

UTILIZACIÓN DE UN MODELO MATEMÁTICO DE LA REACCIÓN HER PARA DETERMINAR DISTINTAS CARGAS DE Pt EN ELECTRODOS Pt/C

Laura Ortega Chávez^{1*}, Eduardo Herrera Peraza², Ysmael Verde Gómez³

¹Instituto Tecnológico de Chihuahua II, Av. de las Industrias 11101, Chihuahua, Chih., México

²Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua C. P. 31109, Chihuahua, Chih., México

³Instituto Tecnológico de Cancún, Av. Kabah Km. 3, Cancún, Quintana Roo, México

*Tel (614) 4425021, fax (614) 4425014, laura.ortegach@gmail.com

Modalidad: oral

RESUMEN

En la preparación de electrodos de Pt/C uno de los aspectos relevantes es su caracterización, particularmente la posibilidad de determinar la carga efectiva de platino disponible para llevar a cabo una reacción, a través de una técnica no destructiva. La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una técnica que proporciona mediciones de alta precisión, produciendo una respuesta indefinidamente estable sin modificar grandemente el sistema bajo estudio. El presente trabajo propone la utilización de un modelo matemático de la reacción de evolución del hidrógeno (HER), llevada a cabo en platino soportado en carbón, validado a través de datos experimentales obtenidos de la aplicación de la técnica EIS a electrodos con distintas cargas de Platino, en un amplio rango de frecuencias y a cinco distintos sobrepotenciales. El modelo toma en cuenta aspectos cinéticos, difusivos y de adsorción, permitiendo además la obtención de las constantes de velocidad para cada paso de la reacción HER, en cada uno de los electrodos utilizados. Aunque esta metodología solamente fue utilizada para electrodos de Pt/C sugiere una aplicación mucho más amplia a electrodos que contengan cualquier metal que evolucione hidrógeno, con modificaciones mínimas para cada caso particular.

Palabras clave: Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, modelación, Evolución del Hidrógeno, caracterización, Pt/C.

1.- Introducción

Dentro de la ciencia de materiales, un aspecto relevante en la preparación de electrodos en los cuales se pretende llevar a cabo determinada reacción electroquímica, comprende la utilización de técnicas no destructivas para la caracterización de dichos electrodos. Específicamente en la utilización de electrodos de Pt/C es importante la determinación de la carga efectiva del platino disponible para llevar a cabo alguna reacción específica.

La voltametría cíclica (CV) es una de las técnicas electroanalíticas mas comúnmente utilizadas para el estudio de especies electroactivas por su gran versatilidad y la posibilidad de determinar parámetros cinéticos [1-2] pero no resulta muy adecuada en análisis cuantitativos [3]. La voltametría cíclica resulta útil en la detección de hidrógeno depositado a bajo potencial (UPD H), es decir a potenciales por encima del potencial termodinámico reversible E_{HER}^0 de la reacción de evolución del hidrógeno (HER), pero resulta totalmente improcedente para la detección del hidrógeno depositado a sobrepotencial (OPD H), potenciales por debajo del potencial E_{HER}^0 .

Está reportado en la literatura que el UPD H no está involucrado en la reacción HER y que el OPD H es una especie intermedia del proceso HER [4], el cual puede ser descrito mediante los siguientes pasos:



Donde H^+ es el ión hidrógeno, M es el metal utilizado como catalizador, e^- el electrón transferido al ión hidrógeno, MH_{ads} representa el hidrógeno adsorbido en la superficie del metal y H_2 es el hidrógeno molecular formado y que finalmente será desprendido de la superficie del electrodo y difundido a través del electrolito.

En diferentes trabajos se menciona que el OPD H puede ser determinado a través de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) [5-7]. Esta técnica ha sido utilizada en múltiples aplicaciones en el área de materiales, baterías y celdas de combustible [8]. Dentro de las principales ventajas que muestra EIS se encuentra la posibilidad de describir procesos diferentes ocurriendo a distintas velocidades, separando varios procesos elementales (reacciones electroquímicas, adsorción de productos, transporte de materiales, etc.), además de proporcionar mediciones de alta precisión produciendo respuestas indefinidamente estables sin modificar grandemente el sistema bajo estudio.

El presente trabajo que es continuación del presentado por Ortega *et al.* [7], condujo a la determinación de concentraciones “efectivas” de Pt/C utilizado para llevar a cabo la reacción HER, a través de la aplicación de un modelo matemático [7,9], alimentado con datos experimentales obtenidos a partir de diversas técnicas electroquímicas, y validado por medio de los resultados derivados de las mediciones de impedancia, aplicadas a cuatro electrodos con distintas cargas de catalizador, a cinco diferentes sobrepotenciales y en un amplio rango de frecuencias.

Adicionalmente fue posible la determinación de las constantes de velocidad de cada uno de los procesos involucrados en la reacción HER, considerando aspectos cinéticos, difusivos y de adsorción [5,7], específicas para cada uno de los electrodos preparados con diferentes cargas de catalizador.

2.- Mediciones Experimentales

En el trabajo experimental se utilizó un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo de 3 mm de diámetro (0.0707 cm^2 de área), sostenido en un cilindro de teflón, en el cual se depositaron las muestras del catalizador [5-7], empleándose ácido sulfúrico 0.5 M como electrolito.

El arreglo de la celda fue el convencional de tres electrodos y las condiciones experimentales son como las mencionadas por Ortega *et al.* [5-7] en donde se utilizó un electrodo de referencia de $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ y una placa de platino de 1.61 cm^2 como contraelectrodo.

La tinta del catalizador se preparó dispersando ultrasonicamente 40 mg de Pt/C comercial al 20% marca ETEK en 10 ml de agua tridestilada. Esta solución se diluyó posteriormente para producir tintas con menores concentraciones de platino. En todos los experimentos el volumen de solución empleado fue de 4 μ L, el cual se depositó en la superficie previamente pulida a acabado espejo del carbón vítreo. Una vez depositada la tinta sobre el electrodo se dejó secar a temperatura ambiente durante 2 horas, procediendo luego a cubrir la capa catalítica con 4 μ L de una solución de Nafion (1 mL de Nafion al 5% marca Alfa Aesar, diluido en 1 mL de agua) y nuevamente dejando secar 2 horas a temperatura ambiente. La homogeneidad de cada capa fue verificada mediante un microscopio óptico marca Olympus SZH10.

Las concentraciones de catalizador utilizadas para cada experimento y la designación de los electrodos correspondientes a cada carga se muestran en la Tabla I.

En las mediciones de impedancia la velocidad de giro del disco rotatorio se estableció en 3600 RPM y los potenciales utilizados fueron -0.038, -0.058, -0.078, -0.098 y -0.118 V con respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE), en un rango de frecuencias de 2 MHz a 0.01 Hz y una amplitud de 10mV.

Tabla I. Concentraciones de catalizador Pt/C al 20 % marca E-TEK.

Electrodo	Concentración de la de tinta (mg/ml)	Peso (mg)	Carga de Pt ($\text{mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$)
22	4	0.016	0.04526
23	2	0.008	0.02263*
13	1	0.004	0.011315
25	0.8	0.0032	0.009052

*carga comparativa a la empleada por Schmidt *et al.*, de $0.028 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ [10].

Las mediciones de potencial-corriente y voltametría cíclica para cada electrodo, se llevaron a cabo de acuerdo a lo reportado por Ortega *et al.* [7].

3.- Resultados y discusión

De mediciones potenciodinámicas se obtienen los valores necesarios para calcular las variaciones en las concentraciones de iones hidrógeno (C_{H^+}) e hidrógeno molecular (C_{H_2})

al variar el potencial, así como las constantes de velocidad del paso mas lento del proceso HER (k_{2f} y k_{2b}) [7, 11] las cuales son utilizadas como valores fijos establecidos para ser empleados posteriormente en la modelación.

Por medio de la técnica de voltametría cíclica se obtiene la carga eléctrica debida al hidrógeno adsorbido a bajo potencial (UPD H), q_1 , la cual como se ha mencionado por Bai *et al.* [11] no es la misma que la que se tendría para el hidrógeno adsorbido a sobrepotencial (OPD H), pero es proporcional a la primera y sirve como valor inicial en el proceso iterativo de ajuste.

Por ultimo, de las mediciones de impedancia se determinan ciertos parámetros como son la resistencia de la solución (R_s), la capacitancia de la doble capa eléctrica (C_{dl}) y la impedancia de Warburg (\hat{Z}_W) que también fueron posteriormente utilizados en el proceso de ajuste del modelo matemático. Las curvas corriente-potencial obtenidas a través de la modelación son comparadas con las experimentales en las figuras 1, 2 y 3 para los electrodos 22, 23 y 13 respectivamente. Para el electrodo 25 dichas curvas aparecen en el trabajo previo de Ortega *et al.* [7].

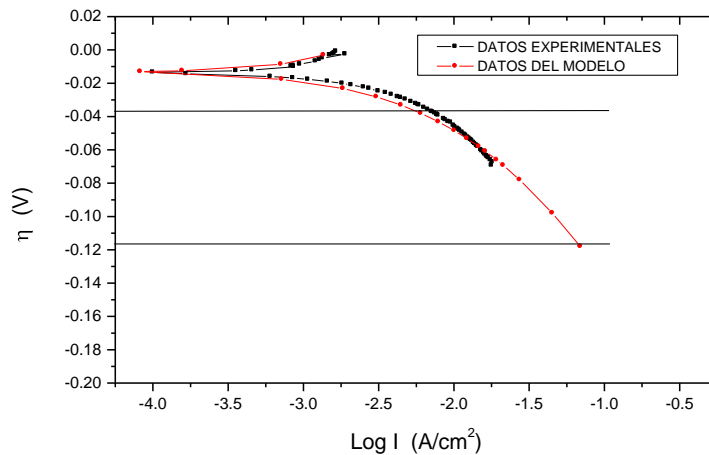


Figura 1. Curvas corriente-potencial experimental y del modelo matemático para el electrodo 22 mostrando el rango de sobrepotencial utilizado en la modelación de las curvas de impedancia.

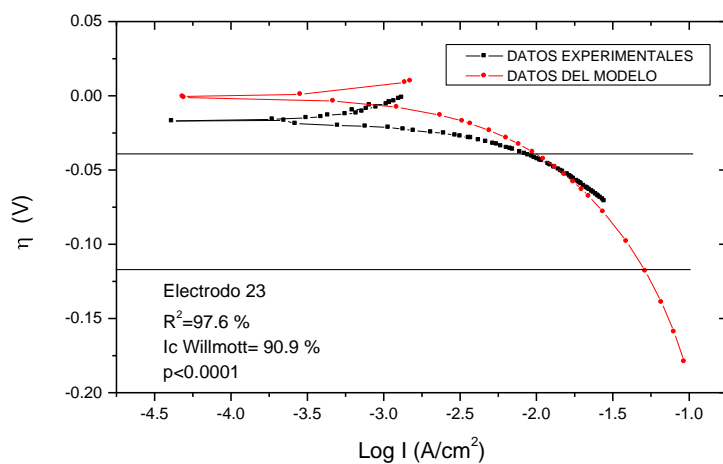


Figura 2. Curvas corriente-potencial experimental y del modelo matemático para el electrodo 23 mostrando el rango de sobrepotencial utilizado en la modelación de las curvas de impedancia.

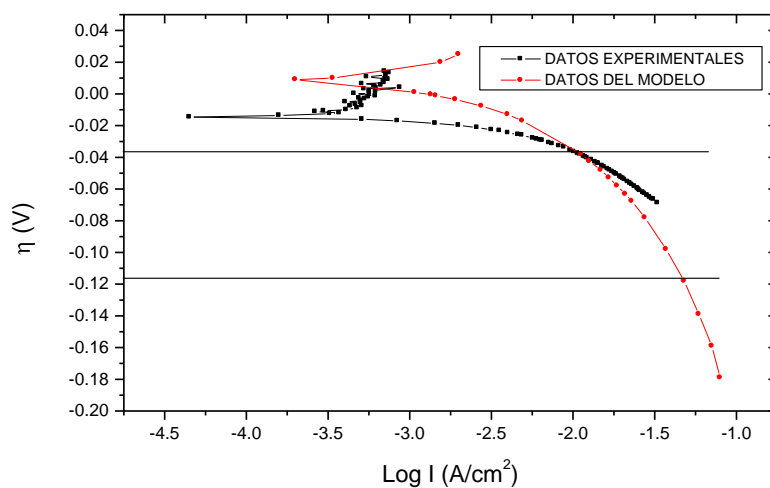


Figura 3. Curvas corriente-potencial experimental y del modelo matemático para el electrodo 13 mostrando el rango de sobrepotencial utilizado en la modelación de las curvas de impedancia.

Como muestran la Figura 1 para el electrodo 22, la modelación matemática se ajustó muy bien a los datos experimentales. Para los electrodos 23 y 13 (Figuras 2 y 3), el ajuste no fue

tan bueno en la totalidad de la curva, sin embargo es bastante aproximado en la región de sobrepotencial utilizado para la modelación de las curvas de impedancia (-0.038 a -0.118 V). Las curvas de impedancia de los datos obtenidos a partir del modelo matemático para cada electrodo a un sobrepotencial de -0.038 V, se muestran en las Figuras 4 a 6, (Diagramas de Nyquist) incluyendo las curvas de ajuste del circuito eléctrico y experimentales correspondientes, para efecto de comparación. Por cuestión de brevedad, las demás gráficas a los potenciales restantes no se muestran en este documento pero se encuentran reportadas por Ortega [5]. De igual manera la gráfica correspondiente al electrodo 25 aparece en Ortega *et al.* [7].

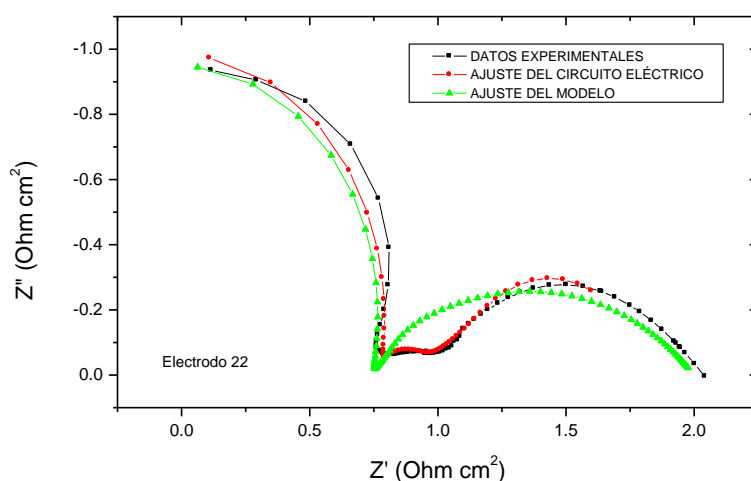


Figura 4. Diagramas de Nyquist para la modelación matemática de la reacción HER a un potencial de -0.038 V contra NHE, mostrando también el diagrama para los datos del ajuste del circuito eléctrico y experimentales (electrodo 22).

De las gráficas 4 a 6 se observa que para los electrodos 22 y 23 el ajuste del modelo matemático a los datos experimentales es razonablemente bueno, a diferencia de lo mostrado para el electrodo 13 en donde el ajuste del modelo es muy bueno.

Como puede observarse de las Figuras 4 y 5 correspondientes a los electrodos 22 y 23, el segundo semicírculo atribuible al proceso de adsorción-desorción para el modelo matemático, se muestra de mayor tamaño que el semicírculo correspondiente para los datos

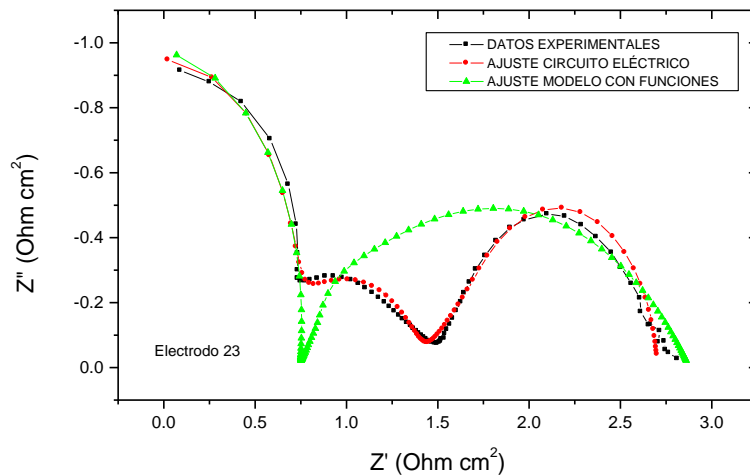


Figura 5. Diagramas de Nyquist para la modelación matemática de la reacción HER a un potencial de -0.038 V contra NHE (electrodo 23).

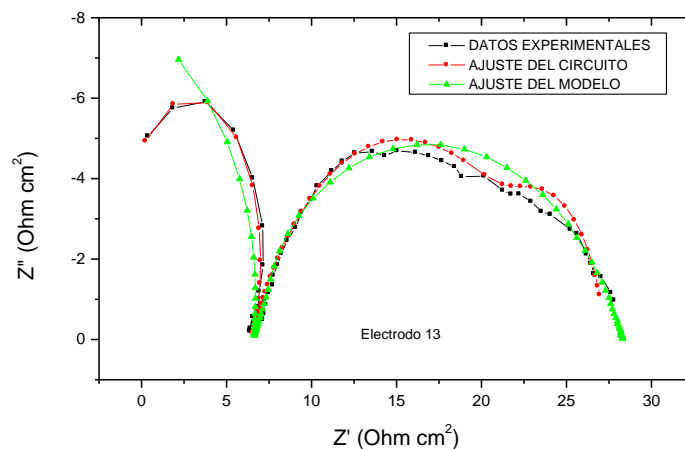


Figura 6. Diagramas de Nyquist para la modelación matemática de la reacción HER a un potencial de -0.038 V contra NHE, (electrodo 13).

experimentales, presentándose prácticamente superpuesto al tercer semicírculo. Esto se interpreta como una subestimación de los valores de los parámetros correspondientes al proceso adsorción-desorción por parte del modelo. Sin embargo cabe aclarar que para cada

electrodo en particular, el conjunto de valores de las constantes de velocidad y la carga eléctrica debida a la adsorción del hidrógeno ($k_{1f}, k_{1b}, k_{2f}, k_{2b}, k_{3f}, k_{3b}$ y q_1) es el mismo para todos los potenciales y en todo el rango de frecuencias de los diagramas de Nyquist y adicionalmente dichos valores también son aplicables a la curva potenciodinámica correspondiente al electrodo en cuestión. Este hecho permite considerar que la determinación de los distintos parámetros realizada a través del modelo, de ninguna manera arroja resultados triviales [11].

Las constantes de velocidad así como la carga eléctrica debida a la adsorción del hidrógeno en la superficie del catalizador determinadas a partir de la modelación matemática se muestran en la Tabla II [5].

<i>Tabla II. Constantes de velocidad determinadas a partir del modelo matemático</i>				
Constantes de velocidad ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) y Carga eléctrica (C/cm^2)	Electrodo 22	Electrodo 23	Electrodo 13	Electrodo 25
k_{1f}	2.2×10^{-5}	1.15×10^{-5}	1.1×10^{-5}	4×10^{-6}
k_{1b}	2.9×10^{-5}	1×10^{-5}	8.6×10^{-6}	8.3×10^{-6}
k_{2f}	6.7×10^{-6}	4.1×10^{-6}	2.6×10^{-6}	2.5×10^{-7}
k_{2b}	8×10^{-3}	4.4×10^{-3}	2.7×10^{-3}	1.7×10^{-4}
k_{3f}	1.4×10^{-5}	7.5×10^{-7}	6×10^{-7}	3.5×10^{-7}
k_{3b}	7×10^{-6}	4.8×10^{-7}	4×10^{-7}	3×10^{-7}
q_1	0.16	0.03	0.011	0.009

De la Tabla II podemos observar que las constantes de velocidad más grandes corresponden al electrodo con mayor carga de platino (electrodo 22) y van disminuyendo conforme disminuye la carga de catalizador. Esto nos indica como era de esperarse, que las velocidades de reacción sean mayores para concentraciones de platino superiores. Una observación importante relativa a la sensibilidad de los valores de las constantes de velocidad utilizados en el proceso iterativo, es que las constantes k_{1f} y k_{1b} , resultan ser las de mayor peso ya que cualquier cambio pequeño en su valor, modifica enormemente el valor de la impedancia total [12]. También se puede observar que los valores de las

constantes de velocidad correspondientes al paso 2 (k_{2f} y k_{2b}) fueron los calculados originalmente a través del ajuste de las curvas potenciodinámicas para cada electrodo, que como ya se mencionó corresponde al paso mas lento de la reacción HER, siendo los valores de k_{2f} los mas pequeños de todas las constantes de velocidad. Los valores de k_{2b} son los mas altos de todas las constantes, lo cual hace que la velocidad de la reacción del paso 2 en el sentido inverso sea mucho mayor que la velocidad de dicha reacción en el sentido directo, provocando el efecto global de hacer aún mas lento el paso 2.

En la Figura 7 se muestra la variación de la carga eléctrica debida a la adsorción de hidrógeno con respecto a la variación de la carga o concentración de platino. A mayor carga de platino mayor carga eléctrica. Esta relación se ajusta a una función Boltzman Sigmoial, determinada mediante el programa ORIGIN el cual calcula también la bondad de dicho ajuste, arrojando un valor de Chi cuadrada sumamente pequeño (cercano a cero) indicando con ello un excelente ajuste de la función propuesta.

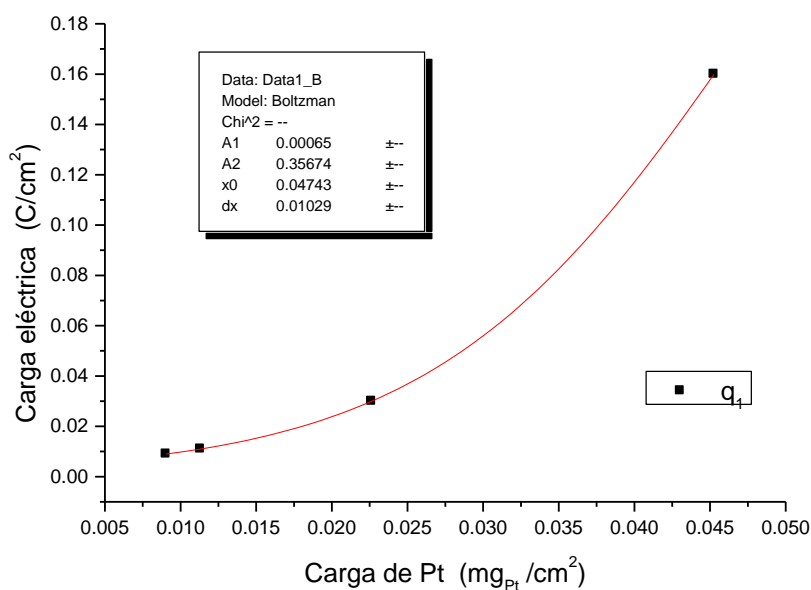


Figura 7. Variación de la carga eléctrica con la variación de la carga o concentración de platino.

También aparece en el recuadro de la Figura 7, los cálculos de cada uno de los parámetros que definen la función Boltzman Sigmoidal, así como el valor de sus errores que nuevamente son muy cercanos a cero, reiterando con ello el excelente ajuste logrado.

La función Boltzman Sigmoidal esta definida como

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{\frac{(x-x_0)}{dx}}} + A_2 \quad (4)$$

en donde A_1 corresponde al valor inicial de la curva, A_2 es el valor final de la curva, x_0 es el valor de x para el valor y_{50} y dx es el ancho de la curva.

Un resultado importante es el valor del parámetro $A_1 = 0.00065$ (extremo de la curva). Este valor se encuentra muy cercano a cero lo cual nos indica que el valor del eje y (carga eléctrica) cuando tenemos una concentración de platino de $0 \text{ mg}_{\text{Pt}}/\text{cm}^2$ es $\cong 0 \text{ C}/\text{cm}^2$.

La obtención de esta última relación nos permite predecir a través de las mediciones de la carga eléctrica debida a la adsorción del hidrógeno, distintos valores de carga de platino proporcionando así una cuantificación de dicho parámetro.

4.- Conclusiones

En este trabajo se logró la obtención de varios de los parámetros involucrados en la reacción de evolución del hidrógeno entre ellos de manera relevante, las velocidades de reacción y la carga eléctrica debida a la adsorción del hidrógeno, para varios electrodos que presentaban distintas cargas de catalizador. Todo esto se llevó a cabo mediante la aplicación de una metodología que involucra mediciones experimentales de diferentes técnicas electroquímicas, en conjunción con las mediciones de impedancia electroquímica EIS, para luego mediante un proceso iterativo hacer un ajuste a un modelo matemático propuesto [7].

El resultado mas importante lo constituye la posibilidad de relacionar la carga de platino con un parámetro que se encuentra de manera explícita en la función de impedancia (carga eléctrica), lo cual nos permite hacer inferencias con respecto a valores de carga de platino

que no se contemplaron, es decir nos abre la posibilidad de utilizar la técnica de impedancia como una herramienta para poder cuantificar las cargas o concentraciones utilizadas en los electrodos de una manera rápida y confiable.

Los resultados obtenidos también abren la posibilidad de caracterizar distintos catalizadores que evolucionen hidrógeno, obteniendo importantes parámetros electroquímicos necesarios para el desarrollo de uno de los aspectos tecnológicos claves en las celdas de combustible así como en electrolizadores.

5.- Agradecimientos

Queremos agradecer de manera muy especial al Instituto Tecnológico de Chihuahua II por todo el apoyo brindado para el logro de este proyecto.

6.- Referencias

- [1] P. T. Kissinger, H. W. R., *Chemical education* 60, 702, (1983).
- [2] E. Horwood, *University of Southampton*, (1990).
- [3] *Princeton Applied Research, Electrochemical Instruments Group*, A review of techniques for electrochemical analysis, (1986)
- [4] G. Jerkiewicz, *Prog. Surface Science*, 57, 2, 137 (1998)
- [5] L. Ortega, *Tesis Doctoral*, CIMAV, Chih. (2009)
- [6] L. Ortega, E. Herrera, Y. Verde, *J. New Mat. Electrochem. Syst.*, 11, 2, 125 (2008)
- [7] L. Ortega Chávez, E. Herrera Peraza, Y. Verde Gómez, *J. New Mat. Electrochem. Syst.*, (2009), en prensa
- [8] J. R. Selman and Y. P. Lin, *Electrochim. Acta*, 38, 14, 2063 (1993)
- [9] L. Ortega, E. Herrera, G. Alonso, L. Manzanarez, Y. Verde, A. Keer, *Rev. Int. Contam. Ambient.* 24, 21 (2008)
- [10] T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, G. D. Stab, P. M. Urban, D. M. Kolb, R. J. Behm, *J. Electrochem. Soc.*, 145, 7, 2354 (1998)
- [11] L. Bai, D.A. Harrington and B.E. Conway, *Electrochim. Acta*, 32, 12, 1713 (1987)
- [12] D. A. Harrington and B.E. Conway, *Electrochim. Acta*, 32, 12, 1703 (1987)