



UNIVERSIDAD  
DE LA REPÚBLICA  
URUGUAY



# Desarrollo de electrocatalizadores basados en metales no nobles para la producción de hidrógeno verde mediante la electrólisis del agua

Lic. Natalia Prieto Pastorino

Programa de posgrado en Química

Facultad de Química

Universidad de la República

Programa de Desarrollo de las Ciencias Básicas-Área Química

Montevideo-Uruguay

Junio de 2024



UNIVERSIDAD  
DE LA REPÚBLICA  
URUGUAY



# Desarrollo de electrocatalizadores basados en metales no nobles para la producción de hidrógeno verde mediante la electrólisis del agua

Lic. Natalia Prieto Pastorino

Tesis de Doctorado presentada al Programa de Posgrado en Química, Facultad de Química de la Universidad de la República, y el Programa de Desarrollo de las Ciencias Básicas-Área Química, como parte de los requisitos necesarios para la obtención del título de Doctor en Química

Directores

Prof. Dr. Andrés Cuña Suárez

Profa. Dra. Elen Almeida Leal da Silva

Prof. Dr. Jorge Castiglioni

Montevideo-Uruguay

Junio de 2024

Prieto Pastorino, Natalia

Desarrollo de electrocatalizadores basados en metales no nobles para la producción de hidrógeno verde mediante la electrólisis del agua / Natalia Prieto Pastorino. – Montevideo: Universidad de la República, Facultad de Química; PEDECIBA-Química, 2024.

Directores

Andrés Cuña Suárez

Elen Almeida Leal da Silva

Jorge Castiglioni

Tesis de Doctorado – Universidad de la República, Programa de posgrado en Química, 2024.

Referencias bibliográficas: p. [6 – 8](#), [47 – 54](#), [73 – 74](#), [86 – 87](#), [111 – 113](#), [124 – 125](#), [148 – 149](#).

1. Hidrógeno verde, 2. Electrólisis del agua, 3. Reacción de Evolución de Hidrógeno, 4. Reacción de Evolución de Oxígeno, 5. Electrocatalizadores a base de metales no nobles. I. Cuña, Andrés, Leal da Silva, Elen, Castiglioni, Jorge. II Universidad de la República, Programa de posgrado en Química. III. Programa de Desarrollo de las Ciencias Básicas- Área Química

# INTEGRANTES DEL TRIBUNAL DE DEFENSA DE TESIS

---

Profa. Dra. Célia de Fraga Malfatti

---

Prof. Dr. Iván Jachmanián

---

Profa. Dra. Mirian Casco

Montevideo-Uruguay

Junio de 2024

A mis padres... Ellos siempre estuvieron presentes.

## **Agradecimientos**

En primer lugar quiero agradecer a mis padres Elisa y Tito, y Marcelo mi hermano, por haberme incentivado a seguir este camino marcado por la ciencia. Este camino comenzó a gestarse cuando en tercer año de liceo decidí que quería incluir a la química dentro de mi vida.

A mis tutores Andrés, Elen y Jorge del Área Físicoquímica de la Facultad de Química, por darme la oportunidad y el apoyo de seguir mi formación académica en el área de la química que siempre ha despertado mi interés y curiosidad. A Leopoldo y Joaquín del Laboratorio de Cristalografía, Estado Sólido y Materiales (Cryssmat-Lab) del Área Física de la Facultad de Química por aceptarme para realizar la pasantía y por su buena disposición y voluntad.

En especial a mis compañeros de laboratorio Melisa, Patrice, Santiago, Mauricio Musso, Mauricio Cardozo y Noelia por estar presentes en las tardes de trabajo y con quienes compartí buenos momentos.

*The power and beauty of physical laws is that they apply everywhere, whether or not you choose to believe in them. In other words, after the laws of physics, everything else is opinion.*

Neil deGrasse Tyson

## RESUMEN

En los últimos años, el hidrógeno ( $H_2$ ) ha despertado mucho interés nacional e internacional como vector energético para el desarrollo sustentable y la descarbonización de la economía. Una de las formas más limpias y sustentables de producir hidrógeno es a través de la electrólisis del agua, en especial mediante el uso de energía eléctrica de origen renovable (eólica, fotovoltaica, etc.), constituyendo lo que en la actualidad se denomina como hidrógeno verde. La producción electroquímica de  $H_2$  se lleva a cabo en un dispositivo denominado electrolizador, básicamente constituido por dos electrodos (ánodo y cátodo) y un electrolito. El  $H_2$  se produce en el cátodo mediante una reacción denominada como reacción de evolución de hidrógeno (REH), mientras que el ánodo ocurre la reacción de evolución de oxígeno (REO). Para que estas reacciones ocurran en forma eficiente, los electrolizadores comerciales deben utilizar materiales catódicos y anódicos a base de metales nobles (Pt, Pd, Ir, Ru, entre otros), lo que eleva sus costos y dificulta su implementación a gran escala. Esto último ha impulsado una intensa investigación académica e industrial, orientada a la búsqueda de nuevos tipos de electrocatalizadores catódicos a base de metales no nobles.

En esta tesis se sintetizaron y caracterizaron materiales a base de metales no nobles para su uso como electrocatalizadores catódicos y anódicos, para su empleo en electrolizadores de baja temperatura. Como materiales catódicos se estudió la preparación, de fosfuros de hierro y fosfuros de níquel, soportados sobre carbones activados obtenidos a partir de madera de *Eucalyptus grandis* mediante activación química con  $H_3PO_4$ . En el caso de los materiales anódicos, se investigó el uso de materiales del tipo óxidos de cobalto, preparados mediante el método de autocombustión.

Los materiales fueron caracterizados desde el punto de vista fisicoquímico, incluyendo análisis estructural y morfológico (DRX, SEM-EDS), análisis químico (análisis elemental), textural (análisis textural) y térmico (TGA-DTA). La evaluación electrocatalítica de los materiales, como catalizadores en la REH y la REO, se evaluó mediante experimentos electroquímicos en celda de tres electrodos, en medio ácido o alcalino, según el caso. Para los materiales catódicos también se evaluó la producción de

hidrógeno usando un gasovolúmetro adaptado para tal fin. Con estos resultados se pudo determinar la eficiencia faradaica (EF) de la reacción catódica a diferentes densidades de corrientes.

Los resultados de las caracterizaciones fisicoquímicas muestran que fue posible obtener partículas de fosfuros de hierro y fosfuros de níquel de tamaño micrométrico bien distribuidas sobre un soporte carbonoso con elevadas áreas superficiales. Los mejores resultados electroquímicos para la REH en medio ácido, se obtuvieron para los materiales con un 20% nominal de hierro (muestra Fe(20)/CHP700), cuyos valores de potencial de inicio ( $E_{\text{inicio}}$ ), sobrepotencial para alcanzar una densidad de corriente de  $-50 \text{ mA cm}^{-2}$  ( $\eta_{-50}$ ) y pendiente de Tafel son:  $-179 \text{ mV vs. ERH}$ ,  $-229 \text{ mV vs. ERH}$  y  $108 \text{ mV dec}^{-1}$ , respectivamente. Para este material, la resistencia asociada a la REH determinada mediante espectroscopía de impedancia electroquímica fue de  $1,7 \Omega \text{ cm}^2$ , mientras que la retención de la actividad electrocatalítica fue 60% en 12 horas. Dentro de los materiales basados en níquel, el mejor material para la REH en medio alcalino correspondió a la muestra con 30% nominal de níquel (muestra Ni(30)/CHP700), con valores de  $E_{\text{inicio}}$ ,  $\eta_{-50}$  y pendiente de Tafel de  $-266 \text{ mV vs. ERH}$ ,  $-357 \text{ mV vs. ERH}$  y  $197 \text{ mV dec}^{-1}$  respectivamente, obteniéndose una resistencia asociada a la REH de  $2,5 \Omega \text{ cm}^2$  y una aceptable retención de actividad electrocatalítica. La mayor EF obtenida para los materiales basados en hierro fue para el electrocatalizador Fe(20)/CHP700, con un valor de 81,4%. Entre los materiales basados en níquel, el electrocatalizador Ni(30)/CHP700 fue el que presentó mayor EF (75,0%). En cuanto a los materiales de cobalto preparados, se logró sintetizar de forma rápida y simple materiales a base de cobalto. Los materiales son más estables y presentan mayor actividad electrocatalítica para la REO en medio básico, en comparación con el medio ácido, con  $E_{\text{inicio}}$  igual a  $+1,669$  y  $+1,559 \text{ mV vs. ERH}$  en medio ácido y alcalino, respectivamente.

Trabajos futuros se centrarán en la evaluación de los materiales mediante tests en celda completa, con el fin de determinar la curva de polarización de los mismos en condiciones similares a la de operabilidad de los electrolizadores comerciales.

**Palabras clave:** Hidrógeno verde; Electrólisis del agua; Reacción de Evolución de Hidrógeno; Reacción de Evolución de Oxígeno; Electrocatalizadores a base de metales no nobles

## ABSTRACT

In recent years, hydrogen ( $H_2$ ) has gained great national and international interest as an energy carrier for sustainable development and economy decarbonization. Water electrolysis is one of the most clean and sustainable ways to produce hydrogen, especially if electric energy derives from renewable sources (eolic, photovoltaic, etc) which is currently denominated as green hydrogen. Electrochemical hydrogen production is carried out in an electrolyzer, a device formed with two electrodes (cathode and anode) and an electrolyte. Hydrogen is produced in the cathode in a reaction known as Hydrogen Evolution Reaction (HER), whereas the Oxygen Evolution Reaction (OER) is carried out in the anode. For efficient HER or OER reactions in commercial electrocatalyzers, cathode and anode noble-based materials must be needed (Pt, Pd, Ir, Ru, and others); which increases electrolyzers costs and makes it difficult for its use at a large scale. This difficulty has driven intense academic and industrial research, principally oriented at the development of new non noble-based cathode electrocatalysts.

In this thesis, non noble-based cathode and anode electrocatalysts were synthesized and characterized for its use in low temperature electrolyzers. As cathode materials, iron and nickel phosphides supported in activated carbons derived from *E. grandis* wood and activated with  $H_3PO_4$  were studied. As anode materials, copper oxide obtained from autocombustion method was studied. Materials synthesized were physicochemical characterized, which includes structural and morphological analysis, chemical, textural and thermal analysis. Electrochemical performance of the prepared materials, as HER or OER electrocatalysts, was evaluated in a three-electrode cell in acid or alkaline media, as corresponds. Only in cathode materials, hydrogen production was evaluated using a gasovolummeter coupled to the three-cell cell. Faradaic Efficiency (FE) at different current densities was determined for the different electrocatalysts synthesized.

From physicochemical characterization results, micromeric particles of iron and nickel phosphides, well distributed in high area carbonaceous supports, were obtained. Best electrochemical results for HER evaluation in acid media, were obtained from

Fe(20)/CHP700 (iron-based material with a 20% iron nominal percentage), values of onset potential ( $E_{\text{onset}}$ ), overpotential corresponding to a current density of  $-50 \text{ mA cm}^{-2}$  ( $\eta_{-50}$ ) and Tafel slope was  $-179 \text{ mV vs. ERH}$ ,  $-229 \text{ mV vs. ERH}$  and  $108 \text{ mV dec}^{-1}$  respectively. Resistance associated to HER determined from electrochemical impedance spectroscopy has a value of  $1,7 \Omega \text{ cm}^2$ , the retention activity was 60% over 12 hours. From nickel-based electrocatalysts, tested in alkaline media, the best material corresponds to Ni(30)/CHP700 (nickel-based material with a 30% iron nominal percentage), values of  $E_{\text{onset}}$ ,  $\eta_{-50}$  and Tafel slope was  $-266 \text{ mV vs. ERH}$ ,  $-357 \text{ mV vs. ERH}$  and  $197 \text{ mV dec}^{-1}$  respectively. Resistance associated to HER has a value of  $2,5 \Omega \text{ cm}^2$ , and acceptable retention activity over 12 hours. Highest FE obtained from iron-based electrocatalysts was for Fe(20)/CHP700, its value corresponds to a 81,4%. Nickel-based electrocatalysts, Ni(30)/CHP700 showed highest FE (value corresponds to 75,0%). Cobalt-based materials was rapidly and simply synthesized. All materials were more stable and presented higher OER electrochemical performance in alkaline media (compared to acid media), values of  $E_{\text{onset}}$  was  $+1,669$  and  $+1,559 \text{ mV vs. ERH}$  in acid and alkaline media respectively.

Future works will be focus in the evaluation of the materials in a complete cell. Polarization curve will be determined in conditions that are similar to real electrolyzers.

**Keywords:** Green hydrogen, Water electrolysis, Hydrogen Evolution Reaction, Oxygen Evolution Reaction, Non noble metal-based electrocatalysts.

## Lista de Figuras

Figura 2.1. Esquemas correspondientes a electrólisis básica y ácida. Figura adaptada de Carmo et al. [13] . . . . .	11
Figura 2.2. Esquema de una monocelda alcalina tipo AEM. Figura citada de Amores et al. [23] . . . . .	15
Figura 2.3. Esquema de una monocelda tipo PEM. Figura citada de Amores et al. [23]	16
Figura 2.4. Esquema de los mecanismos asociados a la REH en medio ácido [27, 28]. Se indican los valores de pendiente de Tafel (b) esperados para cada uno de estos mecanismos . . . . .	18
Figura 2.5. Esquema de los mecanismos asociados a la REH en medio básico [27, 28]. Se indican los valores de pendiente de Tafel (b) esperados para cada uno de estos mecanismos . . . . .	19
Figura 2.6. Diagrama de Volcano en medio ácido para metales puros. Figura citada de Chatenet et al. [19] . . . . .	22
Figura 2.7. Diagrama de Volcano para perovskitas y óxidos de metales. Figura citada de Man et al. [58] . . . . .	30
Figura 2.8. (A) Variación del potencial en función del tiempo. (B) Voltametría lineal obtenida. Figura adaptada de Bard et al. [79] . . . . .	37
Figura 2.9. (A) Variación del potencial en función del tiempo. (B) Voltametría cíclica obtenida. Figura adaptada de Bard et al. [79] . . . . .	39
Figura 2.10. Diagrama de Nyquist para un proceso de transferencia de carga en solución. Figura citada de Orazem et al. [86] . . . . .	42
Figura 2.11. Diagrama de Bode para un sistema con transferencia de carga en solución. Figura citada de Orazem et al. [86] . . . . .	43

Figura 2.12. (A) Potencial constante aplicado en la cronoamperometría. (B) Cronoamperograma obtenido. Figura adaptada de Bard et al. [87] . . . . .	44
Figura 3.1. Esquema de la síntesis de carbones activados CHP700 y CHP900 [1, 2] .	55
Figura 3.2. Esquema de la síntesis de los electrocatalizadores a base de hierro [3, 4] .	57
Figura 3.3. Esquema de la síntesis de los electrocatalizadores a base de níquel [3, 4] .	58
Figura 3.4. Esquema de la síntesis de los electrocatalizadores a base de cobalto [5] .	60
Figura 3.5. Esquema del armado del electrodo de trabajo . . . . .	63
Figura 3.6. (A) Celda electroquímica en medio ácido. (B) Celda electroquímica en medio básico . . . . .	64
Figura 3.7. Método de obtención de $E_{inicio}$ por el método gráfico a partir de la voltametría lineal . . . . .	66
Figura 3.8. Foto general del gasovolumetro acoplado a la celda electroquímica (ubicada dentro de la caja de Faraday) para medir el hidrógeno producido . . . . .	68
Figura 4.1. Micrografías de SEM obtenidas para los carbones activados: (A, B) CHP700, (C, D) CHP900. Análisis EDS de los carbones activados: (E) CHP700, (F) CHP900 . .	77
Figura 4.2. TGA, dTGA y DTA de los carbones activados en aire: (A) CHP700, (B) CHP900 . . . . .	78
Figura 4.3. Difractogramas de los materiales a base de hierro: (A) Fe(10)/CHP700, (B) Fe(10)/CHP900, (C) Fe(20)/CHP700, (D) Fe(20)/CHP900 . . . . .	79
Figura 4.4. Micrografías de SEM obtenidas para los materiales a base de hierro: (A, B) Fe(10)/CHP700, (C, D) Fe(10)/CHP900. EDS para los materiales a base de hierro: (E) Fe(10)/CHP700, (F) Fe(10)/CHP900 . . . . .	81
Figura 4.5. Micrografías de SEM obtenidas para los materiales a base de hierro: (A, B) Fe(20)/CHP700, (C, D) Fe(20)/CHP900, (E, F) Fe(30)/CHP700. EDS para los materiales a base de hierro: (G) Fe(20)/CHP700, (H) Fe(20)/CHP900, (I) Fe(30)/CHP700 . . . . .	82
Figura 4.6. TGA, dTGA y DTA para los materiales a base de hierro en aire: (A) Fe(10)/CHP700, (B) Fe(10)/CHP900, (C) Fe(20)/CHP700, (D) Fe(20)/CHP900, (E) Fe(30)/CHP700 . . . . .	84

Figura 4.7. Difractogramas de los materiales a base de níquel: (A) Ni(10)/CHP700, (B) Ni(20)/CHP700, (C) Ni(30)/CHP700 . . . . .	84
Figura 4.8. Micrografías de SEM para los materiales a base de níquel: (A, B) Ni(10)/CHP700, (C, D) Ni(20)/CHP700, (E, F) Ni(30)/CHP700. EDS para los materiales a base de hierro: (G) Ni(10)/CHP700, (H) Ni(20)/CHP700,(I) Ni(30)/CHP700 . . . . .	86
Figura 4.9. TGA, dTGA y DTA para los materiales a base de níquel en aire: (A) Ni(10)/CHP700, (B) Ni(20)/CHP700, (C) Ni(30)/CHP700 . . . . .	88
Figura 5.1. (A) Voltametría lineal obtenida en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 M a una velocidad de barrido de 5 mV s <sup>-1</sup> para los electrocatalizadores a base de hierro. (B) Gráfico de Tafel obtenido a partir de las voltametrías presentadas en (A). Los valores de la pendiente de Tafel se indican sobre las rectas correspondientes . . . . .	94
Figura 5.2. (A) Diagramas de Nyquist para los electrocatalizadores a base de hierro obtenidos al sobrepotencial necesario para alcanzar una $j = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ . (B) Diagramas de Nyquist para los electrocatalizadores a base de hierro obtenidos al sobrepotencial necesario para alcanzar una $j = -50 \text{ mA cm}^{-2}$ . . . . .	97
Figura 5.3. Diagramas de Bode a potencial constante para los electrocatalizadores a base de hierro . . . . .	98
Figura 5.4. Cronoamperometrías obtenidas al potencial correspondiente a $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$ por 12 horas para los electrocatalizadores a base de hierro. Los potenciales están referidos respecto al ERH . . . . .	100
Figura 5.5. Voltametrías lineales para los electrocatalizadores Fe(20)/CHP700, Fe(10)/CHP900 y Pt/C realizadas para el ensayo de durabilidad. Se muestran las voltametrías del ciclo 1 y 1000 . . . . .	101
Figura 5.6. (A) Voltametría lineal obtenida en KOH 1 M a una velocidad de barrido de 5 mV s <sup>-1</sup> para los electrocatalizadores a base de níquel. (B) Gráfico de Tafel obtenido a partir de las voltametrías presentadas en (A). Los valores de la pendiente de Tafel se indican sobre las rectas correspondientes . . . . .	102
Figura 5.7. (A) Diagramas de Nyquist para los electrocatalizadores a base de níquel obtenidos al sobrepotencial necesario para alcanzar una $j = -11 \text{ mA cm}^{-2}$ . (B) Diagramas	

de Nyquist para los electrocatalizadores a base de níquel obtenidos al sobrepotencial necesario para alcanzar una $j = - 50 \text{ mA cm}^{-2}$ . . . . .	105
Figura 5.8. Diagramas de Bode a potencial constante para los electrocatalizadores a base de níquel . . . . .	106
Figura 5.9. Cronoamperometrías obtenidas al potencial correspondiente a $j = - 50 \text{ mA cm}^{-2}$ por 12 horas para los electrocatalizadores a base de níquel. Los potenciales están referidos respecto al ERH . . . . .	108
Figura 5.10. Voltametrías lineales para los electrocatalizadores Ni(30)/CHP700 y Pt/C realizadas para el ensayo de durabilidad. Se muestran las voltametrías del ciclo 1 y 1000 . . . . .	109
Figura 6.1. (A) Voltametrías lineales obtenidas en $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,5 M a una velocidad de barrido de $5 \text{ mV s}^{-1}$ para los electrocatalizadores a base de hierro. (B) Cronoamperometrías obtenidas al potencial correspondiente a $j = - 100 \text{ mA cm}^{-2}$ para los electrocatalizadores testeados . . . . .	114
Figura 6.2. Representación de las eficiencias faradáicas obtenidas mediante el método cronopotenciostático para los electrocatalizadores a base de hierro y el Pt/C: (A) Eficiencias faradáicas en función de $j$ , (B) Eficiencias faradáicas en función del potencial promedio	118
Figura 6.3. (A) Voltametrías lineales obtenidas en $\text{KOH}$ $1 \text{ mol L}^{-1}$ a una velocidad de barrido de $5 \text{ mV s}^{-1}$ para los electrocatalizadores a base de níquel. (B) Cronoamperometrías obtenidas al potencial correspondiente a $j = - 100 \text{ mA cm}^{-2}$ para los electrocatalizadores testeados . . . . .	119
Figura 6.4. Representación de las eficiencias faradáicas obtenidas mediante el método cronopotenciostático para el electrocatalizador a base de níquel y el Pt/C: (A) Eficiencias faradáicas en función de $j$ , (B) Eficiencias faradáicas en función del potencial promedio	122
Figura 7.1. Difractogramas de los materiales a base de cobalto: (A) $\text{Co}_x\text{O}_y_{-3}$ , (B) $\text{Co}_x\text{O}_y_{-6}$ , (C) $\text{Co}_x\text{O}_y_{-12}$ . . . . .	126

Figura 7.2. Micrograffías de SEM para los materiales a base de cobalto: (A, B)  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-3}$ , (C, D)  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-6}$ , (E, F)  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-12}$ . EDS para los materiales a base de cobalto: (G)  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-3}$ , (H)  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-6}$ , (I)  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-12}$  . . . . . 129

Figura 7.3. (A) Voltametría lineal obtenida en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M a una velocidad de barrido de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  para los electrocatalizadores a base de cobalto. (B) Gráfico de Tafel obtenido a partir de las voltametrías presentadas en (A). Los valores de la pendiente de Tafel se indican sobre las rectas correspondientes . . . . . 131

Figura 7.4. (A) Diagramas de Nyquist para los electrocatalizadores a base de cobalto obtenidos al sobrepotencial necesario para alcanzar una  $j = + 0,62 \text{ mA cm}^{-2}$ . (B) Diagramas de Nyquist para los electrocatalizadores a base de cobalto obtenidos al sobrepotencial necesario para alcanzar una  $j = + 50 \text{ mA cm}^{-2}$  . . . . . 134

Figura 7.5. Diagramas de Bode a potencial constante para los electrocatalizadores a base de cobalto ensayados en medio ácido . . . . . 135

Figura 7.6. Cronoamperometrías obtenidas al potencial correspondiente a  $j = + 50 \text{ mA cm}^{-2}$  por 12 horas para los electrocatalizadores a base de cobalto. Los potenciales están referidos respecto al ERH . . . . . 138

Figura 7.7. (A) Voltametría lineal obtenida en  $\text{KOH}$  1 M a una velocidad de barrido de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  para los electrocatalizadores a base de cobalto. (B) Gráfico de Tafel obtenido a partir de las voltametrías presentadas en (A). Los valores de la pendiente de Tafel se indican sobre las rectas correspondientes . . . . . 139

Figura 7.8. Voltametría cíclica obtenida en  $\text{KOH}$  1 M a una velocidad de barrido de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  para los electrocatalizadores a base de cobalto . . . . . 142

Figura 7.9. (A) Diagramas de Nyquist para los electrocatalizadores a base de cobalto obtenidos al sobrepotencial necesario para alcanzar una  $j = + 1,2 \text{ mA cm}^{-2}$ . (B) Diagramas de Nyquist para los electrocatalizadores a base de cobalto obtenidos al sobrepotencial necesario para alcanzar una  $j = + 50 \text{ mA cm}^{-2}$  . . . . . 143

Figura 7.10. Diagramas de Bode a potencial constante para los electrocatalizadores a base de cobalto ensayados en medio básico . . . . . 144

Figura 7.11. Cronoamperometrías obtenidas al potencial correspondiente a  $j = + 50 \text{ mA cm}^{-2}$  por 12 horas para los electrocatalizadores a base de cobalto. Los potenciales están referidos respecto al ERH . . . . . 146

## Lista de Tablas

Tabla 2.1. Resumen de las condiciones de operación, ventajas y desventajas de las electrólisis ácida y alcalina . . . . .	12
Tabla 2.2. Parámetros asociados a la actividad electroquímica para electrocatalizadores derivados de metales de transición . . . . .	25
Tabla 2.3. Resumen de las condiciones experimentales, ventajas y desventajas de los métodos de síntesis de fosfuros de hierro y fosfuros de níquel . . . . .	29
Tabla 4.1. Análisis textural y elemental de los soportes carbonosos y la madera de partida para su obtención . . . . .	75
Tabla 4.2. Proporción másica y atómica obtenida a partir de los resultados EDS para los carbones activados. . . . .	78
Tabla 4.3. Análisis textural y elemental de los materiales a base de hierro . . . . .	80
Tabla 4.4. Composición química superficial de las micropartículas observadas en los materiales a base de hierro, determinada mediante análisis EDS . . . . .	83
Tabla 4.5. Composición química superficial de la superficie carbonosa de los electrocatalizadores a base de hierro, determinada partir de los análisis EDS . . . . .	83
Tabla 4.6. Análisis textural y elemental de los materiales a base de níquel . . . . .	85
Tabla 4.7. Composición química superficial de las micropartículas observadas en los materiales a base de níquel, determinada mediante análisis EDS . . . . .	87
Tabla 4.8. Composición química superficial de la superficie carbonosa de los electrocatalizadores a base de níquel, determinada partir de los análisis EDS . . . . .	87
Tabla 5.1. Parámetros electrocatalíticos obtenidos mediante experimentos de voltametría linal a una velocidad de barrido de $5 \text{ mV s}^{-1}$ , para los electrocatalizadores a base de hierro ensayados en $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . . . . .	95

Tabla 5.2. Valores de capacidad, capacidad específica y capacidad superficial a partir de los diagramas de Bode para los electrocatalizadores a base de hierro . . . . .	99
Tabla 5.3. Parámetros electrocatalíticos obtenidos mediante experimentos de voltametría lineal a una velocidad de barrido de $5 \text{ mV s}^{-1}$ , para los electrocatalizadores a base de níquel ensayados en $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ . . . . .	103
Tabla 5.4. Valores de capacidad, capacidad específica y capacidad superficial a partir de los diagramas de Bode para los electrocatalizadores a base de níquel . . . . .	107
Tabla 6.1. Valores de los diferentes parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las cronoamperometrías a $j = -100 \text{ mA cm}^{-2}$ , junto a los valores teóricos y las eficiencias para los electrocatalizadores a base de hierro . . . . .	115
Tabla 6.2. Valores de los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de los ensayos cronopotenciométricos para los electrocatalizadores basados en hierro y el Pt/C comercial . . . . .	117
Tabla 6.3. Datos obtenidos a partir de las cronoamperometrías a $j = -100 \text{ mA cm}^{-2}$ junto a los valores teóricos y las eficiencias para los electrocatalizadores a base de níquel . . . . .	119
Tabla 6.4. Valores obtenidos a partir de los ensayos cronopotenciométricos para los electrocatalizadores Ni(30)/CHP700 y Pt/C comercial . . . . .	121
Tabla 7.1. Análisis textural de los materiales a base de cobalto . . . . .	127
Tabla 7.2. Proporción másica y atómica obtenida a partir de EDS para los materiales a base de cobalto realizados en la zona de la micropartícula . . . . .	130
Tabla 7.3. Valores de los parámetros electrocatalíticos determinados a partir de experimentos de voltametría lineal realizados a una velocidad de barrido de $5 \text{ mV s}^{-1}$ , para los electrocatalizadores a base de cobalto ensayados en $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . . . . .	132
Tabla 7.4. Valores obtenidos de capacidad, capacidad específica y capacidad superficial a partir de los diagramas de Bode para los electrocatalizadores a base de cobalto en medio ácido . . . . .	136
Tabla 7.5. Datos obtenidos a la velocidad de barrido de $5 \text{ mV s}^{-1}$ para los electrocatalizadores a base de cobalto ensayados en $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ . . . . .	140

Tabla 7.6. Valores obtenidos de capacidad, capacidad específica y capacidad superficial a partir de los diagramas de Bode para los electrocatalizadores a base de cobalto en medio básico . . . . .	145
---	-----

## Lista de símbolos

$\Delta V$  diferencia de potencial (V o mV) 2

$E_{\text{inicio}}$  potencial de inicio (mV) 2

$j$  densidad de corriente ( $\text{mA cm}^{-2}$ ) 2

$\Delta G^\circ$  diferencia de energía libre de Gibbs estandar 13

$n$  número de electrones intercambiados 13

$F$  constante de Faraday ( $96500 \text{ C mol}^{-1}$ ) 13

$\Delta H^\circ$  diferencia de entalpía 13

$E_{\text{TN}}$  potencial termoneutro 13

\* sitio activo 17

$b$  pendiente de Tafel ( $\text{mV dec}^{-1}$ ) 17

$\eta$  sobrepotencial (V o mV) 20

$j_0$  densidad de corriente de intercambio ( $\text{mA cm}^{-2}$ ) 20

$E_{\text{M-H}}$  energía de enlace entre el metal M y el hidrógeno H 21

$E(t)$  potencial en función del tiempo 36

$E_0$  potencial inicial 36

$v$  velocidad de barrido 36

$I$  corriente (mA o A) 37

$E_P$  potencial del pico 39

$I_P$  corriente del pico 39

$D$  constante de difusión 39

$\omega$  velocidad angular 40

f frecuencia ( $s^{-1}$ ) 40

I(t) corriente en función del tiempo 40

$I_0$  corriente inicial 40

R resistencia ( $\Omega$ ) 40

C condensador 40

X reactancia 40

Z impedancia ( $\Omega$ ) 41

$Z_{re}$  o  $Z'$  componente real de la impedancia 41

$Z_{im}$  o  $Z''$  componente imaginaria de la impedancia 41

$\phi$  ángulo de desfase 41

$|Z|$  módulo del vector impedancia 41

$d_p$  diámetro medio de poro 61

$V_T$  volumen total de poros 62

$S_{BET}$  área superficial específica 62

$u(E_{inicio})$  incertidumbre asociada al  $E_{inicio}$  66

s estimador de la desviación estándar 66

$u(b)$  incertidumbre asociada a la pendiente de Tafel 67

$s_r^2$  estimador de la desviación estándar de la regresión al cuadrado 67

$S_{xx}$  suma de los cuadrados de las desviaciones de la media para los valores de x 67

$Q_{TOTAL}$  carga total (C) 70

$Q_{DL}$  carga asociada a la doble capa electroquímica (C) 70

$Q_{REH}$  carga asociada a la REH (C) 70

$V_{\text{experimental}}$  volumen experimental medido en el gasovolúmetro 70

$V_{\text{teórico}}$  volumen teórico obtenido a partir de la carga eléctrica Q 70

R constante de los gases ideales ( $0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) 70

$\eta_{-50}$  sobrepotencial necesario para obtener un valor de densidad de corriente de  $- 50 \text{ mA cm}^{-2}$  94

$\eta_{-100}$  sobrepotencial necesario para obtener un valor de densidad de corriente de  $- 100 \text{ mA cm}^{-2}$  94

$R_{\text{TC}}$  resistencia asociada a la transferencia de carga 97

$R_{\text{S}}$  resistencia de la solución empleada 97

$C'$  capacidad (F) 98

$E_{\text{prom}}$  potencial promedio (mV) 116

$\eta_{+50}$  sobrepotencial necesario para obtener un valor de densidad de corriente de  $+ 50 \text{ mA cm}^{-2}$  131

## Lista de siglas

**REH** Reacción de Evolución de Hidrógeno [2](#)

**REO** Reacción de Evolución de Oxígeno [2](#)

**UV** ultravioleta [9](#)

**PEM** Proton Exchange Membrane [11](#)

**SOEC** Solid Oxide Electrolysis Cell [13](#)

**AEM** Anionic Electrode Membrane [15](#)

**MEA** Membrane Electrode Assembly [15](#)

**CNTs** nanotubos de carbono [23](#)

**CNFs** fibras de carbono [23](#)

**MOF** Metal Organic Framework [24](#)

**DFT** Density Functional Theory [25](#)

**Ni(acac)<sub>2</sub>** acetilacetonato de níquel II [26](#)

**TOP** tri-n-octilfosfina [26](#)

**TETAH** trietilentetramina protonada [26](#)

**TOPO** óxido de tri-n-octilfosfina [27](#)

**PPh<sub>3</sub>** trifenilfosfina [27](#)

**rGO** óxido de grafeno reducido [33](#)

**EDTA** ácido etilendiaminotetraacético [59](#)

**DRX** Difracción de Rayos X [61](#)

**SEM** Microscopía Electrónica de Barrido [62](#)

**EDS** Espectroscopía de Rayos X Dispersiva 62

**TGA** Análisis Termogravimétrico 62

**DTA** Análisis Diferencial Térmico 62

**ET** electrodo de trabajo 62

**ER** electrodo de referencia 64

**EA** electrodo auxiliar 64

**Electrodo de Ag/AgCl** electrodo de plata/ cloruro de plata 64

**Electrodo de Hg/HgO** electrodo de mercurio/ óxido de mercurio 64

**ERH** Electrodo Reversible de Hidrógeno 65

**$E_{H^+/H_2}$**  potencial de reducción para la reacción de evolución de hidrógeno (V) 65

**$E_{Ag/AgCl}$**  potencial medido respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl (V) 65

**$E^{\circ}_{Ag/AgCl}$**  potencial estándar de reducción para el electrodo de referencia Ag/AgCl (V) 65

**$E_{Hg/HgO}$**  potencial medido respecto al electrodo de referencia Hg/HgO (V) 65

**EIE** Espectroscopía de Impedancia Electroquímica 67

**Relación H/C** relación hidrógeno/ carbono 75

**b.s.** base seca 75

**dTGA** derivada del TGA 78

# Índice

<b>Lista de Figuras</b>	<b>XIII</b>
<b>Lista de Tablas</b>	<b>XIX</b>
<b>Lista de Símbolos</b>	<b>XXII</b>
<b>Lista de Siglas</b>	<b>XXV</b>

<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
1.1 Marco teórico . . . . .	1
1.2 Objetivos de la tesis . . . . .	5
1.2.1 Objetivos generales . . . . .	5
1.2.2 Objetivos específicos . . . . .	5
1.3 Referencias bibliográficas . . . . .	6
<b>2 Fundamentos teóricos</b>	<b>9</b>
2.1 Hidrógeno verde y su importancia: características, formas de producción y usos . . .	9
2.2 Electrólisis del agua: tipos (ácida y básica), electrolizadores, componentes . . . .	10
2.2.1 Descripción de los electrolizadores alcalinos . . . . .	14
2.2.2 Descripción de los electrolizadores tipo PEM . . . . .	15
2.3 La reacción de evolución de hidrógeno (REH) y sus mecanismos según el medio	16
2.3.1 Mecanismo de reacción en medio ácido . . . . .	16
2.3.2 Mecanismo de reacción en medio básico . . . . .	18

2.4 Electrocatalizadores catódicos para la REH . . . . .	20
2.4.1 Criterios de selección según comportamiento electroquímico . . . . .	20
2.4.2 Tipos de electrocatalizadores catódicos para la REH . . . . .	22
2.5 Electrocatalizadores a base de hierro y níquel para la REH . . . . .	25
2.6 Métodos de síntesis de fosfuros de hierro y fosfuros de níquel. . . . .	27
2.7 Electrocatalizadores anódicos para la REO . . . . .	30
2.8 Óxidos de cobalto como electrocatalizadores para la REO . . . . .	32
2.9 Soportes catalíticos a base de materiales carbonosos . . . . .	33
2.9.1 Contribuciones a las características electroquímicas del electrocatalizador . . . . .	33
2.9.2 Activación física y química . . . . .	34
2.10 Métodos de caracterización electroquímica de electrocatalizadores . . . . .	36
2.10.1 Voltametría lineal . . . . .	36
2.10.2 Voltametría cíclica . . . . .	38
2.10.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) . . . . .	40
2.10.4 Cronoamperometría . . . . .	44
2.10.5. Cuantificación de productos de reacción durante la reacción evaluada . . . . .	45
2.11 Referencias bibliográficas . . . . .	47
<b>3 Metodología</b>	<b>55</b>
3.1 Síntesis de soportes carbonosos . . . . .	55
3.2 Síntesis de electrocatalizadores a base de hierro para la REH . . . . .	56
3.3 Síntesis de electrocatalizadores a base de níquel para la REH . . . . .	58
3.4 Síntesis de electrocatalizadores a base de cobalto para la REO . . . . .	59

3.5 Caracterizaciones fisicoquímicas de los electrocatalizadores . . . . .	61
3.5.1 Difracción de Rayos X (DRX) . . . . .	61
3.5.2 Análisis Elemental . . . . .	61
3.5.3 Análisis Textural . . . . .	61
3.5.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) . . . . .	62
3.5.5 Análisis termogravimétrico (TGA) y diferencial térmico (DTA) . . . . .	62
3.6 Caracterizaciones electroquímicas . . . . .	62
3.6.1 Preparación del electrodo de trabajo (ET) . . . . .	62
3.6.2 Descripción y armado de la celda electroquímica de tres electrodos para medidas en medio ácido y básico . . . . .	63
3.6.3 Voltametría lineal y determinación del potencial de inicio de la REH . . . . .	65
3.6.4 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) . . . . .	67
3.6.5 Cronoamperometría . . . . .	68
3.7 Cuantificación del hidrógeno producido y cálculo de eficiencias . . . . .	68
3.8 Caracterizaciones electroquímicas de los materiales anódicos . . . . .	71
3.8.1 Voltametrías lineales . . . . .	71
3.8.2 Voltametrías cíclicas . . . . .	72
3.8.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) . . . . .	72
3.8.4 Cronoamperometría . . . . .	72
3.9 Referencias bibliográficas . . . . .	73
<b>4 Discusión de los resultados de las caracterizaciones fisicoquímicas de los soportes y de los electrocatalizadores catódicos</b>	<b>75</b>

4.1 Carbones activados . . . . .	75
4.2 Materiales a base de hierro . . . . .	79
4.3 Materiales a base de níquel . . . . .	80
4.4 Conclusiones parciales . . . . .	84
4.5 Referencias bibliográficas . . . . .	86
<b>5 Discusión de los resultados de las caracterizaciones electroquímicas de los electrocatalizadores para la REH</b>	<b>88</b>
5.1 Electrocatalizadores a base de hierro . . . . .	88
5.2 Electrocatalizadores a base de níquel . . . . .	102
5.3 Conclusiones parciales . . . . .	109
5.4 Referencias bibliográficas . . . . .	111
<b>6 Discusión de los resultados de las medidas de producción de hidrógeno y determinación de las eficiencias faradáicas</b>	<b>114</b>
6.1 Electrocatalizadores a base de hierro . . . . .	114
6.2 Electrocatalizadores a base de níquel . . . . .	118
6.3 Conclusiones parciales . . . . .	122
6.4 Referencias bibliográficas . . . . .	124
<b>7 Discusión de los resultados de las caracterizaciones fisicoquímicas y electroquímicas de los electrocatalizadores para la REO</b>	<b>126</b>
7.1 Caracterizaciones fisicoquímicas . . . . .	126
7.2 Caracterizaciones electroquímicas en medio ácido . . . . .	130

7.3 Caracterizaciones electroquímicas en medio básico . . . . .	138
7.4 Conclusiones parciales . . . . .	147
7.5 Referencias bibliográficas . . . . .	148
<b>8 Conclusiones y trabajos a futuro</b>	<b>150</b>
8.1 Conclusiones generales . . . . .	150
8.2 Trabajos a futuro . . . . .	151
<b>Glosario</b>	<b>152</b>
<b>Anexo 1</b> Trabajos publicados y presentados en eventos científicos	<b>154</b>

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1 Marco teórico

Actualmente, la alta demanda energética a nivel mundial, es satisfecha en su mayoría por fuentes de energía no renovables, como el petróleo, gas natural y carbón. Su mayor desventaja es la producción de CO<sub>2</sub>, lo cual contribuye al calentamiento global y la contaminación. Estos recursos son finitos y hay que tener en cuenta que algún día se acabarán. En los últimos años, se buscan fuentes de energía alternativas que disminuyan estos efectos. A nivel mundial, la producción de hidrógeno libre de emisiones de CO<sub>2</sub> se encuentra en crecimiento. Se espera que para el año 2050 las fuentes de producción sean limpias de CO<sub>2</sub>, lográndose una descarbonización de la matriz energética [1].

El gas hidrógeno (H<sub>2</sub>) es un gas incoloro e inodoro, el cual ha despertado mucho interés a nivel internacional y nacional como fuente limpia de energía y como vector energético. Como combustible presenta elevada densidad energética por unidad de masa y su combustión solo genera agua como producto de reacción. Además, puede usarse para la producción limpia y distribuida de energía eléctrica mediante celdas de combustible. Las desventajas del uso del hidrógeno como combustible es su baja densidad (ocupa un gran volumen), elevado costo para su almacenamiento y un alto rango de inflamabilidad para las mezclas con aire (4 a 75%) [2-4].

Los primeros métodos de producción de hidrógeno, son aquellos que emplean fuentes de energía no renovables. Dentro de estos métodos se encuentran el reformado de combustibles fósiles, gasificación del carbón y pirólisis. Estos producen la mayor cantidad de hidrógeno a nivel mundial. Lentamente se están sustituyendo por métodos que utilizan fuentes de energías renovables, como la biomasa, con la recaptura de CO<sub>2</sub> producido a partir de esta. Estas tecnologías ya se encuentran en fase operativa y comercial al igual que las anteriores. En esta categoría se incluyen el reformado de biocombustibles, la pirólisis de residuos de biomasa y la gasificación de biomasa. Otra forma de producción de hidrógeno en desarrollo y con previsión de ser comercial es el empleo de microorganismos. Dichos

microorganismos producen hidrógeno a partir de biomasa como sustrato. El armado de celdas microbiológicas, la fotofermentación y la fermentación oscura son las principales fuentes de producción [5-8].

Las tecnologías que emplean agua son las que más interés despiertan porque, a diferencia de todas las anteriores, estas producen hidrógeno y oxígeno como producto final sin generar CO<sub>2</sub> a lo largo de todo el proceso. Los principales métodos para este tipo de producción son la fotoelectrólisis, termólisis y la electrólisis (ácida y básica) [9, 10], y el hidrógeno producido por estas vías se denomina como hidrógeno verde.

La electrólisis se lleva a cabo en un dispositivo denominado como electrolizador, cuya unidad básica es el conjunto electrodos-membrana. Para que se produzca la descomposición del agua, formando hidrógeno y oxígeno, es necesario que al menos entre los electrodos (cátodo y ánodo) haya una diferencia de potencial ( $\Delta V$ ) de al menos 1,23 V, aunque como se verá más adelante, los requerimientos de voltaje suelen ser mayores, dependiendo de la naturaleza de los materiales, el tipo de dispositivo y las condiciones de operación. En estas condiciones, en el CÁTODO del electrolizador se produce hidrógeno mediante la Reacción de Evolución de Hidrógeno (REH), mientras que en el ÁNODO se genera oxígeno a partir de la Reacción de Evolución de Oxígeno (REO) [11-13].

Para que las mencionadas reacciones se produzcan en forma eficiente, los materiales catódicos y anódicos deben tener características adecuadas desde el punto de vista electrocatalítico. Esto es, la REH y la REO que se da sobre la superficie de los electrodos, debe tener un bajo potencial de inicio ( $E_{\text{inicio}}$ ), que generen elevadas densidades de corriente ( $j$ ), y tengan bajos valores de pendiente de Tafel. Los electrocatalizadores más usados en los electrolizadores de baja temperatura comerciales, son en general a base de metales nobles (Pt, Pd, Ru). Todos estos metales tienen las desventajas de tener alto costo y ser escasos, por lo tanto, pensando en la producción de H<sub>2</sub> verde mediante electrólisis a gran escala y su sustentabilidad energética y económica, se busca el uso de estos materiales en forma de nanopartículas depositadas sobre diversos soportes catalíticos, especialmente materiales a base de carbones activados con alta área superficial. Esto combina las propiedades electrocatalíticas de los metales nobles con las elevadas áreas de los soportes, haciendo que estos electrocatalizadores sean los más usados actualmente [10, 14, 15]. Así, dentro los materiales catódicos, los principales electrocatalizadores utilizados a nivel

comercial son los de Pt sobre carbón Vulcan (con valores de área cercanas a los  $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) con diferentes porcentajes de carga metálica.

La búsqueda de materiales alternativos para sustituir los electrocatalizadores basados en metales nobles, impulsaron la investigación y el desarrollo de nuevos materiales basados en metales de transición no nobles, más abundantes y baratos comparados con los metales nobles. Los metales no nobles estudiados (Co, Cu, Fe, Ni, Mo) se combinan con otros elementos para formar sulfuros, nitruros, fosfuros, carburos [16-18]. La síntesis de estos tipos de electrocatalizadores obtenida principalmente por electrodeposición de micro o nanopartículas sobre soportes carbonosos incrementa la actividad electrocatalítica de los materiales. Esto se debe a la elevada área superficial y conductividad eléctrica proporcionada por el soporte carbonoso, ambas son fundamentales para la formación de la doble capa electroquímica en la superficie del electrocatalizador sintetizado [19-21]. La polarización de la superficie del electrodo permite la formación de la doble capa electroquímica, esta es una interfase formada por la superficie del electrodo y los iones con carga opuesta a la carga presente en la superficie del electrodo. Es fundamental la formación de la doble capa electroquímica para la formación de hidrógeno y oxígeno en la superficie del electrocatalizador. En ambos casos, la primera etapa del mecanismo de formación de hidrógeno y oxígeno necesita de la adsorción de los iones a los sitios activos para la formación del gas de interés, para que esto sea posible es necesaria la formación de la doble capa electroquímica.

El estudio de materiales basados en metales no nobles comenzó a mediados de la década de los 2000. El compuesto  $\text{MoS}_2$  nanoparticulado es uno de los primeros materiales estudiados. Algunos trabajos publicados previamente, a modo de ejemplo, Jaramillo et al. [22] y Murty et al. [23] obtuvieron valores de potenciales de inicio y pendientes de Tafel bajas y muy cercanas a las obtenidas para el platino en medio ácido. La relevancia de este compuesto es que tiene actividad electrocatalítica muy cercana al platino con la ventaja de ser más económico.

Otros materiales ampliamente estudiados son los fosfuros de hierro y de níquel. Los fosfuros de estos metales en los trabajos publicados previamente, mostraron valores de potenciales de inicio y pendientes de Tafel levemente superiores a los obtenidos para el

platino. Estos valores son muy similares a los obtenidos para el  $\text{MoS}_2$ . Los fosfuros de hierro sintetizados y ensayados principalmente en medio ácido, citando algunos trabajos publicados, Callejas et al. [24] caracterizaron electroquímicamente fosfuros del tipo  $\text{FeP}$ . Cho et al. [25] y Tian et al. [26] sintetizaron y caracterizaron electroquímicamente fosfuros de tipo  $\text{Fe}_2\text{P}$ . Los fosfuros de níquel estudiados se ensayan tanto en medio ácidos como básicos. En su trabajo, Popczun et al. [27] caracterizó electroquímicamente  $\text{Ni}_2\text{P}$  en medio ácido. Li et al. [28] y Lin et al. [29] realizaron ensayos electroquímicos en ambos medios. El primer grupo ensayó  $\text{Ni}_2\text{P}$ , el segundo ensayó una mezcla de fases  $\text{Ni}_2\text{P}$  y  $\text{Ni}_5\text{P}_4$ . Otras fases de fosfuros de níquel estudiadas son  $\text{Ni}_3\text{P}$ ,  $\text{Ni}_5\text{P}_2$ ,  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ ,  $\text{NiP}$ ,  $\text{NiP}_2$  y  $\text{NiP}_3$  en medio ácido y básico respectivamente [30].

La reacción de evolución de oxígeno necesita de electrocatalizadores anódicos, donde dentro de los basados en metales no nobles, los más estudiados son los basados en óxidos de cobalto (principalmente de tipo  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{CoO}$ ). Estos materiales se ensayaron en medio ácido y básico [31, 32].

En esta tesis se sintetizaron y caracterizaron electrocatalizadores catódicos a base de hierro y níquel soportados sobre carbones activados. Todos los materiales fueron sometidos a caracterizaciones fisicoquímicas y electroquímicas. Como material anódico se decidió investigar la síntesis de un material de cobalto, el cual, en un futuro podrá ser usado junto a los mejores catalizadores catódicos en una celda completa de dos electrodos. A estos electrocatalizadores anódicos se les realizaron las caracterizaciones fisicoquímicas y electroquímicas correspondientes.

## **1.2 Objetivos de la tesis**

### **1.2.1 Objetivos generales**

El objetivo general de esta tesis doctoral es el desarrollo de nuevos electrocatalizadores catódicos y anódicos, a base de metales no nobles, para ser usados en la electrólisis del agua a baja temperatura (entre 60 y 80 °C).

### **1.2.2 Objetivos específicos**

Los objetivos específicos son los que se describen a continuación:

- a) Sintetizar electrocatalizadores a base de hierro y níquel soportados sobre carbón activado derivado de *Eucalyptus grandis* para la REH a baja temperatura.
- b) Realizar la caracterización fisicoquímica de los electrocatalizadores preparados.
- c) Caracterización electroquímica de los electrocatalizadores desde el punto de vista de la producción de hidrógeno mediante la electrólisis del agua ácida y alcalina, y comparar el desempeño con un material comercial.
- d) Cuantificar el hidrógeno producido en diferentes condiciones, y determinar la eficiencia faradéica de los materiales preparados. Comparar los resultados con un material comercial.
- e) Sintetizar electrocatalizadores a base de cobalto para su aplicación en la REO.
- f) Caracterización de los materiales de cobalto desde el punto de vista fisicoquímico y electroquímico.

### 1.3 Referencias bibliográficas

- [1] IEA (2022), World Energy Outlook 2022, IEA, Paris <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2022>, License: CC BY 4.0 (report); CC BY NC SA 4.0 (Annex A).
- [2] Abe, J.O., Popoola, A.P.I., Ajenifuja, E., Popoola, O.M. (2019). Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation. *Int. J. Hydrogen Energy*, 44, 15072-15086.
- [3] Demirbas, A. (2016). Future energy systems. *Energy Sources*, 38(12), 1721–1729.
- [4] Schmidt, O., Gambhir, A., Staffell, I., Hawkes, A., Nelson, J., Few, S. (2017). Future cost and performance of water electrolysis: An expert elicitation study. *Int. J. Hydrogen Energy*, 42, 30470 – 30492.
- [5] David, M., Ocampo-Martínez, C., Sánchez-Peña, R. (2019). Advances in alkaline water electrolyzers: A review. *J. Energy Storage*, 23, 392–403.
- [6] Yukesh Kannah, R., Kavitha, S., Preethi, Parthiba Karthikeyan, O., Kumar, G., Dai-Viet, N. V., Rajesh Banu, J. (2020). Techno-economic assessment of various hydrogen production methods- A review. *Bioresour. Technol.*, 124175.
- [7] Megía, P.J., Vizcaíno, A.J., Calles, J.A., Carrero, A., 2021, Hydrogen Production Technologies: From Fossil Fuels toward Renewable Sources. A Mini Review. *Energy Fuels*, 35, 16403–16415.
- [8] Dutta, D., De, D., Chaudhuri, S., Bhattacharya, S. (2005). Hydrogen production by Cyanobacteria. *Microbial Cell Factories*, 4(1), 36.
- [9] Carmo, M., Fritz, D.L., Mergel, J., Stolten, D. (2013). A comprehensive review on PEM water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38(12), 4901–4934.
- [10] Shiva Kumar, S., Himabindu, V. (2019). Hydrogen Production by PEM Water Electrolysis—A Review. *Mater. Sci. for Energy Technol.*, 2, 442–454.
- [11] Khan, M. A., Zhao, H., Zou, W., Chen, Z., Cao, W., Fang, J., Xu, J., Zhang, L., Zhang, J. (2018). Recent Progresses in Electrocatalysts for Water Electrolysis. *Electrochem. Energ. Rev.*, 1, 483–530.

- [12] Zou, X., Zhang, Y. (2015). Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting. *Chem. Soc. Rev.*, 44(15), 5148–5180.
- [13] Nasser, M., Megahed, T.F., Ookawara, S. Hassan, H. (2022) A review of water electrolysis–based systems for hydrogen production using hybrid/solar/wind energy systems. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 29, 86994–87018.
- [14] Li, C., Baek, J.-B. (2019). Recent Advances in Noble Metal (Pt, Ru, and Ir)-Based Electrocatalysts for Efficient Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Omega*, 5(1), 31–40.
- [15] Cai, J., Javed, R., Ye, D., Zhao, H., Zhang, J. (2020). Recent Progress in Noble Metal Nanocluster and Single Atom Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *J. Mater. Chem. A.*, 8, 22467-22487.
- [16] Eftekhari, A. (2017). Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Int. J. Hydrogen Energy*, 42(16), 11053–11077.
- [17] Wang, S., Lu, A., Zhong, C.-J. (2021). Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts. *Nano Convergence*, 8(1).
- [18] Xu, W., Wang, H. (2017). Earth-abundant amorphous catalysts for electrolysis of water. *Chinese J. Catal.*, 38(6), 991–1005.
- [19] Murthy, A.P., Madhavan, J., Murugan, K. (2018). Recent advances in hydrogen evolution reaction catalysts on carbon/carbon-based supports in acid media. *J. Power Sources*, 398, 9–26.
- [20] Łosiewicz, B., Dercz, G., Popczyk, M. (2015). *Electrode Materials. Solid State Phenomena*, 228, 3–15.
- [21] Jin, H., Guo, C., Liu, X., Liu, J., Vasileff, A., Jiao, Y., Zheng, Y., Qiao, S.-Z. (2018). Emerging Two-Dimensional Nanomaterials for Electrocatalysis. *Chem. Rev.*, 118(13), 6337–6408.
- [22] Jaramillo, T.F., Jorgensen, K.P., Bonde, J., Nielsen, J.H., Horch, S., Chorkendorff, I. (2007). Identification of Active Edge Sites for Electrochemical H<sub>2</sub> Evolution from MoS<sub>2</sub> Nanocatalysts. *Science*, 317(5834), 100–102.
- [23] Murthy, A.P., Theerthagiri, J., Madhavan, J., Murugan, K. (2017). Highly active MoS<sub>2</sub>/carbon electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction – insight into the effect of the internal resistance and roughness factor on the Tafel slope. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19(3), 1988–1998.

- [24] Callejas, J.F., McEnaney, J.M., Read, C.G., Crompton, J.C., Biacchi, A.J., Popczun, E.J., Gordon, T.R., Lewis, N.S., Schaak, R.E. (2014). Electrocatalytic and Photocatalytic Hydrogen Production from Acidic and Neutral-pH Aqueous Solutions Using Iron Phosphide Nanoparticles. *ACS Nano*, 8(11), 11101–11107.
- [25] Cho, G., Kim, H., Park, Y.S., Hong, Y.-K., Ha, D.-H. (2018). Phase transformation of iron phosphide nanoparticles for hydrogen evolution reaction electrocatalysis. *Int. J. Hydrogen Energy*, 43(24), 11326–11334.
- [26] Tian, L., Yan, X., Chen, X. (2016). Electrochemical Activity of Iron Phosphide Nanoparticles in Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Catalysis*, 6(8), 5441–5448.
- [27] Popczun, E. J., McKone, J. R., Read, C. G., Biacchi, A. J., Wiltrout, A. M., Lewis, N. S., Schaak, R. E. (2013). Nanostructured Nickel Phosphide as an Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 135(25), 9267–9270.
- [28] Li, J., Li, J., Zhou, X., Xia, Z., Gao, W., Ma, Y., Qu, Y. (2016). Highly Efficient and Robust Nickel Phosphides as Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water-Splitting. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8(17), 10826–10834.
- [29] Lin, Y., He, L., Chen, T., Zhou, D., Wu, L., Hou, X., Zheng, C. (2018). Cost-effective and environmentally friendly synthesis of 3D Ni<sub>2</sub>P from scrap nickel for highly efficient hydrogen evolution in both acidic and alkaline media. *J. Mater. Chem. A*, 6(9), 4088–4094.
- [30] Hu, C., Lv, C., Liu, S., Shi, Y., Song, J., Zhang, Z., Cai, J., Watanabe, A. (2020). Nickel Phosphide Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *Catalysts*, 10(2), 188.
- [31] Suen, N.-T., Hung, S.-F., Quan, Q., Zhang, N., Xu, Y.-J., Chen, H.M. (2017). Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives. *Chem. Soc. Rev.*, 46(2), 337–365.
- [32] Li, L., Wang, P., Shao, Q., Huang, X. (2021). Recent Progress in Advanced Electrocatalyst Design for Acidic Oxygen Evolution Reaction. *Adv. Mater.*, 33(50), 2004243.

## Capítulo 2

### Fundamentos teóricos

#### 2.1 Hidrógeno verde y su importancia: características, formas de producción y usos

El hidrógeno puede clasificarse en colores según el método de producción y el tipo de fuente de energía empleada, siendo los más importantes el hidrógeno gris, azul y verde. El hidrógeno gris es el que se obtiene a partir de procesos que utilizan fuentes de energía no renovables (gasificación, reformado y pirólisis) con emisión de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera. Cuando se produce el hidrógeno a partir de gasificación, reformado y pirólisis, pero el  $\text{CO}_2$  se almacena o se reutiliza sin ser liberado a la atmósfera (proceso de recaptura del carbono), el hidrógeno producido se lo clasifica como de color azul. El hidrógeno verde es aquel que se produce sin liberación de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera y utilizando energías renovables para su producción; a través de la electrólisis de agua (ácida y básica), termólisis y fotólisis [1]. Estos últimos pertenecen a los métodos conocidos como water-splitting, donde es necesaria la aplicación de energía para descomponer la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$ .

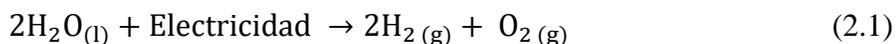
La termólisis implica la descomposición de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  por calentamiento a elevada temperatura (2500 K). El proceso es reversible y se debe evitar la recombinación de los productos finales al realizar la separación del hidrógeno producido, lo que se logra al realizar un enfriamiento de 1500-2000 K en pocos milisegundos a partir de la temperatura que se realizó la termólisis. La gran desventaja es que requiere equipamiento capaz de soportar las condiciones de trabajo [2]. La fotólisis descompone las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  por irradiación con luz UV o UV-visible, para lo que se necesitan fotocatalizadores para que la producción de hidrógeno sea óptima. Este método muestra baja producción dada por la inestabilidad de las especies radicalarias participantes [3, 4]. La electrólisis se describe en detalle en las siguientes secciones.

Uno de los principales usos del hidrógeno es como combustible en el transporte vehicular (camiones, autos, trenes, etc.) y en celdas de combustible para generar electricidad [5-8]. Como precursor, sirve para la síntesis de  $\text{NH}_3$  mediante la reacción de

Haber-Bosch al reaccionar con gas  $N_2$ . Otros gases que se pueden sintetizar son el metano mediante la metanación (reacción de Sabatier), donde el gas  $CO_2$  reacciona con  $H_2$ . También se lo puede emplear como precursor para la reacción de Fischer-Tropsch para la síntesis de varios combustibles sintéticos y alcoholes [9]. En el caso de Uruguay, existe un importante plan de desarrollo de la producción y economía del hidrógeno verde, pensando en el uso y comercialización, tanto del hidrógeno como de sus derivados. Las principales políticas y desafíos han quedado plasmados en la denominada Hoja de Ruta del Hidrógeno Verde en Uruguay, presentada por el actual gobierno en el año 2021 [10]. En esta, se establecen una serie de objetivos a corto, mediano y largo plazo, previendo alcanzar un nivel de producción anual de 1 Mton de  $H_2$  verde para el año 2040. En la actualidad, existen acuerdos y estudios preliminares para la instalación de dos plantas de producción de hidrógeno con importantes niveles de producción. Una de ellas corresponde al proyecto de la empresa HIF Global en el Departamento de Paysandú [11], y la otra planta es el Proyecto Tambor, del consorcio Tambor Green Hydrogen Hub, en la localidad de Tambores, Tacuarembó [12]. En ambos casos se producirá  $H_2$  verde a partir de la electrólisis del agua usando energía eléctrica renovable producida mediante aerogeneradores y energía fotovoltaica. Estos emprendimientos consideran la producción de hidrógeno y su posterior transformación de e-gasolina y e-metanol, respectivamente, pensando especialmente en su exportación.

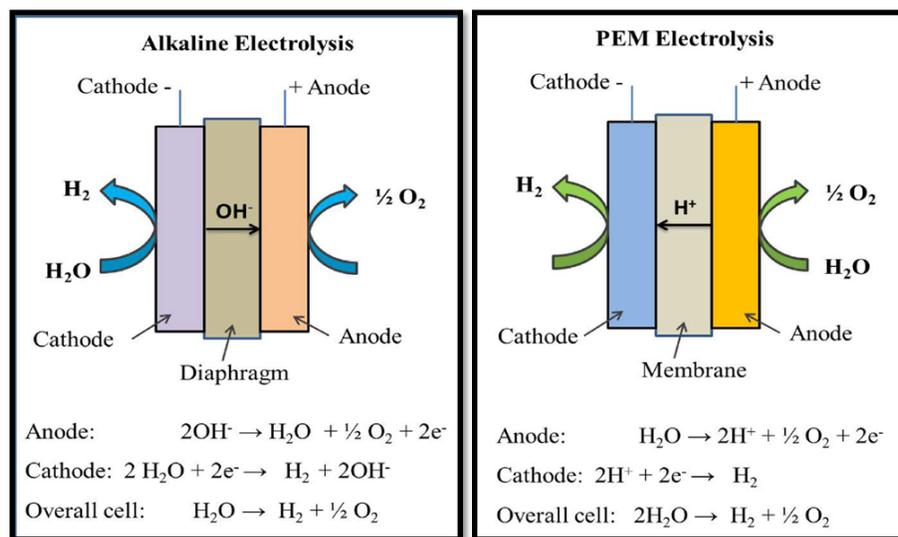
## **2.2 Electrólisis del agua: tipos (ácida y básica), electrolizadores, componentes**

Desde el punto de vista termodinámico, la descomposición del agua, para dar hidrógeno y oxígeno gaseosos, es un proceso no espontáneo y endotérmico, con una variación de entalpía en condiciones estándar ( $T = 298\text{ K}$  y  $P = 1\text{ bar}$ ) igual a  $285,83\text{ kJ mol}^{-1}$ ). Por lo tanto, para que se de esta reacción, es necesario suministrar energía externa. La electrólisis del agua consiste en descomponer las moléculas de agua en hidrógeno y oxígeno al aplicar una corriente eléctrica entre dos electrodos, según la siguiente reacción.



El hidrógeno se produce en el cátodo del electrolizador, mediante una REACCIÓN DE REDUCCIÓN conocida como Reacción de Evolución de Hidrógeno (REH). El oxígeno se produce por una REACCIÓN DE OXIDACIÓN en el ánodo, conocida como Reacción de Evolución de Oxígeno (REO) [13-15]. La fuente de electricidad puede provenir de fuentes no renovables o puede acoplarse a sistemas de energías renovables (eólica, solar, biomasa, geotérmica) [16, 17]. En este último caso, el hidrógeno producido puede considerarse como hidrógeno verde.

La electrólisis del tipo alcalina (ver representación esquemática en la Figura 2.1) fue la que primero se desarrolló industrialmente. En esta, se utiliza una solución acuosa alcalina (por ejemplo 20 a 30% de KOH) y dos electrodos separados por un diafragma permeable a los iones OH<sup>-</sup>. Las desventajas de este tipo de electrólisis son que produce hidrógeno impuro con baja eficiencia, las bajas densidades de corrientes generadas (j) y el diseño del diafragma que no aísla totalmente los gases producidos [18-20].



**Figura 2.1.** Esquemas correspondientes a electrólisis básica y ácida. Figura adaptada de Carmo et al. [13].

La electrólisis ácida (ver esquema correspondiente en la Figura 2.1) surgió en la década de 1960, con el desarrollo de las membranas de intercambio protónico PEM (Proton Exchange Membrane). La empresa General Electric desarrolló el primer electrolizador con la membrana PEM. La membrana conduce los H<sup>+</sup> producidos en el ánodo hacia el cátodo

donde ocurre la REH. Este tipo de electrólisis presenta varias ventajas respecto a la electrólisis alcalina. La membrana es impermeable a los gases producidos, y además soporta densidades de corrientes ( $j$ ) elevadas, por lo que se pueden alcanzar mayores niveles de producción y eficiencia; todo esto con un tamaño del electrolizador menor. Otro aspecto importante, es la menor inercia en el encendido y apagado del equipo, así como una mayor velocidad de ajuste a distintos niveles de producción. La mayor desventaja es su elevado costo porque necesita ELECTRODOS a base de metales nobles, y el elevado costo de la membrana PEM [18-20]. La Tabla 2.1 muestra las condiciones de trabajo, ventajas y desventajas de los tipos de electrólisis mencionados. Ambos tipos de electrólisis se encuentran a nivel comercial.

**Tabla 2.1.** Resumen de las condiciones de operación, ventajas y desventajas de las electrólisis ácida y alcalina.

	<b>Electrólisis Alcalina</b>	<b>Electrólisis ácida</b>
Condiciones	Solución: KOH 20 – 30% Temperatura: 60 – 80 °C Voltaje: 1,8 – 2,4 V Presión: 25 – 30 bar <b>COMERCIAL</b>	Solución: membrana tipo PEM Temperatura: 50 – 80 °C Voltaje: 1,8 – 2,2 V Presión: 30 – 80 bar <b>COMERCIAL</b>
Ventajas	Tecnología madura Electrodos de metales no nobles Estable en el tiempo Vida útil de 20 a 30 años Menor costo	H <sub>2</sub> y O <sub>2</sub> de alta pureza (99,999%) Eficiencia: 80 – 90% $j$ elevadas (0,6 a 2 mA cm <sup>-2</sup> ) Diseño compacto, rápida respuesta al encendido y apagado
Desventajas	H <sub>2</sub> impuro (99,8%) con O <sub>2</sub> Eficiencia: 60 – 70% $j$ bajas (0,2 a 0,5 mA cm <sup>-2</sup> ) Lenta respuesta al encendido y apagado Electrolito corrosivo	Membrana y electrodos costosos Electrodos de metales nobles Condiciones altamente corrosivas Alta tasa de degradación Vida útil de 10 a 20 años

Un tercer tipo de electrólisis, aún en fase de desarrollo, es la que se lleva a cabo en las celdas electrolíticas de óxido sólido, conocidas por sus siglas en inglés como SOEC (Solid Oxide Electrolysis Cell). Este tipo de electrolizadores producen hidrógeno a elevadas temperaturas y presión (500 – 1000 °C) a partir de vapor de agua. Los electrodos se encuentran separados por un electrolito sólido capaz de transportar aniones  $O^{2-}$  al cátodo para la producción de hidrógeno. Este método muestra eficiencias superiores a las otras electrólisis llegando a valores cercanos al 100% [21].

Cualquiera sea el tipo de electrólisis, en condiciones estándar ( $T = 298\text{ K}$  y  $P = 1\text{ bar}$ ), la descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno mediante la electrólisis (ecuación 2.1) necesita de la aplicación de una diferencia de potencial eléctrico de al menos  $1,23\text{ V}$ . Este valor corresponde al potencial termodinámico reversible, el cual depende únicamente del  $\Delta G^0$  asociado al trabajo eléctrico aplicado según la siguiente ecuación:

$$\Delta V = \frac{-\Delta G^0}{nF} \quad (2.2)$$

donde  $\Delta V$  es la diferencia de potencial que se necesita aplicar,  $\Delta G^0$  ( $237,2\text{ kJ mol}^{-1}$ ) la diferencia de energía libre de Gibbs estándar,  $n$  el número de electrones intercambiados en la reacción global (2),  $F$  es la constante de Faraday ( $96500\text{ C mol}^{-1}$ ).

En las condiciones de trabajo reales, los electrolizadores funcionan en condiciones adiabáticas, es decir, sin intercambio de calor con el ambiente. Por lo tanto, el aporte térmico asociado a la variación de entropía del proceso de descomposición del agua (en condiciones estándar  $\Delta S^0 = 0,16\text{ kJ mol}^{-1}$ ) debe ser suministrado por la propia corriente eléctrica que circula por electrolizador. De esta forma, en condiciones de operación reales, se define un potencial eléctrico mínimo para que ocurra la electrólisis del agua, el cual se denomina como potencial termoneutro  $E_{TN}$ , el cual se puede determinar según la siguiente ecuación[17, 19]:

$$E_{TN} = \frac{-\Delta H^0}{nF} \quad (2.3)$$

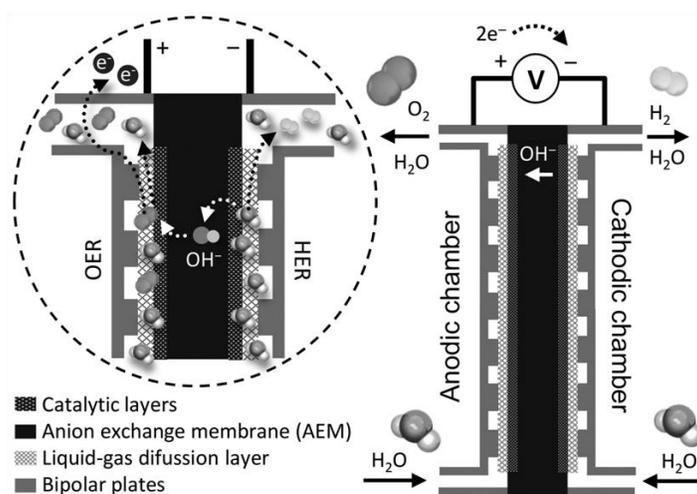
donde  $E_{TN}$  es el potencial termoneutro (en condiciones estándar es igual a  $1,48\text{ V}$ ),  $\Delta H^0$  la diferencia de entalpía estándar del proceso,  $n$  el número de electrones intercambiados en la reacción global,  $F$  es la constante de Faraday.

Los dispositivos donde se lleva a cabo la electrólisis se denominan electrolizadores. En términos generales, están conformados por varias MONOCELDAS agrupadas formando un STACK de monoceldas. En general se utilizan dos tipos de configuraciones para el stack. Una de ellas es la configuración monopolar, donde las monoceldas se conectan en paralelo obteniendo densidades de corrientes mayores. En la configuración bipolar, las monoceldas se conectan en serie permitiendo el uso de voltajes mayores [17, 22]. La energía eléctrica necesaria es suministrada por una fuente de corriente continua, mientras que el agua ultra pura o solución acuosa (según el tipo de electrólisis) es bombeada hacia el electrolizador. Del compartimiento catódico sale una mezcla de hidrógeno y agua gaseosa, mientras que en el ánodo egresa una mezcla de oxígeno y agua. Ambas corrientes son sometidas a un proceso de separación de los gases de interés (hidrógeno y oxígeno) se separan y se secan, y el agua recuperada es recirculada nuevamente hacia el ingreso en el electrolizador. La temperatura y presión de funcionamiento es monitoreada y regulada mediante controladores. En el caso de la temperatura, en la mayoría los electrolizadores funcionan en condiciones exotérmicas, por lo que es necesario mantener la temperatura mediante sistemas de refrigeración. Los electrolizadores trabajan a temperaturas entre los 60 y 80 °C, ya que a mayores temperaturas el agua se transforma en vapor y no puede haber electrólisis.

### **2.2.1. Descripción de los electrolizadores alcalinos**

La monocelda está formada por el ánodo y cátodo (a base de metales no nobles, tales como Ni, Co, Mo entre otros como óxidos o aleaciones). Los electrodos se encuentran separados físicamente por un diafragma permeable a los iones  $\text{OH}^-$ . Los primeros diafragmas utilizados a nivel industrial eran de asbestos por su durabilidad, pero luego fueron cambiados por materiales menos tóxicos. Actualmente, el material más utilizado es la membrana Zirfon PERL, que consiste en una red de polisulfonas con óxidos de zirconia en su estructura. La configuración clásica de estos componentes produce una importante resistencia óhmica; este problema se resuelve con una configuración zero-gap, reduciendo la distancia entre los electrodos y el diafragma, pero manteniendo una distancia mínima para el desprendimiento de los gases producidos. Uno de los importantes desafíos en este

tipo de electrolizadores es el desarrollo de membranas de intercambio aniónico AEM (Anionic Electrode Membrane) y los electrolizadores que las usan se los conoce como electrolizadores tipo AEM. Estas membranas están constituidas por polímeros de polisulfonas y poliestireno combinada con divinilbenceno (Fumasep, Sustainion, AlkaMem) capaces de transportar los iones  $\text{OH}^-$ . La parte central de la monocelda está recubierta con una membrana difusora que permite el pasaje de los gases producidos y el agua (de papel o fibra de carbón) y una placa bipolar conductora de corriente con ranuras para coleccionar los gases obtenidos [17, 23, 24]. La Figura 2.2 muestra un esquema de una monocelda alcalina tipo AEM.

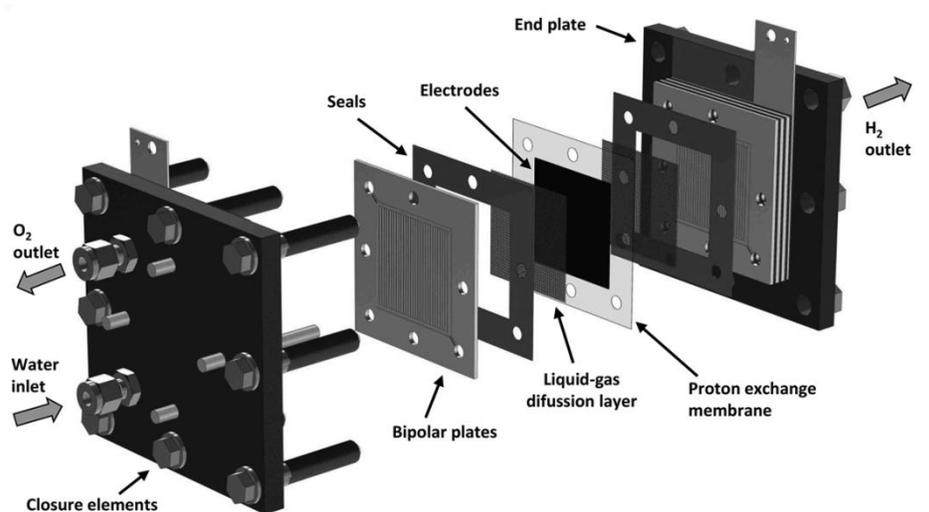


**Figura 2.2.** Esquema de una monocelda alcalina tipo AEM. Figura citada de Amores et al. [23].

### 2.2.2. Descripción de los electrolizadores tipo PEM

En este caso, la monocelda está conformada en su parte central por lo que se conoce como MEA (Membrane Electrode Assembly). Esto es un ensamblado formado por el cátodo, la membrana PEM y el ánodo. Los electrodos son a base de metales nobles, el ánodo es de  $\text{RuO}_2$  o  $\text{IrO}_2$ , mientras que el material activo del cátodo está constituido por materiales a base Pt. La membrana PEM está compuesta por un polímero de ácido perfluorosulfónico, siendo la más usada y conocida la de la marca Nafion. Entre las

principales características se destaca la excelente conductividad de iones  $H^+$ , resistencia mecánica y química y que no se degrada bajo las condiciones corrosivas. La MEA se encuentra recubierta por ambos lados por una capa difusora que transporta los gases formados, en el lado del cátodo es de fibra o papel de carbono; en el lado anódico una malla de titanio. Por fuera están las placas bipolares que conducen la corriente y permiten la salida de los gases producidos y el agua circulante por las ranuras. Estas placas deben tener buena resistencia mecánica siendo de titanio (o de titanio con cobertura de Pt evitando la formación de óxidos), acero inoxidable o grafito [23, 25, 26]. La Figura 2.3 muestra la estructura de una monocelda tipo PEM.

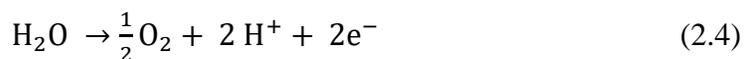


**Figura 2.3.** Esquema de una monocelda tipo PEM. Figura citada de Amores et al. [23].

## 2.3 La reacción de evolución de hidrógeno (REH) y sus mecanismos según el medio

### 2.3.1. Mecanismo de reacción en medio ácido

Las semireacciones anódicas y catódicas responsables de la REO y REH se muestran en las ecuaciones 2.4 y 2.5.



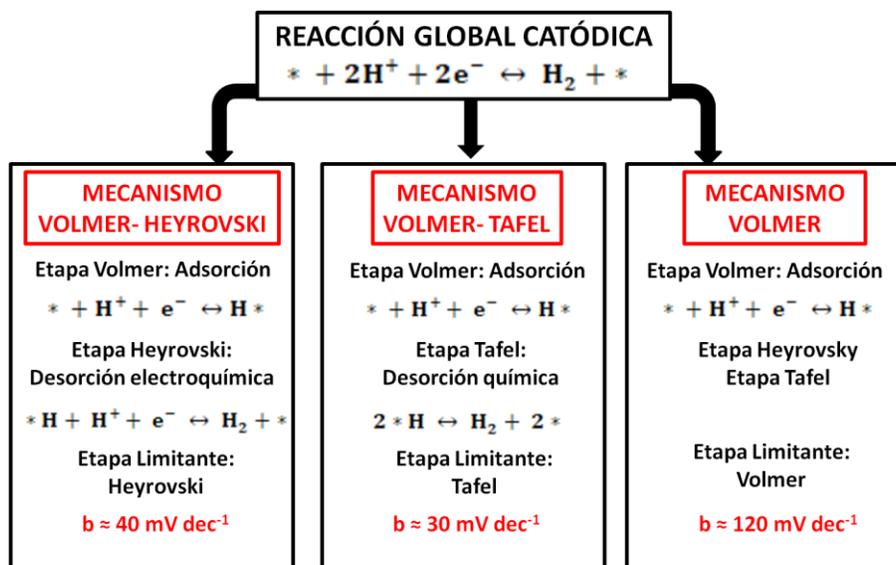
Existen 3 mecanismos asociados a la REH, todos ellos consisten en 2 etapas. La primera etapa es la adsorción de los  $H^+$  (llegan desde el ánodo a través de la membrana de intercambio protónico) a los sitios activos (representados como \*). Esta etapa, conocida como etapa de Volmer, es la misma para los tres tipos mecanismos (ecuación 2.6).



La segunda etapa puede ser la desorción electroquímica o desorción química de los  $H^+$  adsorbidos. La desorción electroquímica (etapa conocida como de Heyrovsky) implica la reacción de un  $H^+$  adsorbido con un  $H^+$  no adsorbido produciendo  $H_2$  y liberando un sitio activo (ecuación 2.7). La desorción química (etapa conocida como de Tafel) necesita de dos  $H^+$  adsorbidos a 2 sitios activos contiguos, los 2  $H^+$  reaccionan formando  $H_2$  y liberando 2 sitios activos (ecuación 2.8).



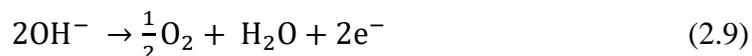
La definición del tipo de mecanismo depende de cuál es la etapa determinante (la más lenta). Además, el tipo de mecanismo puede ser asociado a diferentes valores de la pendiente de Tafel ( $b$ ) (dicha ecuación y sus implicancias se discutirá más adelante). Cuando la etapa determinante es la de Heyrovsky, el mecanismo de reacción se lo denomina como de Volmer-Heyrovsky con un valor de  $b = 40 \text{ mV dec}^{-1}$ . Si la etapa determinante es la de Tafel, el mecanismo es el de Volmer-Tafel con un valor de  $b = 30 \text{ mV dec}^{-1}$ . En estos dos mecanismos, la adsorción de los  $H^+$  a los sitios activos es una etapa rápida, mientras que la formación de  $H_2$  es lenta. Si la etapa determinante es la de Volmer, el mecanismo es el de Volmer y la segunda etapa puede ser la de Heyrovsky o Tafel, el valor de la pendiente de Tafel es de  $120 \text{ mV dec}^{-1}$ . En este mecanismo, la adsorción de los  $H^+$  a los sitios activos es lenta, mientras que la producción de  $H_2$  es rápida [18, 19, 27-29]. La Figura 2.4 muestra un esquema de los tres mecanismos asociados para la REH junto con los valores teóricos de la pendiente de Tafel.



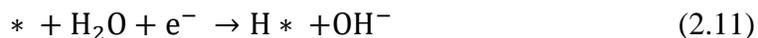
**Figura 2.4.** Esquema de los mecanismos asociados a la REH en medio ácido [27, 28]. Se indican los valores de pendiente de Tafel (b) esperados para cada uno de estos mecanismos.

### 2.3.2. Mecanismo de reacción en medio básico

Las reacciones anódicas y catódicas responsables de la REO y REH en medio básico son las siguientes:



Al igual que en medio ácido, existen tres mecanismos asociados a la REH. En la primera etapa (etapa de Volmer) las moléculas de H<sub>2</sub>O se reducen sobre los sitios activos quedando adsorbidos los átomos de H mientras que los OH<sup>-</sup> quedan en el medio y se transportan hacia el compartimento anódico. Esta etapa es la primera en los tres mecanismos (ecuación 2.11).

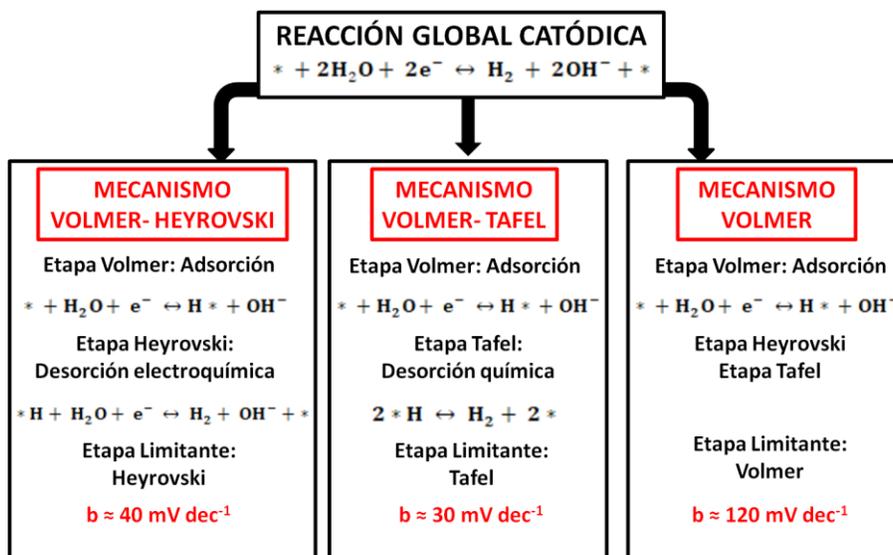


La segunda etapa puede ser la desorción electroquímica de los H adsorbidos (etapa de Heyrovsky), en esta, el H adsorbido reacciona con una molécula de H<sub>2</sub>O del medio produciendo H<sub>2</sub> y liberando el sitio activo (ecuación 2.12). La desorción química de los H

adsorbidos, al igual que en medio ácido, dos H adsorbidos contiguos forma H<sub>2</sub> liberando sitios activos y iones oxidrilos (ver ecuación 2.8).



Los 3 mecanismos, al igual que en medio ácido, dependen de cuál sea la etapa más lenta. Esta etapa determina el tipo de mecanismo presente y queda determinado según el valor teórico de la pendiente de Tafel (b) obtenida. El mecanismo es el de Volmer-Heyrovsky cuando la etapa determinante es la de Heyrovsky, su valor de b es 40 mV dec<sup>-1</sup>. Para el mecanismo de Volmer-Tafel, la etapa determinante es la de Tafel y su pendiente b es de 30 mV dec<sup>-1</sup>. En ambos mecanismos, la adsorción de los H<sup>+</sup> a los sitios activos es rápida, mientras que la formación de H<sub>2</sub> es lenta. El mecanismo de Volmer se da cuando la etapa de Volmer es la más lenta con un valor de b = 120 mV dec<sup>-1</sup>. La segunda etapa puede ser la de Heyrovsky o Tafel y es una etapa rápida. La adsorción de los H<sup>+</sup> a los sitios activos es lenta y la producción de H<sub>2</sub> es rápida [18, 19, 27-29]. El esquema de los 3 mecanismos asociados a la REH y los valores de la pendiente de Tafel se muestra en la Figura 2.5.



**Figura 2.5.** Esquema de los mecanismos asociados a la REH en medio básico [27, 28]. Se indican los valores de pendiente de Tafel (b) esperados para cada uno de estos mecanismos.

## 2.4 Electrocatalizadores catódicos para la REH

### 2.4.1. Criterios de selección según comportamiento electroquímico

Los electrocatalizadores deben cumplir ciertos criterios de actividad electrocatalítica y estabilidad a lo largo del tiempo, que los hagan adecuados para su uso en la REH. El primer parámetro que se evalúa es el potencial de inicio ( $E_{\text{inicio}}$ ), el cual se define como el potencial mínimo necesario para que la reacción comience. Otro de los parámetros asociados a la actividad electrocatalítica es el sobrepotencial ( $\eta$ ) necesario para desarrollar una cierta densidad de corriente de reacción. Se lo define como el potencial necesario a aplicar por encima del potencial de equilibrio, para alcanzar cierta densidad de corriente (por ejemplo, 10, 50 o 100 mA cm<sup>-2</sup>). Se espera que los electrocatalizadores presenten el menor valor posible de este parámetro. De esta forma, se pueda alcanzar una mayor corriente (y por tanto mayor producción) con un menor potencial aplicado. Otros parámetros asociados a la reacción y que en general se evalúan al estudiar nuevos electrocatalizadores son los correspondientes a la ecuación de Tafel (ecuación 2.13); estos son la pendiente de Tafel ( $b$ ) y la densidad de corriente de intercambio ( $j_0$ ). Dicha ecuación vincula el sobrepotencial aplicado con el logaritmo de la densidad de corriente obtenida. El tramo lineal del gráfico  $\eta$  vs.  $\log(j)$ , se puede ajustar a una recta según la ecuación de Tafel:

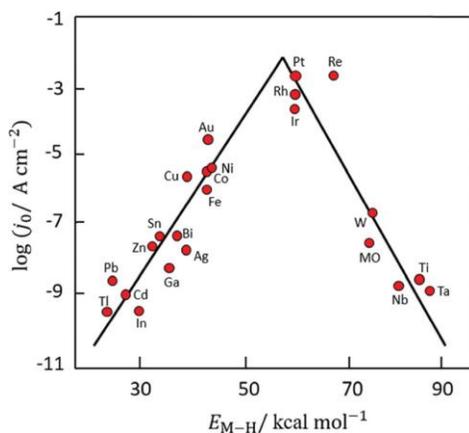
$$\eta = a + b \log(j) \quad (2.13)$$

donde  $\eta$  es el sobrepotencial aplicado,  $a$  es la ordenada en el origen,  $b$  es la pendiente de Tafel ( $b$ ) y  $j$  es la densidad de corriente. El valor de  $j_0$  se obtiene del corte de la gráfica con el eje  $x$ . Este valor está asociado con la densidad de corriente cuando no existe sobrepotencial (situación de equilibrio). Un valor elevado implica que el sobrepotencial a aplicar para que la reacción inicie es menor. Se busca que el electrocatalizador tenga un valor de pendiente de Tafel bajo y elevado valor de  $j_0$  para obtener una actividad elevada [27, 29-31].

La estabilidad del electrocatalizador también es un parámetro importante a considerar. Se busca que los materiales sean estables, es decir, que sus características fisicoquímicas y electrocatalíticas se mantengan inalteradas (dentro de ciertos límites establecidos) durante el mayor tiempo posible. Para evaluar la estabilidad de

electrocatalizadores a nivel de laboratorio, se pueden emplear diferentes técnicas electroquímicas, entre ellas la voltametría lineal repetida un determinado número de ciclos. El electrocatalizador es estable cuanto menor sea la variación del potencial de inicio o el sobrepotencial para cierta corriente, entre el primer ciclo y el último realizado. Otra de las técnicas comúnmente empleadas es la cronoamperometría, donde se aplica un potencial constante y se mide la corriente a lo largo del tiempo. En cambio, en la cronopotenciometría se aplica una corriente constante y se mide el potencial en el tiempo. El electrocatalizador es estable cuando la corriente o el potencial medido a lo largo del ensayo son constantes [29-31]. Más detalles sobre la utilización de estas técnicas se explicarán en la sección 2.9.

La elección de los metales que pueden ser usados como electrocatalizadores catódicos para la REH depende de la energía de enlace entre el metal y el hidrógeno (representado como  $E_{M-H}$ ). Este comportamiento obedece al principio de Sabatier, donde se propone que hay un óptimo de energía para el enlace M-H [32]. Dicha energía de enlace tiene que ser la suficiente para que el enlace M-H se produzca y la adsorción del H al metal sea posible. Pero la energía no puede ser tan grande de tal forma que el enlace formado no se rompa y el H no sea capaz de desorberse. El diagrama de Volcano realizado por Trassati en el año 1972, tomando en cuenta el principio de Sabatier, representa la densidad de corriente de intercambio ( $j_0$ ) en función de la energía del enlace M-H para varios metales. De este diagrama se desprende que, al aumentar la energía de enlace, la actividad para la REH aumenta hasta un máximo y luego la actividad disminuye a grandes valores de energía de enlace. La mayor actividad se observa en valores de energías intermedias verificando el principio de Sabatier. Los metales nobles (Pt, Ir) se encuentran en el punto máximo del diagrama (dentro de este grupo se puede incluir al Ru y Pd); por lo tanto, son los mejores electrocatalizadores. Otro grupo que presenta una actividad elevada para la REH son los metales de transición no nobles (Fe, Ni, Co, Cu) con valores de  $j_0$  menores a los obtenidos para los metales nobles [19, 32, 33]. Estos metales son interesantes para su estudio porque son más económicos y abundantes, junto con los buenos valores de  $j_0$  desarrollados. Son excelentes candidatos a sustituir los metales nobles recordando que estos son mucho más caros y escasos para su uso.



**Figura 2.6.** Diagrama de Volcano en medio ácido para metales puros. Figura citada de Chatenet et al. [19].

#### 2.4.2. Tipos de electrocatalizadores catódicos para la REH

Los electrocatalizadores más factibles para ser usados en la REH pertenecen a dos grandes grupos; los materiales a base de metales nobles (especialmente Pt, Pd, Ru, Ir) y otros metales de transición como por ejemplo el Fe, Ni o Mo. Se pueden presentar en forma bulk o soportados en diversos materiales de soporte. En la forma bulk, el electrocatalizador se presenta como un sólido de dimensiones macroscópicas (una barra, una lámina), siendo su principal desventaja la baja área activa disponible para la REH. Una forma más eficiente es el uso de partículas del catalizador, de tamaño nano o micrométrico, sobre un soporte adecuado (en lo posible con alta área superficial). El aumento del área superficial permite aumentar la actividad electrocatalítica, el área activa del catalizador aumenta significativamente porque se favorece la dispersión de las partículas sobre el soporte [28, 34].

Los electrocatalizadores a base de metales nobles muestran la mayor actividad asociada a la REH, lo cual puede explicarse en base a la anterior discusión sobre el gráfico de la Figura 2.6. Estos metales presentan bajos potenciales de inicio para la REH (en algunos casos cercanos a cero) y bajos valores de la pendiente de Tafel. El gran problema de estos metales es su elevado precio y su escasez, especialmente si se piensa en la producción masiva de electrolizadores. La reducción de la carga metálica en los

electrocatalizadores es una de las soluciones, lo cual se puede lograr a través de la síntesis de partículas del catalizador dispersadas en un soporte adecuado; también formando compuestos con otros metales en forma de aleaciones (PtPd, PtNi), perovskitas (Pt-SrTiO<sub>2</sub>) o dopando óxidos de metales con metales nobles (Pt-CeO<sub>2</sub>, Pd-CeO<sub>2</sub>) [34-36]. La deposición de partículas de los metales sobre diversos soportes carbonosos, aparte de bajar la cantidad de metal empleada, incrementa la actividad del electrocatalizador (debido a la dispersión de las partículas metálicas en su superficie). De esta forma se consiguen potenciales de inicio muy bajos y valores de pendientes de Tafel bajas comparadas con los obtenidos para los metales en forma bulk. La elevada área de estos soportes combinado con la deposición de partículas incrementa la disponibilidad de sitios activos para la REH [36, 37]. Los soportes carbonosos más empleados son carbones activados, nanotubos de carbono (CNTs), fibras de carbono (CNFs) entre otros [38].

Así, uno de los electrocatalizadores más usados a nivel comercial para la REH en electrolizadores PEM de baja temperatura, son los del tipo nanopartículas de Pt soportadas sobre materiales carbonosos tipo Vulcan (Pt/C) (carbón derivado de hidrocarburos), utilizando diferentes cargas metálicas (comúnmente, 10 – 40 % en peso) [39].

El otro gran grupo de electrocatalizadores lo integran los demás metales de transición, especialmente Fe, Ni, Co, Cu y Mo. Estos metales pueden usarse en estado metálico, o como compuestos con átomos no metálicos (C, N, P, S) [40, 41].

Los sulfuros formados a partir de combinar un metal con átomos de azufre, son materiales cuyas síntesis son fáciles, muestran buena actividad en un rango amplio de pH y son económicos. La combinación de los metales con átomos de carbono forma los carburos de metales ampliamente estudiados por ser estables químicamente, tener buenas propiedades eléctricas y ser económicos. Los nitruros, formados por la unión de los metales de transición con átomos de nitrógeno, tienen propiedades electrónicas y de conductividad similar a los metales nobles, son materiales resistentes a la corrosión (sobre todo en medio alcalino) y alta resistencia mecánica. Fosfuros de metales de transición, formados por combinación de fósforo con los metales, son ampliamente estudiados por su alta resistencia a la corrosión en medio ácido, síntesis fácil y rápida, resistencia mecánica y excelente

conductividad eléctrica. Las propiedades descritas mejoran al aumentar la cantidad de fósforo en la estructura [34, 36, 40, 42]. Una estructura en particular conocida como MOF (Metal Organic Framework), un sólido poroso formado por un líquido orgánico e iones de un metal unidos por enlaces de coordinación, tiene mucho potencial para ser utilizado como electrocatalizador para la REH por presentar una estructura porosa de tamaño definido y elevada área, estos materiales se encuentran en estudio [43].

Todos estos compuestos generalmente son sintetizados sobre soportes carbonosos (normalmente los mismos que se describieron para los metales nobles), para los cuales la actividad asociada a la REH es mayor comparada con los compuestos tipo bulk. Como se explicó anteriormente, la mayor cantidad de sitios activos disponibles por una mayor área es la responsable de este aumento de la actividad (siempre evitando las aglomeraciones de partículas en la superficie o el sinterizado de las mismas), acercándose a la actividad presentada por los electrocatalizadores basados en metales nobles [41].

Los primeros materiales de este tipo que se comenzaron a investigar como electrocatalizadores para REH, fueron los de  $\text{MoS}_2$ , hace un poco más de veinte años [44]. Jaramillo et al. [45] sintetizaron partículas de  $\text{MoS}_2$  por deposición física con vapor dispersadas en Au y realizaron ensayos electroquímicos en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Las partículas mostraron actividad para la REH, con valores de potencial de inicio ( $E_{\text{inicio}}$ ), pendiente de Tafel y  $j_0$  se muestran en la Tabla 2.2. Dentro de los carburos, el  $\text{Mo}_2\text{C}$  es interesante por presentar actividad en medio ácido y básico, estudio realizado por Hu et al. [46]. Ellos testearon el  $\text{Mo}_2\text{C}$  comercial en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  y  $\text{KOH}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , como resultado obtuvieron que es más reactivo en medio básico, con la reducción de valores de  $E_{\text{inicio}}$  y pendiente de Tafel y mayor valor de  $j_0$  (ver Tabla 2.2). Los nitruros de Mo soportados en un soporte carbonoso fueron sintetizados y probados por Chen et al. [47]. Se sintetizó el nitruro  $\text{MoN/C}$  y el nitruro mixto  $\text{NiMoN/C}$  por una reducción a alta temperatura en presencia de  $\text{NH}_3$ , la caracterización se realizó en  $\text{HClO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Observaron que la presencia de Ni en la estructura mejora considerablemente la actividad mostrando menores valores de  $E_{\text{inicio}}$  y pendiente de Tafel y mayor  $j_0$  (ver Tabla 2.2). Uno de los primeros fosfuros sintetizados y evaluados en medio ácido el  $\text{CoP}$  por Popczun et al. [48]. En este caso se sintetizaron nanopartículas de Co, las cuales fueron empleadas para la

síntesis de CoP; estas reaccionaron con trioctilfosfina a 320 °C en presencia de solventes orgánicos. Las partículas de CoP fueron evaluadas en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> mostrando una buena actividad electrocatalítica. Los valores obtenidos para E<sub>inicio</sub>, pendiente de Tafel y j<sub>o</sub> se muestran en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2.** Parámetros asociados a la actividad electroquímica para electrocatalizadores derivados de metales de transición.

<b>Electrocatalizador</b>	<b>Medio</b> (mol L <sup>-1</sup> )	<b>E<sub>inicio</sub></b> (mV) vs. ERH	<b>Tafel</b> (mV dec <sup>-1</sup> )	<b>j<sub>o</sub></b> (mA cm <sup>-2</sup> )	<b>Ref</b>
Mo <sub>2</sub> S/Au	No informa	-100	55-60	0,00031	45
Mo <sub>2</sub> C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1	-150	56	0,0013	46
Mo <sub>2</sub> C	KOH 1	-100	54	0,0038	46
MoN/C	HClO <sub>4</sub> 0,1	-157	54,5	0,036	47
NiMoN/C	HClO <sub>4</sub> 0,1	-78	35,9	0,24	47
CoP	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5	-30	50	0,14	48
FeP nanosheet	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5	-100	67	No informa	52
FeP/Ti	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5	-40	37	0,43	53
Ni <sub>2</sub> P/Ti	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5	-100	46	0,033	50
Ni <sub>2</sub> P	KOH 1	-180	100	No informa	51
Pt/C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5	≈0	30	0,74	39

**Nota:** Se informa como referencia el electrocatalizador Pt/C en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M.

## 2.5 Electrocatalizadores a base de hierro y níquel para la REH

Al igual que los otros metales de transición, los sulfuros, carburos y nitruros muestran ser activos para la REH. Pero al ver los resultados mostrados por varios trabajos (ver Tabla 2.2) se observa que los fosfuros son los más prometedores considerando sus características electrocatalíticas para la REH. El estudio realizado por Liu y Rodríguez [49] demostró mediante DFT (Density Functional Theory) que las partículas de Ni<sub>2</sub>P(001) muestran mayor actividad electrocatalítica que el Pt(111) y Ni(111) pero no tan buena

como las aleaciones del tipo NiFe. El trabajo se inspiró en las HIDROGENASAS, enzimas que catalizan la producción de hidrógeno a partir de una reducción en las células de microorganismos y cuyos sitios activos están formados por NiFe. Se demostró que la presencia de P en la estructura mejora la electrocatálisis. La carga negativa del P actúa como aceptor de  $H^+$ , paso fundamental para la REH.

El potencial candidato  $Ni_2P$  fue finalmente testado por primera vez por Popczun et al. [50] en medio ácido y Feng et al. [51] en medio alcalino. Popczun et al. sintetizaron partículas mediante la reacción entre el complejo orgánico acetilacetato de níquel II ( $Ni(acac)_2$ ) con tri-n-octilfosfina (TOP) como fuente de P en una solución orgánica aplicando calor. Las partículas se depositaron en Ti y se las evaluó en  $H_2SO_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  demostrando presentar actividad para la REH en medio ácido. Feng et al. sintetizaron las partículas sometiendo a un tratamiento térmico una mezcla sólida de hipofosfito de sodio ( $NaH_2PO_2$ ) y cloruro de níquel hexahidrato ( $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ). Las partículas se ensayaron electroquímicamente en una solución KOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , se observó actividad para la REH en medio alcalino. Los parámetros electroquímicos para las dos síntesis presentadas se muestran en la Tabla 2.2.

En los primeros trabajos presentados por Xu et al. [52] y Callejas et al. [53] fueron sintetizados fosfuros de hierro y los ensayaron para evaluar su actividad para la REH en medio ácido. Xu et al. mediante la técnica de intercambio aniónico sustituyeron el S presente en las partículas de  $FeS_2$  depositadas en una nanohoja de trietilentetramina protonada (TETAH) por átomos de P provenientes de las moléculas de TOP (tri-n-octilfosfina) obteniendo partículas de FeP soportadas en la nanohoja. La caracterización electroquímica se realizó en  $H_2SO_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , las partículas presentaron una elevada actividad electroquímica asociada a la REH. Callejas et al. sintetizaron partículas de FeP a partir de la descomposición térmica de pentacarbonilo de hierro ( $Fe(Co)_5$ ) en una solución orgánica; a la solución anterior se le agregó TOP (tri-n-octilfosfina) y se sometió la mezcla a un segundo tratamiento térmico. Las partículas se soportaron en Ti y se caracterizaron en  $H_2SO_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , los resultados obtenidos mostraron una actividad elevada para la REH. Los resultados electroquímicos obtenidos para los dos trabajos mencionados se muestran en la Tabla 2.2.

## 2.6 Métodos de síntesis de fosfuros de hierro y fosfuros de níquel

Los principales métodos de obtención de partículas tipo fosfuros son la síntesis solvotermal, descomposición térmica, electrodeposición y reacción sólido-vapor que se describen a continuación. En todos los casos se requiere de dos precursores: uno que contenga hierro o níquel, el otro que contenga fósforo. La Tabla 2.3 resume las condiciones, ventajas y desventajas de los métodos propuestos [30].

La síntesis solvotermal permite obtener compuestos cristalinos por un método simple. Los precursores solubles en un solvente adecuado se someten a elevada temperatura y presión dentro de un autoclave por un tiempo determinado. En el caso particular que el solvente empleado sea agua, se conoce como síntesis hidrotermal. El tamaño de las partículas depende de la temperatura y del tiempo, las partículas son de menor tamaño al realizar la síntesis por menor tiempo y a mayores temperaturas. Los precursores metálicos pueden ser óxidos u hidróxidos en el caso de la síntesis hidrotermal; la principal fuente de P proviene del  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . La síntesis solvotermal emplea sales orgánicas o MOF como fuente del metal, las fuentes de P provienen del TOP (tri-n-octilfosfina), óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO) o trifenilfosfina ( $\text{PPh}_3$ ) [54-56]. Otro método de obtención de fases cristalinas es mediante la descomposición térmica. En este caso los precursores se calientan hasta una determinada temperatura que permite la ruptura de los enlaces y formación de nuevos. Solo es posible realizar la síntesis en solventes orgánicos (etilenamina, 1-octadeceno, trietilenglicol entre otros). Se realiza en presencia de una atmósfera inerte, al ser una reacción muy corrosiva e inflamable se requiere equipamiento especial para su realización [54-56].

Los métodos anteriores ocurren en una única fase, en este caso, la reacción sólido-vapor involucra dos fases. Por esta vía es posible obtener compuestos cristalinos. El precursor que contiene P (generalmente  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  o fósforo rojo) se calienta a alta temperatura y este se descompone formando fosfina ( $\text{PH}_3$ ) en presencia de una atmósfera inerte. Este gas reacciona con el precursor que contiene el metal de interés para formar el fosfuro correspondiente. Los precursores de hierro y níquel son generalmente sales orgánicas (acetatos, acetilacetatos) o MOF. Los precursores que forman la fosfina son el  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y el fósforo elemental conocido como fósforo rojo o red phosphorus. La

reacción depende de la temperatura, por lo tanto a mayores temperaturas, se obtienen fases cristalinas evitando la formación de fases amorfas. Esta reacción es altamente tóxica precisando equipamiento especial para su realización [54-56].

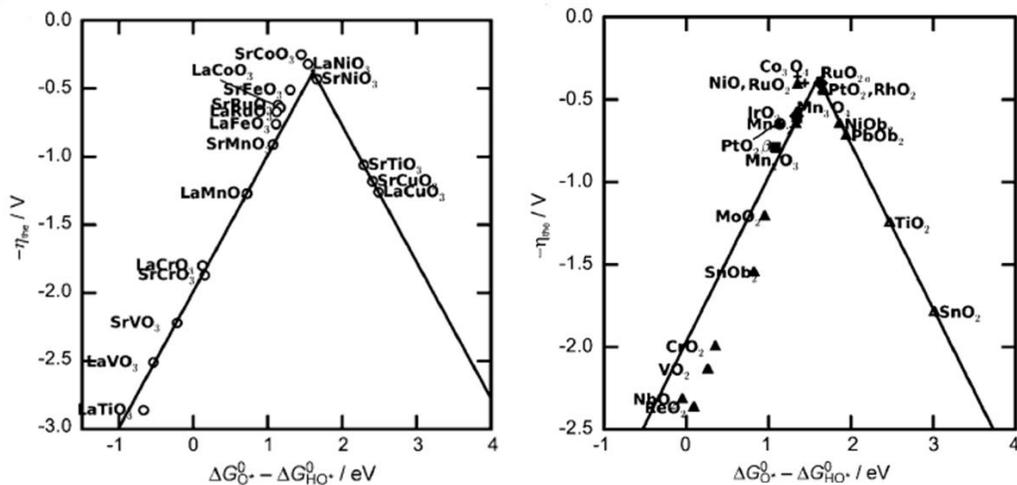
Por último la electrodeposición se realiza en una CELDA electrolítica donde ambos electrodos se encuentran sumergidos en una solución acuosa conteniendo sales de P y del metal cuyo fosfuro se quiere sintetizar. Se aplica corriente entre los electrodos, la reducción de los cationes sobre el cátodo produce la deposición del compuesto fosforado sintetizado mientras que el ánodo se va consumiendo lentamente. Otra forma es que el cátodo ya sea del metal de transición y se le deposite el P mediante la reducción de la sal que contiene fósforo. Las sales de hierro o níquel empleadas son sulfatos o cloruros, mientras que el P proviene del  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Este método es rápido, sencillo, se realiza a temperatura ambiente pero el mayor inconveniente es que no se obtienen partículas ni cristales, solo una fase amorfa del material sintetizado [54-56].

**Tabla 2.3.** Resumen de las condiciones experimentales, ventajas y desventajas de los métodos de síntesis de fosfuros de hierro y fosfuros de níquel.

<b>Método</b>	<b>Condiciones</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
Solvotermal	Temperatura: elevada	Partículas	Requiere de agentes aglutinantes para la formación de las partículas
	Presión: elevada	nanométricas y	
	Solvente: orgánico	nanocristales	
	Hidrotermal: solvente H <sub>2</sub> O	Buena dispersión de partículas	
	Autoclave	Síntesis simple	
Descomposición térmica	Temperatura: elevada	Partículas	Síntesis compleja
	Solvente: orgánico	nanométricas y	Sistema complejo
	Atmósfera: inerte	nanocristales	Reacción corrosiva, inflamable y tóxica
		Buena dispersión de partículas	
Reacción sólido-vapor	Temperatura: elevada	Partículas	Síntesis compleja
	Atmósfera: inerte	nanométricas y	Condiciones tóxicas y altamente peligrosas
	Tiempo: horas	nanocristales	
	No necesita soporte		
Electrodeposición	Temperatura: ambiente	Síntesis simple y rápida	Se obtienen mezclas de fases amorfas
	Electrolito: acuoso y sales del metal y de P disueltos	Ambientalmente amigable	
	Tiempo: minutos	No necesita soporte	

## 2.7 Electrocatalizadores anódicos para la REO

Al igual que lo analizado para la REH, los mejores electrocatalizadores anódicos para la REO son aquellos que presentan un bajo valor de  $E_{\text{inicio}}$  bajos sobrepotenciales cuando para obtener una determinada densidad de corriente ( $j$ ), bajas pendientes de Tafel ( $b$ ) y elevadas densidades de corriente de intercambio ( $j_0$ ) (ver sección 2.4) [57]. Man et al. [58] contruyeron el diagrama de Volcano para diferentes óxidos y perovskitas de diferentes metales a partir de cálculos DFT para la obtención de las energías de enlace. Este diagrama vincula la actividad electrocatalítica en función de la energía de enlace metal-oxígeno (M-O). Teniendo en cuenta el principio de Sabatier, la energía de enlace M-O tiene que ser intermedia ya que una energía baja no permite la formación del enlace M-O, mientras que si la energía muy grande, el enlace M-O formado no se rompe y el O no puede desorberse. En el diagrama de Volcano que se muestra en la Figura 2.7, se grafica el sobrepotencial aplicado en función de la energía de enlace (expresado en función de  $\Delta G$ ). Se observa que hay dos grupos de electrocatalizadores: los óxidos de metales nobles y los óxidos y perovskitas derivados de metales de transición no nobles.



**Figura 2.7.** Diagrama de Volcano para perovskitas y óxidos de metales. Figura citada de Man et al. [58].

El grupo derivado de los metales nobles, han sido uno de los primeros electrocatalizadores ensayados para la REO, los cuales presentan muy buena actividad

electrocatalítica. Dentro de este grupo de materiales, se destacan los óxidos de rutenio (por ejemplo,  $\text{RuO}_2$ ) e iridio (por ejemplo,  $\text{IrO}_2$ ) con estructura tipo RUTILO. Estos son activos para la REO tanto en medio ácido como básico. Una de las ventajas del  $\text{IrO}_2$  respecto al  $\text{RuO}_2$  es que presenta una mayor estabilidad cuando es sometido a altos potenciales anódicos. En medio ácido, los óxidos pueden ser dopados con metales de transición (Ni, Co, Sn) para aumentar la estabilidad en las condiciones corrosivas de trabajo [59].

La principal desventaja de este tipo de electrocatalizadores es su alto costo, escasez y su negativo impacto medioambiental. Por lo tanto, aunque son los materiales más usados a nivel comercial en electrolizadores tipo PEM de baja temperatura (60 a 80 °C), actualmente se buscan otras alternativas de materiales más baratos, con menos impacto medioambiental y con buenas características electrocatalíticas para la REO [57].

Los electrocatalizadores derivados de metales de transición no nobles, integrado por perovskitas, espinelas y óxidos de metales de transición (Co, Ni, Fe entre otros) conforman el segundo grupo de electrocatalizadores. Estos están formados por metales mucho más abundantes y económicos, los cuales podrían ser usados para la producción a escala [60]. En medio alcalino, las perovskitas con mayor actividad presentan en su estructura La o Sr combinado con un metal de transición (algunas de las más ensayadas son  $\text{LaFeO}_3$ ,  $\text{SrFeO}_3$ ,  $\text{LaNiO}_3$ ,  $\text{LaCoO}_3$ ). Los óxidos y ESPINELAS (tipo particular de óxido compuesto) principalmente de Ni, Co y Fe presentan una elevada transferencia de carga y estabilidad a elevados potenciales anódicos. Los óxidos simples en general presentan menor actividad comparada con las espinelas. Las espinelas más estudiadas y con mejor actividad son las  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  entre otras [60-62]. En medio ácido, teniendo en cuenta las condiciones corrosivas, los óxidos y espinelas de Ni, Co y Fe son inestables, al igual que las perovskitas y no se las utilizan. En cambio, los óxidos de Mn ( $\text{MnO}_x$ ) con pequeñas cantidades de  $\text{TiO}_2$  si son estables. Las perovskitas en este medio son en general de Ru e Ir en vez de los metales de transición empleados en medio básico ( $\text{LaRuO}_3$ ,  $\text{SrRuO}_3$ ,  $\text{SrIrO}_3$  entre otras). Los óxidos tipo PIROCLORO son muy estables en condiciones ácidas, algunos ejemplos son  $\text{I}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  o  $\text{I}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$  [59, 62]. Para esta reacción, los fosfuros, nitruros y carburos no se toman mucho en cuenta debido a la inestabilidad que presentan en las condiciones de oxidación [61].

## 2.8 Óxidos de cobalto como electrocatalizadores para la REO

Los electrocatalizadores basados en cobalto son muy prometedores para su aplicación en la REO. Greeley et al. [63] demostraron mediante estudios teóricos realizados mediante DFT que los átomos de O se unen a los átomos de Co. Esta unión es fundamental para la producción de  $O_2$  en el ánodo. Teniendo en cuenta este resultado teórico, Yeo et al. [64] testearon partículas de  $Co_3O_4$  depositadas en Au en una solución KOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , demostrando que las partículas presentaron actividad para la REO en medio alcalino.

En medio ácido, el estudio de los electrocatalizadores basados en cobalto tiene el inconveniente de que son inestables porque se disuelven producto de la corrosión de estos materiales [56]. Uno de los primeros estudios realizado por Yang et al. [65] depositaron sobre un papel de carbón partículas de  $Co_3O_4$  y las recubrieron con partículas de carbón amorfo para proteger las partículas previamente depositadas. Las pruebas electroquímicas se realizaron en medio ácido ( $H_2SO_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) y se demostró que el depósito de  $Co_3O_4$  es activo para la REO en medio ácido.

Las síntesis de los distintos óxidos de cobalto se producen por los métodos descritos para la síntesis de fosfuros de hierro y níquel (reacción solvotermal, descomposición térmica, reacción sólido-vapor y electrodeposición) y también por otros métodos como son la coprecipitación, métodos sol-gel (se incluye los métodos que trabajan con microemulsiones) y métodos de combustión de una solución [27, 66], estos permiten obtener nanopartículas a partir de métodos sencillos, rápidos y amigables con el medio ambiente. Particularmente, el método de autocombustión [67] que fue empleado en esta tesis, entra en la categoría de métodos sol gel con una combustión del gel resultante. Brevemente el método consiste en disolver en agua una sal precursora de cobalto con un agente complejante y un agente oxidante, la mezcla se somete a un tratamiento térmico donde finalmente entra en combustión. Al terminar la combustión el material resultante queda pronto para ser empleado.

## 2.9 Soportes catalíticos a base de materiales carbonosos

### 2.9.1 Contribuciones a las características electroquímicas del electrocatalizador

Los soportes carbonosos presentan características que los hacen adecuados para ser empleados como soportes para diferentes tipos de electrocatalizadores. En este grupo se incluyen los carbones activados, óxido de grafeno reducido (rGO), nanotubos de carbono (CNTs), fibras de carbono (CNFs) y carbones derivados de hidrocarburos (ejemplo, carbones Vulcan). Las principales características de estos son las elevadas áreas superficiales, son inertes en condiciones ácidas y básicas, son resistentes a elevadas temperaturas y su química superficial puede ser modificada fácilmente. La modificación de la química superficial de estos soportes implica el agregado de nuevos grupos funcionales (nitrogenados, azufrados, fosforados, ioduros, cloruros y bromuros). Estas modificaciones se realizan mediante la impregnación del soporte en una solución que contenga al precursor disuelto seguido de un tratamiento térmico; otro método es la reacción del soporte con un gas que contenga el elemento a agregar en presencia de calor [68]. La elevada conductividad eléctrica de estos soportes es la principal característica para el uso como soporte ya que aumenta la actividad electrocatalítica de estos. Se observa una mejoría de los valores de  $E_{\text{inicio}}$ , sobrepotencial para una determinada densidad de corriente y pendiente de Tafel. Se destacan los carbones activados del resto de los soportes por presentar elevada área superficial permitiendo sintetizar sobre su superficie nanopartículas del electrocatalizador con una buena dispersión y buena resistencia mecánica [38, 69, 70].

Los carbones activados derivados de biomasa (conocidos como biocarbones) son una opción que aprovecha un sustrato abundante y su producción a partir de la biomasa es económica. Se aprovechan residuos de biomasa revalorizando un desecho que es abundante en Uruguay. Los carbones activados que se obtienen tienen elevadas áreas superficiales (en el entorno de  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) aparte de ser económicos. Dentro de los principales sustratos para la producción de carbones activados se encuentran la cáscara de arroz y aserrines derivados de *E. grandis* y de *E. dunnii* [71]. En el Área Físicoquímica de la Facultad de Química se realizaron trabajos previos que fueron publicados. En estos se emplearon como soportes de los electrocatalizadores carbones activados derivados de *E. grandis*. En el trabajo publicado por Leal da Silva et al. [72] sintetizaron electrocatalizadores de PtSn

soportados en carbón activado derivado de *E. grandis* para ser empleado en la electrooxidación de etanol en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . En otro trabajo también publicado por Leal da Silva et al. [73] depositaron Pd sobre un carbón activado derivado de *E. grandis* y lo emplearon para estudiar la electrooxidación de etanol en  $\text{NaOH}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

### 2.9.2 Activación física y química

La activación de un carbón se realiza en dos etapas (carbonización y activación) para aumentar su porosidad y, por lo tanto, su área superficial. Los carbones obtenidos generalmente derivan de carbón mineral, derivados del petróleo, o derivados de biomasa (cáscaras, semillas, maderas lignocelulósicas). La etapa de carbonización se realiza en una atmósfera inerte, se realiza un tratamiento térmico donde se elimina el agua y los componentes volátiles del precursor carbonoso. La etapa de activación se realiza a una elevada temperatura en presencia de un agente activante, generando la porosidad del carbón activado. Según el tipo de agente activante, se puede dividir el proceso en activación física y activación química [74].

En la activación física, los agentes activantes empleados son  $\text{CO}_2$  y vapor de agua. El agente activante reacciona con el precursor carbonoso en ausencia de oxígeno a elevadas temperaturas (800 a 1000 °C). Para cualquiera de los dos agentes, se pierden átomos de C del precursor liberando CO, y en consecuencia generando porosidad (ecuaciones 2.14 y 2.15). Esta forma de activación produce carbones activados con microporos de tamaños variables y que pueden cambiar según el precursor carbonoso empleado y las condiciones de activación [74, 75].



En la activación química, los precursores carbonosos se impregnan en una solución que contiene al agente activante, por un cierto tiempo. Los agentes activantes más empleados son  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{ZnCl}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ . Luego en un único paso, se realiza la carbonización y la activación en presencia de una atmósfera inerte (nitrógeno o argón). La

temperatura de activación es menor a la empleada en las activaciones físicas. Los carbones finalmente obtenidos deben lavarse para retirar el exceso de agente activante que quede tras el proceso de activación. Por este método se obtienen carbones activados microporosos y mesoporosos, a los cuales se les puede determinar la distribución del tamaño de poro [74, 76].

La obtención de carbones activados a partir de una activación química con  $H_3PO_4$  permite obtener carbones activados con grupos fosforados en su estructura, microporos y con una elevada área superficial [74]. Estos carbones activados son fundamentales para la síntesis de fosfuros de hierro y níquel soportados en dichos carbones. La ventaja de emplear estos carbones como soporte es que a partir de métodos simples y rápidos pueden obtenerse sobre su superficie el fosfuro de interés. La presencia de P en la estructura del carbón facilita la formación del fosfuro de interés sobre el carbón activado. La formación de los fosfuros sobre el P anclado en la estructura carbonosa permite obtener los fosfuros ya fijados al soporte carbonoso [77, 78]. Para la electrocatálisis el soporte carbonoso es beneficioso porque presenta una elevada conductividad eléctrica y es inerte a las condiciones empleadas (tanto ácidas como básicas) [70].

## 2.10 Métodos de caracterización electroquímica de electrocatalizadores

A nivel de laboratorio, una primera evaluación de materiales para ser usados como material activo en electrodos de electrolizadores, suele realizarse a los materiales catódicos y anódicos por separado, determinando sus principales características para las semireacciones correspondientes (REH y REO, respectivamente), en condiciones similares en las que operará en la celda completa del electrolizador [31]. Estas determinaciones suelen realizarse mediante caracterizaciones electroquímicas en configuración de tres electrodos, donde el electrodo de trabajo está conformado por el material en cuestión, y el electrolito será una solución acuosa ácida o alcalina, según el tipo de material y aplicación (electrólisis ácida o alcalina) que se está evaluando. El resto del sistema electroquímico se completa con un electrodo de referencia (se utiliza para referenciar el potencial obtenido en el electrodo de trabajo) y el contraelectrodo (cierra el circuito eléctrico permitiendo el pasaje de corriente en él). Los parámetros característicos como  $E_{\text{inicio}}$ , sobrepotenciales para alcanzar cierta densidad de corriente, pendiente de tafel, evaluación de las resistencias electroquímicas vinculadas a la reacción en estudio, y otras características electrocatalíticas de interés, se obtienen mediante la aplicación de diferentes técnicas electroquímicas. A continuación, se describen las principales técnicas empleadas en este trabajo.

### 2.10.1 Voltametría lineal

En esta técnica se aplica un barrido de potencial a lo largo del tiempo y se mide la corriente producida. El potencial aplicado varía linealmente a una velocidad constante (conocida como velocidad de barrido expresada en  $\text{mV s}^{-1}$ ). La ecuación 2.16 muestra como varía el potencial aplicado a partir del potencial inicial en función de la velocidad de barrido y del tiempo. El signo + indica que es un barrido anódico y el signo – el barrido es catódico. Permite obtener el potencial y la corriente a la vez en función del tiempo aplicado.

$$E(t) = E_0 \pm v \cdot t \quad (2.16)$$

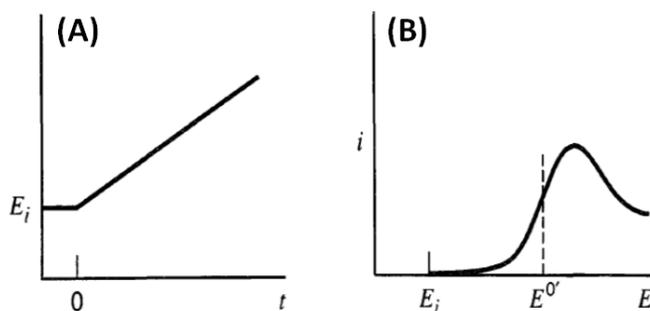
donde  $E(t)$  es el potencial medido en función del tiempo,  $E_0$  es el potencial inicial,  $v$  es la velocidad de barrido (en  $\text{mV s}^{-1}$ ) y  $t$  es el tiempo (en s)

La corriente obtenida en cada potencial (ecuación 2.17) depende de la cantidad de especie oxidada activa en la superficie del electrocatalizador y de la velocidad de barrido aplicada (específicamente de la raíz cuadrada). Esta última es la que mayor influencia tiene sobre la corriente obtenida ya que a mayor velocidad de barrido, la corriente alcanzada es mayor.

$$I = \text{cte. } nFACv^{1/2} \quad (2.17)$$

con  $I$  la corriente obtenida,  $n$  el número de  $e^-$  intercambiados,  $F$  la constante de Faraday,  $A$  el área del electrodo,  $C$  la concentración de la especie activa y  $v$  la velocidad de barrido

La voltimetría lineal es la primera técnica que se aplica porque da una idea del comportamiento del sistema en estudio. A partir de esta técnica se puede saber el potencial de inicio de una reacción, o en el caso de reacciones de oxidación/reducción conocer el rango de potencial donde ocurre pudiendo determinar el potencial del pico y la corriente máxima obtenida. La representación gráfica de la corriente obtenida para cada potencial aplicado se la conoce como voltagrama. La Figura 2.8 muestra la variación del potencial en función del tiempo (izquierda) y la voltametría lineal en la región anódica (derecha).



**Figura 2.8.** (A) Variación del potencial en función del tiempo. (B) Voltametría lineal obtenida. Figura adaptada de Bard et al. [79].

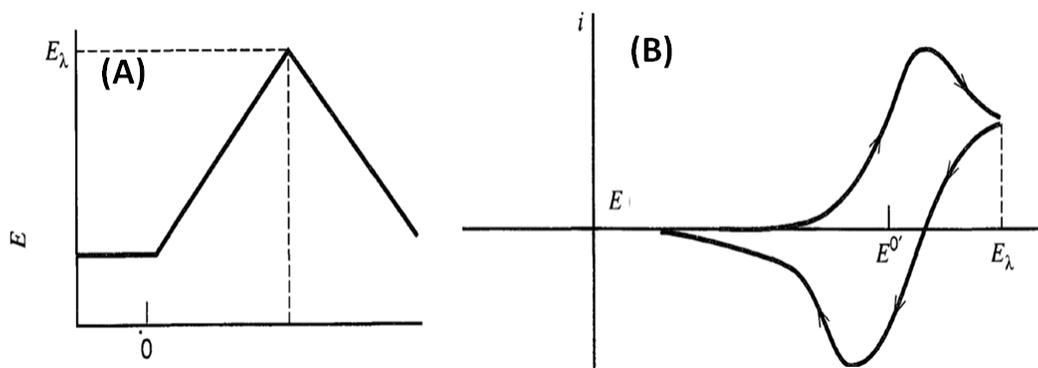
En este caso se muestra una reacción de oxidación donde se puede determinar el potencial del máximo del pico y la corriente máxima generada. La corriente obtenida a potenciales menores producto de la formación de la doble capa electroquímica es una corriente capacitiva; la corriente producto de la reacción de oxidación es una corriente faradéica y se suma a la corriente capacitiva obtenida anteriormente. La corriente capacitiva es la que proviene de la formación de la doble capa electroquímica, mientras que la

corriente faradica es la obtenida por la reacci3n en estudio. La velocidad aplicada al realizar la voltametría lineal es un factor importante, a menor velocidad de barrido, la definici3n de los picos y la obtenci3n del potencial de inicio son más exactas porque la resoluci3n es mayor. Tambi3n a menores velocidades de barrido las corrientes capacitivas son menores [79, 80].

A partir de los datos obtenidos en la voltametría lineal, se puede obtener el gráfico de Tafel. Recordando que en la secci3n 2.4.1 se describi3 la ecuaci3n de Tafel (ecuaci3n 2.13) donde se vincula el sobrepotencial ( $\eta$ ) aplicado con la densidad de corriente obtenida ( $j$ ). Al realizar el gráfico  $\eta$  en funci3n del  $\log(j)$ , se obtiene una recta cuya pendiente corresponde a la pendiente de Tafel ( $b$ ) [27, 29-31]. Los pares de datos  $\eta$  y  $\log(j)$  se obtienen a partir del potencial y la corriente obtenida a partir de la voltametría lineal. El gráfico de Tafel se realiza en un rango de potenciales que se encuentra entorno al potencial de inicio ( $E_{\text{inicio}}$ ) obtenido previamente a partir de la voltametría lineal. La pendiente obtenida est vinculada con la cinética asociada a la reacci3n (o más generalmente) el proceso en estudio. En el caso de la REH y REO, el valor de la pendiente de Tafel est relacionado con el mecanismo involucrado en la producci3n de hidr3geno y oxígeno; diferentes valores de pendiente involucra diferentes mecanismos en la producci3n de hidr3geno y oxígeno [27, 28].

### **2.10.2 Voltametría cíclica**

En este tipo de voltametría, se realiza un barrido de potencial a velocidad constante desde un potencial inicial hasta un determinado potencial final en un sentido, y luego se aplica el barrido en el sentido contrario volviendo al potencial inicial. La variaci3n de potencial en el tiempo es la misma solo que cambia el sentido del potencial aplicado. La Figura 2.9 muestra la variaci3n del potencial a lo largo del tiempo (izquierda), a la derecha se muestra el voltagrama obtenido durante un ciclo, este parte desde un potencial inicial hasta un potencial determinado y vuelve hasta el valor inicial. El voltagrama muestra el pico de oxidaci3n cuando el barrido se hace hacia potenciales más positivos (barrido an3dico) y el pico de reducci3n se observa al realizar el barrido en sentido contrario (barrido cat3dico) [79].



**Figura 2.9.** (A) Variación del potencial en función del tiempo. (B) Voltametría cíclica obtenida. Figura adaptada de Bard et al. [79].

Este tipo de voltametría se utiliza para estudiar reacciones de oxidación o reducción, principalmente para ver si se trata de una reacción reversible o irreversible. El potencial del pico ( $E_p$ ) asociado a la oxidación o reducción se determina directamente de la voltametría cíclica; la corriente máxima del pico ( $I_p$ ) en función de la especie oxidada se determina según la ecuación 2.18. La corriente obtenida es función de la concentración de la especie oxidada y principalmente de la velocidad de barrido. A mayor velocidad de barrido la corriente obtenida es mayor.

$$I_p = -269. An^{3/2} D^{1/2} C v^{1/2} \quad (2.18)$$

donde  $I_p$  es la corriente del pico,  $A$  el área del electrodo,  $n$  el número de  $e^-$  intercambiados,  $D$  es la constante de difusión,  $C$  es la concentración de la especie y  $v$  es la velocidad de barrido.

La reversibilidad de la reacción estudiada se observa por los picos de oxidación y reducción que aparecen en el voltograma. La reacción es reversible cuando ambos picos aparecen, la diferencia de potencial entre ambos picos es pequeña (57 mV a 25 °C) y las corrientes producidas por ambos picos son iguales (o similares). En cambio el sistema es irreversible cuando los picos se encuentran alejados, presentan diferente forma y las corrientes generadas son muy diferentes. En algunos casos uno de los picos directamente no aparece demostrando que una vez que se produce la oxidación o la reducción no se puede volver a las condiciones iniciales.

También sirve para ver la estabilidad de un sistema electroquímico. En este caso, se repiten cientos y miles de ciclos de voltametrías cíclicas (conocido como ensayo de degradación) y se observa el cambio de la corriente obtenida entre el primer y el último ciclo [81-83].

### 2.10.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE)

Esta técnica necesita de una fuente de corriente alterna, ya que el potencial (o corriente) aplicada sobre el electrodo es alterna. En este caso, el potencial aplicado es una función sinusoidal dependiente del tiempo con una determinada frecuencia angular ( $\omega$ ) y su amplitud es baja (ecuación 2.19). Como respuesta se obtiene una corriente dependiente del tiempo, esta es otra función sinusoidal con igual velocidad angular pero desfasada (ecuación 2.20). La frecuencia angular definida como  $\omega = 2\pi f$  es dependiente de la frecuencia  $f$ .

$$E(t) = E_o \text{ sen}(\omega t) \quad (2.19)$$

con  $E_t$  el potencial obtenido en un tiempo  $t$ ,  $E_o$  el potencial inicial,  $\omega$  la velocidad angular y  $t$  el tiempo

$$I(t) = I_o \text{ sen}(\omega t + \phi) \quad (2.20)$$

donde  $I_t$  es la corriente obtenida en el tiempo  $t$ ,  $I_o$  la corriente inicial,  $\omega$  la velocidad angular y  $t$  el tiempo

La relación entre el potencial y la corriente obtenida es lineal consecuencia de la baja amplitud de la onda sinusoidal aplicada. La superficie del electrodo se puede modelar como una resistencia  $R$  y un CONDENSADOR  $C$  conectados en serie. En la resistencia se vincula la corriente obtenida con el potencial aplicado a través de la ley de Ohm. En el condensador, la corriente obtenida con el potencial aplicado se vincula a través de la reactancia  $X$  que depende inversamente de la frecuencia angular y de la capacidad del capacitor (ecuación 2.21).

$$X = \frac{1}{\omega C} \quad (2.21)$$

con X la reactancia,  $\omega$  la frecuencia angular y C la capacidad del capacitor

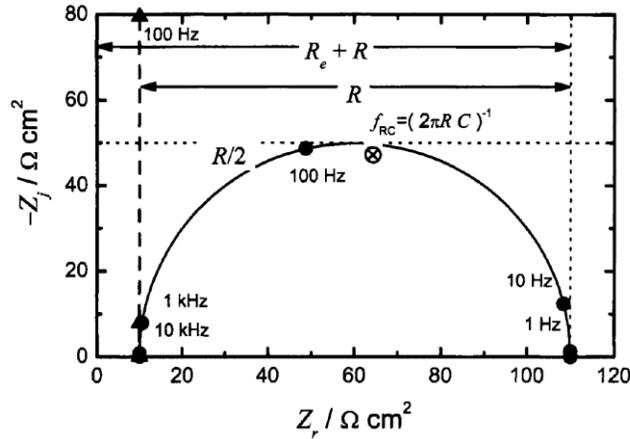
La impedancia Z vincula el potencial total con la corriente total que pasa por el sistema. Se la define como la suma de las resistencias asociadas a la resistencia y al condensador (ecuación 2.22). Esta es una resistencia que engloba una componente imaginaria proveniente del aporte del condensador (y expresado en función de i). La parte real se la denomina  $Z_{re}$  o  $Z'$ , mientras que la imaginaria se denomina  $Z_{im}$  o  $Z''$  [84, 85].

$$Z = R - \frac{i}{\omega C} \quad (2.22)$$

donde Z es la impedancia, R es la resistencia, i es la unidad imaginaria,  $\omega$  es la frecuencia angular y C la capacidad del capacitor

La impedancia al poseer una componente imaginaria se la representa como un vector con aporte de la componente real e imaginaria y un ángulo de desfase  $\phi$ . La determinación experimental implica que se fije un potencial (o corriente) en un valor constante, luego se varía la frecuencia (y por lo tanto la frecuencia angular) y a cada valor de frecuencia aplicada se obtiene una serie de datos que provienen del vector impedancia. A cada frecuencia aplicada se obtienen los valores de la componente real ( $Z_{re}$  o  $Z'$ ), la componente imaginaria ( $Z_{im}$  o  $Z''$ ), el ángulo de desfase ( $\phi$ ) y el módulo del vector impedancia ( $|Z|$ ). El rango de frecuencias determina el tiempo de medida de los datos de la impedancia recordando que la frecuencia depende inversamente del tiempo. Por lo tanto, a altos valores de frecuencia, el tiempo de medida es de segundos, pero a frecuencias bajas el tiempo de medida puede llevar minutos. Los datos obtenidos se pueden representar gráficamente en dos tipos de gráficos. El diagrama de Nyquist (o de Argand) y diagrama de Bode. Para tener la información completa del sistema electroquímico en estudio se recomienda que los dos gráficos sean analizados [84, 85].

El diagrama de Nyquist es una representación imaginaria de la impedancia donde se grafica la componente imaginaria (el valor negativo) de la impedancia en función de la componente real obtenidos durante todo el barrido de frecuencias realizado. La Figura 2.10 se muestra un ejemplo de un diagrama de Nyquist de un proceso de transferencia de carga en una solución, en estos es fundamental que los ejes del gráfico sean de las mismas dimensiones para que no se vean interferencias.

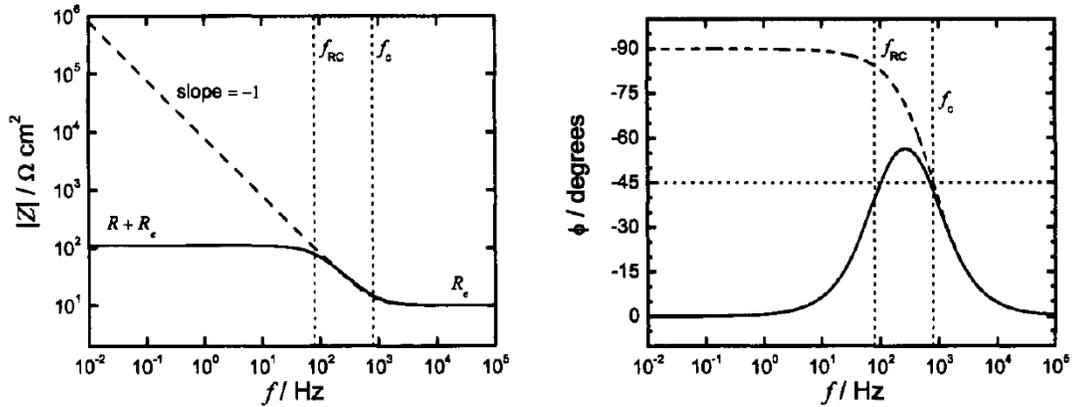


**Figura 2.10.** Diagrama de Nyquist para un proceso de transferencia de carga en solución. Figura citada de Orazem et al. [86].

Se puede ver como varía el vector impedancia y el ángulo de desfase  $\phi$  al variar la frecuencia aplicada (o el  $\omega$ ) y como cambia la contribución real e imaginaria al valor total. A partir de estos diagramas se pueden determinar las resistencias a partir del corte del gráfico con el eje x. Estas resistencias están asociadas a fenómenos de transferencia de carga del sistema electroquímico en estudio, se evidencian por la formación de semicírculos. Las transferencias de carga se dan principalmente producto del tipo de material estudiado y de reacciones que se producen en su superficie. Se pueden observar procesos controlados por transferencia de masa cuando no hay formación de semicírculos y se observa que la impedancia aumenta (principalmente procesos difusivos). Otra resistencia que se determina es la resistencia asociada a la solución donde se encuentra el sistema electroquímico, es el valor de resistencia antes de que comience el proceso de transferencia de carga o masa que se está estudiando. La gran desventaja de esta representación es la pérdida de información asociada a la frecuencia y sobre todo a bajas frecuencias donde los valores se ven distorsionados por los largos tiempos que se toma para obtener los datos [84-86].

La contribución de la frecuencia se puede ver a través del diagrama de Bode, donde hay dos versiones de dicho diagrama y normalmente se grafica en función de la frecuencia angular ( $\omega$ ). En este caso se puede graficar el logaritmo del módulo de la impedancia ( $\log(|Z|)$ ) en función del logaritmo de  $\omega$  ( $\log(\omega)$ ), o el ángulo de desfase ( $\phi$ ) en función de

$\log(\omega)$ . La Figura 2.11 se muestran las dos versiones del diagrama de Bode para el mismo sistema con transferencia de carga de la Figura 2.10.



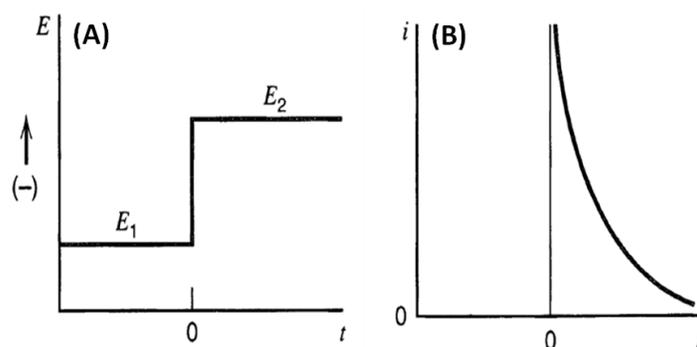
**Figura 2.11.** Diagrama de Bode para un sistema con transferencia de carga en solución. Figura citada de Orazem et al. [86].

En la representación  $\log(|Z|)$  vs  $\log(\omega)$  se observan dos regiones donde el valor de  $\log(|Z|)$  es constante, eso se debe a que la impedancia medida depende únicamente de la resistencia  $R$ . A elevadas frecuencias (bajos  $\log(\omega)$ ) la resistencia  $R$  es la que determina el valor de la impedancia, mientras que a frecuencias bajas (altos  $\log(\omega)$ ) la resistencia es la correspondiente a la solución donde se encuentra el electrodo. Entre medio de estas dos rectas, los valores de  $\log(|Z|)$  varían hasta llegar a un punto de inflexión donde la impedancia depende únicamente del condensador. Viendo la representación  $\phi$  vs  $\log(\omega)$  el punto de inflexión coincide con el máximo del ángulo de desfase. El cálculo de la capacidad del condensador en ese punto se realiza según la ecuación 2.23 [85, 86].

$$C = \frac{1}{\omega|Z|} \quad (2.23)$$

#### 2.10.4 Cronoamperometría

La cronoamperometría es un método potencioestático, esto quiere decir que es necesario fijar el potencial en un valor constante. Se mide la corriente generada a lo largo del tiempo en la superficie del electrodo. El método se utiliza para ver la estabilidad del sistema electroquímico en largos períodos de tiempo (horas o días). La representación gráfica de la corriente en función del tiempo se la conoce como cronoamperograma, se muestra un ejemplo en la Figura 2.12.



**Figura 2.12.** (A) Potencial constante aplicado en la cronoamperometría. (B) Cronoamperograma obtenido. Figura adaptada de Bard et al. [87].

Se aplica un potencial constante a lo largo de un cierto período de tiempo; al empezar el ensayo desde el tiempo inicial, la corriente comienza a disminuir desde un valor inicial. La polarización de la superficie del electrodo por la formación de la DOBLE CAPA ELECTROQUÍMICA es responsable de esta disminución inicial de la corriente. La doble capa electroquímica se produce al polarizar la superficie del electrodo y se forma al acercarse a la superficie polarizada iones con carga opuesta a la carga presente en la superficie del electrodo. Esta corriente generada se la conoce como corriente capacitiva. En los primeros instantes del ensayo la única corriente medida es la corriente capacitiva y la dependencia con el tiempo es lineal. Una vez que la superficie del electrodo está polarizada, la corriente comienza a tender a un valor más estable y comienza a predominar la corriente faradéica generada por el aporte de la reacción electroquímica en estudio [80, 86, 87, 88].

La difusión de las especies activas hacia la superficie del electrodo a lo largo del tiempo de ensayo tiene influencia sobre la corriente obtenida. La ecuación de Cottrell (ecuación 2.24) muestra la influencia de la concentración en solución de la especie activa y el tiempo de ensayo. La dependencia es lineal con la concentración y es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del tiempo. En combinación, una disminución de la concentración y el aumento del tiempo, implica que la corriente disminuya [87].

$$I(t) = \frac{nFADC}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad (2.24)$$

donde  $I(t)$  es la corriente obtenida en el tiempo  $t$ ,  $n$  el número de  $e^-$  intercambiados,  $F$  la constante de Faraday,  $A$  el área del electrodo,  $D$  la constante de difusión de la especie,  $C$  es la concentración de la especie y  $t$  el tiempo.

#### **2.10.5. Cuantificación de productos de reacción durante la reacción evaluada**

La medida de la producción de hidrógeno (y para el oxígeno) es fundamental para la evaluación electrocatalítica del material testeado a partir del cálculo de la eficiencia faradéica (EF). Se la define como el cociente entre el hidrógeno producido y el hidrógeno total que puede producirse. El hidrógeno total que puede producirse (el 100%) corresponde al total de la carga circulante en el material que depende de la corriente aplicada y el tiempo de ensayo. Dicha carga total se obtiene a partir de ensayos cronoamperométricos y cronopotenciométricos por un tiempo determinado. En los ensayos cronoamperométricos se aplica un potencial constante y se mide la corriente obtenida, mientras que los ensayos cronopotenciométricos se aplica una corriente constante y se mide el potencial obtenido. En ambos casos se obtiene la carga total que circula en el material testeado. La carga total circulante se puede vincular con los moles totales de hidrógeno producidos a partir de la ley de Faraday. Dichos moles obtenidos mediante la ley de Faraday y asumiendo que el gas es ideal, se obtiene el volumen teórico de hidrógeno producido [29, 89].

El volumen de hidrógeno producido se mide en simultáneo mientras que los ensayos cronoamperométricos y cronopotenciométricos se realizan. El principal método de medida es por desplazamiento de agua contenida en una bureta invertida o un cilindro de vidrio graduado acoplado a la celda de tres electrodos de trabajo. La dificultad del método

se encuentra en la medición del gas producido ya que puede haber pérdidas de gas por fugas que se presente en el armado del equipo de medición [90, 91].

## 2.10 Referencias bibliográficas

- [1] Rai, S., Massey, M.H., Massey, D.D. (2022). A Review on Green Hydrogen: An Alternative of Climate Change Mitigation. *Ind. J. Adv. Chem. Sci.*, 9(4), 340-345.
- [2] Baykara, S.Z. (2004). Experimental solar water thermolysis. *Int. J. Hydrogen Energy*, 29(14), 1459–1469.
- [3] Fukishima, A., Zhang, X., Tryk, D. (2007). Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32(14), 2664–2672.
- [4] Zhang, K., Ma, M., Li, P., Wang, D.H., Park, J.H. (2016). Water Splitting Progress in Tandem Devices: Moving Photolysis beyond Electrolysis. *Adv. Energy Mater.*, 6(15), 1600602.
- [5] Agyekum, E.B., Nutakor, C., Agwa, A.M., Kamel, S. (2023). A Critical Review of Renewable Hydrogen Production Methods: Factors Affecting Their Scale-Up and Its Role in Future Energy Generation. *Membranes*, 12, 173.
- [6] Yue, M., Lambert, H., Pahon, E., Roche, R., Jemei, S., Hissel, D. (2021). Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 146, 111180.
- [7] Mekhilef, S., Saidur, R., Safari, A. (2012). Comparative study of different fuel cell technologies. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 16(1), 981–989.
- [8] Thomas, J.M., Edwards, P.P., Dobson, P.J., Owen, G.P. (2020). Decarbonising energy: The developing international activity in hydrogen technologies and fuel cells. *J. Energy Chem.*, 51, 405-415.
- [9] Daiyan, R., MacGill, I., Amal, R. (2020). Opportunities and Challenges for Renewable Power-to-X. *ACS Energy Lett.*, 3843–3847.
- [10] <https://www.gub.uy/ministerio-industria-energia-mineria/comunicacion/noticias/hoja-ruta-hidrogeno-verde-uruguay>, visto 23 de abril de 2024.
- [11] <https://es.hifglobal.com/region/hif-uruguay>, visto 23 de abril de 2024.

- [12] [https://www.ambiente.gub.uy/bir/manifiestos/attachments/VAL\\_Planta\\_H2\\_Tambor\\_c\\_on\\_anexo\\_enero\\_2022.pdf](https://www.ambiente.gub.uy/bir/manifiestos/attachments/VAL_Planta_H2_Tambor_c_on_anexo_enero_2022.pdf), visto 23 de abril de 2024.
- [13] Shiva Kumar, S., Himabindu, V. (2019). Hydrogen Production by PEM Water Electrolysis—A Review. *Mater. Sci. Energy Technol.*, 2, 442–454.
- [14] David, M., Ocampo-Martínez, C., Sánchez-Peña, R. (2019). Advances in alkaline water electrolyzers: A review. *J. Energy Storage*, 23, 392–403.
- [15] Carmo, M., Fritz, D.L., Mergel, J., Stolten, D. (2013). A comprehensive review on PEM water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38(12), 4901–4934.
- [16] Nasser, M., Megahed, T.F., Ookawara, S., Hassan, H. (2022) A review of water electrolysis-based systems for hydrogen production using hybrid/solar/wind energy systems. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 29, 86994–87018.
- [17] Brauns, J., Turek, T. (2020). Alkaline Water Electrolysis Powered by Renewable Energy: A Review. *Processes*, 8(2), 248.
- [18] Anwar, S., Khan, F., Zhang, Y., Djire, A. (2021). Recent development in electrocatalysts for hydrogen production through water electrolysis. *Int. J. Hydrogen Energy*, 46(63), 32284–32317.
- [19] Chatenet, M., Pollet, B.G., Dekel, D.R., Dionigi, F., Deseure, J., Millet, P., Braatz, R.D., Bazant M.Z., Eikerling, M., Staffell, I., Balcombe, P., Shao-Horn, Y., Schäfer, H. (2022). Water electrolysis: from textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments. *Chem. Soc. Rev.*, 51, 4583-4762.
- [20] El-Shafie, M. (2023). Hydrogen production by water electrolysis technologies: A review. *Results Eng.*, 20, 101426.
- [21] Nechache, A., Hody, S. (2021). Alternative and innovative solid oxide electrolysis cell materials: A short review. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 149, 111322.
- [22] Yue, M., Lambert, H., Pahon, E., Roche, R., Jemei, S., Hissel, D. (2021). Hydrogen energy systems: A critical review of technologies, applications, trends and challenges. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 146, 111180.
- [23] Amores, E., Sánchez, M., Rojas, N., Sánchez-Molina, M. (2021). Chapter 9 - Renewable hydrogen production by water electrolysis. In: *Sustainable Fuel Technologies Handbook*, Academic Press, 271-314.

- [24] Ehlers, J.C., Feidenhans, A.A., Therkildsen, K.T., Larrazabal, G.O. (2023). Affordable Green Hydrogen from Alkaline Water Electrolysis: Key Research Needs from an Industrial Perspective. *ACS Energy Lett.*, 8, 1502–1509.
- [25] Hammi, Z., Labjar, N., Lotfi, E.M., El Hajjaji, S. (2023). Production of Green Hydrogen Employing Proton Exchange Membrane Water Electrolyzer: Characterization of Electrolyte Membrane. A Critical Review. *J. Membr. Sci. Res.*, 9, 1978109.
- [26] Ahmed, K.W., Jang, M.J., Park, M.G., Chen, Z., Fowler, M. (2022) Effect of Components and Operating Conditions on the Performance of PEM Electrolyzers: A Review. *Electrochem.*, 3, 581–612.
- [27] Lasia, A. (2003). Hydrogen evolution reaction. John Wiley & Sons, 414-440.
- [28] Jin, H., Guo, C., Liu, X., Liu, J., Vasileff, A., Jiao, Y., Zheng, Y., Qiao, S.-Z. (2018). Emerging Two-Dimensional Nanomaterials for Electrocatalysis. *Chem. Rev.*, 118(13), 6337–6408.
- [29] Wang, S., Lu, A., Zhong, C.-J. (2021). Hydrogen production from water electrolysis: role of catalysts. *Nano Convergence*, 8(1).
- [30] Ge, Z., Fu, B., Zhao, J., Li, X., Ma, B., Chen, Y. (2020). A review of the electrocatalysts on hydrogen evolution reaction with an emphasis on Fe, Co and Ni-based phosphides. *J. Mater. Sci.*, 55 (29), 14081-14014.
- [31] Voiry, D., Chhowalla, M., Gogotsi, Y., Kotov, N. A., Li, Y., Penner, R.M., Schaak, R.E., Weiss, P.S. (2018). Best Practices for Reporting Electrocatalytic Performance of Nanomaterials. *ACS Nano*, 12(10), 9635–9638.
- [32] Trasatti, S. (1972). Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals: III. Electrolytic hydrogen evolution in acid solutions. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 39(1), 163–184.
- [33] Medford, A.J., Vojvodic, A., Hummelshøj, J.S., Voss, J., Abild-Pedersen, F., Studt, F., Bligaard, T., Nilsson, A., Nørskov, J.K. (2015). From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis. *J. Catal.*, 328, 36–42.
- [34] Zhu, J., Hu, L., Zhao, P., Lee, L.Y.S., Wong, K.-Y. (2019). Recent Advances in Electrocatalytic Hydrogen Evolution Using Nanoparticles. *Chem. Rev.*, 120(2), 851-918.

- [35] Cai, J., Javed, R., Ye, D., Zhao, H., Zhang, J. (2020). Recent Progress in Noble Metal Nanocluster and Single Atom Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *J. Mater. Chem. A*, 8, 22467-22487.
- [36] Āuroviĉ, M., Hnát, J., Bouzek, K. (2021). Electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction in alkaline and neutral media. A comparative review. *J. Power Sources*, 493, 229708.
- [37] Lu, J., Yin, S., Shen, P.K. (2018). Carbon-Encapsulated Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction. *Electrochemical Energy Reviews*, 2(1), 105-127.
- [38] Chen, Y., Wei, J., Duyar, M.S., Ordonsky, V.V., Khodakov, A.Y., Liu, J. (2021). Carbon-based catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. *Chem. Soc. Rev.*, 50(4), 2337–2366.
- [39] Guo, F., Macdonald, T.J., Sobrido, A.J., Liu, L., Feng, J., He, H. (2023). Recent Advances in Ultralow-Pt-Loading Electrocatalysts for the Efficient Hydrogen Evolution. *Adv. Sci.*, 10, 2301098.
- [40] Zou, X., Zhang, Y. (2015). Noble metal-free hydrogen evolution catalysts for water splitting. *Chem. Soc. Rev.*, 44(15), 5148–5180.
- [41] Ali, A., Shen, P.K. (2019). Nonprecious metal’s graphene-supported electrocatalysts for hydrogen evolution reaction: Fundamentals to applications. *Carbon Energy*, 2(26), 99-121.
- [42] Zeng, M., Li, Y. (2015). Recent advances in heterogeneous electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. *J. Mater. Chem. A*, 3(29), 14942–14962.
- [43] Zhou, W., Jia, J., Lu, J., Yang, L., Hou, D., Li, G., Chen, S. (2016). Recent developments of carbon-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Nano Energy*, 28, 29–43.
- [44] Hinnemann, B., Moses, P.G., Bonde, J., Jørgensen, K.P., Nielsen, J.H., Horch, S., Chorkendorff, I., Nørskov, J.K. (2005). Biomimetic Hydrogen Evolution: MoS<sub>2</sub> Nanoparticles as Catalyst for Hydrogen Evolution. *J. Am. Chem. Soc.*, 127(15), 5308–5309.
- [45] Jaramillo, T.F., Jorgensen, K.P., Bonde, J., Nielsen, J.H., Horch, S., Chorkendorff, I. (2007). Identification of Active Edge Sites for Electrochemical H<sub>2</sub> Evolution from MoS<sub>2</sub> Nanocatalysts. *Science*, 317(5834), 100–102.

- [46] Vrubel, H., Hu, X. (2012). Molybdenum Boride and Carbide Catalyze Hydrogen Evolution in both Acidic and Basic Solutions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51(51), 12703–12706.
- [47] Chen, W.-F., Sasaki, K., Ma, C., Frenkel, A.I., Marinkovic, N., Muckerman, J.T., Zhu, Y., Adzic, R.R. (2012). Hydrogen-Evolution Catalysts Based on Non-Noble Metal Nickel-Molybdenum Nitride Nanosheets. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51(25), 6131–6135.
- [48] Popczun, E.J., Read, C.G., Roske, C.W., Lewis, N.S., Schaak, R.E. (2014). Highly Active Electrocatalysis of the Hydrogen Evolution Reaction by Cobalt Phosphide Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 53(21), 5427–5430.
- [49] Liu, P., Rodriguez, J.A. (2005). Catalysts for Hydrogen Evolution from the [NiFe] Hydrogenase to the Ni<sub>2</sub>P(001) Surface: The Importance of Ensemble Effect. *J. Am. Chem. Soc.*, 127(42), 14871–14878.
- [50] Popczun, E.J., McKone, J.R., Read, C.G., Biacchi, A.J., Wiltrot, A.M., Lewis, N.S., Schaak, R.E. (2013). Nanostructured Nickel Phosphide as an Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 135(25), 9267–9270.
- [51] Feng, L., Vrubel, H., Bensimon, M., Hu, X. (2014). Easily-prepared dinickel phosphide (Ni<sub>2</sub>P) nanoparticles as an efficient and robust electrocatalyst for hydrogen evolution. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(13), 5917.
- [52] Xu, Y., Wu, R., Zhang, J., Shi, Y., Zhang, B. (2013). Anion-exchange synthesis of nanoporous FeP nanosheets as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. *Chem. Comm.*, 49(59), 6656.
- [53] Callejas, J.F., McEnaney, J.M., Read, C.G., Crompton, J.C., Biacchi, A.J., Popczun, E.J., Gordon, T.R., Lewis, N.S., Schaak, R.E. (2014). Electrocatalytic and Photocatalytic Hydrogen Production from Acidic and Neutral-pH Aqueous Solutions Using Iron Phosphide Nanoparticles. *ACS Nano*, 8(11), 11101–11107.
- [54] Hu, C., Lv, C., Liu, S., Shi, Y., Song, J., Zhang, Z., Cai, J., Watanabe, A. (2020). Nickel Phosphide Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *Catalysts*, 10(2), 188.
- [55] Xu, S., Zhao, H., Liang, J., Li, T.S., Lu, S., Chen, G., Gao, S., Asiri, A.M., Wu, Q., Sun, X. (2020). Iron-based phosphides as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction: recent advances and future perspectives. *J. Mater. Chem. A.*, 8, 19729-19745

- [56] Shahroudi, A., Esfandiari, M., Habibzadeh, S. (2022). Nickel sulfide and phosphide electrocatalysts for hydrogen evolution reaction: challenges and future perspectives. *RSC Advances*, 12, 29440-29468.
- [57] Suen, N.-T., Hung, S.-F., Quan, Q., Zhang, N., Xu, Y.-J., Chen, H.M. (2017). Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives. *Chem. Soc. Rev.*, 46(2), 337–365.
- [58] Man, I.C., Su, H.-Y., Calle-Vallejo, F., Hansen, H.A., Martínez, J.I., Inoglu, N.G., Kitchin, J., Jaramillo, T.F., Nørskov, J.K., Rossmeisl, J. (2011). Universality in Oxygen Evolution Electrocatalysis on Oxide Surfaces. *ChemCatChem*, 3(7), 1159–1165.
- [59] Li, L., Wang, P., Shao, Q., Huang, X. (2021). Recent Progress in Advanced Electrocatalyst Design for Acidic Oxygen Evolution Reaction. *Adv. Mater.*, 33(50), 2004243.
- [60] Wu, Z., Lu, X.F., Zang, S., Lou, X.W. (David). (2020). Non-Noble-Metal-Based Electrocatalysts toward the Oxygen Evolution Reaction. *Adv. Funct. Mater.*, 30(15), 1910274.
- [61] Plevová, M., Hnát, J., Bouzek, K. (2021). Electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline and neutral media. A comparative review. *J. Power Sources*, 507, 230072.
- [62] Fabbri, E., Haberer, A., Walzer, K., Kötz, R., Schmidt, T.J. (2014). Developments and perspectives of oxide-based catalysts for the oxygen evolution reaction. *Catal. Sci. Technol.*, 4(11), 3800–3821.
- [63] Greeley, J., Nørskov, J.K. (2009). Combinatorial Density Functional Theory-Based Screening of Surface Alloys for the Oxygen Reduction Reaction. *J. Phys. Chem. C.*, 113(12), 4932–4939.
- [64] Yeo, B.S., Bell, A.T. (2011). Enhanced Activity of Gold-Supported Cobalt Oxide for the Electrochemical Evolution of Oxygen. *J. Am. Chem. Soc.*, 133(14), 5587–5593.
- [65] Yang, X., Li, H., Lu, A.-Y., Min, S., Idriss, Z., Hedhili, M.N., Huang, K.-W., Idriss, H., Li, L.-J. (2016). Highly acid-durable carbon coated  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoarrays as efficient oxygen evolution electrocatalysts. *Nano Energy*, 25, 42–50.
- [66] Irvani, S., Varma, R.S. (2020). Sustainable synthesis of cobalt and cobalt oxide nanoparticles and their catalytic and biomedical applications. *Green Chem.*, 22, 2643-2661.

- [67] Al-Senani, G.M., Deraz, N.M., Abd-Elkader, O.H. (2020). Magnetic and Characterization Studies of CoO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposite. *Processes*, 8(7), 844.
- [68] Bandosz, T.J., Ania, C.O. (2006). Chapter 4 Surface chemistry of activated carbons and its characterization. In: *Interface Science and Technology*, Elsevier, 159–229.
- [69] Lam, E., Luong, J.H.T. (2014). Carbon Materials as Catalyst Supports and Catalysts in the Transformation of Biomass to Fuels and Chemicals. *ACS Catalysis*, 4(10), 3393–3410.
- [70] Murthy, A.P., Madhavan, J., Murugan, K. (2018). Recent advances in hydrogen evolution reaction catalysts on carbon/carbon-based supports in acid media. *J. Power Sources*, 398, 9–26.
- [71] Amaya, A., Medero, N., Tancredi, N., Silva, H., Deiana, C. (2007). Activated carbon briquettes from biomass materials. *Bioresour. Technol.*, 98(8), 1635–1641.
- [72] Leal da Silva, E., Cuña, A., Rita Ortega Vega, M., Radtke, C., Machado, G., Tancredi, N., de Fraga Malfatti, C. (2016). Influence of the support on PtSn electrocatalysts behavior: Ethanol electro-oxidation performance and in-situ ATR-FTIRS studies. *Appl. Catal. B. Environ.*, 193, 170–179.
- [73] Leal da Silva, E., Cuña, A., Khan, S., Marcuzzo, J. S., Pianaro, S., Cadorin, M., de Fraga Malfatti, C. (2018). Biomass Derived Carbon as Electrocatalyst Support for Ethanol Oxidation Reaction in Alkaline Medium: Electrochemical and Spectroelectrochemical Characterization, *Waste Biomass Valori.*, 11, 1989–2000.
- [74] Serp, P. Machado, B. (2015). Chapter 1- Carbon (Nano)materials for Catalysis. In: *Nanostructured Carbon Materials for Catalysis*. Royal Society of Chemistry, 1-45.
- [75] Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F. (2006). Chapter 5 Activation Processes (Thermal or Physical). In: *Activated Carbon*, Elsevier Science Ltd, 243–321.
- [76] Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F. (2006). Chapter 5 Activation Processes (Chemical). In: *Activated Carbon*, Elsevier Science Ltd, 322–365.
- [77] Xu, S., Zhao, H., Liang, J., Li, T. S., Lu, S., Chen, G., Gao, S., Asiri, A.M., Sun, X., Wu, Q. (2020). Iron-based phosphides as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction: recent advances and future perspectives. *J. Mater. Chem. A.*, 8, 19729-19745.
- [78] Kumar, P., Murthy, A.P., Bezerra, L.S., Martini, B.K., Maia, G., Madhavan, J. (2020). Carbon supported nickel phosphide as efficient electrocatalyst for hydrogen and oxygen evolution reactions. *Int. J. Hydrogen Energy.*, 46(1), 622-632.

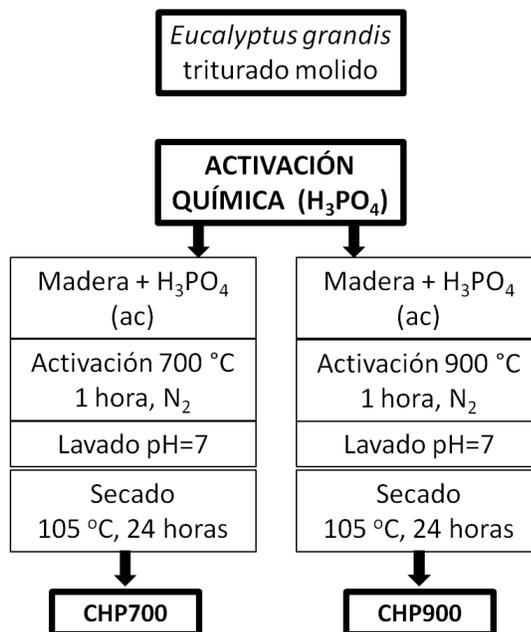
- [79] Bard, A.J., Faulkner, L. R. (2001). Chapter 6 Potential Sweep Methods. In: *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, 226-260.
- [80] Bagotzky V.S. (2006). Chapter 12 Electrochemical Research Techniques. In: *Fundamentals of electrochemistry (2nd edition)*, Wiley, 191-216.
- [81] Compton, R.G., Banks, C. (2018). Chapter 4 Cyclic Voltammetry at Macroelectrodes. In: *Understanding Voltammetry (3rd edition)*, World Scientific, 113-162.
- [82] Khalafi, L., Rafiee, M. (2017). Cyclic Voltammetry. In: *Encyclopedia of Physical Organic Chemistry (1st edition)*, John Wiley & Sons.
- [83] Bockris, J.O.M., Reddy, A.K.N., Gamboa-Aldeco M. (2001). Chapter 8 Transients. In: *Modern Electrochemistry 2A Fundamentals of Electrode Processes*, Springer, 1401-1454.
- [84] González-Velasco, J. (2012). Capítulo 1 Espectroscopía de impedancia electroquímica. En: *Métodos Experimentales en Electroquímica volumen 4*, 3-72.
- [85] Lasia, A. (2014). Chapter 2 Definition of Impedance and Impedance of Electrical Circuits. In: *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Springer, 7-66.
- [86] Orazem, M., Tribollet, B. (2008). Chapter 16 Methods for Representing Impedance. In: *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Wiley-Interscience, 309-332.
- [87] Bard, A.J., Faulkner, L.R. (2001). Chapter 5 Basic Potential Sweep Methods. In: *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, Wiley, 156-225.
- [88] Inzelt, G. (2014). Chronoamperometry, Chronocoulometry, and Chronopotentiometry. In: *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, Springer, 207-214.
- [89] Kempler, P.A., Nielander, A.C. (2023). Reliable reporting of Faradaic efficiencies for electrocatalysis research. *Nat Commun* 14, 1158.
- [90] Lu, Z., Sepunaru, L. (2020). Electrodeposition of Iron Phosphide Film for Hydrogen Evolution Reaction. *E. Acta*, 363, 137167.
- [91] Yu, X., He, X., Li, R., Gou, X. (2021). One-step synthesis of amorphous nickel iron phosphide hierarchical nanostructures for water electrolysis with superb stability at high current density. *Dalton Trans.*, 50(23), 8102–8110.

## Capítulo 3

### Metodología

#### 3.1 Síntesis de soportes carbonosos

Los carbones activados se prepararon por activación química con una solución acuosa de  $H_3PO_4$  concentrado. Se prepararon dos tipos de carbones activados a partir de madera de *Eucalyptus grandis* (previamente triturada, molida y secada a 105 °C). Las temperaturas máximas de activación fueron de 700 y 900 °C respectivamente. Los carbones se activaron en un horno de laboratorio horizontal, marca Carbolite Gero con controlador de temperatura Eurotherm 3216 ( $\pm 1$  °C). Estas condiciones se eligieron en base a trabajos previos [1, 2]. En la Figura 3.1 se muestra el diagrama de flujo de estas preparaciones.



**Figura 3.1.** Esquema de la síntesis de carbones activados CHP700 y CHP900 [1, 2]. Nomenclatura empleada: C = carbón, HP = ácido fosfórico (agente activante), el número al final corresponde a la temperatura máxima de activación.

La síntesis se detalla a continuación:

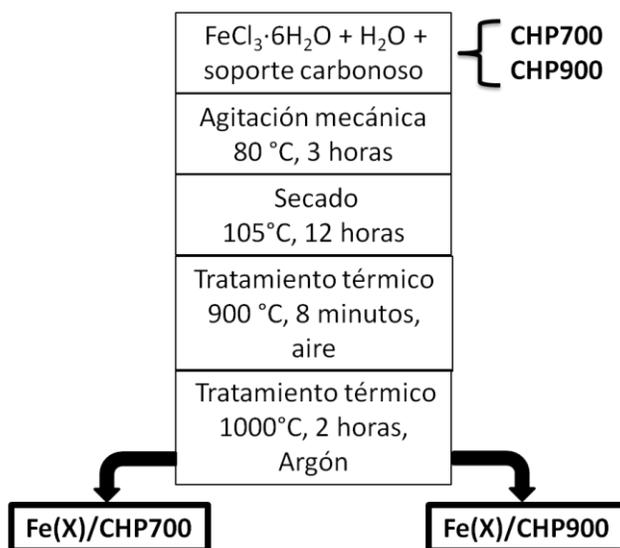
- Se mezcló 20 g de aserrín de *Eucalyptus grandis* seco con 60 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  concentrado, se cubrió con agua destilada y se dejó impregnar la madera por 24 horas en agitación en campana
- Se separó la madera en 2 mitades y se secó a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  por 12 horas
- Se trituró la madera y se colocó en 2 cápsulas de alúmina
- Una cápsula se calentó a una velocidad de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , activación a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 hora y enfriamiento siempre en atmósfera de  $\text{N}_2$  (flujo =  $100\text{ mL min}^{-1}$ ). La otra cápsula se calentó a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  durante 1 hora en atmósfera de  $\text{N}_2$  (flujo =  $100\text{ mL min}^{-1}$ ) a la velocidad de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . Los carbones activados se nombraron CHP700 y CHP900 haciendo referencia al tipo de agente activante utilizado (CHP) y la temperatura de activación empleada ( $700$  y  $900\text{ }^\circ\text{C}$  respectivamente)
- Los carbones activados se lavaron con agua destilada hasta  $\text{pH} = 7$  y se secaron a  $105\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas

### 3.2 Síntesis de electrocatalizadores a base de hierro para la REH

Los electrocatalizadores a base de hierro se sintetizaron por el método termoquímico. Este involucra una primera etapa donde ocurre la reacción química entre el carbón activado y la solución que contiene la sal precursora de hierro (cloruro de hierro hexahidratado). Tras este paso le siguen dos etapas sucesivas, el material resultante se somete a dos tratamientos térmicos. Esta forma de síntesis es simple, rápida, reproducible, no emplea reactivos tóxicos y permite la obtención de materiales carbonosos de tamaños micrométricos.

La síntesis se basó en los trabajos publicados por Wen y col. [3] y Viali y col. [4]. Los electrocatalizadores se prepararon con los 2 carbones activados previamente sintetizados. Los electrocatalizadores sintetizados se prepararon con la misma cantidad de carbón activado inicial (0,4 g) y variando la cantidad de sal de hierro agregada, expresada como porcentaje de hierro elemental nominal (10, 20 y 30%). A partir de cálculos previos hechos, se agregaron 0,214, 0,484 y 0,828 g de la sal precursora de hierro para obtener 10, 20 y 30% de hierro elemental nominal. La sal precursora que se utilizó fue  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

(Carlo Erba Reagents, ACS). Los tratamientos térmicos se realizaron en un horno de laboratorio horizontal, marca Carbolite Gero con controlador de temperatura Eurotherm 3216 ( $\pm 1$  °C), y en una mufla marca SNOL con controlador de temperatura Eurotherm 3208 ( $\pm 1$  °C). La Figura 3.2 muestra la síntesis de los materiales a base de hierro.



**Figura 3.2.** Esquema de la síntesis de los electrocatalizadores a base de hierro [3, 4]. Nomenclatura empleada: Fe = hierro, X = porcentaje de hierro elemental nominal (m/m), C = carbón, HP = ácido fosfórico (agente activante), el número al final corresponde a la temperatura máxima de activación del soporte carbonoso.

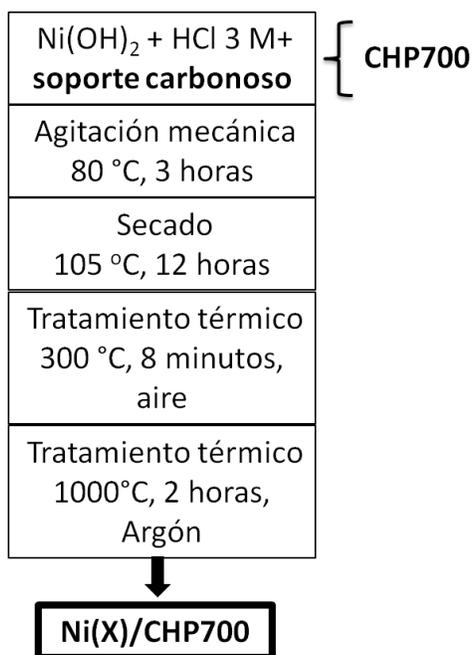
La síntesis se describe a continuación:

- Se disolvió 0,214, 484 y 0,828 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en 5 mL de agua destilada y se agregó 0,4 g del carbón activado correspondiente (masas correspondientes al 10, 20 y 30% de hierro elemental nominal)
- La suspensión se mezcló por agitación mecánica a 80 °C por 3 horas
- Se secó por 12 horas a 105 °C
- El sólido se sometió a un tratamiento térmico en aire a 900 °C por 8 minutos en un crisol y se deja enfriar

- Se colocó el sólido en una cápsula de alúmina y se sometió a un tratamiento térmico en argón por 2 horas a 1000 °C, a una velocidad de calentamiento de 5 °C min<sup>-1</sup>

### 3.3 Síntesis de electrocatalizadores a base de níquel para la REH

Los electrocatalizadores a base de níquel se sintetizaron por el mismo método termoquímico que se empleó para la síntesis de los materiales a base de hierro. Se aplicaron pequeñas modificaciones a la síntesis realizada [3, 4]. Los electrocatalizadores se prepararon únicamente con el carbón activado CHP700. En todos los casos, se empleó la misma cantidad de carbón activado (0,4 g) y se varió la cantidad del precursor de níquel agregado (hidróxido de níquel), expresada como porcentaje de níquel elemental nominal (10, 20 y 30%). El precursor empleado fue Ni(OH)<sub>2</sub>, y a partir de cálculos previos, se agregaron 0,0695, 0,158 y 0,270 g de Ni(OH)<sub>2</sub> para obtener 10, 20 y 30% de níquel elemental nominal. La síntesis de los materiales a base de níquel se muestra en la Figura 3.3.



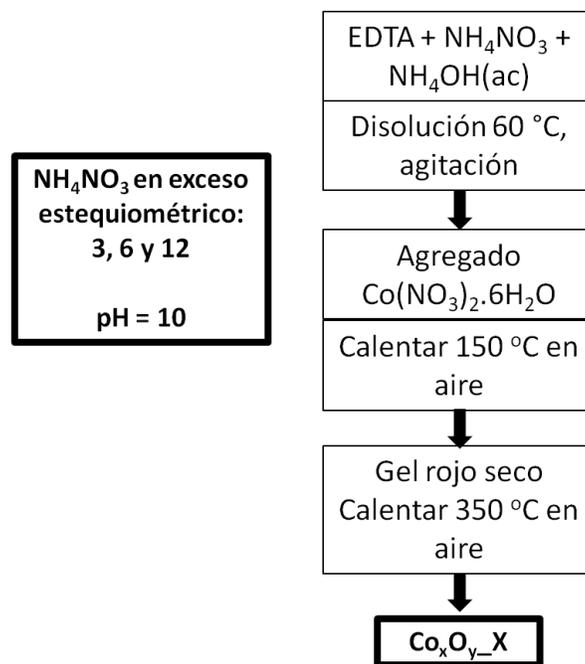
**Figura 3.3.** Esquema de la síntesis de los electrocatalizadores a base de níquel [3, 4]. Nomenclatura empleada: Ni = níquel, X = porcentaje de níquel elemental nominal (m/m), C = carbón, HP = ácido fosfórico (agente activante), el número al final corresponde a la temperatura máxima de activación del soporte carbonoso.

La síntesis se describe a continuación:

- Se disolvió 0,0695, 0,158 y 0,270 g de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  en 5 mL de  $\text{HCl}$  3 mol  $\text{L}^{-1}$  a una temperatura de 35 °C, y se agregó 0,4 g del carbón activado (masas correspondientes al 10, 20 y 30% de níquel elemental nominal)
- La suspensión se mezcló por agitación mecánica a 80 °C por 3 horas
- Se secó por 12 horas a 105 °C
- El sólido se sometió a un tratamiento térmico en aire a 300 °C por 8 minutos en un crisol y se deja enfriar
- Se colocó el sólido en una cápsula de alúmina y se sometió a un tratamiento térmico en argón por 2 horas a 1000 °C, a una velocidad de calentamiento de 5 °C  $\text{min}^{-1}$

### **3.4 Síntesis de electrocatalizadores a base de cobalto para la REO**

Los electrocatalizadores a base de cobalto se sintetizaron a partir del método de autocombustión [5]. La síntesis implicó la disolución de una sal precursora de cobalto ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  Sigma Aldrich, ACS,  $\geq 98\%$ ) y un agente complejante (EDTA Sigma Aldrich, ACS, 99,4%) en agua, en presencia de cantidades variables, y en exceso del agente oxidante ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  Sigma Aldrich, ACS,  $\geq 98\%$ ). Se realizaron 3 síntesis, donde las cantidades de la sal precursora de cobalto y EDTA son constantes; mientras que la cantidad del agente oxidante se varió. Esta síntesis se realizó en un medio básico ( $\text{pH} = 10$ ) proveniente del agregado de 20 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , fundamental para la formación de los óxidos de cobalto. La Figura 3.4 muestra la síntesis empleada.



**Figura 3.4.** Esquema de la síntesis de los electrocatalizadores a base de cobalto [5]. Nomenclatura empleada: Co = cobalto, O = oxígeno, X = cantidad en exceso de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  agregada.

La síntesis se describe a continuación:

- Se pesaron en 3 vasos de Bohemia 19,412 g de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- En otros 3 vasos de Bohemia se pesan 21,442 g de EDTA y se los rotuló 3, 6 y 12 respectivamente y se les agregó una cantidad variable de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  que se detalla a continuación
- Al vaso asignado como 3 se le agregó 17,617 g de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  correspondiente a 3 veces la cantidad estequiométrica de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Al vaso asignado como 6 se le agregó 35,235 g de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  correspondiente a 6 veces la cantidad estequiométrica de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- Al vaso asignado como 12 se le agregó 70,470 g de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  correspondiente a 12 veces la cantidad estequiométrica de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

- Los vasos que contenían EDTA y  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , se les agregó agua destilada hasta cubrir y 20 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y se disolvió en plancha calefactora a 60 °C en agitación
- A la solución anterior se le agregó la cantidad de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  pesada previamente, se calentó la solución a 150 °C en agitación hasta que el agua se evaporó y se formó el gel
- El gel se calentó a 350 °C en presencia de aire lo que provocó la ignición del gel, obteniéndose cenizas, constituyendo estas el material resultante final

### **3.5 Caracterizaciones fisicoquímicas de los electrocatalizadores:**

#### **3.5.1 Difracción de Rayos X (DRX)**

La identificación de las fases presentes en las muestras se realizó a partir de los análisis de DRX. Los difractogramas se realizaron en un equipo Rigaku Ultima IV. A las muestras en polvo se les aplicó un barrido entre 10 y 80 °, con una fuente de cobre ( $\text{CuK}\alpha$ ) de  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ .

#### **3.5.2 Análisis elemental**

El análisis elemental se realizó en un equipo FLASH 2000 Organic Elemental Analysis por el método de combustión. Se obtuvieron los porcentajes de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre. El porcentaje de oxígeno se obtiene por diferencia con el resto de los elementos determinados.

#### **3.5.3 Análisis textural**

La textura porosa se determinó a partir de isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K en un equipo BeckmanCoulter SA3100. Las muestras fueron previamente degaseadas a una temperatura de 150 °C durante 10 horas en vacío ( $1 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$ ). El área superficial específica se determinó utilizando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) [6]. El tamaño medio de poro ( $d_p$ ) se calculó según la ecuación 3.1:

$$d_p \text{ (nm)} = (4000 \times V_T) / S_{\text{BET}} \quad (3.1)$$

donde  $d_p$  es el diámetro medio de poro,  $V_T$  ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) es el volumen total de poros y  $S_{\text{BET}}$  ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) es el área superficial específica de la muestra.

### **3.5.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)**

Las características morfológicas y químicas de las muestras se obtuvieron por SEM y EDS. Se utilizó un microscopio electrónico Jeol JSM 5900 Low Vacuum, equipado con una sonda EDS Vantage de Noran Instruments. Previo a su análisis, las muestras fueron recubiertas con una película de oro para asegurar una conductividad electrónica óptima.

### **3.5.5 Análisis termogravimétrico (TGA) y diferencial térmico (DTA)**

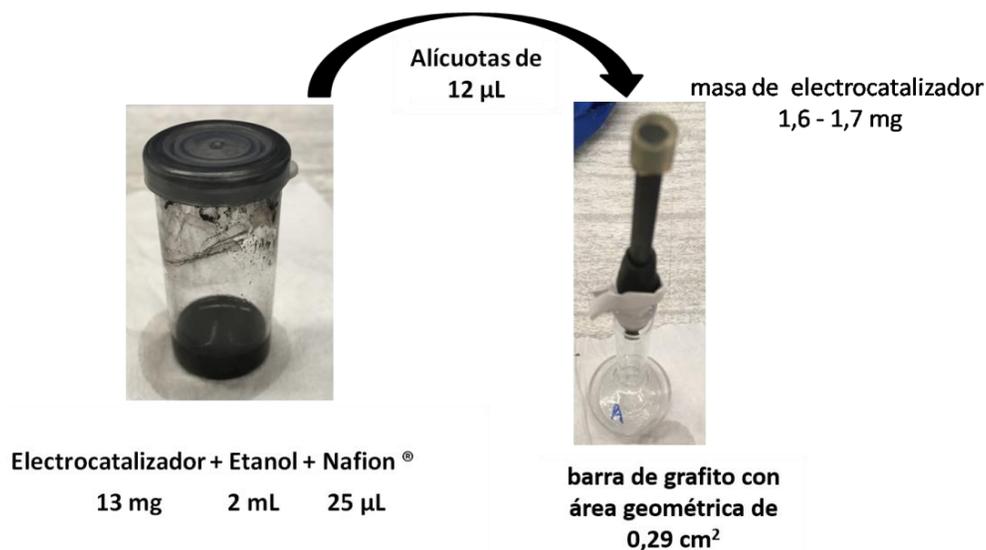
Los Análisis Termogravimétricos y Térmico Diferencial de los soportes y electrocatalizadores preparados, se realizaron utilizando el equipo Shimadzu DTG 60H, (simultaneous TGA, DTA analyser), en atmósfera de aire (flujo =  $50 \text{ mL min}^{-1}$ ). Una masa de entre 10 y 15 mg de muestra se colocó en una cápsula de platino, se calentó hasta una temperatura máxima de  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  a una velocidad de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ . El porcentaje de cenizas se determinó a partir de la masa remanente de los termogramas obtenidos.

## **3.6 Caracterizaciones electroquímicas**

### **3.6.1 Preparación del electrodo de trabajo**

El ELECTRODO DE TRABAJO (ET) donde ocurre la reacción electroquímica en estudio, se armó para cada electrocatalizador sintetizado a partir de un trabajo previo publicado por Leal da Silva et al. [7]. Para cada ensayo electroquímico, se utilizó una barra de grafito con un área de  $0,29 \text{ cm}^2$  la cual fue recubierta con una suspensión de la muestra a analizar en polvo en presencia del ionómero Nafion® (Sigma Aldrich, 5% en peso) en

etanol. La masa de electrocatalizador utilizada en cada medida fue de 1,6 - 1,7 mg. El armado del electrodo de trabajo se muestra en la Figura 3.5.



**Figura 3.5.** Esquema del armado del electrodo de trabajo.

El procedimiento de preparación del ET se describe a continuación:

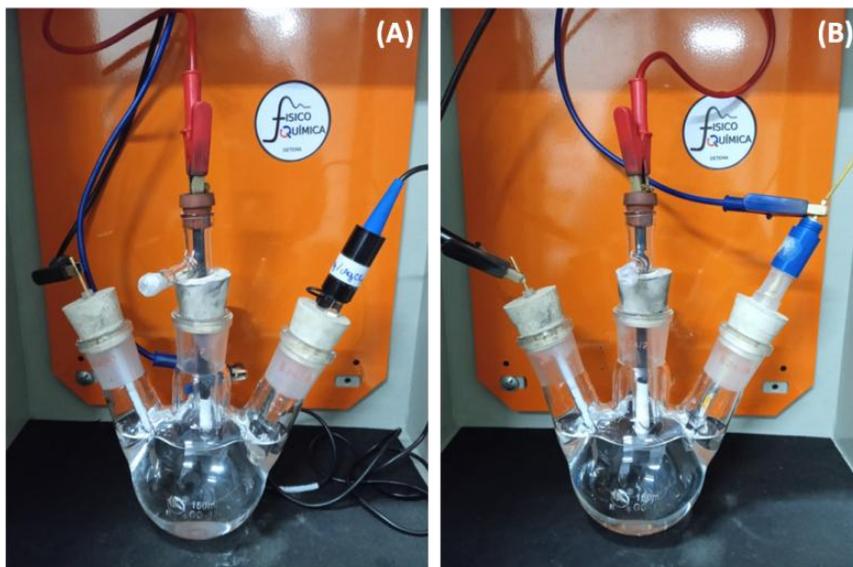
- Para la suspensión, se agregó aproximadamente 13 mg de la muestra en 25  $\mu$ L de Nafion® (5% en peso) y 2 mL de etanol absoluto
- Se sonicó la mezcla por 30 minutos para que el material se suspenda en la solución
- Se colocaron 21 alícuotas de 12  $\mu$ L de la suspensión sobre la barra de grafito y se dejó secar entre cada alícuota agregada. Entre cada alícuota agregada se sonicó la suspensión por unos minutos para evitar que el material precipite
- Luego del agregado de la última alícuota, se dejó secar por 24 horas antes de realizar los ensayos electroquímicos.

### **3.6.2 Descripción y armado de la celda electroquímica de tres electrodos para medidas en medio ácido y básico**

Los diferentes ensayos electroquímicos se realizaron en una celda de tres electrodos. Estos sistemas se armaron con el fin de estudiar el comportamiento electroquímico de los

electrocatalizadores y obtener diferentes parámetros vinculados a la actividad electrocatalítica para la REH en medio ácido y básico. Los ensayos electroquímicos se realizaron utilizando un potenciostato-galvanostato equipado con módulo de análisis de impedancia, modelo Vertex.One.EIS (Ivium Technologies). Para minimizar las interferencias electromagnéticas durante las medidas electroquímicas, la celda electroquímica se colocó dentro de una caja de Faraday.

En la Figura 3.6.A se muestra la celda de tres electrodos que se empleó en medio ácido. Como electrodo de trabajo (ET) se utilizó una barra de grafito con un área de  $0,29 \text{ cm}^2$  con el depósito de electrocatalizador a ensayar. Como ELECTRODO DE REFERENCIA (ER) se utilizó un electrodo de Ag/AgCl (solución saturada en KCl), y como ELECTRODO AUXILIAR (EA) se utilizó una chapa de platino con un área de  $1,0 \text{ cm}^2$ . Como electrolito se utilizó una solución acuosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , previamente desgaseada mediante burbujeo de nitrógeno por 10 minutos. Todas las medidas fueron realizadas a  $22,0 (\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C})$ .



**Figura 3.6.** (A) Celda electroquímica en medio ácido. (B) Celda electroquímica en medio básico.

La celda de tres electrodos que se utilizó en medio básico se muestra en la Figura 3.6.B. Como electrodo de trabajo (ET) se utilizó una barra de grafito con un área de  $0,29 \text{ cm}^2$  con la cobertura del electrocatalizador a analizar. Como electrodo auxiliar (EA) se

utilizó una chapa de platino con un área de 1,0 cm<sup>2</sup>. Se utilizó un electrodo de Hg/HgO (solución interna de KOH 1 mol L<sup>-1</sup>) como electrodo de referencia (ER). Como electrolito se usó una solución acuosa de KOH 1 mol L<sup>-1</sup>. Todas las medidas se realizaron a 22,0 (± 0,1 °C).

Los electrocatalizadores ensayados en medio ácido y básico fueron comparados con un electrocatalizador de Pt/C comercial (20% Pt en carbón Vulcan XC-72, Premetek Co.), al cual se le realizaron los mismos ensayos en idénticas condiciones.

### 3.6.3 Voltametría lineal y determinación del potencial de inicio de la REH

En medio ácido, las voltametrías lineales se realizaron en el rango de potenciales comprendido entre 0,1 V y - 0,8 V vs. Ag/AgCl a una velocidad de barrido de 5 mV s<sup>-1</sup>. Con fines comparativos, para la construcción de los gráficos, el potencial fue expresado con respecto al Electrodo Reversible de Hidrógeno (ERH); para esto se corrigieron los valores del potencial vs. Ag/AgCl según la ecuación 3.2, con un valor de pH igual a 0,30.

$$E_{H^+/H_2} = E_{Ag/AgCl} + E_{Ag/AgCl}^0 + 0,059pH \quad (3.2)$$

donde  $E_{H^+/H_2}$  es el potencial de reducción para la reacción en estudio,  $E_{Ag/AgCl}$  es el potencial medido respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl,  $E_{Ag/AgCl}^0$  es el potencial estándar de reducción para el electrodo de referencia Ag/AgCl y pH es el pH de la solución empleada.

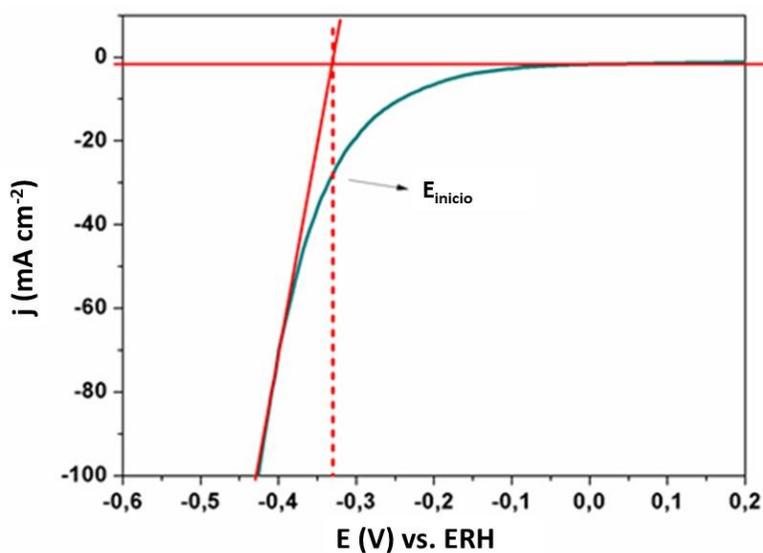
En medio básico, las voltametrías lineales se realizaron en el rango de potenciales comprendido entre - 0,8 V y - 1,6V vs. Hg/HgO a una velocidad de barrido de 5 mV s<sup>-1</sup>. Con fines comparativos, para la construcción de los gráficos, el potencial fue expresado con respecto al Electrodo Reversible de Hidrógeno (ERH). Para esto se corrigieron los valores del potencial obtenidos vs. Hg/HgO según la ecuación 3.3 y considerando el pH de la solución igual a 14.

$$E_{H^+/H_2} = E_{Hg/HgO} + 0,059pH \quad (3.3)$$

donde  $E_{H^+/H_2}$  es el potencial de reducción para la reacción en estudio,  $E_{Hg/HgO}$  es el potencial medido respecto al electrodo de referencia Hg/HgO y pH es el pH de la solución empleada.

En todas las medidas, la densidad de corriente ( $j$ ) se obtuvo como el cociente entre la corriente medida y el área del electrodo de trabajo ( $0,29 \text{ cm}^2$ ). En todas las medidas electroquímicas se realizó la corrección de potencial por caída óhmica en la celda. Esta corrección se realizó en forma automática mediante el software del equipo.

A partir de las voltametrías lineales se pudo determinar el potencial de inicio ( $E_{inicio}$ ) para la REH mediante el método gráfico para cada electrocatalizador ensayado. Dicho método implicó el corte entre dos rectas. La primera recta se determinó en la región donde los valores de  $j$  son constantes (región donde la reacción no comenzó). La segunda recta se trazó en la región donde la producción de hidrógeno comenzó y es constante su variación. El punto donde ambas rectas se cortan corresponde al valor del  $E_{inicio}$  que se pretende determinar [8]. La Figura 3.7 muestra el método aplicado para su determinación.



**Figura 3.7.** Método de obtención de  $E_{inicio}$  por el método gráfico a partir de la voltametría lineal.

La incertidumbre asociada al  $E_{inicio}$  ( $u(E_{inicio})$ ) obtenido se calculó a partir de 4 réplicas realizadas a uno de los materiales sintetizados, donde se empleó un estimador de la

desviación estándar (s) (ecuación 3.4). La incertidumbre obtenida por la ecuación 3.4 se expresó con un factor de cobertura del 95,5% [9].

$$u(E_{\text{inicio}}) = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (3.4)$$

donde  $u(E_{\text{inicio}})$  es la incertidumbre asociada al  $E_{\text{inicio}}$ , s es el estimador de la desviación estándar y n es el número de réplicas empleadas.

Las pendientes de Tafel (b) se determinaron a partir de las voltametrías lineales en el entorno del potencial de inicio previamente determinado. A la pendiente de Tafel se le calculó la incertidumbre asociada ( $u(b)$ ) a partir del método de mínimos cuadrados (ecuación 3.5). La incertidumbre obtenida por la ecuación 3.4 se expresó con un factor de cobertura del 95,5% [10].

$$u(b) = \sqrt{\frac{s_r^2}{S_{xx}}}$$

donde  $u(b)$  es la incertidumbre asociada a la pendiente de Tafel,  $s_r^2$  es el estimador de la desviación estándar de la regresión al cuadrado y  $S_{xx}$  es la suma de los cuadrados de las desviaciones de la media para los valores de x.

Por último se evaluó la durabilidad para los mejores materiales a base de hierro y níquel, se realizaron 1000 ciclos de voltametrías lineales empleando las mismas condiciones para los electrodos ensayados en medio ácido.

#### **3.6.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE)**

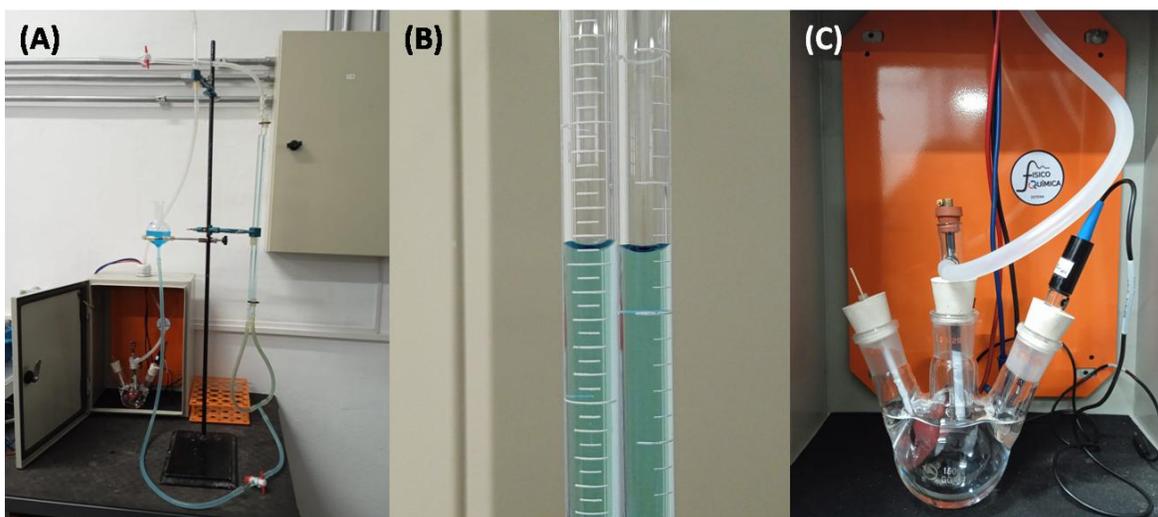
Los experimentos de EIE se realizaron a diferentes potenciales que se determinaron a partir de las voltametrías lineales. Se fijó un potencial y se aplicó un barrido de frecuencias entre 100 kHz y 0,10 Hz (variación de 10 frecuencias por década), y se utilizó una amplitud sinusoidal de 5 mV. A partir de las medidas realizadas se determinaron las resistencias asociadas al tipo de material ensayado y resistencias asociadas a la reacción en estudio, y las capacidades de cada electrocatalizador.

### 3.6.5 Cronoamperometría

Los ensayos cronoamperométricos se realizaron a un potencial constante que se seleccionó a partir de las voltametrías lineales. El potencial elegido correspondió a un valor de  $j = -50 \text{ mA cm}^{-2}$ . Los experimentos se realizaron durante 12 horas y se registró la corriente generada durante todo el tiempo. Esto permitió evaluar la estabilidad electrocatalítica de los materiales durante 12 horas.

### 3.7 Cuantificación del hidrógeno producido y cálculo de eficiencias

El volumen de hidrógeno producido por cada electrocatalizador ensayado se midió en un gasovolúmetro conectado a una celda de tres electrodos. Un gasovolúmetro es un dispositivo diseñado para medir volúmenes de gases desprendidos en algún sistema al que se encuentre conectado. En la Figura 3.8.A se muestra el gasovolúmetro conectado a la celda de tres electrodos.



**Figura 3.8.** Foto general del gasovolúmetro acoplado a la celda electroquímica (ubicada dentro de la caja de Faraday) para medir el hidrógeno producido.

El gasovolúmetro consiste en dos buretas conectadas entre sí y conectadas a un reservorio que contiene el líquido que rellena ambas buretas (agua destilada con azul de metileno). El líquido cierra el sistema impidiendo que el gas formado y que se desea medir se escape. Una de las buretas se encuentra conectada a la celda de tres electrodos; la otra se

encuentra abierta a la atmósfera. En un principio, todo el sistema se encuentra a presión atmosférica ya que una de sus ramas se encuentra abierta, mientras que la otra se conecta a la celda de tres electrodos. Esto se verifica porque ambas ramas se encuentran niveladas (Figura 3.8.B). Al comenzar la reacción de desprendimiento de hidrógeno, la presión dentro de la celda aumenta, por lo tanto, la columna conectada a la celda comienza a bajar mientras que la otra sube. Al igualar las presiones mientras transcurre la reacción, se puede determinar el volumen a medir en la bureta. De esta forma, al igualar las ramas de las buretas se obtiene el volumen de hidrógeno producido durante el tiempo que demora en darse la reacción. El volumen medido se obtiene a la temperatura de trabajo del laboratorio y a presión atmosférica.

La celda de tres electrodos que se utilizó para realizar los experimentos se muestra en la Figura 3.8.C. Como electrodo de trabajo (ET) se utilizó una barra de grafito con un área de  $0,29 \text{ cm}^2$  la cual fue recubierta con una mezcla del electrocatalizador a analizar (la preparación se describe en la sección 3.6.1), y como electrodo auxiliar (EA) se utilizó una placa de platino. Para la celda en la que se caracterizaron los materiales a base de Fe, se utilizó un electrodo de referencia de Ag/AgCl (solución saturada en KCl) y como electrolito una solución acuosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Para la caracterización de los materiales basados en Ni, se utilizó un electrodo de referencia de Hg/HgO (solución KOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) sumergidos en una solución acuosa de KOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Los ensayos electroquímicos se realizaron utilizando un potencióstato-galvanóstato equipado con módulo de análisis de impedancia, modelo Vertex.One.EIS (Ivium Technologies) y la temperatura de trabajo fue de  $17 (\pm 0,1 \text{ }^\circ\text{C})$ .

Se realizaron voltametrías lineales en el rango de potenciales comprendido entre  $0,0 \text{ V}$  y  $-0,8 \text{ V}$  vs. Ag/AgCl, y entre  $-0,8 \text{ V}$  y  $-1,6 \text{ V}$  vs. Hg/HgO. En todos los casos, las velocidades de barrido fueron de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . Con fines comparativos, para la construcción de los gráficos, los potenciales fueron expresados con respecto al Electrodo Reversible de Hidrógeno (ERH). Los valores del potencial obtenidos se corrigieron según la ecuación 3.2, con un valor de  $\text{pH} = 0,30$  para los materiales a base de hierro. Los materiales a base de níquel se corrigieron según la ecuación 3.3 y considerando un  $\text{pH} = 14$ . En todas las medidas electroquímicas se realizó la corrección de potencial por caída óhmica en la celda. Esta corrección se realizó en forma automática mediante el software del equipo.

A partir de las voltametrías lineales, se determinó el potencial correspondiente para el valor de  $j = -100 \text{ mA cm}^{-2}$ . Con el potencial seleccionado se realizaron los ensayos cronoamperométricos por 15 minutos. A su vez se realizaron cronoamperometrías a un potencial en la región donde no hay producción de hidrógeno. Para los materiales basados en hierro, este potencial fue de  $-0,2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ ; para los basados en níquel el potencial fue de  $-1,2 \text{ vs. Hg/HgO}$ .

El procesamiento de los resultados obtenidos a partir de los ensayos cronoamperométricos, implica que, para un potencial aplicado, se obtiene la carga total ( $Q_{\text{TOTAL}}$ ) para cada electrocatalizador ensayado. Este valor se obtiene directamente del potenciostato por integración del gráfico  $I$  vs tiempo en todo el rango de tiempo. En el caso de los ensayos realizados al potencial correspondiente a  $j = -100 \text{ mA cm}^{-2}$ , la carga total incluye la carga asociada a la doble capa electroquímica. La carga asociada únicamente a la doble capa electroquímica ( $Q_{\text{DL}}$ ) se obtiene al realizar la cronoamperometría al potencial seleccionado donde la reacción de evolución de hidrógeno no empezó. Por lo tanto, para obtener únicamente la carga asociada a la reacción en estudio ( $Q_{\text{REH}}$ ), a la carga total obtenida a  $j = -100 \text{ mA cm}^{-2}$  se le resta la carga asociada a la doble capa electroquímica.

La carga corregida que no incluye la carga asociada a la doble capa electroquímica, se vincula con el volumen teórico de hidrógeno producido. A partir de la Ley de Faraday se obtienen los moles teóricos de hidrógeno producidos y asumiendo que se trata de un gas ideal, se obtiene el volumen teórico de hidrógeno. Con el volumen experimental obtenido en el gasovolumetro, se calcula la eficiencia faradéica según la ecuación 3.7 [11, 12].

$$V_{\text{H}_2, \text{teórico}} = \frac{Q_{\text{REH}}RT \times 1000}{nFP} \quad (3.6)$$

donde  $V_{\text{H}_2, \text{teórico}}$  es el volumen teórico de  $\text{H}_2$  producido,  $Q_{\text{REH}}$  la carga asociada a la REH,  $R$  la constante de los gases ideales en  $\text{L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $T$  la temperatura en  $\text{K}$ ,  $n$  el número de moles de  $\text{H}_2$ ,  $F$  la constante de Faraday y  $P$  la presión en  $\text{atm}$ .

$$\text{Eficiencia} = \frac{V_{\text{experimental}}}{V_{\text{teórico}}} \times 100 \quad (3.7)$$

donde  $V_{\text{experimental}}$  es el volumen medido en el gasovolumetro y  $V_{\text{teórico}}$  el calculado a partir de la ecuación 3.6.

Con los mejores materiales basados en hierro y níquel se determinó la eficiencia faradéica por el método galvanostático a diferentes corrientes constantes. Se realizaron cronopotenciometrías a corrientes de -29, -60, -80 y -100 mA durante 30 minutos, mientras que el hidrógeno producido se midió en el gasovolúmetro. El volumen teórico se obtuvo a partir de la carga obtenida de multiplicar la corriente por el tiempo del ensayo. El resto de los cálculos se hicieron de igual forma que para el método cronoamperométrico. En este caso también se realizó una cronoamperometría a -0,2 V por 30 minutos para obtener la carga asociada a la doble capa electroquímica para los materiales a base de hierro; para los basados en níquel, la cronoamperometría se realizó a -1,2 V por 30 minutos. Tanto los ensayos potencioestáticos como galvanostáticos se le realizaron al electrocatalizador de Pt/C comercial (20% Pt on Vulcan XC-72, Premetek Co.) en idénticas condiciones.

### **3.8 Caracterizaciones electroquímicas de los materiales anódicos**

#### **3.8.1 Voltametrías lineales**

En medio ácido, las voltametrías lineales se realizaron en el rango de potenciales comprendido entre 1,0 V y 1,8 V *vs.* Ag/AgCl a una velocidad de barrido de 5 mV s<sup>-1</sup>. Con fines comparativos, para la construcción de los gráficos, el potencial fue expresado con respecto al Electrodo Reversible de Hidrógeno (ERH); para esto se corrigieron los valores del potencial *vs.* Ag/AgCl según la ecuación 3.2, con un valor de pH igual a 0,30.

En medio básico, las voltametrías lineales se realizaron en el rango de potenciales comprendido entre 0,0 V y 1,0 V *vs.* Hg/HgO a una velocidad de barrido de 5 mV s<sup>-1</sup>. Con fines comparativos, para la construcción de los gráficos, el potencial fue expresado con respecto al Electrodo Reversible de Hidrógeno (ERH). Para esto se corrigieron los valores del potencial obtenidos *vs.* Hg/HgO según la ecuación 3.3 y considerando el pH de la solución igual a 14. En ambos medios las soluciones se desgasearon en una atmósfera de nitrógeno por 10 minutos y las medidas se realizaron a una temperatura de trabajo de 22 °C.

En todas las medidas, la densidad de corriente (*j*) se obtuvo como el cociente entre la corriente medida y el área del electrodo de trabajo (0,29 cm<sup>2</sup>). En todas las medidas electroquímicas se realizó la corrección de potencial por caída óhmica en la celda. Esta corrección se realizó en forma automática mediante el software del equipo.

A partir de las voltametrías lineales se determinó el potencial de inicio ( $E_{\text{inicio}}$ ) para la REO mediante el método gráfico para cada electrocatalizador ensayado. Este método se describe en la sección 3.6.3.

### **3.8.2 Voltametrías Cíclicas**

Las voltametrías cíclicas en medio básico se realizaron en el rango de potenciales comprendido entre 0,0 V y 0,5 V vs. Hg/HgO a una velocidad de barrido de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . Se realizaron 4 ciclos para asegurar la estabilidad del sistema en estudio. El potencial fue expresado con respecto al Electrodo Reversible de Hidrógeno (ERH), por lo tanto se corrigieron los valores del potencial obtenidos vs. Hg/HgO según la ecuación 3.3 y considerando el pH de la solución igual a 14. Se estudió el comportamiento del pico asociado a la oxidación del cobalto presente en estos electrocatalizadores.

### **3.8.3 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE)**

Los experimentos se realizaron a diferentes potenciales obtenidos a partir de las voltametrías lineales. Se fijó un potencial y se aplicó un barrido de frecuencias entre 100 kHz y 0,10 Hz (10 frecuencias por década), y se utilizó una amplitud sinusoidal de 5 mV. A partir de las medidas realizadas se determinaron las resistencias asociadas al tipo de material ensayado y resistencias asociadas a la reacción en estudio, las capacidades de cada electrocatalizador también fueron determinadas.

### **3.8.4 Cronoamperometría**

Los ensayos cronoamperométricos se realizaron a un potencial constante el cual se seleccionó a partir de las voltametrías lineales. El potencial elegido correspondió a un valor de  $j = -50 \text{ mA cm}^{-2}$ . Los experimentos se realizaron durante 12 horas y se registró la corriente generada durante todo el tiempo. Esto permitió evaluar la estabilidad electrocatalítica de los materiales durante 12 horas.

### 3.9 Referencias bibliográficas

- [1] Puziy, A.M., Poddubnaya, O.I., Socha, R.P., Gurgul, J., Wisniewski, M. (2008). XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons, *Carbon*, 46(15), 2113–2123.
- [2] Schettino, M.A., Freitas, J.C.C., Morigaki, M.K., Nunes, E., Cunha, A.G., Passamani, E.C., Emmerich, F.G. (2010). High-temperature XRD study of thermally induced structural and chemical changes in iron oxide nanoparticles embedded in porous carbons, *J. Nanopart. Res.*, 12(8), 3097-3103.
- [3] Wen, X., Liu, H., Zhang, L., Zhang, J., Fu, C., Shi, X., Chen, X., Mijowska, E., Chen, M.J., Wang, D-Y. (2018). Large-scale converting waste coffee grounds into functional carbon materials as high-efficient adsorbent for organic dyes, *Bioresour. Technol.*, 272, 92-98.
- [4] Viali, G.L., Gonçalves, G.R., Passamani, E.C., Freitas, J.C.C., Schettino, M.A., Takeuchi, A.Y., Larica, C. (2016). Magnetic and hyperfine properties of Fe<sub>2</sub>P nanoparticles dispersed in a porous carbon matrix, *J. Magn. Magn. Mater.*, 401, 173-179.
- [5] Al-Senani, G.M., Deraz, N.M., Abd-Elkader, O.H. (2020). Magnetic and Characterization Studies of CoO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposite. *Processes*, 8(7), 844.
- [6] Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multi molecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309.
- [7] Leal da Silva, E., Cuña, A., Khan, S., Marcuzzo, J. S., Pianaro, S., Cadorin, M., de Fraga Malfatti, C. (2018). Biomass Derived Carbon as Electrocatalyst Support for Ethanol Oxidation Reaction in Alkaline Medium: Electrochemical and Spectroelectrochemical Characterization, *Waste Biomass Valori.*, 11, 1989–2000.
- [8] Bhalothia, D., Krishnia, L., Yang, S.-S., Yan, C., Hsiung, W.-H., Wang, K.-W., Chen, T.-Y. (2020). Recent Advancements and Future Prospects of Noble Metal-Based Heterogeneous Nanocatalysts for Oxygen Reduction and Hydrogen Evolution Reactions, *Appl. Sci.*, 10 (21), 7708.

[9] Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.M., Crouch, S.R. (2015). Errores aleatorios en el análisis químico. En: Fundamentos de Química Analítica (Novena Edición) Cengage Learning, 93-122.

[10] Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.M., Crouch, S.R. (2015). Muestreo, estandarización y calibración. En: Fundamentos de Química Analítica (Novena Edición) Cengage Learning, 153-195.

[11] Bockris, J.O.M., Reddy, A.K.N. (2002). Chapter 4 – Ion Transport in Solutions. In: Modern Electrochemistry (Second Edition, Vol. 1) Kluwer Academic Publishers, 361-600.

[12] Zoski, C.G. (2007). Chapter 1 – Fundamentals. In: Handbook of Electrochemistry (First Edition) Elsevier, 3-30.

## Capítulo 4

### Discusión de los resultados de las caracterizaciones fisicoquímicas de los soportes y de los electrocatalizadores catódicos

#### 4.1 Carbones activados

Los resultados del análisis elemental para la madera de *Eucalyptus grandis* y los carbones activados se muestran en la Tabla 4.1. Para los carbones activados se observa un aumento del contenido de carbono y una disminución de la relación H/C respecto a la madera de partida, típico del proceso de transformación termoquímica. La relación H/C se calculó en base a la relación atómica. La disminución de dicha relación se relaciona con la pérdida de átomos de H presente en los carbones luego del proceso de activación. Con este resultado se evidencia la generación de una mayor y diversa cantidad de grupos funcionales en la estructura carbonosa de los carbones activados [1]. El contenido de N y S es muy bajo o indetectable en las condiciones de medidas, tanto para la madera de partida como para los carbones activados. Esto es coherente y consistente con lo reportado para este tipo de biomasa.

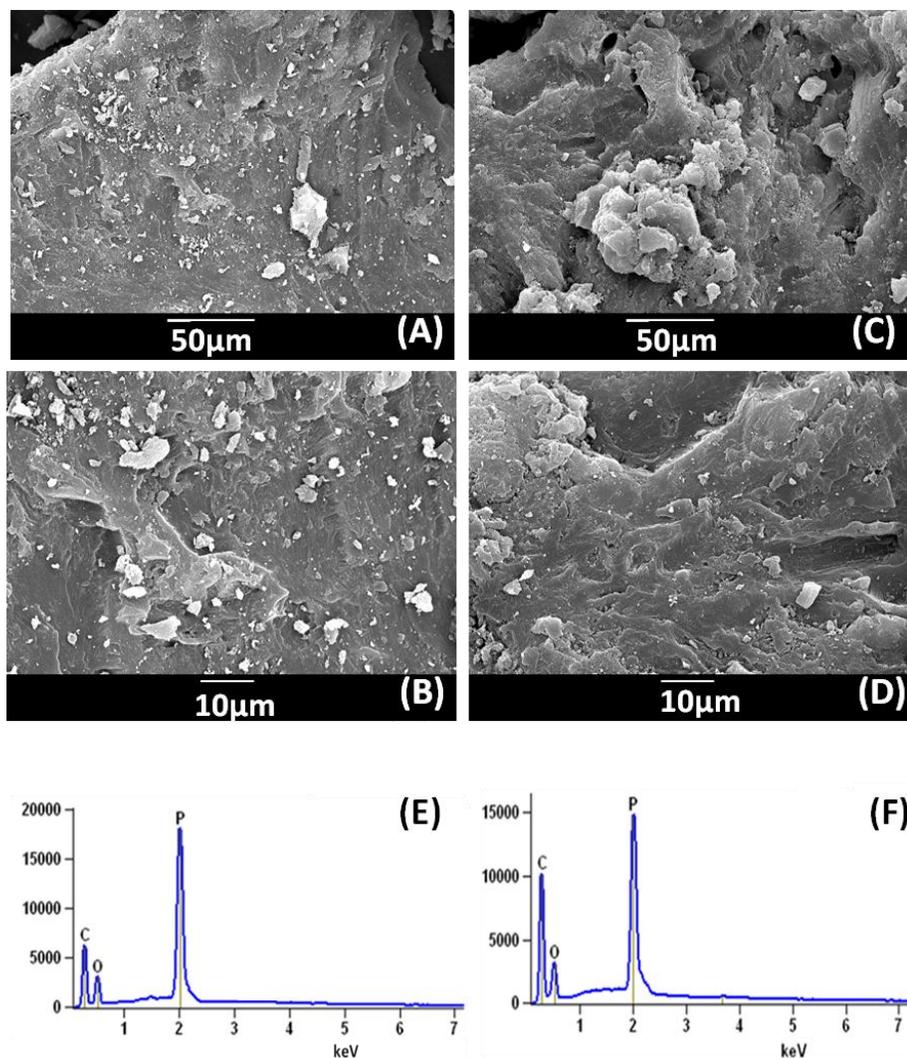
**Tabla 4.1.** Análisis textural y elemental de los soportes carbonosos y la madera de partida.

Muestra	Rendimiento (%)	Análisis Elemental (% en peso, base seca)				% cenizas (b.s.)	H/C (relación atómica)	Textural	
		C	H	N	S			S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	d <sub>p</sub> (nm)
Madera	-	48,2	5,9	0,0	0,0	0,3	1,45	-	-
CHP700	12,4	66,1	3,6	0,2	0,0	6,5	0,65	1171	2,5
CHP900	8,5	67,0	6,5	0,2	0,0	6,4	1,16	1230	2,3

En la Tabla 4.1 también se muestran los resultados del análisis textural de los soportes carbonosos. Como puede apreciarse, los carbones obtenidos tienen alta área

superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ), presentando valores de  $S_{\text{BET}}$  superiores a los  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . En todos los casos, teniendo en cuenta la forma de las isotermas y el tamaño promedio de poro determinado según la ecuación 3.1, los carbones son mesoporosos (casi microporosos) con un tamaño promedio de los poros cercano a los 2,3 - 2,5 nm. Por lo tanto, las características texturales de los carbones son buenas desde el punto de vista de la aplicación como soporte catalítico, ya que una alta área superficial es deseable desde el punto de vista de la deposición de partículas en la superficie del soporte, e inclusive en el posible efecto positivo en la reacción electrocatalítica [2, 3].

En la Figura 4.1 se muestran las micrografías de SEM de los carbones activados. En ambos se observa que la estructura de la madera presenta signos de destrucción debido a la reacción química entre esta y el agente activante empleado ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Luego de la activación no se observa la estructura laminar típica de la madera. El análisis de EDS realizado sobre la superficie de los carbones activados se muestra en la Figura 4.2, mientras que los resultados de las proporciones másicas y atómicas se encuentran en la Tabla 4.2.



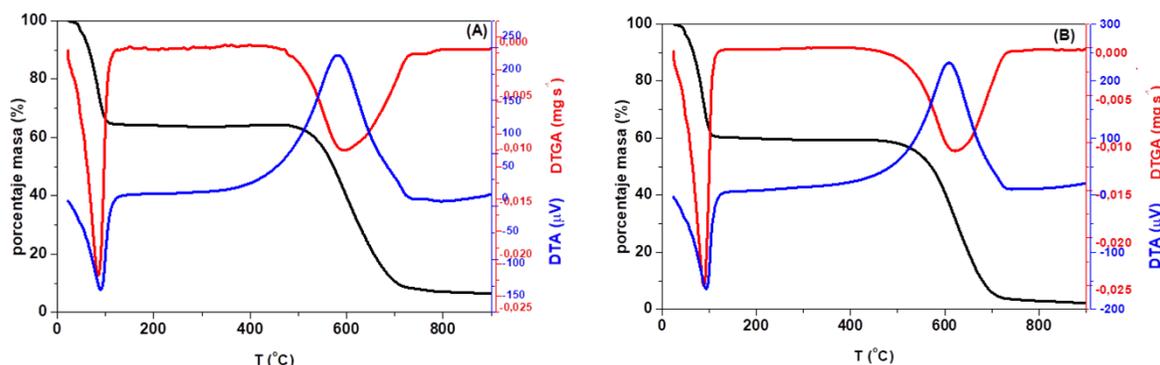
**Figura 4.1.** Micrografías de SEM obtenidas para los carbones activados: (A, B) CHP700, (C, D) CHP900. Análisis EDS de los carbones activados: (E) CHP700, (F) CHP900.

La composición química superficial de ambos carbones determinada por EDS detecta la presencia de C, O y cantidades importantes de P. El P detectado indica la presencia de grupos funcionales fosforados en la estructura carbonosa. El carbón CHP700 presenta un 13,5% másico de P en su estructura en comparación con el CHP900 cuyo contenido de P es de 8,7% másico. Este aumento de la cantidad de P en el carbón activado a 700 °C se debe a que a esa temperatura hay menor sublimación de  $P_2O_5$  [4]. La presencia de P en estos soportes es de especial interés pensando en la formación de compuestos de tipo fosfuros soportados sobre dichos carbones activados.

**Tabla 4.2.** Proporción másica y atómica obtenida a partir de los resultados EDS para los carbones activados.

Muestra	Proporción másica (%)			Proporción atómica (%)		
	C	O	P	C	O	P
CHP700	65,0	21,5	13,5	75,1	18,8	6,1
CHP900	65,0	26,3	8,7	73,5	22,7	3,8

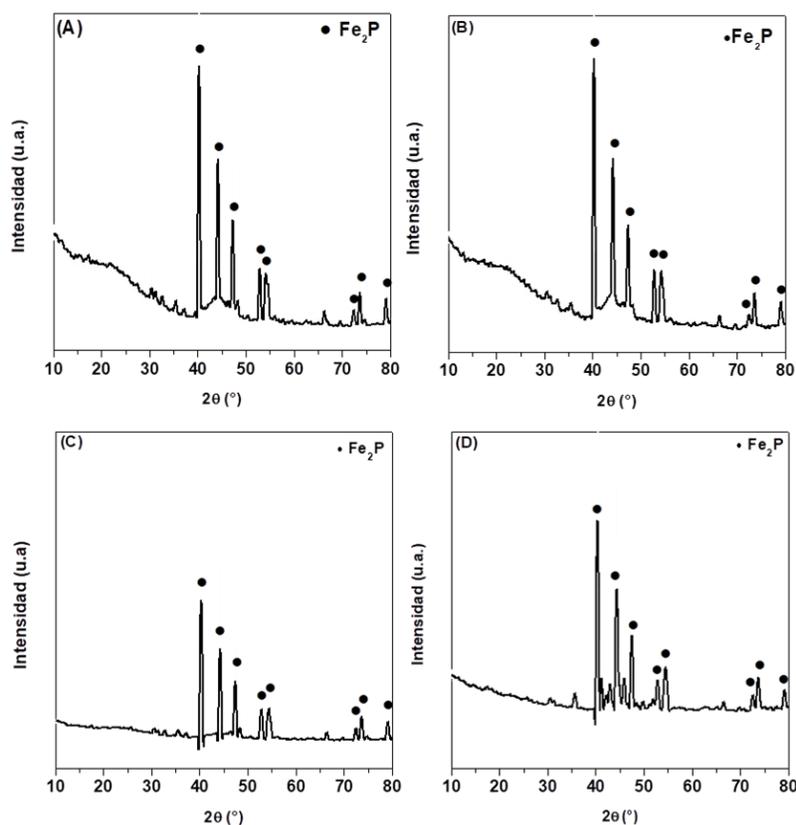
Los termogramas obtenidos para ambos carbones activados se muestran en la Figura 4.2. En ambos carbones, se observa una primera pérdida de masa asociada a la pérdida de agua que se produce en el entorno de los 100 °C. La masa permanece constante hasta que se produce una segunda pérdida de masa asociada a la combustión del carbón. Esta pérdida se comienza a dar cerca de los 500 °C, siendo la misma mayor a la asociada con el agua presente en los carbones activados. La masa resultante tras la combustión de los carbones activados, corresponde a las cenizas asociadas a los mismos. La masa final para ambos carbones es de 6,4% y 2,1% respectivamente [5]. Del análisis diferencial térmico se observa que la pérdida de agua es un proceso endotérmico, mientras que la combustión del carbón es un proceso exotérmico.



**Figura 4.2.** TGA, dTGA y DTA de los carbones activados en aire: (A) CHP700, (B) CHP900.

## 4.2 Materiales a base de hierro

Los difractogramas de los materiales se muestran en la Figura 4.3. En todas se observa la presencia de una única fase de hierro correspondiente a  $\text{Fe}_2\text{P}$  con picos característicos a valores de  $2\theta$  correspondientes a 40, 44, 47, 53, 54, 72, 74 y  $79^\circ$  respectivamente (planos 111, 201, 210, 002, 300, 311, 212 y 302) [6, 7].



**Figura 4.3.** Difractogramas de los materiales a base de hierro: (A) Fe(10)/CHP700, (B) Fe(10)/CHP900, (C) Fe(20)/CHP700, (D) Fe(20)/CHP900.

La Tabla 4.3 muestra los resultados del análisis elemental. El contenido de carbono de todas las muestras es inferior a los determinados para los carbones de partida. A medida que aumenta la cantidad de hierro presente en los materiales, el contenido de carbono de estos disminuye, mientras que se observa un aumento del contenido de cenizas. Este resultado es concordante con un mayor agregado de la sal precursora de hierro, produciendo mayores cantidades de cenizas. La relación H/C en todos los casos es menor al valor obtenido para los carbones de partida debido a la pérdida de grupos funcionales de los

soportes carbonosos producto de la síntesis de los fosfuros en su superficie. La síntesis de los fosfuros implica la formación de óxidos de hierro en presencia de aire seguido de una reacción de reducción a los fosfuros finales en presencia de una atmósfera inerte (argón). Por último, el contenido de N y S es nulo en todos los materiales.

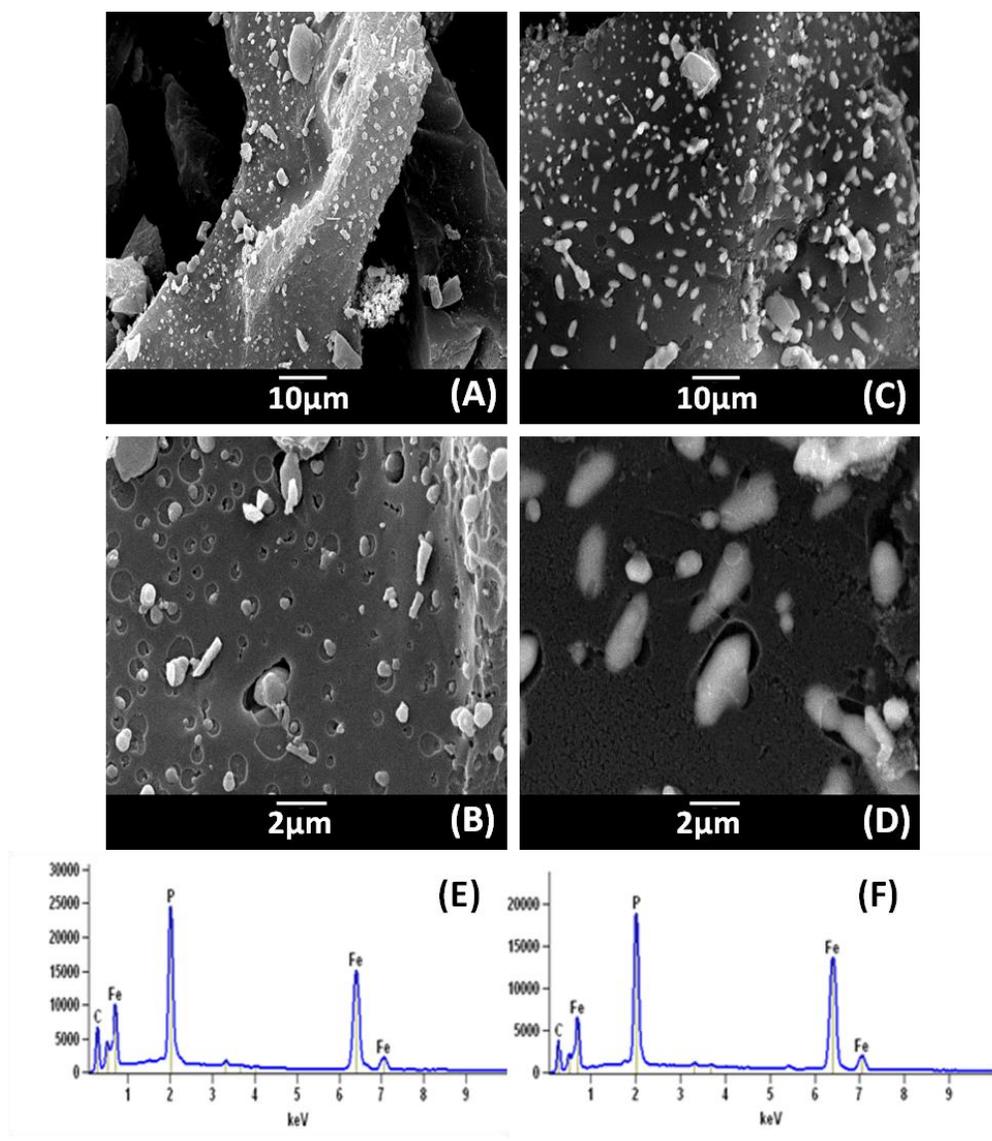
**Tabla 4.3.** Análisis textural y elemental de los materiales a base de hierro.

Muestra	Análisis elemental (% en peso, base seca)				% cenizas (b.s.)	H/C (relación atómica)	Textural	
	C	H	N	S			S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	d <sub>p</sub> (nm)
Fe(10)/CHP700	63,1	2,5	0,1	0,0	31,5	0,47	1341	2,9
Fe(10)/CHP900	64,9	6,0	0,2	0,0	25,4	1,10	1590	2,7
Fe(20)/CHP700	53,1	1,4	0,1	0,0	40,4	0,31	1156	3,8
Fe(20)/CHP900	53,1	1,6	0,0	0,0	49,4	0,36	1260	3,1
Fe(30)/CHP700	46,4	1,0	0,0	0,0	65,0	0,26	938	3,7

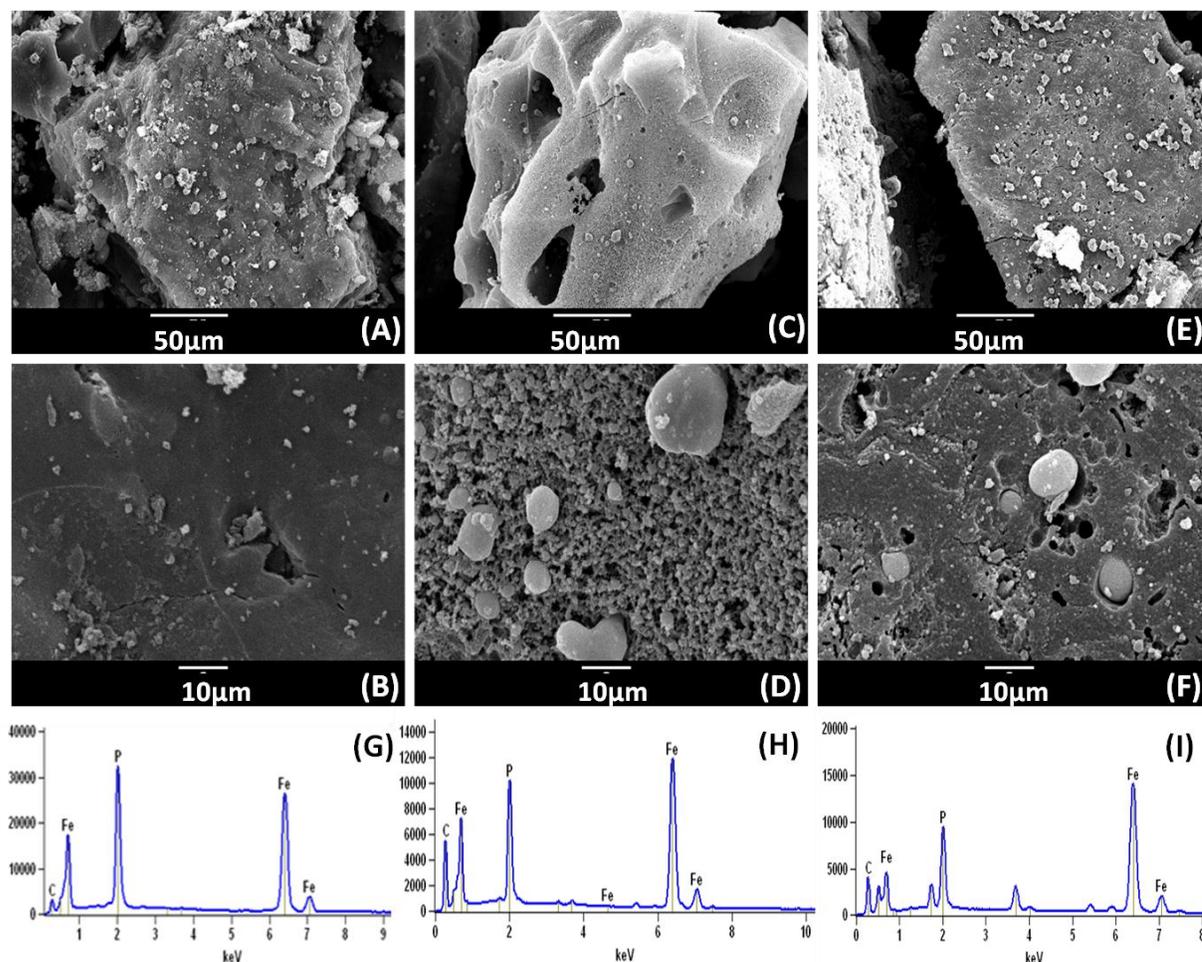
Según los resultados presentados en la Tabla 4.3 para el análisis textural, los materiales obtenidos presentan igual o mayor área superficial S<sub>BET</sub>, respecto a los valores de área superficial obtenidos para los carbones de partida. Se observa que a mayor cantidad de hierro presente en las muestras, el área S<sub>BET</sub> disminuye. Los materiales son micro/mesoporosos con tamaño de poro levemente superior al tamaño reportado para los carbones activados. El tamaño de poro aumenta al aumentar el contenido de hierro de las muestras. Las partículas sintetizadas sobre los carbones activados contribuyen al aumento del área superficial de los materiales y a una mejor actividad electrocatalítica producto de una mayor cantidad de sitios activos disponibles. La difusión de las especies participantes en la reacción en estudio a los sitios activos se ve favorecida por el aumento del tamaño de los poros de los materiales.

En las Figuras 4.4 y 4.5 se muestran las micrografías de SEM de las diferentes muestras obtenidas. Se observa la presencia de partículas incrustadas en la estructura de los carbones activados. Estas partículas son de forma irregular y de tamaño micrométrico (0,3 a 2,6 μm aproximadamente), distribuidas a lo largo de la superficie. Los menores tamaños de

partículas se observan en las muestras Fe(10)/CHP700 (400 nm) y Fe(20)/CHP700 (300 nm). Al aumentar la concentración nominal de Fe en las muestras, las partículas son de mayor tamaño, heterogéneas, están más aglomeradas y menos dispersas. Esto se observa en las muestras Fe(20)/CHP900 y Fe(30)/CHP700.



**Figura 4.4.** Micrografías de SEM obtenidas para los materiales a base de hierro: (A, B) Fe(10)/CHP700, (C, D) Fe(10)/CHP900. EDS para los materiales a base de hierro: (E) Fe(10)/CHP700, (F) Fe(10)/CHP900.



**Figura 4.5.** Micrografías de SEM obtenidas para los materiales a base de hierro: (A, B) Fe(20)/CHP700, (C, D) Fe(20)/CHP900, (E, F) Fe(30)/CHP700. EDS para los materiales a base de hierro: (G) Fe(20)/CHP700, (H) Fe(20)/CHP900, (I) Fe(30)/CHP700.

Los resultados de las composiciones másicas y atómicas determinadas mediante EDS realizadas sobre las partículas (Tabla 4.4) indican que contienen mayoritariamente Fe y P, cuya relación atómica es aproximadamente de 2 átomos de Fe por cada uno de P. Las composiciones másicas y atómicas mediante EDS realizado en la superficie carbonosa (Tabla 4.5) muestran que aparte de C, O y P, hay cantidades de Fe en la estructura carbonosa, pudiendo ser del tipo FeP y que no son visibles en el SEM. Los materiales Fe(10)/CHP900 y Fe(20)/CHP700 muestran mayores cantidades de P y Fe en la estructura carbonosa. La distribución de las micropartículas sobre la superficie carbonosa en combinación con la presencia de Fe en la estructura carbonosa es fundamental para la

electrocatalisis. Además, según lo demostrado para diferentes tipos de electrocatalizadores, la actividad electrocatalítica es mayor cuando las partículas son de menor tamaño y se encuentran bien distribuidas sin formación de aglomerados de las mismas [8, 9].

**Tabla 4.4.** Composición química superficial de las micropartículas observadas en los materiales a base de hierro, determinada mediante análisis EDS.

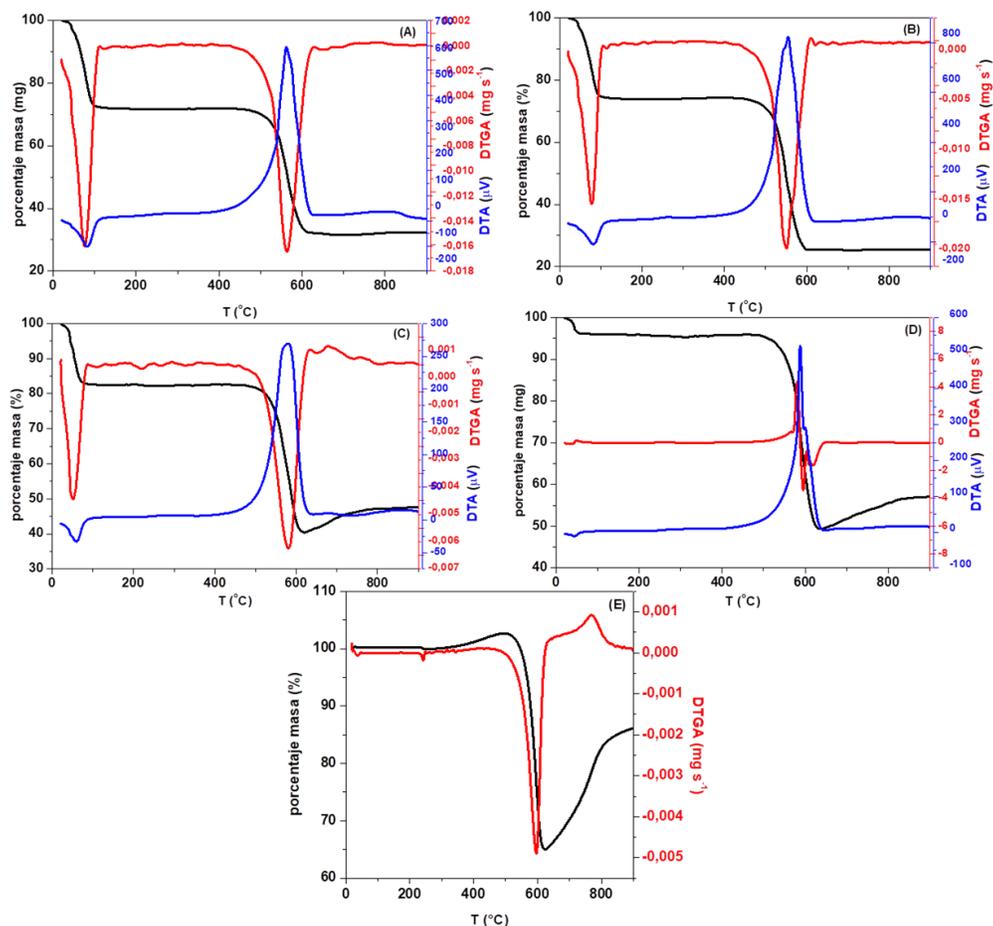
Muestra	Proporción másica (%)				Proporción atómica (%)			
	C	O	P	Fe	C	O	P	Fe
Fe(10)/CHP700	52,1	21,1	9,3	17,5	69,1	20,7	4,9	5,2
Fe(10)/CHP900	37,3	6,2	15,8	40,7	60,7	7,8	12,4	19,1
Fe(20)/CHP700	51,7	12,7	12,5	23,2	72,8	12,9	6,9	7,4
Fe(20)/CHP900	38,5	20,5	9,6	31,4	59,0	24,5	5,9	10,6
Fe(30)/CHP700	43,1	8,8	10,1	38,0	69,8	10,6	6,3	13,3

**Tabla 4.5.** Composición química superficial de la superficie carbonosa de los electrocatalizadores a base de hierro, determinada partir de los análisis EDS.

Muestra	Proporción másica (%)				Proporción atómica (%)			
	C	O	P	Fe	C	O	P	Fe
Fe(10)/CHP700	66,6	16,2	8,9	8,2	79,3	14,5	4,1	2,1
Fe(10)/CHP900	57,3	18,6	10,4	13,7	73,3	17,8	5,1	3,7
Fe(20)/CHP700	55,2	3,1	14,3	27,3	80,0	3,3	8,1	8,5
Fe(20)/CHP900	73,7	12,6	4,6	9,1	84,8	10,9	2,0	2,2
Fe(30)/CHP700	68,5	7,2	6,3	18,0	85,2	6,7	3,1	4,9

La Figura 4.6 muestra los termogramas obtenidos. En todos los materiales se observa la primera pérdida de masa antes de los 100 °C producto de la pérdida de agua de los mismos. Se observa también una segunda pérdida de masa en el entorno de los 500 °C por la combustión del carbón activado. Ambas pérdidas de masa se encuentran también en los carbones activados de partida. A diferencia de los carbones activados, se puede apreciar que a temperaturas mayores a 600 °C se observa un aumento de la masa probablemente por la formación de óxidos de hierro en presencia de oxígeno. Al aumentar el porcentaje de hierro nominal, la masa obtenida al final es mayor. La masa final obtenida corresponde a

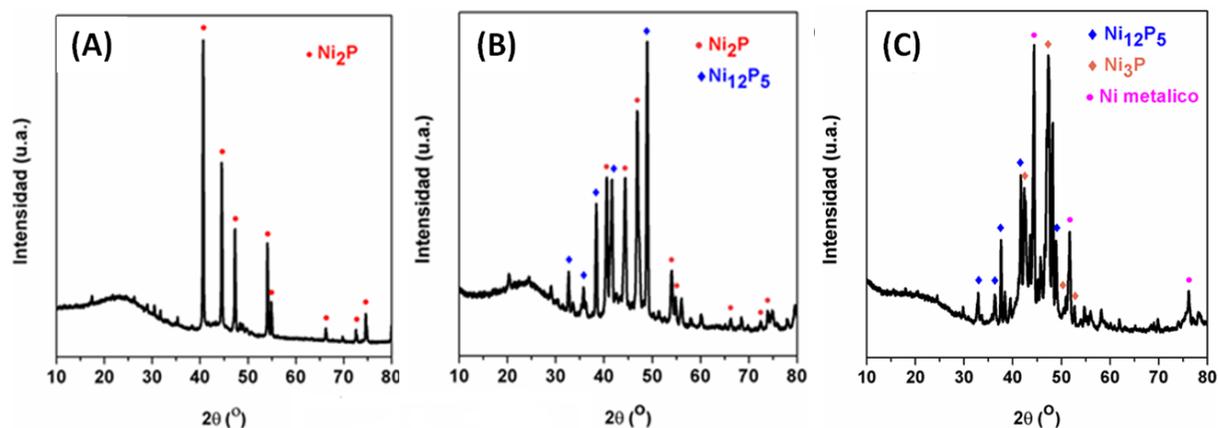
las cenizas formadas por el material inorgánico presente en las muestras y los óxidos de hierro formados. En todos los casos, el porcentaje de cenizas es mayor a las cenizas obtenidas para los carbones activados. Los porcentajes de cenizas para los materiales soportados en CHP700 son de 32,4, 47,7 y 86,1%, mientras que los materiales soportados en CHP900 son de 25,5 y 57,1%. A partir del análisis diferencial térmico se observa que la pérdida de agua es un proceso endotérmico, mientras que la combustión del carbón es un proceso exotérmico.



**Figura 4.6.** TGA, dTGA y DTA para los materiales a base de hierro en aire: (A) Fe(10)/CHP700, (B) Fe(10)/CHP900, (C) Fe(20)/CHP700, (D) Fe(20)/CHP900, (E) Fe(30)/CHP700.

### 4.3 Materiales a base de níquel

Los difractogramas de los materiales a base de níquel se muestran en la Figura 4.7, donde todos los materiales están compuestos por una o varias fases de fosfuros de níquel. Para el material que contiene 10% de níquel, se observa que la única fase presente corresponde a  $\text{Ni}_2\text{P}$ . Los picos se encuentran a 40, 44,5, 47, 54, 55, 66, 73 y 75 ° respectivamente (planos 111, 201, 210, 300, 211, 310, 311 y 400) [10, 11]. Al aumentar la cantidad de níquel a 20% se sigue observando la presencia de  $\text{Ni}_2\text{P}$ , junto a una nueva fase correspondiente a  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ . Se observan los mismos picos para  $\text{Ni}_2\text{P}$  junto a los picos de  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  que se encuentran a 32, 35, 38, 41,5 y 49 ° respectivamente (planos 310, 301, 112, 400 y 240) [12, 13]. En cambio al aumentar a 30% la cantidad de níquel, desaparece la fase correspondiente a  $\text{Ni}_2\text{P}$ . La fase correspondiente a  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  persiste con sus picos característicos y se agregan dos nuevas fases formadas por Ni metálico y  $\text{Ni}_3\text{P}$ . Los picos de níquel metálico se encuentran a 44,5, 52 y 76 ° (planos 111, 200 y 220) [14, 15]. En cambio, los picos de  $\text{Ni}_3\text{P}$  se encuentran a 42, 47, 51 y 53 ° con planos 231, 141, 222 y 132 [14, 16].



**Figura 4.7.** Difractogramas de los materiales a base de níquel: (A) Ni(10)/CHP700, (B) Ni(20)/CHP700, (C) Ni(30)/CHP700.

La Tabla 4.6 muestra los resultados del análisis elemental. En todas las muestras, el contenido de carbono es inferior al determinado para el carbón de partida. Se observa un aumento del contenido de cenizas respecto al carbón de partida. Este resultado es

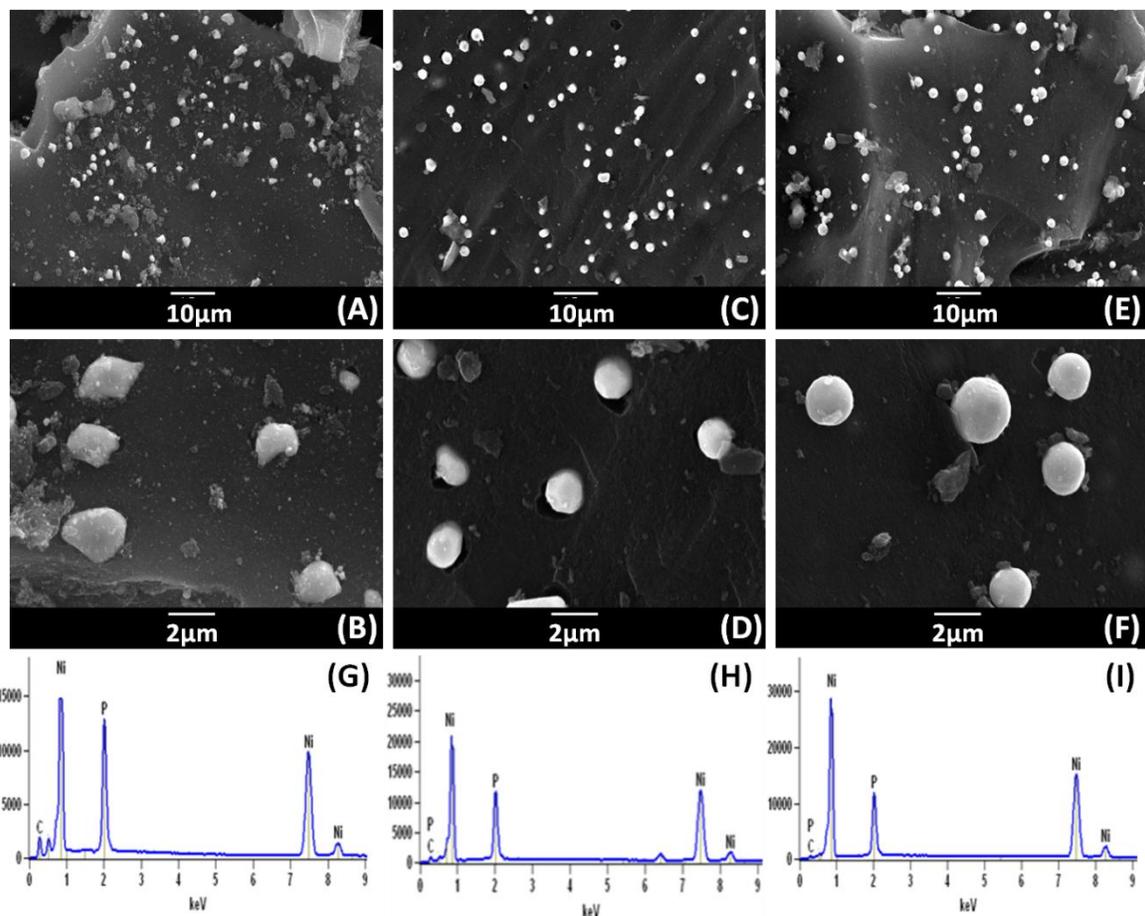
concordante con un mayor agregado de la sal precursora de níquel, produciendo mayores cantidades de cenizas. La relación H/C en todos los casos es menor al valor obtenido para el carbón de partida debido a la pérdida de grupos funcionales producto de la síntesis de dichos materiales. Los contenidos de N y S son despreciables.

**Tabla 4.6.** Análisis textural y elemental de los materiales a base de níquel.

Muestra	Elemental (% en peso, base seca)				%cenizas (b.s.)	H/C (relación atómica)	Textural	
	C	H	N	S			S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	d <sub>p</sub> (nm)
Ni(10)/CHP700	51,7	0,9	0,0	0,0	34,4	0,21	1526	4,1
Ni(20)/CHP700	54,7	1,2	0,0	0,0	32,8	0,26	1807	3,5
Ni(30)/CHP700	55,3	0,4	0,1	0,0	44,2	0,09	1466	4,6

En la Tabla 4.6 se muestran los resultados de la caracterización textural de los materiales preparados. Todos los materiales presentan una elevada área superficial S<sub>BET</sub>, con valores sustancialmente mayores al valor de área superficial del carbón solo, el área aumenta por la síntesis de los fosfuros en su superficie. Esto es bueno desde el punto de vista de la aplicación, ya que una mayor área superficial puede favorecer una mejor actividad electrocatalítica al propiciar una mayor área electroquímicamente activa [17]. En cuanto al tamaño promedio de poro (d<sub>p</sub>) se observa que son materiales micro/mesoporosos con tamaños mayores respecto al carbón activado. El aumento del tamaño de poro puede ser beneficioso desde el punto de vista electroquímico, ya que permite una mejor difusión de los iones hasta la superficie más interna del material [18].

Las micrografías de SEM para los materiales se muestran en la Figura 4.8. En los tres materiales se observan la presencia de micropartículas esféricas con un tamaño de unos 2 μm aproximadamente dispersas sobre la superficie del carbón activado. Se observa que en el material que contiene 30% de níquel, en algunos puntos del material, se comienza a presenciar la aglomeración de las partículas.



**Figura 4.8.** Micrografías de SEM para los materiales a base de níquel: (A, B) Ni(10)/CHP700, (C, D) Ni(20)/CHP700, (E, F) Ni(30)/CHP700. EDS para los materiales a base de níquel: (G) Ni(10)/CHP700, (H) Ni(20)/CHP700, (I) Ni(30)/CHP700.

En cuanto a los resultados del ensayo de EDS sobre las partículas obtenidas, se informan los resultados de las composiciones másicas y atómicas en la Tabla 4.7. Dichas partículas están formadas por Ni y P. La relación atómica entre el Ni y P va en aumento al aumentar la cantidad de Ni presente en el material sintetizado. La composición másica y atómica obtenida sobre el soporte carbonoso (Tabla 4.8) muestra la presencia de Ni en la superficie del soporte aparte del C, O y P en forma de partículas no detectadas en el SEM realizado. El aumento de la cantidad de níquel de 10 a 30%, muestra mayores valores de Ni en la región carbonosa. Una buena distribución de las micropartículas sobre el soporte carbonoso y la presencia de níquel sobre el mismo, son importantes para su uso como

electrocatalizadores ya que a mayor cantidad de níquel se espera que la actividad electrocatalítica sea superior.

**Tabla 4.7.** Proporción másica y atómica obtenida a partir de EDS para los materiales a base de níquel realizados en la zona de la micropartícula.

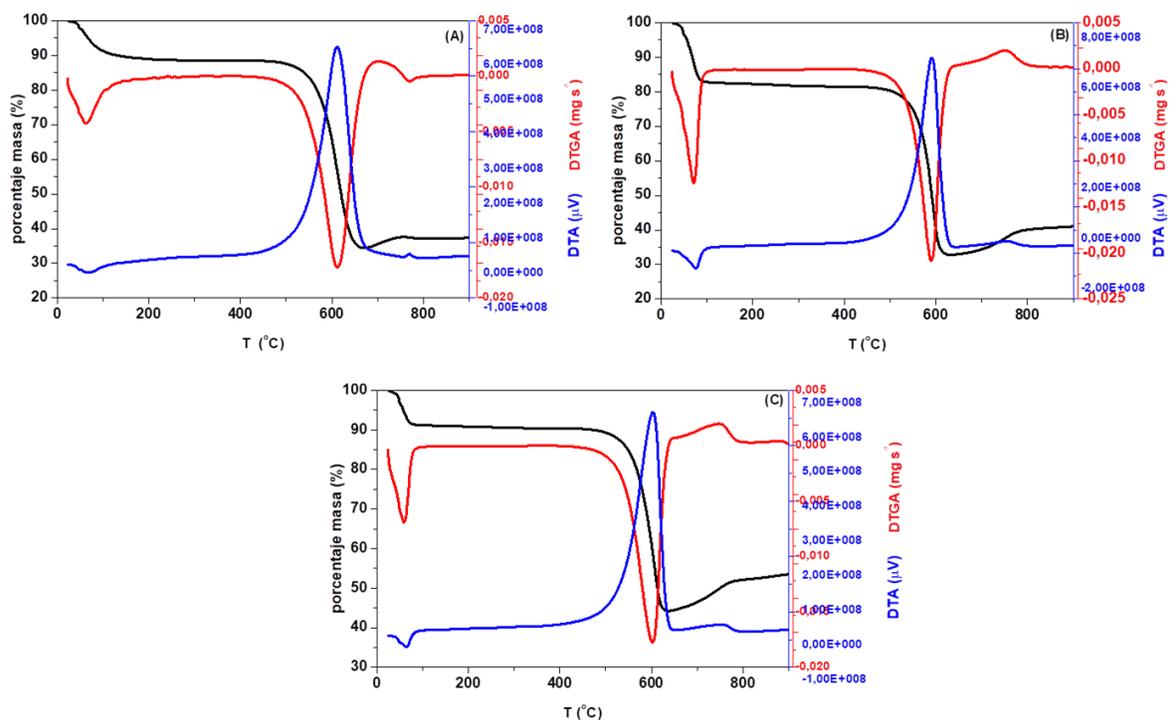
Muestra	Proporción másica (%)				Proporción atómica (%)			
	C	O	P	Ni	C	O	P	Ni
Ni(10)/CHP700	31,3	10,9	16,2	41,6	56,3	15,8	11,7	16,2
Ni(20)/CHP700	30,4	3,0	15,9	50,7	53,3	2,6	16,5	27,7
Ni(30)/CHP700	16,4	1,2	14,6	67,8	41,6	2,9	16,0	39,5

**Tabla 4.8.** Composición química superficial de la superficie carbonosa de los electrocatalizadores a base de níquel, determinada partir de los análisis EDS.

Muestra	Proporción másica (%)				Proporción atómica (%)			
	C	O	P	Ni	C	O	P	Ni
Ni(10)/CHP700	69,5	5,8	13,1	11,6	85,0	5,8	6,3	2,9
Ni(20)/CHP700	68,2	7,1	9,5	15,3	84,8	6,7	4,6	4,0
Ni(30)/CHP700	77,6	0,0	5,2	17,1	93,3	0,0	2,4	4,2

Los termogramas obtenidos se muestran en la Figura 4.9. En todos los materiales se observan dos pérdidas de masas. La primera pérdida de masa ocurre antes de los 100 °C producto de la pérdida de agua de los mismos, la segunda pérdida de masa cercana a los 500 °C por la combustión del carbón. Ambas pérdidas de masa se asocian con el carbón activado. A partir de los 600 – 700 °C, se observa un aumento de la masa probablemente por la formación de óxidos de níquel en presencia de oxígeno. Al aumentar el porcentaje de níquel nominal, la masa obtenida al final es mayor. Esta masa final corresponde a las cenizas formadas por el material inorgánico presente en las muestras sumadas a la masa por la formación de óxidos de níquel. En todos los casos, el porcentaje de cenizas es mayor a las cenizas obtenidas para los carbones activados. Los porcentajes de cenizas para los materiales sintetizados son de 37,4, 41,0 y 53,5%. Del análisis diferencial térmico se

observa que la pérdida de agua es un proceso endotérmico, la combustión del carbón es un proceso exotérmico y la formación de óxidos inorgánicos es un proceso exotérmico.



**Figura 4.9.** TGA, dTGA y DTA para los materiales a base de níquel en aire: (A) Ni(10)/CHP700, (B) Ni(20)/CHP700, (C) Ni(30)/CHP700.

#### 4.4 Conclusiones parciales

Los carbones activados obtenidos mediante activación química con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a diferentes temperaturas de activación mostraron una elevada área superficial superior a  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  y estructura mesoporosa con poros de diámetro entre 2,3 y 2,5 nm. En su superficie presentaron una gran variedad de grupos funcionales importantes para la síntesis de los materiales basados en hierro y níquel.

A partir de la síntesis termoquímica simple, rápida y reproducible, se pudo obtener materiales a base de hierro. Estos materiales corresponden a una única fase de fosfuro de hierro ( $\text{Fe}_2\text{P}$ ), con partículas de tamaño micrométrico soportadas sobre dos carbones activados. Las áreas superficiales observadas son mayores a los carbones activados de

partida y los materiales son mesoporosos con diámetros de poros mayores a los obtenidos en los carbones activados.

Con modificaciones realizadas a la síntesis termoquímica empleada para los materiales a base de hierro se obtuvieron materiales a base de níquel. Los materiales están formados por diferentes fases de fosfuros de níquel, según la cantidad de níquel agregado de partida. Las partículas obtenidas son micrométricas y se encuentran soportadas sobre un único carbón activado (CHP700). Todos presentan áreas superficiales y tamaños de poro mayores a los carbones activados de partida.

#### 4.5 Referencias bibliográficas

- [1] Marsh H, Rodríguez-Reinoso F. (2006). Chapter 2 - Activated Carbon (Origins). In: Activated Carbon, Elsevier Science Ltd, 13–86.
- [2] Murthy, A.P., Madhavan, J., Murugan, K. (2018). Recent advances in hydrogen evolution reaction catalysts on carbon/carbon-based supports in acid media. *J. Power Sources*, 398, 9–26.
- [3] Zhang, L., Xiao, J., Wang, H., Shao, M. (2017). Carbon-Based Electrocatalysts for Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions. *ACS Catal.*, 7(11), 7855–7865.
- [4] Marsh H, Rodríguez-Reinoso F. (2006). Chapter 6 - Activated Processes (Chemical). In: Activated Carbon, Elsevier Science Ltd, 322–363.
- [5] Higai, D., Huang, Z., Qian, E.W. (2020). Preparation and surface characteristics of phosphoric acid-activated carbon from coconut shell in air. *Environ. Prog. Sustain. Energy*, 40, e13509.
- [6] Wang, Y., Zhang, L., Li, H., Wang, Y., Jiao, L., Yuan, H., Chen, L., Tang, H., Yang, X. (2014). Solid state synthesis of Fe<sub>2</sub>P nanoparticles as high-performance anode materials for nickel-based rechargeable batteries. *J. Power Sources*, 253, 360–365.
- [7] Xie, Y., Wang, X., Tong, W., Hu, W., Li, P., Dai, L., Wang, Y., Zhang, Y. (2020). Fe<sub>2</sub>P/biochar composites induced oxygen-driven Fenton-like reaction for sulfamethoxazole removal: Performance and reaction mechanism. *J. Chem. Eng.*, 396, 125321.
- [8] Suliman, M.H., Adam, A., Siddiqui, M.N., Yamani, Z.H., Qamar, M. (2019). Facile synthesis of ultrathin interconnected carbon nanosheets as a robust support for small and uniformly-dispersed iron phosphide for the hydrogen evolution reaction. *Carbon*, 144, 764–771.
- [9] Xu, S., Zhao, H., Liang, J., Li, T.S., Lu, S., Chen, G., Gao, S., Asiri, A.M., Sun, X., Wu, Q. (2020). Iron-based phosphides as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction: recent advances and future perspectives. *J. Mater. Chem. A.*, 8, 19729–19745.
- [10] Gunawan, G., Viswanathan, T., Bourdo, S., Biris, A.S. (2013). New Route of Microwave-Assisted Synthesis of Carbon-Supported Nickel Phosphide (C/Ni<sub>2</sub>P)

Nanocomposite. Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 188(6), 768–777.

[11] Xia, B.Y., Miao, M., Hou, R., Liang, Z., Qi, R., He, T., Yan, Y., Qi, K. Liu., H., Feng, G. (2018). Chainmail Catalyst of Ultrathin P-doped Carbon Shell Encapsulated Nickel Phosphides on Graphene towards Robust and Efficient Hydrogen Generation. *J. Mater. Chem. A*, 6, 24107-24113.

[12] Aziz, S.T., Malik, B., Sadhanala, H.K., Gedanken, A., Noked, M., Nessim, G.D. (2020). Nickel-Rich Phosphide ( $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ ) Nanosheets Coupled with Oxidized Multiwalled Carbon Nanotubes for Oxygen Evolution. *ACS Appl. Nano Mater.*, 3(11), 10914–10921.

[13] Wang, Z., Wang, S., Ma, L., Guo, Y., Sun, J., Zhang, N., Jiang, R. (2021). Water-Induced Formation of  $\text{Ni}_2\text{P}$ – $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$  Interfaces with Superior Electrocatalytic Activity toward Hydrogen Evolution Reaction. *Small*, 17(6), 2006770.

[14] Liu, S., Feng, J., Bian, X., Liu, J., Xu, H. (2015). Electroless deposition of  $\text{Ni}_3\text{P}$ –Ni arrays on 3-D nickel foam as a high performance anode for lithium-ion batteries. *RSC Adv.*, 5(75), 60870–60875.

[15] Prasetya, A.D., Rifai, M., Mujamilah, Miyamoto, H. (2020). X-ray diffraction (XRD) profile analysis of pure ECAP-annealing Nickel samples. *J. Phys. Conf. Ser.*, 1436, 012113.

[16] Sun, Z., Yan, R., Yu, Z., Liu, Y., Wang, Y., Wang, A. (2021). Controllable Synthesis of Metallic  $\text{Ni}_3\text{P}$ –Ni Spheres on Graphitic Carbon Nitride Nanosheets to Promote Photocatalytic Hydrogen Generation. *Top. Catal.*, 64(7-8), 521–531.

[17] Kumar, P., Murthy, A.P., Bezerra, L.S., Martini, B.K., Maia, G., Madhavan, J. (2021). Carbon supported nickel phosphide as efficient electrocatalyst for hydrogen and oxygen evolution reactions. *Int. J. Hydrogen Energy*, 46 (1), 622–632.

[18] Pan, Y., Liu, Y., Liu, C. (2015). Nanostructured nickel phosphide supported on carbon nanospheres: Synthesis and application as an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution. *J. Power Sources*, 285, 169–177.

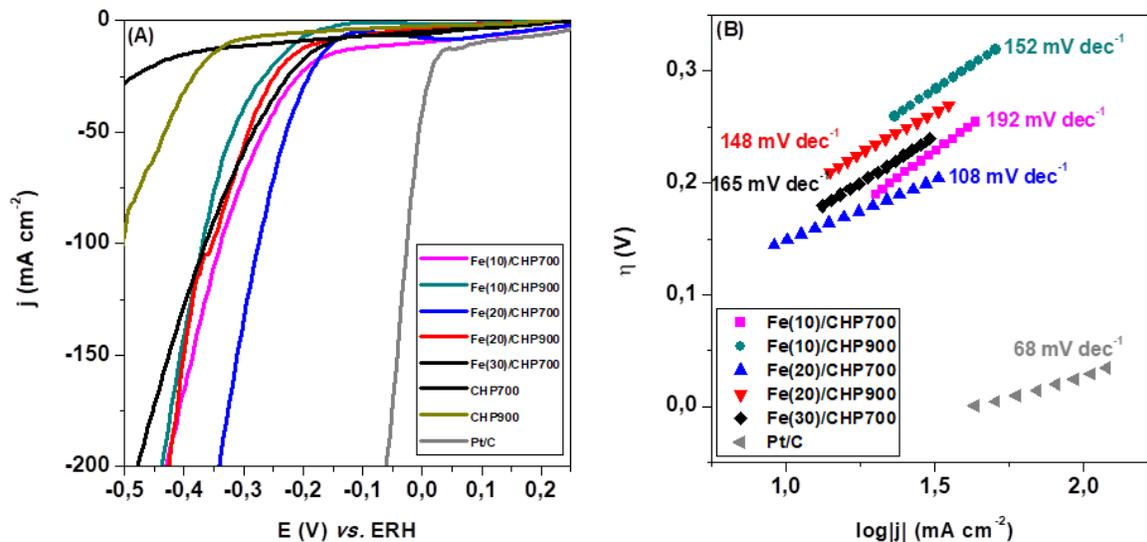
## Capítulo 5

### Discusión de los resultados de las caracterizaciones electroquímicas de los electrocatalizadores para la REH

#### 5.1 Electrocatalizadores a base de hierro

Las voltametrías lineales de los electrocatalizadores junto con los carbones activados se muestran en la Figura 5.1. Los potenciales representados se encuentran expresados respecto al ERH. En todas las voltametrías se observan dos regiones: la primera a potenciales más positivos, donde los valores de  $j$  obtenidos son pequeños y permanecen en valores constantes. En esta región se forma la doble capa electroquímica producto de la adsorción de los iones  $H^+$  en los sitios activos de los electrocatalizadores que se encuentran polarizados. La segunda región se encuentra a potenciales más negativos y por encima del potencial de inicio ( $E_{inicio}$ ) donde los valores de  $j$  (en valor absoluto) van aumentando. Este aumento se debe a que la reacción en estudio se está dando y se está formando hidrógeno en la superficie del electrocatalizador. Se observa que el  $E_{inicio}$  obtenido se encuentra en valores cercanos a los  $-200$  mV.

En cuanto a la contribución de los carbones activados en las voltametrías lineales, se observa que estos presentan baja actividad electrocatalítica comparado con los electrocatalizadores. Se observa que los valores de  $E_{inicio}$  son superiores en valor absoluto ( $-400$  mV) respecto a los electrocatalizadores. Se observa que el carbón CHP900 presenta mayor actividad, posiblemente por la mayor presencia de grupos funcionales en la superficie, una mayor área superficial y mejores propiedades eléctricas.



**Figura 5.1.** (A) Voltametría lineal obtenida en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M a una velocidad de barrido de 5 mV s<sup>-1</sup> para los electrocatalizadores a base de hierro. (B) Gráfico de Tafel obtenido a partir de las voltametrías presentadas en (A). Los valores de la pendiente de Tafel se indican sobre las rectas correspondientes.

A partir de las voltametrías se obtienen los potenciales de inicio para la REH ( $E_{\text{inicio}}$  respecto al ERH) para cada electrocatalizador ensayado, estos valores se muestran en la Tabla 5.1. Estos se determinan por el método analítico que se describe en la sección 3.6.3. Los sobrepotenciales  $\eta_{-50}$  y  $\eta_{-100}$  necesarios para obtener las densidades de corriente de - 50 mA cm<sup>-2</sup> y - 100 mA cm<sup>-2</sup> se presentan en la Tabla 5.1. Los menores valores de  $E_{\text{inicio}}$ ,  $\eta_{-50}$  y  $\eta_{-100}$  se obtienen para el electrocatalizador Fe(20)/CHP700, por lo tanto es el que presenta mayor actividad electrocatalítica. Estos valores son comparables a los publicados para otros materiales del tipo Fe<sub>2</sub>P, FeP bulk o soportados (rGO, grafitos) y otros materiales basados en metales de transición [1-8]. Los resultados son peores en comparación con el electrocatalizador Pt/C, con un  $E_{\text{inicio}}$  prácticamente de 0 V y bajos valores de  $\eta_{-50}$  y  $\eta_{-100}$ .

**Tabla 5.1.** Parámetros electrocatalíticos obtenidos mediante experimentos de voltametría linal a una velocidad de barrido de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , para los electrocatalizadores a base de hierro ensayados en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

Muestra	$E_{\text{inicio REH}}$ (mV vs. ERH)	$\eta_{-50}$ (mV)	$\eta_{-100}$ (mV)	Tafel ( $\text{mVdec}^{-1}$ )
Fe(10)/CHP700	- 219	-268	-338	192
Fe(10)/CHP900	- 194	-249	-309	152
Fe(20)/CHP700	- 179	-229	-275	108
Fe(20)/CHP900	- 224	-293	-353	148
Fe(30)/CHP700	-220	-284	-364	165
Pt/C	$\approx 0$	-10	-31	68

**Notas:** Los sobrepotenciales  $\eta_{-50}$  y  $\eta_{-100}$  se refieren a los sobrepotenciales asociados para la obtención de las densidades de corriente de  $-50$  y  $-100 \text{ mA cm}^{-2}$ , respectivamente. Las incertidumbres asociadas a los sobrepotenciales obtenidos y la pendiente de Tafel son de  $\pm 13 \text{ mV}$  y  $\pm 3 \text{ mV dec}^{-1}$ , respectivamente.

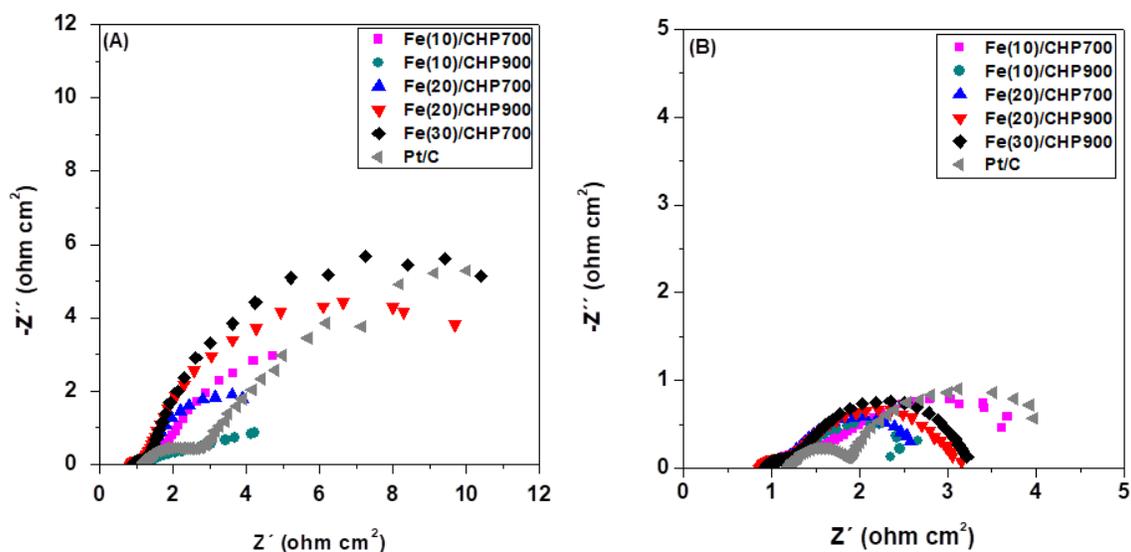
Estos resultados se pueden explicar por la distribución de micropartículas de  $\text{Fe}_2\text{P}$  soportadas sobre la superficie carbonosa de los soportes CHP700 y CHP900, una elevada área superficial y variada química superficial. Si observamos la variación de la actividad de las muestras preparadas a partir del carbón CHP700, puede verse que existe una mejora al aumentar de 10 a 20% la concentración nominal de Fe. Esta mejora puede estar asociada al mayor contenido de  $\text{Fe}_2\text{P}$  y quizás también a un aumento del tamaño medio de poro (3,8 nm para Fe(20)/CHP700 y 2,9 nm para Fe(10)/CHP700). La mayor difusión y el acceso de los iones del electrolito a la superficie interna del material se favorecen al aumentar el tamaño de poro en el electrocatalizador Fe(20)/CHP700, favoreciendo una mayor actividad electrocatalítica. Sin embargo, al aumentar el contenido nominal de Fe a 30%, el comportamiento electrocatalítico empeora, lo cual puede estar asociado a una mayor aglomeración y heterogeneidad de las partículas de  $\text{Fe}_2\text{P}$  y una caída del área superficial específica. Al estudiar la variación de la actividad en los electrocatalizadores soportados en el carbón CHP900, se observa que al aumentar de 10 a 20% la cantidad de hierro nominal, la actividad electrocatalítica empeora. Esto se explica porque las partículas de  $\text{Fe}_2\text{P}$  se aglomeran en la superficie del soporte carbonoso y provocan que el área superficial específica disminuya. Los electrocatalizadores Fe(20)/CHP700 y Fe(10)/CHP700 son los

que presentan mayor cantidad de Fe y P sobre la estructura carbonosa, esta presencia extra contribuye a que la actividad electrocatalítica sea superior al resto de los electrocatalizadores.

Los valores de las pendientes de Tafel determinadas en la región donde comienza la REH (valores en el entorno del  $E_{\text{inicio}}$ ) se muestran en la Tabla 5.1. Las pendientes de Tafel tienen valores entre 108 y 192  $\text{mV dec}^{-1}$ , estos valores corresponden a los electrocatalizadores Fe(20)/CHP700 y Fe(10)/CHP700. El electrocatalizador Fe(20)/CHP700 presenta el menor valor de pendiente de todos, siendo este ligeramente superior a los obtenidos para FeP bulk [4, 5] o partículas de  $\text{Fe}_2\text{P}$  o  $\text{Ni}_2\text{P}$  soportadas en carbon cloth [9]. Sin embargo, la pendiente es mucho mayor a los obtenidos para partículas de FeP nanorods [3] y FeP soportado en carbón [5]. Su determinación es importante porque refleja la cinética asociada a la reacción en estudio, un menor valor de pendiente implica una cinética mayor. Según los valores obtenidos y comparando con los valores teóricos, el mecanismo involucrado en estos materiales es el de Volmer (valor teórico de pendiente de  $120 \text{ mV dec}^{-1}$ ) donde la etapa de Volmer es la etapa determinante de este mecanismo que implica la adsorción de  $\text{H}^+$  a los sitios activos [10, 11]. En estos electrocatalizadores la pendiente de Tafel es ligeramente superior al valor teórico, una posible explicación es por el tipo de soporte empleado ya que al ser poroso y presentar múltiples tubos dentro de su estructura, tiene como efecto producir mayor adsorción de los  $\text{H}^+$  a los sitios activos [1]. El electrocatalizador Pt/C comercial presenta una pendiente de Tafel mucho menor ( $68 \text{ mV dec}^{-1}$ ) comparado con los electrocatalizadores basados en hierro. Esto explica la mejor actividad del electrocatalizador Pt/C. La pendiente de Tafel obtenida para el Pt/C es similar a la obtenida en otros trabajos previos [12].

Los diagramas de Nyquist obtenidos a partir de los ensayos de EIE se muestran en la Figura 5.2, dichos diagramas se normalizan por el área del electrodo. Estos diagramas se obtienen a potenciales constantes de - 184 y - 268 mV (respecto al ERH) correspondientes a valores de  $j$  de - 20 y - 50  $\text{mA cm}^{-2}$ . En ambos casos se observa la presencia de dos semicírculos, el primero a frecuencias elevadas, de diámetro constante para todos los electrocatalizadores; el segundo a bajas frecuencias, de diámetro variable según el tipo de

electrocatalizador sintetizado. Las resistencias asociadas a los dos semicírculos están asociadas a procesos de transferencia de carga ( $R_{TC}$ ). La resistencia asociada al primer semicírculo ( $R_{TC1}$ ) es constante con un valor de  $0,5 \Omega \text{ cm}^2$  y es característico del tipo de material sintetizado. La resistencia asociada al segundo semicírculo ( $R_{TC2}$ ) se debe a la REH. La resistencia asociada a la solución empleada ( $R_S$ ) con un valor de  $1 \Omega \text{ cm}^2$  es igual para todos los electrocatalizadores ensayados.

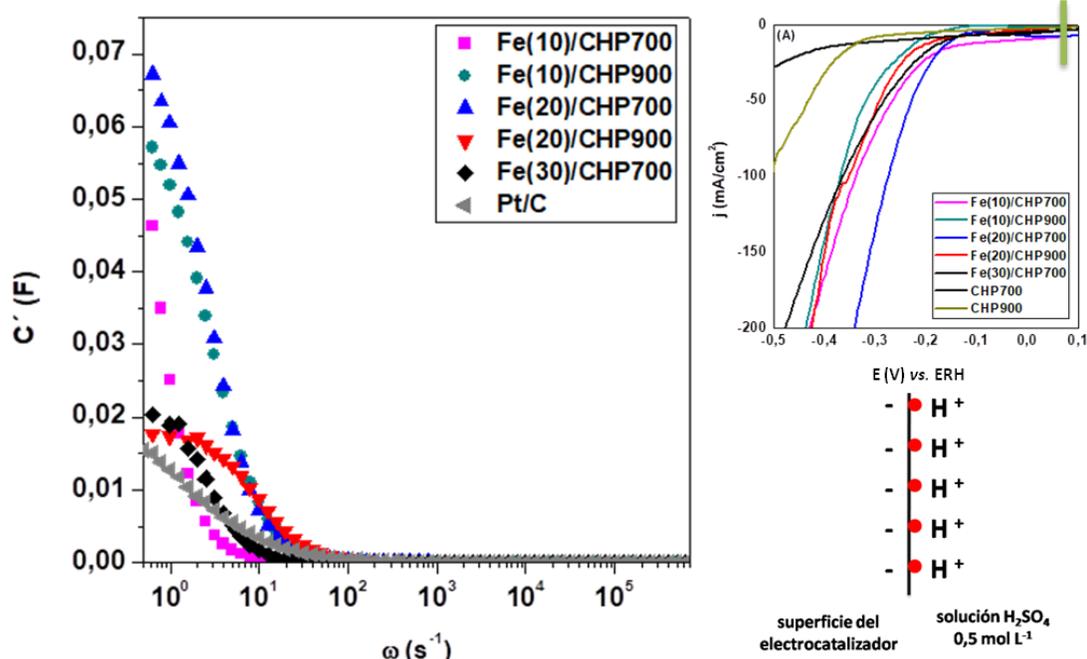


**Figura 5.2.** (A) Diagramas de Nyquist para los electrocatalizadores a base de hierro obtenidos al sobrepotencial necesario para alcanzar una  $j = -20 \text{ mA cm}^{-2}$ . (B) Diagramas de Nyquist para los electrocatalizadores a base de hierro obtenidos al sobrepotencial necesario para alcanzar una  $j = -50 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Analizando como es la variación de los diagramas al variar el potencial aplicado, se puede ver que en los diagramas obtenidos a  $-184 \text{ mV}$ , los electrocatalizadores Fe(20)/CHP700 y Fe(10)/CHP900 son los que tienen valores de  $R_{TC2}$  menores (cerca de  $4 \Omega \text{ cm}^2$ ). La resistencia asociada al primer semicírculo tiene un valor de  $0,5 \Omega \text{ cm}^2$ . Al aumentar el potencial aplicado ( $-268 \text{ mV}$ ), los valores de las resistencias asociadas a la REH disminuyen para todos los electrocatalizadores, mientras que la resistencia del primer semicírculo sigue siendo constante y con un valor de  $0,5 \Omega \text{ cm}^2$ . Los electrocatalizadores con menores valores de  $R_{TC2}$  son Fe(20)/CHP700 y Fe(10)/CHP900 (en el entorno de  $1,7 \Omega \text{ cm}^2$ ). Los resultados obtenidos tienen concordancia con los obtenidos en las voltametrías lineales. El valor de  $R_{TC2}$  obtenido para el Pt/C es de  $2,3 \Omega \text{ cm}^2$ , valor comparable a los obtenidos para los electrocatalizadores basados en hierro. Los valores de  $R_{TC2}$  para estos

electrocatalizadores son iguales o mejores a los reportados en la literatura científica para materiales basados en  $\text{Fe}_2\text{P}$ ,  $\text{FeP}$  (bulk, soportados) y otros compuestos a base de metales de transición [5, 13, 14].

Los diagramas de Bode a un potencial constante de + 57 mV (respecto al ERH) para los electrocatalizadores se muestran en la Figura 5.3, realizados en la región donde la REH aún no se produce. Estos diagramas son una variante del gráfico del tipo  $\log(|Z|)$  vs  $\log(\omega)$ , ya que la capacitancia depende de los valores de  $|Z|$  medidos para cada frecuencia (ver sección 2.9.3 del capítulo 2).



**Figura 5.3.** Diagramas de Bode a potencial constante para los electrocatalizadores a base de hierro.

A partir del corte de las curvas con el eje y se obtienen las capacidades ( $C'$ ) de los electrocatalizadores testeados. Las capacidades se pueden expresar en función de la masa depositada en el electrodo (capacidad específica), o en función del área superficial específica  $S_{\text{BET}}$  de cada electrocatalizador (capacidad superficial). Todas las capacidades se muestran en la Tabla 5.2. Los electrocatalizadores Fe(20)/CHP700 y Fe(10)/CHP900

presentan las mayores capacidades superficiales, siendo este resultado coherentes con las mejores actividades electrocatalíticas de estas muestras.

**Tabla 5.2.** Valores de capacidad, capacidad específica y capacidad superficial a partir de los diagramas de Bode para los electrocatalizadores a base de hierro.

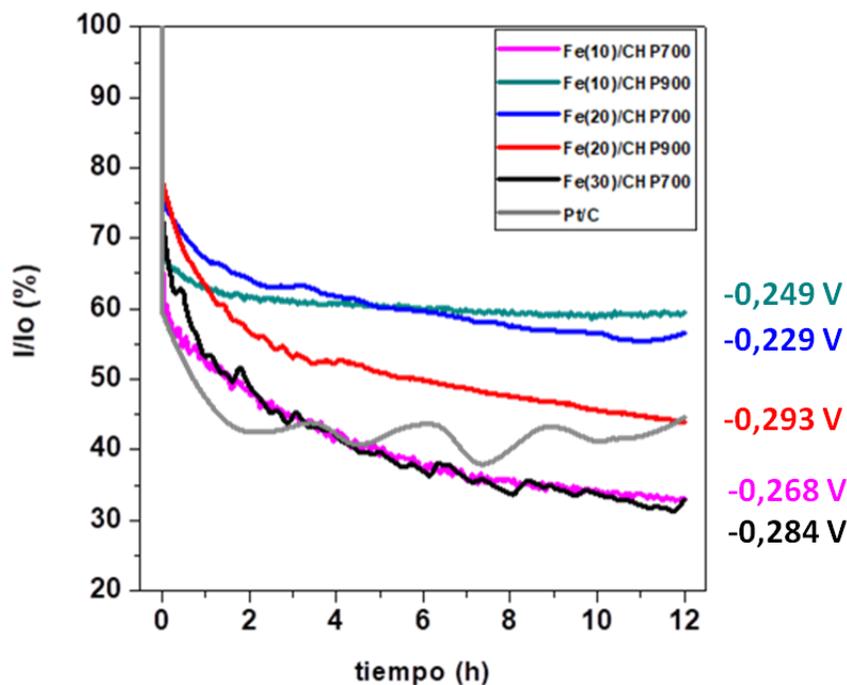
Muestra	C' (F)	C (F g <sup>-1</sup> )	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	C (μF cm <sup>-2</sup> )
Fe(10)/CHP700	0,0462	27,66	1341	2,06
Fe(10)/CHP900	0,0571	35,03	1590	2,20
Fe(20)/CHP700	0,0672	40,48	1156	3,50
Fe(20)/CHP900	0,0177	10,86	1260	0,86
Fe(30)/CHP700	0,0204	12,22	938	1,30
Pt/C	0,0163	10,19	200*	5,10

\* **Nota:** Valor informado por la empresa Premetek Co.

Una posible explicación para esta relación entre la capacidad eléctrica superficial y la actividad electrocatalítica es la siguiente. Los valores de capacidad eléctrica obtenidos son proporcionales a los iones de H<sup>+</sup> electroadsorbidos durante la formación de la doble capa electroquímica en la interfase electrodo-electrolito. Este es un paso previsto para la posterior de H<sub>2</sub> según los mecanismos de reacción anteriormente discutidos. Es decir que, en términos generales, es de esperar que un mayor valor de capacidad eléctrica esté vinculada con una mayor actividad electrocatalítica para la reacción en cuestión, independientemente del mecanismo ya que en todos los posibles mecanismos conocidos, esta es la etapa inicial, e incluso muchas veces es la etapa determinante del proceso [15]. Comparando los electrocatalizadores basados en hierro con el material comercial Pt/C, este último presenta una capacidad menor, pero al tener una menor área da como resultado una mayor capacidad superficial (el doble en comparación con la mejor obtenida para los electrocatalizadores basados en hierro), y por tanto una mayor concentración de sitios activos distribuidos en la superficie. Esto es consistente y explicaría la mayor actividad electrocatalítica de esta muestra comercial en comparación con los electrocatalizadores preparados en este trabajo doctoral.

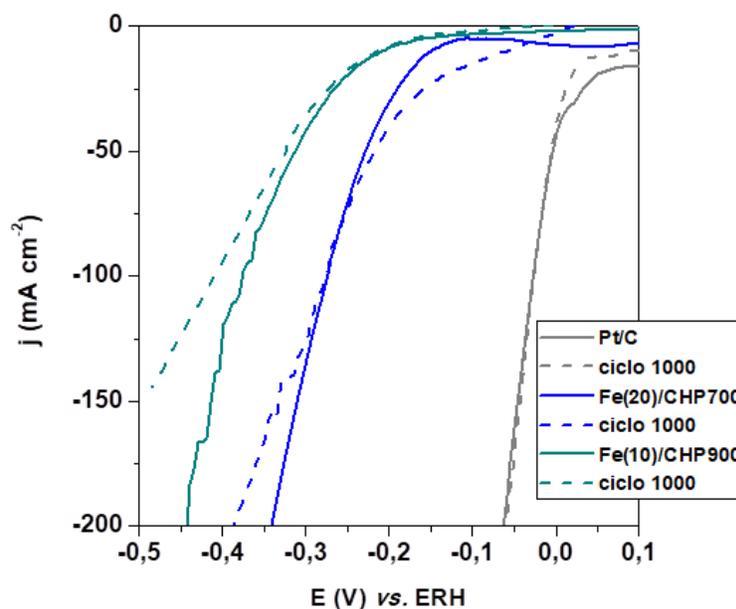
En la Figura 5.4 se muestran las cronoamperometrías obtenidas al potencial necesario para una densidad de corriente inicial de - 50 mA cm<sup>-2</sup>, dichos potenciales se obtuvieron a partir de las voltametrías lineales. Todos los electrocatalizadores disminuyen

su actividad electrocatalítica durante la primera hora de ensayo y luego se estabiliza. Los electrocatalizadores Fe(20)/CHP700 y Fe(10)/CHP900 presentan una mayor retención de la actividad electrocatalítica luego de 12 horas de polarización, reteniendo cerca del 60% de la corriente inicial. Los otros electrocatalizadores retienen entre 30 y 40% de la corriente inicial transcurridas las 12 horas de polarización. El electrocatalizador Pt/C retiene un 40% de la corriente inicial luego de 12 horas demostrando que los electrocatalizadores basados en hierro muestran resultados similares, salvo los electrocatalizadores Fe(20)/CHP700 y Fe(10)/CHP900 cuyas retenciones son superiores al Pt/C. En todos los cronoamperogramas se observan fluctuaciones de la corriente medida, esto se debe a la formación y el desprendimiento de las burbujas de hidrógeno en la superficie del electrocatalizador. Estos resultados concuerdan con las voltametrías lineales obtenidas. Comparado con los materiales reportados en la literatura, los resultados son comparables y en algunos casos mejores a los obtenidos para Fe<sub>2</sub>P y FeP (bulk, soportados en rGO y nanorods) [1, 3].



**Figura 5.4.** Cronoamperometría obtenidas al potencial correspondiente a  $j = 50 \text{ mA cm}^{-2}$  por 12 horas para los electrocatalizadores a base de hierro. Los potenciales están referidos respecto al ERH.

El ensayo de durabilidad realizado a los mejores electrocatalizadores (Fe(20)/CHP700 y Fe(10)/CHP900) junto al Pt/C comercial se muestra en la Figura 5.5, en esta se representa la voltametría lineal realizada en la caracterización electroquímica junto a la voltametría lineal obtenida en el ciclo 1000. Los potenciales se encuentran referenciados respecto al ERH. Se observa que para ambos electrocatalizadores basados en hierro hay una pequeña degradación de la actividad del material, esto se observa por el aumento de los valores de  $\eta_{-50}$  y  $\eta_{-100}$  al final del ciclo 1000.

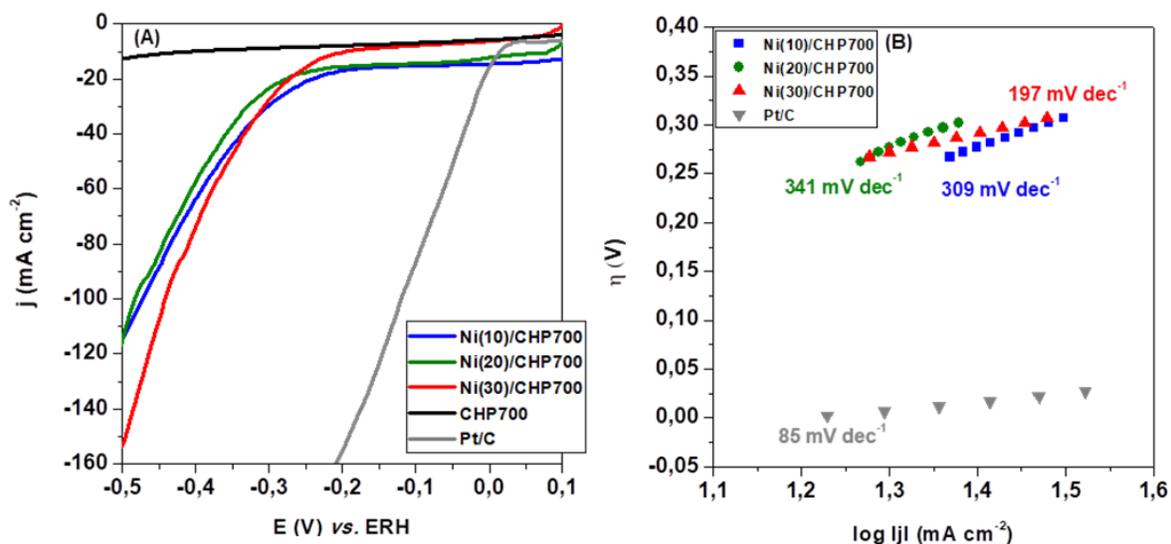


**Figura 5.5.** Voltametrías lineales para los electrocatalizadores Fe(20)/CHP700, Fe(10)/CHP900 y Pt/C realizadas para el ensayo de durabilidad. Se muestran las voltametrías del ciclo 1 y 1000.

Las velocidades de degradación obtenidas a  $\eta_{-50}$  y  $\eta_{-100}$  para el electrocatalizador Fe(20)/CHP700 expresadas en función de un ciclo y por hora son de  $11 \mu\text{V ciclo}^{-1}$  ( $283 \mu\text{V h}^{-1}$ ) y  $20 \mu\text{V ciclo}^{-1}$  ( $515 \mu\text{V h}^{-1}$ ) respectivamente. El electrocatalizador Fe(10)/CHP900 muestra velocidades de degradación para los valores de  $\eta_{-50}$  y  $\eta_{-100}$  de  $13 \mu\text{V ciclo}^{-1}$  ( $341 \mu\text{V h}^{-1}$ ) y  $36 \mu\text{V ciclo}^{-1}$  ( $921 \mu\text{V h}^{-1}$ ). Por lo tanto, el electrocatalizador Fe(20)/CHP700 muestra menor velocidad de degradación en comparación con el electrocatalizador Fe(10)/CHP900. Por último el electrocatalizador Pt/C, luego de los 1000 ciclos, la actividad presenta una leve mejoría, observado a altos valores de  $j$ .

## 5.2 Electrocatalizadores a base de níquel

En la Figura 5.6 se muestran las voltametrías lineales de los electrocatalizadores junto al carbón activado empleado como soporte realizadas en medio alcalino. Los potenciales representados en las voltametrías lineales se encuentran referenciados respecto al ERH. Al igual que los electrocatalizadores a base de hierro se observan las mismas dos regiones: la primera a potenciales más positivos, donde los valores de  $j$  permanecen en valores constantes. En esta región se forma la doble capa electroquímica producto de la adsorción de las moléculas de  $H_2O$  en los sitios activos de los electrocatalizadores que se encuentran polarizados. La segunda región se encuentra a potenciales más negativos y por encima del  $E_{inicio}$ , los valores de  $j$  (en valor absoluto) aumentan, esto se debe a que la REH se está dando y se observa la formación de hidrógeno. Los tres electrocatalizadores presentan valores de  $E_{inicio}$  cercanos a los  $-250$  mV. El carbón activado no muestra actividad para la REH bajo las mismas condiciones de trabajo, no se observa que los valores de  $j$  aumenten incluso a elevados potenciales aplicados.



**Figura 5.6.** (A) Voltametría lineal obtenida en KOH 1 M a una velocidad de barrido de  $5\ mV\ s^{-1}$  para los electrocatalizadores a base de níquel. (B) Gráfico de Tafel obtenido a partir de las voltametrías presentadas en (A). Los valores de la pendiente de Tafel se indican sobre las rectas correspondientes.

El potencial de inicio para la REH ( $E_{\text{inicio}}$  respecto al ERH) se determina por el método analítico descrito en la sección 3.6.3 a partir de las voltametrías lineales, estos valores se muestran en la Tabla 5.3. En esta Tabla también se muestran los sobrepotenciales  $\eta_{-50}$  necesarios para obtener las densidades de corriente de  $-50 \text{ mA cm}^{-2}$ . La mejor actividad electrocatalítica se observa para el electrocatalizador Ni(30)/CHP700, presentando los menores valores de  $E_{\text{inicio}}$  y  $\eta_{-50}$ . El aumento de 10 a 20% de la cantidad de níquel nominal, no varía demasiado los valores de  $E_{\text{inicio}}$  y  $\eta_{-50}$ , las curvas mostradas en las voltametrías lineales no difieren demasiado. Sin embargo, el aumento de la cantidad de níquel nominal a 30%, los parámetros  $E_{\text{inicio}}$  y  $\eta_{-50}$  disminuye. La voltametría lineal correspondiente a este electrocatalizador muestra que las corrientes generadas son mayores respecto a los electrocatalizadores que contienen 10 y 20% de níquel nominal.

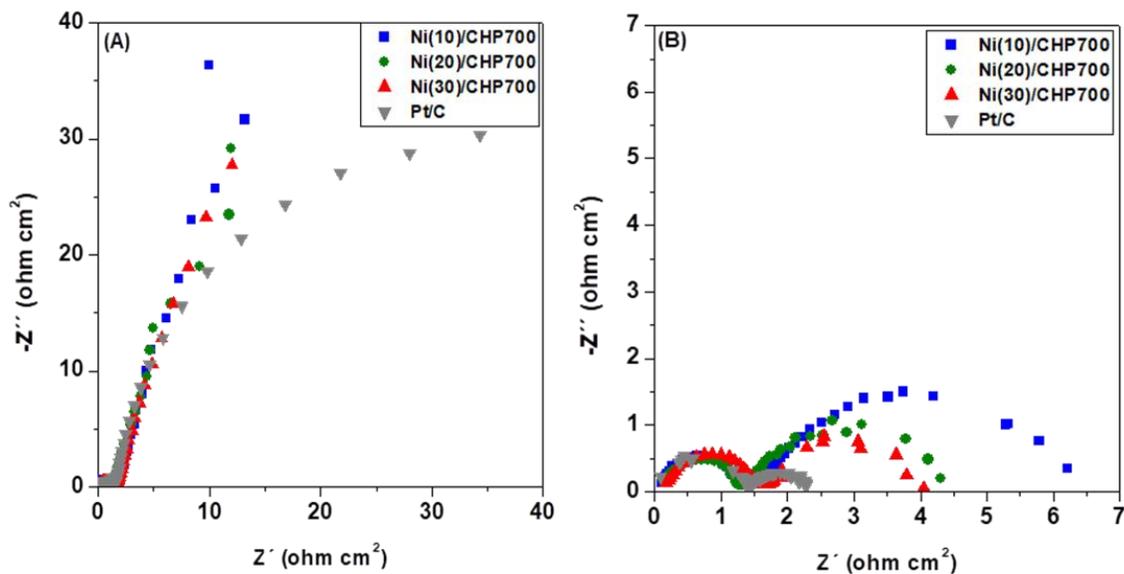
**Tabla 5.3.** Parámetros electrocatalíticos obtenidos mediante experimentos de voltametría lineal a una velocidad de barrido de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , para los electrocatalizadores a base de níquel ensayados en KOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Muestra	E inicio REH (mV vs. ERH)	$\eta_{-50}$ (mV)	Tafel (mVdec <sup>-1</sup> )
Ni(10)/CHP700	-275	-367	307
Ni(20)/CHP700	-281	-382	341
Ni(30)/CHP700	-266	-357	197
Pt/C	$\approx 0$	-47	85

La mejora de la actividad electrocatalítica se puede asociar al aumento de níquel en los electrocatalizadores. Este aumento permite la formación de diferentes fases de fosfuros de níquel. El aumento del tamaño medio de poro, verificado para Ni(30)/CHP700 (4,6 nm), puede tener una influencia positiva favoreciendo el aumento de la actividad electrocatalítica y una mayor difusión de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  a los sitios activos del electrocatalizador. Estos valores son comparables a los reportados en la literatura para electrocatalizadores  $\text{Ni}_2\text{P}$  en forma de nanopartículas o soportados en mallas de níquel o soportes carbonosos [16-19]. En algunos trabajos reportados para materiales de  $\text{Ni}_2\text{P}$  en forma de nanopartículas, los resultados son del mismo orden a los obtenidos para los electrocatalizadores ensayados [20-22]. El comportamiento electrocatalítico de los electrocatalizadores sintetizados es mucho peor al obtenido para el Pt/C comercial, donde los valores de  $E_{\text{inicio}}$  es aproximadamente cero y  $\eta_{-50}$  es mucho menor.

Se obtuvieron las pendientes de Tafel en el entorno del potencial de inicio de la reacción en estudio, estas se muestran en la Figura 5.6, los valores de las pendientes se muestran en la Tabla 5.3. La pendiente de Tafel es menor para el electrocatalizador que contiene 30% de níquel nominal con un valor de  $197 \text{ mV dec}^{-1}$ , mientras que los electrocatalizadores con 10 y 20% de níquel las pendientes son mayores y del mismo orden ( $307$  y  $341 \text{ mV dec}^{-1}$  respectivamente). La cinética es mayor para el electrocatalizador conteniendo 30% de níquel, resultado que es concordante con las voltametrías lineales para dichos electrocatalizadores. Esta disminución del valor de la pendiente puede estar relacionada con la presencia de varias fases de fosfuros de níquel. Los valores de la pendiente de Tafel obtenidos para los electrocatalizadores son superiores a  $120 \text{ mV dec}^{-1}$ , indicando que el mecanismo asociado a la REH sobre estos materiales es el de Volmer. Por lo tanto, la etapa determinante de la reacción es la adsorción de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  a los sitios activos. Las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , al interactuar con el sitio activo por un átomo de H, se reduce a  $\text{H}^+$  en los sitios activos mientras que los  $\text{OH}^-$  quedan en el medio, siendo los  $\text{H}^+$  adsorbidos los precursores de la formación de hidrógeno. La mayor cantidad de fases de fosfuros de níquel presentes, favorece una mayor adsorción de  $\text{H}_2\text{O}$  por la mayor disposición de sitios activos, en consecuencia la velocidad de reacción es mayor [23, 24]. Estas pendientes de Tafel son mucho mayores a la obtenida para el Pt/C comercial ( $85 \text{ mV dec}^{-1}$ ), mostrando una mejor actividad electrocatalítica respecto a los electrocatalizadores sintetizados. Las pendientes de Tafel obtenidas son similares a las obtenidas para nanopartículas de  $\text{Ni}_2\text{P}$  reportadas en trabajos previos [20, 21].

En la Figura 5.7 se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos a partir de los ensayos de EIE para los electrocatalizadores obtenidos a los potenciales de  $-62$  y  $-362 \text{ mV}$  (respecto al ERH) correspondientes a  $-11$  y  $-50 \text{ mA cm}^{-2}$ . Los diagramas se normalizan por el área del electrodo. La Figura 5.6A corresponde al diagrama obtenido a un potencial anterior al de comienzo de la REH para cada electrocatalizador, mientras que en la Figura 5.7B se muestra el diagrama obtenido a un potencial superior (en términos absolutos) al necesario para que comience la reacción.

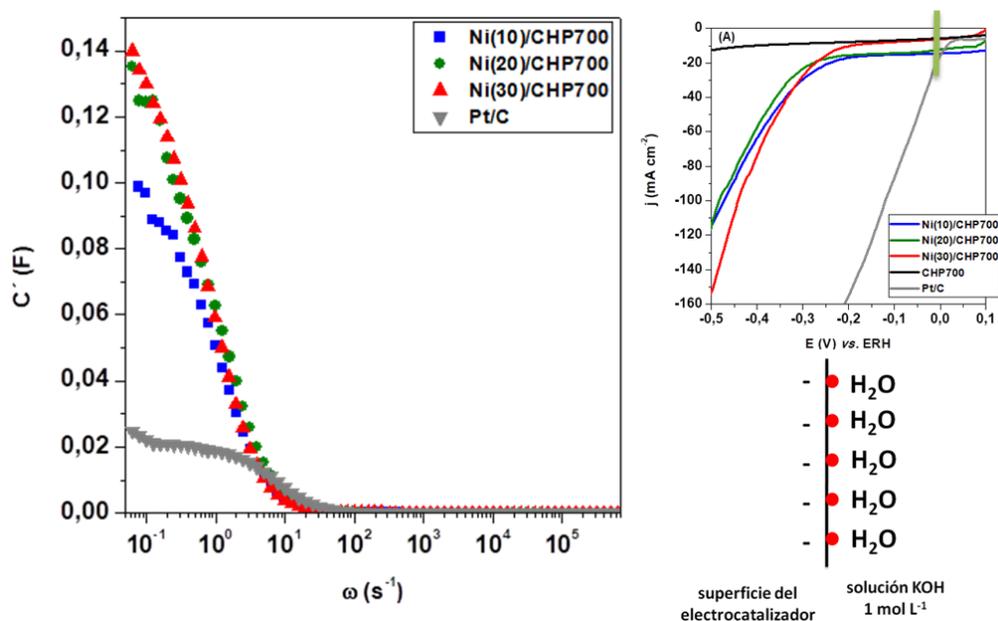


**Figura 5.7.** (A) Diagramas de Nyquist para los electrocatalizadores a base de níquel obtenidos al sobrepotencial necesario para alcanzar una  $j = -11 \text{ mA cm}^{-2}$ . (B) Diagramas de Nyquist para los electrocatalizadores a base de níquel obtenidos al sobrepotencial necesario para alcanzar una  $j = -50 \text{ mA cm}^{-2}$ .

En todos los electrocatalizadores, se observan dos semicírculos asociados a procesos de transferencia de carga. El primero correspondiente a la región de altas frecuencias, cuyo diámetro se puede asociar a la resistencia característica del material. La resistencia  $R_{TC1}$  tiene un valor de  $1,5 \Omega \text{ cm}^2$  y es constante incluso al variar el potencial aplicado. El segundo semicírculo en la región de bajas frecuencias asociado a la resistencia de transferencia de carga ( $R_{TC2}$ ), es propia de la REH y este valor  $R_{TC2}$  varía al cambiar el potencial aplicado. La resistencia  $R_{TC2}$  es variable al variar el electrocatalizador ensayado. La resistencia  $R_S$  asociada a la solución empleada tiene un valor cercano a  $0,1 \Omega \text{ cm}^2$  y es constante según el potencial aplicado. El electrocatalizador conteniendo 10% de níquel presenta una resistencia  $R_{TC2}$  de  $5 \Omega \text{ cm}^2$ , un aumento del porcentaje de níquel de 20 y 30% disminuye la resistencia  $R_{TC2}$  a valores de 3 y  $2,5 \Omega \text{ cm}^2$ . Un menor valor de  $R_{TC2}$  para el electrocatalizador con 30% de níquel es coherente con el hecho de ser el material que presenta mejores resultados en las voltametrías lineales. Estos resultados son comparables con los reportados para micropartículas de  $\text{Ni}_2\text{P}$  y otros fosfuros [16, 18, 24]. En el caso del electrocatalizador Pt/C comercial, el valor de  $R_{TC2}$  es de  $1 \Omega \text{ cm}^2$ , valor mucho menor al

obtenido para los electrocatalizadores basados en níquel, mostrando que el Pt/C comercial presenta mejor actividad para la REH.

Los diagramas de Bode realizados a un potencial constante de - 62 mV (respecto al ERH) para los electrocatalizadores se muestran en la Figura 5.8. Al potencial realizado los diagramas, la REH no se produce. Para cada electrocatalizador, la capacidad ( $C'$ ) se obtiene a partir del corte de la curva con el eje y. Estas capacidades se muestran en la Tabla 5.4, y al igual que para los electrocatalizadores a base de hierro se pueden expresar en función de la masa depositada en el electrodo (capacidad específica), o en función del área superficial específica  $S_{BET}$  de cada electrocatalizador (capacidad superficial). Los electrocatalizadores que tienen 20 y 30% de níquel presentan capacidades mayores respecto al que tiene 10% de níquel. El material con mayor capacidad es el que contiene 30% de níquel, resultado que es coherente con el obtenido en los diagramas de Nyquist y las voltametrías lineales.



**Figura 5.8.** Diagramas de Bode a potencial constante para los electrocatalizadores a base de níquel.

Las capacidades se obtienen por la polarización de la superficie del electrocatalizador, paso fundamental para la formación de la doble capa electroquímica. Una superficie elevada en el electrocatalizador implica una mayor polarización de la superficie, por la mayor disponibilidad de sitios activos en esta, en consecuencia la

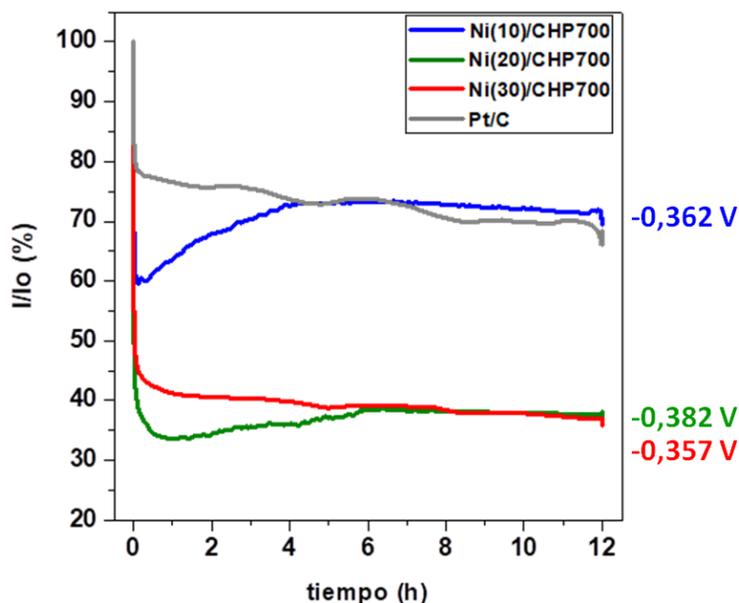
capacitancia es mayor. La superficie se encuentra cargada negativamente, la presencia de una elevada cantidad de sitios activos ocupados por los  $H^+$  aportados por las moléculas de  $H_2O$  favorece la formación de la doble capa electroquímica. Una mayor cantidad de  $H^+$  en la superficie permite una mayor producción de hidrógeno por parte del electrocatalizador a partir de la reducción de los  $H^+$  adsorbidos a hidrógeno. Este paso es fundamental para que la producción de hidrógeno pueda darse independientemente del mecanismo (e incluso del medio empleado) ya que es la etapa limitante del proceso [13]. El electrocatalizador Pt/C presenta una menor área respecto a los basados en níquel, pero al presentar una mayor cantidad de sitios activos distribuidos en la superficie, se obtiene una mayor capacidad superficial. Esto explica una mayor actividad electrocatalítica en comparación con los electrocatalizadores estudiados.

**Tabla 5.4.** Valores de capacidad, capacidad específica y capacidad superficial a partir de los diagramas de Bode para los electrocatalizadores a base de níquel.

Muestra	C' (F)	C (F g <sup>-1</sup> )	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	C (μF cm <sup>-2</sup> )
Ni(10)/CHP700	0,099	61,87	1526	4,05
Ni(20)/CHP700	0,135	84,37	1807	4,67
Ni(30)/CHP700	0,114	71,25	1466	4,86
Pt/C	0,025	15,62	200*	7,81

\* **Nota:** Valor informado por la empresa Premetek Co.

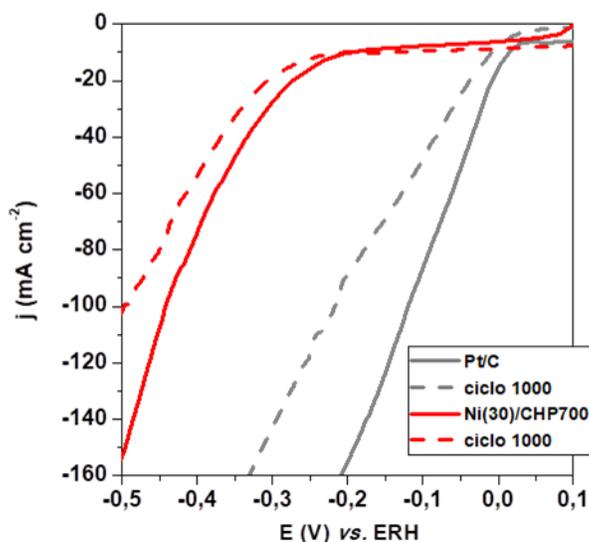
En la Figura 5.9 se muestran las cronoamperometrías de los electrocatalizadores realizadas al potencial correspondiente a  $j = - 50 \text{ mA cm}^{-2}$  obtenidos a partir de las voltametrías lineales. En todos los electrocatalizadores, la actividad electrocatalítica disminuye durante la primera hora y luego la corriente se estabiliza. Los electrocatalizadores conteniendo 20 y 30% de níquel retienen cerca de 35% de la corriente inicial luego de 12 horas de experimento, a diferencia del electrocatalizador con 10% de níquel que retiene un 70% de la corriente inicial. En todos los casos se ven pequeños saltos en la corriente medidas por el desprendimiento de hidrógeno en la superficie del electrodo. Estos resultados son similares a los obtenidos para nanopartículas de  $Ni_2P$  reportadas en la literatura [16]. En el caso del electrocatalizador conteniendo 30% de níquel, la retención es superior a la reportada. La mejor retención es similar a la obtenida para el Pt/C comercial, siendo esta cercana al 70%.



**Figura 5.9.** Cronoamperometrías obtenidas al potencial correspondiente a  $j = - 50 \text{ mA cm}^{-2}$  por 12 horas para los electrocatalizadores a base de níquel. Los potenciales están referidos respecto al ERH.

El ensayo de durabilidad realizado para el electrocatalizador Ni(30)/CHP700 y el Pt/C comercial se muestran en la Figura 5.10. En esta se muestra la primera voltametría lineal realizada y la voltametría lineal obtenida en el ciclo 1000; los potenciales representados están referidos respecto al ERH.

En ambos electrocatalizadores, se observa la degradación de la actividad electrocatalítica a medida que se repiten los ciclos, ya que los valores de  $\eta_{-50}$  y  $\eta_{-100}$  aumentan al llegar al ciclo 1000. Las velocidades de degradación obtenidas a  $\eta_{-50}$  y  $\eta_{-100}$  expresadas en función de un ciclo y por hora para el electrocatalizador Ni(30)/CHP700 son de  $35 \mu\text{V ciclo}^{-1}$  ( $1050 \mu\text{V h}^{-1}$ ) y  $55 \mu\text{V ciclo}^{-1}$  ( $1650 \mu\text{V h}^{-1}$ ). La degradación del Pt/C es mayor a la mostrada en el electrocatalizador Ni(30)/CHP700, dicha degradación se reportó y se debe a la oxidación del Pt a  $\text{Pt}^{+2}$ , determinando una disolución progresiva del Pt, y como consecuencia se pierden sitios activos necesarios para que ocurra la reacción [25, 26].



**Figura 5.10.** Voltametrías lineales para los electrocatalizadores Ni(30)/CHP700 y Pt/C comercial realizadas para el ensayo de durabilidad. Se muestran las voltametrías del ciclo 1 y 1000.

### 5.3 Conclusiones parciales

Todos los electrocatalizadores a base de hierro presentaron buena actividad electrocatalítica para la REH en medio ácido. Los electrocatalizadores soportados en el carbón activado CHP700 presentaron mejores resultados respecto a los soportados en el carbón activado CHP900 al contener el mismo porcentaje de hierro.

El electrocatalizador Fe(20)/CHP700 tuvo mejor actividad electrocatalítica con los menores valores de  $E_{\text{inicio}}$ ,  $\eta_{-50}$ ,  $\eta_{-100}$ , pendiente de Tafel,  $R_{\text{TC}2}$  y una retención de la actividad electrocatalítica del 60% luego de 12 horas de ensayo. Este electrocatalizador fue el que obtuvo una capacidad mayor (tanto expresada en función de la masa como de la superficie). Luego de 1000 ciclos de uso, este electrocatalizador presentó cierto grado de degradación.

En comparación con el Pt/C comercial, todos los electrocatalizadores basados en hierro muestran menor actividad.

Los electrocatalizadores a base de níquel demostraron tener buena actividad electrocatalítica para la REH en medio básico. Se observó que el aumento de las fases de fosfuros de níquel en los materiales sintetizados influyó en el aumento de dicha actividad.

El electrocatalizador Ni(30)/CHP700 tuvo mejor actividad electrocatalítica con los menores valores de  $E_{\text{inicio},\eta-50}$ , pendiente de Tafel,  $R_{\text{TC}2}$  y una retención de la actividad electrocatalítica del 35% luego de 12 horas de ensayo. Este electrocatalizador presentó una capacidad mayor (tanto expresada en función de la masa como de la superficie). El electrocatalizador presentó cierto grado de degradación luego de 1000 ciclos de uso.

En comparación con el Pt/C comercial, todos los electrocatalizadores basados en níquel tienen actividad inferior.

## 5.4 Referencias bibliográficas

- [1] Liu, M., Yang, L., Liu, T., Tang, Y., Luo, S., Liu, C., Zeng, Y. (2017). Fe<sub>2</sub>P/reduced graphene oxide/Fe<sub>2</sub>P sándwich-structured nanowall arrays: a high-performance non-noble-metal electrocatalyst for hydrogen evolution, *J. Mat. Chem. A*, 5, 8608 – 8615.
- [2] Lin, Y., Liu, M., Pan, Y., Zhang, J. (2017). Porous Co–Mophosphide nanotubes: an efficient electrocatalyst for hydrogen evolution, *J. Mater. Sci.*, 52, 10406 – 10417.
- [3] Du, H., Gu, S., Liu, R., Li, C.M. (2015). Highly active and inexpensive iron phosphide nanorods electrocatalyst towards hydrogen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*, 40, 14272-14278.
- [4] Huang, Z., Lv, C., Chen, Z., Chen, Z., Tian, F., Zhang, C. (2015). One-pot synthesis of di iron phosphide/ nitrogen-doped grapheme nanocomposite for effective hydrogen generation, *Nano Energy*, 12, 666–674.
- [5] Wang, F., Yang, X., Dong, B., Yu, X., Xue, H., Feng, L. (2018). A FeP powder electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction, *Electrochim. Commun.*, 92, 33–38.
- [6] Lu, Z., Sepunaru, L. (2020). Electrodeposition of Iron Phosphide Film for Hydrogen Evolution Reaction. *Electrochim. Acta*, 137167.
- [7] Cho, G., Kim, H., Park, Y.S., Hong, Y.-K., Ha, D.-H. (2018). Phase transformation of iron phosphide nanoparticles for hydrogen evolution reaction electrocatalysis. *Int. J. Hydrogen Energy*, 43(24), 11326–11334.
- [8] Schipper, D.E., Zhao, Z., Thirumalai, H., Leitner, A.P., Donaldson, S.L., Kumar, A., Qin, F., Wang, Z., Grabow, J.B., Whitmire, K.H. (2018). Effects of Catalyst Phase on the Hydrogen Evolution Reaction of Water Splitting: Preparation of Phase-Pure Films of FeP, Fe<sub>2</sub>P, and Fe<sub>3</sub>P and Their Relative Catalytic Activities. *Chem. Mater.*, 30(10), 3588–3598.
- [9] Boakye, F.O., Fan, M., Zhang, F., Tang, H., Zhang, R., Zhang, H. (2022) Growth of branched heterostructure of nickel and iron phosphides on carbon cloth as electrode for hydrogen evolution reaction under wide pH ranges. *J Solid State Electrochem.* 26, 875–885.
- [10] Lasia, A. (2003). Hydrogen evolution reaction, John Wiley & Sons, 414-440.

- [11] Jin, H., Guo, C., Liu, X., Liu, J., Vasileff, A., Jiao, Y., Zheng, Y., Qiao, S.-Z. (2018). Emerging Two-Dimensional Nanomaterials for Electrocatalysis. *Chem. Rev.*, 118(13), 6337–6408.
- [12] Zheng, Q.-M., Liu, J.-L., Qin, L., Hu, Q., Zheng, Y., Yang, X., Zhang, M.-D. (2021). Hydrogen evolution reaction of one 2D cobalt coordination polymer with coordinated sulfate ion. *J. Solid State Chem.*, 299, 122191.
- [13] Suliman, M.H., Adam, A., Siddiqui, M.N., Yamani, Z.H., Qamar, M. (2019). Facile synthesis of ultrathin interconnected carbon nanosheets as a robust support for small and uniformly-dispersed iron phosphide for the hydrogen evolution reaction, *Carbon*, 144, 764-771.
- [14] Liao, L., Zhu, J., Bian, X., Zhu, L., Scanlon, M.D., Girault, H.H., Liu, B. (2013). MoS<sub>2</sub> Formed on Mesoporous Graphene as a Highly Active Catalyst for Hydrogen Evolution, *Adv. Funct. Mater.*, 23, 5326 – 5333.
- [15] Krischer, K., Savinova, E. R. (2008). Fundamentals of Electrocatalysis. Handbook of Heterogeneous Catalysis, Weinheim Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [16] Feng, L., Vrubel, H., Bensimon, M., Hu, X. (2014). Easily-prepared dinickel phosphide (Ni<sub>2</sub>P) nanoparticles as an efficient and robust electrocatalyst for hydrogen evolution. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(13), 5917-5921.
- [17] Man, H.-W., Tsang, C.-S., Li, M. M.-J., Mo, J., Huang, B., Yoon Suk Lee, L., Chi Edman Tsang, S. (2019). Transition Metal-doped Nickel Phosphide Nanoparticles as Electro- and Photocatalysts for Hydrogen Generation Reactions. *Appl. Catal. B. Environ.*, 242, 186-193.
- [18] Abdalla, S., Al-Marzouki, F., Obaid, A. (2017). High-efficient and low-cost catalyst for hydrogen evolution reaction: Nickel phosphide nano-spheres. *J. Renew. Sustain. Energy*, 9(2), 023104.
- [19] Yu, X., Yu, Z.-Y., Zhang, X.-L., Zheng, Y.-R., Duan, Y., Gao, Q., Wu, R., Sun, B., Gao, M.-R., Wang, G., Yu, S.-H. (2019). A “Superaerophobic” Nickel Phosphide Nanoarray Catalyst for Efficient Hydrogen Evolution at Ultra-High Current Densities. *J. Am. Chem. Soc.*, 141, 7537–7543.

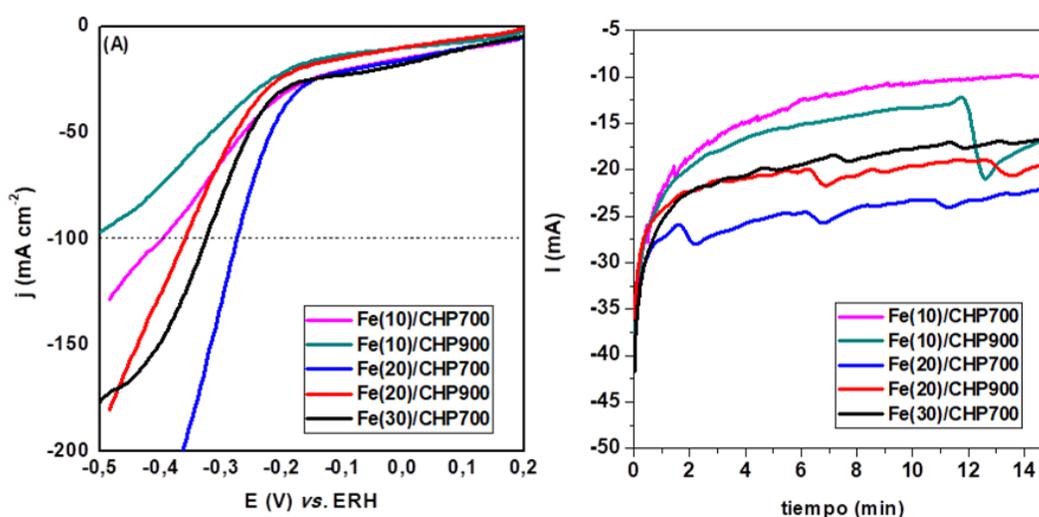
- [20] Dinh, K.N., Sun, X., Dai, Z., Zheng, Y., Zheng, P., Yang, J., Xu, J., Wang, Z., Yan, Q. (2018). O<sub>2</sub> Plasma and Cation Tuned Nickel Phosphide Nanosheets for Highly Efficient Overall Water Splitting. *Nano Energy*, 54, 82-90.
- [21] Yu, F., Zhou, H., Huang, Y., Sun, J., Qin, F., Bao, J., Goddard III, W.A., Chen, S., Ren, Z. (2018). High-performance bifunctional porous non-noble metal phosphide catalyst for overall water splitting. *Nat. Commun.*, 9(1).
- [22] Bruno, L., Battiato, S., Scuderi, M., Priolo, F., Terrasi, A., Mirabella, S. (2022) Physical insights into alkaline overall water splitting with NiO microflowers electrodes with ultra-low amount of Pt catalyst. *Int. J. Hydrogen Energy*, 47(80), 33988-33998.
- [23] Gong, M., Zhou, W., Tsai, M.-C., Zhou, J., Guan, M., Lin, M.-C., Zhang, B., Hu, Y., Wang, D-Y., Yang, J., Pennycook, S.J., Hwang, B-J., Dai, H. (2014). Nanoscale nickel oxide/nickel heterostructures for active hydrogen evolution electrocatalysis. *Nature Communications*, 5(1).
- [24] Wang, Z., Wang, S., Ma, L., Guo, Y., Sun, J., Zhang, N., Jiang, R. (2021). Water-Induced Formation of Ni<sub>2</sub>P–Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> Interfaces with Superior Electrocatalytic Activity toward Hydrogen Evolution Reaction. *Small*, 17(6), 2006770.
- [25] Labata, M.F., Li, G., Ocon, J., Chuang, P.-Y.A. (2021). Insights on platinum-carbon catalyst degradation mechanism for oxygen reduction reaction in acidic and alkaline media. *J. Power Sources*, 487, 229356.
- [26] Zhai, W., Ma, Y., Chen, D., Ho, C.J., Dai, Z., Qu, Y. (2022). Recent progress on the long-term stability of hydrogen evolution reaction electrocatalysts. *Infomat*, 4, e12357.

## Capítulo 6

### Discusión de los resultados de las medidas de producción de hidrógeno y determinación de las eficiencias faradáicas

#### 6.1 Electrocatalizadores a base de hierro

Una primera medida del volumen de hidrógeno generado, usando el sistema descrito en la *sección 3.7*, se realizó a potencial constante mediante un experimento de cronoamperometría. El potencial utilizado para realizar estas medidas fue el correspondiente a una  $j = -100 \text{ mA cm}^{-2}$ , determinado a partir de las voltametrías lineales obtenidas previamente (ver Figura 6.1.A). Las cronoamperometrías realizadas al potencial determinado en las respectivas voltametrías lineales se muestran en la Figura 6.1.B.



**Figura 6.1.** (A) Voltametrías lineales obtenidas en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M a una velocidad de barrido de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  para los electrocatalizadores a base de hierro. (B) Cronoamperometrías obtenidas al potencial correspondiente a  $j = -100 \text{ mA cm}^{-2}$  para los electrocatalizadores testeados.

A partir de dichas cronoamperometrías se obtiene la carga total asociada a la REH ( $Q_{\text{REH}}$ ) junto a la carga asociada a la doble capa electroquímica ( $Q_{\text{DL}}$ ). Estos valores se encuentran en la Tabla 6.1. Los valores del volumen medido en el gasovolúmetro

(representado como  $V_{exp}$ ) junto con los valores teóricos de hidrógeno producidos ( $V_{teo}$ ) y la eficiencia faradéica se encuentran también en la Tabla 6.1.

**Tabla 6.1.** Valores de los diferentes parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las cronoamperometrías a  $j = -100 \text{ mA cm}^{-2}$ , junto a los valores teóricos y las eficiencias para los electrocatalizadores a base de hierro.

Muestra	$Q_{TOTAL}$ (C)	$Q_{DL}$ (C)	$Q_{REH}$ (C)	$V_{teo}$ (mL)	$V_{exp}$ (mL)	Eficiencia (%)
Fe(10)/CHP700	12,31	3,19	9,12	1,12	0,35	31,1
Fe(10)/CHP900	15,20	2,98	12,22	1,51	0,80	53,0
Fe(20)/CHP700	22,82	3,04	19,78	2,44	1,45	59,4
Fe(20)/CHP900	18,83	2,03	16,8	2,08	1,20	57,7
Fe(30)/CHP700	20,30	3,68	16,62	2,05	0,95	46,3

Lo que se desprende de este tipo de ensayos es que a mayor volumen de hidrógeno producido, la carga asociada a la reacción en estudio es mayor y por lo tanto, la eficiencia faradéica aumenta. Analizando los materiales soportados en el carbón activado CHP700, un aumento del porcentaje de hierro nominal de 10 al 20% implica un aumento del volumen de hidrógeno producido y en consecuencia, un aumento de la eficiencia faradéica. En cambio un aumento al 30% de hierro, la eficiencia faradéica disminuye ya que el volumen de hidrógeno producido es menor. Por lo tanto la mejor eficiencia se obtiene para el electrocatalizador con un 20% de hierro nominal. En el caso de los materiales soportados en el carbón activado CHP900, el pasaje de 10 a 20% de hierro, la eficiencia faradéica aumenta levemente. El electrocatalizador Fe(20)/CHP700 es el que presenta la mejor eficiencia, con un valor del 59,4%. Estos resultados son concordantes con los obtenidos previamente en las voltametrías lineales, ensayos de impedancia electroquímica y cronoamperometrías, ya que los materiales soportados en el carbón activado CHP700 presentan mayor actividad electrocatalítica respecto a los materiales soportados en el carbón CHP900. Y finalmente comparando únicamente los materiales soportados en CHP700, el que contiene un 20% de hierro nominal, es el que presenta mayor actividad

electroquímica. Los volúmenes obtenidos para estos electrocatalizadores son comparables a los obtenidos en otros trabajos empleando el método de medida de volumen de gas desprendido [1-3].

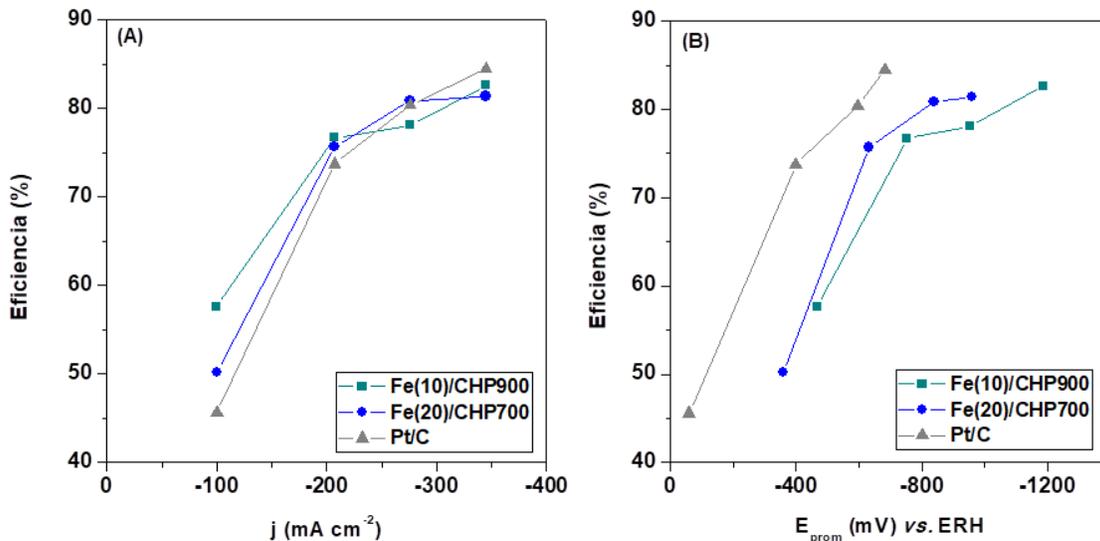
Observando los resultados obtenidos para todos los electrocatalizadores preparados, el volumen de hidrógeno desprendido es menor al valor teórico calculado a partir de la carga asociada a la REH. Este fenómeno puede explicarse por varias razones, como la formación de burbujas en los sitios activos ocupándolos e impidiendo mayor formación, pérdidas de hidrógeno producido, reacción con el oxígeno presente y o generado durante el proceso de electrólisis y la solubilización del hidrógeno en el medio empleado. Otra explicación posible es que ocurran reacciones secundarias de reducción en las regiones de los soportes carbonosos y sobre las partículas de los fosfuros de hierro. La reducción de los iones sulfatos presentes en el medio empleado puede contribuir a la disminución de la eficiencia faradéica [4]. La consecuencia en todos los casos es que las eficiencias faradéicas no llegan al 100%. Por último, en las cronoamperometrías se observa que las corrientes obtenidas durante todo el experimento disminuyen y luego aumenta abruptamente. Esto se debe a la formación de una burbuja en la superficie del electrodo. La formación de dicha burbuja provoca la disminución de la corriente, al momento de liberarse la burbuja, la corriente aumenta. La formación de la burbuja en la superficie del electrodo, disminuye el área electrocatalíticamente activa por un menor número de sitios activos disponibles, en consecuencia la corriente disminuye.

También se determinó el volumen de hidrógeno generado y la eficiencia faradaica para los electrocatalizadores Fe(20)/CHP700, Fe(10)/CHP900 y Pt/C, a partir de ensayos galvanostáticos realizados a diferentes corrientes (-29, -60, -80 y -100 mA). Los principales resultados se muestran en la Tabla 6.2. En dicha tabla se muestran los valores de  $E_{prom}$  (expresado respecto al ERH), la carga  $Q_{REH}$  asociada a la reacción en estudio, el volumen de hidrógeno teórico ( $V_{teo}$ ), el volumen de hidrógeno medido en el gasovolumetro ( $V_{exp}$ ) y la eficiencia faradéica para cada densidad de corriente aplicada en los tres electrocatalizadores ensayados.

**Tabla 6.2.** Valores de los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de los ensayos cronopotenciométricos para los electrocatalizadores basados en hierro y el Pt/C comercial.

<b>Muestra</b>	<b>j</b> <b>(mA cm<sup>-2</sup>)</b>	<b>E<sub>prom</sub></b> <b>(mV vs. ERH)</b>	<b>Q<sub>REH</sub></b> <b>(C)</b>	<b>V<sub>teo</sub></b> <b>(mL)</b>	<b>V<sub>exp</sub></b> <b>(mL)</b>	<b>Eficiencia</b> <b>%</b>
Fe(10)/CHP900	-100,0	-466	50,53	6,25	3,60	57,6
	-206,9	-752	104,67	12,90	9,90	76,7
	-275,9	-952	140,67	17,80	13,90	78,1
	-344,8	-1186	176,67	21,80	18,00	82,6
Fe(20)/CHP700	-100,0	-358	50,68	6,27	3,15	50,2
	-206,9	-632	104,96	12,94	9,80	75,7
	-275,9	-839	140,96	17,44	14,10	80,9
	-344,8	-960	176,96	21,84	17,80	81,4
Pt/C	-100,0	-60	46,00	5,70	2,60	45,6
	-206,9	-398	95,60	11,80	8,70	73,7
	-275,9	-597	131,60	16,30	13,10	80,4
	-344,8	-682	167,60	20,70	17,50	84,5

La representación de la eficiencia faradéica obtenida en función de j se observa en la Figura 6.2.A. En los tres electrocatalizadores se observa que al aumentar la corriente aplicada, la eficiencia aumenta a valores entre 81,4 y 84,5%, estas eficiencias corresponden a un valor de  $j = -344,8 \text{ mA cm}^{-2}$ . Este tipo de comportamiento se observa en los electrolizadores comerciales, donde a mayor corriente aplicada (mayor j) la eficiencia aumenta, esto se debe a que la producción de hidrógeno es mayor y las pérdidas del mismo son menores proporcionalmente (principalmente por disolución en el medio ácido empleado) [5-7].

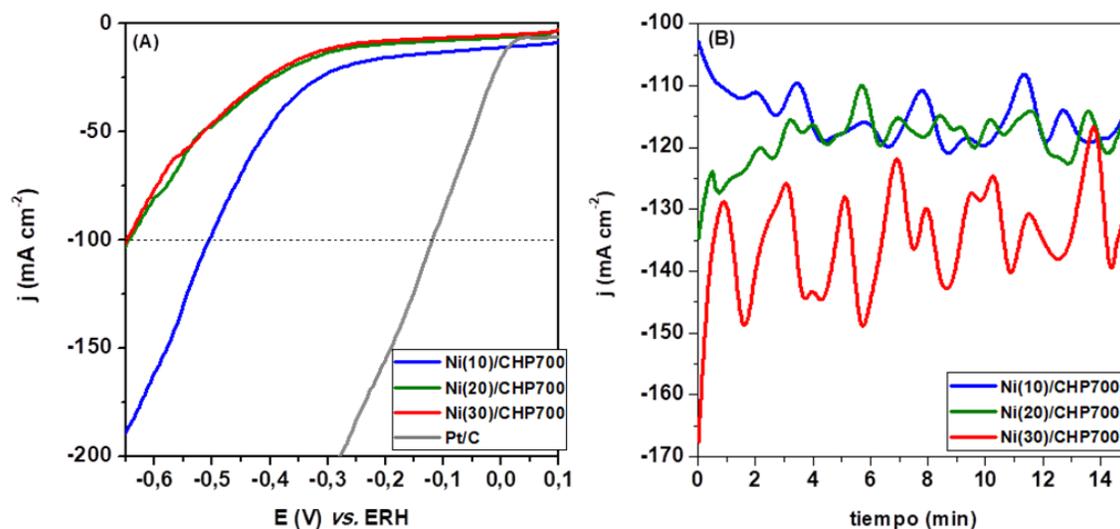


**Figura 6.2.** Representación de las eficiencias faradáicas obtenidas mediante el método cronopotenciostático para los electrocatalizadores a base de hierro y el Pt/C: (A) Eficiencias faradáicas en función de  $j$ , (B) Eficiencias faradáicas en función del potencial promedio.

La representación de la eficiencia faradáica en función del potencial promedio catódico ( $E_{prom}$  respecto al ERH) mostrado en la Figura 6.2.B permite ver que al aumentar el potencial catódico, la eficiencia aumenta. Por último, para obtener la misma eficiencia, el Pt/C necesita de un menor valor de potencial catódico aplicado, seguido del Fe(20)/CHP700 y del Fe(10)/CHP900. En resumen, los electrocatalizadores basados en hierro presentan eficiencias muy similares a las obtenidas para el Pt/C comercial aunque requieren de potenciales catódicos mayores para llegar a la misma eficiencia obtenida para el Pt/C.

## 6.2 Electrocatalizadores a base de níquel

En la Figura 6.3.A se muestran las voltametrías lineales realizadas para todos los electrocatalizadores. Los potenciales representados en las voltametrías están referenciados respecto al ERH. A partir de las voltametrías se determinaron los valores de  $j$  correspondientes a  $-100 \text{ mA cm}^{-2}$ . Las cronoamperometrías realizadas al potencial determinado a partir de las voltametrías lineales, se muestran en la Figura 6.2.B.



**Figura 6.3.** (A) Voltametrías lineales obtenidas en KOH 1 mol L<sup>-1</sup> a una velocidad de barrido de 5 mV s<sup>-1</sup> para los electrocatalizadores a base de níquel. (B) Cronoamperometrías obtenidas al potencial correspondiente a  $j = -100 \text{ mA cm}^{-2}$  para los electrocatalizadores testeados.

Los valores de las cargas totales asociadas a la REH ( $Q_{\text{REH}}$ ) y las cargas asociadas a la doble capa electroquímica ( $Q_{\text{DL}}$ ), se encuentran en la Tabla 6.3. Los valores del volumen medido en el gasovolumetro ( $V_{\text{exp}}$ ) junto con los valores teóricos de hidrógeno producidos ( $V_{\text{teo}}$ ) y la eficiencia faradámica se encuentran también en la Tabla 6.3.

**Tabla 6.3.** Valores de los diferentes parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las cronoamperometrías a  $j = -100 \text{ mA cm}^{-2}$ , junto a los valores teóricos y las eficiencias para los electrocatalizadores a base de níquel.

Muestra	$Q_{\text{TOTAL}}$ (C)	$Q_{\text{DL}}$ (C)	$Q_{\text{REH}}$ (C)	$V_{\text{teo}}$ (mL)	$V_{\text{exp}}$ (mL)	Eficiencia (%)
Ni(10)/CHP700	30,07	4,49	25,58	3,16	2,2	69,6
Ni(20)/CHP700	30,91	2,66	28,25	3,48	2,5	71,8
Ni(30)/CHP700	35,30	2,53	32,77	4,04	3,0	74,3

Aplicando la misma lógica que para los materiales a base de hierro, el aumento del porcentaje de níquel nominal de 10 hasta un 30% implica un aumento del volumen de hidrógeno producido y en consecuencia, un aumento de la eficiencia faradámica. Por lo tanto

el electrocatalizador conteniendo un 30% de níquel, es el que produce un mayor volumen de hidrógeno, y por lo tanto es el que presenta una mayor eficiencia faradámica con un valor del 74,3%. En estos materiales, las eficiencias rondan todas en el entorno de un 70 – 75%. Los resultados obtenidos son concordantes con los obtenidos previamente en las voltametrías lineales, ensayos de impedancia electroquímica y cronoamperometrías. El aumento de níquel de 10 a 30%, aumenta la actividad electrocatalítica, siendo el material con un 30% de níquel el mejor de todos. Los volúmenes obtenidos son comparables a los obtenidos en otros trabajos científicos empleando el método de medida de volumen de gas desprendido [8-10].

Al igual que para los electrocatalizadores a base de hierro, en todas las cronoamperometrías de los materiales de níquel analizados, las corrientes obtenidas durante todo el experimento disminuyen hasta que en cierto punto la corriente aumenta abruptamente volviéndose a repetir el comportamiento descrito. La formación de burbujas en la superficie del electrodo es la que produce estos cambios en las corrientes medidas a lo largo del experimento. La disminución del área electrocatalíticamente activa por la presencia de la burbuja hace que la corriente disminuya.

Observando los resultados obtenidos, al igual que para los electrocatalizadores a base de hierro, en todos los casos, el volumen de hidrógeno desprendido es menor al valor teórico calculado a partir de la carga asociada a la REH. Este fenómeno puede explicarse (y al igual que para los electrocatalizadores a base de hierro) por la ocupación de los sitios activos por la formación de burbujas de hidrógeno. Otras explicaciones pueden ser la solubilización o reacción del hidrógeno producido con el oxígeno presente en el medio alcalino, o por pérdidas de hidrógeno propias del método empleado para su medición (pérdidas en el gasovolúmetro). La posibilidad de que ocurran reacciones secundarias en las regiones de los soportes carbonosos y sobre las partículas de los fosfuros de níquel puede contribuir al fenómeno explicado [4]. La consecuencia en todos los casos es que las eficiencias faradámicas no llegan al 100%.

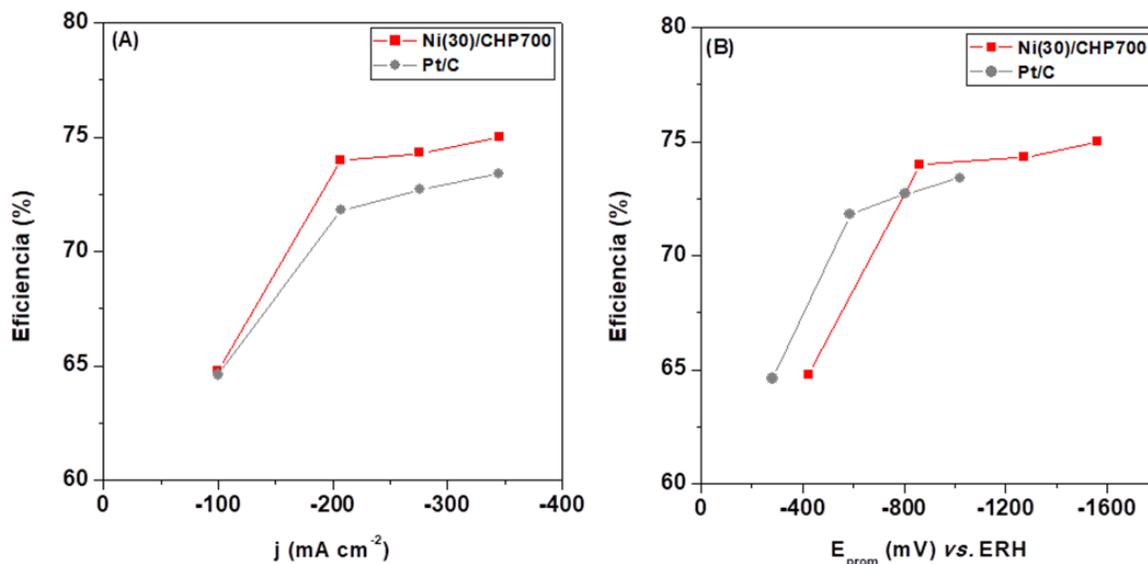
Los ensayos galvanostáticos realizados para los electrocatalizadores Ni(30)/CHP700 y Pt/C realizadas a diferentes corrientes aplicadas muestra la dependencia de la eficiencia faradámica con la corriente aplicada (-29, -60, -80 y -100 mA). Los valores

obtenidos a partir de estos ensayos se muestran en la Tabla 6.4. Los valores tabulados de  $E_{prom}$  (expresado respecto al ERH), la carga  $Q_{REH}$  asociada a la reacción en estudio, el volumen de hidrógeno teórico ( $V_{teo}$ ), el volumen de hidrógeno medido en el gasovolumetro ( $V_{exp}$ ) y la eficiencia faradáica para cada corriente aplicada en ambos electrocatalizadores ensayados. En ambos electrocatalizadores se observa que al aumentar la corriente aplicada las eficiencias faradáicas aumentan a valores cercanos al 75% para un valor de  $j = -344,8 \text{ mA cm}^{-2}$ .

**Tabla 6.4.** Valores obtenidos a partir de los ensayos cronopotenciométricos para los electrocatalizadores Ni(30)/CHP700 y Pt/C comercial.

Muestra	$j$ ( $\text{mA cm}^{-2}$ )	$E_{prom}$ ( $\text{mV vs. ERH}$ )	$Q_{REH}$ (C)	$V_{teo}$ (mL)	$V_{exp}$ (mL)	Eficiencia %
Ni(30)/CHP700	-100,0	-424	49,38	6,10	3,95	64,8
	-206,9	-860	102,36	12,70	9,40	74,0
	-275,9	-1273	138,36	17,10	12,70	74,3
	-344,8	-1562	174,36	21,60	16,20	75,0
Pt/C	-100,0	-282	51,39	6,35	4,10	64,6
	-206,9	-587	106,38	13,10	9,40	71,8
	-275,9	-806	142,38	17,60	12,80	72,7
	-344,8	-1020	178,38	22,10	16,30	73,4

La Figura 6.4.A muestra la representación de la eficiencia faradáica en función de  $j$ . En ambos casos, se observa que la eficiencia faradáica aumenta al aumentar la corriente aplicada llegando a una eficiencia cercana al 75 % para un valor de  $j$  de  $-344,8 \text{ mA cm}^{-2}$ . El aumento de corriente lleva a un aumento de la producción de hidrógeno, a su vez la pérdida de hidrógeno disminuye proporcionalmente (principalmente por disolución del mismo en la solución) provocando un aumento de la eficiencia faradáica



**Figura 6.4.** Representación de las eficiencias faradáicas obtenidas mediante el método cronopotenciostático para el electrocatalizador a base de níquel y el Pt/C: (A) Eficiencias faradáicas en función de  $j$ , (B) Eficiencias faradáicas en función del potencial promedio.

La Figura 6.4.B muestra la eficiencia faradáica en función del potencial catódico promedio ( $E_{prom}$  respecto al ERH). En ambos casos, al aplicar mayores potenciales catódicos, la eficiencia faradáica aumenta. El electrocatalizador Pt/C necesita de un menor sobrepotencial para obtener el mismo valor de eficiencia faradáica. El comportamiento de la eficiencia faradáica en función de la corriente obtenida para el electrocatalizador sintetizado es similar al obtenido para materiales basados en níquel bajo las condiciones de trabajo que se utilizan en un electrolizador comercial y que fueron previamente publicados [11, 12].

### 6.3 Conclusiones parciales

Los electrocatalizadores a base de hierro presentaron una buena producción de hidrógeno obtenida mediante ensayos potenciostáticos. Los electrocatalizadores soportados en el carbón activado a 700 °C dieron mejores resultados reflejados en mayores eficiencias faradáicas. Las mejores eficiencias se obtuvieron con los electrocatalizadores que contienen

un 20% de hierro nominal para los dos soportes carbonosos, con eficiencias cercanas al 60%.

Los ensayos galvanostáticos realizados en los electrocatalizadores Fe(20)/CHP700 y Fe(10)/CHP900 mostraron que presentan eficiencias similares al Pt/C cercanas al 84% para un valor de  $j = -344,8 \text{ mA cm}^{-2}$ , y que la eficiencia aumenta al aumentar la corriente aplicada. Se demostró que para obtener la misma eficiencia que el Pt/C es necesario aplicar potenciales catódicos superiores al aplicado al Pt/C.

Los electrocatalizadores a base de níquel demostraron una buena producción de hidrógeno obtenidos mediante ensayos potencioestáticos, las eficiencias obtenidas se encuentran en el entorno del 70 – 75%. Se observó que la eficiencia obtenida es mayor cuando el porcentaje de níquel aumentó de 10 a 30%.

Los ensayos galvanostáticos mostraron que el electrocatalizador Ni(30)/CHP700 presenta eficiencia similar al Pt/C, cercanas al 75% para un valor de  $j = -344,8 \text{ mA cm}^{-2}$ , y la eficiencia aumenta cuando la corriente aplicada es mayor. Para obtener la misma eficiencia que el Pt/C, se demostró que es necesario aplicar un potencial catódico superior.

## 6.4 Referencias bibliográficas

- [1] Wang, S., Yang, P., Sun, X., Xing, H., Hu, J., Chen, P., Cui, Z., Zhu, W., Ma, Z. (2021). Synthesis of 3D heterostructure Co-doped Fe<sub>2</sub>P electrocatalyst for overall seawater electrolysis. *Appl. Catal. B: Environ.*, 297, 120386.
- [2] Zhao, X., Zhang, Z., Cao, X., Hu, J., Wu, X., Ng, A.Y.R., Lu, G.-P., Chen, Z. (2019). Elucidating the Sources of Activity and Stability of FeP Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reactions in Acidic and Alkaline Media. *Appl. Catal. B: Environ.*, 260, 118156.
- [3] Huang, Z., Lv, C., Chen, Z., Chen, Z., Tian, F., & Zhang, C. (2015). One-pot synthesis of diiron phosphide/nitrogen-doped graphene nanocomposite for effective hydrogen generation. *Nano Energy*, 12, 666–674.
- [4] Kempler, P.A., Nielander, A.C. (2023). Reliable reporting of Faradaic efficiencies for electrocatalysis research. *Nat. Commun.*, 14, 1158.
- [5] Sapountzi, F.M., Orlova, E.D., Sousa, J.P.S., Salonen, L.M., Lebedev, O.I., Zafeiropoulos, G., Tsampas, M.N., Niemantsverdriet, J.W., Kolen'ko, Y.V. (2020). FeP Nanocatalyst with Preferential [010] Orientation Boosts the Hydrogen Evolution Reaction in Polymer-Electrolyte Membrane Electrolyzer. *Energy Fuels*, 34(5), 6423–6429.
- [6] Smolinka, T., Garche, J. (2021) *Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications: Hydrogen Production by Water Electrolysis*. Elsevier.
- [7] Yodwong, B., Guilbert, D., Phattanasak, M., Kaewmanee, W., Hinaje, M., Vitale, G. (2020). Faraday's Efficiency Modeling of a Proton Exchange Membrane Electrolyzer Based on Experimental Data, *Energies*, 13(18), 1-14.
- [8] Lin, Y., Pan, Y., Liu, S., Sun, K., Cheng, Y., Liu, M., Wang, Z., Li, X., Zhang, J. (2019). Construction of Multi-Dimensional Core/Shell Ni/NiCoP Nano-Heterojunction for Efficient Electrocatalytic Water Splitting. *Appl. Catal. B: Environ.*, 259, 118039.
- [9] Li, J., Li, J., Zhou, X., Xia, Z., Gao, W., Ma, Y., Qu, Y. (2016). Highly Efficient and Robust Nickel Phosphides as Bifunctional Electrocatalysts for Overall Water-Splitting. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8(17), 10826–10834.

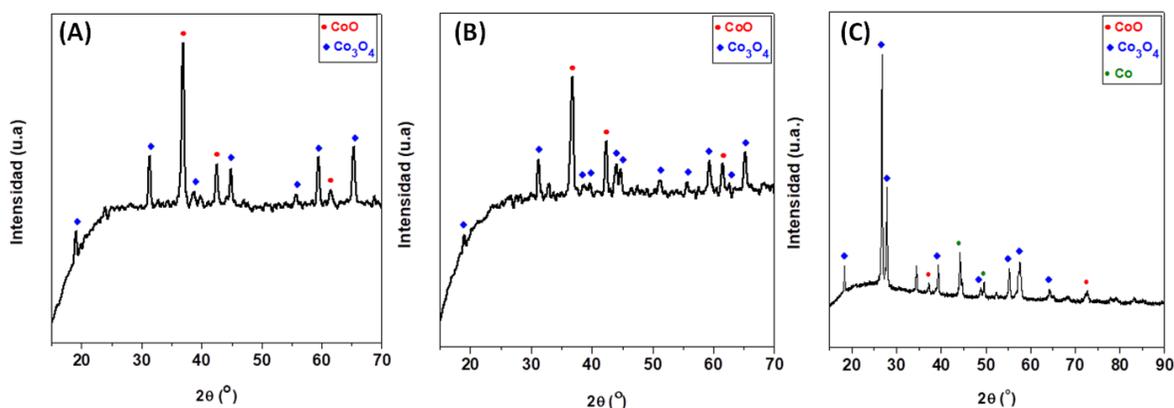
- [10] Yu, X., He, X., Li, R., Gou, X. (2021). One-step synthesis of amorphous nickel iron phosphide hierarchical nanostructures for water electrolysis with superb stability at high current density. *Dalton Trans.*, 50(23), 8102–8110.
- [11] Yu, X., Yu, Z.-Y., Zhang, X.-L., Zheng, Y.-R., Duan, Y., Gao, Q., Wu, R., Sun, B., Gao, M.-R., Wang, G., Yu, S.-H. (2019). A “Superaerophobic” Nickel Phosphide Nanoarray Catalyst for Efficient Hydrogen Evolution at Ultra-High Current Densities. *J. Am. Chem. Soc.*, 141, 7537–7543.
- [12] Putri L.K., Ng B-J., Yeo R.Y.Z., Ong W-J., Mohamed A.R., Chai S-P. (2023). Engineering nickel phosphides for electrocatalytic hydrogen evolution: A doping perspective. *J. Chem. Eng.*, 461, 141845.

## Capítulo 7

# Discusión de los resultados de las caracterizaciones fisicoquímicas y electroquímicas de los electrocatalizadores para la REO

### 7.1 Caracterizaciones fisicoquímicas

En la Figura 7.1 se muestran los difractogramas de los materiales a base de cobalto. Los materiales denominados  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-3}$  y  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-6}$  están compuestos de una mezcla de fases de óxidos de cobalto del tipo  $\text{CoO}$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . En ambos materiales los picos característicos asociados a la presencia de  $\text{CoO}$  se encuentran a  $37, 42,5$  y  $61,5^\circ$  respectivamente (planos 111, 200 y 311) [1, 2, 3]. La presencia de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en estos materiales es variable, siendo mayor en el material  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-6}$  donde se observa un aumento de picos asociados a dicha fase. En el material  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-3}$  aparecen los picos característicos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $19, 31, 38,5, 45, 56, 59,5$  y  $65,5^\circ$  respectivamente (planos 111, 220, 400, 222, 511, 440 y 620). El material  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-6}$  presenta nuevos picos característicos de la fase  $\text{Co}_3\text{O}_4$  a  $37,5, 40, 44, 51$  y  $63^\circ$  respectivamente (planos 311, 222, 422, 511, 440 y 620) [1, 3, 4].



**Figura 7.1.** Difractogramas de los materiales a base de cobalto: (A)  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-3}$ , (B)  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-6}$ , (C)  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-12}$ .

El material  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-12}$  presenta las mismas fases de óxidos de cobalto ( $\text{CoO}$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) y la presencia de cobalto metálico en la estructura. La presencia de las fases  $\text{CoO}$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$  son menores, se ve porque la cantidad de picos asociadas a dichas fases disminuyen en el difractograma. Los picos correspondientes a  $\text{CoO}$  se encuentran a  $37$  y  $72,5^\circ$  respectivamente (planos 111 y 311), los picos correspondientes a  $\text{Co}_3\text{O}_4$  se ubican a  $19, 27, 28, 40, 45, 48, 55, 57,5, 63$  y  $64,5^\circ$  respectivamente (planos 111, 220, 311, 222, 400, 422, 511, 440 y 620). Los picos correspondientes al cobalto metálico se encuentran a  $44,5$  y  $50^\circ$  respectivamente (planos 111 y 200) [2, 3].

Los resultados del análisis textural para los materiales a base de cobalto se muestran en la Tabla 7.1. Este tipo de materiales presentan bajas áreas superficiales  $S_{\text{BET}}$ . Se observa que a mayor cantidad de cobalto presente en el material, el área disminuye. Los valores de las áreas son de  $6,9, 4,4$  y  $1,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  para los tres materiales sintetizados.

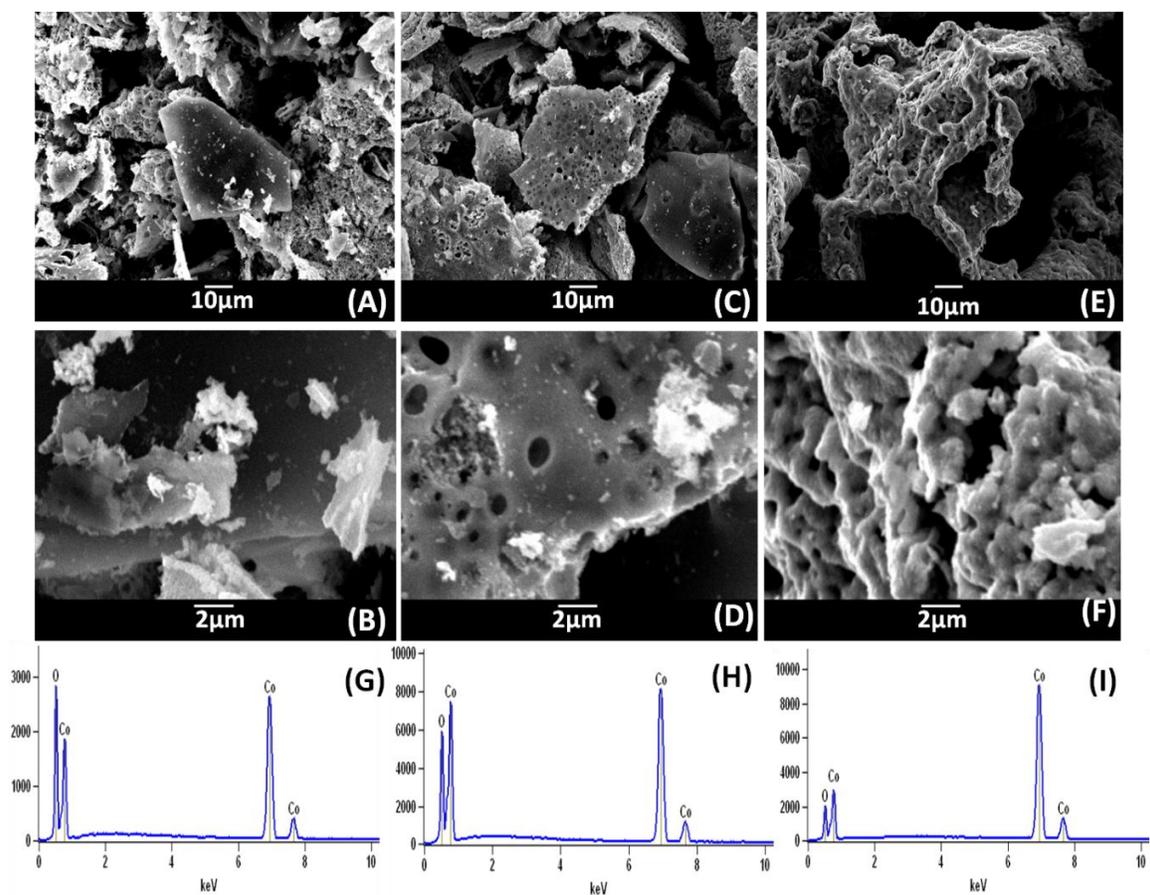
**Tabla 7.1.** Análisis textural de los materiales a base de cobalto.

Muestra	Textural	
	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	$d_p$ (nm)
$\text{Co}_x\text{O}_y_{-3}$	6,9	20,3
$\text{Co}_x\text{O}_y_{-6}$	4,4	22,1
$\text{Co}_x\text{O}_y_{-12}$	1,1	127,1

El tamaño de poro para estos materiales muestra que los materiales  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-3}$  y  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-6}$  son mesoporosos, su tamaño es de  $20,3$  y  $22,1$  nm respectivamente. El tamaño de poro de estos materiales se compara con los obtenidos por Al-Senani et al. [1] donde los tamaños de poro para materiales formados por  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{CoO}$  son de unos  $10\text{nm}$ . El material  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-12}$  es macroporoso con un tamaño de poro de  $127,1$  nm. Se observa un aumento considerable del tamaño de poro al aumentar a  $30\%$  la cantidad de cobalto presente en el material. La formación de cobalto metálico por el agregado de mayor cantidad de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (agente oxidante) produce el aumento de tamaño del poro, hecho demostrado por Lv et al. [2]. En los materiales sintetizados, si bien presentan bajas áreas  $S_{\text{BET}}$ , compensan con poros de mayor tamaño que facilitan la difusión de los iones y moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  a su superficie.

Se verá más adelante la importancia de una buena difusión a los sitios activos de los materiales, para lograr una mayor actividad electrocatalítica.

Las micrografías de SEM para los materiales a base de cobalto se muestran en la Figura 7.2. Las partículas presentes en los materiales  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-3}$  y  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-6}$  son micrométricas, de unos 50  $\mu\text{m}$  de tamaño y de formas variables. En ambos materiales se conserva el soporte donde se observan las partículas de los óxidos formados. El soporte donde se encuentran depositadas las partículas de cobalto está formado por carbono proveniente del EDTA agregado en la síntesis. Las partículas de los óxidos se encuentran incrustadas en el soporte y son de unos 10  $\mu\text{m}$  de tamaño. En la superficie del material  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-6}$  se comienza a ver que el soporte comienza a destruirse por la presencia de porosidad en la estructura. Esto se explica por el aumento del agente oxidante agregado durante la síntesis. El material  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-12}$  muestra partículas de mayor tamaño respecto a las anteriores (unos 100  $\mu\text{m}$ ) y de formas variables. El soporte en este caso ya desapareció producto de la gran cantidad de agente oxidante agregado y como resultado se observan partículas huecas con grandes poros. Las estructuras están compuestas únicamente por óxidos de cobalto. Se verá la importancia de poros de mayor tamaño cuando se realice la evaluación electroquímica de los materiales.



**Figura 7.2.** Micrografías de SEM para los materiales a base de cobalto: (A, B)  $\text{Co}_x\text{O}_{y_3}$ , (C, D)  $\text{Co}_x\text{O}_{y_6}$ , (E, F)  $\text{Co}_x\text{O}_{y_{12}}$ . EDS para los materiales a base de cobalto: (G)  $\text{Co}_x\text{O}_{y_3}$ , (H)  $\text{Co}_x\text{O}_{y_6}$ , (I)  $\text{Co}_x\text{O}_{y_{12}}$ .

La Tabla 7.2 muestra los resultados de los ensayos de EDS sobre las partículas. A nivel atómico muestra que en los 3 materiales, las partículas están formadas por Co y O con diferentes relaciones atómicas. Se observa una disminución de la cantidad de átomos de O y un aumento de los átomos de Co al aumentar la cantidad de agente oxidante ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) en los 3 materiales. El material  $\text{Co}_x\text{O}_{y_3}$  tiene una relación de 2 átomos de O por cada átomo de Co mientras que la relación atómica del material  $\text{Co}_x\text{O}_{y_{12}}$  es de 0,65 átomos de O por cada 2 átomos de Co. El material  $\text{Co}_x\text{O}_{y_6}$  tiene una relación atómica intermedia de 1 átomo de O por cada átomo de Co. Esta variación en la relación atómica es concordante con los resultados obtenidos en los DRX. En los materiales  $\text{Co}_x\text{O}_{y_3}$  y  $\text{Co}_x\text{O}_{y_6}$

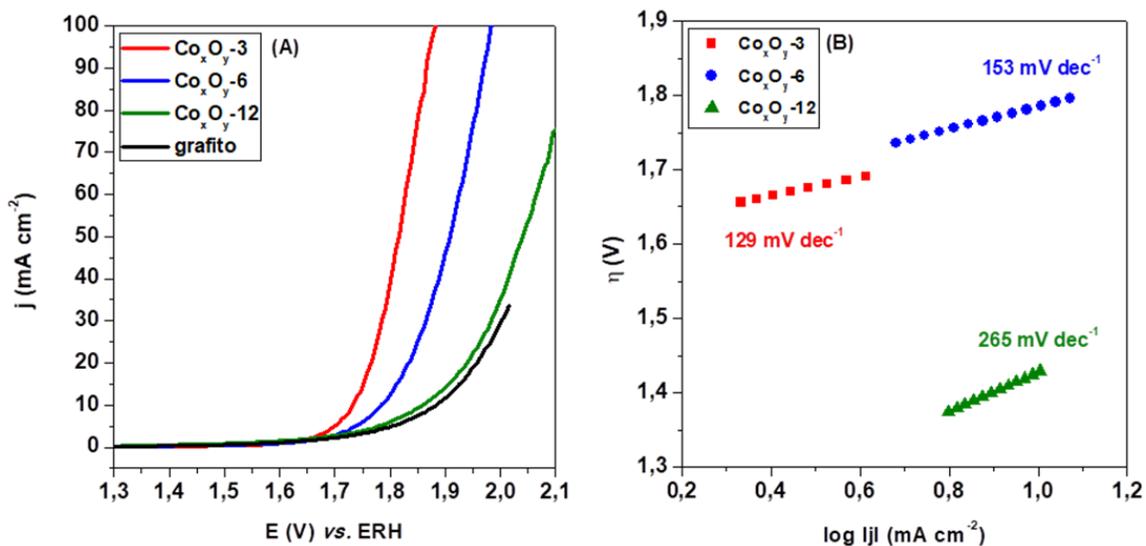
predominan las fases de los óxidos CoO y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, en cambio en el material Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>\_12 predomina la fase de Co metálica.

**Tabla 7.2.** Proporción másica y atómica obtenida a partir de EDS para los materiales a base de cobalto realizados en la zona de la micropartícula.

Muestra	Proporción másica (%)			Proporción atómica (%)		
	C	O	Co	C	O	Co
CoxOy_3	2,9	33,5	63,6	5,9	61,7	32,4
CoxOy_6	0,0	22,8	77,2	0,0	50,0	50,0
CoxOy_12	0,0	16,1	83,9	0,0	39,4	60,6

## 7.2 Caracterizaciones electroquímicas en medio ácido

Las voltametrías lineales realizadas para los electrocatalizadores junto con el grafito empleado como soporte en el electrodo de trabajo se muestran en la Figura 7.3.A. Los potenciales representados se encuentran referidos respecto al ERH. Para todos los electrocatalizadores se observa una primera zona a bajos potenciales aplicados donde los valores de  $j$  son constantes, la formación de la doble capa electroquímica por la adsorción de las moléculas de H<sub>2</sub>O a los sitios activos de los electrocatalizadores es la responsable de los bajos valores de  $j$  obtenidos. A potenciales mayores al potencial de inicio ( $E_{inicio}$ ), se encuentra una segunda zona donde los valores de  $j$  aumentan, la reacción de formación de oxígeno se está dando. Para los tres electrocatalizadores, el  $E_{inicio}$  se encuentra en el entorno de los +1700 mV. La voltametría correspondiente al grafito muestra muy baja actividad, y a potenciales cercanos a los +1900 mV comienza a verse la producción de oxígeno.



**Figura 7.3.** (A) Voltametría lineal obtenida en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M a una velocidad de barrido de 5 mV s<sup>-1</sup> para los electrocatalizadores a base de cobalto. (B) Gráfico de Tafel obtenido a partir de las voltametrías presentadas en (A). Los valores de la pendiente de Tafel se indican sobre las rectas correspondientes.

Los potenciales de inicio ( $E_{\text{inicio}}$  respecto al ERH) determinados para cada electrocatalizador a partir de las voltametrías lineales se determinaron mediante el método analítico previamente descrito en la sección 3.6.3. Estos valores se muestran en la Tabla 7.3 junto con los valores de los sobrepotenciales  $\eta_{+50}$  necesarios para obtener las densidades de corriente de + 50 mA cm<sup>-2</sup>. De las voltametrías lineales, el electrocatalizador Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>\_3 es el que tiene un menor valor de  $E_{\text{inicio}}$  y  $\eta_{+50}$ . El electrocatalizador Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>\_6 presenta valores de  $E_{\text{inicio}}$  y  $\eta_{+50}$  un poco mayores pero sigue produciendo elevadas densidades de corriente. En cambio, el electrocatalizador Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>\_12 es el que tiene un peor comportamiento ya que los valores de  $E_{\text{inicio}}$  y  $\eta_{+50}$  son mucho más elevados que los otros materiales, y la densidad de corriente que produce es mucho menor (asemejándose a la obtenida por el grafito).

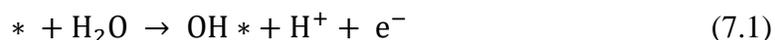
**Tabla 7.3.** Valores de los parámetros electrocatalíticos determinados a partir de experimentos de voltametría lineal realizados a una velocidad de barrido de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , para los electrocatalizadores a base de cobalto ensayados en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

<b>Muestra</b>	<b><math>E_{\text{inicio REO}}</math> (mV vs. ERH)</b>	<b><math>\eta_{+50}</math> (mV)</b>	<b>Tafel (mVdec<sup>-1</sup>)</b>
$\text{Co}_x\text{O}_y\_3$	1669	1816	129
$\text{Co}_x\text{O}_y\_6$	1758	1906	153
$\text{Co}_x\text{O}_y\_12$	1822	2040	265

**Nota:** El sobrepotencial  $\eta_{+50}$  se refiere al sobrepotencial asociado para la obtención de la densidad de corriente de  $+50 \text{ mA cm}^{-2}$  para la REO en un electrodo.

Las pendientes de Tafel determinadas en la región donde comienza la REO (valores en el entorno del  $E_{\text{inicio}}$ ) se muestran en la Tabla 7.3. El electrocatalizador  $\text{Co}_x\text{O}_y\_3$  presenta una menor pendiente de Tafel, seguido del electrocatalizador  $\text{Co}_x\text{O}_y\_6$ , cuyo valor es cercano al obtenido para  $\text{Co}_x\text{O}_y\_3$ . Sin embargo para el electrocatalizador  $\text{Co}_x\text{O}_y\_12$ , el valor de la pendiente de Tafel es mucho mayor. Con respecto a la cinética asociada a la reacción en estudio, se observa que los electrocatalizadores  $\text{Co}_x\text{O}_y\_3$  y  $\text{Co}_x\text{O}_y\_6$  presentan menores valores de pendiente mostrando una cinética mayor respecto al electrocatalizador  $\text{Co}_x\text{O}_y\_12$ , resultado que es coherente con el obtenido en las voltametrías lineales. Los valores de  $E_{\text{inicio}}$  y pendiente de Tafel obtenidos para los electrocatalizadores sintetizados son similares a los obtenidos previamente en trabajos publicados para electrocatalizadores  $\text{Co}_3\text{O}_4$  de tipo comerciales y soportados en carbones y óxidos de titanio [5-7].

Hay dos posibles mecanismos asociados a la REO, donde en ambos casos las primeras dos etapas son iguales. La primera etapa es fundamental que ocurra para la formación del oxígeno en el ánodo, esta implica la adsorción de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  a los sitios activos (\*), donde en estos queda adsorbido el  $\text{OH}^-$  y se libera el  $\text{H}^+$  en el medio (ecuación 7.1).



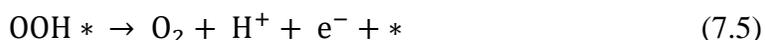
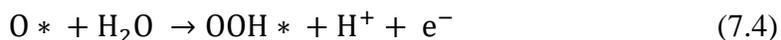
El  $\text{OH}^-$  adsorbido se transforma en O adsorbido a partir de la oxidación del  $\text{OH}^-$  en el sitio activo liberando el otro  $\text{H}^+$  que forma parte de la molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  (ecuación 7.2).



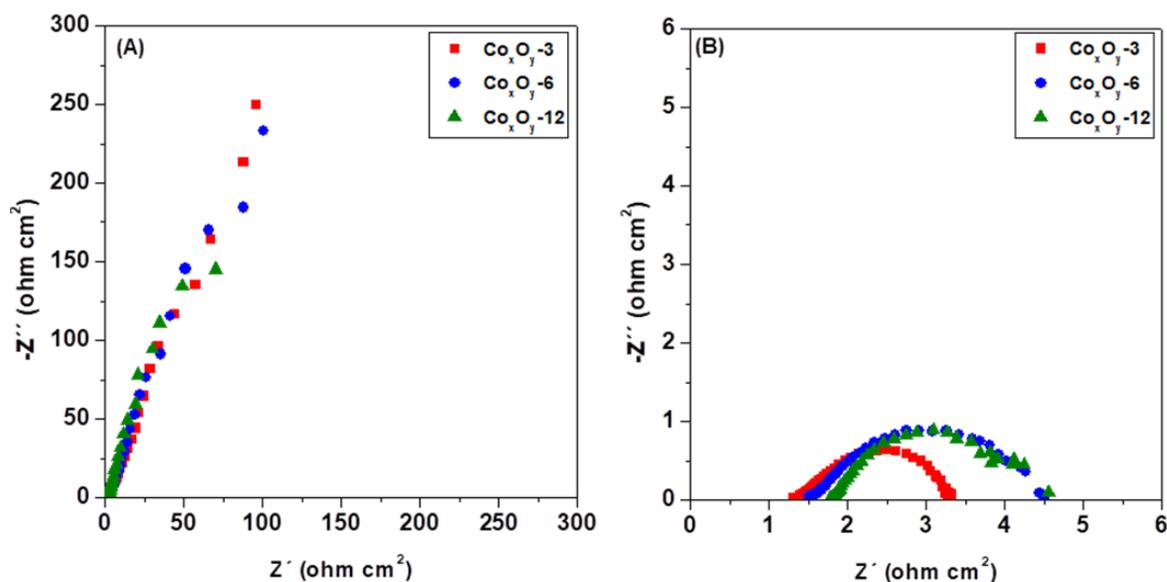
El primer mecanismo de formación de oxígeno involucra la reacción de dos O adsorbidos en sitios activos contiguos, donde el oxígeno se libera y los sitios activos se liberan (ecuación 7.3).



En el otro mecanismo, el O adsorbido reacciona con una molécula de H<sub>2</sub>O del medio formando el intermediario OOH adsorbido en el sitio activo (ecuación 7.4). Finalmente, el OOH adsorbido se oxida a oxígeno que se libera desocupando el sitio activo (ecuación 7.5) [8-11].



Los diagramas de Nyquist obtenidos a potenciales constantes de + 1515 y + 1920 mV (respecto al ERH) a partir de los ensayos de EIE se muestran en la Figura 7.4. Ambos diagramas corresponden a valores de j de + 0,62 y + 50 mA cm<sup>-2</sup> y se encuentran normalizados por el área del electrodo. En los dos diagramas representados se observa la presencia de dos semicírculos, el primero a frecuencias elevadas, de diámetro constante para cada electrocatalizador ensayado, mientras que el segundo se encuentra a bajas frecuencias. Este segundo es de diámetro variable según el tipo de electrocatalizador sintetizado. Las resistencias asociadas a los dos semicírculos están asociadas a procesos de transferencia de carga. La resistencia asociada al primer semicírculo (R<sub>TC1</sub>) es constante con un valor de 0,1 Ω cm<sup>2</sup> aproximadamente y es característico del tipo de material sintetizado. La resistencia asociada al segundo semicírculo (R<sub>TC2</sub>) se debe a la REO. La resistencia asociada a la solución empleada (R<sub>S</sub>) con un valor cercano a 1,5 Ω cm<sup>2</sup> es la misma para todos los electrocatalizadores ensayados.

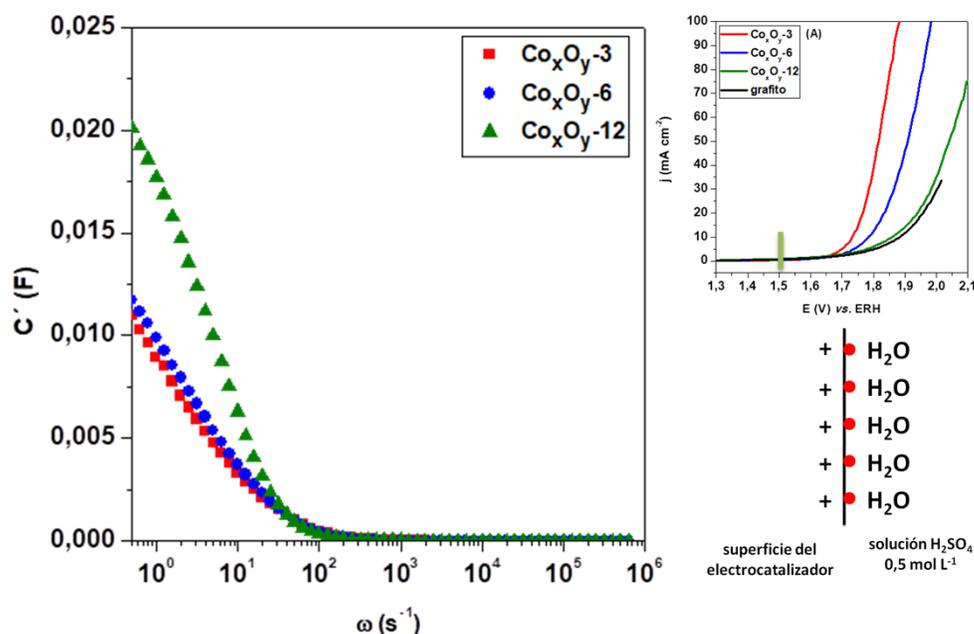


**Figura 7.4.** (A) Diagramas de Nyquist para los electrocatalizadores a base de cobalto obtenidos al sobrepotencial necesario para alcanzar una  $j = + 0,62 \text{ mA cm}^{-2}$ . (B) Diagramas de Nyquist para los electrocatalizadores a base de cobalto obtenidos al sobrepotencial necesario para alcanzar una  $j = + 50 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Analizando la variación de los diagramas al variar el potencial aplicado, el primer semicírculo no varía su valor de  $R_{TC1}$ . Esto es debido a que esta resistencia únicamente depende del tipo de material ensayado. El segundo semicírculo si presenta variación al cambiar el potencial aplicado. Al aumentar el potencial, este disminuye el valor de su resistencia. Al aplicar un potencial de + 1515 mV (Figura 7.4.A), se observa que el segundo semicírculo no se cierra porque a ese potencial no comenzó a producirse oxígeno. Al aplicar un potencial de + 1920 mV (Figura 7.4.B), este semicírculo se cierra completamente producto de la producción de oxígeno por parte del material ensayado. Observando los diagramas de Nyquist, el electrocatalizador  $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-3}$  tiene un menor valor de  $R_{TC2}$  respecto a los electrocatalizadores  $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-6}$  y  $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-12}$ , cuyos valores de resistencia son de 2, 3 y 3  $\Omega \text{ cm}^2$  respectivamente. Estos valores de resistencias son similares a los obtenidos para electrocatalizadores  $\text{Co}_3\text{O}_4$  comercial y sintetizados [5].

Los diagramas de Bode realizados a un potencial constante de + 1515 mV (respecto al ERH) para los electrocatalizadores se muestran en la Figura 7.5. El diagrama se realiza

para un potencial donde la REO no se produce. Para cada electrocatalizador, la capacidad se obtiene a partir del corte de la curva con el eje y. Todos los electrocatalizadores presentan bajas capacidades, sin embargo el electrocatalizador  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-12}$  tiene una capacidad superior a los electrocatalizadores  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-3}$  y  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-6}$  (las capacidades de estos últimos son cercanas entre sí).



**Figura 7.5.** Diagramas de Bode a potencial constante para los electrocatalizadores a base de cobalto ensayados en medio ácido.

Las capacidades expresadas en función de la masa depositada en el electrodo (capacidad específica), o en función del área superficial específica  $S_{\text{BET}}$  de cada electrocatalizador (capacidad superficial) se muestran en la Tabla 7.4. Esta capacidad superior se evidencia más cuando se la expresa en función del área  $S_{\text{BET}}$ . Al disminuir el área  $S_{\text{BET}}$  y como todos presentan capacidades cercanas entre sí, la capacidad superficial es mayor. Este resultado es muy importante para comprender la diferencia en la actividad electrocatalítica, recordando que es fundamental una buena difusión hacia los sitios activos de las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ , como se vio en los mecanismos asociados a la formación de oxígeno mediante la REO. Los resultados obtenidos en los ensayos de SEM respaldan lo observado en los diagramas de Bode, donde se ve que el electrocatalizador  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-12}$  tiene

una estructura macroporosa mientras que los otros electrocatalizadores tienen poros de menor tamaño.

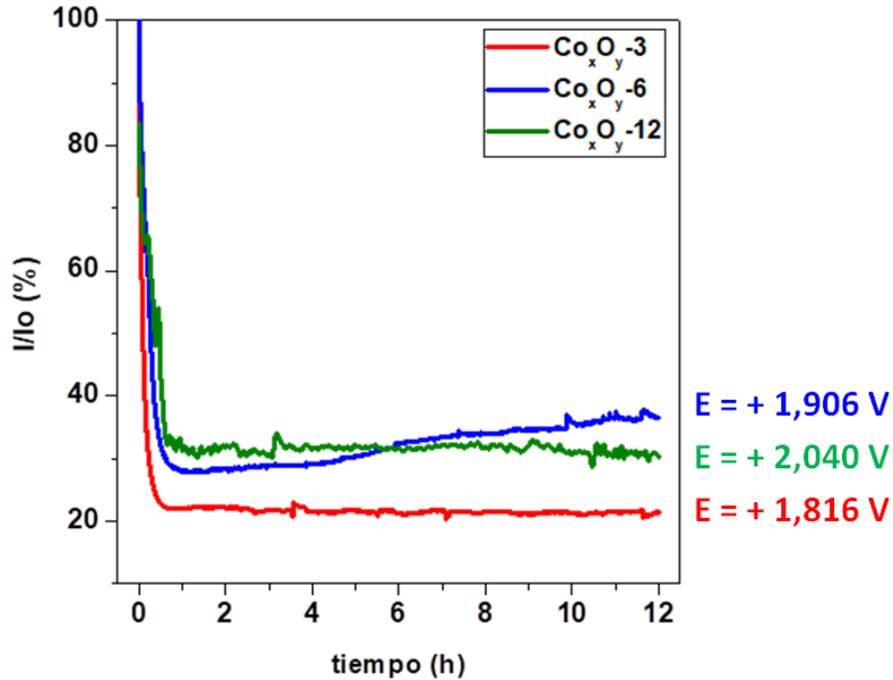
**Tabla 7.4.** Valores obtenidos de capacidad, capacidad específica y capacidad superficial a partir de los diagramas de Bode para los electrocatalizadores a base de cobalto en medio ácido.

Muestra	C' (F)	C (F g <sup>-1</sup> )	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	C (μF cm <sup>-2</sup> )
Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub> _3	0,0110	6,72	6,9	97,4
Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub> _6	0,0117	7,20	4,4	163,6
Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub> _12	0,0201	12,27	1,1	1115,5

Las capacidades se obtienen por la polarización de la superficie del electrocatalizador, paso fundamental para la formación de la doble capa electroquímica. En estos materiales, principalmente en el electrocatalizador Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>\_12, a pesar de tener baja S<sub>BET</sub>, presenta en la estructura una elevada concentración de sitios activos por la mayor cantidad de cobalto en su estructura. Una mayor cantidad de sitios activos disponibles explica que tenga una mayor capacidad en comparación con los otros electrocatalizadores. Los otros electrocatalizadores presentan mayores áreas S<sub>BET</sub> pero como la cantidad de cobalto en la estructura es menor, como resultado presentan menores capacidades. Mayor cantidad de sitios activos en el electrocatalizador implica una mayor polarización de la superficie, en consecuencia la capacitancia es mayor. La superficie de los electrocatalizadores se encuentra cargada positivamente, las moléculas de H<sub>2</sub>O se adsorben a los sitios activos mediante la interacción con el oxígeno, específicamente se adsorben los OH<sup>-</sup> y los H<sup>+</sup> que están en las moléculas de H<sub>2</sub>O se liberan en el medio ácido presente. Esta interacción permite la formación de la doble capa electroquímica. Una mayor adsorción de H<sub>2</sub>O a los sitios activos implica mayor producción de oxígeno ya que en estos sitios ocurre la oxidación del H<sub>2</sub>O a O<sub>2</sub>, este paso es el primero y fundamental ya que es la etapa limitante del proceso [9, 11, 12]. Hay que notar que si bien el electrocatalizador Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>\_12 presenta mayor cantidad de sitios activos disponibles, la actividad electrocatalítica es la menor de todas. Esto se puede explicar porque los sitios activos están muy aglomerados y la adsorción de las moléculas de H<sub>2</sub>O impide que los sitios activos cercanos puedan ser

utilizados a la vez, dando como resultado que el electrocatalizador no tenga tantos sitios activos disponibles para la electrocatálisis.

Las cronoamperometrías de los electrocatalizadores realizadas al potencial correspondiente a  $j = + 50 \text{ mA cm}^{-2}$  obtenidos a partir de las voltametrías lineales se muestran en la Figura 7.5. En todos los electrocatalizadores, la actividad electrocatalítica disminuye durante la primera hora y luego se estabiliza con pequeñas fluctuaciones en la corriente medida. Los electrocatalizadores  $\text{Co}_x\text{O}_y_3$  y  $\text{Co}_x\text{O}_y_{12}$  luego de la disminución inicial de la corriente, muestran estabilidad de la misma a lo largo de las 12 horas del experimento. La retención final de la corriente se encuentra entre 20 y 35% para los tres electrocatalizadores. El electrocatalizador  $\text{Co}_x\text{O}_y_3$  presenta mayor estabilidad a lo largo de las 12 horas con un valor de retención de la corriente de un 20%, le sigue en estabilidad el  $\text{Co}_x\text{O}_y_{12}$  cuya retención luego de 12 horas es de 30%. El electrocatalizador  $\text{Co}_x\text{O}_y_6$  a diferencia de los otros electrocatalizadores, a partir de la cuarta hora de ensayo, la corriente empieza a aumentar llegando a un valor final de retención de un 35% mostrando cierta inestabilidad en la corriente producida y siendo el material con peores resultados en términos de estabilidad. El resultado de estabilidad es concordante con las voltametrías lineales obtenidas donde se observa mayor actividad en el electrocatalizador  $\text{Co}_x\text{O}_y_3$ . En comparación con resultados reportados, la retención de la actividad y estabilidad de estos materiales es muy similar a electrocatalizadores tipo  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [5].

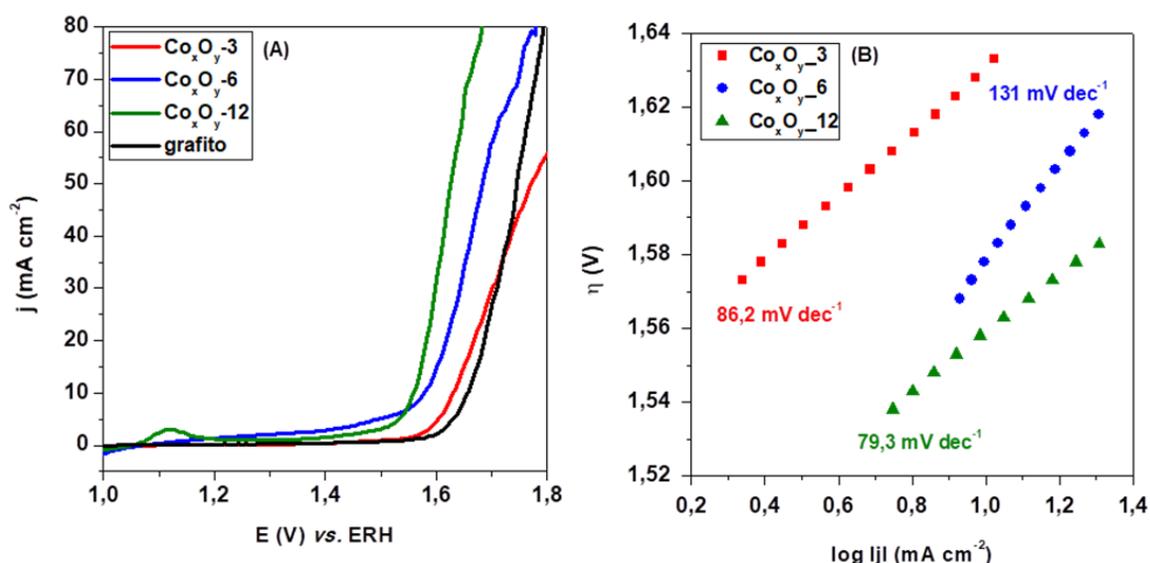


**Figura 7.6.** Cronoamperométricas obtenidas al potencial correspondiente a  $j = + 50 \text{ mA cm}^{-2}$  por 12 horas para los electrocatalizadores a base de cobalto. Los potenciales están referidos respecto al ERH.

### 7.3 Caracterizaciones electroquímicas en medio básico

La Figura 7.7.A muestra las voltametrías lineales para los electrocatalizadores junto con el grafito empleado como soporte en el electrodo de trabajo. Los potenciales se encuentran representados respecto al ERH. En los tres electrocatalizadores se observa una primera región a bajos potenciales aplicados la densidad de corriente es baja y se mantiene constante, esto se debe a la formación de la doble capa electroquímica por la adsorción de los iones  $OH^-$  a los sitios activos de los electrocatalizadores. En la segunda región ubicada a potenciales mayores al potencial de inicio ( $E_{inicio}$ ), la densidad de corriente aumenta debido a la formación de oxígeno. Los tres electrocatalizadores muestran valores de  $E_{inicio}$  en el entorno de los +1500 mV. La voltametría correspondiente al grafito muestra muy baja actividad electrocatalítica, por lo que recién a potenciales superiores a +1600 mV comienza a verse la producción de oxígeno. Los electrocatalizadores  $Co_xO_y_6$  y  $Co_xO_y_{12}$  muestran mayor actividad que el grafito, en cambio el electrocatalizador  $Co_xO_y_3$  tiene densidades de

corriente similares al grafito, evidenciando la menor actividad electrocatalítica de todos los materiales ensayados.



**Figura 7.7.** (A) Voltametría lineal obtenida en KOH 1 M a una velocidad de barrido de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  para los electrocatalizadores a base de cobalto. (B) Gráfico de Tafel obtenido a partir de las voltametrías presentadas en (A). Los valores de la pendiente de Tafel se indican sobre las rectas correspondientes.

Los potenciales de inicio para los electrocatalizadores ( $E_{\text{inicio}}$  respecto al ERH) se determinaron mediante el método analítico previamente descrito en la sección 3.6.3. Dichos valores se muestran en la Tabla 7.5 junto con los valores de los sobrepotenciales  $\eta_{+50}$  necesarios para obtener las densidades de corriente de  $+50 \text{ mA cm}^{-2}$ . A partir de los datos obtenidos, el electrocatalizador  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-12}$  es el que tiene un menor valor de  $E_{\text{inicio}}$  y  $\eta_{+50}$ , seguido del electrocatalizador  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-6}$  con valores un poco mayores. Por último, el electrocatalizador  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-3}$  tiene los peores valores de  $E_{\text{inicio}}$  y  $\eta_{+50}$ , siendo estos más elevados que los otros materiales. Las densidades de corrientes producidas por este último es muy similar a la obtenida con el grafito.

**Tabla 7.5.** Datos obtenidos a la velocidad de barrido de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  para los electrocatalizadores a base de cobalto ensayados en  $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ .

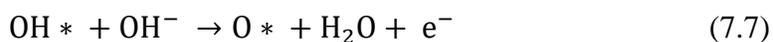
<b>Muestra</b>	<b>E inicio REO (mV vs. ERH)</b>	<b><math>\eta_{+50}</math> (mV)</b>	<b>Tafel (mVdec<sup>-1</sup>)</b>
$\text{Co}_x\text{O}_y\_3$	1593	1773	86,2
$\text{Co}_x\text{O}_y\_6$	1584	1683	131
$\text{Co}_x\text{O}_y\_12$	1559	1628	79,3

Las pendientes de Tafel determinadas en la zona cercana a los valores de  $E_{\text{inicio}}$  (donde comienza la REO) se muestran en la Tabla 7.5. Los electrocatalizadores  $\text{Co}_x\text{O}_y\_12$  y  $\text{Co}_x\text{O}_y\_3$  tienen los menores valores de pendiente de Tafel, el electrocatalizador  $\text{Co}_x\text{O}_y\_6$  presenta un valor de la pendiente de Tafel un poco mayor a los otros dos. La cinética asociada a la reacción en estudio, se observa que el electrocatalizador  $\text{Co}_x\text{O}_y\_12$  tiene una mayor cinética, seguido de los electrocatalizadores  $\text{Co}_x\text{O}_y\_3$  y  $\text{Co}_x\text{O}_y\_6$ . Este resultado es coherente ya que la voltametría lineal mostró mayor actividad para el electrocatalizador  $\text{Co}_x\text{O}_y\_12$ . Los resultados obtenidos para los electrocatalizadores sintetizados (valores de  $E_{\text{inicio}}$  y pendiente de Tafel) son comparables a los publicados para materiales tipo  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (bulk, espinelas y soportados en níquel),  $\text{CoO}$  y  $\text{Co(OH)}_2$  [13-17].

Al igual que en medio ácido, la formación de oxígeno se puede dar mediante dos mecanismos posibles, donde las primeras dos etapas son las mismas. La adsorción de los iones  $\text{OH}^-$  presentes en el medio a los sitios activos es la primera etapa (ecuación 7.6), y esta es fundamental para que pueda producirse oxígeno.



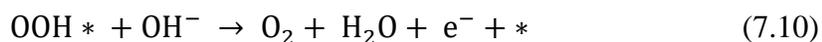
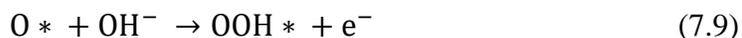
El  $\text{OH}^-$  adsorbido se oxida a O en presencia de otro ion  $\text{OH}^-$  del medio, y en el proceso se libera una molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  al medio (ecuación 7.7). Este O adsorbido es necesario para finalmente poder obtener el oxígeno final.



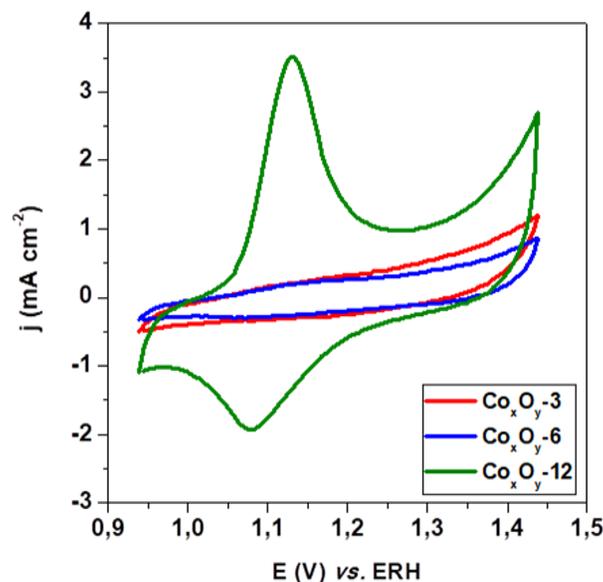
El primer mecanismo (al igual que en medio ácido) dos O adsorbidos en sitios activos contiguos reaccionan formando oxígeno y liberando los dos sitios activos previamente ocupados (ecuación 7.8).



El segundo mecanismo, el O adsorbido reacciona con un ion OH<sup>-</sup> del medio formando la especie intermedia OOH adsorbida (ecuación 7.9). Este intermediario formado se oxida a oxígeno en presencia de otro ion OH<sup>-</sup> del medio (ecuación 7.10). El oxígeno formado se libera del sitio activo junto con una molécula de agua que pasa a ser parte del medio [8, 10, 11].

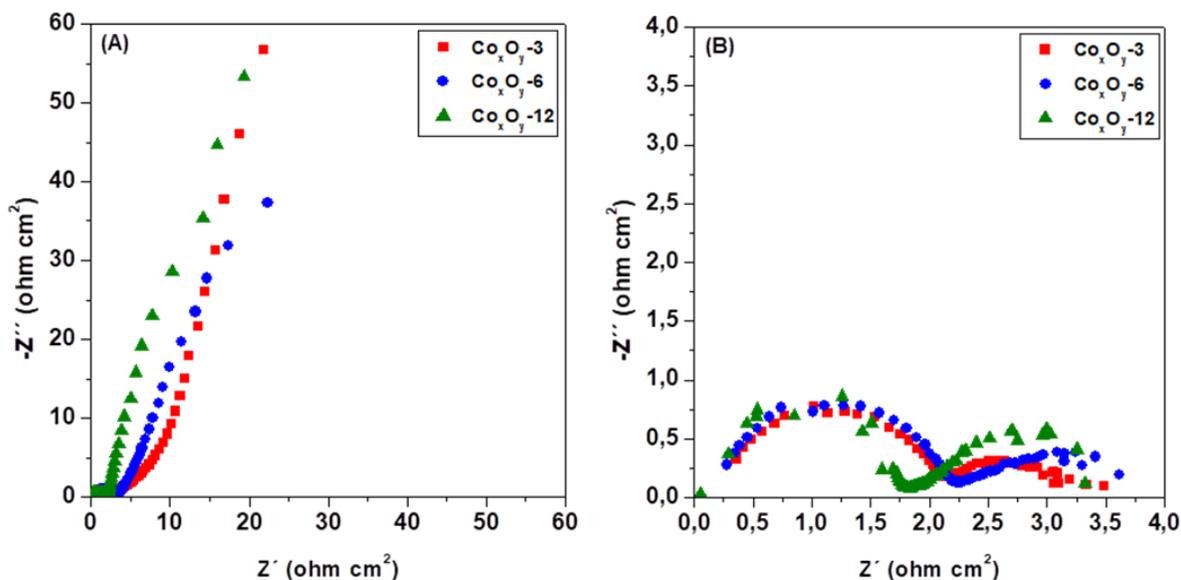


La Figura 7.8 muestra las voltametrías cíclicas realizadas para los electrocatalizadores a potenciales menores al E<sub>inicio</sub> determinado. Los potenciales están referenciados respecto al ERH. Se observa en el electrocatalizador Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-12 la presencia de un pico a un potencial de 1120 mV. Este pico se obtiene por la oxidación del cobalto metálico presente en dicho material y el proceso de oxidación es reversible. La voltametría cíclica se observa el pico de reducción del mismo al potencial de 1080 mV demostrando la reversibilidad del mismo. En cambio, para los electrocatalizadores Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-3 y Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-6 este pico no aparece. La oxidación del cobalto metálico a especies intermedias en presencia de OH<sup>-</sup> provenientes del medio (Co(OH)<sub>2</sub> entre otras) explica los mejores resultados obtenidos en las voltametrías lineales. Este resultado se observa en otros trabajos previos sugiriendo que uno de los posibles intermediarios sean Co(OH)<sub>2</sub> [13, 16].



**Figura 7.8.** Voltametría cíclica obtenida en KOH 1 M a una velocidad de barrido de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  para los electrocatalizadores a base de cobalto.

Los diagramas de Nyquist obtenidos a potenciales constantes de + 1338 y + 1695 mV (respecto al ERH) a partir de los ensayos de EIE se muestran en la Figura 7.9. Los diagramas se realizaron a valores de  $j$  de + 1,2 y + 50  $\text{mA cm}^{-2}$  y se encuentran normalizados por el área del electrodo. Al igual que en medio ácido, se observa la presencia de dos semicírculos, el primero a frecuencias elevadas y de diámetro constante para todos los electrocatalizadores ensayados. El segundo se encuentra a bajas frecuencias, y el diámetro es variable dependiendo del tipo de electrocatalizador sintetizado. En ambos semicírculos, las resistencias están asociadas a procesos de transferencia de carga. El primer semicírculo tiene una resistencia de valor constante ( $R_{TC1}$ ) con un valor de  $2 \Omega \text{ cm}^2$ , dicha resistencia es característica del tipo de material sintetizado. Para el segundo semicírculo, la resistencia asociada ( $R_{TC2}$ ) se debe a la REO. La resistencia asociada a la solución empleada ( $R_S$ ) con un valor de  $0,1 \Omega \text{ cm}^2$  aproximadamente, es la misma para todos los electrocatalizadores ensayados.

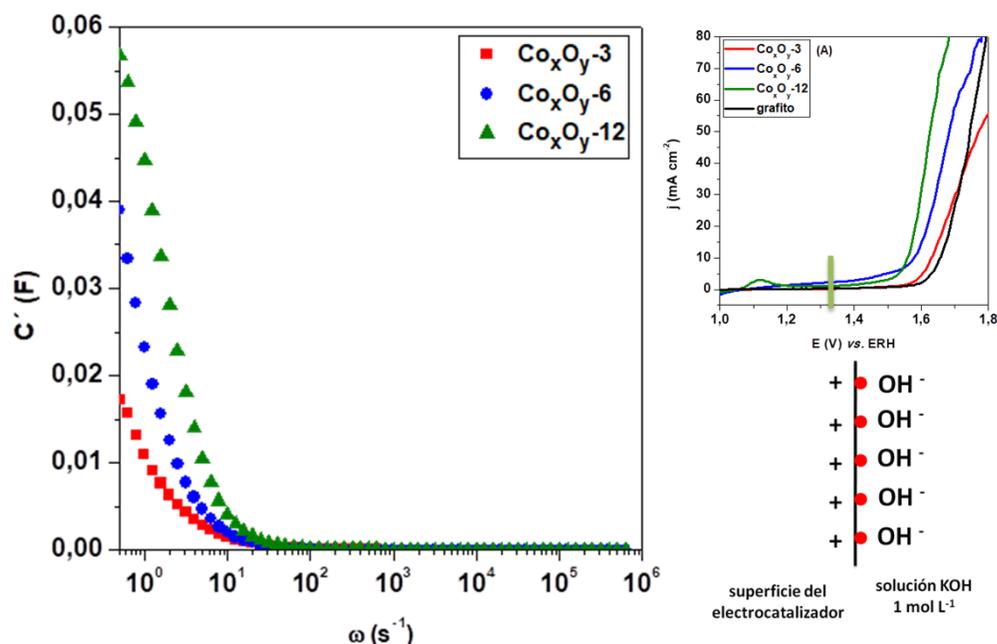


**Figura 7.9.** (A) Diagramas de Nyquist para los electrocatalizadores a base de cobalto obtenidos al sobrepotencial necesario para alcanzar una  $j = + 1,2 \text{ mA cm}^{-2}$ . (B) Diagramas de Nyquist para los electrocatalizadores a base de cobalto obtenidos al sobrepotencial necesario para alcanzar una  $j = + 50 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Analizando la variación de los diagramas al variar el potencial aplicado, para el primer semicírculo, no hay variación en el valor de  $R_{TC1}$  al cambiar el potencial aplicado. En este caso, la resistencia depende únicamente del tipo de material ensayado. En el segundo semicírculo, si hay variación de la resistencia al cambiar el potencial aplicado. Al aumentar el potencial aplicado, el valor de la resistencia disminuye. Al aplicarse un potencial correspondiente a + 1338 mV (Figura 7.9.A), el segundo semicírculo no se cierra porque a ese potencial no comenzó a producirse oxígeno. Al aumentar el potencial aplicado a + 1695 mV (Figura 7.9.B), este semicírculo se cierra completamente por la producción de oxígeno. Observando los diagramas de Nyquist, todos los electrocatalizadores presentan valores de resistencias de  $1,5 \Omega \text{ cm}^2$ . Las resistencias asociadas a la REO para los electrocatalizadores sintetizados presentan valores similares o mejores a los reportados en trabajos previos para materiales tipo  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{CoO}$  [13, 14, 17]

Los diagramas de Bode obtenidos a un potencial constante de + 1338 mV (respecto al ERH) para los electrocatalizadores se muestran en la Figura 7.10. El potencial aplicado se encuentra en la región donde la REO no se produce. En todos los casos, la capacidad se

obtiene a partir del corte de la curva con el eje y. Los tres electrocatalizadores presentan buenas capacidades, de estos el electrocatalizador  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-12}$  es el que tiene una capacidad superior, con un valor de 0,0567 F, seguido por los electrocatalizadores  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-6}$  y  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-3}$  con valores de capacidad de 0,0390 y 0,0172 F respectivamente.



**Figura 7.10.** Diagramas de Bode a potencial constante para los electrocatalizadores a base de cobalto ensayados en medio básico. Los potenciales están referidos respecto al ERH.

Los valores de capacidad obtenidos para los electrocatalizadores se muestran en la Tabla 7.6 expresados en función de la masa depositada en el electrodo (capacidad específica), o en función del área superficial específica  $S_{\text{BET}}$  de cada electrocatalizador (capacidad superficial). El aumento de la capacidad es más notorio cuando se la expresa en función del área  $S_{\text{BET}}$ . La disminución del área  $S_{\text{BET}}$  provoca que la capacidad superficial sea mayor, en el caso del electrocatalizador  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-12}$  al tener menor área  $S_{\text{BET}}$ , su capacidad es mayor. Las capacidades obtenidas son muy importantes para comprender la diferencia en la actividad electrocatalítica, teniendo en cuenta que es fundamental una buena difusión de los iones  $\text{OH}^-$  presentes en el medio hacia los sitios activos. Esta adsorción de los iones  $\text{OH}^-$  es el primer paso que ocurre en los mecanismos presentados para la producción de oxígeno a partir de la REO. Los resultados derivados de los

diagramas de Bode y teniendo en cuenta los ensayos de SEM, el electrocatalizador  $\text{Co}_x\text{O}_y_{12}$  tiene una estructura macroporosa permitiendo mayor difusión de los  $\text{OH}^-$  a los sitios activos, mientras que los otros electrocatalizadores tienen poros de menor tamaño y por lo tanto, tienen menor capacidad de adsorber los  $\text{OH}^-$  a los sitios activos.

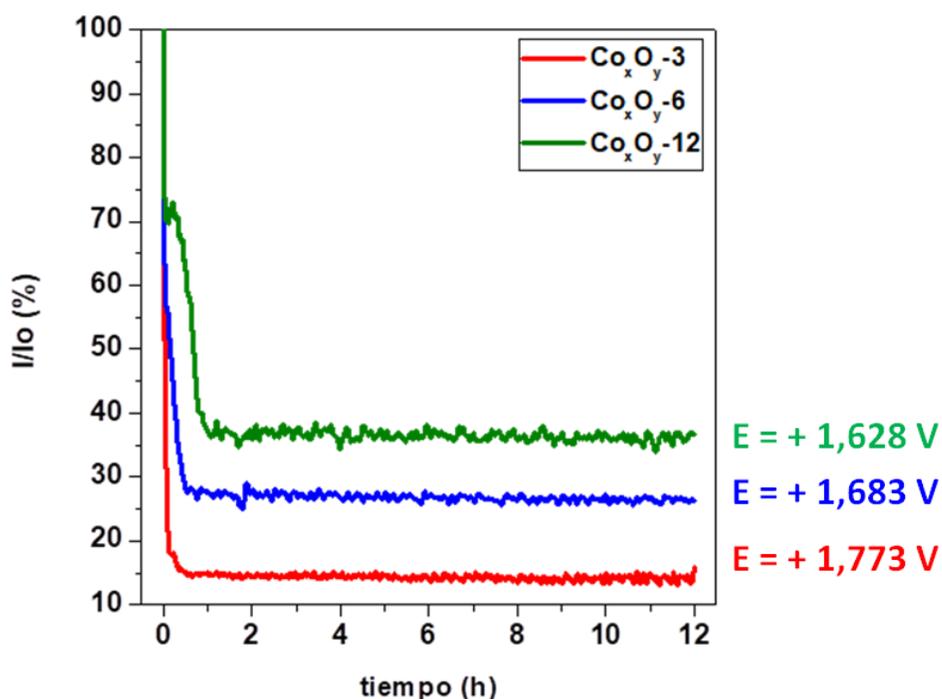
**Tabla 7.6.** Valores obtenidos de capacidad, capacidad específica y capacidad superficial a partir de los diagramas de Bode para los electrocatalizadores a base de cobalto en medio básico.

Muestra	C' (F)	C (F g <sup>-1</sup> )	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	C (μF cm <sup>-2</sup> )
Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub> _3	0,0172	10,34	6,9	149,9
Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub> _6	0,0390	23,99	4,4	545,2
Co <sub>x</sub> O <sub>y</sub> _12	0,0567	34,62	1,1	3147,3

Las capacidades se obtienen por la formación de la doble capa electroquímica, producto de la polarización de la superficie del electrocatalizador. En el caso del electrocatalizador  $\text{Co}_x\text{O}_y_{12}$ , que tiene la menor área  $S_{\text{BET}}$ , tiene mayor cantidad de sitios activos disponibles por ser el electrocatalizador con mayor concentración de cobalto. La mayor capacidad obtenida en comparación con los otros electrocatalizadores es consecuencia de tener mayor cantidad de sitios activos disponibles. Los electrocatalizadores  $\text{Co}_x\text{O}_y_6$  y  $\text{Co}_x\text{O}_y_3$  que a pesar de presentar mayores áreas  $S_{\text{BET}}$ , la cantidad de cobalto en la estructura es menor y en consecuencia tengan menores capacidades. La presencia de mayor cantidad de sitios activos en el electrocatalizador permite una mayor polarización de su superficie, por lo tanto, la capacitancia es mayor. La superficie de estos electrocatalizadores se encuentra cargada positivamente, la presencia de una elevada cantidad de sitios activos donde se adsorben los  $\text{OH}^-$  presentes en el medio favorece la formación de la doble capa electroquímica. Los  $\text{OH}^-$  adsorbidos se oxidan a oxígeno, a mayor cantidad de  $\text{OH}^-$  adsorbidos, la producción de oxígeno por parte del electrocatalizador es mayor. Este paso es fundamental para que la producción de oxígeno pueda darse ya que en algunos materiales, es la etapa limitante del proceso [9, 11, 12]. Este resultado obtenido tiene coherencia con el resultado de las voltametrías lineales ya que se

demonstró que el electrocatalizador  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-12}$  es el que muestra mayor actividad electrocatalítica.

Las cronoamperometrías de los electrocatalizadores realizadas al potencial correspondiente a  $j = + 50 \text{ mA cm}^{-2}$  obtenidos a partir de las voltametrías lineales se muestran en la Figura 7.11. En todos los electrocatalizadores, la actividad electrocatalítica disminuye durante la primera hora y luego la corriente generada permanece constante mostrando estabilidad de la misma a lo largo de las 12 horas del experimento. El electrocatalizador  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-12}$  presenta mayor estabilidad a lo largo de las 12 horas con un valor de retención de la corriente de un 35%. Los electrocatalizadores  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-6}$  y  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-3}$  presentan valores de retención de 25 y 15%. El resultado concuerda con las voltametrías lineales obtenidas, mostrando que el electrocatalizador  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-12}$  es el que tiene mayor actividad electrocatalítica. La retención de la actividad y estabilidad de los electrocatalizadores sintetizados son comparables a los obtenidos para materiales a base de cobalto de tipo  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (bulk o soportado) y  $\text{CoO}$  [13, 14, 17].



**Figura 7.11.** Cronoamperometrías obtenidas al potencial correspondiente a  $j = + 50 \text{ mA cm}^{-2}$  por 12 horas para los electrocatalizadores a base de cobalto.

Por último, si se compara los resultados obtenidos para los tres electrocatalizadores sintetizados en medio ácido y básico, se observa un aumento de la actividad electrocatalítica en medio básico. Esto implica la reducción del potencial de inicio ( $E_{\text{inicio}}$ ) para la REO, menores valores de  $\eta_{+50}$  y pendientes de Tafel menores. La cinética de la producción de oxígeno es superior. La resistencia  $R_{\text{TC}2}$  asociada a la REO es menor. Las estabildades de los electrocatalizadores transcurridas 12 horas de ensayo son superiores. A partir de estos resultados, los electrocatalizadores basados en cobalto son mucho más estables y son más activos para la REO en medio básico.

Estos resultados se ven respaldados por la mayor cantidad de trabajos publicados para electrocatalizadores a base de cobalto en medio básico. En cambio, en medio ácido, y debido a su baja estabilidad, los trabajos publicados son mucho menores.

#### **7.4 Conclusiones parciales**

Se logró sintetizar de forma rápida por el método de autocombustión materiales a base de cobalto y oxígeno. Estos materiales presentan fases de óxidos de cobalto (tipo CoO y  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) y cobalto metálico. Las partículas son micrométricas, de tamaño irregular y se encuentran distribuidas sobre un soporte carbonoso. Los materiales presentan bajas áreas superficiales, elevada concentración de cobalto en su estructura y estructura mesoporosa para los electrocatalizadores  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-3}$  y  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-6}$ , y macroporosa para el electrocatalizador  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-12}$ .

Todos estos materiales son más estables y presentan mayor actividad electrocatalítica en medio básico, en comparación con el medio ácido. Una mayor cantidad de cobalto en la estructura incrementa dicha actividad electrocatalítica. Esto se observa por la obtención de menores valores de  $E_{\text{inicio}}$ ,  $\eta_{+50}$ , pendiente de Tafel,  $R_{\text{TC}}$  asociada a la REO, mayor capacidad y mayor retención de la actividad electrocatalítica luego de 12 horas de ensayo.

En medio ácido el electrocatalizador  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-3}$  es el que muestra una mayor actividad electrocatalítica. En medio básico el electrocatalizador  $\text{Co}_x\text{O}_y_{-12}$  tiene una actividad electrocatalítica superior.

## 7.5 Referencias bibliográficas

- [1] Al-Senani, G.M., Deraz, N.M., Abd-Elkader, O.H. (2020). Magnetic and Characterization Studies of CoO/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposite. *Processes*, 8(7), 844.
- [2] Lv, H., Liang, X., Ji, G., Zhang, H., Du, Y. (2015). Porous Three-Dimensional Flower-like Co/CoO and Its Excellent Electromagnetic Absorption Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(18), 9776–9783.
- [3] Şahan, H., Göktepe, H., Yıldız, S., Çaymaz, C., Patat, Ş. (2018). A novel and green synthesis of mixed phase CoO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C anode material for lithium ion batteries. *Ionics*, 25, 447-455.
- [4] Ambika, S., Gopinath, S., Saravanan, K., Sivakumar, K., Ragupathi, C., Sukantha, T.A. (2019). Structural, morphological and optical properties and solar cell applications of thioglycolic routed nano cobalt oxide material. *Energy Rep.*, 5, 305–309.
- [5] Saha, E., Karthick, K., Kundu, S., Mitra, J. (2019). Electrocatalytic Oxygen Evolution in Acidic and Alkaline Media by a Multistimuli-Responsive Cobalt(II) Organogel. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 7 (19), 16094-16102.
- [6] Yu, J., Garcés-Pineda, F.A., González-Cobos, J., Peña-Díaz, M., Rogero, C., Giménez, S., Spadaro, M.C., Arbiol, J., Barja, S., Galán-Mascarós, J.R. (2022). Sustainable oxygen evolution electrocatalysis in aqueous 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with earth abundant nanostructured Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *Nat Commun* 13, 4341.
- [7] Mondschein, J.S., Callejas, J.F., Read, C.G., Chen, J.Y.C., Holder, C.F., Badding, C.K., Schaak, R.E. (2017). Crystalline Cobalt Oxide Films for Sustained Electrocatalytic Oxygen Evolution under Strongly Acidic Conditions. *Chem. Mater*, 29, 3, 950–957
- [8] Zhang, L., Xiao, J., Wang, H., Shao, M. (2017). Carbon-Based Electrocatalysts for Hydrogen and Oxygen Evolution Reactions. *ACS Catal.*, 7(11), 7855–7865.
- [9] Shi, Z., Wang, X., Ge, J., Liu, C., Xing, W. (2020). Fundamental understanding of the acidic oxygen evolution reaction: mechanism study and state-of-the-art catalysts. *Nanoscale*, 12(25), 13249–13275.

- [10] Ho Lee, C., Uck Lee, S. (2018). Theoretical Basis of Electrocatalysis. In: *Electrocatalysts for Fuel Cells and Hydrogen Evolution - Theory to Design*, IntechOpen, 3–23.
- [11] Suen, N.-T., Hung, S.-F., Quan, Q., Zhang, N., Xu, Y.-J., Chen, H.M. (2017). Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives. *Chem. Soc. Rev.*, 46(2), 337–365.
- [12] Krischer, K., Savinova, E. R. (2008). *Fundamentals of Electrocatalysis. Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Weinheim Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [13] Babar, P.T., Lokhande, A.C., Pawar, B.S., Gang, M.G., Jo, E., Go, C., Suryawanshi, M.P., Pawar, S.M., Kim, J.H. (2018). Electrocatalytic performance evaluation of cobalt hydroxide and cobalt oxide thin films for oxygen evolution reaction. *Appl. Surf. Sci.*, 427, 253–259.
- [14] Paul, B., Bhanja, P., Sharma, S., Yamauchi, Y., Alothman, Z.A., Wang, Z.-L., Bal, R., Bhaumik, A. (2021). Morphologically controlled cobalt oxide nanoparticles for efficient oxygen evolution reaction. *J. Colloid Interface Sci.*, 582, 322–332.
- [15] Sun, Y., Gao, S., Lei, F., Liu, J., Liang, L., Xie, Y. (2014). Atomically-thin non-layered cobalt oxide porous sheets for highly efficient oxygen-evolving electrocatalysts. *Chem. Sci.*, 5(10), 3976.
- [16] Wang, X., Li, T.-T., Zheng, Y.-Q. (2018).  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanosheet arrays treated by defect engineering for enhanced electrocatalytic water oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy*, 43(4), 2009–2017.
- [17] Pan, S., Mao, X., Yu, J., Hao, L., Du, A., Li, B. (2020). Remarkably improved oxygen evolution reaction activity of cobalt oxides by Fe ion solution immersion process. *Inorg. Chem. Front.*, 7, 3327–3339.

## Capítulo 8

### Conclusiones y trabajos a futuro

#### 8.1 Conclusiones generales

Se logró sintetizar electrocatalizadores catódicos a base de hierro y de níquel soportados en carbones activados obtenidos a partir de *Eucalyptus grandis* por un método termoquímico. Se obtuvieron partículas micrométricas de fosfuros de hierro y de níquel de tamaño micrométrico, con una buena dispersión sobre los carbones activados de partida; estos últimos presentan áreas superficiales superiores a  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

La caracterización electroquímica para la producción de hidrógeno a partir de la electrólisis de agua fue posible para todos los electrocatalizadores sintetizados. En el caso de los fosfuros de hierro, la caracterización se realizó en medio ácido; los fosfuros de níquel, su caracterización se realizó en medio básico. Se logró medir el volumen de hidrógeno desprendido bajo las condiciones de trabajo planteadas y se calculó la eficiencia faradéica a partir de ensayos galvanostáticos y potenciostáticos.

La síntesis de electrocatalizadores anódicos a base de cobalto soportados sobre una matriz carbonosa fue posible a partir del método de autocombustión. Se obtuvieron partículas micrométricas de óxidos de cobalto y cobalto metálico soportadas en una matriz carbonosa de baja área superficial.

La producción electroquímica de oxígeno en medio ácido y alcalino fue caracterizada para los electrocatalizadores basados en cobalto a partir de la electrólisis del agua. Se demostró que los electrocatalizadores sintetizados son más estables y presentan mayor actividad electrocatalítica en medio básico.

## 8.2 Trabajos a futuro

Los resultados de esta tesis doctoral, han sido la base para el proyecto “Estudio del desempeño de nuevos materiales catódicos para la producción de hidrógeno verde mediante electrolizadores tipo PEM de baja temperatura” financiado por la Comisión Sectorial de Investigación Científica de la Udelar, actualmente en ejecución en nuestro laboratorio del Área Físicoquímica/DETEMA. En este proyecto se producirá el conjunto membrana/electrodos denominado MEA por sus siglas en inglés, utilizando una membrana polimérica comercial y los mejores materiales preparados en esta tesis como electrocatalizadores catódicos (basados en hierro y níquel) y anódicos (basados en cobalto).

La MEA obtenida se testeará en una celda de electrólisis de testeo con control de temperatura. Bajo estas condiciones se obtendrán las curvas de polarización, el hidrógeno producido y las eficiencias faradáicas correspondientes.

Por otro lado, en cuanto a la optimización de los materiales producidos, se realizarán modificaciones en la síntesis aplicada para la síntesis de fosfuros de hierro y níquel con el objetivo de obtener partículas de tamaño nanométrico bien dispersas en los carbones activados.

## Glosario

**Ánodo** Electrodo donde se produce la reacción de oxidación.

**Cátodo** Electrodo donde se produce la reacción de reducción.

**Celda** Dispositivo o recipiente donde ocurren las reacciones electroquímicas, está formado por los electrodos de trabajo, de referencia y auxiliar sumergidos en la solución correspondiente. La celda puede estar formada por dos electrodos, el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia.

**Condensador** Dispositivo formado por dos capas conductoras separadas por un material aislante o vacío. Al aplicar una diferencia de potencial se polarizan las placas acumulando energía.

**Doble capa electroquímica** Es la interfase electrodo-solución, se forma cuando la superficie del electrodo se polariza y el ion con carga opuesta se acerca a la superficie formando un condensador.

**Electrodo** Superficie conductora de electricidad donde ocurre la transferencia de electrones.

**Electrodo auxiliar** Electrodo de elevada área e inerte al medio, solo interviene en el pasaje de corriente en la celda para cerrar el circuito.

**Electrodo de referencia** Electrodo con un potencial constante a una determinada temperatura y presión (gases) incluso al cambiar el medio dentro de la celda. Se lo utiliza para referenciar el potencial obtenido en el electrodo de trabajo.

**Electrodo de trabajo** Electrodo donde se produce la reacción de oxidación o reducción de la especie. Dicho electrodo es sensible a la especie.

**Espinela** Óxido mixto de estructura  $AB_2O_4$ , donde A es un metal alcalino, alcalino térreo o de transición y B un metal de transición.

**Hidrogenasa** enzima oxidoreductora que cataliza tanto la formación de hidrógeno por reducción como su oxidación presente en microorganismos; su sitio activo contiene átomos de Fe y Ni responsables de su actividad.

**Monocelda** celda unidad formada por el cátodo y ánodo separados por una membrana o diafragma, todo recubierto por dos placas colectoras.

**Perovskita** Óxido mixto de estructura  $ABO_3$ , donde A es un metal alcalino, alcalino térreo o un lantánido y B es un metal de transición.

**Pirocloro** Óxido mixto de estructura  $A_2B_2O_7$ , donde A es un metal alcalino térreo o un lantánido y B un metal noble o de transición.

**Reacción de oxidación** Reacción donde una especie pierde uno o más electrones.

**Reacción de reducción** Reacción donde una especie gana uno o más electrones.

**Rutilo** Grupo de óxidos con estructura tetragonal  $MO_2$  donde M puede ser un metal noble o de transición.

**Stack** conjunto de monoceldas apiladas.

## Anexo 1

### Trabajos publicados y presentados en eventos científicos

#### 1.1 Artículos publicados en revistas internacionales arbitradas

**N. Prieto**, E. Leal da Silva, J.R. Castiglioni, A. Cuña, “Synthesis and characterization of non-noble metal cathode electrocatalysts for PEM water electrolysis”, *Electrochimica Acta*, 2024, 473, 143474. Ver artículo completo adjunto más abajo.

#### 1.2. Trabajos presentados en eventos internacionales

**N. Prieto**, E. Leal da Silva, J.R. Castiglioni, A. Cuña, “Síntesis y caracterización de electrocatalizadores catódicos basados en hierro para su aplicación en electrólisis tipo PEM”, XXVI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE), Lisboa, Portugal, 2024, formato poster.

**N. Prieto**, E. Leal da Silva, J.R. Castiglioni, S. Fajardo, A. Cuña, “Development of sustainable cathode materials for PEM water electrolysis”, Seminario de Hidrógeno Verde, Montevideo, Uruguay, 2023, formato poster.

**N. Prieto**, E. Leal da Silva, J. Castiglioni, A. Cuña, “Evaluación electroquímica de Ni<sub>2</sub>P/C para la REH”, XXV Congreso Virtual de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE), Mexico, 2022, formato e-poster.

#### 1.3. Trabajos presentados en eventos nacionales

**N. Prieto**, J. Grassi, A. Cuña, L. Suescun, J. Castiglioni, E. Leal da Silva, “Síntesis y caracterización de materiales del tipo CoxOy para la reacción de evolución de oxígeno”, Octavo Encuentro Nacional de Química (ENAQUI), Montevideo, Uruguay, 2023, formato poster.

**N. Prieto**, E. Leal da Silva, J. Castiglioni, A. Cuña, “Síntesis de Fe<sub>2</sub>P soportados sobre carbones activados para la reacción de evolución de hidrógeno”, Séptimo Encuentro Nacional de Química (ENAQUI 7), Montevideo, Uruguay, 2021, formato e-poster.

#### **1.4 Manuscritos de artículos prontos para enviar a publicar en revistas internacionales arbitradas**

**N. Prieto**, A. Cuña, J. Castiglioni, E. Leal da Silva, “Easy synthesis of nickel-based cathode electrocatalysts and its characterization for hydrogen evolution reaction in alkaline media”. Será enviado para su publicación a finales del mes de Junio de 2024.