



**MODELACIÓN MATEMÁTICA DE LA REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DEL HIDRÓGENO EN ELECTRODOS DE Pt/C CONSIDERANDO EFECTOS DE DIFUSIÓN**

L. Ortega Chávez<sup>1,2</sup>, E. Herrera-Peraza<sup>2</sup>, Y. Verde-Gómez<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instituto Tecnológico de Chihuahua II, Av. de las Industrias 11101, Chihuahua, Chih., México

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

<sup>3</sup>Instituto Tecnológico de Cancún, Av. Kabah Km. 3, Cancún, Quintana Roo, México  
Tel: 6144425021, fax 6144425014, mail: laura.ortegach@gmail.com

**RESUMEN**

En los estudios cinéticos de diversas reacciones electroquímicas llevados a cabo mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), el enfoque clásico es la utilización de circuitos eléctricos equivalentes para modelar y ajustar los diferentes parámetros involucrados en dichas reacciones. Este enfoque presenta una serie de problemas como la pérdida del significado físico de los distintos elementos pasivos (resistencias, capacitores e inductores) presentes en los circuitos, así como su conexión con los fenómenos involucrados en el proceso bajo estudio. El presente trabajo propone la modelación matemática de la reacción de evolución del hidrógeno (HER) considerando los procesos difusivos de las especies  $H^+$  y  $H_2$ , utilizando una metodología de prueba y error para el ajuste del modelo a datos reales, obtenidos a partir de la experimentación llevada a cabo en un electrodo de Pt/C depositado en carbón vítreo y sujeto a un disco rotatorio. El modelo toma en cuenta aspectos cinéticos, difusivos y de adsorción, permitiendo la obtención de las constantes de velocidad para cada paso de la reacción HER, así como la manipulación de cada uno de los parámetros involucrados en dicha reacción. Con este método es posible observar las variaciones que dicha manipulación induce, dando la posibilidad de hacer predicciones con respecto al comportamiento esperado de sistemas distintos al considerado en este trabajo, sometidos a pruebas semejantes.

*Palabras clave: Impedancia, Evolución del Hidrógeno, modelación, difusión, Pt/C.*



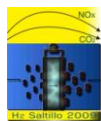
### 1.-Introducción

En la búsqueda de tecnologías de producción de energía renovable una de las líneas de investigación es la utilización del hidrógeno. Siendo éste el elemento más abundante en el universo, resulta sumamente atractivo su uso como fuente de energía. Desafortunadamente aún no se cuenta con la tecnología necesaria para su producción y utilización a gran escala. Existen muchos puntos aún no resueltos como lo son los elevados costos de obtención de hidrógeno, su manejo y almacenamiento, entre otros<sup>1</sup>.

El hidrógeno puede ser producido a partir de combustibles fósiles (gas natural o carbón) o fuentes de energía renovable (biomasa, solar, eólica, hidroeléctrica, etc.). Los procesos tecnológicos que se pueden utilizar en la producción de hidrógeno son muy variados (químico, biológico, electrolítico, fotolítico, termoquímico, etc.) en donde cada proceso tiene distinto grado de desarrollo, y ofrece distintas oportunidades y beneficios<sup>2</sup>. El método más antiguo para la obtención de hidrógeno y aún utilizado es la hidrólisis del agua<sup>3</sup>. Este proceso, produce hidrógeno de altísima pureza necesario en distintos campos de la ciencia entre ellos en las llamadas celdas de combustible tipo PEM.

El estudio de la reacción de evolución del hidrógeno (HER) la cual se lleva a cabo durante la electrólisis del agua, resulta fundamental para la comprensión del mecanismo y cinética de dicha reacción<sup>3</sup>. Esto permite analizar diferentes vías alternas y materiales a ser utilizados para la optimización del proceso y por ende reducir el costo de producción del hidrógeno. Debido a que la electrólisis del agua es un proceso electroquímico el mejor medio para su estudio es a través de la utilización de diversas técnicas electroquímicas, entre ellas cabe destacar la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). Esta última permite la determinación individual de los parámetros involucrados en reacciones que constan de varios pasos, como sucede con la reacción HER, lo cual no es posible a través de otro tipo de mediciones electroquímicas en estado estable<sup>4</sup>.

La construcción de circuitos equivalentes a base de elementos pasivos (resistencias, capacitores e inductores) es la metodología más común, para la modelación y ajuste de las curvas obtenidas a través de las mediciones de Impedancia Electroquímica<sup>5, 6</sup>. Esta sufre de problemas que van desde la necesidad de incluir un gran número de elementos para proporcionar un ajuste adecuado al espectro de impedancia en cuestión, haciendo que se pierda el significado físico de dichos elementos<sup>7</sup>, hasta la dificultad de seleccionar correctamente un único circuito que represente verdaderamente los fenómenos que están bajo estudio<sup>8</sup>.



El enfoque mostrado en el presente trabajo consiste en la modelación matemática del comportamiento electroquímico de los distintos factores involucrados en la reacción HER considerando aspectos cinéticos, difusivos y de adsorción. Aunque el enfoque ha sido utilizado en estudios de corrosión de materiales y en la determinación de la impedancia aplicada a la solución de problemas relacionados con la adsorción, absorción y evolución del  $H_2$  en electrodos contruidos de diferentes metales<sup>7</sup>, no ha sido empleado en estudios que involucren electrodos fabricados a base de metales y aleaciones soportadas en Carbón<sup>5</sup>.

Adicionalmente, comprendiendo los mecanismos del comportamiento electroquímico de los diversos factores que influyen en la reacción HER, pueden desarrollarse diferentes técnicas de aplicación analítica, utilizando la impedancia electroquímica para la determinación de las concentraciones “efectivas” de los materiales catalizadores utilizados en los electrodos.

El modelo matemático desarrollado es alimentado con datos experimentales obtenidos a través de varias técnicas electroquímicas (incluyendo a la impedancia) y con las constantes de velocidad, determinadas mediante ajustes sucesivos de las diversas curvas potenciodinámicas y de impedancia modeladas, a las curvas experimentales. Los datos suministrados a partir del ajuste de un circuito eléctrico a las curvas de impedancia experimentales (Diagramas de Nyquist) son tomados como punto de partida en el proceso iterativo y para efectos de comparación con el modelo matemático. Se consideró para la experimentación, platino policristalino soportado sobre carbón, usando ácido sulfúrico como electrolito.

## 2.- Condiciones experimentales y Modelación

### Mediciones Experimentales

El trabajo experimental se llevó a cabo en un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo de 3 mm de diámetro ( $0.0707 \text{ cm}^2$  de área), sostenido en un cilindro de teflón, en el cual se depositaron las muestras del catalizador<sup>5,6</sup>. Se utilizó ácido sulfúrico 0.5 M como electrolito.

El arreglo de la celda fue el convencional de tres electrodos, en donde se utilizó un electrodo de referencia de  $Hg/Hg_2SO_4$  y una placa de platino de  $1.61 \text{ cm}^2$  como contraelectrodo.

La tinta del catalizador se preparó mezclando 40 mg de Pt/C comercial al 20% marca ETEK en 10 ml de agua, de esta solución se tomó una alícuota de 0.80 mg/ml dando una carga de platino de  $0.009052 \text{ mg}_{Pt}/\text{cm}^2$ .



El volumen de solución empleado fue de 4  $\mu\text{L}$ , 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  $\mu\text{L}$  de Nafion al 5% diluido adicionalmente al 50% con agua y nuevamente dejando secar 2 horas a temperatura ambiente. La homogeneidad de cada capa fue verificada mediante un microscopio óptico.

Previo a cada experimento, la solución de ácido sulfúrico se burbujeó con argón durante 15 minutos y posteriormente con hidrógeno durante 10 minutos.

Para el caso de la impedancia la velocidad de giro del disco rotatorio se estableció en 3600 RPM y se llevaron a cabo mediciones a distintos potenciales -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.

Las mediciones de Potencial-Corriente se llevaron a cabo haciendo un barrido de potencial desde -0.75 a 0 V contra referencia a una velocidad de 5 mV/s.

En las mediciones de voltametría cíclica el rango del barrido fue desde -0.75 a 0.3 V (contra referencia) y viceversa, con una velocidad de 20 mV/s, corriendo 8 ciclos para cada medición y utilizando únicamente el último ciclo.

Todas las mediciones se llevaron a cabo utilizando un potenciostato/galvanostato Solartron 1287. Para las mediciones de impedancia se utilizó adicionalmente un analizador de respuesta de frecuencia Solartron 1260 conectado al potenciostato. Cada medición fue realizada dos veces para corroborar repetibilidad de resultados.

### Modelación

Dentro de las condiciones que se establecieron en el planteamiento del modelo, está la difusión de los iones hidrógeno desde la solución hacia el electrodo<sup>9</sup> seguida por su adsorción en los sitios activos del catalizador y transferencia electrónica, suponiendo que los iones hidrógeno son la única especie adsorbida<sup>10</sup>. Posteriormente hay una desorción del hidrógeno ya sea a través de un mecanismo de transferencia de electrones o una simple recombinación, para formar así moléculas de hidrógeno que posteriormente son difundidas desde el electrodo hacia la solución<sup>4</sup>.

Es decir que la reacción HER que se lleva a cabo en la superficie del catalizador se considera compuesta por tres pasos:



Donde  $\text{H}^+$  es el ión hidrógeno, M es el metal utilizado como catalizador,  $\text{e}^-$  el electrón transferido al ión hidrógeno,  $\text{MH}_{\text{ads}}$  representa el hidrógeno adsorbido en la superficie del metal y  $\text{H}_2$  es el hidrógeno molecular formado y que finalmente será desprendido de la superficie del electrodo y difundido a través del electrolito.

El modelo matemático fue desarrollado por Ortega et al.<sup>9</sup> y brevemente se expone a continuación.

Se establecen las velocidades de reacción de cada uno de los pasos que conforman la reacción HER (ecuaciones 1 a 3), se calcula la velocidad neta de producción o consumo de electrones ( $r_0$ ), la velocidad neta de producción de la especie adsorbida ( $r_1$ ) y las velocidades de netas de difusión tanto del hidrógeno molecular hacia la solución electrolítica ( $r_2$ ) como de los protones hacia el electrodo ( $r_3$ ). Las ecuaciones resultantes se derivan parcialmente con respecto a las variables  $\theta$  (fracción de superficie del catalizador cubierta por el hidrógeno adsorbido),  $C_{\text{H}^+}$  (concentración de iones hidrógeno),  $C_{\text{H}_2}$  (concentración de hidrógeno molecular) y  $\eta$  (sobrepotencial). Las derivadas parciales así obtenidas se expresan en forma fasorial y se establece un sistema de ecuaciones simultáneas el cual es resuelto para el término  $\hat{Y}_f$  que representa la admitancia faradaica cuyo inverso es la impedancia faradaica  $\hat{Z}_f$ .

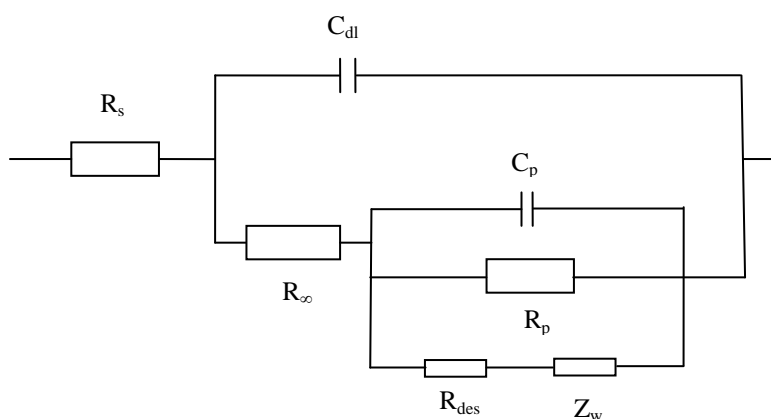
En el sistema que está bajo estudio, la impedancia faradaica toma en cuenta los distintos fenómenos involucrados en la reacción HER, considerando los aspectos cinéticos, difusivos y de adsorción<sup>8</sup>, y adicionalmente puede ser representada a través de la siguiente ecuación matemática<sup>5</sup>:

$$\hat{Z}_f = R_\infty + \frac{1}{\frac{1}{R_p} + j\omega C_p + \frac{1}{R_{des} + \hat{Z}_W}} \quad (4)$$

en donde  $R_\infty$  es la resistencia a la transferencia de carga del paso de electroadsorción (ecuación 1),  $R_p$  es la resistencia a la transferencia de carga de los pasos de electrodesorción y/o recombinación (ecuaciones 2 y 3),  $C_p$  es la pseudocapacitancia de las especies adsorbidas,  $R_{des}$  es una resistencia atribuida al proceso de desorción y  $Z_w$ , representa la impedancia de Warburg, considerando una difusión de longitud finita y frontera transmisiva<sup>11</sup>, como es el presente caso. Para calcular la impedancia total  $\hat{Z}_T$  la cual es la medición realizada directamente por el analizador de frecuencias, es necesario conocer además la resistencia de la solución ( $R_s$ ) y la capacitancia de la doble capa eléctrica ( $C_{dl}$ ), y su relación está dada por la siguiente ecuación:

$$\hat{Z}_T = R_s + \frac{1}{\frac{1}{\hat{Z}_f} + j\omega C_{dl}} \quad (5)$$

En la ecuación 5 el término  $\omega$  corresponde a la frecuencia angular y  $j$  es utilizado en lugar de  $i = \sqrt{-1}$ . Esta ecuación nos permite establecer un circuito eléctrico equivalente, a través de la utilización de elementos pasivos resistores y capacitores (figura 1).



**Figura 1.** Circuito eléctrico ajustado a la reacción HER considerando adsorción y difusión de  $H^+$  y  $H_2$

Al graficar la impedancia total  $\hat{Z}_T$  dada por la ecuación 5 en un Diagrama de Plano complejo (Diagrama de Nyquist), podemos hacer comparaciones con la gráfica de los datos experimentales así como con la gráfica resultante de la modelación matemática propuesta.

### Ajustes

Una vez obtenidos los datos experimentales, se hace el ajuste del circuito mostrado en la figura 1 a través del software ZPlot provisto por el fabricante del analizador de Frecuencias Solartron. Dicho ajuste proporciona los datos que simulan el comportamiento experimental así como permite el cálculo de los valores correspondientes a cada elemento representado en el circuito. Algunos de estos valores son tomados como punto de partida en el proceso iterativo que conduce al ajuste del modelo matemático.

De las mediciones potenciodinámicas experimentales, 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  $k_{2b}$ )<sup>4</sup> las cuales son utilizadas como valores fijos establecidos para la modelación.

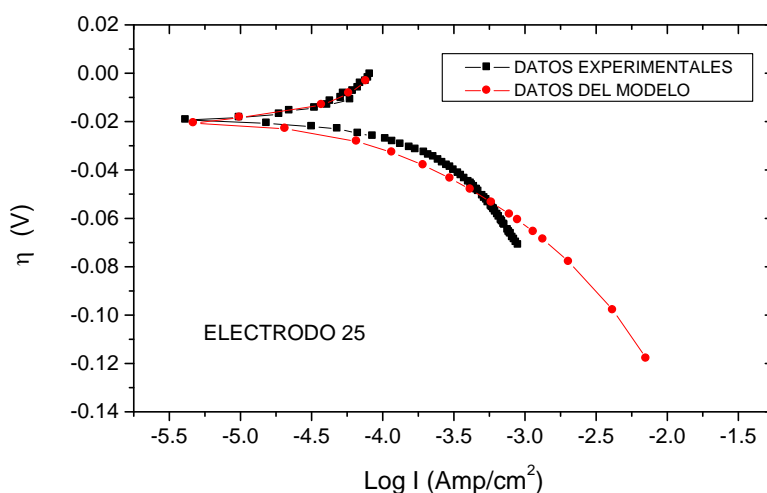
Por medio de la técnica de voltametría cíclica se obtiene la carga eléctrica debida al hidrógeno adsorbido a bajo potencial (UPD H),  $q_1$ , la cual aunque no es la misma que la que se tendría para el hidrógeno adsorbido a sobrepotencial (OPD H)<sup>4</sup> como es nuestro caso, es proporcional a esta y sirve como valor inicial en el proceso iterativo de ajuste.

En la modelación se manipularon varios conjuntos de valores de las constantes de velocidad y de carga debido a la cobertura OPD H, hasta obtener aquellos que ajustaran suficientemente bien tanto al Diagrama Complejo como a la gráfica de Potencial contra logaritmo de corriente obtenidas para los datos experimentales.

### 3.- Resultados y discusión

Considerando que los pasos de la reacción HER que producen o consumen electrones son el primero y el segundo (Volmer y Heyrovsky), y conociendo las concentraciones tanto del ión hidrógeno ( $H^+$ ) como del hidrógeno molecular ( $H_2$ ) (determinadas previamente a partir de los datos experimentales<sup>5</sup>, se puede modelar la curva potenciodinámica (logaritmo de corriente contra potencial)<sup>4, 7</sup>, y ajustarla a la curva experimental, paralelamente al ajuste del diagrama de Nyquist del modelo al producido por los datos experimentales.

La figura 2 muestra el ajuste obtenido en el caso de la curva Corriente-Potencial. Se consideraron únicamente sobrepotenciales negativos debido a que solo en estos potenciales se lleva a cabo la reacción HER<sup>8</sup>. En esta figura podemos observar un ajuste bastante aproximado del modelo con los datos experimentales.



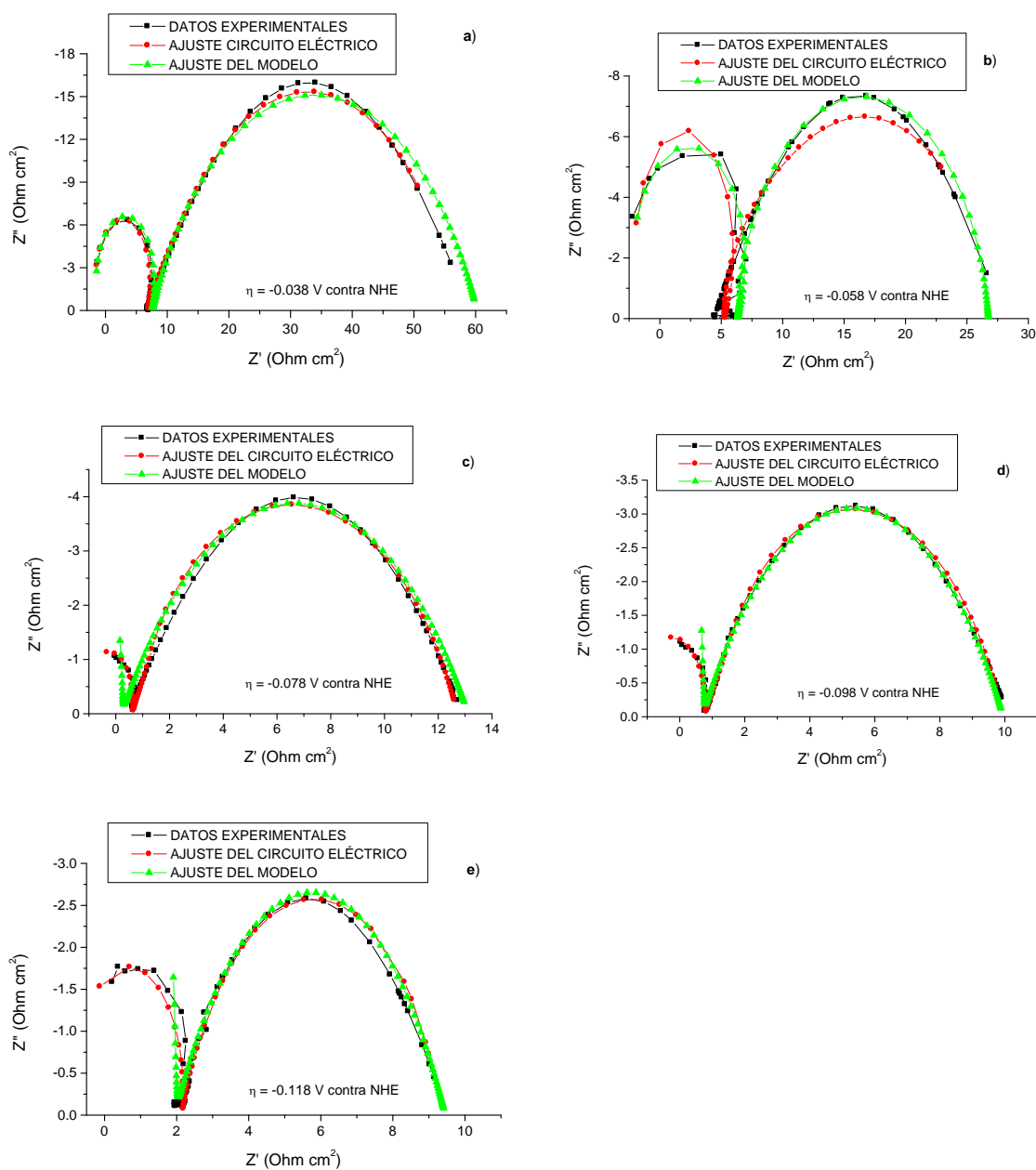
**Figura 2.** Curva Potenciodinámica mostrando el ajuste del modelo matemático con los datos experimentales

La figura 3 representa los diagramas de plano complejo para los datos experimentales así como para el ajuste del circuito eléctrico y el ajuste del modelo matemático. En esta figura aparecen los gráficos para cada uno de los cinco sobrepotenciales considerados contra NHE. Como puede observarse en cada uno de los diagramas, el ajuste del modelo es muy parecido y en ocasiones superior (figura 3b) al ajuste del circuito eléctrico.

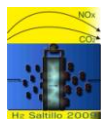
Los diagramas de Nyquist muestran un primer semicírculo (en la zona de la alta frecuencia), atribuido al paso de adsorción y transferencia de carga<sup>4</sup>, un segundo semicírculo atribuido al paso de electrodesorción y/o recombinación así como al efecto de difusión<sup>5</sup>.

A partir del ajuste del circuito eléctrico se determinaron los valores de los distintos elementos que lo conforman. Ya que los semicírculos que se observan en la gráfica de Nyquist presentan marcadas depresiones, fue necesario hacer uso de elementos de fase constante<sup>11, 12</sup> para lograr un mejor ajuste que el que se obtuvo utilizando capacitores. Estas depresiones características son atribuibles a la rugosidad de la superficie del





**Figura 3.** Diagramas de Nyquist mostrando los datos experimentales y los ajustes del circuito eléctrico y el modelo matemático. a) -0.038 V, b) -0.058 V, c) -0.078 V, d) -0.098 V, e) -0.118V contra NHE



electrodo, siempre presente en superficies sólidas, así como a dispersión de la capacitancia de origen interfacial, conectada con una adsorción lenta de los iones y a la falta de homogeneidad de la superficie<sup>13</sup>.

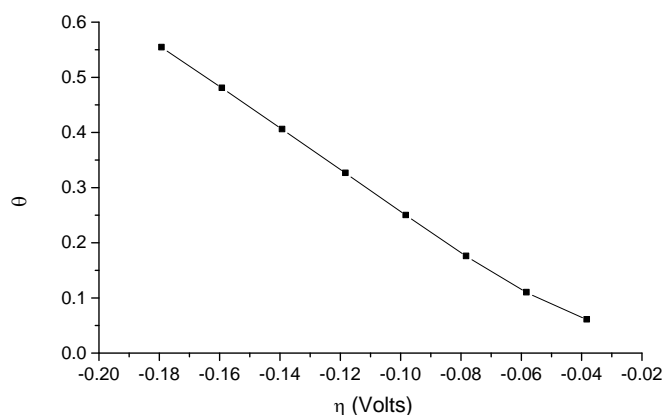
La obtención de un modelo matemático que pueda describir los fenómenos presentes en la reacción HER trae consigo la ventaja de que el conocimiento del significado físico de los distintos parámetros calculados a partir de dicho modelo nos permite hacer inferencias respecto a los posibles resultados de manipular los valores de los mismos.

Del proceso iterativo de ajuste, podemos calcular directamente los valores de las constantes de velocidad independientes del potencial para cada uno de los pasos de la reacción HER, así como la carga eléctrica debida a la cobertura de Hidrógeno adsorbido (Tabla I). Adicionalmente está la posibilidad de obtener las variaciones de la fracción de cobertura del electrodo con el sobrepotencial (figura 4).

**Tabla I.** Constantes de velocidad y carga eléctrica debida a la cobertura de Hidrógeno

Constantes de velocidad y Carga eléctrica*	$\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
$k_{1f}$	$4 \times 10^{-6}$
$k_{1b}$	$8.3 \times 10^{-6}$
$k_{2f}$	$2.5 \times 10^{-7}$
$k_{2b}$	$1.7 \times 10^{-4}$
$k_{3f}$	$3.5 \times 10^{-7}$
$k_{3b}$	$3 \times 10^{-7}$
$q_1$	$9 \times 10^{-3}$

\*La carga eléctrica está dada en  $\text{C/cm}^2$



**Figura 4.** Variación de la fracción de cobertura del  $H^+$  adsorbido ( $\theta$ ) contra sobrepotencial ( $\eta$ )

El proceso de ajuste del modelo matemático resultó muy arduo, ya que es muy difícil el utilizar las mismas constantes de velocidad para todos los potenciales considerados y en todo el rango de frecuencia utilizado, en forma adicional que sean consistentes tanto para la curva de polarización como para los espectros de impedancia. Esto nos sugiere que los resultados obtenidos no son triviales.

#### 4.- Conclusiones

En este trabajo se ha presentado la modelación matemática de la reacción HER en un electrodo de Pt/C considerando aspectos cinéticos, de adsorción y difusivos tanto para el ión hidrógeno  $H^+$  como para el hidrógeno molecular  $H_2$ . Se ha utilizado el ajuste de un circuito eléctrico para el cálculo de algunos parámetros ( $R_s$ ,  $C_{dl}$ ) tomados como valores iniciales en el proceso iterativo del ajuste. El ajuste simultáneo de la curva potenciodinámica y los diagramas de Nyquist del modelo con respecto a los datos experimentales a cualquier frecuencia y para todos los potenciales, sugiere que los resultados obtenidos no son triviales, debido a que las ecuaciones usadas en el modelo propuesto en este trabajo son dinámicas, no lineales.

Finalmente, este modelo deja abierta la posibilidad de explorar el efecto del cambio en los valores de las variables involucradas en las reacciones bajo estudio permitiendo hacer evaluaciones *in situ* y a tiempo real, aunado a la posibilidad de extender su aplicación a dos o mas catalizadores.



### 5.- Agradecimientos

Queremos agradecer el apoyo incondicional de la Doctora Virginia Collins y del Doctor Facundo Almeraya por darnos todas las facilidades para el desarrollo experimental de este trabajo así como al Instituto Tecnológico de Chihuahua II, que ha sido parte fundamental en la conclusión del mismo.

### 6.- Referencias

---

- <sup>1</sup> P. Costamagna and S. Supramaniam, *J. Power Sources* 102 (2001) 242
- <sup>2</sup> L. Carrette, K. A. Friedrich and U. Stimming, *Fuel Cells*, 1 (2001) 1
- <sup>3</sup> G. Jerkiewicz, *Prog. Surface Science*, Vol. 57, 2 (1998) 137
- <sup>4</sup> L. Bai, D.A. Harrington and B.E. Conway, *Electrochim. Acta*, Vol. 32, 12 (1987) 1713
- <sup>5</sup> L. Ortega, *Tesis Doctoral*, CIMAV, Chih. (2009)
- <sup>6</sup> L. Ortega, E. Herrera and Y. Verde, *J. New Mat. Electrochem. Systems*, Vol. 11, 2 (2008) 125.
- <sup>7</sup> U. Bertocci and R. E. Ricker, *American Soc. Testing and Mat.*, Standard Technical Publication (1992) 1154.
- <sup>8</sup> B. E. Conway and R.E. White, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 35, Kluwer/Plenum, N. Y. (2002).
- <sup>9</sup> L. Ortega, E. Herrera, G. Alonso, L. Manzanarez, Y. Verde, A. Keer, *Rev. Int. Contam. Ambient.* 24 (2008) 21.
- <sup>10</sup> D. A. Harrington and B.E. Conway, *Electrochim. Acta*, Vol 32, 12 (1987) 1703
- <sup>11</sup> M. Ciureanu and H. Wang, *J. Electrochem Soc.* 146 (1999) 4031
- <sup>12</sup> E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy, Theory, Experiment and Applications*, 2<sup>nd</sup> ed. J. Wiley & Sons, N. J. (2005).
- <sup>13</sup> B. E. Conway and J. Bockris, R.E. White, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 32, Kluwer Academic/Plenum Publishers, N. Y. (1999)