

Kinetic Behavior of The Hydrogen Evolution Reaction in Polyaluminum Chloride (PACl) and Polyacrylamide (PAM) Aqueous Solutions.

E. Reyes-Sandoval, J.C. Fuentes-Aceituno*, M. J. Castro-Román

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN, Unidad Saltillo,
Av. Industria Metalúrgica # 1062, Parque Industrial Ramos Arizpe,
Ramos Arizpe, Coahuila, 25900, México.

*Tel: 8444389600, Ext 8512 mail: juan.fuentes@cinvestav.edu.mx

ABSTRACT

The hydrogen evolution reaction (HER) is one of the most studied and important electrochemical reactions in nature, due to the potential application of molecular hydrogen H_2 as a green fuel as well as the new promising utilization of monoatomic hydrogen species $H\bullet$ (intermediate product of HER) as a powerful reducing agent to carry out the electrocatalytic hydrogenation reaction of sulfide minerals. Consequently, knowledge about aqueous catalysts which promote an increase in the HER kinetics is necessary to find suitable solution conditions which can be employed to operate efficiently a Water Electrolysis Cell. In this investigation a kinetic-mechanistic study of the HER was carried out employing a carbon paste electrode with different aqueous solutions containing polyaluminum chloride (PACl) and polyacrylamide (PAM) as catalysts. Cathodic Linear Polarizations revealed a catalytic effect of PACl and PAM on the HER kinetics. Furthermore conductivity measurements showed that both polymeric catalysts lowered the solution electrical resistivity. It was also found that a reduction in the pH is necessary to promote an increase in the cathodic currents for producing H_2 and $H\bullet$ in a selective manner. Analyses of Tafel plots and the charge transfer coefficients, revealed two electrical potential zones where the monoatomic hydrogen can be recombined chemically or electrochemically to H_2 as the rate determining step at low PACl and PAM concentrations. On the other hand, an increase in the pH and PACl or PAM concentration promotes a chemical recombination to H_2 as the rds with charge transfer coefficients similar to an activationless process. Finally, it was determined that PACl is more efficient than PAM as an aqueous catalyst for producing $H\bullet$ and H_2 .

1. Introducción

En la actualidad, es bien sabido en la comunidad científica que los seres humanos requieren de combustibles alternativos verdes para la realización de sus actividades comunes. Si bien es cierto que actualmente aún se cuentan con reservas petroleras en el país, en un futuro muy próximo estas reservas irán en decaimiento, y como es de esperarse ninguna sociedad puede subsistir consumiendo más de lo que genera, lo que nos lleva a pensar en el término de sustentabilidad energética; de tal forma que como miembros de esta sociedad estamos obligados a desarrollar combustibles verdes que nos permitan sustituir el consumo de gasolinas en el mundo. En este sentido, la investigación se ha enfocado principalmente en estudiar la reacción de evolución de hidrógeno (o HER por sus siglas en inglés); con la finalidad de encontrar nuevos materiales electrocatalíticos y condiciones de solución que permitan incrementar la producción de hidrógeno como combustible verde en celdas de generación de energía [1-5]. Desde el punto de vista mecanístico se ha encontrado que la HER ocurre a través de las siguientes reacciones elementales:

Paso elemental de descarga de protones a hidrógeno monoatómico adsorbido en el material catódico o reacción de Volmer (ver ecuación 1)



Posteriormente los átomos de hidrógeno pueden recombinarse vía química mediante la reacción homolítica de Tafel (ecuación 2) o electroquímica mediante la reacción heterolítica de Heyrovsky (ecuación 3) para formar hidrógeno molecular.



Diversos investigadores han encontrado estos dos tipos de recombinación en los átomos de hidrógeno, y se ha visto que están íntimamente ligados con el tipo de material catódico que se utilice [1]. De manera particular se ha encontrado que los materiales catódicos compuestos de platino u oro, presentan un mecanismo de recombinación química, lo cual sugiere que estos materiales promueven la formación rápida de átomos de hidrógeno sobre su superficie [2-4]. Recientemente, Fuentes-Aceituno y Lapidus [1] encontraron que la formación de hidrógeno monoatómico depende fuertemente del potencial catódico aplicado, inclusive del material, de esta forma en su investigación muestran, que el aluminio, es un material capaz de generar hidrógeno molecular a través de una recombinación electroquímica, mientras que los cátodos de cobre y carbón presentan un mecanismo de recombinación química, lo cual sugiere la formación rápida de hidrógeno monoatómico. En este sentido pareciera ser

que un cátodo de carbón podría ser benéfico para producir selectivamente cualquiera de las dos especies de hidrógeno: monoatómico o molecular. La especie de hidrógeno monoatómico tiene aplicación como un agente reductor poderoso en reacciones de hidrogenación catalítica de minerales sulfurosos y especies orgánicas [6,7]. Mientras que el hidrógeno molecular se emplea como combustible en celdas de generación de energía [8-10].

Uno de los procesos más estudiados para la generación de hidrógeno es la electrólisis del agua [11,12], casi todos los estudios emplean el agua desionizada como materia prima. Sin embargo, desde el punto de vista práctico, el agua proviene de plantas de tratamiento, en donde emplean comúnmente floculantes tales como el policloruro de aluminio (PACl) para aguas residuales domésticas, mientras que en el tratamiento de aguas residuales industriales se usa la poliacrilamida (PAM) [13-15]. Si bien es cierto que estos floculantes permiten remover la mayor parte de los contaminantes del agua, existe la posibilidad de que trazas de estos floculantes permanezcan en el agua posterior al proceso de tratamiento. Por lo que, pequeñas cantidades de estos floculantes poliméricos en el agua podrían tener algún efecto en la cinética de generación de hidrógeno, más si se considera que el agua tratada podría ser la materia prima principal para efectuar la HER.

Por tanto en la presente investigación se realizó un estudio cinético-mecanístico de la HER empleando como material catódico un electrodo de pasta de carbono, en presencia de los polímeros PACl y PAM en el agua. De esta manera se podría conocer el efecto de estos floculantes en la HER, y asimismo permitiría encontrar las condiciones de concentración de PACl y PAM, potencial catódico, así como de pH; que maximizan la cinética de producción de hidrógeno monoatómico y molecular.

2. Sección Experimental

Con la finalidad de estudiar el efecto de la presencia de los polímeros PACl y PAM en el agua sobre la cinética de la reacción de evolución de hidrógeno, se realizaron estudios de generación de hidrógeno en diferentes condiciones de la solución acuosa a nivel microelectrólisis, empleando como material catódico un electrodo de pasta de carbono. Para ello se utilizaron diferentes técnicas electroquímicas, tales como: curvas de potencial de circuito abierto (OCP), voltametrías cíclicas y lineales en dirección catódica, así como un ajuste de los datos de las polarizaciones a la representación cinética de Tafel. A continuación se describe detalladamente como se realizaron estas pruebas. Para ello se muestra en la primera sección el procedimiento general utilizado para la preparación del electrodo de pasta de carbono, mientras que en la segunda se presenta la metodología empleada para la generación electrolítica de hidrógeno:

2.1. Construcción del electrodo de pasta de carbono (CPE)

Los experimentos de generación de hidrógeno se ejecutaron empleando como sustrato (electrodo de trabajo) un electrodo de pasta de carbono (CPE por sus siglas en inglés). Para la fabricación del CPE, se colocó 1 g de polvo de grafito (Alfa Aesar, 99.9999%) en un mortero de Agata y se mezcló con el pistilo durante 20 minutos

aproximadamente. Posteriormente se agregaron 0.15 mL de aceite de silicón (Sigma Aldrich) como aglomerante y se continuó mezclando durante 30 minutos hasta obtener una pasta homogénea. Una vez preparada la pasta, se colocó en una jeringa de polietileno (jeringa de insulina) de 7 cm de largo y 0.2 cm de diámetro interior. Finalmente un alambre de cobre acoplado a uno de platino con soldadura de plata se sumergió en la pasta para establecer el contacto eléctrico.

2.2. Estudio de generación de hidrógeno

El estudio de generación de hidrógeno se realizó en una celda electroquímica convencional de tres electrodos, la cual consistió de los siguientes accesorios: un vaso de precipitado de 100 mL (Pyrex) con una tapa de teflón con tres orificios: uno para el electrodo de referencia de Ag-AgCl (Orion) en un capilar de Luggin, otro para el electrodo de trabajo (CPE) y el último para la barra de grafito (Alfa Aesar) como electrodo contador. Esta celda electroquímica se conectó a un potenciostato/galvanostato (VersaStat 4-400, PAR).

Una vez descritos el procedimiento para preparar el electrodo de pasta de carbono, así como la celda electroquímica utilizada. Enseguida se detalla la metodología científica utilizada en las pruebas electroquímicas: como una primera instancia, es importante mencionar que las soluciones acuosas empleadas en este estudio se realizaron en un matraz volumétrico de 50 mL conteniendo 0.5 o 1 mL de policloruro de aluminio (PACl, grado industrial) así como 0.15, 0.30 o 0.67 g de la poliacrilamida (PAM, grado industrial). Todas estas soluciones se prepararon con distinto valor de pH: 1 y 3.5, utilizando ácido sulfúrico para modificar el pH. Cabe señalar que la conductividad de las soluciones se midió mediante un conductímetro (Thermoscientific, Orion). Asimismo, en esta investigación se prepararon soluciones sin la presencia de los polímeros, con el fin de poder tener una comparación del efecto del PACl y PAM sobre la cinética de producción de hidrógeno en la celda electrolítica. Una vez descritas las soluciones evaluadas, a continuación se presenta el procedimiento general utilizado para realizar los estudios de electrólisis: cada una de las soluciones (sin y con los polímeros) se vertieron en la celda electroquímica, y el CPE se introdujo como electrodo de trabajo. La celda se conectó al potenciostato/galvanostato con lo cual se hicieron mediciones del potencial de circuito abierto (OCP) contra tiempo, hasta obtener lecturas de potencial en estado estacionario. Enseguida se realizaron experimentos de voltamperometría lineal y cíclica mediante barridos de potencial a 25 mV/s hacia la dirección catódica partiendo del OCP hasta un potencial de inversión E_{λ} de alrededor de -1.5 V vs Ag/AgCl, cabe señalar que para los casos de la voltametría cíclica se finalizó nuevamente el barrido de potencial en el OCP. Posteriormente los datos de E vs I obtenidos en las voltametrías lineales en sentido catódico se convirtieron a las gráficas cinéticas de Tafel E vs $\ln I$, con la finalidad de elucidar los dominios de potencial catódico en donde se puede producir selectivamente el hidrógeno monoatómico y el molecular, por otro lado con este análisis se pudieron calcular parámetros cinéticos para HER así como la naturaleza de los posibles mecanismos que ocurren en soluciones acuosas con la presencia del PACl o PAM.

3. Resultados y discusión

En esta sección, se presentan y discuten los resultados de la investigación. Cabe señalar que primero se muestra el efecto de la presencia de PACI y PAM en la descomposición catódica del agua; enseguida se presentan los resultados asociados al efecto del pH en la cinética de generación de hidrógeno y finalmente se realiza un análisis del efecto de la cantidad de los polímeros PACI y PAM en la cinética de generación de hidrógeno.

3.1. Efecto de la presencia de PACI y PAM en la descomposición catódica del agua

En una primera instancia, se decidió realizar unos voltamperogramas cíclicos en dirección catódica, con y sin la presencia del polímero PACI en el agua, esto con la finalidad de comparar su efecto sobre la cinética de producción de hidrógeno. En la Figura 1 se muestran las señales voltamperométricas para el caso de un agua con 0 y 0.5 mL del polímero PACI en un pH de 3.5, de estos voltamperogramas se puede observar que en un intervalo de potencial desde -0.5 a -1.5 V vs Ag/AgCl se tiene la descomposición catódica del agua a especies de hidrógeno, cabe señalar que este intervalo de descomposición es muy similar en ambos escenarios es decir con y sin polímero. Sin embargo es interesante notar que existe una diferencia en cuanto a la magnitud de corriente catódica registrada en cada experimento, es decir la presencia del PACI promueve mayores corrientes de descomposición del agua a hidrógeno que las que se obtienen en el caso del agua sola. Esto sugiere que el PACI favorece a la cinética de producción de hidrógeno. Por otro lado, en el caso del PACI se puede apreciar un pequeño pico de reducción aproximadamente en -0.6 V vs Ag/AgCl, posiblemente esta reducción esté relacionada con algún proceso de reducción que sufre el polímero, aunque no se descartaría que pudiera estar relacionado con la reducción de los protones a hidrógeno monoatómico tal y como se muestra en la ecuación 1.

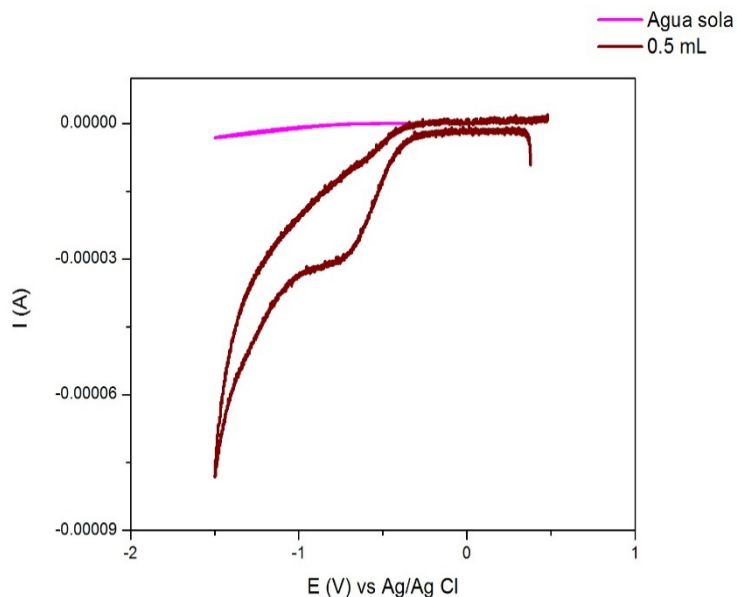


Figura 1. Comparación de los voltamperogramas cíclicos para el agua desionizada (sin polímero) y agua desionizada en presencia de 0.5 mL de PACl a 25°C y pH de 3.5.
Los voltamperogramas se realizaron barriendo el potencial a 25 mV/s partiendo del OCP hacia dirección catódica.

Por otra parte, en la Figura 2, se muestran los voltamperogramas catódicos para los casos con 0.15 y 0.30 g PAM y sin la presencia de éste en pH de 3.5. Es interesante notar que la descomposición del medio para ambos casos del PAM comienza en potenciales menos negativos al de la Figura 1, es decir las señales de reducción comienzan aproximadamente en -0.25 V vs Ag/AgCl. Desde el punto de vista de la magnitud de corriente, es posible apreciar que la presencia del PAM promueve un incremento en la corriente de reducción registrada, esto indica de igual forma que en el PACl, que este polímero favorece la cinética de reducción del agua a hidrógeno. Asimismo, se pueden apreciar pequeños picos de reducción en los voltamperogramas con PAM, estos picos pueden estar relacionados con procesos catódicos ya sea con el polímero, o inclusive con la generación de átomos de hidrógeno, pero independientemente de ello, es interesante resaltar que en potenciales de -1.5 V vs Ag/AgCl la reducción del medio se ve claramente favorecida. Al comparar la corriente de reducción con PACl y 0.15 g PAM, es posible observar que existe una mayor corriente con el PACl, esto indica que el PACl es un mejor catalizador acuoso para promover la formación del hidrógeno. Sin embargo si se incrementa la cantidad de PAM hasta 0.30 g, es posible observar la corriente máxima alcanzada fue muy similar a la del PACl. Desde el punto de vista de costos, esto no sería benéfico ya que el PACl es un polímero muy barato comparado con el PAM, adicionalmente es interesante destacar que en términos molares la cantidad de 0.5 mL PACl es igual a los 0.15 g de PAM utilizados, por lo que los 0.30 g, corresponderían inclusive a introducir una mayor cantidad del PACl, para que sean equivalentes.

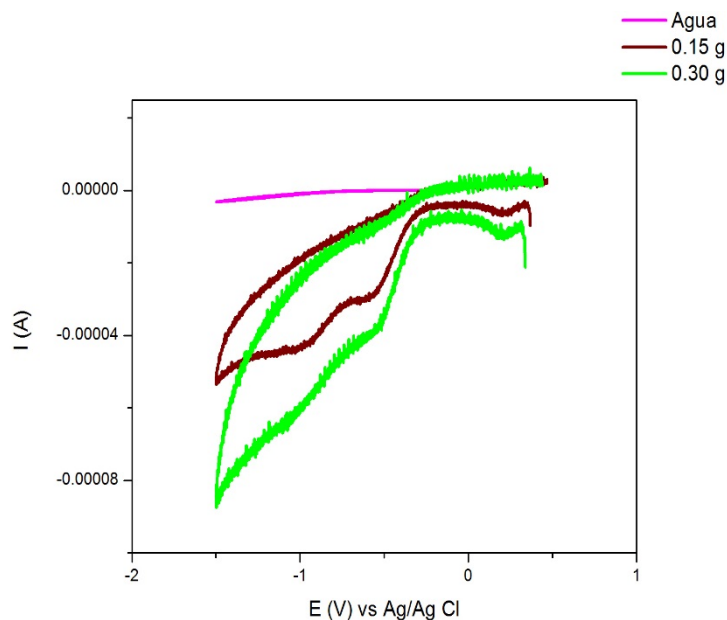


Figura 2. Comparación de los voltamperogramas cíclicos para el agua desionizada (sin polímero) y agua desionizada en presencia de 0.15 y 0.30 g de PAM a 25°C y pH de 3.5. Los voltamperogramas se realizaron barriendo el potencial a 25 mV/s partiendo del OCP hacia dirección catódica.

Hasta el momento, se ha presentado el efecto benéfico del PACl y PAM sobre la reducción del agua. Una posible explicación de este efecto catalítico, podría estar relacionado con un incremento en la conductividad de cada solución. En la Tabla 1 se muestran lecturas de la conductividad de dos soluciones acuosas que contenían al PACl y PAM, de esta tabla es evidente que la solución con PACl presentó una conductividad de 2650 $\mu\text{S}/\text{cm}$, mientras que la solución con PAM solamente alcanzó 1335 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Como se puede ver la solución con PACl es más conductora, por lo que este aumento en conductividad promueve una mejor transferencia de carga en la solución, lo que permite favorecer la cinética de producción de hidrógeno. De hecho estas observaciones, están en acorde con varias investigaciones en donde utilizan líquidos iónicos para favorecer la cinética de producción de hidrógeno [7,16]. Sin embargo, es interesante mencionar que el polímero comercial de PACl es mucho más barato, ya que está hecho a base de aluminio.

Tabla 1. Conductividad de las soluciones acuosas en presencia de 0.5 mL PACI y 0.30 g PAM.

Polímero	Conductividad / $\mu\text{s cm}^{-1}$
PACI	2650
PAM	1335

3.2. Efecto del pH en la cinética de generación de hidrógeno

En la presente sección y la posterior, se muestra información relevante en cuanto al mecanismo y la cinética de generación de hidrógeno empleando soluciones acuosas que contienen PACI y PAM a distintos valores de pH. En la Figura 3 se muestran curvas de polarización catódica o mejor conocidas como curvas Tafel para dos soluciones acuosas que contienen 0.5 mL PACI a pH de 1 y 3.5 (ver Figuras 3-A y 3-B respectivamente). De ésta se puede observar que el pH es una variable importante en cuanto a la cinética de generación de hidrógeno con este polímero; por ejemplo, si se fija un sobre-potencial catódico de -0.6 V, se puede apreciar que la corriente para el caso del pH 1 es mayor que en el escenario de pH 3.5, esta diferencia en corriente indica que la cinética de producción de hidrógeno es mayor conforme se hace más ácido el pH de la solución. Cabe mencionar que este efecto es visible inclusive en otros valores de sobre-potencial. Asimismo es interesante recalcar que el sobre-potencial requerido para activar la HER es mayor a pHs menos ácidos, por tanto sugiere que un aumento del pH necesita una mayor energía para activar la reacción de evolución de hidrógeno.

Otra característica interesante de estos experimentos, se puede hacer notar desde el punto mecanístico, En el caso más ácido de la Figura 3-A, existen tres cambios en las pendientes Tafel, de acuerdo con Fuentes-Aceituno y Lapidus (2012) [1], los cambios en las pendientes de Tafel se pueden relacionar con distintos mecanismos que ocurren en la HER. Por tanto, la primera pendiente en sobre-potenciales aproximados a -0.15 V corresponde a la etapa inicial de formación del hidrógeno monoatómico, es decir en esta región de potencial solamente se producen los átomos de hidrógeno sobre la superficie del electrodo de carbón, de hecho este resultado coincide con lo mostrado por Fuentes-Aceituno y Lapidus [1]. Posteriormente conforme se incrementa el sobre-potencial entre -0.4 y -0.8 V la pendiente se hace más negativa, es decir pasa de -0.09 a -0.34, esta pendiente de -0.34 presenta una disminución en el coeficiente de transferencia de carga tendiendo a valores cercanos a cero, lo cual se asemeja a un proceso sin activación. Aparentemente esta pendiente Tafel sería anómala, sin embargo no lo es, de hecho si se presta atención, al cambiar el potencial en esta zona no existe un cambio significativo en corriente, lo cual se debe a que en esta región una reacción química es la que controla y no una electroquímica, posiblemente esta reacción química controlante esté relacionada con la recombinación química de hidrógeno monoatómico a molecular como etapa controlante del mecanismo. Al seguir incrementando el sobre-potencial a valores más catódicos, se observa un tercer cambio de pendiente, de hecho se hace menos negativa, pasa de -0.34 a -0.26, el cual está relacionado con un

cambio en la etapa controlante del mecanismo, de hecho se observa que in incremento del potencial desde -0.8 a -1.2 V promueve un incremento en la corriente catódica, este comportamiento está relacionado con mecanismo en donde la recombinación electroquímica de hidrógeno monoatómico a molecular es la etapa controlante. Cabe señalar que estas tres etapas del mecanismo se presentan también en una solución con pH de 3.5. Sin embargo es interesante notar que la pendiente de la etapa en donde controla la recombinación química de los átomos de hidrógeno a hidrógeno molecular es todavía aún más pronunciada (pendiente de -1.888), lo cual indica que se favorece más la recombinación química conforme se hace menos ácido el pH.

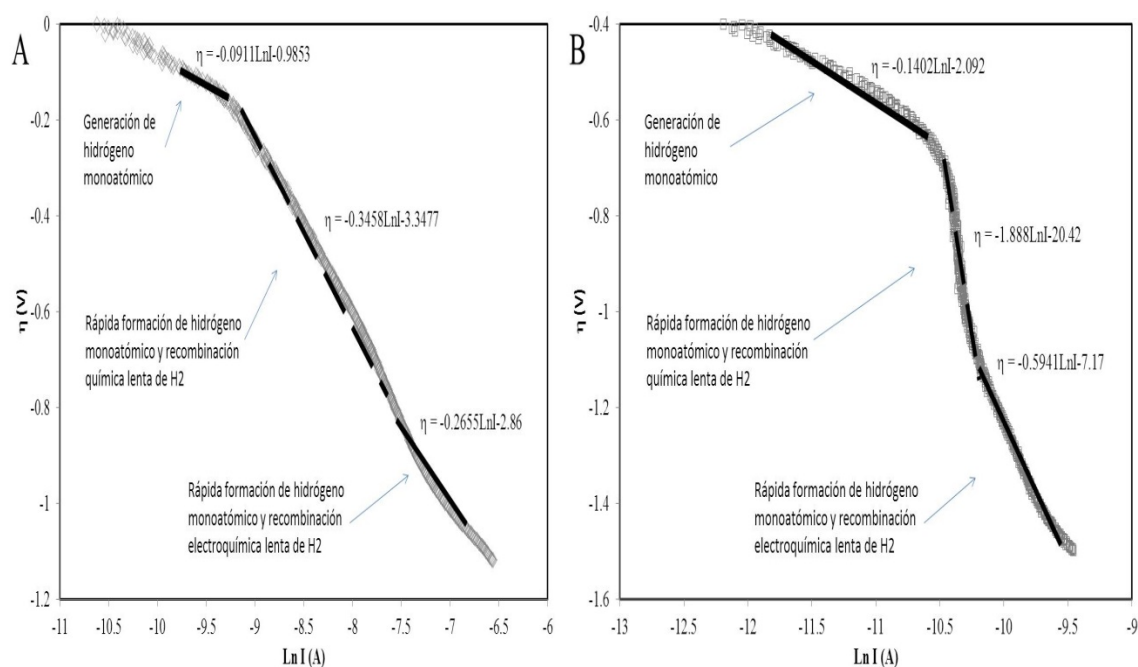


Figura 3. Curvas de polarización catódica (donde $\eta = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{OCP}}$) para diferentes soluciones que contienen 0.5 mL PACl: (A) pH de 1 y (B) pH de 3.5. Las polarizaciones lineales se realizaron barriendo el potencial a 25 mV/s partiendo del OCP hacia dirección catódica.

Por otro lado, en la Figura 4, se muestran las curvas polarización catódica para una solución que contiene 0.15 g PAM en pH de 1 y 3.5 (ver Figuras 4-A y 4-B, respectivamente). De igual forma al caso con PACl, se puede ver que el pH es determinante en la velocidad de producción de hidrógeno; por ejemplo al suministrar un sobre-potencial de -1 V la corriente alcanzada con la solución de pH 1 es mayor que la de pH 3.5. Desde el punto de vista mecanístico, para el caso del pH de 1 (ver Figura 4-A), se presentan las mismas etapas del mecanismo para la HER, es decir a bajos sobre-potenciales, se tiene la formación de hidrógeno monoatómico, a potenciales moderados se recombina químicamente el hidrógeno monoatómico a la especie molecular como etapa controlante, y finalmente a sobre-

potenciales altos, se presenta la recombinación electroquímica a hidrógeno molecular como etapa limitante. Mientras que al incrementar el pH a 3.5 (ver Figura 4-B), solamente se presentan dos etapas del mecanismo: a potenciales bajos se tiene la formación de hidrógeno monoatómico, y a potenciales moderados y altos solamente se presenta la recombinación química a hidrógeno molecular como etapa controlante. Es interesante señalar que la presencia del PAM en pH de 3.5 promueve la recombinación química con una pendiente Tafel de -3.526 y coeficientes de transferencia de carga cercanos a cero (Figura 4-B), esto sugiere que en la superficie del electrodo de carbono se tiene una alta cobertura del hidrógeno monoatómico, y por ello se favorece la recombinación química. Más aún en la Figura 4-B, se puede apreciar la independencia del sobre-potencial con la corriente registrada, principalmente en la región de potencial que comprende desde -0.65 hasta -1.2 V, lo cual es indicativo que en esta zona la etapa controlante del mecanismo de HER no es una reacción electroquímica sino más bien química. Asimismo puede ser posible que la recombinación electroquímica no se favorece en esta condición ya que se tiene menos presencia de protones en la vecindad del electrodo, caso contrario a lo que se tendría en pH de 1, en donde sí se favorece la recombinación electroquímica a hidrógeno molecular, cabe recordar que esta reacción electroquímica de recombinación requiere de protones además de la energía (ver ecuación 3).

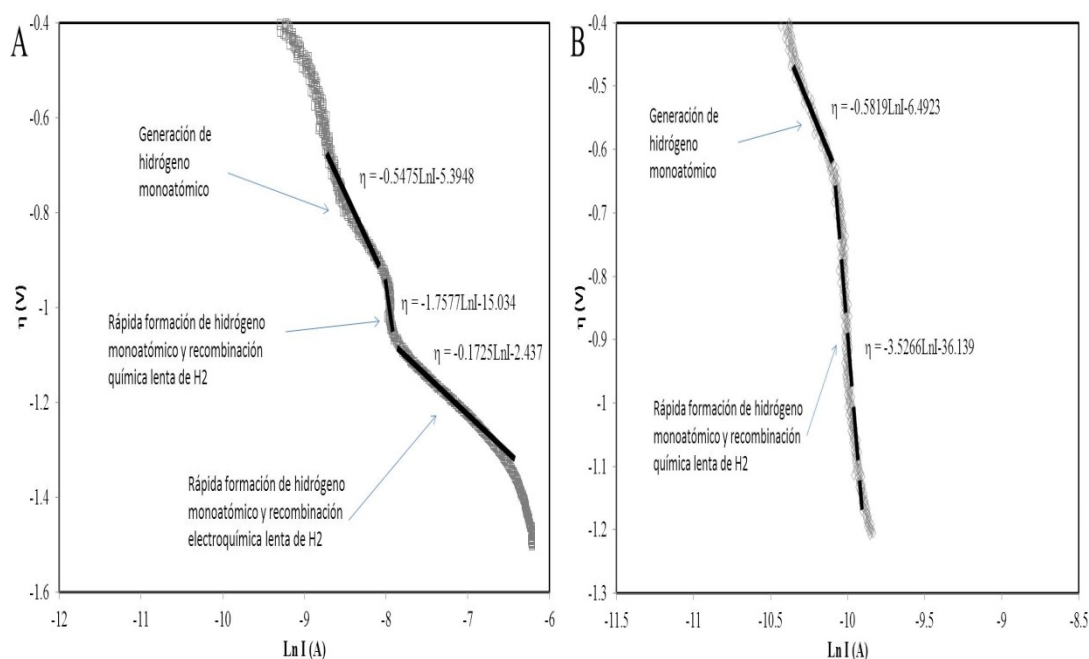


Figura 4. Curvas de polarización catódica (donde $\eta = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{OCP}}$) para diferentes soluciones que contienen 0.15 g PAM: (A) pH de 1 y (B) pH de 3.5. Las polarizaciones lineales se realizaron barriendo el potencial a 25 mV/s partiendo del OCP hacia dirección catódica.

3.3. Efecto de la cantidad de PACI y PAM en la cinética de generación de hidrógeno

En este apartado, se muestra el efecto de incrementar la cantidad de PACI y PAM sobre la cinética y el mecanismo de generación de hidrógeno. De manera particular en la Figura 5, se presenta una curva de polarización catódica para una solución que contiene 1 mL PACI a pH de 1. Cabe señalar que se decidió utilizar este valor ácido de pH ya que de acuerdo a las Figuras Tafel anteriores, esta condición fue la que presentó una mayor cinética en la producción de las especies de hidrógeno. En la Figura 5, se puede observar un comportamiento análogo al de la Figura 3-A con cambios en las pendientes de Tafel las cuales sugieren que existen las siguientes etapas para el mecanismo de HER; generación de hidrógeno monoatómico a un sobre-potencial bajo con una pendiente de -0.1507 y un coeficiente de transferencia de carga cercano a 0.5 el cual se asemeja a un proceso ordinario [1], posteriormente al incrementar el sobre-potencial se presenta la recombinación química a hidrógeno molecular como etapa controlante con una pendiente Tafel de -0.6937 y un coeficiente de transferencia de carga cercano a 0, semejante a un proceso sin activación y finalmente a sobre-potenciales más negativos, se presenta como etapa limitante la recombinación electroquímica a hidrógeno molecular con un aumento en la pendiente a -0.119 y un coeficiente de transferencia de carga cercano a 0.5, y nuevamente se asemeja a un proceso de descarga ordinario [1]. Sin embargo, al comparar las intensidades de corriente de la Figura 5 con los de la Figura 3-A, se observa que en todo el intervalo de sobre-potencial evaluado, la corriente registrada en la Figura 3-A es mayor que la de la Figura 5, esto indica que la transferencia de carga se lleva a cabo de manera más rápida en la solución ácida con menor cantidad de PACI, esto es claro para las etapas en donde existen reacciones de descarga como etapa controlante, tal es el caso de la zona de generación de hidrógeno monoatómico a bajos sobre-potenciales así como la región de recombinación electroquímica a hidrógeno molecular a altos sobre-potenciales. Empero, en la zona de sobre-potencial medio, que corresponde a la etapa de recombinación química a hidrógeno molecular como paso limitante, es interesante notar que la pendiente Tafel para el caso de la Figura 5 es más negativa (-0.6937) o pronunciada que la pendiente (-0.34) de la Figura 3-A, a pesar de que ocurre el mismo mecanismo, la diferencia en la pendiente indica que en el caso de la Figura 5, el coeficiente de transferencia de carga es mucho más cercano a 0 que el de la Figura 3-A. De acuerdo con Fuentes-Aceituno y Lapidus [1], una pendiente casi vertical o que tiende a infinito, indica que el proceso es sin activación y que se lleva a cabo a la tasa de velocidad más alta posible, por tanto el PACI en altas concentraciones favorece aún más la recombinación química a hidrógeno molecular.

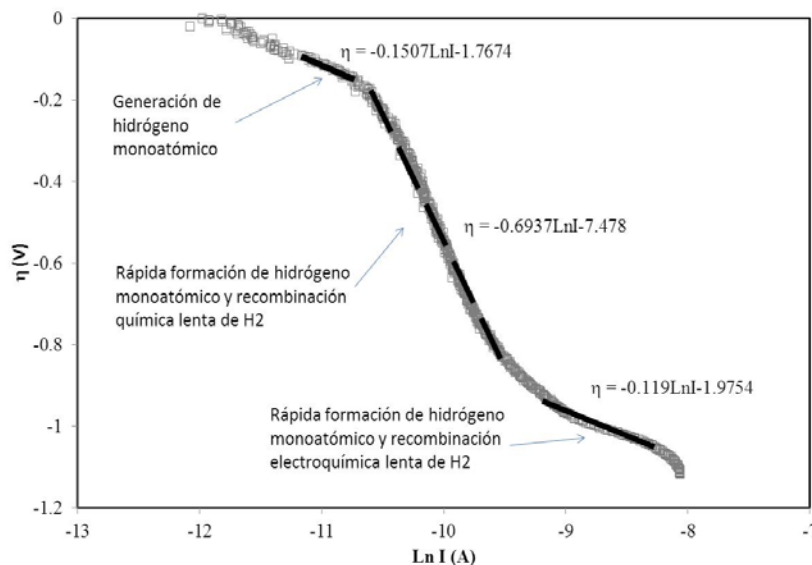


Figura 5. Curva de polarización catódica (donde $\eta = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{OCP}}$) para una solución que contiene 1 mL PACI a pH de 1. La polarización lineal se realizó barriendo el potencial a 25 mV/s partiendo del OCP hacia dirección catódica.

Finalmente, en la Figura 6 se muestra la rama catódica de la curva Tafel, para una solución que contiene 0.67 g PAM al mismo pH 1. De manera análoga al caso anterior, en esta Figura existen los mismos mecanismos para la HER; es decir: generación de átomos de hidrógeno, posteriormente recombinación química a hidrógeno molecular como etapa limitante y finalmente el mecanismo es controlado por la recombinación electroquímica a hidrógeno molecular. Al comparar las intensidades de corriente de la Figura 6 con los de la Figura 4-A, para las etapas controlantes de generación de hidrógeno monoatómico y recombinación electroquímica a hidrógeno molecular; se puede observar que la corriente registrada es mayor nuevamente para el caso de una menor cantidad de PAM en la solución (ver Figura 4-A), esto indica que estas reacciones de descarga se favorecen aún más en 0.15 g que en 0.67 g. Sin embargo, en la región de sobre-potencial en donde controla la recombinación química a hidrógeno molecular, se favorece en altas cantidades de PAM (ver Figura 6), esto es evidente ya que la zona donde controla este mecanismo es más ancha, más aún la pendiente Tafel es más negativa (-1.94), lo cual como ya se mencionó anteriormente corresponde a un proceso sin activación que ocurre a una tasa de velocidad más alta, dado a que el coeficiente de transferencia de carga es más cercano a cero.

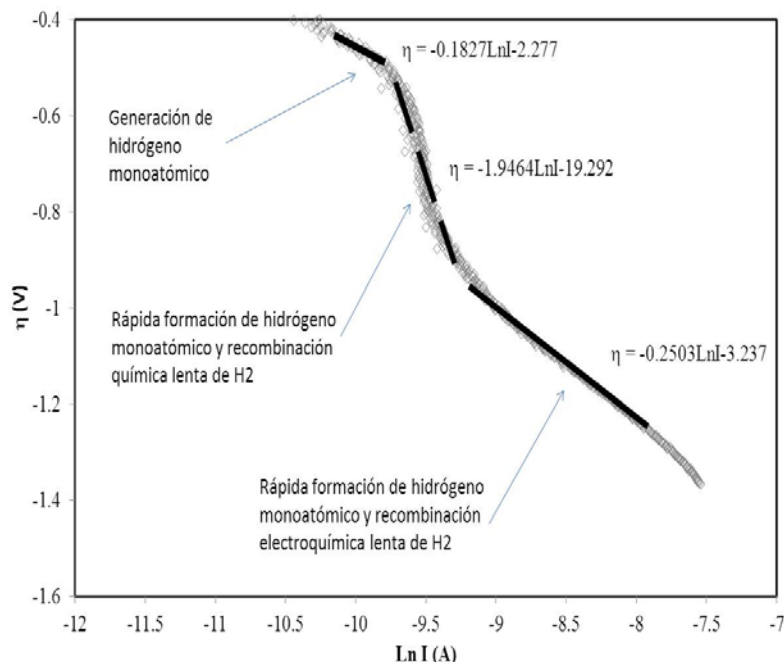


Figura 6. Curva de polarización catódica (donde $\eta = E_{\text{aplicado}} - E_{\text{OCP}}$) para una solución que contiene 0.67 g PAM a pH de 1. Las polarización lineal se realizó barriendo el potencial a 25 mV/s partiendo del OCP hacia dirección catódica.

4. Conclusiones

En este trabajo de investigación se evaluó el efecto de agregar los polímeros: policloruro de aluminio (PACl) y poliacrilamida (PAM), en soluciones acuosas sobre la cinética y el mecanismo de generación de hidrógeno en distintas condiciones de potencial catódico. Los resultados voltamperométricos revelaron que la presencia de PACl y PAM en el agua favorece la cinética de generación de hidrógeno, asimismo las lecturas de conductividad mostraron que el PACl y PAM aumentan la transferencia de carga en la solución, lo cual es fundamental para poder acelerar la reacción de evolución de hidrógeno. Los análisis de las curvas Tafel, mostraron que el pH es una variable importante en la cinética de la HER, es decir la cinética es más rápida en pH de 1 que en 3.5 para ambos polímeros: PACl y PAM. Para el caso particular del escenario con 0.15 y 1 mL PACl se encontraron tres zonas de sobre-potencial para la generación de hidrógeno en ambos valores de pH, es decir: generación de hidrógeno monoatómico a bajos sobre-potenciales, mientras que a sobre-potenciales más negativos se presenta la recombinación química a hidrógeno molecular como etapa limitante, al incrementar aún más el potencial la etapa limitante del mecanismo de HER cambia a una recombinación electroquímica a hidrógeno molecular. Por otro lado en el caso del PAM, se encontraron los mismos mecanismos para las condiciones de pH 1 con 0.15 y 0.67 g PAM. Sin embargo, al

incrementar el pH a 3.5, solamente se presentan dos mecanismos: la generación de hidrógeno monoatómico a bajos sobre-potenciales, mientras que al incrementar el sobre-potencial catódico se presenta como etapa limitante la recombinación química a hidrógeno molecular.

Las curvas Tafel variando la cantidad de los polímeros PACl y PAM mostraron que la recombinación química a hidrógeno molecular se favorece, mientras que los procesos de descarga (formación de hidrógeno monoatómico y la recombinación electroquímica a hidrógeno molecular) se ven afectados cinéticamente. Finalmente los resultados de la presente investigación mostraron dos nuevos aditivos-catalíticos alternativos para incrementar la cinética de generación de hidrógeno en sistemas acuosos, asimismo el estudio revela que el PACl es un mejor catalizador acuoso que el PAM.

5. Agradecimientos

Los autores agradecen profundamente al CONACyT por la beca de posgrado otorgada a Edith Reyes Sandoval. Asimismo, nuestro más sincero agradecimiento al M. en C. Orlando Fuentes Castañeda por su apoyo incondicional en cuanto al suministro de los polímeros empleados en esta investigación.

6. Referencias

- [1] J. C. Fuentes-Aceituno and G. T. Lapidus, J. New Mat. Electrochem. Systems, 15, 225 (2012).
- [2] G. Jerkiewicks, Electrocatalysis, 1, 179 (2010).
- [3] K. Kunitatsu, T. Senzaki, M. Tsushima and M. Osawa, Chemical Physics Letters, 401, 451 (2005).
- [4] M. Sustersic, T. Zanón, S. Albano y A. Menguershausen, Información Tecnológica, 19, 49 (2008).
- [5] F. Chen, J. Liu, H. Chen and C. Yan, Int. J. Electrochem. Sci., 7, 3650 (2012).
- [6] J. C. Fuentes-Aceituno, G. T. Lapidus and F. M. Doyle, Hydrometallurgy, 92, 26 (2008).
- [7] Y. Meng, L. Aldous, S. R. Belding and R. G. Compton, Phys. Chem. Chem. Phys., 14, 522 (2012).
- [8] L. Zhang, Z. Shao, X. Wang, H. Yu, S. Liu and B. Yi, J. Power Sources, 242, 15 (2013).
- [9] M. A. Deyab, J. Power Sources, 242, 86 (2013).
- [10] E. Wicher, K. Seifert, R. Zagrodnik, B. Pietrzyk and M. Laniecki, International Journal of Hydrogen Energy, 38, 7767 (2013).
- [11] P. Millet, N. Mbemba, S. A. Grigoriev, V. N. Fateev, A. Aukauloo and C. Etiévant, International Journal of Hydrogen Energy, 36, 4134 (2011).
- [12] T. Schmidt and H. Wendt, Electrochimica Acta, 39, 1763 (1994).
- [13] F. Li, J-Q. Yiang, S. Wu and B. Zhang, Chemical Engineering Journal, 156, 64 (2010).
- [14] W. Xu, B. Gao, Y. Wang, Q. Zhang and Q. Yue, Chemical Engineering Journal, 181-182, 407 (2012).
- [15] L. B. Mason, C. Amrhein, C. C. Goodson, M. R. Matsumoto and M. A. Anderson, J. Environ. Qual., 34, 1998 (2005).

**XIII Congreso Internacional de la Sociedad Mexicana del Hidrógeno
Aguascalientes, México, 2013**

[16] K. Kwong, J. Park, C. K. Lee and H. Kim, Int. J. Electrochem. Sci., 7, 9835 (2012)