosfórico en relación atómica P:Ni de 1.5, con objeto de conseguir una carga final de fase activa de 10% en peso. La disolución de lignina se alimenta por la aguja interna a 1.8 ml/h, con un caudal 0.35 ml/h de acético por la externa para mantener estable el hilado de fibras, empleando una diferencia de potencial entre aguja y colector de 15 kV. Las fibras se recuperaron en forma de fieltro y se termoestabilizaron en aire a 200 °C previamente a la etapa de carbonización, realizada en atmósfera de N₂ a 900 °C. A modo de control, se prepararon para su posterior caracterización las fibras de carbono libre de fase activa, así como tres electrocatalizadores adicionales: **i)** catalizador resultante de activación de FCNiP tratamiento en atmósfera de CO₂ a 800 °C por 1 hora. **ii)** Síntesis de electrocatalizador en polvo, siguiendo el mismo protocolo (composición de disolución de partida, programa térmico de estabilización y carbonización) descrito con anterioridad. **iii)** Síntesis de soporte de fibras de carbono por el mismo procedimiento, pero en ausencia de los precursores de la fase activa, seguido de impregnación húmeda del soporte obtenido con una disolución de H₃PO₄ y Ni(Ac)₂ en ácido acético y tratamiento térmico en atmósfera de N₂ a 700 °C durante 2 horas.

Los electrocatalizadores resultantes fueron dispersados en tintas y depositados sobre un electrodo de disco rotatorio, para su caracterización mediante voltametría de barrido lineal en las reacciones de reducción de oxígeno (ORR), de formación de hidrógeno (HER) y de formación de oxígeno (OER) en medio alcalino (0.1 M KOH).

Resultados y Discusión

El electrocatalizador FCNiP presenta una morfología fibrilar, con diámetros de 1-2 μm , un carácter microporoso (S_{BET} de $1010 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $V_{\text{DR}}^{\text{N}_2}$ $0.48 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) y una distribución heterogénea del níquel, con mayor concentración en el interior de las fibras de acuerdo a las diferencias observadas entre los valores obtenidos con las técnicas XRF y XPS. El patrón de difracción de rayos X confirma la obtención de fases cristalinas de Ni_3P (Figura 1A). El tratamiento en atmósfera de CO_2 aumento un 30% el S_{BET} y generó mesoporosidad de carácter estrecho, sin apenas alterar la morfología fibrilar, incrementando también la concentración de Ni detectada en superficie por XPS. Asimismo, se observó un cambio en la fase cristalina de fosfuro de níquel, apreciándose la formación de Ni_{12}P_5 (Figura 1A).

La caracterización electroquímica reveló una mayor actividad para el catalizador FCNiP que para los catalizadores obtenidos por síntesis en ausencia de electrohilado (en polvo) o por depósito por impregnación húmeda (en dos pasos), Figura 1B y C. Sin embargo, la activación en CO_2 del catalizador sí se tradujo en una mejora de sus prestaciones catalíticas en ORR (potencial a -0.1 mA cm^{-2} de 0.81 a 0.85 V) y de HER (potencial a 10 A g^{-1} de -0.46 a -0.40 V), sin alterar significativamente la actividad en OER (potencial a 10 A g^{-1} de 1.66 a 1.68 V).

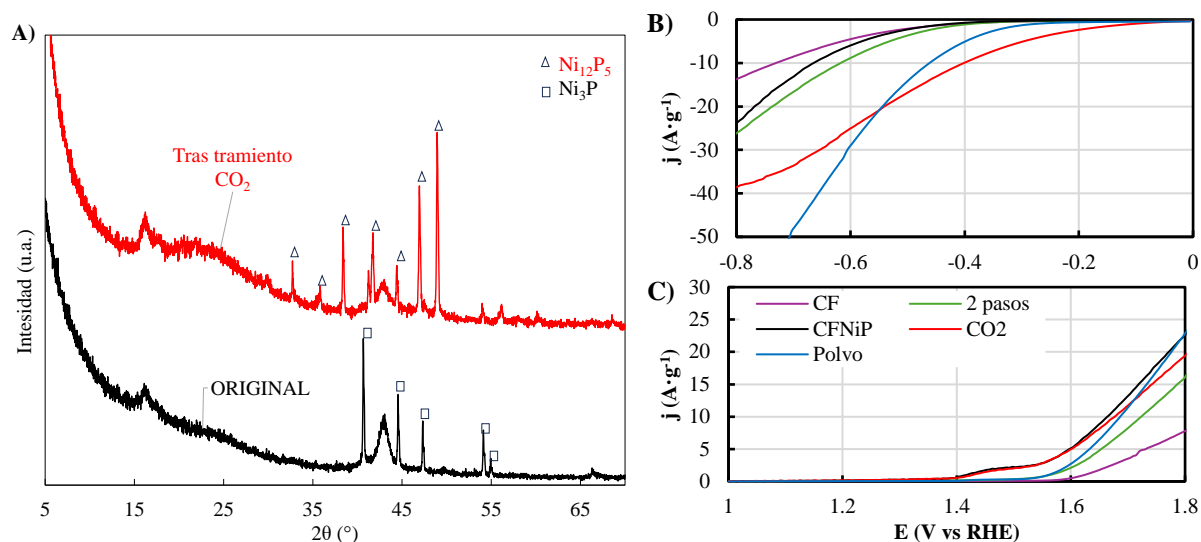


Figura 1. A) Patrón de difracción de rayos X del catalizador FCNiP original (curva negra) y tras su tratamiento en CO_2 . B) Curvas OER y C) HER para las fibras de carbono sin fase activa, catalizador FCNiP, catalizador tratado en CO_2 , preparado en polvo y preparado en dos pasos.

Conclusiones

Los resultados obtenidos demuestran que es posible realizar una síntesis de electrocatalizadores (conjunto de fase activa y soporte colector) de fosfuro de níquel por incorporación directa de los precursores en una disolución de lignina seguida de electrohilado y carbonización. La síntesis directa obtiene resultados superiores a una realizada con depósito de la fase activa sobre fibras de carbono. La comparación con la síntesis en polvo confirma que el uso de electrohilado es necesario para obtener un catalizador de elevada actividad. Una activación en CO_2 del electrocatalizador electrohilado permite generar porosidad adicional que hace accesible la fase activa, mejorando la actividad en HER y ORR.

Agradecimientos: Los autores agradecen el apoyo económico al MCIN/AI a través de los proyectos PID2022-140844OB-I00 y PID2024-156796OB-I00 (MCIN/AEI/10.13039/501100011033 y ERDF/UE). P. C. R. agradece a la Universidad de Málaga la financiación de su contrato predoctoral. KMPR agradece a la GV por su contrato Santiago Grisolia (GRISOLIAP/2021/033).