



Estudio teórico-experimental de los fenómenos de adsorción relacionados con la reacción del electrodo de hidrógeno

Abel César CHIALVO

Tesis presentada para el grado de

DOCTOR EN INGENIERÍA

Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Ingeniería
U.N.L.P.

Diciembre 2007

Director: Dr. Walter E. Triaca
Codirector: Dr. Arnaldo Visintin

Jurados: Dr. Vicente Macagno y
Dr. Juan Manuel Lopez Teijelo

Agradecimientos

A mis Directores de Tesis,
Dr. Walter E. Triaca y Dr. Arnaldo Visintín.

Al INIFTA, donde transité por seis hermosos años,
que marcaron mi vida.

A los investigadores y compañeros del INIFTA, con quienes
compartí mis actividades de investigación.

Y muy especialmente a María Rosa, mi compañera de vida, que con su
constancia y afecto supo impulsarme para hacer realidad esta tesis.

*A Mery y César
A mi madre y a la memoria de mi padre*

RESUMEN

El presente trabajo de tesis aborda el estudio de la cinética de la reacción del electrodo de hidrógeno (HER) en el dominio de potenciales $-0.20 > \eta/V > 0.40$, orientado al desarrollo de un mecanismo de evaluación de los parámetros cinéticos de cada una de las etapas elementales y del comportamiento del intermediario adsorbido, que permita generar criterios para la búsqueda de nuevos materiales electródicos de interés en celdas de combustible o electrolizadores de agua.

Para tal fin, en el primer capítulo se realiza una revisión crítica de los aspectos más relevantes del estado del arte de la HER, enfatizando diversos aspectos del análisis cinético convencional que puedan generar incertidumbre en la interpretación de resultados. En el segundo capítulo se desarrollan las expresiones cinéticas correspondientes a los mecanismos de Volmer-Heyrovsky y de Volmer-Tafel, tanto para la reacción de reducción de protones (*her*) como para la de oxidación de hidrógeno (*hor*). Este tratamiento se lleva a cabo desde la perspectiva clásica, con el objeto de mostrar el estado inicial del conocimiento y poder valorar posteriormente los aportes de la presente tesis.

El tercer capítulo avanza tratando de dar algunas respuestas a las críticas y observaciones realizadas al formalismo clásico, desarrollando nuevas y más rigurosas expresiones cinéticas. A partir de las mismas se analizan detalladamente el rol de cada uno de los parámetros cinéticos involucrados en la HER (velocidades de equilibrio de las etapas elementales, cubrimiento superficial de equilibrio, etc.), siendo una de las contribuciones más importantes la descripción de comportamientos desconocidos de la dependencia corriente-potencial de la *hor*. La misma incluye también el análisis de dicha dependencia alrededor del equilibrio a través de la resistencia de polarización de equilibrio y su relación con los parámetros cinéticos elementales.

El capítulo cuatro se orienta a la aplicación del formalismo desarrollado para interpretar resultados experimentales de tres casos que se definen como emblemáticos ya que no pueden ser descritos desde el enfoque clásico. El primero corresponde a resultados de la *hor* obtenidos sobre microelectrodos de platino, el segundo al estudio de la *her* sobre electrodos de zinc y el último a la evaluación de la HER alrededor del equilibrio mediante un electrodo tubular de flujo. En todos ellos se logra demostrar que el desarrollo realizado permite avanzar en la interpretación de los resultados.

El capítulo cinco se orientó al análisis del intermediario de reacción de la HER. Para ello se partió de una descripción completa del equilibrio termodinámico del sistema electrodo-solución-vapor. Se consideraron los equilibrios de fases, de adsorción, de absorción y los correspondientes a las reacciones electrónicas. A partir de este análisis, se definió la forma más apropiada para el estudio cinético de la HER basado en la definición de condiciones experimentales sólo donde la reacción electrónica se encuentre fuera del equilibrio.

En el capítulo seis se realiza un análisis crítico del formalismo desarrollado, remarcando sus limitaciones y mostrando los avances realizados y las diferencias con el formalismo clásico. Asimismo, se comentan algunos aspectos que aún pueden ser mejorados.

Finalmente, el capítulo siete resume las conclusiones obtenidas a lo largo del presente trabajo de tesis.

ÍNDICE

Página

CAPÍTULO 1

Antecedentes de la reacción del electrodo de hidrógeno (HER)

1

1.1 Introducción

2

1.2 Antecedentes

4

1.2.1 Aproximaciones cinéticas

5

1.2.2 Parámetros cinéticos experimentales

6

1.2.3 Control activado vs. control difusional

10

1.2.4 Evaluación de la dependencia $j(\eta)$ activada

11

1.2.5 Descripción del comportamiento del intermediario adsorbido

13

1.2.6 Adsorción vs. absorción

14

1.2.7 Comportamiento inusual de la *her*

14

1.2.8 Análisis de las condiciones experimentales

15

1.2.9 HER sobre microelectrodos

17

1.3 Objetivos

18

CAPÍTULO 2

Descripción clásica de la cinética de la HER

19

2.1 Introducción

20

2.2 Consideraciones previas

20

2.2.1 Expresiones cinéticas para las etapas elementales de reacción

21

2.3 Descripción aproximada de la cinética de la HER

22

2.3.1 Mecanismo de Volmer-Heyrovsky para la *her*

22

2.3.1.1 Etapa lenta de Heyrovsky (*her* - ruta V-H)

23

2.3.1.2 Etapa lenta de Volmer (*her* - ruta V-H)

25

2.3.2 Mecanismo de Volmer-Tafel para la *her*

26

2.3.2.1 Etapa lenta de Tafel (*her* - ruta V-T)

27

2.3.2.2 Etapa lenta de Volmer (*her* - ruta V-T)

28

2.3.3 Mecanismo de Heyrovsky-Volmer para la *hor*

29

| | Página |
|--|--------|
| 2.3.3.1 Etapa lenta de Heyrovsky (<i>hor</i> - ruta H-V) | 30 |
| 2.3.3.2 Etapa lenta de Volmer (<i>hor</i> - ruta H-V) | 31 |
| 2.3.4 Mecanismo de Tafel-Volmer para la <i>hor</i> | 32 |
| 2.3.4.1 Etapa lenta de Tafel (<i>hor</i> - ruta T-V) | 33 |
| 2.3.4.2 Etapa lenta de Volmer (<i>hor</i> - ruta T-V) | 34 |
| 2.4 Métodos de evaluación de los parámetros cinéticos experimentales | 35 |
| 2.4.1 A partir de $j^{exp}(\eta \gg 0, j_L)$ | 37 |
| 2.4.2 A partir de $j^{exp}(\eta \gg 0, j_{L_1}, \dots, j_{L_n})$ | 37 |
| 2.4.3 A partir de $j^{exp}(\eta \ll 0)$ | 38 |
| 2.4.4 A partir de $j^{exp}(0.005 < \eta/V < 0.005, j_L)$ | 39 |
| 2.5 Análisis de la descripción cinética aproximada | 39 |

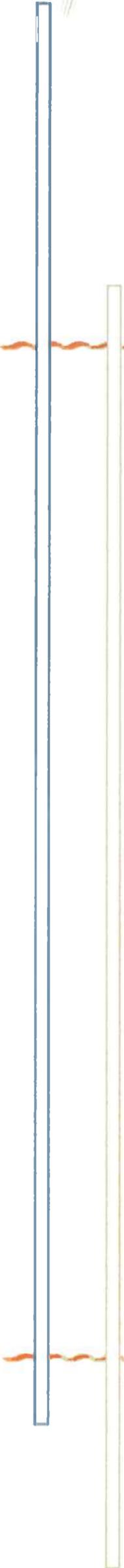
CAPÍTULO 3

| | |
|--|-----------|
| Tratamiento cinético generalizado de la HER | 41 |
| 3.1 Introducción | 42 |
| 3.2 Aspectos básicos | 42 |
| 3.2.1 Balance másico en la superficie de reacción | 43 |
| 3.2.2 Desarrollo de las expresiones cinéticas | 46 |
| 3.3 Análisis de la dependencia cinética de la HER | 49 |
| 3.3.1 Análisis de las dependencias $j(\eta)$ en el dominio anódico | 50 |
| 3.3.1.1 Ruta de Tafel-Volmer | 50 |
| 3.3.1.2 Ruta de Heyrovsky-Volmer | 54 |
| 3.3.1.3 Ocurrencia simultánea de las rutas de Tafel-Volmer y Heyrovsky-Volmer | 57 |
| 3.3.1.4 Diagramas de Levich-Koutecky | 63 |
| 3.3.2 Análisis de las dependencias $j(\eta)$ en el dominio catódico | 71 |
| 3.3.2.1 Ruta de Volmer-Tafel | 72 |
| 3.3.2.2 Ruta de Volmer-Heyrovsky | 75 |
| 3.3.2.3 Ocurrencia simultánea de las rutas de Volmer-Tafel y Volmer Heyrovsky | 79 |
| 3.3.2.4 Diagrama de Levich-Koutecky | 87 |

| | Página |
|---|---------------|
| 3.3.2.5. Dominios tafelianos | 88 |
| 3.4 Análisis de la dependencia $j(\eta)$ alrededor del equilibrio | 93 |
| 3.4.1 Resistencia de polarización de equilibrio | 93 |
| 3.4.1.1 Dependencia de R_p^o con $a_{H^+}^o$ y P_{H_2} | 95 |
| 3.4.1.1.1 Comentario acerca de la definición de las $k_{\pm i}$ | 96 |
| 3.4.2 Análisis de la dependencia $R_p^o(a_{H^+}^o, P_{H_2})$ | 97 |
| | |
| CAPÍTULO 4 | |
| Evaluación de los parámetros cinéticos elementales de la HER | 101 |
| | |
| 4.1 Introducción | 102 |
| 4.2 Casos emblemáticos | 102 |
| 4.2.1 Análisis de los resultados experimentales de Chen y Kucernak | 103 |
| 4.2.1.1 Evaluación de la densidad de corriente límite difusional | 104 |
| 4.2.1.2 Evaluación de la resistencia de polarización de equilibrio | 105 |
| 4.2.1.3 Análisis de la dependencia $j^{exp}(\eta, j_L)$ | 106 |
| 4.2.1.4 Contribución de las rutas de T-V y H-V | 110 |
| 4.2.2 Análisis de los resultados experimentales de Trisovic et al. | 112 |
| 4.2.2.1 Evaluación del potencial reversible de la HER en el medio | 113 |
| 4.2.2.2 Análisis de la dependencia $j^{exp}(\eta)$ | 114 |
| 4.2.2.3 Contribución de las rutas de V-T y V-H | 115 |
| 4.2.3 Análisis de los resultados experimentales de Montero et al. | 118 |
| 4.3 Mecanismo de la HER | 120 |
| | |
| CAPÍTULO 5 | |
| El intermediario de reacción en la HER | 122 |
| | |
| 5.1 Introducción | 123 |
| 5.2 Análisis macroscópico del proceso de absorción-desorción | 124 |
| 5.2.1 Termodinámica del equilibrio | 125 |
| 5.2.1.1 Equilibrio de absorción gas-sólido | 129 |
| 5.2.1.2 Equilibrio de absorción vapor-sólido | 130 |

| | Página |
|---|---------------|
| 5.2.1.3 Equilibrio de absorción líquido-sólido | 130 |
| 5.2.1.4 Equilibrio de adsorción gas-sólido | 131 |
| 5.2.1.5 Equilibrio de adsorción vapor-sólido | 132 |
| 5.2.1.6 Equilibrio de adsorción líquido-sólido (Volmer) | 132 |
| 5.2.1.7 Equilibrio de adsorción líquido -sólido (Heyrovsky) | 133 |
| 4.2.1.8 Equilibrio de adsorción líquido-sólido (Tafel) | 133 |
| 5.2.1.9 Equilibrio de adsorción líquido-adsorción sólido | 134 |
| 5.2.1.10 Equilibrio líquido-vapor | 134 |
| 5.2.2 Origen de las isothermas de adsorción | 135 |
| 5.3 Análisis microscópico de la adsorción-desorción gas/sólido | 136 |
| 5.3.1 Diagrama de energía | 136 |
| 5.3.2 Interpretación microscópica de la adsorción relativa | 138 |
| 5.4 Análisis microscópico de la adsorción-desorción líquido/sólido | 139 |
| 5.5 Evidencia espectroscópica | 142 |
| 5.6 Requisitos para el estudio de la HER | 143 |
| | |
| CAPÍTULO 6 | |
| Análisis y discusión | 145 |
| | |
| 6.1 Introducción | 146 |
| 6.2. Análisis del formalismo desarrollado | 146 |
| 6.3 Caracterización la actividad electrocatalítica | 147 |
| 6.3.1 Análisis del concepto de Densidad de Corriente de Intercambio | 147 |
| 6.3.2 Resistencia de polarización de equilibrio vs. actividad electrocatalítica | 152 |
| 6.3.3 Cubrimiento de equilibrio vs. actividad electrocatalítica | 155 |
| 6.4 Limitaciones del formalismo desarrollado | 157 |
| 6.4.1 Descripción del comportamiento del intermediario adsorbido | 157 |
| 6.4.2 Contribución difusional del protón | 158 |
| 6.4.3 Corrección por variación del potencial zeta | 158 |
| 6.5 Requisitos para el estudio experimental de la HER | 159 |
| 6.5.1 Concentración de hidrógeno molecular | 159 |
| 6.5.2 Pureza de la solución | 160 |
| 6.5.3 Morfología del electrodo | 160 |

| | Página |
|--|---------------|
| 6.6 Naturaleza del intermediario de reacción | 161 |
| CAPÍTULO 7 | |
| Conclusiones | 164 |
| BIBLIOGRAFIA | 168 |



Capítulo 1

Antecedentes de la reacción del electrodo de hidrógeno (HER)

1.1 Introducción

La reacción del electrodo de hidrógeno (HER) describe la transformación que ocurre en la interfaz conformada por un conductor electrónico (electrodo) que actúa como fuente o sumidero de electrones, y un conductor iónico (electrolito), que contiene la especie oxidada (protón en medio ácido o agua en medio alcalino) y la forma reducida (hidrógeno molecular). Estas especies dan lugar a la siguiente reacción en la interfaz electrodo-solución,



prevaleciendo la primera en medio ácido y la segunda en medio alcalino, aunque a valores de pH intermedios se deberá considerar la reacción entre protones, oxhidrilos y agua.

Cuando en la HER prevalece la reacción directa, se la denomina reacción de desprendimiento de hidrógeno (*her*). En este caso, el protón o el agua actúan como reactivos y, en general, la velocidad de la reacción queda determinada por las etapas elementales involucradas en la reacción, la que en estas condiciones se dice que opera bajo control activado. Contrariamente, cuando en la HER prevalece la reacción inversa se la denomina reacción de oxidación de hidrógeno (*hor*). En este caso, la baja concentración de reactivo (baja solubilidad del hidrógeno) hace que la velocidad de la reacción resulte controlada por el flujo del hidrógeno disuelto hacia el electrodo, lo que usualmente se refiere como reacción controlada por transferencia de masa. Si bien tanto desde un punto de vista termodinámico como cinético tal diferenciación carece de sentido, la división usual entre *her* y *hor* puede comprenderse por las condiciones marcadamente diferenciadas que se requieren experimentalmente para evaluar la cinética de la HER en cada caso. Este hecho también se manifiesta claramente cuando se analizan los estudios cinéticos realizados sobre la HER, siendo importante resaltar que éstos siempre fueron realizados lejos de la condición de equilibrio. Una revisión de la bibliografía muestra que la *her* ha sido extensamente estudiada, siendo por el contrario la *hor* motivo de una menor atención, aunque recientemente se ha renovado el interés en su estudio debido a que es la reacción anódica en las celdas de combustible de hidrógeno/oxígeno tipo PEM [1].

Desde una perspectiva amplia, la HER es, sin dudas, la reacción electroquímica más ampliamente estudiada, tanto desde un punto de vista aplicado como básico. Desde el punto de vista aplicado el interés proviene del hecho de que está involucrada directamente en

procesos tan importantes y disímiles como la conversión y almacenamiento de energía, la corrosión metálica, la transformación de sustancias, etc. El hidrógeno está considerado como el combustible ideal para reemplazar en un futuro cercano a los combustibles fósiles y se perfila como el vector energético del futuro inmediato [2]. Ello significa no sólo considerar su aprovechamiento como combustible en dispositivos electroquímicos para la generación directa de energía eléctrica (celdas de combustible), sino además como forma efectiva de almacenamiento de la energía (producción y almacenamiento de hidrógeno) proveniente de fuentes renovables (solar, eólica, etc.) [2]. En este contexto, cabe mencionar a los hidruros metálicos como una de las formas más atractivas para su almacenamiento.

Los procesos de corrosión de estructuras metálicas en medios acuosos con bajo contenido de oxígeno involucran en la generalidad de los casos a la HER como reacción catódica [3]. Si bien esta reacción pareciera, en principio, no tener otro efecto que actuar como sumidero de los electrones provenientes de la reacción de oxidación del metal, la presencia de hidrógeno superficialmente adsorbido (H_{ad}) como consecuencia de la HER puede inducir un proceso de absorción de hidrógeno (H_{ab}) en la matriz metálica y ulteriormente promover la ruptura del material a través de la denominada fragilización por hidrógeno [3].

Muchas reacciones de hidrogenación pueden realizarse eficientemente en forma electroquímica a temperatura ambiente, como una alternativa a los métodos clásicos de catálisis heterogénea que operan a mayor temperatura y presión [4]. En este caso, el rol de la HER es fundamental ya que además de proveer la especie H_{ad} imprescindible para la reacción, puede competir con la reacción principal.

Desde un punto de vista básico la HER y, particularmente, una de sus etapas elementales (Volmer) es, debido a la naturaleza de las especies involucradas (H^+ , H_{ad} y e^-), la reacción electroquímica con intermediario adsorbido más sencilla que puede ser estudiada. Por lo tanto, a partir de ésta se busca mejorar la comprensión de los fenómenos que rigen los procesos de transferencia de carga en interfaces electrodo-solución.

Por otra parte, es importante señalar que si bien la cinética de la HER ha sido ampliamente estudiada, existen aspectos cuestionables, tal como se mostrará a lo largo de este trabajo de tesis, que quizás por una marcada tradición o falta de autocrítica han perdurado en el tiempo a pesar de que las razones que oportunamente justificaron tales procedimientos ya han desaparecido.

Es indudable entonces la trascendencia del estudio de esta reacción para la resolución de problemas o para la optimización de procesos tecnológicos donde ésta se ve involucrada. Para poder contribuir a su mejor comprensión, es esencial conocer la naturaleza de los

distintos procesos (adsorción, absorción, transferencia de carga, etc), de modo que se pueda actuar sobre los mismos y condicionarlos en el sentido deseado, ya sea el aumento de la velocidad de reacción promovido a través de la electrocatálisis o la disminución de la velocidad de reacción a través de los fenómenos de inhibición. El desafío es precisamente poder desentrañar el rol o la contribución de cada uno de los procesos antes mencionados a partir de la dependencia de la velocidad de reacción con los parámetros posibles de ser medidos y modificados (concentración, presión, temperatura y potencial eléctrico).

Para establecer esta interrelación se requiere, por una parte, la descripción cinética rigurosa del mecanismo de reacción involucrando los proceso de adsorción (y absorción en el caso del análisis de transitorios) de intermediarios de reacción. Por otra parte, se hace necesario disponer de resultados experimentales obtenidos en condiciones compatibles con las hipótesis utilizadas en la descripción cinética antes mencionada. Cuando se conjuguen estos dos elementos, podrán obtenerse conclusiones acerca de los procesos elementales involucrados en la HER. Precisamente, éste es el aspecto crucial de esta tesis, la que pretende aportar una perspectiva y una metodología más rigurosa que la clásicamente utilizada.

Finalmente, la revisión exhaustiva de los estudios realizados sobre esta reacción muestra algunas particularidades que no pueden ser ignoradas al momento de evaluar el estado del arte de la HER, los cuales se comentan en el siguiente ítem.

1.2. Antecedentes

Es un hecho aceptado por toda la comunidad científica que sobre electrodos metálicos la HER opera a través del denominado mecanismo de Volmer-Heyrovsky-Tafel, que en medio ácido queda descrita por las siguientes reacciones,



A partir de este mecanismo y haciendo uso de diferentes criterios para simplificar el análisis cinético, se obtuvieron formas aproximadas de la dependencia de la velocidad de reacción de la HER con el potencial. Por lo tanto, para un análisis crítico se deberán

considerar tanto aspectos básicos relacionados con la modalidad empleada en la resolución de la cinética de la HER a partir de la descripción de la velocidad de reacción de cada etapa elemental (aproximaciones cinéticas, descripción del proceso de adsorción, etc.), como también valorar el diseño experimental utilizado para la obtención de resultados (saturación con hidrógeno, distribución de corriente, contaminantes, etc.). En este mismo contexto se debe analizar el grado de compatibilidad que existe entre los resultados y las ecuaciones cinéticas analizadas. Ignorar alguno de estos aspectos, lo cual es muy frecuente, conduce irremediablemente a interpretaciones de los resultados experimentales que son fuertemente cuestionables.

En este marco, se realizará a continuación un breve análisis de los aspectos más comúnmente observados en los estudios cinéticos de la HER, lo que permitirá valorar más acabadamente las contribuciones que este trabajo intenta aportar a la comprensión y análisis de los procesos elementales involucrados en la misma.

1.2.1. Aproximaciones cinéticas

El método clásico utilizado en Electroquímica para establecer la dependencia de la velocidad de la reacción global con los parámetros cinéticos de las etapas elementales involucradas en el mecanismo se basa en la denominada *aproximación de la etapa limitante de velocidad de reacción (elv)* [5]. Este criterio presupone la existencia de una etapa elemental lenta, cuya velocidad (v_{elv}) define la velocidad de la reacción global (V), la cual se relaciona con la densidad de corriente (j) según,

$$V = \frac{j}{nF} = \frac{v_{elv}}{\sigma_{elv}} \quad (1.3)$$

siendo n el número de electrones intercambiados en la reacción global, F la constante de Faraday y σ el número de veces que una etapa elemental debe repetirse para que se verifique la reacción global, parámetro que se conoce con el nombre de número estequiométrico. La ecuación (1.3) implica que la variación de la energía libre de reacción global (ΔG_{rg}) es σ_{elv} veces la correspondiente a la etapa determinante,

$$\Delta G_{rg} \cong \sigma_{elv} \Delta G_{elv} \quad (1.4)$$

Es oportuno recordar aquí que la forma rigurosa de la ecuación (1.4) es,

$$\Delta G_{rg} = \sum_{e=1}^k \sigma_e \Delta G_e \quad (1.5)$$

siendo k el número de etapas elementales (e) del mecanismo de reacción, por lo que surge que sólo pueden igualarse ambas ecuaciones si para cualquier etapa $e \neq elv$ se verifica,

$$\Delta G_{e \neq elv} = 0 \quad (1.6)$$

La ecuación (1.6) representa la bien conocida condición de equilibrio para cualquier reacción química, es decir, que este criterio implica considerar a las etapas elementales diferentes a la elv en equilibrio químico. Es inmediato que si bien puede considerarse una aproximación, su naturaleza implica a priori una restricción arbitraria que condiciona seriamente la interpretación de resultados experimentales.

Finalmente, para poder expresar la dependencia de la densidad de corriente con el sobrepotencial (η), tal como lo establece la ecuación (1.3), se requiere la expresión de la velocidad de la etapa elemental de reacción, la cual en su *forma empírica* queda descrita de la siguiente forma,

$$v_i = v_i^e (e^{n\alpha_a f \eta} - e^{-n\alpha_c f \eta}) \quad (1.7)$$

donde α_a y α_c son constantes, $f = F/RT$ y v_i^e es la velocidad de equilibrio de la etapa elemental i . La expresión (1.7) puede ser simplificada cuando se opera a altos sobrepotenciales tanto anódicos (a) como catódicos (c). En el caso de η anódicos, se obtiene:

$$v_i = v_i^e e^{n\alpha_a f \eta} \quad (1.8)$$

Aplicando (1.3) y reagrupando resulta,

$$\eta = -\frac{1}{n\alpha_a f} \ln j^o + \frac{1}{n\alpha_a f} \ln j = -b \log j^o + b \log j \quad (1.9)$$

La ecuación (1.9) da lugar a una dependencia lineal del sobrepotencial con el $\log j$, que se conoce con el nombre de dominio tafeliano, en honor a Tafel, quien encontró esta dependencia experimentalmente y propuso por vez primera una ecuación empírica similar. La ecuación posee dos parámetros b y j^o .

1.2.2 Parámetros cinéticos experimentales

El análisis cinético de las reacciones electroquímicas que permite obtener la dependencia

$j(\eta)$, evidencia dos hechos que las distinguen de las reacciones químicas. Por un lado, la medición directa de la velocidad de reacción a través de la densidad de corriente y , en segundo lugar, la determinación de los parámetros cinéticos manteniendo invariante la concentración volumétrica de reactivos y productos. Precisamente el acceso a dichos parámetros se ha realizado básicamente a través de la evaluación de los denominados *parámetros cinéticos experimentales*, la pendiente de Tafel (b),

$$b = \frac{\partial \log j_{\text{exp}}}{\partial \eta} \quad (1.10)$$

y la densidad de corriente de intercambio (j_{exp}°). Estas cantidades surgen naturalmente del análisis cinético aproximado descrito en el ítem anterior a través de la ecuación (1.9). Una aplicación de la misma puede apreciarse en la Figura 1.1 [6]. Un análisis del uso de este criterio, orientado a la evaluación de b y j_{exp}° permite concluir rápidamente que se está desaprovechando valiosa información experimental, lo cual se refleja en la incapacidad para acceder a los parámetros cinéticos de cada etapa elemental involucrada en el mismo.

Otra alternativa para evaluar j_{exp}° ha sido empleada en aquellos electrodos con capacidad para definir el potencial de equilibrio de la HER. En tal caso, desarrollando en serie la ecuación (1.7), considerando que $\alpha_a + \alpha_c = 1$ y tomando solo el término lineal como representativo del comportamiento de la dependencia $j(\eta)$ alrededor del equilibrio inmediatamente resulta,

$$j = j^{\circ} n f \eta \quad (1.11)$$

La ecuación (1.11) es una expresión útil para describir el dominio aproximado de $-0,01 < \eta / V < 0,01$. A partir de la dependencia lineal observada experimentalmente alrededor del equilibrio y por aplicación de la ecuación (1.11), j_{exp}° se evalúa mediante la siguiente expresión,

$$j_{\text{exp}}^{\circ} = \lim_{\eta \rightarrow 0} (nf)^{-1} \left[\frac{j(\eta)}{\eta} \right]_{\text{exp}} \quad (1.12)$$

la cual ha sido empleada en muchos trabajos para el estudio cinético de la HER [8,23,50].

Por otra parte, el aspecto central y además crítico del análisis aproximado radica en la determinación del *dominio de potenciales donde se verifica una dependencia lineal con el logaritmo de la densidad de corriente* que, como se mencionó precedentemente, se conoce

con el nombre de *dominio tafeliano*. Nótese que a partir de esta conducta lineal se accede a los parámetros cinéticos experimentales, ya que la densidad de corriente obtenida por extrapolación en el potencial de equilibrio define el parámetro j_{exp}^o , y la pendiente al parámetro b . Una rápida revisión de trabajos relacionados con la *her* muestra claramente lo arbitrario de la elección de este dominio [5-10]. Para ilustrar lo afirmado precedentemente se reproduce la dependencia experimental presentada por Elezovic et al. [6], correspondiente a la *her* sobre un electrodo de Fe-Mo en medio alcalino (Figura 1.1). En esta figura puede apreciarse que sobre una dependencia claramente *no lineal* del rango experimental analizado, los autores definieron la existencia de dos dominios tafelianos, de donde obtienen la información cinética que reflejan en la Tabla 2 (reproducida en la Tabla 1.1). Claramente, se puede apreciar un alto grado de subjetividad involucrada en el trazado de las líneas de Tafel lo cual, además de generar incertidumbre en el valor de la pendiente, se propaga a la determinación de la densidad de corriente de intercambio. Es importante resaltar que el origen de la dependencia tafeliana es netamente empírica, por lo que *no necesariamente* deben existir tales dominios.

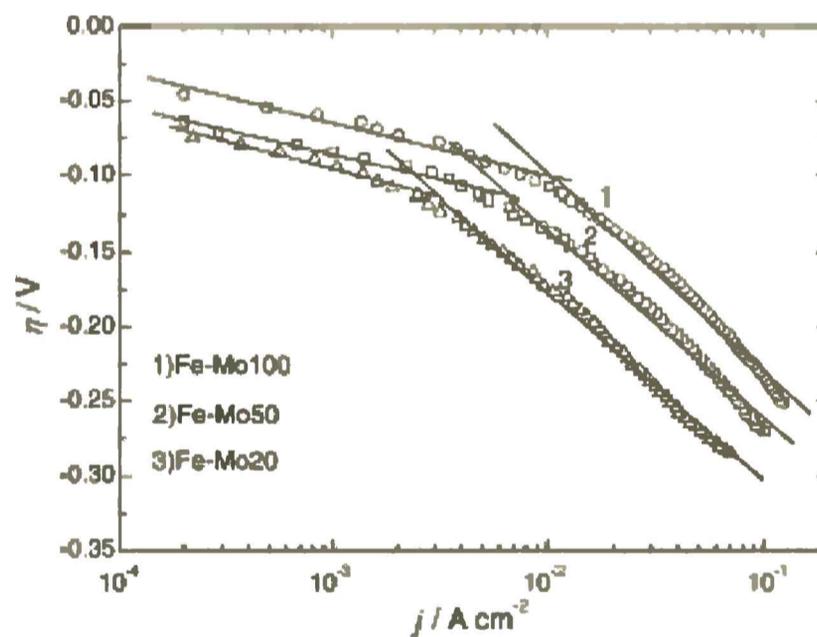


Figura 1.1

Curvas de polarización para la *her* sobre electrodos de Fe-Mo en NaOH 1 M a 25°C.
Reproducción de la Figura 3 de Elezovic et al. [6].

Una situación similar se puede apreciar en el caso de la *hor* [8], aunque como se mencionó anteriormente la cantidad de estudios de este tipo publicados es significativamente menor que en el caso de la *her* (ver Figura 1.3 descrita en el ítem 1.2.4).

| Electrode | Fe-Mo20 | Fe-Mo50 | Fe-Mo100 |
|---|---------|---------|----------|
| b_1 (mV) | 36 | 35 | 37 |
| b_2 (mV) | 127 | 124 | 125 |
| j_0 ($\times 10^6$ A cm $^{-2}$) | 1.8 | 4.2 | 20.4 |
| j ($\times 10^3$ A cm $^{-2}$) ($\eta = -0.2$ V) | 14.6 | 32.7 | 59.3 |

Tabla 1.1

Parámetros cinéticos para la *her* obtenidos de las curvas de polarización de la Figura 1.1. Reproducción de la Tabla 2 del trabajo de Elezovic et al. [6].

En la búsqueda de un método para mejorar estos aspectos, algunos autores [11-14] han recurrido al ajuste de las dependencias experimentales $j(\eta)$ mediante expresiones cinéticas más desarrolladas. Si bien debe reconocerse un avance en la evaluación de los parámetros cinéticos elementales, pierden todo el rigor inicial al hacer aproximaciones (por ejemplo considerar irreversibles las etapas de Heyrovsky y/o Tafel). Estas aproximaciones hacen imposible la interpretación de resultados en la región de bajos sobrepotenciales, ya que dichas ecuaciones no tienen capacidad para describir el comportamiento cercano al equilibrio. Como un ejemplo que ilustra crudamente esta realidad, se reproduce la expresión aproximada propuesta por Conway [11,12] y que ha sido adoptada por otros autores [6,13-16],

$$j(\eta) = 2F \left\{ k_2 c_{H^+} \theta e^{\beta_2 f \eta} + k_3 \theta^2 \right\} \quad (1.13)$$

Como puede apreciarse, solo aparecen las constantes específicas de velocidad de reacción de las etapas directas de Heyrovsky (k_2) y de Tafel (k_3), lo cual se traduce en la incapacidad de esta ecuación para describir el comportamiento de la *her* a bajos sobrepotenciales. Nótese que si se evalúa la corriente en $\eta = 0$, la ecuación (1.9) predice una corriente no nula en el equilibrio,

$$j(\eta = 0) = 2F \left\{ k_2 c_{H^+} \theta + k_3 \theta^2 \right\} \neq 0 \quad (1.14)$$

En este sentido, es muy ilustrativa la Figura 4 del trabajo de Tavares et al. [14], que permite apreciar las consecuencias de considerar despreciables las constantes cinéticas k_2 y k_3 (Figura 1.2). Otra forma implementada, orientada a la mejora de la descripción de la cinética de la HER, ha sido ignorar una de las etapas elementales que conducen a la formación de hidrógeno molecular (Tafel o Heyrovsky) [17-20]. En estos casos, la resolución del mecanismo de reacción se realizó sin aproximaciones cinéticas, aunque no resulta razonable despreciar la recombinación superficial de átomos de hidrógeno (etapa de Tafel), fenómeno bien conocido sobre metales. Tampoco lo es el hecho de ignorar que el incremento del

potencial puede aumentar significativamente la constante específica de velocidad de reacción de Heyrovsky y, por ende, realizar un aporte significativo a la reacción global.

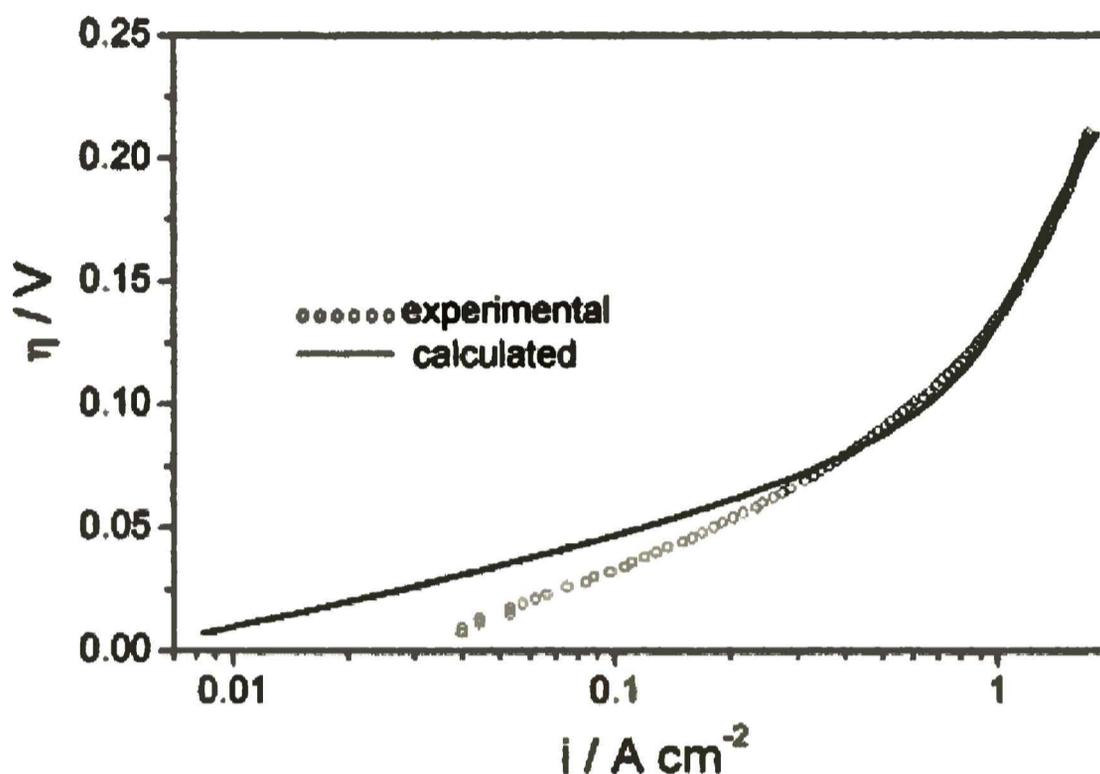


Figura 1.2

Curva de polarización para la *her* sobre un electrodo Pt UME de 25 μm en H_2SO_4 0,5 M a 25°C. Reproducción de la Figura 4 del trabajo de Tavares et al. [14].

1.2.3. Control activado versus control difusional

La resolución del mecanismo de reacción descrito por las etapas (1.2a-c) con el objeto de obtener la dependencia $j(\eta)$, exige describir la concentración de las especies participantes en el plano de reacción (o concentración superficial). Consecuentemente, surge el interrogante relacionado con el valor que toman dichas cantidades, teniendo en cuenta que la información disponible corresponde al seno de la solución. Por otra parte, el flujo entrante de reactivos y el saliente de productos vistos desde una perspectiva macroscópica requieren de un gradiente de concentración. En otras palabras, la concentración superficial no es necesariamente la misma que la volumétrica conocida. En general, se pueden considerar dos casos extremos denominados *control activado* y *control difusional*. En el primer caso, se acepta la igualdad de las concentraciones superficial y volumétrica, lo que permite plantear la velocidad de reacción limitada solamente por las barreras de energía de activación correspondientes a cada uno de los actos elementales de reacción. Para fijar más claramente la idea, equivale a considerar que tanto la llegada de reactivos como la salida de productos hacia o desde el plano de reacción son procesos infinitamente rápidos. Contrariamente, si se

plantease el caso donde la reacción pudiese considerarse infinitamente rápida y por lo tanto en equilibrio en la interfaz electrodo-solución, la velocidad de reacción quedaría limitada por la velocidad de arribo de los reactivos y de alejamiento de los productos, las cuales determinarán la relación entre la concentración superficial y la volumétrica de cada especie. Obviamente, ninguno de los dos casos planteados representa estrictamente la realidad, aunque usualmente existe una propensión a tratar de analizar las reacciones de electrodo en uno de estos dos casos extremos.

Un análisis crítico de la abundante literatura existente acerca de la HER permite apreciar un hecho curioso, como lo es considerar la reacción operando bajo control activado cuando se verifica en la dirección catódica (*her*) y bajo control difusional cuando se verifica en dirección inversa [21]. Esto implica que la densidad de corriente de intercambio o la velocidad de reacción son infinitamente grandes (o también se suele encontrar el término "reacción reversible") [21]. Este modo clásico de analizar la HER es entendible si se tiene en cuenta que en general los estudios cinéticos se realizan en el dominio de altos sobrepotenciales ($|\eta| \gg 0$). Sin embargo, resulta obvio que el análisis cinético de la HER (al igual que cualquier otra reacción) debe describir *todo* el dominio de sobrepotenciales, el cual desde un punto de vista práctico puede acotarse en el intervalo $0.50 < \eta/V < -0.50$. Claramente surge que en el dominio de potenciales de interés de la HER, deberá existir una región de transición entre el control difusional y el control activado que se ubicaría en el dominio de bajos sobrepotenciales, es decir, alrededor del equilibrio.

1.2.4 Evaluación de la dependencia $j(\eta)$ bajo control activado

La forma usual de acceder a los parámetros cinéticos experimentales (j^o , b) se basa en la identificación de dominios tafelianos en la dependencia experimental $\log j$ vs. η , cuando ésta se verifica en condiciones de control activado.

Siendo que en el caso de la *her* se considera que opera bajo condiciones de control activado, el procedimiento antes mencionado es aplicado directamente sobre los resultados experimentales. Sin embargo, en el caso de la *hor* se requiere implementar algún procedimiento que permita acceder desde los resultados experimentales a la dependencia de la densidad de corriente vs. potencial bajo control activado. Se debe señalar que para poder realizar experimentos de estado estacionario, se requiere definir experimentalmente una corriente límite difusional. Esta condición se logra mediante el desplazamiento paralelo a la

superficie electródica del fluido adyacente a la superficie a velocidad constante (por ejemplo mediante un electrodo de disco rotante, canaleta, etc.). También es posible recurrir a microelectrodos, en los que por su geometría de difusión la corriente límite se logra con el fluido en reposo.

Para obtener la dependencia bajo control activado, existen dos métodos conocidos que se basan en el análisis de la dependencia $j(\eta, j_L)$. El caso más sencillo se da cuando sólo se dispone de un único valor de j_L ; una segunda opción se obtiene cuando se dispone de medidas experimentales con diferentes valores de la corriente límite difusional ($j_L^1, j_L^2, \dots, j_L^s$). En el primer caso se analiza la dependencia $\log[j j_L / (j_L - j)]$ con el sobrepotencial, como se muestra en la Figura 1.3, donde se ilustra el análisis realizado por Markovic *et al.* [8]. Además, no puede pasarse por alto el hecho remarcado en el ítem 1.2.2, relacionado con la arbitrariedad del trazado de los dominios tafelianos.

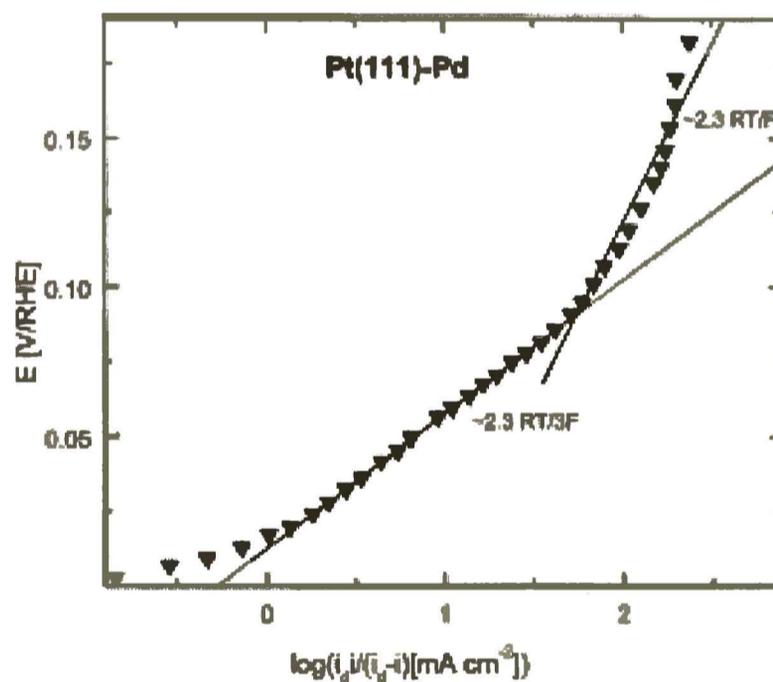


Figura 1.3

Curva de polarización para la *hor* sobre un electrodo de Pt(111)-Pd en H_2SO_4 0,05 M a 278 K. Reproducción de la Figura 4 del trabajo de Markovic *et al.* [8].

En el caso de disponer de la dependencia experimental $j(\eta, j_L)$, la opción ha sido recurrir al método de Levich-Koutecky [22]. Para tal fin, se debe analizar a un dado sobrepotencial η_i la dependencia lineal $[j(\eta_i, j_L)]^{-1}$ en función de j_L^{-1} , la que permite evaluar la densidad de corriente de activación $j_{act}(\eta_i)$ al sobrepotencial η_i mediante el límite $\lim_{j_L^{-1} \rightarrow 0} [j(\eta_i, j_L)]^{-1} = [j_{act}(\eta_i)]^{-1}$. La Figura 1.4 ilustra las representaciones de Levich-Koutecky obtenidas por Markovic *et al* [23] para la *hor* sobre platino en medio alcalino. Cabe aclarar

que en esta figura la variable en la abscisa es $\omega^{-1/2}$, siendo ω la velocidad de rotación del electrodo ($j_L = \text{cte } \omega^{1/2}$). A partir de estos resultados se procede a analizar los dominios tafelianos en la forma clásica, como se indicó precedentemente.

1.2.5 Descripción del comportamiento del intermediario adsorbido

Del mismo modo que se requiere del conocimiento de la concentración de reactivos y productos en el plano de reacción, también se hace necesario para la resolución cinética del mecanismo de reacción describir el comportamiento del intermediario adsorbido. Indudablemente la descripción resultante dependerá de la versatilidad del modelo al que se recurra, observándose en la mayoría de los casos el uso del modelo de adsorción de Langmuir y, en mucha menor proporción, se ha utilizado una descripción más general del tipo Frumkin. Cabe aclarar en este punto que es frecuente observar el uso indistinto de los términos "modelo de adsorción de Temkin" o "modelo de adsorción de Frumkin". Sin embargo, los procesos de adsorción que se describen en cada caso son diferentes (ver [24]).

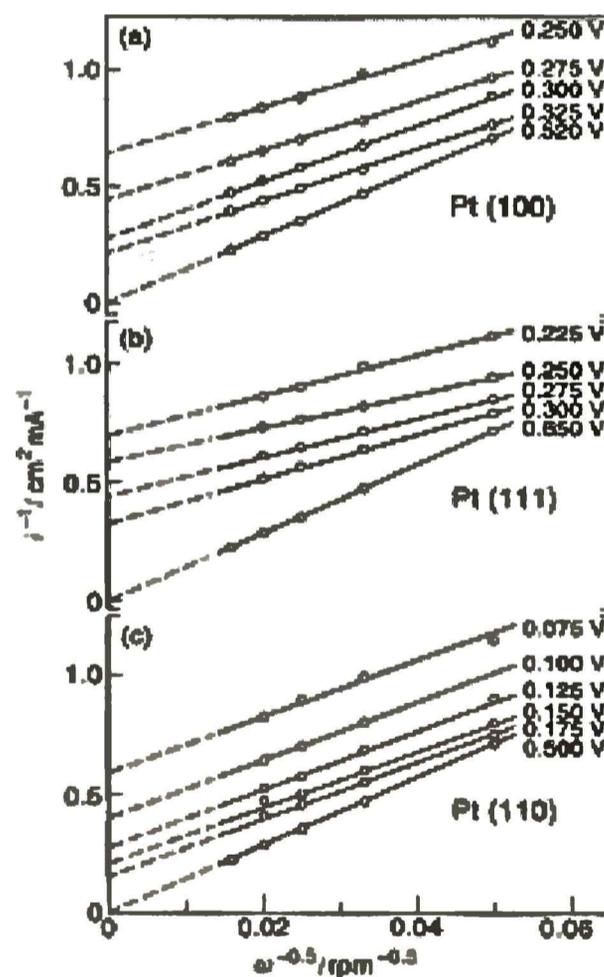


Figura 1.4

Diagramas de Levich-Koutecky para la *hor* sobre Pt(hkl) a varios potenciales en la región de hidrógeno UPD. Reproducción de la Figura 5 del trabajo de Markovic et al. [23].

1.2.6 Adsorción versus absorción

Los electrodos metálicos utilizados como electrocatalizadores en la HER presentan, en mayor o menor medida, capacidad para incorporar átomos de hidrógeno en la matriz metálica (absorción). En este contexto, un análisis de la bibliografía muestra que los denominados materiales absorbentes (Pd, LaNi₅, ZrCr₂, etc.), bien conocidos por presentar una elevada capacidad para incorporar hidrógeno molecular aún a temperaturas y presiones no muy elevadas [25], no son considerados como material electródico para la HER.

En contrapartida, se podría pensar que metales como Pt, Ni, etc., clásicamente utilizados como material de electrodo para la HER, no serían absorbedores de hidrógeno o por lo menos nunca se los menciona como tales. Sin embargo, es bien conocida la capacidad de permeación del hidrógeno atómico a través de membranas metálicas como por ejemplo Pt [26], Ni [27] y Fe [28]. Asimismo, se ha encontrado un marcado efecto de la naturaleza y concentración de especies co-adsorbidas en la interfaz electrodo-solución sobre la velocidad de permeación [29-31].

Si bien este fenómeno no afectaría los estudios de la HER en *estado estacionario*, la incorporación de átomos de hidrógeno adsorbidos a la fase metálica puede requerir transitorios muy largos y hacer incierto la obtención del estado estacionario. Por otra parte, la posible transición de fases en la matriz metálica no permite, como usualmente se hace, definir una dependencia lineal de la concentración de hidrógeno atómico con la distancia. Este hecho ha recibido escasa atención en el estudio de la HER, siendo éste un factor determinante en el diseño experimental.

1.2.7 Comportamiento inusual de la her

La HER ha sido ampliamente estudiada, siendo muy abundante la información experimental acumulada a lo largo de más de medio siglo. En este sentido se debe resaltar que dicha información está disponible para una muy amplia gama de materiales de electrodo, condiciones experimentales, etc., particularmente para la dependencia corriente-potencial de estado estacionario. Esta información ha sido recopilada en varias publicaciones [32-35] y su análisis y evaluación permiten establecer rápidamente las conductas más frecuentes de la dependencia experimental. Sin embargo, para determinados materiales de electrodo se han observado conductas inusuales [36], como es el caso ilustrado en la Figura 1.5. En ella se

aprecian dos dominios tafelianos con igual pendiente de Tafel, la cual no tiene explicación en términos del análisis cinético usual de la *her*.

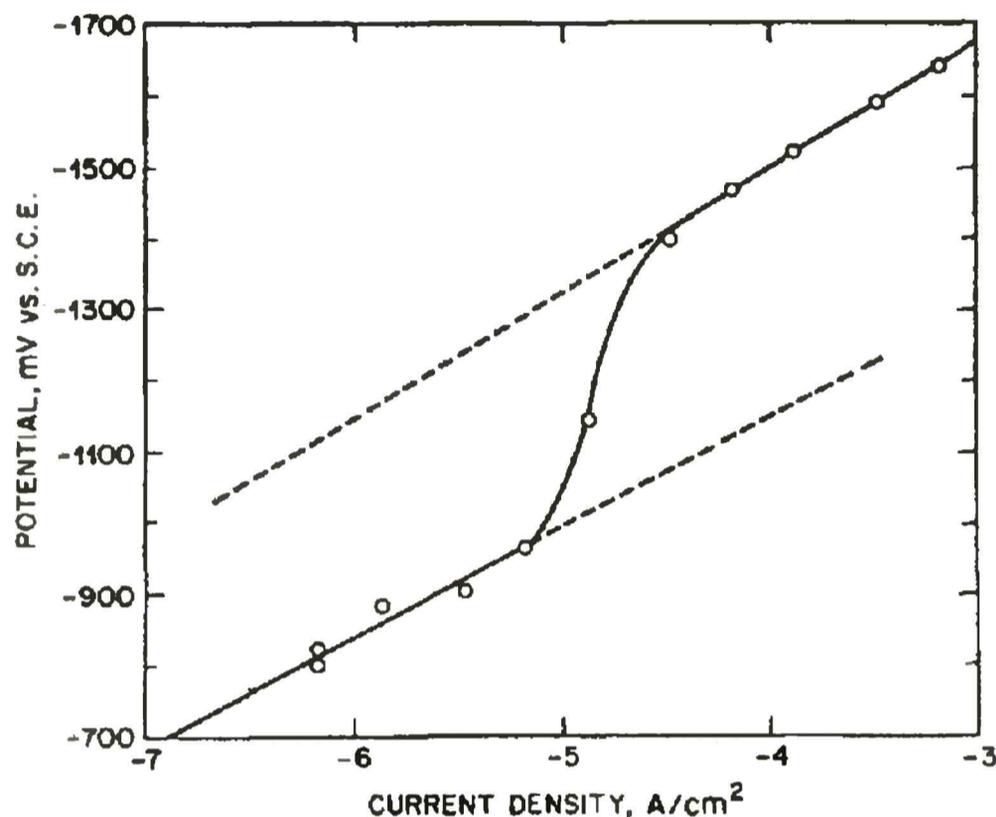


Figura 1.5

Curva de polarización para la *her* sobre estaño en agua de mar sintética a 22°C después de reducir la película de óxido formada en aire. Reproducción de la Figura 4 del trabajo de Frankental et al. [36].

1.2.8 Análisis de las condiciones experimentales

En el análisis de las dependencias experimentales $j_{exp}(\eta)$ se deja usualmente implícita la suposición de que $j_{exp}(\eta) = j_{cin}(\eta)$, siendo j_{cin} la densidad de corriente cinética o verdadera, lo cual no necesariamente es válido. Estrictamente hablando, la densidad de corriente medida experimentalmente es simplemente la integral de la densidad de corriente local $j[\eta(x,y,z)]$ a lo largo de toda la superficie de reacción (S), por lo que la densidad de corriente experimental se relaciona con la local a través de la siguiente expresión,

$$j_{exp}(\eta) = \frac{\int_S j[\eta(x,y,z)] dS}{\int_S dS} \quad (1.15)$$

Por lo tanto, la identidad $j_{exp}(\eta) = j_{cin}(\eta)$ se verificará sólo si la reacción se produce uniformemente sobre la totalidad de la superficie electrodoica y si ésta es plana (factor de rugosidad unitario). Esta condición, muy pocas veces tenida en cuenta, se hace particularmente crítica cuando se analizan resultados experimentales obtenidos con electrodos

porosos. En estos casos se sabe que la dependencia $j_{exp}(\eta)$ se ve afectada fuertemente [37,38], resultando muy difícil evaluar a partir de ésta la dependencia $j_{cin}(\eta)$. Sin embargo, es muy frecuente observar trabajos donde se pretende evaluar los parámetros cinéticos sobre electrodos altamente porosos considerando la igualdad $j_{exp}(\eta) = j_{cin}(\eta)$ [16, 39-42].

Otro aspecto experimental usualmente observado es el hecho de no tener en cuenta, en la determinación de la dependencia $j_{exp}(\eta)$, la presencia de hidrógeno molecular saturando la fase y definiendo el sobrepotencial. Este aspecto básico es fundamental ya que la ausencia de hidrógeno, así como la incertidumbre de su concentración (o presión parcial), se traslada automáticamente a la dependencia $j_{exp}(\eta)$. A modo de ejemplo se pueden mencionar resultados realmente insólitos [43-45], que muestran corrientes catódicas a $\eta = 0$, donde los autores además encuentran dominios tafelianos (Figura 1.6). Indudablemente la interpretación cinética realizada carece de sustento. Se hace notar que las referencias [43-45] fueron referenciadas en numerosas oportunidades como prueba de que la *her* era insensible a la orientación cristalográfica superficial.

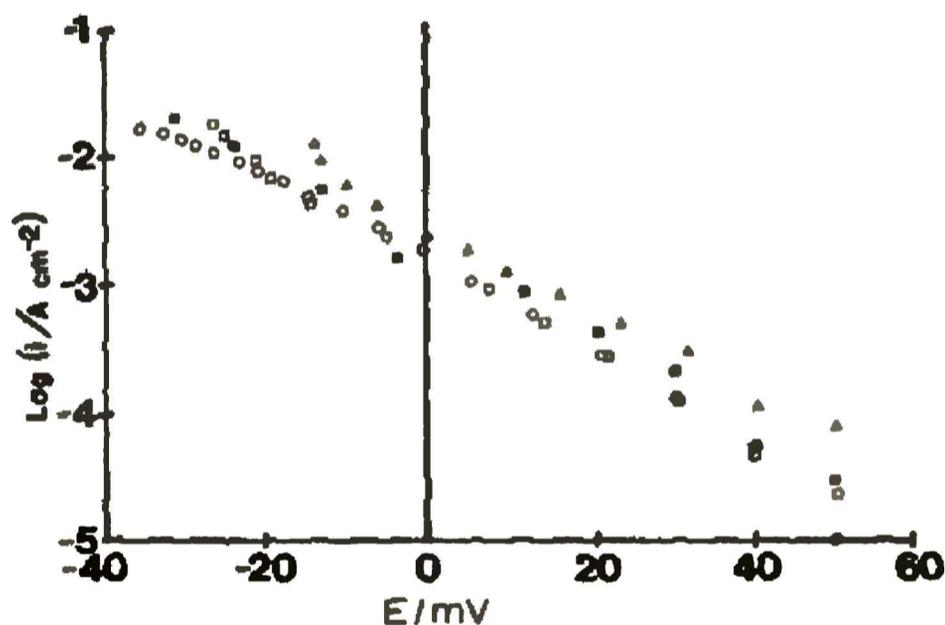


Figura 1.6

Curvas de polarización para la *her* sobre (□) Pt(100); (○) Pt(511); (△) Pt(111); (■) Pt policristalino. Reproducción de la Figura 5 del trabajo de Seto et al. [44].

Con posterioridad fue claramente demostrado que dicha afirmación era incorrecta, siendo el origen de la misma la ausencia del hidrógeno molecular en el medio [46]. Este hecho prueba la importancia de respetar criterios básicos en el diseño experimental.

1.2.9 HER sobre microelectrodos

Los microelectrodos ofrecen una serie de ventajas para el estudio de reacciones electrónicas, particularmente cuando existen contribuciones difusionales de alguno de sus reactivos o productos [47]. Numerosos estudios de la *her* se han realizado sobre microelectrodos de Pt [14], Co [48], Ni [49], Hg [49], etc. En el caso de la *hor* la utilidad de los microelectrodos es mucho más importante, por cuanto permite obtener densidades de corrientes límites muy superiores a las accesibles mediante disco rotante. Curiosamente, sólo se registra un único antecedente [50], donde la dependencia $j(\eta)$ muestra una conducta muy particular, la cual se reproduce en la Figura 1.7. Puede apreciarse en la misma que a medida que disminuye el tamaño del microelectrodo se define más claramente una onda en la dependencia corriente-potencial. Esta conducta no se observa con electrodos de disco rotante, básicamente porque las densidades de corriente límites son muchos menores que las que se manifiestan en este tipo de electrodos, que en este caso son $j_L > 1 \text{ A cm}^{-2}$.

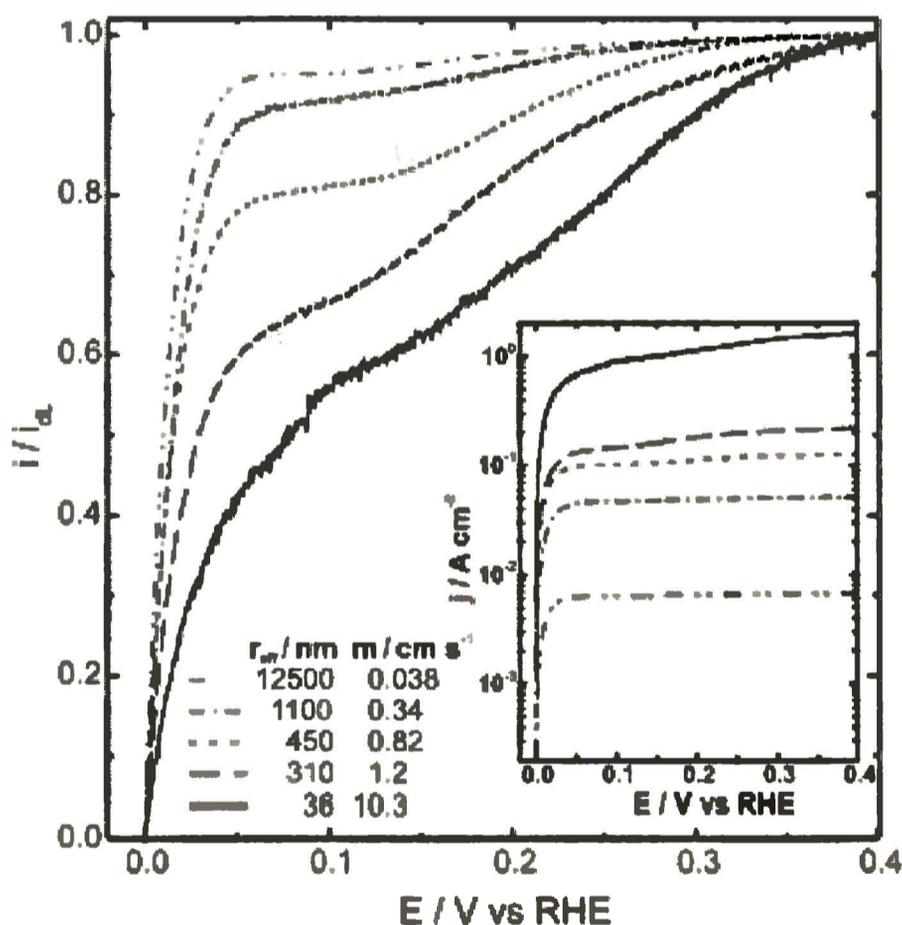


Figura 1.7

Curvas de polarización para la *hor* sobre microelectrodos de Pt en H_2SO_4 0,1 M. En la figura se indican el radio y la velocidad de transporte de masa. Velocidad de barrido: 5 mV s^{-1} . Reproducción de la Figura 1 del trabajo de Chen *et al.* [50].

Dada la importancia de estos resultados y la falta de una adecuada interpretación por parte de los autores, los mismos serán motivos de un análisis particularizado.

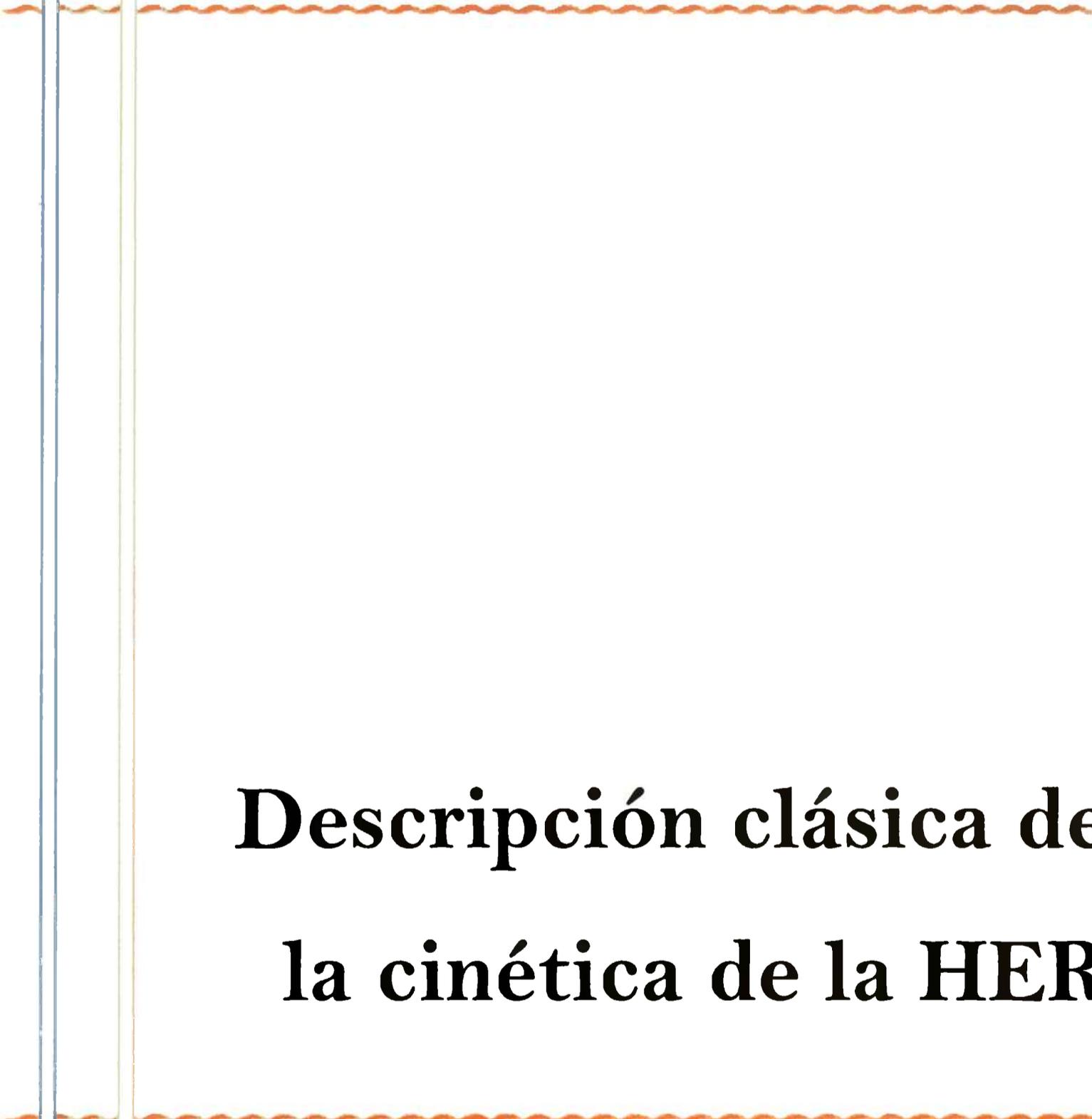
1.3 Objetivos

En el contexto de los comentarios precedentes, el trabajo de tesis busca aportar algunas respuestas concretas a los numerosos interrogantes que se fueron describiendo. Para ello se recurrirá a planteos cinéticos más rigurosos, que contemplen los aspectos observados y que por ende permitan acceder a una valoración más confiable de los parámetros cinéticos que caracterizan la HER.

Se propone analizar la relación entre los parámetros cinéticos experimentales con los correspondientes a las etapas elementales de reacción (velocidad de equilibrio de las etapas elementales, cubrimiento superficial de equilibrio), valorar las propiedades de las dependencias encontradas, etc. Todo este análisis estará orientado a la mejor caracterización del comportamiento de materiales de electrodo y a partir de estos regular el funcionamiento de la HER.



Capítulo 2



Descripción clásica de la cinética de la HER

2.1 Introducción

Uno de los objetivos básicos que persigue la cinética electroquímica es la de describir, a partir del conocimiento de las etapas elementales que se involucran en la reacción de electrodo, la dependencia de la velocidad de reacción con las variables operativas tales como sobrepotencial, concentración (o más rigurosamente actividad) de las especies reaccionantes y temperatura. En consecuencia, cuando se propone un mecanismo de reacción, éste deberá poseer la capacidad de describir acertadamente todas las alternativas o posibilidades que la reacción en estudio pueda ofrecer (pendientes de Tafel, órdenes de reacción, etc.). Claramente surge que la forma más práctica para el análisis cinético es la de cotejar diferentes alternativas mecanísticas con la evidencia experimental. De ahí la importancia de conocer a priori la capacidad descriptiva de un dado mecanismo de reacción.

En este capítulo se planteará, con un fin introductorio y comparativo, la modalidad tradicional de análisis de la cinética de la reacción del electrodo de hidrógeno (HER), tanto sea en la dirección catódica (*her*) o reacción de desprendimiento de hidrógeno como en la dirección anódica (*hor*) o reacción de oxidación de hidrógeno. La metodología a emplear en la deducción de las expresiones cinéticas no es la convencional, pero facilita la comprensión de los temas a desarrollar en los capítulos siguientes.

2.2 Consideraciones previas

Como fue mencionado en el Capítulo 1, la HER presenta una fuerte dependencia de la velocidad de reacción con el flujo del hidrógeno molecular desde el seno de la solución hacia el electrodo. En un sentido riguroso, todos los reactivos (o productos) deben fluir hacia (o desde) el electrodo y por ende los fenómenos de transferencia de masa estarán siempre presentes. Es importante tener en cuenta este aspecto, por cuanto las concentraciones involucradas en las expresiones de velocidad de las etapas elementales corresponden a las del plano de reacción, las cuales no necesariamente son las mismas que las *conocidas* para el seno de la solución. Afortunadamente, cuando la concentración en solución es elevada se puede considerar, sin mayor error, igual a la del plano de reacción, como ocurre cuando la concentración de protones es alta [51] y, obviamente, con el agua en la HER, donde la excepción es el hidrógeno molecular cuya solubilidad en los medios electrolíticos es bastante baja. En tal caso, la concentración del hidrógeno molecular tanto sea en la *hor* como en la *her*,

aunque en este caso en mucha menor proporción, dependerá del flujo difusional controlado por las condiciones geométricas (microelectrodo) y/o fluidodinámicas (disco rotante, etc.) del sistema.

Experimentalmente la existencia de contribuciones por transferencia de masa (difusionales) se puede apreciar rápidamente observando, con el aumento del potencial de electrodo, la aparición de una corriente límite difusional. Esta se reconoce fácilmente ya que, a diferencia de la corriente límite cinética, depende de las condiciones fluidodinámicas del entorno. De este modo, y desde un punto de vista cinético, la densidad de corriente límite (j_L) pasa a ser una variable independiente más del sistema en estudio, la cual se suma al sobrepotencial (η), la temperatura (T), la presión (P) y las concentraciones (C_i) en la superficie electródica de todas las especies reaccionantes.

La forma usual de abordar el procesamiento de las dependencias experimentales $j(T, P, C_i, \eta, j_L)$ consiste en evaluar la contribución de activación $j(T, P, C_i, \eta)$, la cual se puede definir como la forma corregida por efecto difusional. Para ello se recurre a las técnicas mencionadas en el ítem 2.3 del Capítulo 1, las que serán analizadas posteriormente en el presente capítulo.

En este contexto, el análisis cinético aproximado se realiza sobre las dependencias experimentales corregidas por limitaciones por transferencia de masa por lo que las concentraciones de las especies reaccionantes coinciden con las del seno de la solución (C_i^o).

2.2.1 Expresiones cinéticas para las etapas elementales de reacción

Las expresiones para la velocidad de reacción correspondientes a las etapas elementales de Volmer (V), Heyrovsky (H) y Tafel (T) con adsorción tipo Langmuir del intermediario $H_{(a)}$, son [17],

$$v_V = v_V^e \frac{\theta}{\theta^e} e^{\alpha_V f \eta} - v_V^e \frac{(1-\theta)}{(1-\theta^e)} e^{-(1-\alpha_V) f \eta} \quad (2.1a)$$

$$v_H = v_H^e \frac{(1-\theta)}{(1-\theta^e)} e^{\alpha_H f \eta} - v_H^e \frac{\theta}{\theta^e} e^{-(1-\alpha_H) f \eta} \quad (2.1b)$$

$$v_T = v_T^e \frac{(1-\theta)^2}{(1-\theta^e)^2} - v_T^e \frac{\theta^2}{\theta^{e2}} \quad (2.1c)$$

donde α_i es el factor de simetría de la etapa elemental i , θ es el cubrimiento del intermediario adsorbido, θ^e es el cubrimiento de equilibrio y $f = F/RT$. La velocidad de la HER resulta positiva con $\eta > 0$ para la *hor* y negativa con $\eta < 0$ para la *her*. Las velocidades de equilibrio v_i^e correspondientes a las etapas elementales de Volmer, Heyrovsky y Tafel resultan [52],

$$v_V^e = k_{-V} (1 - \theta^e) a_{H^+} e^{-(1-\alpha_V)fE^e} = k_{+V} \theta^e e^{\alpha_V fE^e} \quad (2.2a)$$

$$v_H^e = k_{-H} \theta^e a_{H^+} e^{-(1-\alpha_H)fE^e} = k_{+H} (1 - \theta^e) P_{H_2} e^{\alpha_H fE^e} \quad (2.2b)$$

$$v_T^e = k_{-T} (\theta^e)^2 = k_{+T} (1 - \theta^e)^2 P_{H_2} \quad (2.2c)$$

donde $k_{\pm i}$ es la constante específica de la etapa elemental i , E^e es el potencial de equilibrio del electrodo, a_{H^+} es la actividad del protón y P_{H_2} es la presión parcial del hidrógeno molecular.

2.3 Descripción aproximada de la cinética de la HER

A partir de las dependencias de la velocidad de reacción de las etapas elementales involucradas en la HER se analizarán las rutas de Volmer-Heyrovsky y Volmer-Tafel, tanto sea en la dirección anódica como en la dirección catódica. Para tal fin se recurrirá a la aproximación de etapa determinante de la velocidad de reacción. Ello implica que la velocidad de la HER (V) queda determinada por la velocidad de la etapa lenta según la siguiente expresión [4],

$$V = \frac{v_{elv}}{\sigma_{elv}} \quad (2.3)$$

siendo σ_{elv} el número estequiométrico de la etapa limitante de velocidad de reacción (elv). Sin embargo, para obtener la expresión explícita de la velocidad de la reacción V en función del sobrepotencial no basta con reemplazar la expresión de la v_{elv} (ecuación 2.1a, b o c) puesto que el cubrimiento superficial es función de η . Por lo tanto, resta establecer la dependencia $\theta(\eta)$, la que se obtiene del mismo criterio que establece que la etapa elemental que acompaña a la elv se encuentra en equilibrio.

2.3.1 Mecanismo de Volmer-Heyrovsky para la *her*

La ruta de Volmer-Heyrovsky involucra las siguientes reacciones,



siendo $\sigma_V = \sigma_H = 1$. A continuación se considerarán alternativamente los casos donde las etapas de Heyrovsky y de Volmer son limitantes de la *her*.

2.3.1.1 Etapa lenta de Heyrovsky (*her* - ruta V-H)

Se considerará la etapa de Heyrovsky lenta e irreversible y por lo tanto la etapa de Volmer en equilibrio. En estas condiciones y teniendo en cuenta la ecuación (2.3) con $\sigma_H = 1$, la velocidad de reacción queda expresada en términos de la ecuación (2.1b) como,

$$V = v_H \cong -v_H^e \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha_H) f \eta} \quad (2.5)$$

donde la dependencia $\theta(\eta)$ requerida para resolver la ecuación (2.5) resulta de aplicar la condición de equilibrio a la etapa de Volmer,

$$\frac{\theta}{\theta^e} = \frac{e^{-f \eta}}{(1-\theta^e) + \theta^e e^{-f \eta}} \quad (2.6)$$

Reemplazando la ecuación (2.6) en (2.5) se arriba a,

$$V = v_H \cong -v_H^e \frac{e^{-(2-\alpha_H) f \eta}}{(1-\theta^e) + \theta^e e^{-f \eta}} \quad (2.7)$$

La ecuación (2.7) permite definir dos posibles dominios tafelianos dependiendo de los valores de θ^e . Usualmente se consideran los casos en que $\theta(\eta) \rightarrow 0$ o $\theta(\eta) \rightarrow 1$. En el caso en que $\theta^e \cong 0$, lo que equivale a considerar que $\theta(\eta) \cong 0$ y en el dominio de potenciales donde $(1-\theta^e) > \theta^e e^{-f \eta}$, la expresión de la velocidad de reacción (ecuación 2.7) resulta,

$$V = v_H \cong -v_H^e e^{-(2-\alpha_H) f \eta} \quad (2.8)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (1.3) se accede a la expresión de la densidad de corriente requerida para el análisis cinético,

$$j \cong -2F v_H^e e^{-(2-\alpha_H) f \eta} = -2j_H^o e^{-(2-\alpha_H) f \eta} \quad \theta(\eta) \cong 0 \quad (2.9)$$

siendo j_H^o la densidad de corriente de equilibrio de la etapa de Heyrovsky.

Para evaluar la relación entre los parámetros cinéticos y los experimentales, pendiente de Tafel (b) y densidad de corriente obtenida por extrapolación a $\eta = 0$ (j_{exp}^o), se debe tener en cuenta el procedimiento explicado en el ítem 1.2.2 (ecuación 1.8),

$$j = -2 j_H^o e^{-(2-\alpha_H) f \eta} = -j_{\text{exp}}^o e^{-2.3026 \eta / b} \quad (2.10)$$

con lo que j_{exp}^o resulta,

$$j_{\text{exp}}^o = 2 j_H^o \quad (2.11)$$

y la pendiente de Tafel adquiere el valor,

$$b = 2.3026 \frac{RT}{(2 - \alpha_H) F} \quad (2.12)$$

Las ecuaciones (2.11) y (2.12) son los parámetros cinéticos experimentales que describen la *her* cuando la misma se verifica a través de la ruta de V-H con la etapa determinante de Heyrovsky y se cumple que $\theta(\eta) \cong 0$.

Cuando $\theta^e \cong 1$ y se verifique que $(1 - \theta^e) < \theta^e e^{-f \eta}$, lo que equivale a suponer que $\theta(\eta) \cong 1$, la dependencia de la velocidad de reacción dada por la ecuación (2.7) se reduce a,

$$V = v_H \cong -v_H^e e^{-(1-\alpha_H) f \eta} \quad (2.13)$$

y la expresión de la densidad de corriente resulta en este caso,

$$j \cong -2 F v_H^e e^{-(1-\alpha_H) f \eta} = -2 j_H^o e^{-(1-\alpha_H) f \eta} \quad \theta(\eta) \cong 1 \quad (2.14)$$

Igualando con la expresión en términos de los parámetros cinéticos experimentales pendiente de Tafel (b) y densidad de corriente obtenida por extrapolación a $\eta = 0$ (j_{exp}^o),

$$j = -2 j_H^o e^{-(1-\alpha_H) f \eta} = -j_{\text{exp}}^o e^{-2.3026 \eta / b} \quad (2.15)$$

por lo que j_{exp}^o resulta,

$$j_{\text{exp}}^o = 2 j_H^o \quad (2.16)$$

y la pendiente de Tafel queda determinada por,

$$b = 2.3026 \frac{RT}{(1 - \alpha_H) F} \quad (2.17)$$

Las ecuaciones (2.16) y (2.17) son las expresiones que permiten describir la *her* cuando la misma se verifica a través de la la ruta de V-H con la etapa determinante de Heyrovsky y requieren que $\theta(\eta) \cong 1$.

2.3.1.2 Etapa lenta de Volmer (*her* - ruta V-H)

A continuación se evaluará el caso en que la etapa de Volmer es lenta e irreversible y por ende la etapa de Heyrovsky se considera en equilibrio. Por lo tanto, teniendo en cuenta la ecuación (2.3) con $\sigma_V = 1$ y la ecuación (2.1a), la velocidad de reacción puede escribirse como,

$$V = v_V \cong -v_V^e \frac{(1-\theta)}{(1-\theta^e)} e^{-(1-\alpha_V)f\eta} \quad (2.18)$$

donde la dependencia $\theta(\eta)$ requerida para resolver la ecuación (2.18) resulta de aplicar la condición de equilibrio a la etapa de Heyrovsky,

$$\frac{(1-\theta)}{(1-\theta^e)} = \frac{1}{\theta^e + (1-\theta^e)e^{f\eta}} = \frac{e^{-f\eta}}{\theta^e e^{-f\eta} + (1-\theta^e)} \quad (2.19)$$

Reemplazando la ecuación (2.19) en la ecuación (2.18) se arriba a,

$$V = v_V \cong -v_V^e \frac{e^{-(1-\alpha_V)f\eta}}{\theta^e + (1-\theta^e)e^{f\eta}} \quad (2.20)$$

la que permite definir dominios tafelianos a partir de dos alternativas diferentes. En el caso en que $\theta^e \cong 0$, lo que de la ecuación (2.19) permite inferir que $\theta(\eta) \cong 0$, de la ecuación (2.20) y en el rango de potenciales donde $\theta^e \ll (1-\theta^e)e^{f\eta}$ se obtiene la expresión de la velocidad de reacción y a partir de ésta, la dependencia de la densidad de corriente con el sobrepotencial,

$$j \cong -2Fv_V^e e^{-(2-\alpha_V)f\eta} = -2j_V^o e^{-(2-\alpha_V)f\eta} \quad \theta(\eta) \cong 0 \quad (2.21)$$

siendo j_V^o la densidad de corriente de equilibrio de la etapa de Volmer. Siguiendo un procedimiento similar al caso anterior, es decir, teniendo en cuenta las ecuaciones (1.8) y (2.21) se obtiene,

$$j \cong 2j_V^o e^{-(2-\alpha_V)f\eta} = j_{\text{exp}}^o e^{-2.3026\eta/b} \quad (2.22)$$

con lo que j_{exp}^o resulta,

$$j_{\text{exp}}^{\circ} = 2 j_V^{\circ} \quad (2.23)$$

y la pendiente de Tafel queda determinada por,

$$b = 2.3026 \frac{RT}{(2 - \alpha_V)F} \quad (2.24)$$

Las ecuaciones (2.22), (2.23) y (2.24) son las expresiones para la *her* cuando la misma se desarrolla a través de la ruta de V-H siendo la etapa de Volmer lenta y $\theta(\eta) \cong 0$.

Por otra parte, en el caso en que $\theta^e \cong 1$ de la ecuación (2.20) y en la región de potenciales donde $\theta^e \gg (1 - \theta^e)e^{f\eta}$ se obtiene la dependencia de la densidad de corriente con el sobrepotencial,

$$j \cong -2Fv_V^e e^{-(1-\alpha_V)f\eta} = -2j_V^{\circ} e^{-(1-\alpha_V)f\eta} ; \quad \theta(\eta) \cong 1 \quad (2.25)$$

La relación entre los parámetros cinéticos elementales y los experimentales surge de la ecuación (2.25),

$$j \cong -2j_V^{\circ} e^{-(1-\alpha_V)f\eta} = -j_{\text{exp}}^{\circ} e^{-2.3026\eta/b} \quad (2.26)$$

con lo que j_{exp}° resulta,

$$j_{\text{exp}}^{\circ} = 2 j_V^{\circ} \quad (2.27)$$

y la pendiente de Tafel,

$$b = 2.3026 \frac{RT}{(1 - \alpha_V)F} \quad (2.28)$$

Las ecuaciones (2.26), (2.27) y (2.28) son las expresiones para la *her* cuando la misma se desarrolla a través de la ruta de V-H siendo lenta la etapa de Volmer y $\theta(\eta) \cong 1$.

2.3.2 Mecanismo de Volmer-Tafel para la *her*

La ruta de Volmer-Tafel involucra las siguientes reacciones,



siendo $\sigma_V = 2$ y $\sigma_T = 1$, ya que la etapa de Volmer debe ocurrir dos veces para completar la formación de una molécula de hidrógeno. A continuación se considerarán alternativamente los casos donde las etapas de Tafel y de Volmer son limitantes de la *her*.

2.3.2.1 Etapa lenta de Tafel (*her* - ruta V-T)

En primer lugar se analizará el caso en que la etapa de Tafel es limitante de la velocidad de reacción; en tal caso la etapa de Volmer se considerará en equilibrio. La velocidad de reacción estará dada por la etapa de Tafel. Según la ecuación (2.3) con $\sigma_T = 1$ y teniendo en cuenta la ecuación (2.1c) resulta,

$$V = v_T \cong -v_T^e \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 \quad (2.29)$$

donde la dependencia $\theta(\eta)$ requerida para resolver la ecuación (2.29) resulta de aplicar la condición de equilibrio a la etapa de Volmer, la cual ya fue deducida en la ecuación (2.6) y que en este caso es conveniente escribirla como,

$$\left(\frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 = \frac{e^{-2f\eta}}{[(1-\theta^e) + \theta^e e^{-f\eta}]^2} \quad (2.30)$$

Reemplazando la ecuación (2.30) en (2.29) se obtiene la dependencia de la velocidad de reacción para este caso,

$$V = v_T \cong -v_T^e \frac{e^{-2f\eta}}{[(1-\theta^e) + \theta^e e^{-f\eta}]^2} \quad (2.31)$$

La ecuación (2.31) permite inferir dos tipos de dominios tafelianos diferentes. Si se considera el caso donde $\theta^e \cong 0$, que implica que $\theta(\eta) \cong 0$, y el dominio de potencial verifica la condición $1 - \theta^e \gg \theta^e e^{-f\eta}$, se obtiene la expresión de la velocidad de reacción y a partir de ésta, fácilmente la dependencia de la densidad de corriente con el sobrepotencial,

$$j \cong -2Fv_T^e e^{-2f\eta} \quad \theta(\eta) \cong 0 \quad (2.32)$$

Nótese que en este caso no se ha definido una densidad de corriente de intercambio para la etapa de Tafel por cuanto ésta no involucra electrones, es decir, es puramente química.

Para evaluar la relación entre el parámetro cinético de la etapa de Tafel y los parámetros experimentales, pendiente de Tafel (b) y densidad de corriente obtenida por extrapolación a $\eta = 0$ (j_{exp}^o), se procede del mismo modo que en los casos anteriores,

$$j \cong -2Fv_T^e e^{-2f\eta} = -j_{\text{exp}}^o e^{-2.3026\eta/b} \quad \theta(\eta) \cong 0 \quad (2.33)$$

con lo que j_{exp}^o resulta,

$$j_{\text{exp}}^o = 2Fv_T^e \quad (2.34)$$

y la pendiente de Tafel adquiere el valor de

$$b = 2.3026 \frac{RT}{2F} \quad (2.35)$$

Las ecuaciones (2.33), (2.34) y (2.35) describen la *her* cuando la misma se desarrolla a través de la ruta de V-T, la etapa de Tafel es determinante de la velocidad de reacción y $\theta(\eta) \cong 0$.

Por otra parte, si en la ecuación (2.31) se considera el caso donde $\theta^e \cong 1$, lo cual implica que $\theta(\eta) \cong 1$, sin restricción de potencial se puede arribar rápidamente a la expresión,

$$j \cong -2Fv_T^e \quad \theta(\eta) \cong 1 \quad (2.36)$$

La dependencia de la densidad de corriente con el potencial queda expresada como,

$$j \cong -2Fv_T^e = -j_{\text{exp}}^o e^{-2.3026\eta/b} \quad (2.37)$$

de donde surge que,

$$j_{\text{exp}}^o = 2Fv_T^e \quad (2.38)$$

es decir, se obtiene una corriente límite cinética. Además, la pendiente de Tafel resulta,

$$b = -\infty \quad (2.39)$$

como es lógico esperar. Las ecuaciones (2.37), (2.38) y (2.39) describen la *her* cuando la misma se desarrolla a través de la ruta de V-T, la etapa de Tafel es determinante de la velocidad de reacción y $\theta(\eta) \cong 1$.

2.3.2.2 Etapa lenta de Volmer (*her* - ruta V-T)

Se considera a continuación el caso en que la etapa de Volmer resulte limitante de la

ruta de V-T. La velocidad de reacción dada por la ecuación (2.3) se caracteriza en este caso por ser $\sigma_V = 2$, es decir, debe ocurrir dos veces la etapa de Volmer por cada oportunidad que se produzca la etapa de Tafel,

$$V = \frac{v_V}{2} \cong -\frac{v_V^e (1-\theta)}{2 (1-\theta^e)} e^{-(1-\alpha_V) f \eta} \quad (2.40)$$

La dependencia $\theta(\eta)$ requerida para resolver la ecuación (2.40) resulta de aplicar la condición de equilibrio a la etapa de Tafel,

$$\frac{(1-\theta)}{(1-\theta^e)} = \frac{\theta}{\theta^e} \quad (2.41)$$

La solución es $\theta(\eta) = \theta^e$ y consecuentemente para la velocidad de reacción se obtiene,

$$V = \frac{v_V}{2} \cong -\frac{v_V^e}{2} e^{-(1-\alpha_V) f \eta} \quad (2.42)$$

En términos de densidades de corriente resulta la siguiente expresión,

$$j \cong -F v_V^e e^{-(1-\alpha_V) f \eta} = -j_V^o e^{-(1-\alpha_V) f \eta} \quad (2.43)$$

La ecuación (2.43) es similar y cinéticamente indistinguible de la ecuación (2.25), correspondiente al caso en que la etapa de Volmer es determinante de la velocidad de reacción en la ruta de V-H. Por lo tanto, las expresiones para los parámetros cinéticos experimentales no se diferencian de las ecuaciones (2.26), (2.27) y (2.28), respectivamente.

2.3.3 Mecanismo de Heyrovsky-Volmer para la *hor*

Cuando la HER opera en la dirección inversa a la propuesta en la ecuación (1.1) se produce la oxidación del hidrógeno molecular (*hor*). En este caso la ruta de Heyrovsky-Volmer involucra las siguientes reacciones,



En este caso, la velocidad de reacción dada en la ecuación (2.3) resultará positiva (además se cumple que $\eta > 0$).

2.3.3.1 Etapa lenta de Heyrovsky (hor - ruta H-V)

Se considera la etapa de Heyrovsky (2.44a) como irreversible y lenta y, por lo tanto, la etapa de Volmer en equilibrio. Siendo $\sigma_H = 1$, de la ecuación (2.3) y considerando la contribución directa en la ecuación (2.1b) se tiene,

$$V = v_H = v_H^e \frac{(1-\theta)}{(1-\theta^e)} e^{\alpha_H f \eta} \quad (2.45)$$

La dependencia $\theta(\eta)$ correspondiente a la etapa de Volmer fue dada en la ecuación (2.6), por lo tanto,

$$\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) = \frac{1}{(1-\theta^e) + \theta^e e^{-f\eta}} \quad (2.46)$$

Reemplazando la ecuación (2.46) en (2.45) resulta,

$$V = v_H = \frac{v_H^e e^{\alpha_H f \eta}}{(1-\theta^e) + \theta^e e^{-f\eta}} \quad (2.47)$$

La ecuación (2.47) permite distinguir dos posibles dominios tafelianos. En primer lugar se considera el caso donde $\theta^e \cong 0$. Ello implica, como se vio en el caso de la *her*, que $\theta(\eta) \cong 0$, y cuando $1 - \theta^e \gg \theta^e e^{-f\eta}$ la expresión (2.47) se reduce a,

$$V = v_H = v_H^e e^{\alpha_H f \eta} \quad (2.48)$$

Consecuentemente, se espera la siguiente relación entre los parámetros cinéticos y los respectivos parámetros experimentales,

$$j = 2Fv_H^e e^{\alpha_H f \eta} = 2j_H^o e^{\alpha_H f \eta} \quad \theta(\eta) \cong 0 \quad (2.49)$$

con lo que j_{exp}^o resulta,

$$j_{\text{exp}}^o = 2j_H^o \quad (2.50)$$

y la pendiente de Tafel queda definida por,

$$b = 2.3026 \frac{RT}{\alpha_H F} \quad (2.51)$$

Las ecuaciones (2.49), (2.50) y (2.51) describen la *hor* a través de la ruta de H-V cuando la etapa de Heyrovsky determina la velocidad y $\theta(\eta) \cong 0$. La segunda alternativa surge

de considerar $\theta^e \cong 1$ en la ecuación (2.47), lo cual implica que $\theta(\eta) \cong 1$ cuando se verifica que $1 - \theta^e \ll \theta^e e^{-f\eta}$. Por lo tanto,

$$V = v_H = v_H^e e^{(1-\alpha_H)f\eta} \quad (2.52)$$

En este caso se puede escribir,

$$j = 2Fv_H^e e^{(1-\alpha_H)f\eta} = 2j_H^o e^{(1-\alpha_H)f\eta} \quad \theta(\eta) \cong 1 \quad (2.53)$$

y consecuentemente resulta,

$$j_{\text{exp}}^o = 2j_H^o \quad (2.54)$$

y la pendiente de Tafel queda definida por,

$$b = 2.3026 \frac{RT}{(1-\alpha_H)F} \quad (2.55)$$

Se concluye que las ecuaciones (2.53), (2.54) y (2.55) describen la *hor* a través de la ruta de H-V cuando la etapa de Heyrovsky determina la velocidad y $\theta(\eta) \cong 1$.

2.3.3.2 Etapa lenta de Volmer (*hor* - ruta H-V)

Cuando la etapa de Volmer (2.44b) es irreversible y determinante de la velocidad de reacción, con lo cual la etapa de Heyrovsky se considera en equilibrio, se tiene de la ecuación (2.1a),

$$V = v_V = v_V^e \frac{\theta}{\theta^e} e^{\alpha_V f\eta} \quad (2.56)$$

Reordenando la ecuación (2.19), resultante de aplicar la condición de equilibrio a la etapa de Heyrovsky, se tiene,

$$\frac{\theta}{\theta^e} = \frac{e^{f\eta}}{\theta^e e^{f\eta} + (1 - \theta^e)} \quad (2.57)$$

con lo que resulta,

$$V = v_V = v_V^e \frac{e^{(1+\alpha_V)f\eta}}{\theta^e e^{f\eta} + (1 - \theta^e)} \quad (2.58)$$

De la ecuación (2.58) surgen nuevamente dos posibles alternativas para la descripción de dominios tafelianos.

El primer caso corresponde a $\theta^e \cong 0$. Ello implica que $\theta(\eta) \cong 0$ y cuando $1 - \theta^e \gg \theta^e e^{f\eta}$ se tiene,

$$V = v_V \cong v_V^e e^{(1+\alpha_V)f\eta} \quad (2.59)$$

lo que implica,

$$j = 2Fv_V^e e^{(1+\alpha_V)f\eta} = 2j_V^o e^{(1+\alpha_V)f\eta} \quad \theta(\eta) \cong 0 \quad (2.60)$$

resultando,

$$j_{ext}^o = 2j_V^o \quad (2.61)$$

$$b = 2.3026 \frac{RT}{(1+\alpha_V)F} \quad (2.62)$$

Por lo tanto, las ecuaciones (2.60), (2.61) y (2.62) describen la *hor* cuando ésta opera a través de la ruta de H-V con la etapa determinante de Volmer y $\theta^e \cong 0$.

La segunda alternativa corresponde a $\theta^e \cong 1$, lo que implica que $\theta(\eta) \cong 1$. De la ecuación (2.58) se obtiene,

$$V = v_V = v_V^e e^{\alpha_V f\eta} \quad (2.63)$$

y en términos de densidad de corriente,

$$j = 2Fv_V^e e^{\alpha_V f\eta} = 2j_V^o e^{\alpha_V f\eta} \quad (2.64)$$

Las correspondientes expresiones para j_{exp}^o y la pendiente de Tafel resultan,

$$j_{ext}^o = 2j_V^o \quad (2.65)$$

$$b = 2.3026 \frac{RT}{\alpha_V F} \quad (2.66)$$

Las ecuaciones (2.64), (2.65) y (2.66) describen la *hor* cuando ésta opera a través de la ruta de H-V con la etapa determinante de Volmer y $\theta^e \cong 1$.

2.3.4 Mecanismo de Tafel-Volmer para la *hor*

Cuando la HER opera en la dirección de la oxidación de hidrógeno molecular involucrando las etapas de Tafel y de Volmer inversas a las descritas en la ecuación (1.2),

la *hor* se produce a través la ruta de Tafel-Volmer, la que involucra las siguientes reacciones,



Dado que la etapa de Volmer debe ocurrir dos veces para completar la formación de una molécula de hidrógeno, $\sigma_V = 2$ y $\sigma_T = 1$. A continuación se considerarán alternativamente los casos donde las etapas de Tafel y de Volmer son limitantes de la *hor*.

2.3.4.1 Etapa lenta de Tafel (*hor* - ruta T-V)

Considerando la etapa de Tafel (2.44c) irreversible y limitante de la velocidad de reacción, teniendo en cuenta la ecuación (2.3) y la ecuación (2.1c) se obtiene,

$$V = v_T = v_T^e \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 \quad (2.67)$$

donde la dependencia $\theta(\eta)$ resulta de aplicar la condición de equilibrio a la etapa de Volmer, la cual ya fue deducida en la ecuación (2.6) y que, en este caso, es conveniente escribirla como,

$$\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 = \frac{1}{[(1-\theta^e) + \theta^e e^{-f\eta}]^2} = \frac{e^{2f\eta}}{[\theta^e + (1-\theta^e)e^{f\eta}]^2} \quad (2.68)$$

Reemplazando la ecuación (2.68) en (2.67) resulta,

$$V = v_V = v_T^e \frac{e^{2f\eta}}{[\theta^e + (1-\theta^e)e^{f\eta}]^2} \quad (2.69)$$

La ecuación (2.69) permite inferir la existencia de dominios tafelianos cuando $\theta^e \cong 0$, lo que equivale a considerar $\theta(\eta) \cong 0$. De este modo se concluye que la velocidad de reacción resulta invariante con el potencial,

$$V = v_V = v_T^e \quad (2.70)$$

y en términos de densidad de corriente se obtiene un valor constante dado por,

$$j = 2Fv_T^e = j_{\text{exp}}^0 \quad (2.71)$$

es decir, una corriente límite cinética. Además, la pendiente de Tafel resulta,

$$b = -\infty \quad (2.72)$$

Las ecuaciones (2.71) y (2.72) describen la *hor* cuando ésta se desarrolla a través de la ruta de T-V, la etapa de Tafel es determinante de la velocidad de reacción y $\theta(\eta) \cong 0$. El comportamiento descrito resulta similar al obtenido para la *her* en similares condiciones de mecanismo y etapa lenta, pero aquel caso correspondió a valores de cubrimiento superficial $\theta(\eta) \cong 1$.

2.3.4.2 Etapa lenta de Volmer (*hor* - ruta T-V)

Se considera seguidamente el caso en que la etapa de Volmer resulte limitante de la ruta de T-V para la *hor*. La velocidad de reacción dada por la ecuación (2.3) se caracteriza en este caso por ser $\sigma_V = 2$, es decir que debe ocurrir dos veces la etapa de Volmer por cada oportunidad que se produzca la reacción (1.1). Teniendo en cuenta la reacción (2.44b) y la ecuación (2.1a) se tiene,

$$V = \frac{v_V}{2} = \frac{v_V^e}{2} \frac{\theta}{\theta^e} e^{\alpha_V f \eta} \quad (2.73)$$

La dependencia $\theta(\eta)$ requerida para resolver la ecuación (2.73) resulta de aplicar la condición de equilibrio a la etapa de Tafel dada en la ecuación (2.41), cuya solución es $\theta(\eta) = \theta^e$ y por lo tanto se obtiene,

$$V = \frac{v_V}{2} = \frac{v_V^e}{2} e^{\alpha_V f \eta} \quad (2.74)$$

La correspondiente expresión para la densidad de corriente resulta,

$$j = F v_V^e e^{\alpha_V f \eta} = j_V^o e^{\alpha_V f \eta} \quad (2.75)$$

El valor de j_{exp}^o es,

$$j_{\text{ext}}^o = j_V^o \quad (2.76)$$

y el valor de la pendiente de Tafel,

$$b = 2.3026 \frac{RT}{\alpha_V F} \quad (2.77)$$

Las ecuaciones (2.75), (2.76) y (2.77) describen la *hor* cuando ésta se desarrolla a través de la ruta de T-V y la etapa de Volmer es determinante de la velocidad de reacción. De este modo, se ha caracterizado la cinética de la HER desde el punto de vista clásico, el cual requiere que experimentalmente puedan definirse dominios tafelianos con pendientes definidas. Todos los casos posibles se resumen en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1: Expresiones para los parámetros cinéticos b y j_{ext}^o de la HER

| RUTA | Etapa limitante | $\theta(\eta)$ | <i>her</i> | | <i>hor</i> | |
|--------------------|-----------------|----------------|-----------------------------------|-------------|-----------------------------------|-------------|
| | | | b | j_{ext}^o | b | j_{ext}^o |
| Volmer - Heyrovsky | Volmer | $\cong 0$ | $2,3026 \frac{RT}{\alpha_V F}$ | $2j_V^o$ | $2,3026 \frac{RT}{(1+\alpha_V)F}$ | $2j_V^o$ |
| | | $\cong 1$ | $2,3026 \frac{RT}{(1-\alpha_V)F}$ | $2j_V^o$ | $2,3026 \frac{RT}{\alpha_V F}$ | $2j_V^o$ |
| | Heyrovsky | $\cong 0$ | $2,3026 \frac{RT}{(2-\alpha_H)F}$ | $2j_H^o$ | $2,3026 \frac{RT}{\alpha_H F}$ | $2j_H^o$ |
| | | $\cong 1$ | $2,3026 \frac{RT}{(1-\alpha_H)F}$ | $2j_H^o$ | $2,3026 \frac{RT}{(1-\alpha_H)F}$ | $2j_H^o$ |
| Volmer - Tafel | Volmer | θ^e | $2,3026 \frac{RT}{(1-\alpha_V)F}$ | j_V^o | $2,3026 \frac{RT}{\alpha_V F}$ | $2j_V^o$ |
| | Tafel | $\cong 0$ | $2,3026 \frac{RT}{2F}$ | $2Fv_T^e$ | ∞ | $2Fv_T^e$ |
| | | $\cong 1$ | ∞ | $2Fv_T^e$ | $2,3026 \frac{RT}{2F}$ | $2Fv_T^e$ |

2.4 Métodos de evaluación de los parámetros cinéticos experimentales

En este trabajo se considerará que sólo la difusión del hidrógeno molecular desde o hacia el electrodo puede presentar restricciones por transferencia de masa, la cual se observará como un proceso de difusión estacionaria a través de una película difusional. Si bien por el momento no es necesario conocer en detalle cómo se logra esta condición, resulta de interés mencionar que ello es posible mediante el uso de electrodos con flujo tangencial de electrolito (disco rotante, electrodos en canaleta, etc.) o mediante el uso de microelectrodos con electrolito quieto. En cualquier caso, es posible definir una corriente límite difusional (j_L) que

corresponde al caso donde la concentración superficial de hidrógeno molecular es nula. También es importante hacer notar que esta corriente límite puede modificarse variando el espesor de la película difusional (variando la velocidad de flujo tangencial o el tamaño del microelectrodo). Este hecho permite plantear desde un punto de vista clásico dos formas para evaluar la contribución de activación de la HER a partir de la dependencia experimental de estado estacionario de control mixto. Para ello, es necesario plantear un formalismo general para procesar los resultados experimentales. Comúnmente se utiliza un formalismo ambiguo, sin especificar las consideraciones realizadas.

En el caso en que la reacción global,



se considera como una única reacción electroquímica, se puede escribir la siguiente expresión general [21] para la densidad de corriente experimental $j^{\text{exp}}(\eta, j_L)$,

$$\frac{j^{\text{exp}}(\eta, j_L)}{j^o} = \left(1 - \frac{j}{j_L^a}\right) e^{2\alpha_a f \eta} - \left(1 + \frac{j}{j_L^c}\right) e^{-2\alpha_c f \eta} \quad (2.78)$$

donde j^o es la densidad de corriente de intercambio, j_L^a y j_L^c representan las densidades de corriente límites de la oxidación del hidrógeno molecular (^a) y de reducción de protones (^c) respectivamente, mientras que α_a y α_c son los respectivos factores de simetría. Para el presente análisis se considera que la reacción ocurre en un medio fuertemente ácido, donde se cumple que $j_L^c \rightarrow \infty$, la ecuación (2.78) puede reescribirse como,

$$j^{\text{exp}}(\eta, j_L) = \frac{j^o (e^{2\alpha_a f \eta} - e^{-2\alpha_c f \eta})}{1 + \frac{j^o}{j_L} e^{2\alpha_a f \eta}} \quad (2.79)$$

A su vez, utilizando el parámetro experimental pendiente de Tafel para la reacción anódica (b_a) y catódica (b_c), la expresión de $j^{\text{exp}}(\eta, j_L)$ queda,

$$j^{\text{exp}}(\eta, j_L) = \frac{j^o (e^{2.3026 \eta/b_a} - e^{2.3026 \eta/b_c})}{1 + \frac{j^o}{j_L} e^{2.3026 \eta/b_a}} \quad (2.80)$$

La evaluación de los parámetros cinéticos experimentales b_i y j^o se realiza usualmente a partir de diferentes dominios de sobrepotenciales donde se manifiesta la HER, como se describe a continuación.

2.4.1 A partir de $j^{\text{exp}}(\eta \gg 0, j_L)$

En el caso que se dispone de la dependencia experimental $j^{\text{exp}}(\eta, j_L)$ en un dominio de sobrepotenciales anódicos (*hor*) alejados del equilibrio para un dado valor de la densidad de corriente límite j_L , la ecuación (2.80) se puede expresar como,

$$j^{\text{exp}}(\eta, j_L) = \frac{j^{\circ} e^{2.3026 \eta / b_a}}{1 + \frac{j^{\circ}}{j_L} e^{2.3026 \eta / b_a}} \quad (2.81)$$

Reordenando,

$$\frac{j j_L}{j_L - j} = j^{\circ} e^{2.3026 \eta / b_a} \quad (2.82)$$

Logaritmando la ecuación (2.82) resulta una dependencia lineal,

$$\eta = -b_a \log j^{\circ} + b_a \log \left[j j_L / (j_L - j) \right] \quad (2.83)$$

Por lo tanto, si al graficar la dependencia experimental η vs. $\log \left[j j_L / (j_L - j) \right]$ se observa un dominio tafeliano es posible acceder al parámetro cinético experimental b_a a través de la pendiente y al parámetro j° a través de su extrapolación lineal a $\eta = 0$. La Figura 1.3 ilustra la utilización de este método por Markovic et al. [8] para analizar resultados de la *hor* sobre Pt(111)-Pd en medio ácido. Si se desea simular la contribución por activación en el dominio tafeliano correspondiente, simplemente se evalúa $j^{\text{act}}(\eta)$ mediante la siguiente expresión,

$$j^{\text{act}}(\eta) = j^{\circ} e^{2.3026 \eta / b_a} \quad (2.84)$$

utilizando los parámetros cinéticos determinados mediante la ecuación (2.83), aunque se requiere como información complementaria conocer el dominio de sobrepotenciales donde la expresión (2.84) es aplicable.

2.4.2 A partir de $j^{\text{exp}}(\eta \gg 0, j_{L_1}, \dots, j_{L_n})$

Cuando se dispone de información experimental de la *hor* a diferentes densidades de corriente límite, se puede enfocar el problema desde otra óptica, aunque siempre basados en la ecuación (2.80). Nótese que si se sustituye la ecuación (2.84) en la ecuación (2.81) se tiene la forma equivalente,

$$j^{exp}(\eta, j_L) = \frac{j^{act}(\eta)}{1 + \frac{j^{act}(\eta)}{j_L}} \quad (2.85)$$

la cual puede ser reordenada como,

$$\frac{1}{j^{exp}(\eta, j_L)} = \frac{1}{j^{act}(\eta)} + \frac{1}{j_L} \quad (2.86)$$

La expresión (2.86) se conoce con el nombre de ecuación de Levich-Koutecky [53]. Esta muestra una dependencia lineal entre la recíproca de la densidad de corriente experimental y la recíproca de la corriente límite difusional. A modo de ejemplo, la Figura 1.4 muestra la dependencia descrita por la ecuación (2.86) cuando se analiza la *hor* sobre Pt [23]. Esta expresión ha sido ampliamente utilizada para interpretar resultados de estudios realizados sobre electrodos de disco rotante [54-57], partiendo de la base que en este caso se verifica [58],

$$j_L = B \omega^{1/2} \quad (2.87)$$

donde B es una constante y ω la velocidad angular del electrodo rotante. Por otra parte, si bien aún no utilizada para estudios de la *hor*, se puede mencionar que en el caso de microelectrodos puede establecerse una dependencia similar a la ecuación (2.86) con el tamaño del disco del electrodo [47],

$$j_L = \frac{B_r}{r} \quad (2.88)$$

donde B_r es una constante y r el radio del microelectrodo. Esta expresión será utilizada más adelante para reinterpretar los resultados de Kucernak et al. [50].

2.4.3 A partir de $j^{exp}(\eta \ll 0)$

En el caso que se dispone de la dependencia experimental $j^{exp}(\eta, j_L)$ de un dominio tafeliano a sobrepotenciales catódicos (*her*) alejados del equilibrio, la ecuación (2.80) se puede reducir a,

$$j^{exp}(\eta, j_L) = -j^o e^{2.3026\eta/b_e} \quad (2.89)$$

La evaluación del parámetro cinético experimental b_c se realiza a través de la pendiente y el parámetro j^o a través de la extrapolación lineal a $\eta = 0$ de la tangente al dominio tafeliano.

2.4.4 A partir de $j^{\text{exp}}(0, 005 < \eta/V < 0, 005, j_L)$

En este caso, donde se dispone de información alrededor del potencial de equilibrio, sólo se puede evaluar j^o . Para ello, desarrollando en serie la ecuación (2.80) alrededor de $\eta = 0$, considerando la condición que $\alpha_a + \alpha_c = 1$ y suponiendo además válida una dependencia lineal de $j^{\text{exp}}(\eta, j_L^a, j_L^c)$ alrededor del potencial de equilibrio, se puede escribir la siguiente expresión,

$$j^{\text{exp}}(\eta, j_L^a, j_L^c) \cong \left. \frac{\partial j^{\text{exp}}}{\partial \eta} \right)_{\eta=0} \eta = j_{\text{exp}}^o 2f\eta \quad (2.90)$$

donde se define el j_{exp}^o mediante la siguiente expresión,

$$\frac{1}{j_{\text{exp}}^o} = 2f \left. \frac{\partial \eta}{\partial j^{\text{exp}}} \right)_{\eta=0} = \frac{1}{j^o} + \frac{1}{j_L^a} - \frac{1}{j_L^c} \quad (2.91)$$

En el caso particular en que se considere $j_L^c \rightarrow \infty$, la ecuación (2.91) se reduce a,

$$\frac{1}{j_{\text{exp}}^o} = \frac{1}{j^o} + \frac{1}{j_L^a} \quad (2.92)$$

La ecuación (2.92) permite evaluar j^o a partir de la dependencia de Levich-Koutecky $[j_{\text{exp}}^o(j_L^a)]^{-1} = f(j_L^{a-1})$ [53], la cual debería ser lineal y cuya ordenada al origen da lugar al valor de la recíproca de j^o .

2.5 Análisis de la descripción cinética aproximada

En el presente capítulo se dedujeron las expresiones clásicas, que se utilizan para interpretar la HER, aplicando el criterio aproximado de etapa limitante de velocidad de reacción. Sin duda que la implementación de este criterio implica sacrificar valiosa información cinética contenida en la dependencia experimental, de la cual en principio sólo es aprovechable la región lineal. Precisamente este es un punto crucial porque subyace la idea de

que *deben existir* dominios lineales, los cuales terminan siendo dibujados arbitrariamente con las consecuencias que ello implica. Por otra parte, es evidente que este procedimiento implica suponer que de las dos etapas elementales involucradas, una es extremadamente lenta (*elv*) y la otra extremadamente rápida (equilibrio). Esta suposición es a todas luces insostenible, ya que existen infinitas alternativas intermedias excluidas apriorísticamente del análisis.

Otro aspecto fuertemente cuestionable es negar la posibilidad de ocurrencia de una de las etapas elementales (Tafel o Heyrovsky), siendo más apropiado buscar la forma de procesar la información experimental de modo que desde ella surja si alguna de las tres etapas no es operativa. A modo de ejemplo, si se considerase la ruta de Volmer-Tafel, donde la velocidad de la etapa de Tafel *no depende directamente* del sobrepotencial, se debería sospechar que con el aumento del potencial es posible que la velocidad de la etapa de Heyrovsky alcance valores importantes (dada su *dependencia creciente con el potencial*). En este contexto, no debería sorprender el hecho de que a bajos sobrepotenciales prevalezca la etapa de Tafel y a altos sobrepotenciales termine prevaleciendo la etapa de Heyrovsky.

Otros casos de interés son: a) cuando la etapa limitante de la velocidad de reacción es la de Volmer, en tal caso no se puede discernir si se verifica la ruta de V-T o de V-H y b) cuando se definen dos dominios tafelianos, los cuales se explican mediante un cambio de mecanismo de reacción. En otras palabras, lo comentado precedentemente significa que se está considerando que, en un dominio reducido de potenciales, una etapa elemental pasa de infinitamente rápida (equilibrio) a lenta (limitante de la velocidad de reacción), cuando en realidad lo que sucede es que existe un efecto competitivo entre ambas etapas elementales.

Sin dudas, la resolución de la cinética de la HER considerando las tres etapas elementales de reacción operando simultáneamente conducirá a un mejor aprovechamiento de la dependencia experimental $j^{\text{exp}}(\eta)$ y permitirá evaluar todos los parámetros cinéticos elementales, como también describir situaciones imposibles de distinguir en el análisis cinético aproximado.

Otro aspecto a ser considerado es la forma usual para acceder a los parámetros cinéticos mediante el análisis de la densidad de corriente límite. Queda claro que el origen de cualquiera de las dos variantes analizadas es la ecuación (2.78), expresión que contiene aproximaciones (*elv*, irreversibilidad, etc.) y que, en un sentido estricto, no es aplicable a reacciones con intermediarios adsorbidos, como se verá con el desarrollo riguroso de la cinética de la HER.



Capítulo 3

Tratamiento cinético generalizado de la HER

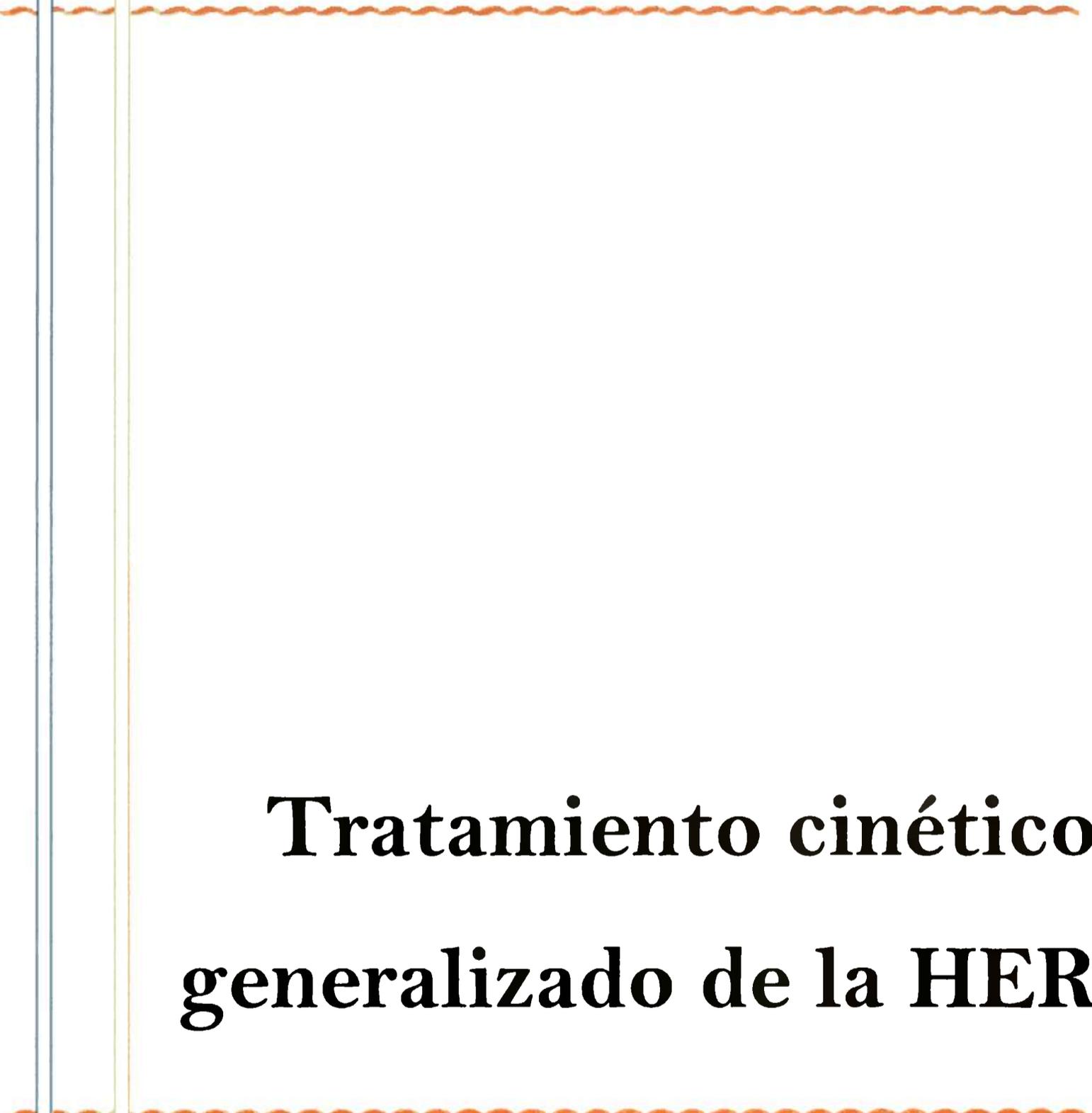


Figura ilustrativa reproducida del artículo: "Hydrogen electrode reaction: a complete kinetic description", P. M. Quaino, M. R. Gennero de Chialvo y A. C. Chialvo, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 7396.

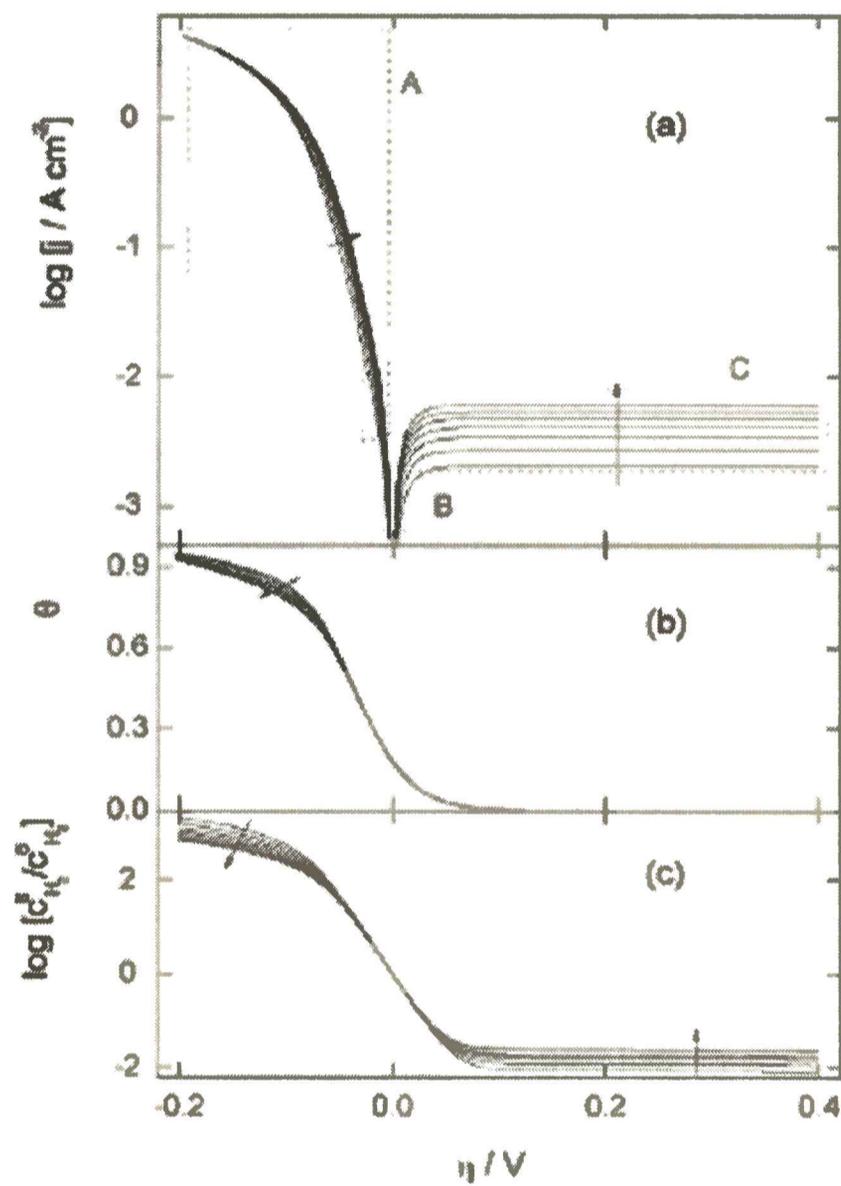


Fig. 1. Simulated dependences at different rotation rates ($900 \leq \omega(\text{rpm}) \leq 8100$) with kinetic parameters from Table 1: (a) $\log j$ vs. η ; (b) θ vs. η ; (c) $\log [c_{\text{H}_2}^s/c_{\text{H}_2}^0]$ vs. η . Arrows indicate increasing ω values.

3.1. Introducción

Las observaciones realizadas al tratamiento cinético clásico muestran claramente que las limitaciones y restricciones impuestas a priori al análisis de los resultados de la dependencia experimental $j^{\text{exp}}(\eta, j_L)$, generan una fuerte incertidumbre en su interpretación y no permiten una valoración adecuada de los parámetros cinéticos que caracterizan las etapas elementales de reacción. Consecuentemente, se hace necesario el desarrollo de un procedimiento más riguroso que permita la obtención de las dependencias cinéticas más confiables para caracterizar la HER.

Para tal fin y a su vez para lograr una descripción más generalizada de la HER se deberán considerar simultáneamente dos factores esenciales. En primer lugar, se *deberá* contemplar el proceso de difusión del hidrógeno molecular, lo que puede resultar obvio para la *hor* aunque no tan así en el caso de la *her*, donde nunca ha sido considerado. En segundo lugar, se *deberá* describir la cinética de cada una de las etapas elementales de reacción incluyendo ambas contribuciones (directa e inversa).

Para lograr el objetivo propuesto se recurre al mecanismo de Volmer-Heyrovsky-Tafel, el que es universalmente aceptado como el mecanismo operativo de la HER sobre electrodos metálicos. Se adoptan como variables independientes el *sobrepotencial* (η) y la *densidad de corriente límite difusional* (j_L), y en calidad de parámetros cinéticos elementales, las *velocidades de equilibrio de las etapas elementales* (v_V^e, v_H^e, v_T^e), el *cubrimiento superficial de equilibrio* (θ^e) y los *factores de simetría* (α_V, α_H) correspondientes a las etapas con transferencia electrónica.

A partir de estos elementos y aplicando herramientas básicas de cinética formal se realizará un tratamiento generalizado de la cinética de la HER que involucre sobrepotenciales anódicos y catódicos, así como el dominio alrededor del potencial de equilibrio. Tal tratamiento generalizado no ha sido desarrollado aún, por lo que será presentado en este capítulo.

3.2. Aspectos básicos

La reacción del electrodo de hidrógeno se describirá en este capítulo como una reacción de oxidación en medio ácido,



Como se mencionó precedentemente, sobre superficies metálicas la reacción se verifica a través de la ocurrencia simultánea de las etapas elementales de Volmer, Heyrovsky y Tafel (V-H-T),



donde S representa un sitio de adsorción específica para el intermediario de reacción. Por otra parte, dado que se involucran tres etapas elementales con un único intermediario, la reacción global puede verificarse a través de dos rutas independientes [59], los que usualmente se definen como las rutas de Tafel-Volmer y Heyrovsky-Volmer.

3.2.1 Balance másico en la superficie de reacción

Se considera una fracción de electrodo de área A (Figura 3.1) sobre cuya superficie se produce la reacción del electrodo de hidrógeno a través del mecanismo de Volmer Heyrovsky-Tafel,

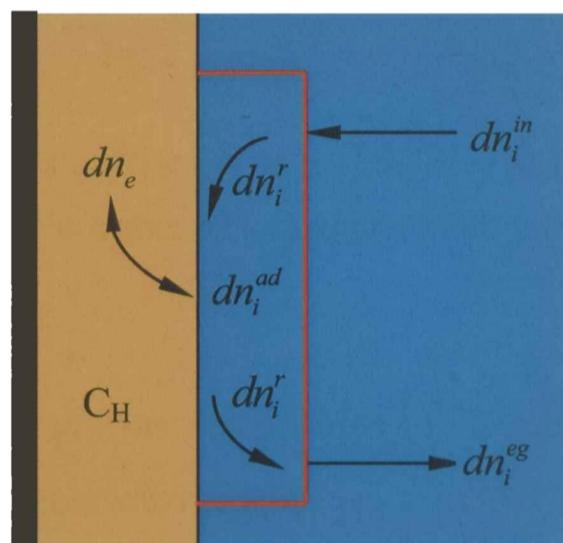


Figura 3.1
Sección transversal del volumen de control

donde C_H es la concentración de hidrógeno atómico disuelto en la matriz metálica y la banda negra representa una pared impermeable al hidrógeno. En estas condiciones se puede lograr el estado estacionario de la HER sin permeación de hidrógeno a través de la matriz metálica. Este aspecto es fundamental ya que de este modo es posible desentenderse de la modelización

de los procesos que se verifican en el seno del metal (fases con hidrógeno disuelto, hidruros, etc.) que complican seriamente la interpretación cinética que se pretende realizar.

Para determinar la relación en estado estacionario entre las velocidades de las etapas elementales dadas en las ecuaciones (3.2a-c) que se verifican a nivel superficial y la velocidad global de la HER, ecuación (3.1), se requiere en primer lugar describir el balance másico para ambos casos. Para cualquier especie i que participa de las reacciones elementales genéricas r dadas en las ecuaciones (3.2a-c) el balance de masas superficial para el componente i queda expresado como,

$$dn_i^{in.} - dn_i^{eg.} + \sum_r dn_i^r = dn_i^{ad.} \quad (3.3)$$

donde dn_i^r queda definido por,

$$dn_i^r = v_i^r d\xi^r \quad (3.4)$$

además $dn_i^{in.}$ representa la masa del componente i que arriba a la superficie, $dn_i^{eg.}$ la masa que egresa, dn_i^r la variación de masa superficial debido a la reacción r y $dn_i^{ad.}$ la variación de la masa adsorbida, resultante de todos los procesos descritos. Derivando las ecuaciones (3.3) y (3.4) con respecto al tiempo y reemplazando resulta,

$$\frac{dn_i^{in.}}{dt} - \frac{dn_i^{eg.}}{dt} + A \sum_r v_i^r v_r = \frac{dn_i^{ad.}}{dt} \quad (3.5)$$

ya que la velocidad de la etapa elemental de reacción (v_r) se expresa como,

$$v_r = \frac{1}{A} \frac{d\xi^r}{dt} = \frac{1}{Av_i^r} \frac{dn_i^r}{dt} \quad (3.6)$$

Planteando la ecuación (3.6) para las distintas especies involucradas en las HER en *estado estacionario* resulta,

$$\frac{dn_{H_2}^{in.}}{dt} + A(v_{H_2}^H v_H + v_{H_2}^T v_T) = 0 \quad (3.7a)$$

$$\frac{dn_{H^+}^{in.}}{dt} + A(v_{H^+}^V v_V + v_{H^+}^H v_H) = 0 \quad (3.7b)$$

$$\frac{dn_{e^-}^{eg.}}{dt} + A(v_{e^-}^V v_V + v_{e^-}^H v_V) = 0 \quad (3.7c)$$

$$v_{H_{ad}}^V v_V + v_{H_{ad}}^H v_H + v_{H_{ad}}^T v_T = 0 \quad (3.7d)$$

Nótese que la ecuación (3.7d) define una relación de vínculo entre las velocidades de las etapas elementales. Por otra parte, para encontrar la relación de éstas con la velocidad (V) de la reacción global (3.1) se debe tener en cuenta que en estado estacionario la suma de las variaciones del número de moles de cada una de las especies reaccionantes *deben* coincidir con el correspondiente balance másico de la reacción de electrodo (*r.el.*),

$$\frac{dn_i^{in.}}{dt} - \frac{dn_i^{eg.}}{dt} + \frac{dn_i^{r.el.}}{dt} = 0 \quad (3.8)$$

donde la velocidad de la reacción de electrodo (V) se expresa como,

$$V = \frac{1}{A} \frac{d\xi^{r.el.}}{dt} = \frac{1}{A v_i^{r.el.}} \frac{dn_i^{r.el.}}{dt} \quad (3.9)$$

Igualando a cero la ecuación (3.6) y restando la ecuación (3.9) resulta,

$$A \sum_r v_i^r v_r - \frac{dn_i^{r.el.}}{dt} = 0 \quad (3.10)$$

Sustituyendo la ecuación (3.10) en la ecuación (3.9) se tiene,

$$v_i^{r.el.} V = \sum_r v_i^r v_r \quad (3.11)$$

la cual brinda el nexo entre las velocidades de las etapas elementales y la velocidad de la reacción de electrodo.

Si se desarrolla la ecuación (3.11) para cada una de las especies reaccionantes y además se considera la ecuación (3.7d), se pueden obtener las siguientes identidades que describen la dependencia en estado estacionario entre la velocidad de la HER y la de las etapas elementales,

$$2V = (v_V + v_H) = 2(v_H + v_T) = 2(v_V - v_T) \quad (3.12)$$

Finalmente, resta establecer el vínculo con la densidad de corriente (j). Para ello se reescribe la ecuación (3.10) como,

$$\frac{1}{A} \frac{dn_{e^-}^{eg.}}{dt} = v_{e^-}^{r.el} V \quad (3.13)$$

Multiplicando ambos miembros de la ecuación (3.13) por $|z_{e^-}| F$ se arriba fácilmente a la dependencia buscada,

$$j = |z_{e^-}| v_{e^-}^{r.el} FV = 2FV = F(v_V + v_H) = 2F(v_H + v_T) = 2F(v_V - v_T) \quad (3.14)$$

siendo $F = 96484,5 \text{ C mol}^{-1}$ la carga de un mol de electrones.

3.2.2 Desarrollo de las expresiones cinéticas

Con el objeto de desarrollar las expresiones de la densidad de corriente dadas en las ecuaciones (3.12) y (3.15), se plantean las dependencias de las velocidades de cada una de las etapas elementales dadas en (3.2a-c),

$$v_T = k_{+T} (1-\theta)^2 P_{H_2}^s - k_{-T} (\theta)^2 \quad (3.15a)$$

$$v_H = k_{+H} (1-\theta) P_{H_2}^s e^{\alpha_H f E} - k_{-H} \theta a_{H^+} e^{-(1-\alpha_H) f E} \quad (3.15b)$$

$$v_V = k_{+V} \theta e^{\alpha_V f E} - k_{-V} (1-\theta) a_{H^+} e^{-(1-\alpha_V) f E} \quad (3.15c)$$

donde k_{+i} y k_{-i} son las constantes específicas de la velocidad directa e inversa de la etapa elemental i ($i = V, H, T$) respectivamente, θ es el cubrimiento superficial del hidrógeno adsorbido (H_{ad}) que actúa como intermediario de la HER, $P_{H_2}^s$ es la presión de hidrógeno molecular en la superficie del electrodo, a_{H^+} es la actividad de protones y E es el potencial de electrodo (respecto de un electrodo de referencia), α_i es el factor de simetría (i : Volmer, Heyrovsky) y finalmente $f = F/RT$.

Para simplificar las ecuaciones se introducirán las velocidades de equilibrio (v_i^e) de cada una de las etapas elementales i , las cuales surgen al anular las expresiones (3.15a-c). A partir de ello es posible escribir las velocidades v_i^e como,

$$v_T^e = k_{+T} (1-\theta^e)^2 P_{H_2}^e = k_{-T} (\theta^e)^2 \quad (3.16a)$$

$$v_H^e = k_{+H} (1 - \theta^e) P_{H_2}^e e^{\alpha_H f E^e} = k_{-H} \theta^e a_{H^+} e^{-(1-\alpha_H) f E^e} \quad (3.16b)$$

$$v_V^e = k_{+V} \theta^e e^{\alpha_V f E^e} = k_{-V} (1 - \theta^e) a_{H^+} e^{-(1-\alpha_V) f E^e} \quad (3.16c)$$

donde el exponente “e” indica la condición de equilibrio. Dividiendo las ecuaciones (3.15a-c) por las correspondientes ecuaciones (3.16a-c), se obtienen las siguientes expresiones para la velocidad de reacción de las etapas elementales,

$$v_T = v_T^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 \left(\frac{P_{H_2}^s}{P_{H_2}^e} \right) - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 \right] \quad (3.17a)$$

$$v_H = v_H^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \left(\frac{P_{H_2}^s}{P_{H_2}^e} \right) e^{\alpha_H f \eta} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha_H) f \eta} \right] \quad (3.17b)$$

$$v_V = v_V^e \left[\left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{\alpha_V f \eta} - \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha_V) f \eta} \right] \quad (3.17c)$$

donde se consideró que sólo la concentración de hidrógeno molecular en el plano de reacción varía respecto a la concentración en el seno de la solución. En otras palabras, se consideró despreciable la polarización por concentración de los protones [51], lo cual es válido en soluciones fuertemente ácidas o alcalinas. Además se definió el sobrepotencial $\eta = E - E^e$, como la diferencia entre el potencial de electrodo E (cuando $j \neq 0$) y el potencial de equilibrio E^e (cuando $j = 0$). Se hace notar que resultan valores positivos de η en la dirección anódica.

Para avanzar en la resolución de la dependencia de la densidad de corriente con el sobrepotencial se deberá previamente establecer la funcionalidad de la relación $P_{H_2}^s / P_{H_2}^e$ con la densidad de corriente. Para ello se deberá tener en cuenta que, para lograr el estado estacionario de la reacción, se requiere que también cumpla esta condición el flujo difusional de hidrógeno molecular. Ello sólo se puede lograr si se establece un espesor de película difusional (δ) constante, lo que puede obtenerse experimentalmente con un electrodo de disco rotante o mediante el uso de microelectrodos. Teniendo en cuenta que la solubilidad del hidrógeno es muy baja en la solución electrolítica, se puede aplicar la expresión de Henry ($P_{H_2} = k_{H_2} c_{H_2}$), por lo que la relación de presiones se puede describir como la relación de composiciones,

$$\frac{P_{H_2}^s(j)}{P_{H_2}^e} = \frac{c_{H_2}^s(j)}{c_{H_2}^e} \quad (3.18)$$

La relación entre la concentración superficial $c_{H_2}^s$ a una dada densidad de corriente (j) y la concentración volumétrica (correspondiente a $j = 0$) es bien conocida en la literatura [3], por lo que la relación de presiones requerida en las ecuaciones (16a,b) resulta,

$$\frac{P_{H_2}^s}{P_{H_2}^e} = 1 - \frac{j(\eta)}{j_L} \quad (3.19)$$

siendo j_L la densidad de corriente límite, la que corresponde a la máxima corriente difusional posible ($P_{H_2}^s = c_{H_2}^s = 0$). Por consiguiente, sustituyendo la ecuación (3.19) en las ecuaciones (3.17a) y (3.17b) se obtiene,

$$v_T = v_T^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 \left(1 - \frac{j}{j_L} \right) - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 \right] \quad (3.20a)$$

$$v_H = v_H^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \left(1 - \frac{j}{j_L} \right) e^{\alpha_H f \eta} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha_H) f \eta} \right] \quad (3.20b)$$

Finalmente la sustitución de las ecuaciones (3.20a-b) y (3.17c) en la ecuación (3.14) conduce a las diferentes expresiones con que se puede describir la dependencia de la densidad de corriente con el sobrepotencial,

$$j = \frac{v_V^e \left[\left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{\alpha_V f \eta} - \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha_V) f \eta} \right] + v_H^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha_H f \eta} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha_H) f \eta} \right]}{\left[\frac{1}{F} + \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \frac{v_H^e}{j_L} e^{\alpha_H f \eta} \right]} \quad (3.21a)$$

$$= \frac{v_H^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha_H f \eta} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha_H) f \eta} \right] + v_T^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 \right]}{\left[\frac{1}{2F} + \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \frac{v_H^e}{j_L} e^{\alpha_H f \eta} + \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 \frac{v_T^e}{j_L} \right]} \quad (3.21b)$$

$$= \frac{v_V^e \left[\left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{\alpha_V f \eta} - \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha_V) f \eta} \right] - v_T^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 \right]}{\left[\frac{1}{2F} - \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 \frac{v_T^e}{j_L} \right]} \quad (3.21c)$$

Para establecer la dependencia $j = j(\eta, j_L, \theta^e)$ es necesario conocer la funcionalidad $\theta = \theta(\eta, j_L, \theta^e)$, por lo tanto se procede a reordenar las igualdades dadas en la ecuación (3.21), por ejemplo entre (3.21a) y (3.21c) surge,

$$\begin{aligned} & \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha_V) f \eta} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{\alpha_V f \eta} \right] \left\{ v_V^e + \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \frac{2F}{j_L} \left[v_T^e v_V^e \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) + v_V^e v_H^e e^{\alpha_H f \eta} \right] \right\} \\ & + \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha_H f \eta} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha_H) f \eta} \right] \left\{ v_H^e + \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \frac{2F}{j_L} \left[v_T^e v_H^e \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) \right] \right\} \\ & + 2v_T^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 \right] = 0 \end{aligned} \quad (3.22)$$

En el caso particular en que $\alpha_V = \alpha_H = \alpha$, la ecuación (3.22) se reduce significativamente, resultando,

$$\begin{aligned} & \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha) f \eta} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{\alpha f \eta} \right] \left\{ v_V^e + \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \frac{2F}{j_L} \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) v_T^e v_V^e + \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) v_T^e v_H^e + v_V^e v_H^e e^{\alpha f \eta} \right] \right\} \\ & + 2v_T^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 \right] + v_H^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha f \eta} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha) f \eta} \right] = 0 \end{aligned} \quad (3.22a)$$

La simulación de las dependencias de la densidad de corriente con el sobrepotencial, para los valores dados de los parámetros θ^e , j_L y v_i^e ($i = V, H, T$), puede realizarse con las ecuaciones (3.21a-c) y (3.22).

3.3 Análisis de la dependencia cinética de la HER

La resolución simultánea de las ecuaciones (3.21a-c) y (3.22) permite simular la HER en todo el dominio de potenciales de interés aplicado, $-0,20 \leq \eta / V \leq 0,40$ y de las densidades de corriente límites difusionales de oxidación de hidrógeno molecular, $j_L > 0$, por lo que se dispone de la herramienta adecuada para el análisis integral de las dependencias $\log j(\eta, j_L)$. Para ello se considera que la dependencia teórica puede describir a través de la adecuada

selección de sus parámetros, toda la evidencia experimental disponible de la HER, cuando ésta se verifica libre de toda reacción paralela o secundaria (oxidación del sustrato, impurezas, etc.) y en medio ácido. En este contexto se analizará a continuación la capacidad descriptiva de las expresiones deducidas en el dominio anódico, el catódico y el entorno cercano al potencial reversible de equilibrio.

De este modo se podrá contribuir a la mejor comprensión de los fenómenos involucrados en la HER y posteriormente, en el capítulo 4, utilizar estas expresiones para la evaluación de los parámetros cinéticos elementales de la HER.

3.3.1 Análisis de la dependencia $j(\eta)$ en el dominio anódico

La cinética de la HER descrita mediante el mecanismo de Tafel-Heyrovsky-Volmer presenta, como se mencionó precedentemente, dos rutas independientes, Tafel-Volmer y Heyrovsky-Volmer respectivamente. Dada la diferente naturaleza de las etapas de Tafel (química) y de Heyrovsky (electroquímica) resulta conveniente analizar, en primer lugar, el comportamiento de cada una de las rutas por separado, para luego estudiar la ocurrencia simultánea de las tres etapas. Para tal fin, se realizarán simulaciones de la dependencia teórica $j(\eta)$ en las siguientes regiones de valores de los parámetros cinéticos: cubrimiento superficial de equilibrio $10^{-7} < \theta^e < 0,1$, velocidades de equilibrio ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) para las etapas elementales $0 < v_T^e < 10^{-5}$, $0 < v_H^e < 10^{-5}$, $10^{-10} < v_V^e < 10^{-5}$, $\alpha_V = \alpha_H = \alpha = 0,5$, siendo la temperatura de trabajo 298,15 K.

3.3.1.1 Ruta de Tafel-Volmer

Para acceder a las expresiones que permiten describir las dependencias $j = j(\eta, j_L)$ y $\theta = \theta(\eta, j_L)$ basta hacer $v_H^e = 0$ en las ecuaciones (3.21) y (3.22), con lo cual se obtiene,

$$j = Fv_V^e \left[\left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{\alpha f \eta} - \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha) f \eta} \right] = \frac{2Fv_T^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 \right]}{\left[1 + \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 \frac{2Fv_T^e}{j_L} \right]} \quad (3.23)$$

$$v_V^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha) f \eta} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{\alpha f \eta} \right] \left[1 + \frac{2Fv_T^e}{j_L} \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 \right] + 2v_T^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 \right] = 0 \quad (3.24)$$

Para evaluar la capacidad descriptiva de las ecuaciones (3.22) y (3.24), se simularán las dependencias $j = j(\eta, j_L)$ y $\theta = \theta(\eta, j_L)$.

Las curvas correspondientes a $j(\eta, j_L)$, $\theta(\eta, j_L)$ y $P_{H_2}^s / P_{H_2}^e = f(\eta, j_L)$, obtenidas con los parámetros cinéticos $\theta^e = 10^{-3}$, $v_T^e = 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_V^e = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ y $j_L / \text{A cm}^{-2} \geq 10^{-3}$ se ilustran en la Figura 3.2a-c respectivamente.

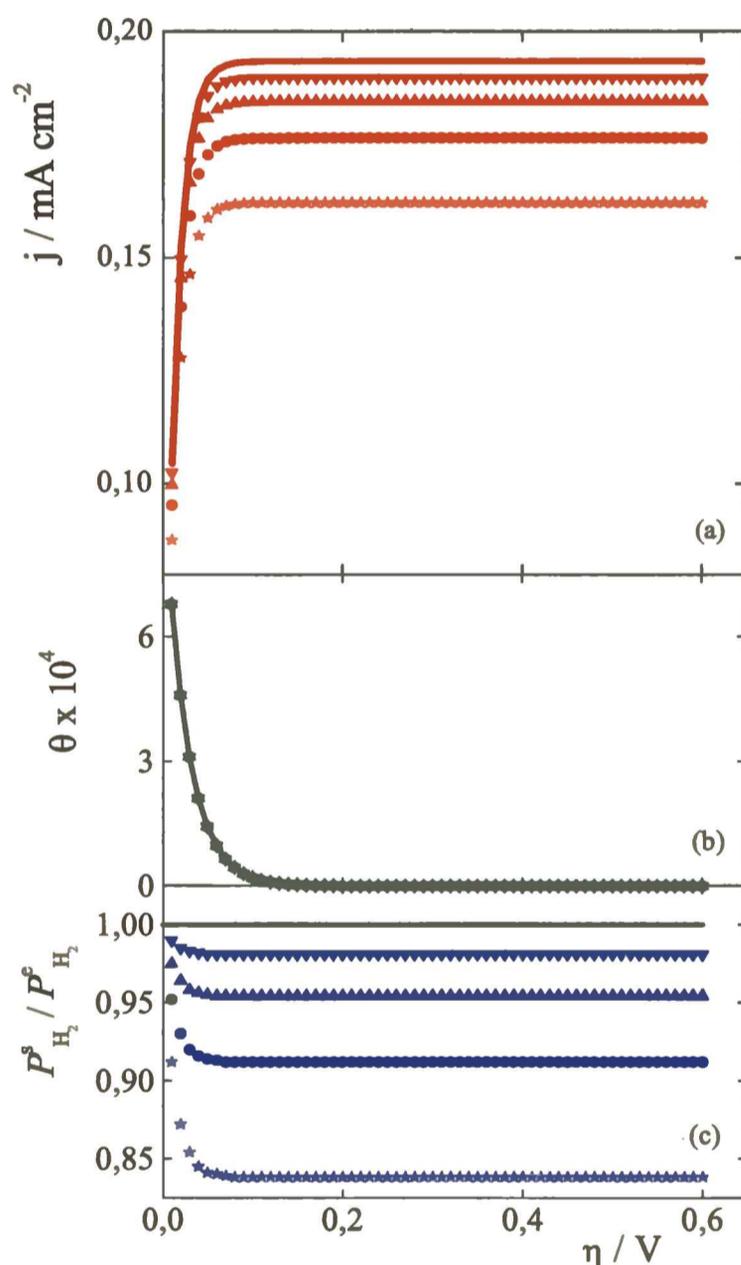


Figura 3.2

Dependencias (a) $j(\eta)$, (b) $\theta(\eta)$ y (c) $P_{H_2}^s / P_{H_2}^e(\eta)$ de la *hor* para la ruta de T-V. $\theta^e = 10^{-3}$, $v_T^e = 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_V^e = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. j_L : (★) 1, (●) 2, (▲) 4, (▼) 10, (—) $\infty \text{ mA cm}^{-2}$.

El primer detalle revelador de esta ruta surge al observar la dependencia $j(\eta, j_L)$ donde se aprecia la existencia de una meseta de corriente en el dominio de $\eta > 0,08 \text{ V}$. Si se

analiza la magnitud de dicha corriente, que denominaremos *densidad de corriente máxima* (j_{\max}) se puede apreciar inmediatamente que se verifica *siempre que* $j_{\max} < j_L$.

Una segunda observación es que dicha densidad de corriente máxima se alcanza cuando $\theta(\eta, j_L) = 0$, y sorprendentemente $P_{H_2}^s / P_{H_2}^e > 0$ lo cual implica que *no se alcanzó la condición de anulación de la concentración superficial de hidrógeno requerida para que la densidad de corriente máxima se iguale a la densidad de corriente límite difusional*.

Finalmente, se puede analizar como afecta la variación de densidad de corriente límite a la dependencia $j = j(\eta, j_L)$. Puede apreciarse en el caso que $j_L = \infty$, se define una densidad de corriente máxima de origen cinético que denominaremos densidad de corriente cinética máxima (j_{\max}^{cin}), que corresponde al control activado, ya que se verifica que $P_{H_2}^s / P_{H_2}^e = 1$ en todo el dominio de la HER.

Es muy importante resaltar que *la ruta de Tafel-Volmer permite la anulación del cubrimiento superficial del intermediario de reacción antes de la anulación de la concentración superficial del hidrógeno*. Como resultado de ello se produce una corriente máxima, que depende de j_L (ver Figura 3.2), lo cual puede analizarse teóricamente a partir de la ecuación (3.23) igualando a cero el cubrimiento superficial. De este modo resulta,

$$j_{\max} = \frac{2Fv_T^e}{(1-\theta^e)^2 + \frac{2Fv_T^e}{j_L}} \quad (3.25)$$

que para el caso particular en que $j_L = \infty$, se reduce a la densidad de corriente cinética máxima (j_{\max}^{cin}),

$$j_{\max}^{cin} = \frac{2Fv_T^e}{(1-\theta^e)^2} \quad (3.26)$$

la que permite reescribir la ecuación (3.25) de la siguiente forma,

$$\frac{1}{j_{\max}} = \frac{(1-\theta^e)^2}{2Fv_T^e} + \frac{1}{j_L} = \frac{1}{j_{\max}^{cin}} + \frac{1}{j_L} \quad (3.27)$$

Esta expresión, conocida como dependencia de Levich-Koutecky, *establece una relación lineal entre las recíprocas de la densidad de corriente máxima y la densidad de corriente*

límite difusional con una ordenada al origen no nula. Un análisis completo y detallado de las dependencias del tipo de Levich-Koutecky será presentado en el ítem 3.3.1.4.

Un comportamiento diferente de la dependencia $\theta(\eta, j_L)$ surge cuando se utilizan, por ejemplo, los siguientes parámetros; $\theta^e = 10^{-3}$, $v_T^e = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_V^e = 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ en el mismo rango de valores de j_L analizado precedentemente.

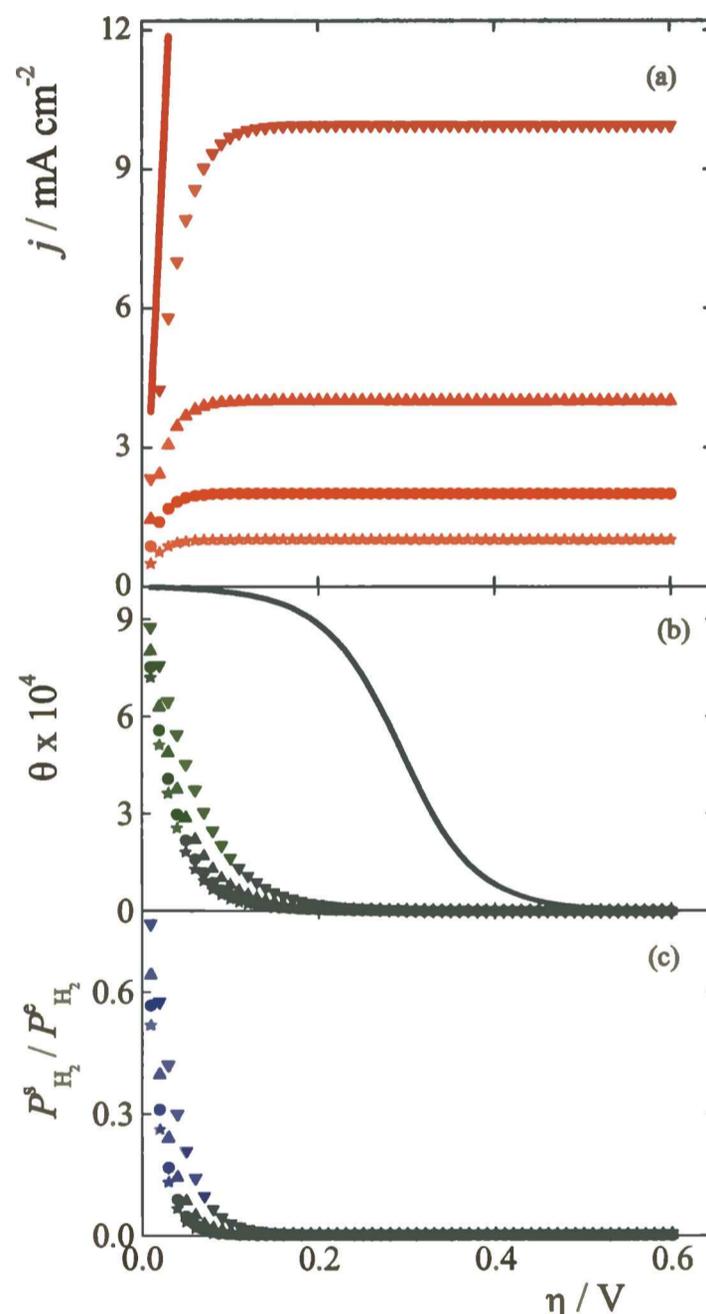


Figura 3.3

Dependencias (a) $j(\eta)$, (b) $\theta(\eta)$ y (c) $P_{H_2}^s / P_{H_2}^e(\eta)$ de la *hor* para la ruta de T-V. $\theta^e = 10^{-3}$, $v_T^e = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_V^e = 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. j_L : (\star) 1, (\bullet) 2, (\blacktriangle) 4, (\blacktriangledown) 10, (—) $\infty \text{ mA cm}^{-2}$.

La Figura 3.3 a, b y c muestra las simulaciones obtenidas para las dependencias $j(\eta, j_L)$, $\theta(\eta, j_L)$ y $P_{H_2}^s / P_{H_2}^e = f(\eta, j_L)$, respectivamente, correspondientes a este conjunto de parámetros cinéticos. Fácilmente se puede verificar tanto numéricamente, por aplicación de la

ecuación (3.28), como de la observación de la Figura 3.3a que, en este caso, las densidades de corriente máximas son prácticamente idénticas a las densidades de corriente límites. La razón de ello puede apreciarse a través de la ecuación (3.28), ya que $j_{\max}^{cin} = 1,933 \text{ A cm}^{-2} \gg j_L$.

Para ilustrar la capacidad de la ruta de Tafel-Volmer para describir la cinética de la *hor* se han elegido sólo dos conjuntos de parámetros cinéticos. Ello se debe a que las numerosas simulaciones realizadas con diferentes conjuntos permitieron concluir que los comportamientos observados están comprendidos entre estos dos casos límites.

3.3.1.2 Ruta de Heyrovsky-Volmer

Del mismo modo que en el caso anterior, introduciendo ahora la condición $v_T^e = 0$ en las ecuaciones (3.21) y (3.22), se obtienen las dependencias $j = j(\eta, j_L)$ y $\theta = \theta(\eta, j_L)$ para la ruta de Heyrovsky-Volmer,

$$j = Fv_V^e \left[\left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{\alpha f \eta} - \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha) f \eta} \right] = \frac{2Fv_H^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha f \eta} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha) f \eta} \right]}{\left[1 + \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \frac{Fv_H^e}{j_L} e^{\alpha f \eta} \right]} \quad (3.28)$$

$$\begin{aligned} v_V^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha) f \eta} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{\alpha f \eta} \right] \left\{ 1 + \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \frac{2F}{j_L} v_H^e e^{\alpha f \eta} \right\} \\ + v_H^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha f \eta} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha) f \eta} \right] = 0 \end{aligned} \quad (3.29)$$

Las simulaciones correspondientes a las dependencias $j(\eta, j_L)$, $\theta(\eta, j_L)$ y $P_{H_2}^s / P_{H_2}^e = f(\eta, j_L)$ para los parámetros $\theta^e = 0,1$, $v_H^e = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_V^e = 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ y $j_L / \text{A cm}^{-2} \geq 10^{-3}$ se ilustran en la Figura 3.4a-c.

El primer detalle que surge del análisis de la Figura 3.4a es que la densidad de corriente máxima es igual a la densidad de corriente límite. Ello se debe a que la ruta de Heyrovsky-Volmer presenta una velocidad de reacción monótonicamente creciente con el sobrepotencial (ausencia de una velocidad límite cinética de reacción), como surge al evaluar la conducta que describen las ecuaciones (3.28) y (3.29) a altos sobrepotenciales. Consecuentemente, este comportamiento es independiente del conjunto de parámetros que se analice. Por otra parte, de la ecuación (3.29) se concluye que siempre existe un sobrepotencial

anódico a partir del cual el cubrimiento superficial se anula (ver Figura 3.4b), lo cual implica que en la ecuación (3.28) $j_{\max} = j_L$.

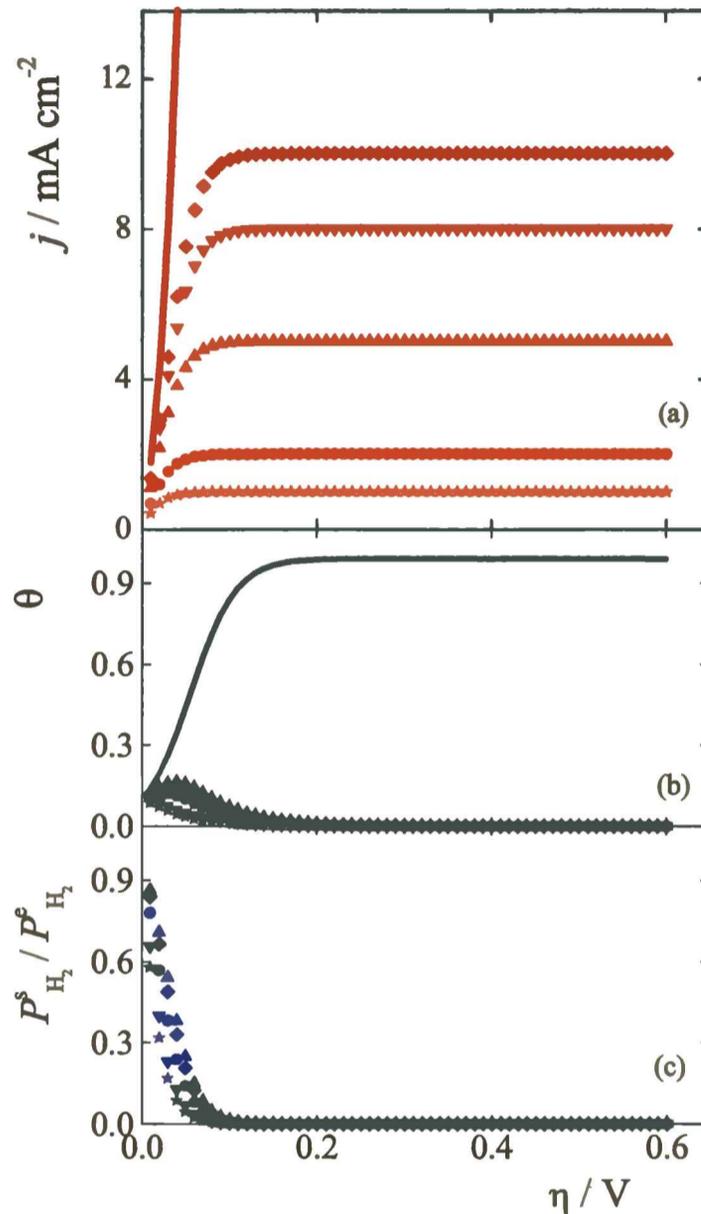


Figura 3.4

Dependencias (a) $j(\eta)$, (b) $\theta(\eta)$ y (c) $P_{H_2}^s / P_{H_2}^e(\eta)$ de la *hor* para la ruta de H-V. $\theta^e = 0,1$, $v_H^e = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_V^e = 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, j_L : (★) 1, (●) 2, (▲) 5, (▼) 8, (◆) 10, (—) $\infty \text{ mA cm}^{-2}$.

Otro aspecto a resaltar es el efecto de la densidad de corriente límite difusional de oxidación del hidrógeno molecular sobre la dependencia $\theta(\eta)$. Se puede apreciar en la Figura 3.4b que en condiciones de control activado ($j_L = \infty$), $\theta(\eta)$ es una función monótonicamente creciente del sobrepotencial, hasta alcanzar un valor estacionario (θ_a^*), dado por,

$$\theta_a^* = \frac{\theta^e v_H^e}{(1-\theta^e)v_V^e + \theta^e v_H^e} \quad (3.30)$$

que resulta de resolver la ecuación (3.29) con $j_L = \infty$, cuando $\eta \rightarrow \infty$ (altos sobrepotenciales). Sin embargo, inmediatamente después que j_L se hace finito la dependencia pasa por un máximo y luego se reduce hasta anularse. En este caso la existencia de una limitación a la transferencia de masa del hidrógeno molecular, produce indefectiblemente la anulación de su concentración superficial.

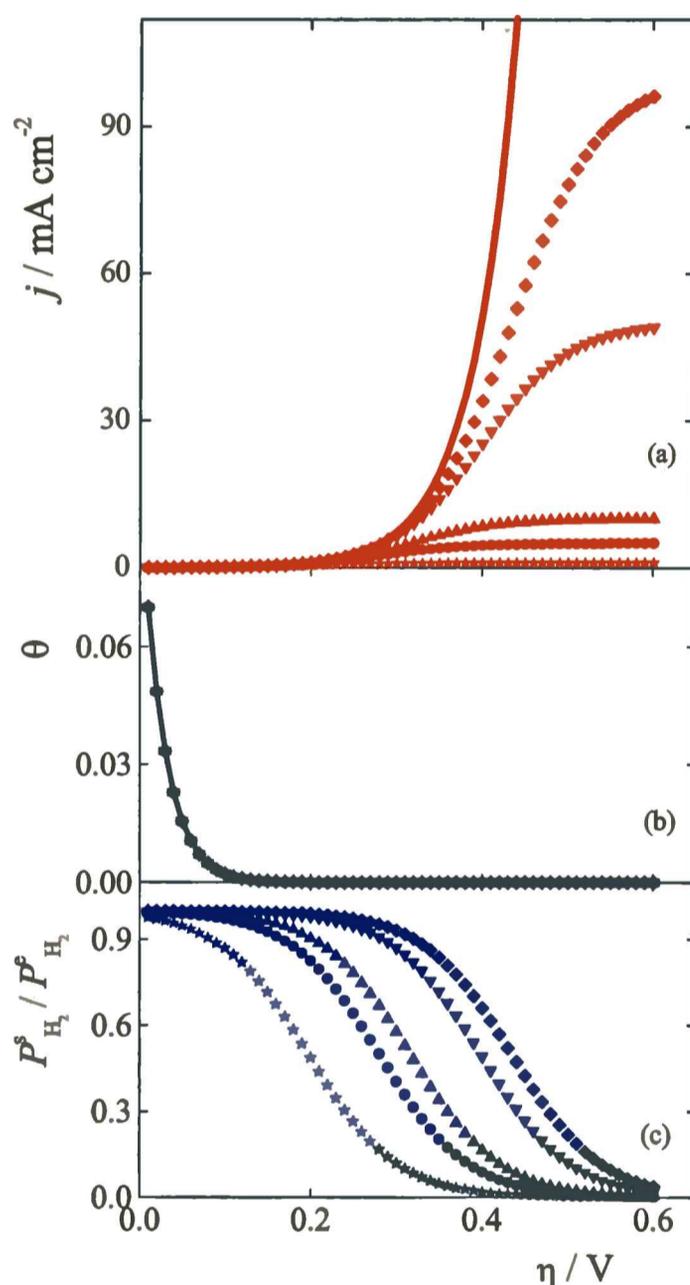


Figura 3.5

Dependencias (a) $j(\eta)$, (b) $\theta(\eta)$ y (c) $P_{H_2}^s/P_{H_2}^e(\eta)$ de la *hor* para la ruta de H-V. $\theta^e = 0,1$, $v_H^e = 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_V^e = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, j_L : (\star) 1, (\bullet) 2, (\blacktriangle) 5, (\blacktriangledown) 8, (\blacklozenge) 10, (—) $\infty \text{ mA cm}^{-2}$.

A continuación se analizará la capacidad descriptiva de la ruta de Heyrovsky-Volmer con $v_V^e > v_H^e$. Para ello se simularán las dependencias $j(\eta, j_L)$, $\theta(\eta, j_L)$ y $P_{H_2}^s/P_{H_2}^e = f(\eta, j_L)$

correspondientes a los parámetros $\theta^e = 0,1$, $v_H^e = 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_V^e = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ y $j_L \geq 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$, las que se ilustran en la Figura 3.5a-c, respectivamente.

Se puede apreciar inmediatamente en la Figura 3.5a, que a bajos sobrepotenciales ($\eta < 0,20 \text{ V}$) e independientemente de la magnitud de la densidad de corriente límite difusional, la velocidad de oxidación de hidrógeno es muy baja. Este hecho se asocia con la abrupta disminución del cubrimiento superficial del intermediario adsorbido con el aumento del sobrepotencial. Este comportamiento está asociado a valores de v_H^e muy pequeños y a partir de las numerosas simulaciones realizadas se concluye que la reducción del parámetro v_H^e produce un proceso de inhibición de la *hor* a bajos sobrepotenciales. Debe hacerse notar que al igual que en el caso anterior la densidad de corriente siempre alcanza el valor límite difusional, siendo ésta una característica de esta ruta.

3.3.1.3 Ocurrencia simultánea de las rutas de Tafel-Volmer y Heyrovsky-Volmer

Se ha mostrado en los ítems anteriores que el comportamiento cinético de las rutas de Tafel-Volmer (TV) y de Heyrovsky-Volmer (HV) es notablemente diferente. Mientras en el primer caso es posible que $j_{\max} < j_L$, en el segundo la condición $j_{\max} = j_L$ siempre se verifica. Como consecuencia de ello es esperable que la ocurrencia simultánea de estas dos rutas a sobrepotenciales suficientemente altos se encuentre siempre determinada por la etapa elemental de Heyrovsky y, por lo tanto, la densidad de corriente máxima corresponda a la densidad de corriente límite difusional ($P_{H_2}^s = c_{H_2}^s = 0$). Sin embargo, en la región de η de interés experimental para la *hor* ($0,0 < \eta / \text{V} \leq 0,6$) pueden darse las condiciones donde prevalezca a bajos η la ruta de Tafel-Volmer sobre la de Heyrovsky-Volmer ($v_H^e \ll v_T^e$), lo cual podría implicar la definición de una onda en la dependencia $j(\eta, j_L)$. Luego, como consecuencia del aumento de la velocidad de la ruta de H-T con el sobrepotencial, se alcanzará la meseta correspondiente a la densidad de corriente límite difusional. Por otra parte, no debe perderse de vista que el cubrimiento superficial por el intermediario de reacción es común a todas las etapas elementales (ambas rutas), por lo que si bien se puede especular con la respuesta de la ocurrencia de todas las etapas elementales simultáneamente, no es posible pensar en términos puramente aditivos.

Por consiguiente, con el objeto de analizar la capacidad descriptiva de la ocurrencia simultánea de las tres etapas elementales se simulará la *hor* a través del uso de las ecuaciones (3.21) y (3.22). Si bien las expresiones analíticas ya fueron planteadas, las mismas serán desarrolladas considerando $\alpha_V = \alpha_H = \alpha$,

$$j = \frac{v_V^e \left[\left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{\alpha f \eta} - \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha)f\eta} \right] + v_H^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha f \eta} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha)f\eta} \right]}{\left[\frac{1}{F} + \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \frac{v_H^e}{j_L} e^{\alpha f \eta} \right]} \quad (3.31a)$$

$$= \frac{v_H^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha f \eta} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha)f\eta} \right] + v_T^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 \right]}{\left[\frac{1}{2F} + \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \frac{v_H^e}{j_L} e^{\alpha f \eta} + \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 \frac{v_T^e}{j_L} \right]} \quad (3.31b)$$

$$= \frac{v_V^e \left[\left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{\alpha f \eta} - \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha)f\eta} \right] - v_T^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 \right]}{\left[\frac{1}{2F} - \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 \frac{v_T^e}{j_L} \right]} \quad (3.31c)$$

donde el cubrimiento superficial por el intermediario adsorbido resulta de la siguiente expresión,

$$\left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha)f\eta} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{\alpha f \eta} \right] \left\{ v_V^e + \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \frac{2F}{j_L} \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) v_T^e v_V^e + \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) v_T^e v_H^e + v_V^e v_H^e e^{\alpha f \eta} \right] \right\} \\ + 2v_T^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 \right] + v_H^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha f \eta} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha)f\eta} \right] = 0 \quad (3.32)$$

Previo al análisis de la capacidad descriptiva de la ocurrencia simultánea de ambas rutas se analizará la dependencia de $\theta(\eta)$ en el dominio de altos sobrepotenciales anódicos ($\eta \gg 0$). Considerando que en estas condiciones sólo persisten los términos con exponenciales positivas, la ecuación (3.32) se reduce a,

$$\left[\left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{\alpha f \eta} \right] \left\{ \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \frac{2F}{j_L} \left[v_V^e v_H^e e^{\alpha f \eta} \right] \right\} + v_H^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha f \eta} \right] = 0 \quad (3.33)$$

Multiplicando por $e^{-\alpha\eta}$ y teniendo en cuenta que $\eta \gg 0$, la ecuación (3.33) se puede simplificar obteniéndose,

$$\left(\frac{\theta}{\theta^e}\right) \left\{ \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right) \frac{2F}{j_L} [v_V^e v_H^e e^{\alpha\eta}] \right\} = 0 \quad (3.34)$$

La ecuación (3.34) sólo se satisface si a altos sobrepotenciales se verifica que $\theta(\eta \gg 0, j_L) = 0$, independientemente del valor de la densidad de corriente límite difusional de oxidación de hidrógeno molecular.

Por otra parte, analizando la dependencia $j(\eta, j_L)$ dada en la ecuación (3.32a) se concluye que a sobrepotenciales fuertemente anódicos se hacen despreciables los términos que contienen exponenciales negativas en η y aquellos que se encuentran multiplicados por $\theta(\eta \gg 0, j_L) = 0$. En este caso, la ecuación (3.32a) resulta,

$$j = \frac{\frac{Fv_H^e}{(1-\theta^e)} e^{\alpha\eta}}{\left[1 + \frac{1}{j_L} \frac{Fv_H^e}{(1-\theta^e)} e^{\alpha\eta} \right]} \quad (3.35)$$

En el caso en que $j_L \neq \infty$, la ecuación (3.35) define siempre una densidad de corriente límite de carácter difusional j_L , mientras que en el caso de control activado ($j_L = \infty$) la ecuación (3.35) se reduce a la expresión,

$$j = \frac{Fv_H^e}{(1-\theta^e)} e^{\alpha\eta} \quad (3.36)$$

similar a la expresión (2.47) que describe la ruta de Heyrovsky-Volmer para la *hor*. Se concluye entonces que a altos sobrepotenciales el mecanismo de Tafel-Heyrovsky-Volmer siempre define un dominio tafeliano con $b = 2,3026 RT/\alpha F$ cuando $j_L = \infty$.

Las dependencias $j(\eta, j_L)$, $\theta(\eta, j_L)$ y $P_{H_2}^s/P_{H_2}^e = f(\eta, j_L)$, correspondientes a los siguientes parámetros: $\theta^e = 0,1$, $v_T^e = 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_H^e = 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ y $v_V^e = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para $j_L > 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$, se muestran en la Figura 3.6a-c. Puede apreciarse que a $\eta \leq 0,150 \text{ V}$ las densidades de corriente son prácticamente independientes de j_L , definiendo en la región $0,03 \leq \eta / \text{V} \leq 0,13$ una meseta con $j(\eta) \cong 0,15 - 0,25 \text{ mA cm}^{-2}$, junto con una variación similar de la concentración de hidrógeno superficial (Figura 3.6c). Este

comportamiento está básicamente determinado por la ruta de Tafel-Volmer. En este sentido, resulta útil comparar la densidad de corriente de esta meseta con el valor de $j_{max}^{cin} \cong 1,56 - 1,92 \text{ A cm}^{-2}$ correspondiente a la ruta de T-V (ecuación 3.25) con los mismos parámetros cinéticos. Con el aumento del sobrepotencial ($\eta > 0,2 \text{ V}$) se observa un fuerte efecto de j_L sobre $j(\eta)$ y un claro predominio de la ruta de Heyrovsky-Volmer, alcanzándose la igualdad $j_{max} = j_L$ como fuera predicho.

Un detalle que confirma la preponderancia de la ruta de T-V sobre la de H-V a bajos sobrepotenciales es la forma de las dependencias $\theta(\eta, j_L)$ y $P_{H_2}^s / P_{H_2}^e = f(\eta, j_L)$. De las Figuras 3.6b y c se concluye que el cubrimiento superficial del intermediario de reacción se anula

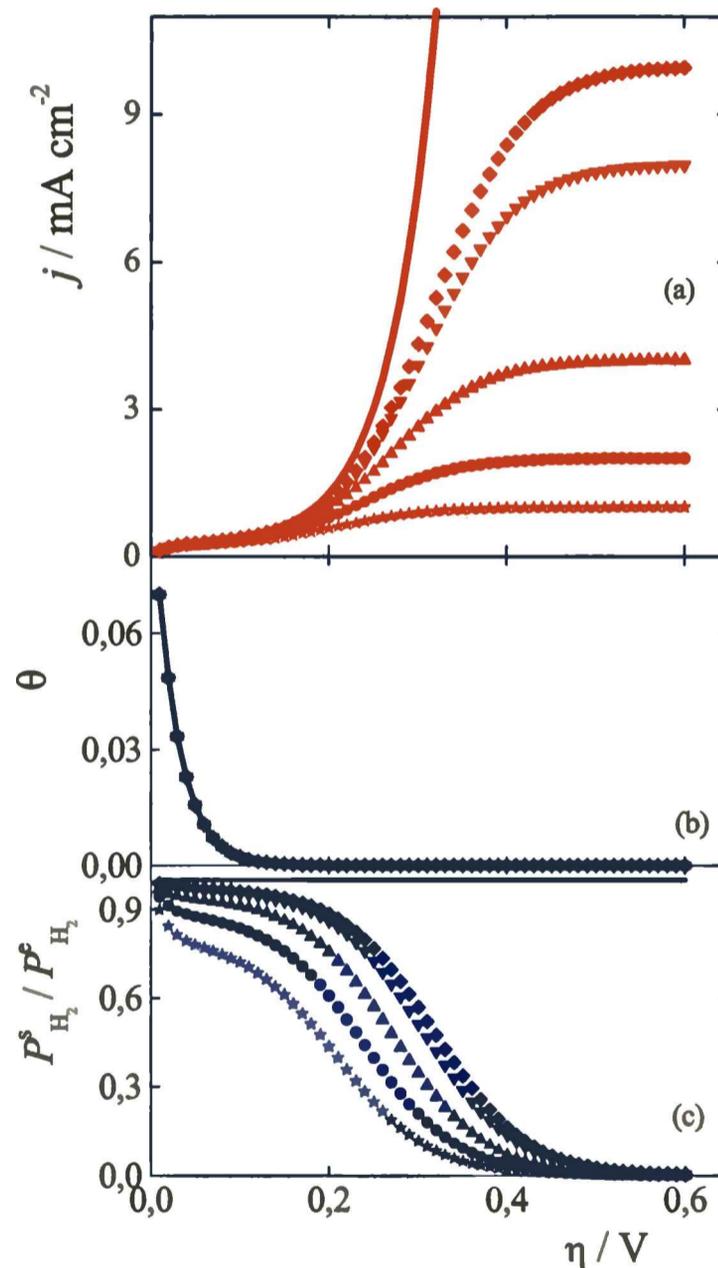


Figura 3.6

Dependencias (a) $j(\eta)$, (b) $\theta(\eta)$ y (c) $P_{H_2}^s / P_{H_2}^e(\eta)$ de la *hor* para la ruta de T-H-V. $\theta^e = 0,1$, $v_T^e = 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_H^e = 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_V^e = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. j_L : (\star) 1, (\bullet) 2, (\blacktriangle) 4, (\blacktriangledown) 8, (\blacklozenge) 10, (—) $\infty \text{ mA cm}^{-2}$.

antes que la concentración superficial de hidrógeno molecular, lo que muestra una tendencia a la definición de una meseta característica del comportamiento que presenta la ruta de T-V.

Otro ejemplo de interés se da cuando se adoptan los siguientes parámetros: $\theta^e = 0,1$, $v_T^e = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_H^e = 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ y $v_V^e = 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ para $j_L > 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$. Los resultados de la aplicación de los mismos son mostrados en la Figura 3.7a-c.

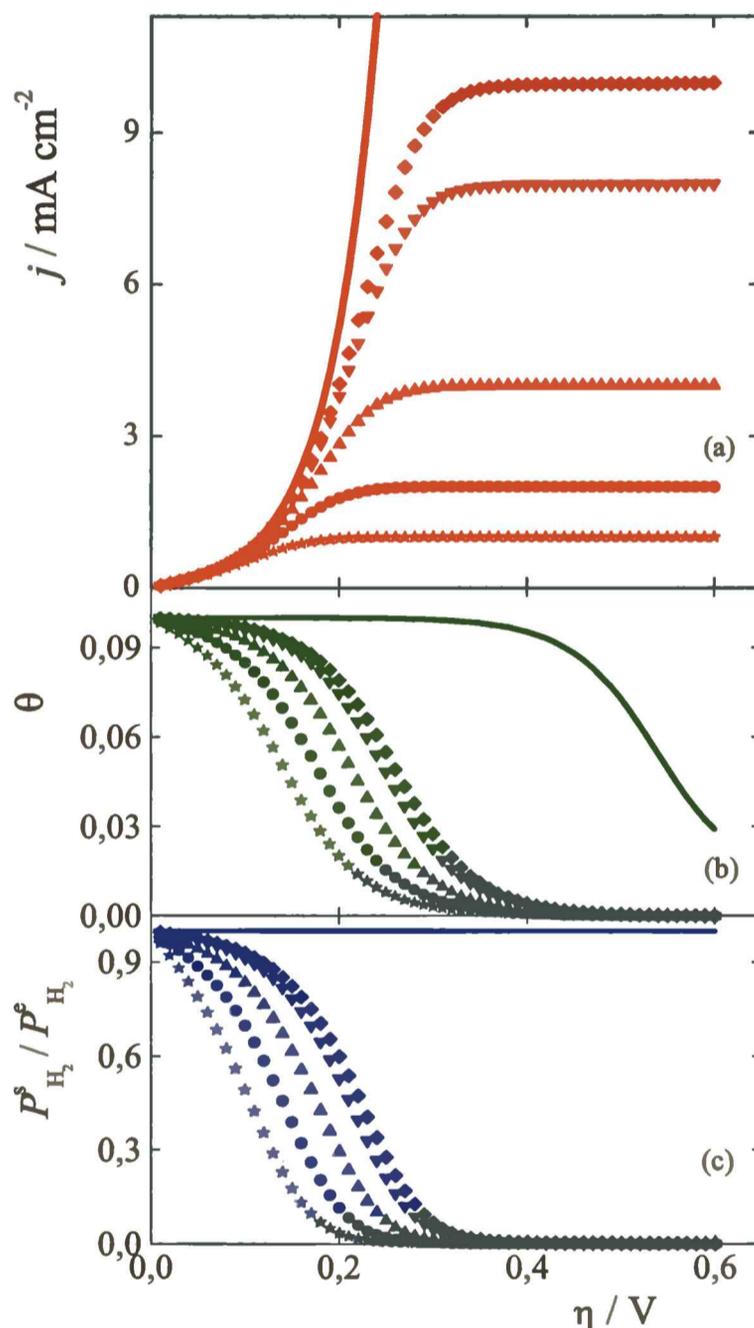


Figura 3.7

Dependencias (a) $j(\eta)$, (b) $\theta(\eta)$ y (c) $P_{H_2}^s / P_{H_2}^e(\eta)$ de la *hor* para la ruta de T-V. $\theta^e = 0,1$, $v_T^e = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_H^e = 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_V^e = 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. j_L : (\star) 1, (\bullet) 2, (\blacktriangle) 4, (\blacktriangledown) 8, (\blacklozenge) 10, $(—)$ $\infty \text{ mA cm}^{-2}$.

Se puede apreciar claramente que las dependencias $j(\eta, j_L)$ alcanzan las densidades de corriente límite difusionales, y asimismo que ésta afecta tanto al cubrimiento superficial por el intermediario adsorbido como a la presión de hidrógeno molecular en la superficie de reacción.

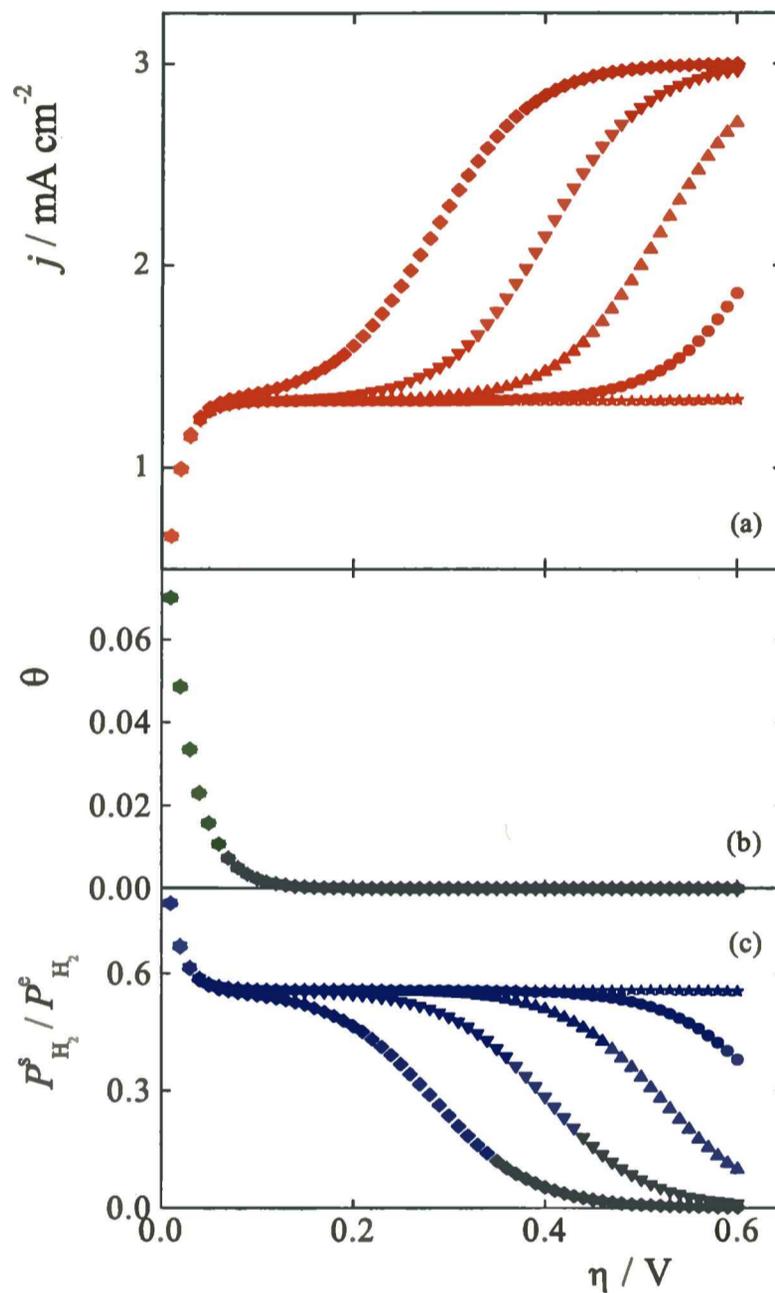


Figura 3.8

Dependencias (a) $j(\eta)$, (b) $\theta(\eta)$ y (c) $P_{H_2}^s / P_{H_2}^e(\eta)$ de la *hor* para la ruta de T-H-V. $\theta^e = 0,1$, $v_T^e = 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_V^e = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $j_L = 3 \text{ mA cm}^{-2}$.

v_H^e : (\star) 10^{-15} , (\bullet) 10^{-13} , (\blacktriangle) 10^{-12} , (\blacktriangledown) 10^{-11} , (\blacklozenge) $10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Finalmente, con el objeto de valorar la existencia de un hombro o meseta en la dependencia $j(\eta, j_L)$ como resultado de una transición de la ruta de T-V a la de H-V se simulará la *hor* con los parámetros $v_T^e = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_V^e = 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $\theta^e = 0,1$, $j_L =$

3 mA cm⁻² y variando las velocidades de equilibrio de la etapa de Heyrovsky en el entorno $10^{-15} \leq v_H^e / \text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \leq 10^{-10}$. Los resultados de ésta se ilustran en la Figura 3.8a-c.

Se puede apreciar claramente que en la medida que v_H^e disminuye, es decir, que se inhibe la ruta de Heyrovsky-Volmer, prevalece la ruta de Tafel-Volmer, lo cual define la densidad de corriente límite cinética máxima que la caracteriza. Nótese que cuando $v_H^e < 10^{-13} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ el comportamiento observado en el dominio $0,0 < \eta / V \leq 0,6$ no difiere del correspondiente al de la ruta de Tafel-Volmer. Esta afirmación puede corroborarse rápidamente evaluando la densidad de corriente máxima mediante la ecuación (3.26), de la cual resulta $j_{max} = 1,328 \cdot 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$, coincidente con la observada en la simulación. Por otra parte, este resultado es consistente con la conducta observada para la dependencia $P_{H_2}^s / P_{H_2}^e = f(\eta, j_L)$, la que también define un valor de concentración de hidrógeno molecular superficial finita e invariante con el potencial en la medida que se mantiene la densidad de corriente límite cinética, la cual está acompañada por la anulación del cubrimiento superficial del intermediario de reacción.

El resultado más importante obtenido radica en que la hor puede manifestarse como siguiendo la ruta de Tafel-Volmer a bajos sobrepotenciales y respondiendo a la ruta de Heyrovsky-Volmer al aumentar el sobrepotencial. Como consecuencia se predice la posibilidad de que la hor presente una onda en la dependencia $j(\eta, j_L)$ tal como se ilustra en la Figura 3.8a, la cual se haría más pronunciada con el incremento de j_L . Este aspecto absolutamente desconocido hasta el presente, aporta nuevos elementos de juicio en la interpretación cinética de la HER y será analizado con más detalle en el Capítulo 6.

3.3.1.4 Diagramas de Levich-Koutecky

Desde una visión más moderna, el diagrama de Levich-Koutecky puede describirse sucintamente como la dependencia de la recíproca de la densidad de corriente con la recíproca de la densidad de corriente límite a potencial constante $j^{-1} = f(j_L^{-1})_\eta$. Su origen está asociado al empleo del electrodo de disco rotante para el estudio experimental de la cinética de una reacción electroquímica no catalizada que opera bajo control mixto [22]. Es sencillo demostrar que en estos casos los parámetros cinéticos pueden ser evaluados a partir de la dependencia $j(\eta, j_L = \infty)$ bajo condiciones de control activado, obtenida para cada valor de

sobrepotencial por la extrapolación al origen ($j_L = \infty$) en el diagrama de Levich-Koutecky, el cual en estos casos debe ser lineal.

Si bien esta forma de análisis ha sido utilizada en el caso de la *hor* [23,54,61-64], se hace evidente que las aproximaciones realizadas resultan inadmisibles para una caracterización cinética rigurosa. Un análisis más detallado del mecanismo de reacción plantea un serio interrogante acerca de que las expresiones cinéticas $j(\eta, j_L)$ que involucran la participación de intermediarios adsorbidos, difícilmente se puedan reducir a dependencias lineales del tipo de Levich-Koutecky. Sin embargo, existe abundante evidencia experimental [23,54,63] que parece indicar que esta dependencia lineal existe. Por consiguiente, se hace necesario analizar más rigurosamente la pertinencia de la gráfica de Levich-Koutecky para su aplicación en la evaluación de resultados experimentales de la HER. Teniendo presente que la ecuación (3.31) para un dado sobrepotencial η_i se puede escribir en la forma:

$$\frac{1}{j(\eta_i, j_L)} = a(\eta_i, j_L) + b(\eta_i, j_L) \frac{1}{j_L} \quad (3.37)$$

donde:

$$a(\eta_i, j_L) = \left\{ 2Fv_H^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha f \eta_i} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha) f \eta_i} \right] + 2Fv_T^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 \right] \right\}^{-1} \quad (3.38a)$$

$$b(\eta_i, j_L) = \frac{\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) v_H^e e^{\alpha f \eta_i} + \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 v_T^e}{v_H^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha f \eta_i} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha) f \eta_i} \right] + v_T^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 \right]} \quad (3.38b)$$

Teniendo en cuenta que la ecuación (3.32) da una dependencia implícita $\theta = \theta(\eta, j_L)$, sería posible obtener una dependencia lineal de la ecuación (3.31) a un dado η_i , como establece la expresión de Levich-Koutecky, sólo para un dominio particular de los parámetros cinéticos v_T^e , v_H^e y v_V^e para el cual $\theta = \theta(\eta)$. Esta condición se cumple en el intervalo completo de valores de j_L (incluyendo $j_L \rightarrow \infty$) cuando se verifica que:

$$v_V^e \gg \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \frac{2F}{j_L} \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) v_T^e v_V^e + \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) v_T^e v_H^e + v_V^e v_H^e e^{\alpha f \eta} \right] \quad (3.39)$$

Debe notarse que sólo cuando esta condición se cumple, la ordenada al origen $a(\eta_b, j_L)$ puede identificarse como la recíproca de la densidad de corriente correspondiente a $j_L = \infty$, esto es la *hor* operando libre de cualquier limitación debida a la transferencia de masa. Por consiguiente, sólo en este caso es válida la extrapolación usual de Levich-Koutecky para la evaluación de la dependencia experimental $j(\eta)$ correspondiente a la *hor* operando bajo control activado.

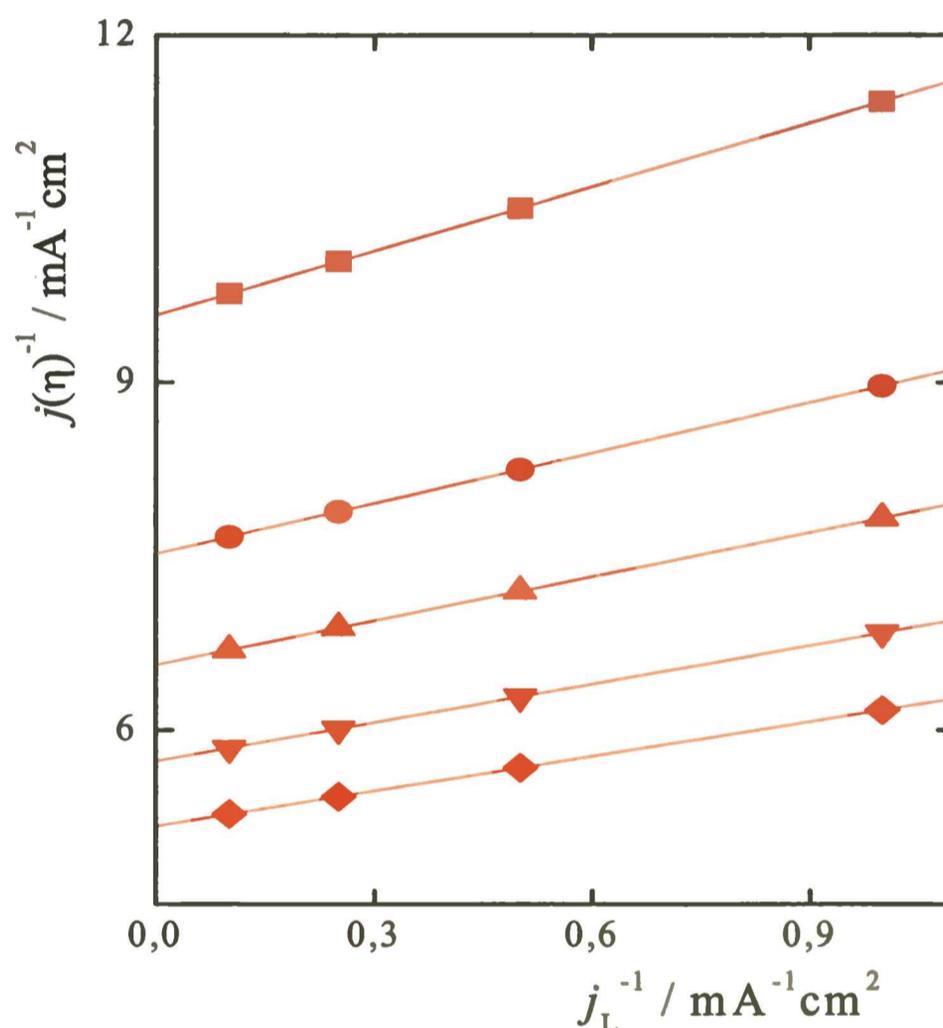


Figura 3.9

Dependencia $j^{-1} = f(j_L^{-1})$ para las simulaciones mostradas en la Figura 3.2 (T-V). η : (■) 0,01, (●) 0,015, (▲) 0,02, (▼) 0,03, (◆) 0,2 ($\equiv \infty$) V.

La situación descrita en el párrafo anterior puede apreciarse para los casos que corresponden a las Figuras 3.2 (T-V), 3.5 (H-V) y 3.6 (T-H-V) analizadas previamente. Puede observarse que las dependencias $\theta(\eta, j_L)$ mostradas en estas figuras son invariantes con j_L en la región $10^{-3} \leq j_L / \text{mA cm}^{-2} < \infty$. Por consiguiente, se esperan líneas rectas en el diagrama de Levich-Koutecky, con las ordenadas al origen iguales a las recíprocas de las densidades de corriente que corresponden a la dependencia $j(\eta)$ bajo control activado. Los correspondientes diagramas de Levich-Koutecky se ilustran en las Figuras 3.9 (ruta de T-V), 3.10 (ruta de H-V) y 3.11 (rutas de T-V y H-V simultáneas), respectivamente.

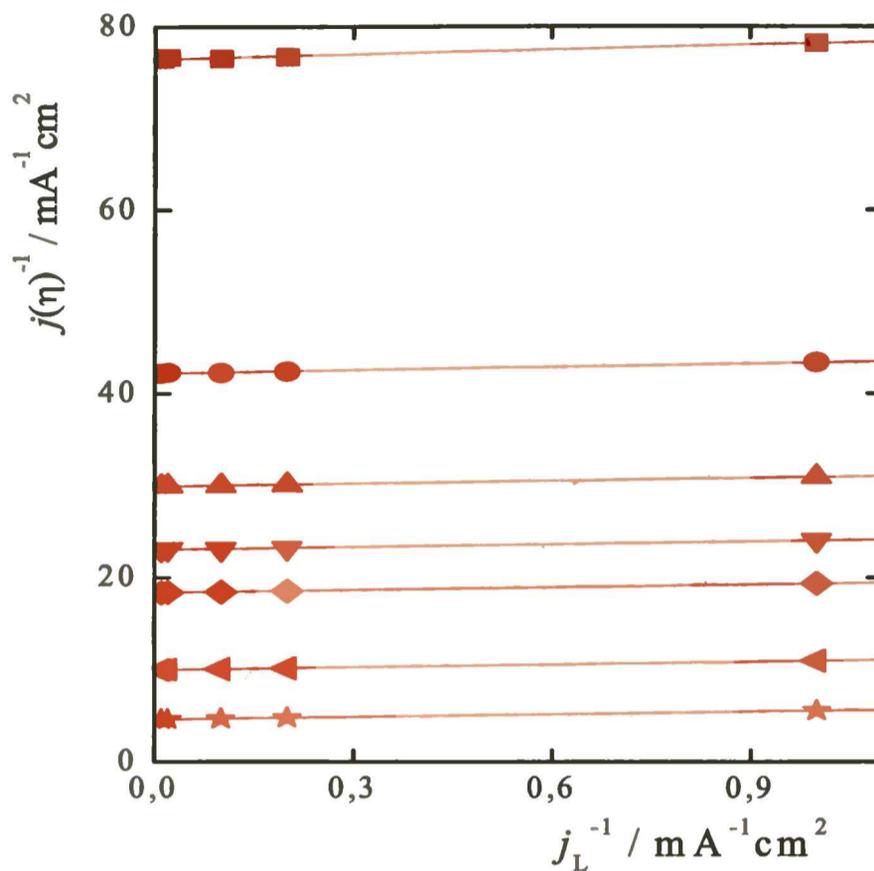


Figura 3.10

Dependencia $j^{-1} = f(j_L^{-1})$ para las simulaciones mostradas en la Figura 3.5.
 η : (■) 0,01, (●) 0,02, (▲) 0,03, (▼) 0,04, (◆) 0,05, (◄) 0,08, (★) 0,12 V.

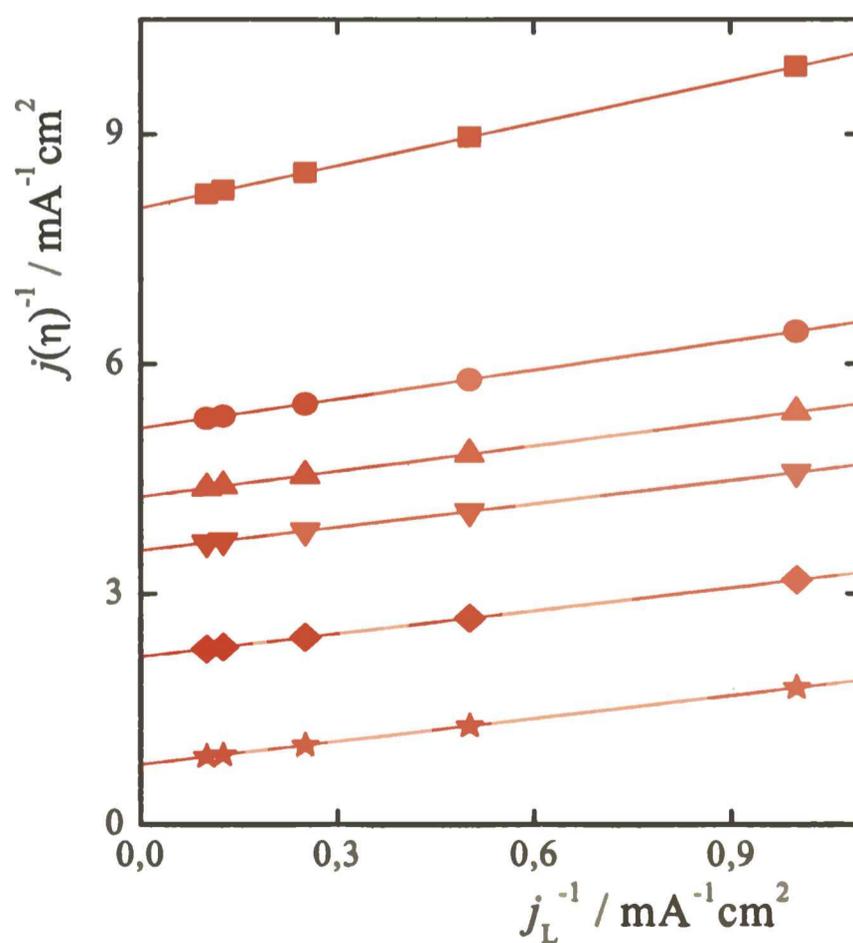


Figura 3.11

Dependencia $j^{-1} = f(j_L^{-1})$ para las simulaciones mostradas en la Figura 3.6. η : (■) 0,01, (●) 0,02, (▲) 0,03, (▼) 0,05, (◆) 0,12, (★) 0,2 V.

La situación es bastante diferente para los casos mostrados en las Figuras 3.3 (T-V), 3.4 (H-V) y 3.7 (T-H-V), donde puede observarse claramente que el cubrimiento superficial a sobrepotencial constante es una función de j_L . Las Figuras 3.12 (ruta de T-V), 3.13 (ruta de H-V) y 3.14 (rutas de T-V y H-V simultáneas) ilustran las dependencias $[j(\eta, j_L)]^{-1} = f(j_L^{-1})$ obtenidas de las simulaciones graficadas en las Figuras 3.3a, 3.4a y 3.7a, respectivamente.

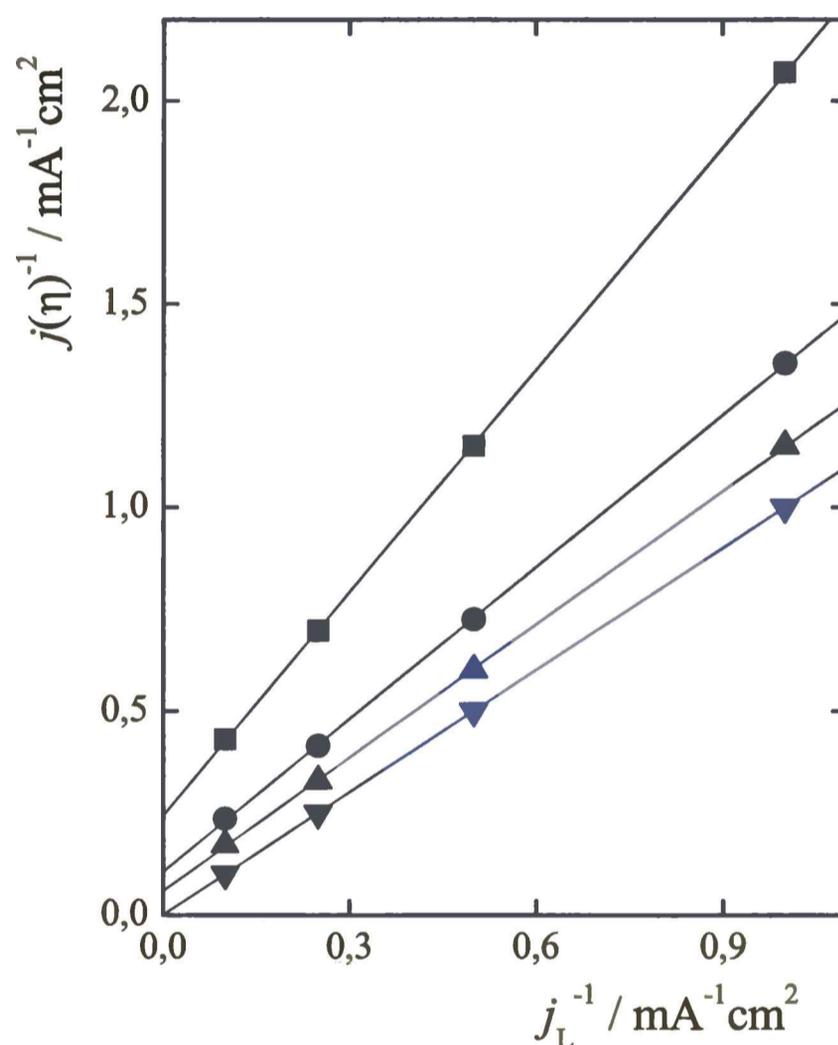


Figura 3.12

Dependencia $j^{-1} = f(j_L^{-1})$ para las simulaciones mostradas en la Figura 3.3.

η : (■) 0,01, (●) 0,02, (▲) 0,03, (▼) 0,2 ($\equiv \infty$) V.

Puede apreciarse una aparente variación lineal en la región de valores de j_L estudiada ($10^{-3} \leq j_L / \text{A cm}^{-2} \leq 10^{-2}$). Sin embargo, como se demostrará más adelante, las respectivas ordenadas al origen de estas rectas no resultan iguales a las recíprocas de las densidades de corriente que corresponden a la dependencia $j(\eta)$ bajo control activado.

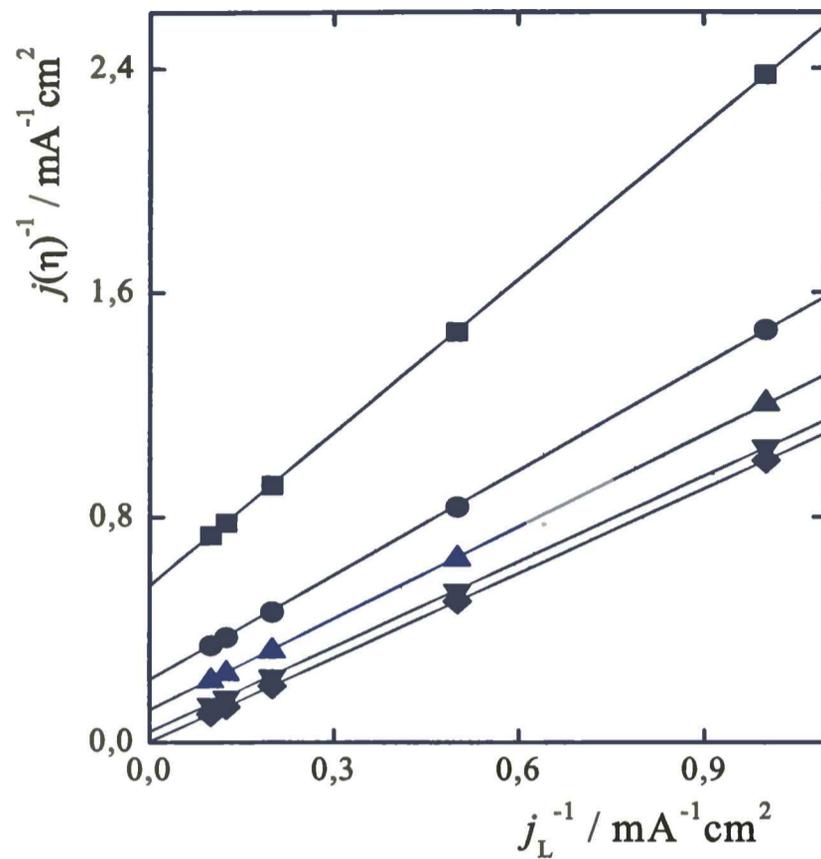


Figura 3.13

Dependencia $j^{-1} = f(j_L^{-1})$ para las simulaciones mostradas en la Figura 3.4. η : (■) 0,01, (●) 0,02, (▲) 0,03, (▼) 0,05, (◆) 0,2 ($\equiv \infty$) V.

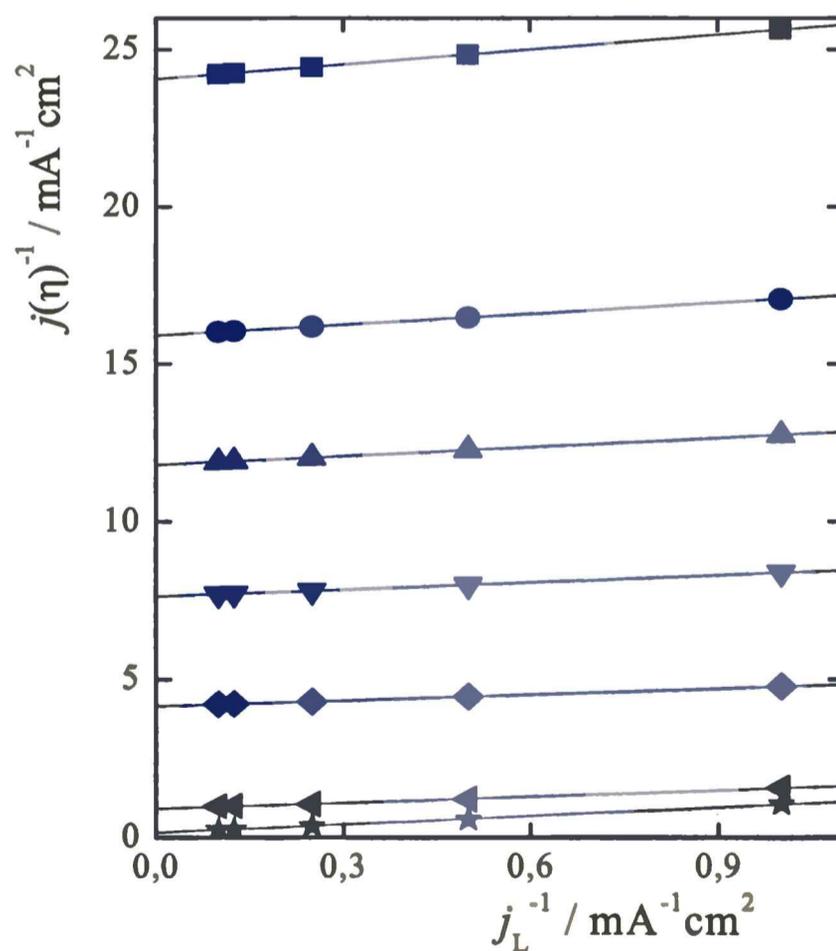


Figura 3.14

Dependencia $j^{-1} = f(j_L^{-1})$ para las simulaciones mostradas en la Figura 3.7. η : (■) 0,01, (●) 0,015, (▲) 0,02, (▼) 0,03, (◆) 0,05, (◄) 0,12, (★) 0,2 V.

Con el objeto de verificar la validez del método de Levich-Koutecky, las densidades de corriente obtenidas de la extrapolación de todas las líneas rectas de las gráficas $j^{-1} = f(j_L^{-1})$ (Figuras 3.9-3.14), se compararán con las respectivas dependencias $j(\eta)$ evaluadas en condiciones de control activado.

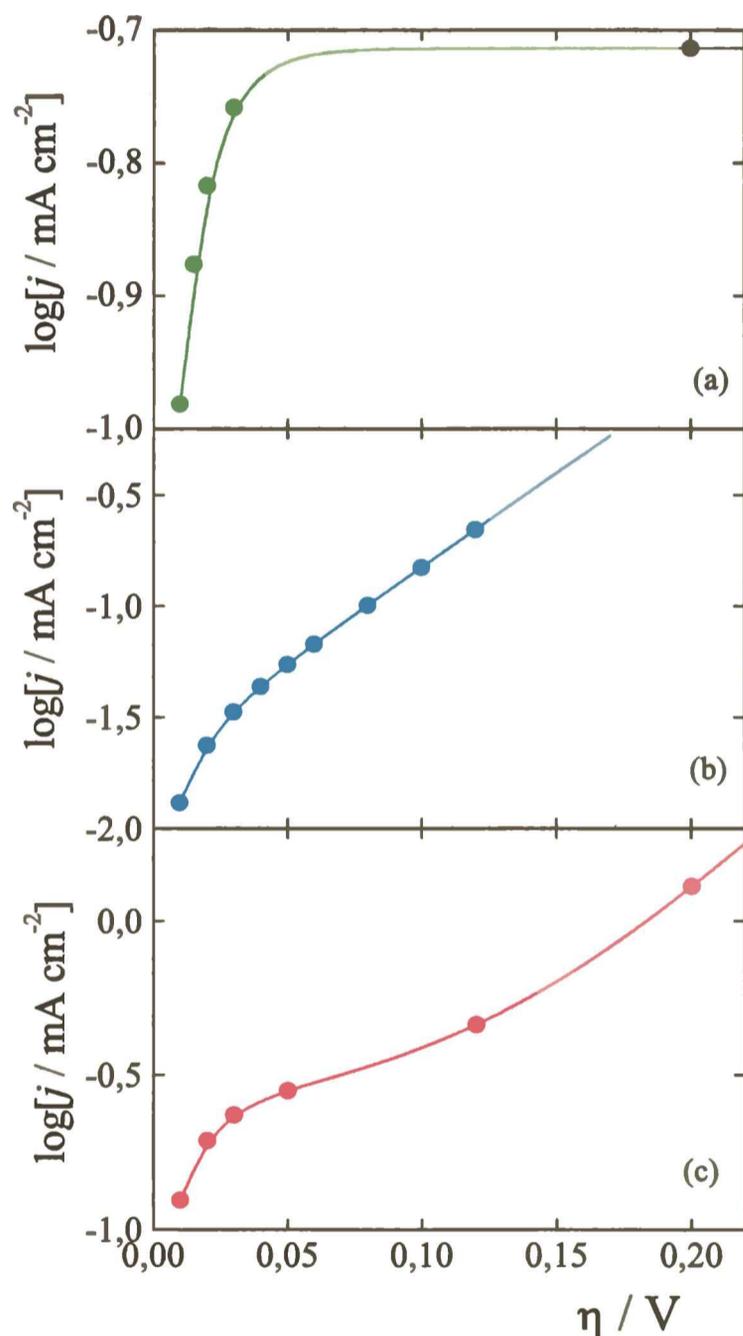


Figura 3.15

Dependencias $\log j(\eta)$ de la *hor* para (a) ruta T-V (parámetros de la Figura 3.2), (b) ruta H-V (parámetros de la Figura 3.5), (c) ruta T-H-V (parámetros de la Figura 3.8). (—) Control activado, (●) Valores obtenidos de las correspondientes extrapolaciones de las gráficas $j^{-1} = f(j_L^{-1})$.

En primer lugar, la Figura 3.15a muestra la dependencia $\log j(\eta)$ de la *hor* para la ruta de T-V (parámetros obtenidos de la Figura 3.2). La parte b corresponde a la ruta H-V (parámetros de la Figura 3.5) y la parte c a la ruta T-H-V (parámetros de la Figura 3.8). Las

líneas continuas corresponden al control activado y los símbolos a los valores obtenidos de las correspondientes extrapolaciones de las gráficas $j^{-1} = f(j_L^{-1})$, Figuras 3.9, 3.10 y 3.11, respectivamente. Puede observarse una buena coincidencia entre los valores reales de $j(\eta)$ y aquéllos obtenidos en la extrapolación de las rectas de Levich-Koutecky.

Por otra parte, la Figura 3.16a muestra la dependencia $\log j(\eta)$ de la *hor* para la ruta de T-V (parámetros obtenidos de la Figura 3.3), la parte b corresponde a la ruta H-V (parámetros de la Figura 3.4) y la parte c a la ruta T-H-V (parámetros de la Figura 3.7). Las líneas continuas corresponden al control activado y los símbolos a los valores obtenidos de las correspondientes extrapolaciones de las gráficas $j^{-1} = f(j_L^{-1})$, Figuras 3.12, 3.13 y 3.14, respectivamente. En este caso, se muestran además los resultados obtenidos para valores de j_L bajos (círculos llenos) y altos (círculos vacíos). La comparación entre los valores de densidad de corriente obtenidos de la extrapolación y aquéllos obtenidos a través de la simulación bajo control activado indica que las extrapolaciones de las gráficas de Levich-Koutecky no son válidas, dando lugar a errores de interpretación. Al respecto, se debe cumplir la siguiente condición límite:

$$\lim_{j_L \rightarrow \infty} j(\eta, j_L) = j(\eta) \quad (3.40)$$

Por consiguiente para satisfacer la condición dada por la ecuación (3.40), deben aumentarse los valores de j_L . No obstante, debe tenerse en cuenta que estos valores de j_L no son alcanzables con un electrodo de disco rotante.

Puede concluirse que, aunque en el dominio de valores de j_L experimentalmente medibles para la *hor* en soluciones acuosas ($10^{-3} \leq j_L / \text{A cm}^{-2} \leq 10^{-2}$) los diagramas de Levich-Koutecky pueden ser lineales, como en todas las simulaciones llevadas a cabo en este trabajo, este resultado no asegura la concordancia entre la recíproca de la ordenada al origen y las densidades de corriente a un sobrepotencial dado bajo control activado. Por consiguiente, se hace necesario desarrollar una metodología diferente para la evaluación de los parámetros cinéticos de la HER a partir de las determinaciones de la dependencia experimental $j(\eta, j_L)$. Este tema será abordado con más detalles en los próximos capítulos.

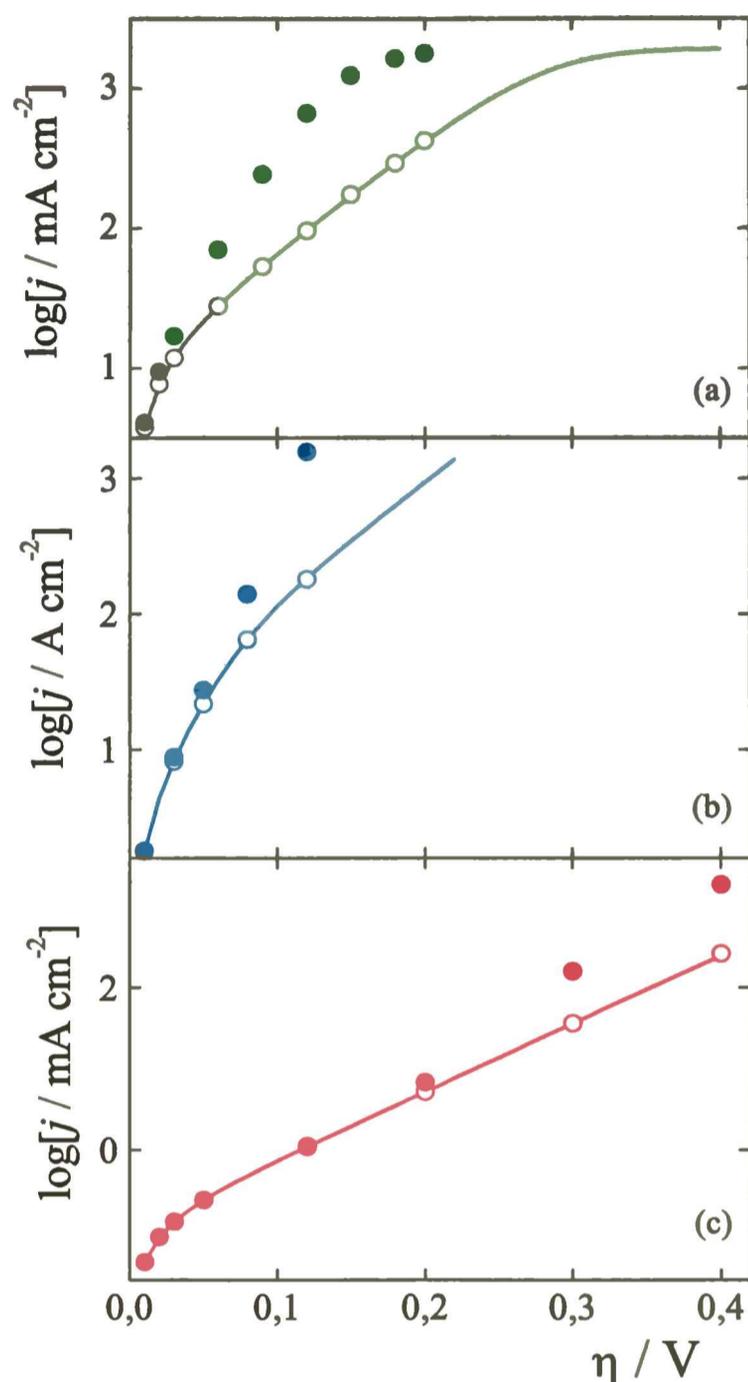


Figura 3.16

Dependencias $\log j(\eta)$ de la *hor* para (a) ruta T-V (parámetros de la Figura 3.3), (b) ruta H-V (parámetros de la Figura 3.4), (c) ruta T-H-V (parámetros de la Figura 3.7). (—) Control activado. Valores obtenidos de las correspondientes extrapolaciones de las gráficas $j^{-1} = f(j_L^{-1})$: (●) ($10^{-3} \leq j_L / \text{A cm}^{-2} \leq 10^{-2}$), (○) ($j_L > 0,1 \text{ A cm}^{-2}$).

3.3.2 Análisis de la dependencia $j(\eta)$ en el dominio catódico

Del mismo modo que en el caso de la *hor*, la cinética de la HER en el dominio catódico descrita mediante el mecanismo de Tafel-Heyrovsky-Volmer presenta, como se mencionó precedentemente, las mismas rutas independientes, Volmer-Tafel y Volmer-Heyrovsky *aunque operando en sentido opuesto*. Nuevamente, dada la diferente naturaleza de

las etapas de Tafel (química) y Heyrovsky (electroquímica) resulta conveniente analizar, en primer lugar, el comportamiento de cada una de las rutas por separado, para luego estudiar la ocurrencia simultánea de las tres etapas. Con el fin de evaluar la capacidad descriptiva del mecanismo de reacción se realizaron simulaciones de la dependencia teórica $j(\eta)$ en los siguientes dominios de los parámetros cinéticos: cubrimientos superficiales de equilibrio $10^{-7} < \theta^e < 0,2$, velocidades de equilibrio para las etapas elementales $0 < v_T^e / \text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} < 10^{-5}$, $0 < v_H^e / \text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} < 10^{-5}$, $10^{-10} < v_V^e / \text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} < 10^{-5}$, $\alpha_V = \alpha_H = \alpha = 0,5$, siendo la temperatura de trabajo 298,15 K.

3.3.2.1 Ruta de Volmer-Tafel

La descripción cinética de esta ruta está dada por las mismas expresiones utilizadas en el ítem 3.3.1.1, salvo que se analizará el dominio de sobrepotenciales negativos, $\eta < 0$.

Antes de analizar casos particulares del comportamiento de esta ruta, resulta de interés evaluar el comportamiento de $\theta(\eta, j_L)$. Para ello, tomando el límite de la ecuación (3.24) para $\eta \rightarrow -\infty$ (prácticamente, dominio de altos $|\eta|$) se concluye que $\theta(\eta \rightarrow -\infty, j_L) = 1$. Consecuentemente, el dominio de cubrimientos superficiales correspondiente a esta ruta queda delimitado por el intervalo $(\theta^e, \theta = 1)$. Del mismo modo, se puede evaluar el comportamiento de $j(\eta, j_L)$ en el dominio de altos sobrepotenciales donde se verifica $\theta(\eta \rightarrow -\infty, j_L) = 1$. Sustituyendo en la ecuación (3.23) resulta,

$$j(\eta \rightarrow -\infty) = -\frac{2Fv_T^e}{(\theta^e)^2} \quad (3.41)$$

lo que permite concluir que en un sentido estricto esta ruta sólo define un dominio tafeliano a altos sobrepotenciales caracterizado por una *densidad de corriente límite cinética mínima* (j_{\min}^{cin}) dada por la ecuación (3.41), la cual es independiente de j_L .

Es interesante notar que el comportamiento descrito a través de la ecuación (3.41) refleja una conducta similar a la ya vista para esta ruta en el dominio de altos sobrepotenciales anódicos (ecuación 3.25), donde se demostró que la densidad de corriente alcanza un valor límite (máximo), aunque a diferencia de este caso, presentaba una dependencia con la densidad de corriente límite difusional.

Para valorar la capacidad descriptiva de la *her* se simularán las dependencias $\log j(\eta, j_L)$, $\theta(\eta, j_L)$ y $P_{H_2}^s / P_{H_2}^e = f(\eta, j_L)$ obtenidas con los siguientes parámetros cinéticos $\theta^e = 10^{-3}$, $v_V^e = 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_T^e = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ y $j_L \geq 1 \text{ mA cm}^{-2}$, las que se ilustran en la Figura 3.17a-c, respectivamente.

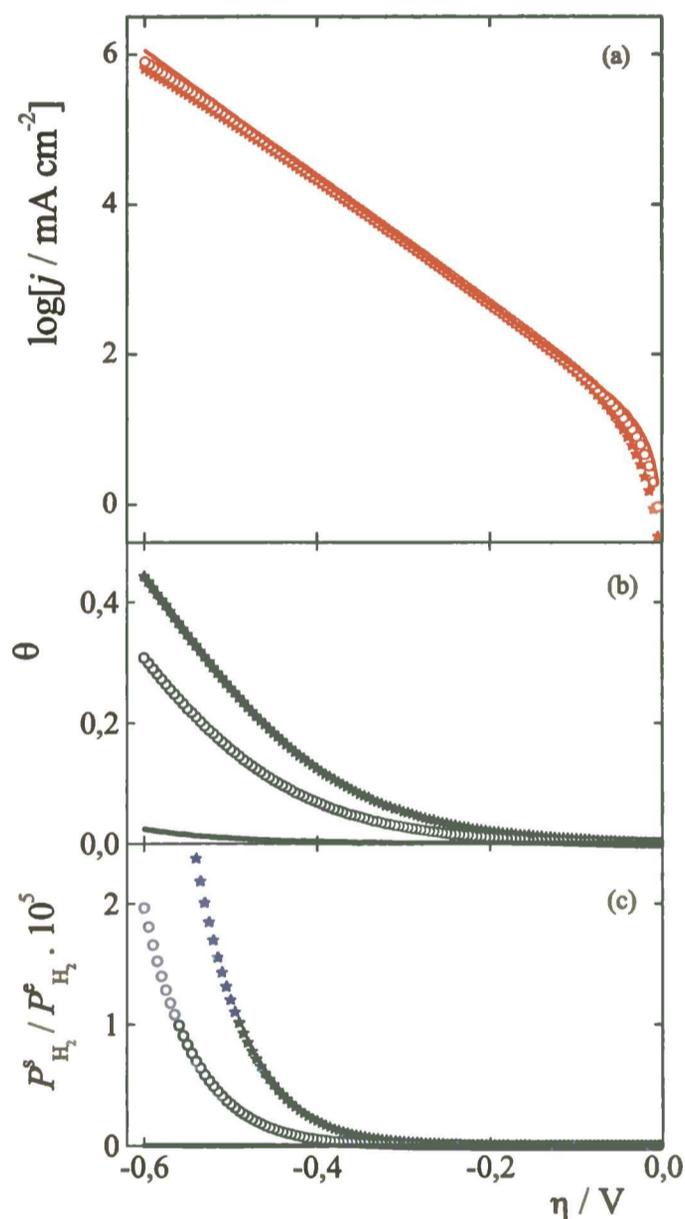


Figura 3.17

Dependencias (a) $\log j(\eta)$, (b) $\theta(\eta)$ y (c) $P_{H_2}^s / P_{H_2}^e(\eta)$ de la *her* para la ruta de V-T. $\theta^e = 10^{-3}$, $v_V^e = 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_T^e = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, j_L : (★) 1, (○) 4, (—) $\infty \text{ mA cm}^{-2}$.

El primer detalle revelador de esta ruta surge al observar la dependencia $j(\eta, j_L)$, donde se aprecia que aún en el dominio catódico existe una contribución difusional importante sobre la *her* en el dominio de bajos sobrepotenciales ($|\eta| < 100 \text{ mV}$). Sin embargo, a $|\eta| > 100 \text{ mV}$ se observa un dominio tafeliano con una pendiente de $118,3 \text{ mV dec}^{-1}$

correspondiente a $b = 2,3026 RT/\alpha F$, aún cuando el cubrimiento superficial así como la concentración de hidrógeno molecular muestran una fuerte dependencia tanto con el potencial como con la densidad de corriente límite difusional. Todo indica que existe una compensación entre la variación del cubrimiento y la concentración superficial de hidrógeno molecular, ya que en condiciones de control activado se define una pendiente de Tafel sólo cuando el cubrimiento se mantiene próximo al de equilibrio ($\partial\theta/\partial\eta)_{\eta=0} \rightarrow 0$). Esto se puede verificar a bajos sobrepotenciales, o cuando $\theta = \theta(\eta)$ alcanza un valor estacionario a altos sobrepotenciales, como será demostrado posteriormente. Este hecho puede apreciarse claramente en la Figura 3.17 para el caso en que la densidad de corriente límite se hace infinita (línea continua), ya que el cubrimiento superficial en el intervalo analizado es $\theta(\eta) \cong \theta^e$ y el dominio tafeliano se define para $|\eta| > 0,06$ V. Por otra parte, la Figura 3.17 no alcanza a mostrar el dominio de la densidad de corriente límite cinética, ya que para este caso resulta $j_{\min}^{cin} = -1,93 \cdot 10^6$ mA cm⁻², que se corresponde con $\log|j_{\min}^{cin}| = 6,2855$, valor que puede apreciarse a sobrepotenciales superiores a los mostrados en la Figura 3.17a, aunque esta conducta será mostrada en el caso siguiente.

Otro aspecto que debe resaltarse es la sobresaturación que se produce en la interfase electrodo / solución electrolítica, la cual históricamente no ha sido considerada y que, sin embargo, es la responsable del proceso de nucleación y crecimiento de las burbujas de hidrógeno.

Otro conjunto de parámetros cinéticos que contribuye a valorar la capacidad descriptiva de la ruta de V-T son los siguientes: $\theta^e = 10^{-3}$, $v_V^e = 10^{-5}$ mol cm⁻² s⁻¹, $v_T^e = 10^{-9}$ mol cm⁻² s⁻¹, $j_L \geq 0,1$ mA cm⁻², que se ilustran en la Figura 3.18. A diferencia del caso anterior, a bajos sobrepotenciales ($|\eta| < 0,1$ V) se observa que independientemente de la magnitud de j_L se verifica que $\theta(\eta) \cong \theta^e$, lo que implica la presencia de un dominio tafeliano, cuya pendiente resulta ser de 29,6 mV dec⁻¹, que se corresponde con una pendiente de Tafel de $b = 2,3026 RT/2F$ y claramente observable en el dominio de $0,12 < |\eta| / V \leq 0,04$. Para este caso resulta $j_{\min}^{cin} = -192,97$ mA cm⁻², lo que se corresponde con $\log|j_{\min}^{cin}| = 2,2855$, valor al cual tiende la dependencia mostrada en la Figura 3.18a.

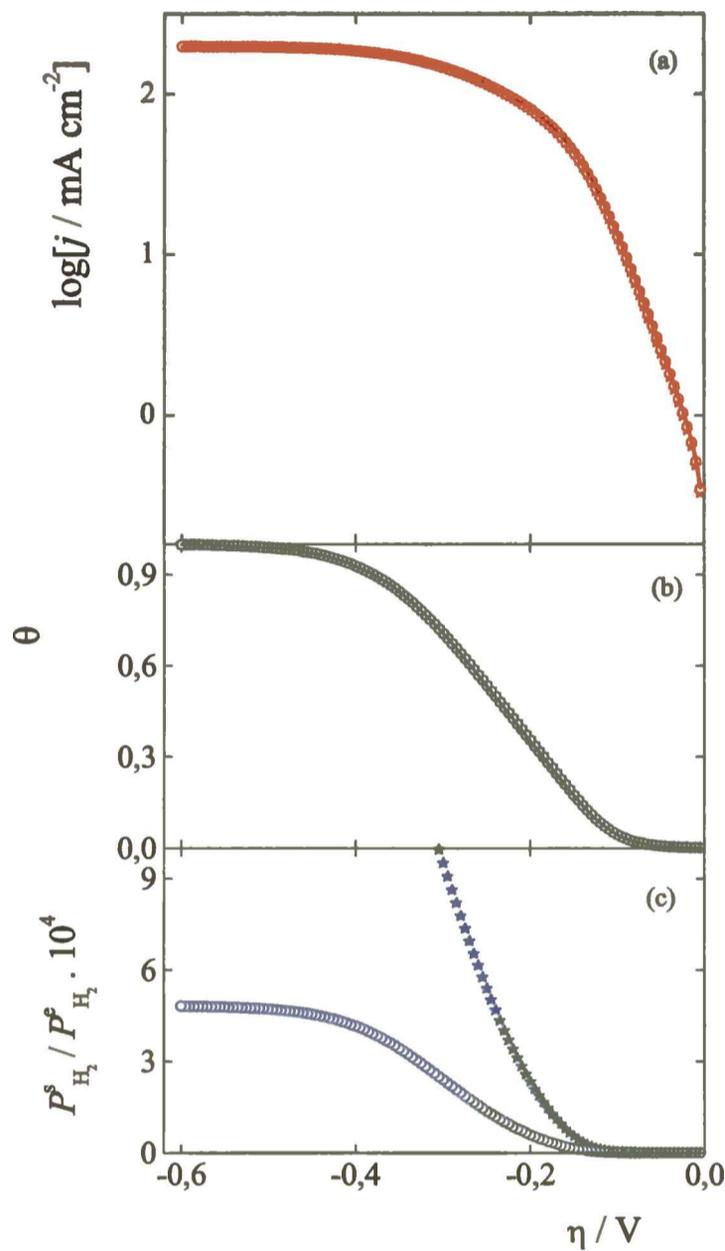


Figura 3.18

Dependencias (a) $\log j(\eta)$, (b) $\theta(\eta)$ y (c) $P_{H_2}^s / P_{H_2}^e(\eta)$ de la *her* para la ruta de V-T. $\theta^e = 10^{-3}$, $v_V^e = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_T^e = 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, j_L : (★) 1, (○) 4, (—) $\infty \text{ mA cm}^{-2}$.

Por último, en este caso se observa un efecto de la corriente límite difusional sobre la dependencia $j(\eta)$ hasta $|\eta| \cong 50 \text{ mV}$, que no alcanza a percibirse en la Figura 3.18 debido a la amplitud de la escala.

3.3.2.2 Ruta de Volmer-Heyrovsky

La descripción cinética de esta ruta está dada por las mismas expresiones utilizadas en el ítem 3.3.1.2 (*hor*), salvo que en este caso se analizará el dominio de sobrepotenciales negativos, $\eta < 0$.

Previo análisis de la capacidad descriptiva de esta ruta, resulta de interés evaluar el comportamiento de $\theta(\eta, j_L)$; para ello tomando el límite de la ecuación (3.29) para $\eta \rightarrow -\infty$ (prácticamente, dominio de altos $|\eta|$) resulta,

$$\theta_c^* = \frac{\theta^e v_V^e}{(1-\theta^e)v_H^e + \theta^e v_V^e} \quad (3.42)$$

Siendo θ_c^* el valor límite del cubrimiento superficial por el intermediario de la reacción y que, a diferencia del caso de la *hor*, es independiente del valor de j_L . Consecuentemente, el dominio de valores de cubrimiento correspondiente a esta ruta queda delimitado por el intervalo (θ^e, θ_c^*) . Del mismo modo se puede evaluar el comportamiento $j(\eta, j_L)$ en el dominio de altos sobrepotenciales catódicos donde se verifica la ecuación (3.42). Sustituyendo en la ecuación (3.28) la ecuación (3.42) resulta,

$$j(\eta \rightarrow \infty) = -\frac{2Fv_V^e v_H^e}{(1-\theta^e)v_H^e + \theta^e v_V^e} e^{-(1-\alpha)f\eta} \quad (3.43)$$

La ecuación (3.43) permite concluir que en un sentido estricto esta ruta sólo define un único dominio tafeliano a altos sobrepotenciales caracterizado por,

$$j(\eta) = -j_o^{\text{exp}} e^{-(1-\alpha)f\eta} \quad (3.44)$$

donde la densidad de corriente experimental de intercambio queda expresada en términos de los parámetros cinéticos elementales como,

$$j_o^{\text{exp}} = \frac{v_H^e}{(1-\theta^e)v_H^e + \theta^e v_V^e} j_V^o = \frac{v_V^e}{(1-\theta^e)v_H^e + \theta^e v_V^e} j_H^o \quad (3.45)$$

y la pendiente de Tafel resulta,

$$b = 2.3026 \frac{RT}{(1-\alpha)F} \quad (3.46)$$

De las ecuaciones (3.45) y (3.46) se concluye que ambos parámetros son independientes de la densidad de corriente límite j_L .

Para valorar la capacidad descriptiva de la *her* a través de la ruta de Volmer-Heyrovsky se simularán las dependencias $\log j(\eta, j_L)$, $\theta(\eta, j_L)$ y $P_{H_2}^e/P_{H_2}^e = f(\eta, j_L)$ obtenidas con los siguientes parámetros cinéticos: $\theta^e = 10^{-3}$, $v_V^e = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_H^e = 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ y $j_L \geq 1 \text{ mA cm}^{-2}$, las que se ilustran en la Figura 3.19a-c, respectivamente.

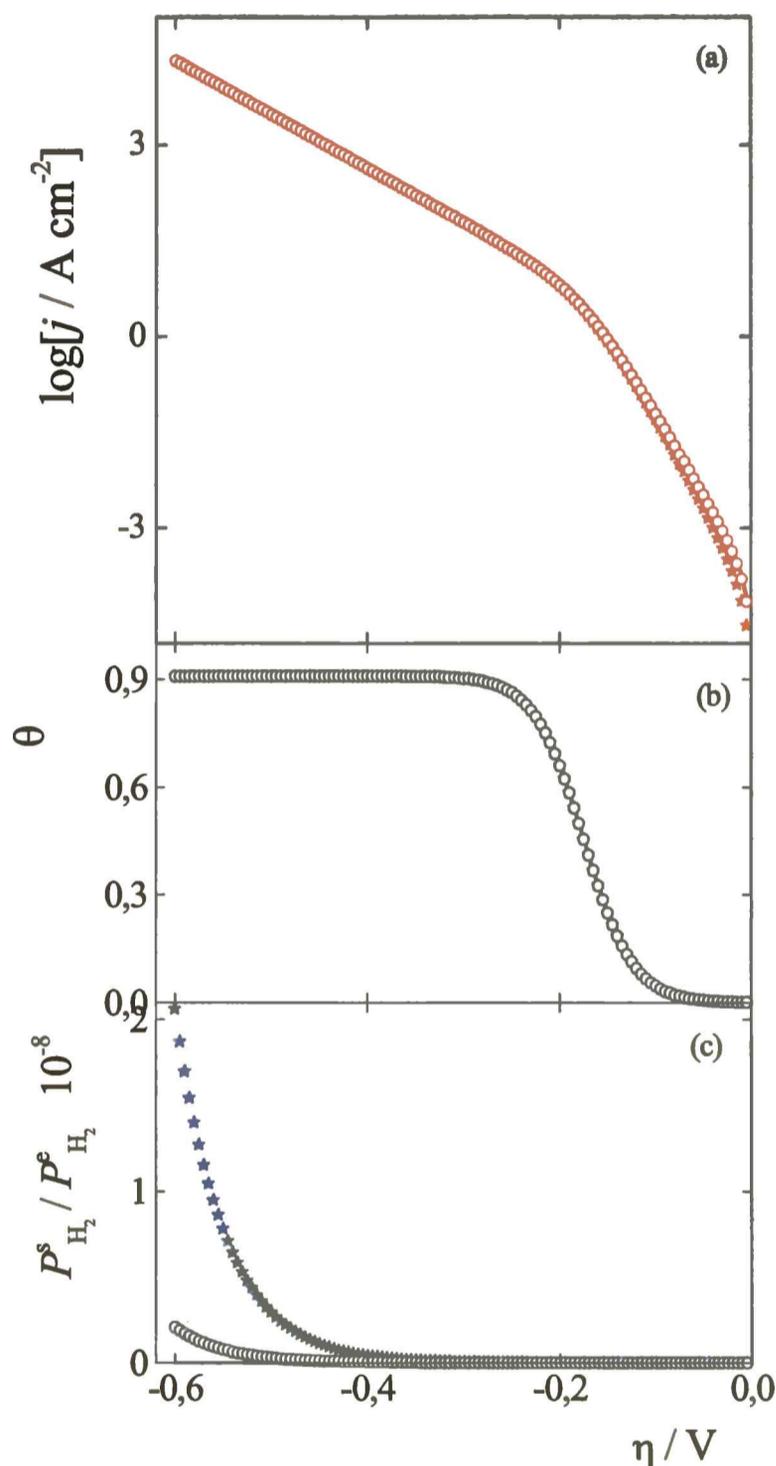


Figura 3.19

Dependencias (a) $\log j(\eta)$, (b) $\theta(\eta)$ y (c) $P_{H_2}^s / P_{H_2}^e(\eta)$ de la *her* para la ruta de H-V. $\theta^e = 10^{-3}$, $v_H^e = 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_V^e = 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, j_L : (★) 0,1, (○) 1, (—) $\infty \text{ mA cm}^{-2}$.

La Figura 3.19a permite apreciar la existencia de dos dominios tafelianos, uno a altos sobrepotenciales ($|\eta| > 0,2 \text{ V}$), que cumple con los requisitos impuestos por las ecuaciones (3.42-3.46). Nótese que de la ecuación (3.39) el cubrimiento superficial límite resulta $\theta_c^* = 0,909$, tal como se puede apreciar en la Figura 3.19b. Asimismo se verifica la ecuación (3.44) con $\log j_{\text{exp}}^0 = -0,75596$. Un segundo dominio tafeliano se puede apreciar a bajos sobrepotenciales ($0,04 < |\eta| / \text{V} < 0,13$). Sin embargo, a diferencia del caso anterior éste es

claramente dependiente de la densidad de corriente límite. Para el caso en que $j_L \rightarrow \infty$ la pendiente de Tafel resulta $b = 2,3026 RT/(2-\alpha)F$ (0,0397 V dec⁻¹), la cual decrece muy levemente con la disminución de j_L alcanzando un valor de 0,036 V dec⁻¹ cuando $j_L = 10^{-4}$ A cm⁻².

Otro aspecto para resaltar de la Figura 3.19 es la dependencia del cubrimiento del intermediario adsorbido con el sobrepotencial, donde se puede observar que, mientras θ se mantiene próximo al valor de equilibrio, se define el dominio tafeliano de bajos η . En este sentido, se debe notar que en realidad la dependencia $\log j(\eta, j_L)$ no es, estrictamente hablando, lineal sino que se puede describir razonablemente en este dominio mediante una recta si se aproxima $\theta(\eta, j_L) = \theta^e$. Este hecho lo diferencia del dominio tafeliano a altos sobrepotenciales, ya que en este caso tal linealidad existe.

Otro caso de interés que permite valorar la capacidad descriptiva de la *her* a través de la ruta de Volmer-Heyrovsky fue obtenida con los siguientes parámetros cinéticos: $\theta^e = 10^{-3}$, $v_V^e = 10^{-8}$ mol cm⁻² s⁻¹, $v_H^e = 10^{-5}$ mol cm⁻² s⁻¹ y $j_L \geq 0,1$ mA cm⁻² y se ilustra en la Figura 20a-c.

En este caso, donde la velocidad de equilibrio de la etapa de Volmer es mucho menor que la de la etapa de Heyrovsky, se aprecia una dependencia $\log j(\eta, j_L)$ relativamente similar a la de la ruta de Volmer-Tafel dada en la Figura 17a. A muy bajos sobrepotenciales existe un marcado efecto de la contribución difusional del hidrógeno molecular, aunque con el aumento del sobrepotencial se define un único dominio tafeliano con $b = 2,3026 RT/(1-\alpha)F$, siendo $\log j_{\text{exp}}^o = -2,71408$. Se puede ver que el cubrimiento superficial alcanza el valor límite de $\theta_c^* = 10^{-6}$ más rápidamente en la medida que j_L crece, con la particularidad de que $\theta(\eta, j_L)$ presenta un máximo para $j_L > 10^{-3}$ A cm⁻².

Finamente, si bien es imposible presentar todos los casos, el análisis de las simulaciones realizadas permite concluir que la dependencia del $\log j(\eta, j_L)$ para la ruta de Volmer-Heyrovsky está comprendida entre los dos casos ilustrados en las Figuras 19 y 20, respectivamente. Otro aspecto a tener en cuenta es el efecto del cubrimiento de equilibrio, dado que para $\theta^e > 10^{-1}$ no se aprecian dominios tafelianos a bajos sobrepotenciales.

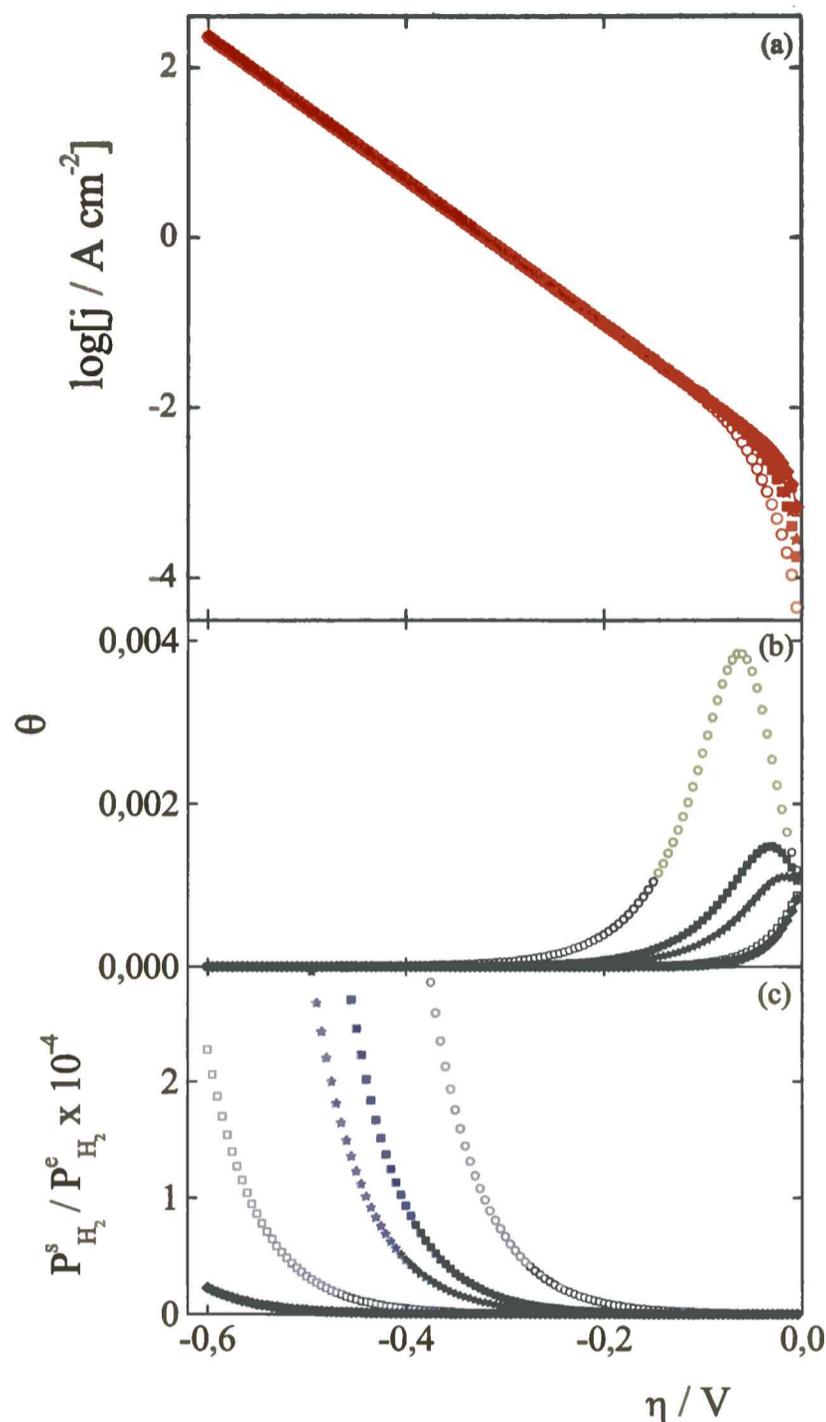


Figura 3.20

Dependencias (a) $\log j(\eta)$, (b) $\theta(\eta)$ y (c) $P_{H_2}^s / P_{H_2}^e(\eta)$ de la *her* para la ruta de V-H. $\theta^e = 10^{-3}$, $v_V^e = 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_H^e = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, j_L : (O) 0,1, (■) 0,5, (★) 1, (□) 10 (◆) 100, (—) $\infty \text{ mA cm}^{-2}$.

3.3.2.3 Ocurrencia simultánea de las rutas de Volmer-Tafel y Volmer Heyrovsky

Se ha mostrado en los ítems anteriores que el comportamiento cinético de las rutas de Volmer-Tafel (V-T) y de Volmer-Heyrovsky (V-H) es notablemente diferente. Mientras que en el primer caso siempre se define una densidad de corriente límite cinética j_{\min} , en el segundo caso, la densidad de corriente crece exponencialmente con el potencial. Como consecuencia de ello es esperable que la ocurrencia simultánea de estas dos rutas a sobrepotenciales suficientemente altos se encuentre siempre determinada por la etapa

elemental de Heyrovsky. Sin embargo, en la región de valores de η de interés experimental para la *her* ($0,0 < |\eta| / V \leq 0,6$), pueden darse las condiciones donde prevalezca a bajos η la ruta de Volmer-Tafel sobre la de Volmer-Heyrovsky ($v_H^e \ll v_T^e$). Este hecho podría implicar la definición de una onda (y hasta una meseta) en la dependencia $j(\eta, j_L)$ para posteriormente, y como consecuencia del aumento del sobrepotencial, alcanzar un comportamiento determinado solamente por la velocidad de la ruta de V-H. Por otra parte, no debe perderse de vista que el cubrimiento superficial por el intermediario de reacción es común a todas las etapas elementales (ambas rutas), por lo que si bien se puede especular con la respuesta de la ocurrencia de todas las etapas elementales simultáneamente, no es posible pensar en términos puramente aditivos.

En este sentido se puede analizar la dependencia de $\theta(\eta)$ en el dominio de altos sobrepotenciales catódicos $\eta \rightarrow -\infty$. En tal caso, la ecuación (3.23) puede reescribirse como,

$$\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right) e^{-(1-\alpha)f\eta} \left\{ v_V^e + \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right) \frac{2F}{j_L} \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e}\right) v_T^e v_V^e + \left(\frac{\theta}{\theta^e}\right) v_T^e v_H^e \right] \right\} + 2v_T^{act} = v_H^e \left(\frac{\theta}{\theta^e}\right) e^{-(1-\alpha)f\eta} \quad (3.47)$$

donde se han despreciado los términos que contienen las exponenciales correspondientes a los valores positivos de η , ya que se está analizando el dominio negativo. Por otra parte, el segundo término de la ecuación (3.22) corresponde en realidad a la velocidad de la etapa de Tafel operando bajo control activado (v_T^{act}). Si se tiene en cuenta que con el aumento del sobrepotencial la contribución de v_T^{act} se hace independiente del potencial, mientras que los restantes términos de la ecuación (3.47) crecen exponencialmente, se puede concluir que, a partir de un sobrepotencial suficientemente catódico, la ecuación (3.47) se reduce a,

$$\left\{ v_V^e + \left(\frac{1-\theta^*}{1-\theta^e}\right) \frac{2F}{j_L} \left[\left(\frac{1-\theta^*}{1-\theta^e}\right) v_T^e v_V^e + \left(\frac{\theta^*}{\theta^e}\right) v_T^e v_H^e \right] \right\} = v_H^e \left(\frac{\theta^*}{\theta^e}\right) \left(\frac{1-\theta^e}{1-\theta^*}\right) \quad (3.48)$$

es decir, se define un cubrimiento límite $\theta^* = \theta^*(v_V^e, v_H^e, v_T^e, j_L)$. Nótese que si se hace $v_T^e = 0$, la ecuación (3.48) se reduce a la ecuación (3.40), que corresponde al caso de la ruta de Volmer-Heyrovsky donde desaparece el efecto de j_L .

Por otra parte, analizando la dependencia $j(\eta, j_L)$ dada en la ecuación (3.21a), se concluye que a sobrepotenciales fuertemente catódicos se hacen despreciables los términos

que contienen exponenciales positivas en η tanto del numerador como del denominador, por lo que la dependencia $j(\eta, j_L)$ se reduce siempre a,

$$j(\eta) = -F \left(v_V^e \frac{(1-\theta^*)}{(1-\theta^e)} + v_H^e \frac{\theta^*}{\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha)f\eta} \quad (3.49)$$

expresión que tiene por caso particular la expresada en la ecuación (3.43), ya que es fácil demostrar que en el caso de la ruta de Volmer –Heyrovsky se cumple la siguiente identidad,

$$v_V^e \frac{(1-\theta^*)}{(1-\theta^e)} = v_H^e \frac{\theta^*}{\theta^e} \quad (3.50)$$

donde se puede definir j_o^{exp} ,

$$j_o^{\text{exp}} = F \left(v_V^e \frac{(1-\theta^*)}{(1-\theta^e)} + v_H^e \frac{\theta^*}{\theta^e} \right) \quad (3.51)$$

Se concluye entonces que, a altos sobrepotenciales, el mecanismo de Volmer-Heyrovsky-Tafel siempre define un dominio tafeliano con $b = 2,3026 RT/(1-\alpha)F$, cuando el cubrimiento del intermediario adsorbido alcanza el valor límite θ^* . Por consiguiente, con el objeto de analizar la capacidad descriptiva de la ocurrencia simultánea de las tres etapas elementales se simulará la *her* a través del uso de las ecuaciones (3.21) y (3.22) en el dominio de sobrepotenciales negativos.

Para valorar la capacidad descriptiva de la *her* a través de la ruta de Volmer-Heyrovsky-Tafel se simularán las dependencias $\log j(\eta, j_L)$, $\theta(\eta, j_L)$ y $P_{H_2}^s/P_{H_2}^e = f(\eta, j_L)$ obtenidas con los siguientes parámetros cinéticos: $\theta^e = 10^{-3}$, $v_V^e = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_H^e = 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_T^e = 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ y $j_L \geq 1 \text{ mA cm}^{-2}$, las que se ilustran en la Figura 3.21a-c. Esta permite apreciar la existencia de dos dominios tafelianos. El primero de ellos, a altos sobrepotenciales ($|\eta| > 0,3 \text{ V}$), cumple con los requisitos impuestos por las ecuaciones (3.42-3.46). Nótese que de la ecuación (3.42) el cubrimiento límite θ_c^* resulta igual a 0,909, en concordancia con lo observado en la Figura 21b. Además, a partir de la ecuación (3.49) se evaluó $\log j_o^{\text{exp}} = -0,75568$, coincidente con el valor resultante de la extrapolación en la Figura 21a.

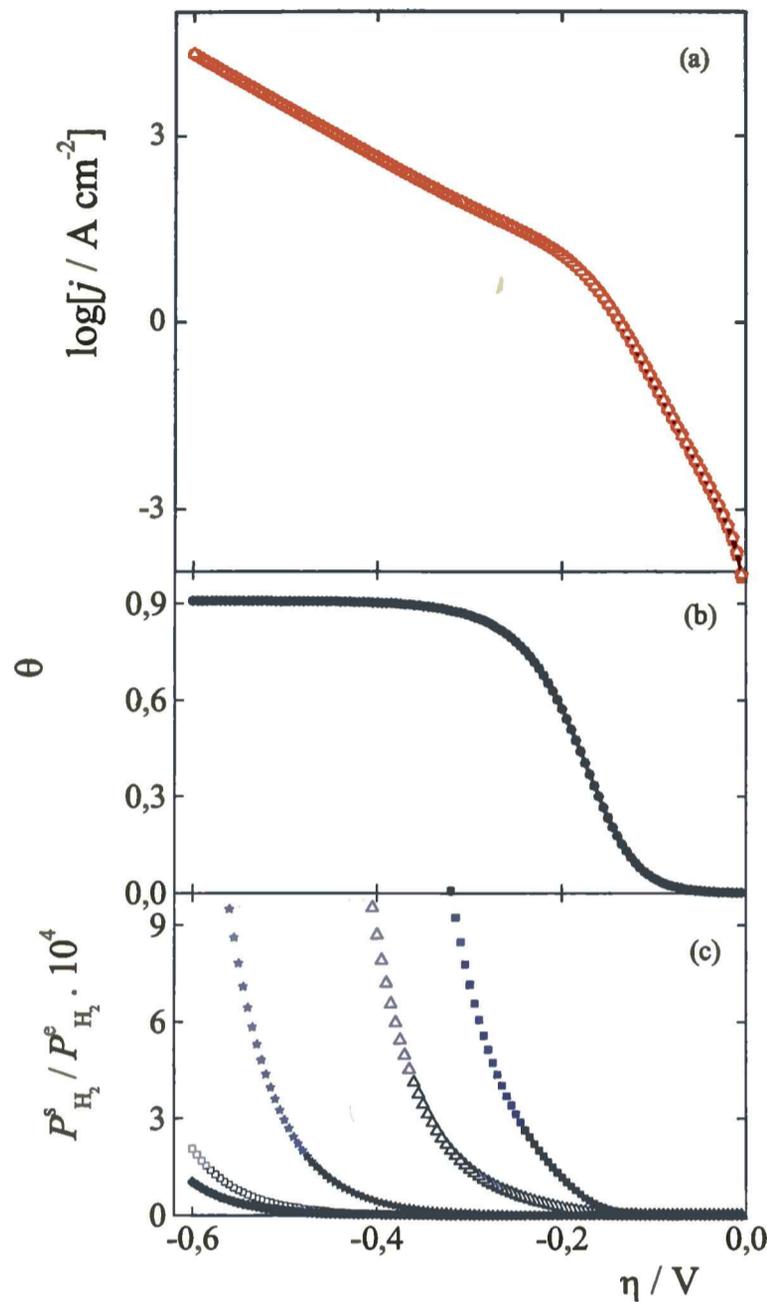


Figura 3.21

Dependencias (a) $\log j(\eta)$, (b) $\theta(\eta)$ y (c) $P_{H_2}^s / P_{H_2}^e(\eta)$ de la *her* para la ruta de V-H-T. $\theta^e = 10^{-3}$, $\nu_V^e = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $\nu_T^e = 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $\nu_H^e = 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, j_L : (■) 1, (△) 5, (★) 10, (□) 1000, (◆) 2000, (—) $\infty \text{ mA cm}^{-2}$.

El segundo dominio tafeliano se puede apreciar a bajos sobrepotenciales ($0,04 < |\eta| / V < 0,13$), siendo además claramente independiente de la densidad de corriente límite. Para el caso en que $j_L \rightarrow \infty$, la pendiente de Tafel b resulta igual a $2,3026 RT / (2 - \alpha) F$ ($0,0397 \text{ V dec}^{-1}$), mientras el cubrimiento superficial del intermediario adsorbido se mantiene próximo al de equilibrio.

Otro aspecto interesante para resaltar, al comparar el comportamiento exhibido en la Figura 3.19 con el mostrado en la Figura 3.21, donde sólo se ha variado la velocidad de

equilibrio de Tafel ($v_T^e = 0$ y 10^{-10} mol cm⁻² s⁻¹, respectivamente), es que no se aprecia un efecto significativo de la ruta de Volmer-Tafel.

Otro caso que permite valorar la capacidad descriptiva de la *her* se ilustra en la Figura 3.22a-c, simulando las dependencias $\log j(\eta, j_L)$, $\theta(\eta, j_L)$ y $P_{H_2}^s / P_{H_2}^e = f(\eta, j_L)$ obtenidas con los siguientes parámetros cinéticos $\theta^e = 10^{-3}$, $v_V^e = 10^{-12}$ mol cm⁻² s⁻¹, $v_T^e = 10^{-5}$ mol cm⁻² s⁻¹, $v_H^e = 10^{-8}$ mol cm⁻² s⁻¹ y $j_L \geq 1$ mA cm⁻².

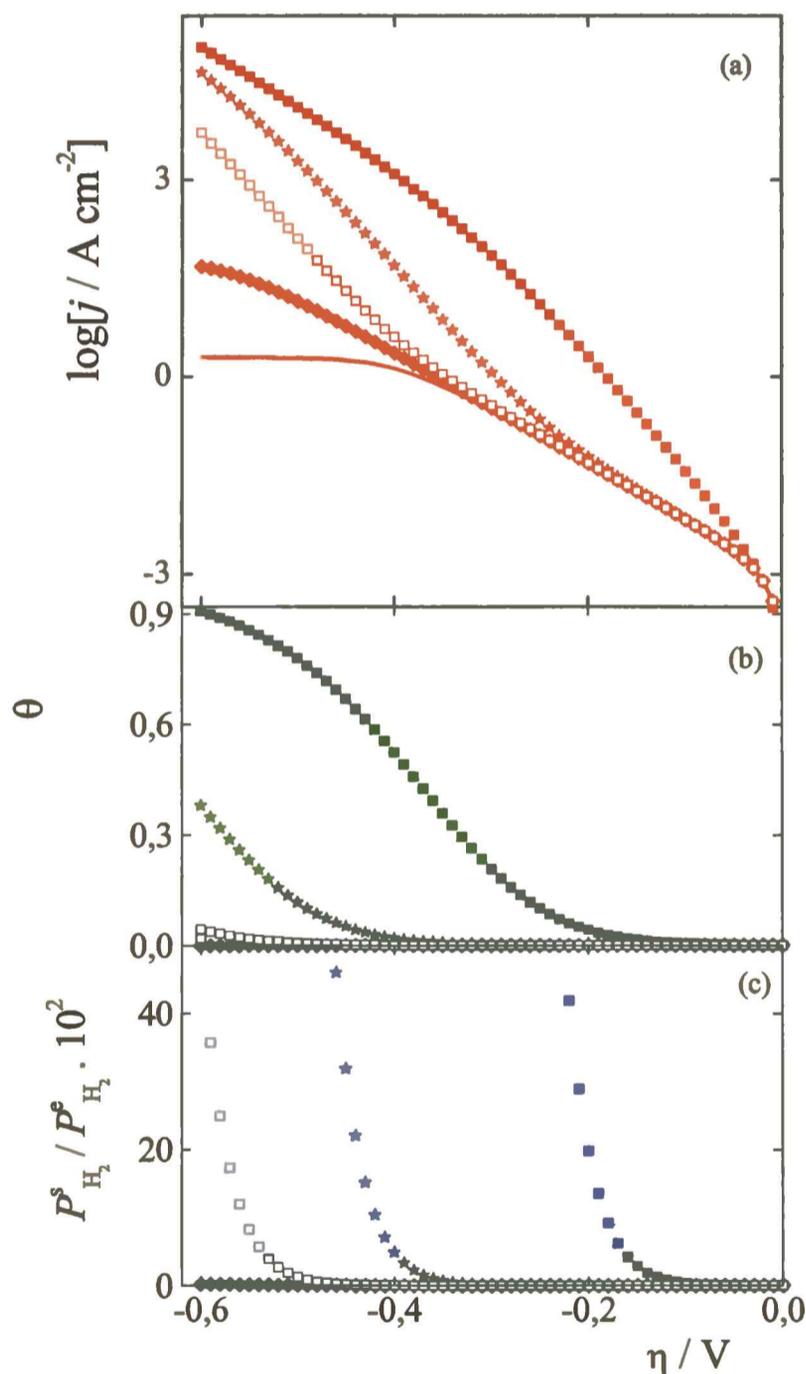


Figura 3.22

Dependencias (a) $\log j(\eta)$, (b) $\theta(\eta)$ y (c) $P_{H_2}^s / P_{H_2}^e(\eta)$ de la *her* para la ruta de V-H-T. $\theta^e = 10^{-3}$, $v_V^e = 10^{-12}$ mol cm⁻² s⁻¹, $v_T^e = 10^{-5}$ mol cm⁻² s⁻¹, $v_H^e = 10^{-8}$ mol cm⁻² s⁻¹, j_L : (■) 10^{-3} , (★) 10^{-1} , (□) 1, (◆) 2, — ∞ A cm⁻².

De la observación de la Figura 3.22a surge un hecho sorprendente, tal cual es el *marcado efecto* de la densidad de corriente límite j_L sobre la dependencia $\log j(\eta, j_L)$. En este sentido, cuando $j_L = 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$, se observa un dominio tafeliano a bajos sobrepotenciales ($0,05 < |\eta| / \text{V} < 0,25$), con $b \cong 2,3026 RT/F$ ($0,060 \text{ V dec}^{-1}$), para luego definir el dominio tafeliano de altos sobrepotenciales ($|\eta| > 0,40 \text{ V}$), con $b = 2,3026 RT/(1-\alpha)F$. Si se aplica la ecuación (3.49) a este caso, se accede al valor de la densidad de corriente de intercambio experimental $\log j_{\text{exp}}^o = -0,02551$, que es coincidente con el que surge de la extrapolación en la Figura 3.22a. Por otra parte, curiosamente, cuando $j_L = 1 \text{ A cm}^{-2}$ la dependencia $\log j(\eta)$ define un dominio tafeliano a bajos sobrepotenciales ($0,04 < |\eta| / \text{V} < 0,23$) con $b \cong 2,3026 RT/(1-\alpha)F$ ($0,120 \text{ V dec}^{-1}$); luego, a sobrepotenciales intermedios ($0,40 < |\eta| / \text{V} < 0,60$), describe un segundo dominio tafeliano con $b = 2,3026 RT/F$ y, finalmente, en el dominio de altos sobrepotenciales (no mostrado en la gráfica, $|\eta| > 0,70 \text{ V}$), se reestablece la pendiente de Tafel de $b \cong 2,3026 RT/(1-\alpha)F$. Otro aspecto que debe resaltarse de los resultados mostrados en la Figura 3.22 es que, para $j_L \geq 2 \text{ A cm}^{-2}$ y sobrepotenciales suficientemente elevados, el $\log j(\eta)$ define una meseta (en el dominio de η analizado sólo se aprecia en el caso de $j_L \rightarrow \infty$) que con el ulterior aumento del potencial retoma un último dominio tafeliano con $b \cong 2,3026 RT/(1-\alpha)F$.

El marcado efecto de la densidad de corriente límite j_L (velocidad de rotación RDE, etc.) sobre la dependencia $\log j(\eta, j_L)$ merece una especial atención, ya que puede ser aprovechado como una nueva alternativa de análisis y diagnóstico para el estudio cinético de la *her*.

Otro caso interesante surge cuando se adoptan los siguientes parámetros cinéticos $\theta^e = 10^{-3}$, $v_V^e = 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_H^e = 10^{-17} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_T^e = 10^{-12} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $j_L \geq 10^{-1} \text{ A cm}^{-2}$. Las correspondientes dependencias $\log j(\eta, j_L)$, $\theta(\eta, j_L)$ y $P_{H_2}^s/P_{H_2}^e = f(\eta, j_L)$ se muestran en la Figura 3.23a-c, respectivamente.

En la Figura 3.23a se observan claramente dos dominios tafelianos con una pendiente de Tafel de $b \cong 2,3026 RT/(1-\alpha)F$, separados por una región de transición. Dado que estos casos corresponden a valores muy pequeños de las velocidades de equilibrio de las tres etapas elementales, se requiere de altos sobrepotenciales para describir la dependencia $\log j(\eta)$ en el

dominio de interés aplicado, la que es absolutamente independiente de j_L . Esta conducta fue observada para electrodos de Ga [65], Sn [36] y Zn [66], entre otros.

Finalmente, se ilustra un caso en el que se mantiene constante la densidad de corriente límite y se modifica el valor de la velocidad de equilibrio de la etapa de Heyrovsky. Los valores de los parámetros son: $\theta^e = 10^{-3}$, $v_V^e = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_T^e = 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $j_L = 3 \cdot 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$ y $10^{-15} \leq v_H^e / \text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \leq 10^{-5}$ y las correspondientes simulaciones se muestran en la Figura 3.24.

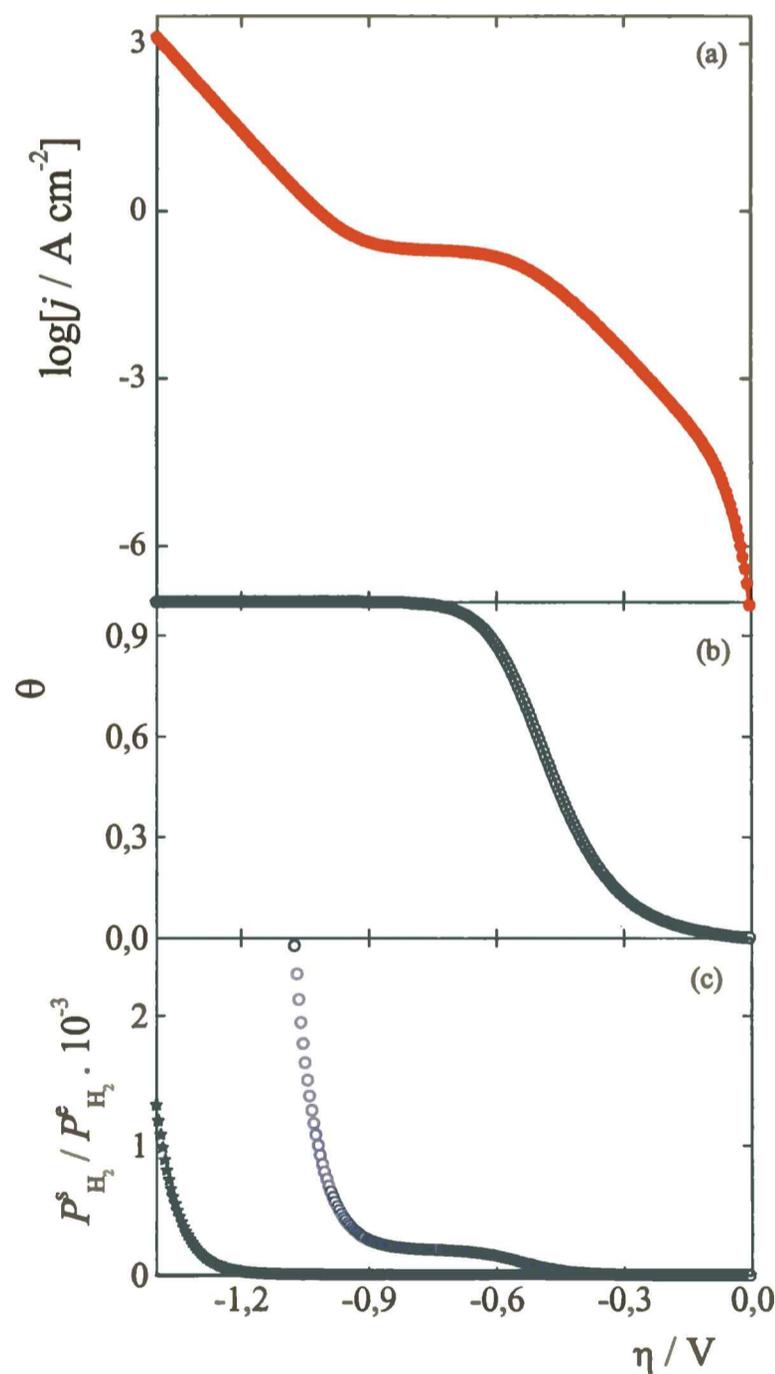


Figura 3.23

Dependencias (a) $j(\eta)$, (b) $\theta(\eta)$ y (c) $P_{H_2}^s / P_{H_2}^e(\eta)$ de la her para la ruta de V-H-T. $\theta^e = 10^{-3}$, $v_V^e = 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_H^e = 10^{-17} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_T^e = 10^{-12} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, j_L : (○) 1, (★) 1000, (—) $\infty \text{ mA cm}^{-2}$.

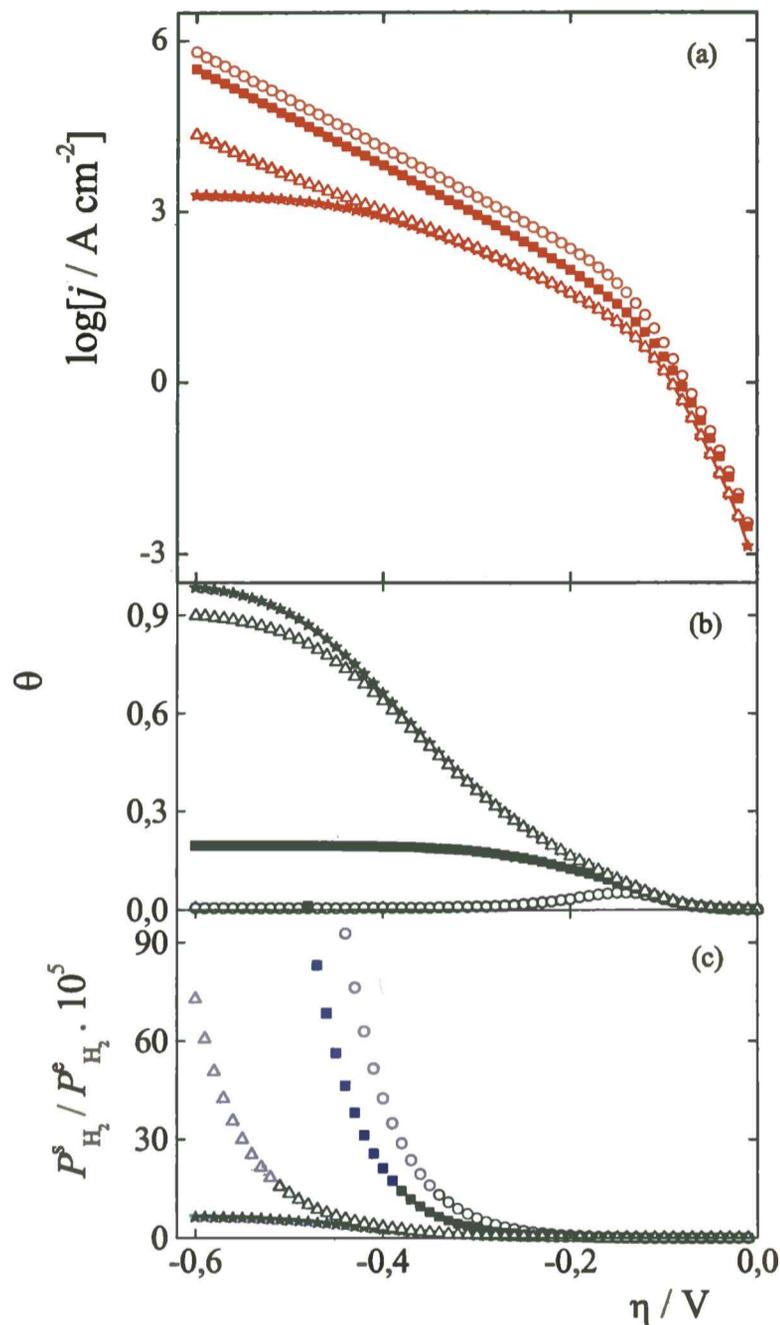


Figura 3.24

Dependencias (a) $j(\eta)$, (b) $\theta(\eta)$ y (c) $P_{H_2}^s / P_{H_2}^e(\eta)$ de la *her* para la ruta de V-H-T. $\theta^e = 10^{-3}$, $v_V^e = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_T^e = 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $j_L: 3 \cdot 10^{-3} \text{ A cm}^{-2}$, v_H^e : (—) 10^{-15} , (★) 10^{-12} , (△) 10^{-9} , (■) 10^{-7} , (O) $10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

En este caso, las diferentes dependencias de $\log j(\eta)$ observadas se deben a la modificación de la velocidad de la etapa de Heyrovsky, siendo el comportamiento a bajos sobrepotenciales ($0,02 < |\eta| / V < 0,10$) el aspecto más novedoso. Se puede apreciar que para $v_H^e = 10^{-15} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ el comportamiento está determinado por la ruta de Volmer-Tafel y se define una línea de Tafel con $b \cong 2,3026RT/2F$ ($0,0297 \text{ V dec}^{-1}$), la cual va aumentando

gradualmente, alcanzando con $v_H^e = 10^{-5} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ un valor de $b = 0,035 \text{ V dec}^{-1}$. Se debe notar que, si se disminuyese el valor de v_T^e usado en la presente simulación, se definiría en el dominio de bajos sobrepotenciales toda una gama de pendientes de Tafel comprendidas entre $2,3026RT/2F \leq b \leq 2,3026RT/(2-\alpha)F$, lo que es equivalente a $0,0298 \leq b \leq 0,0397$. Este hecho es sumamente importante, ya que demuestra que el mecanismo de Volmer-Heyrovsky-Tafel puede describir dominios tafelianos a bajos sobrepotenciales cuyas pendientes están comprendidas entre los valores conocidos para las rutas de V-T ($2,3026RT/2F$) y de V-H ($2,3026RT/(2-\alpha)F$).

3.3.2.4 Diagrama de Levich-Koutecky

En base a las consideraciones realizadas en el ítem 3.3.1.4 relacionadas con el uso del método de Levich-Koutecky para el análisis de las dependencias experimentales $j(\eta, j_L)$ de la *hor*, corresponde determinar si es también aplicable para el caso de la *her*. En este sentido, se debe destacar que las expresiones (3.22-3.23b) son válidas para este análisis, debiéndose tener en cuenta que ahora involucran el dominio correspondiente a sobrepotenciales negativos. Consecuentemente, las razones o motivos que permitieron concluir en el ítem 3.3.1.4 que la ordenada al origen de la dependencia lineal entre la recíproca de la densidad de corriente y la recíproca de la densidad de corriente límite $j^{-1} = f(j_L^{-1})_\eta$ a potencial constante no necesariamente producen como resultado la recíproca de la denominada densidad de corriente bajo control activado $j(\eta)$, se cumplen también en este caso. Por ello, no se requiere un análisis particular para verificar su inaplicabilidad a la *her*, basta solamente con ilustrar algún caso que así lo demuestre.

La Figura 3.25 ilustra la dependencia $j^{-1} = f(j_L^{-1})_\eta$, evaluada a partir de los resultados obtenidos en la simulación mostrada en la Figura 3.20 correspondiente al dominio de bajos sobrepotenciales. En la Figura 3.25 se puede observar, por un lado, que las dependencias $j^{-1} = f(j_L^{-1})$ no son lineales y, por el otro, que los correspondientes valores de $j(\eta, j_L = \infty)^{-1}$ no se corresponden con la extrapolación del diagrama de Levich-Koutecky. Consecuentemente, se confirma la inaplicabilidad del método de Levich-Koutecky para la obtención de la dependencia $j(\eta)$ libre de toda limitación por flujo difusional del hidrógeno molecular.

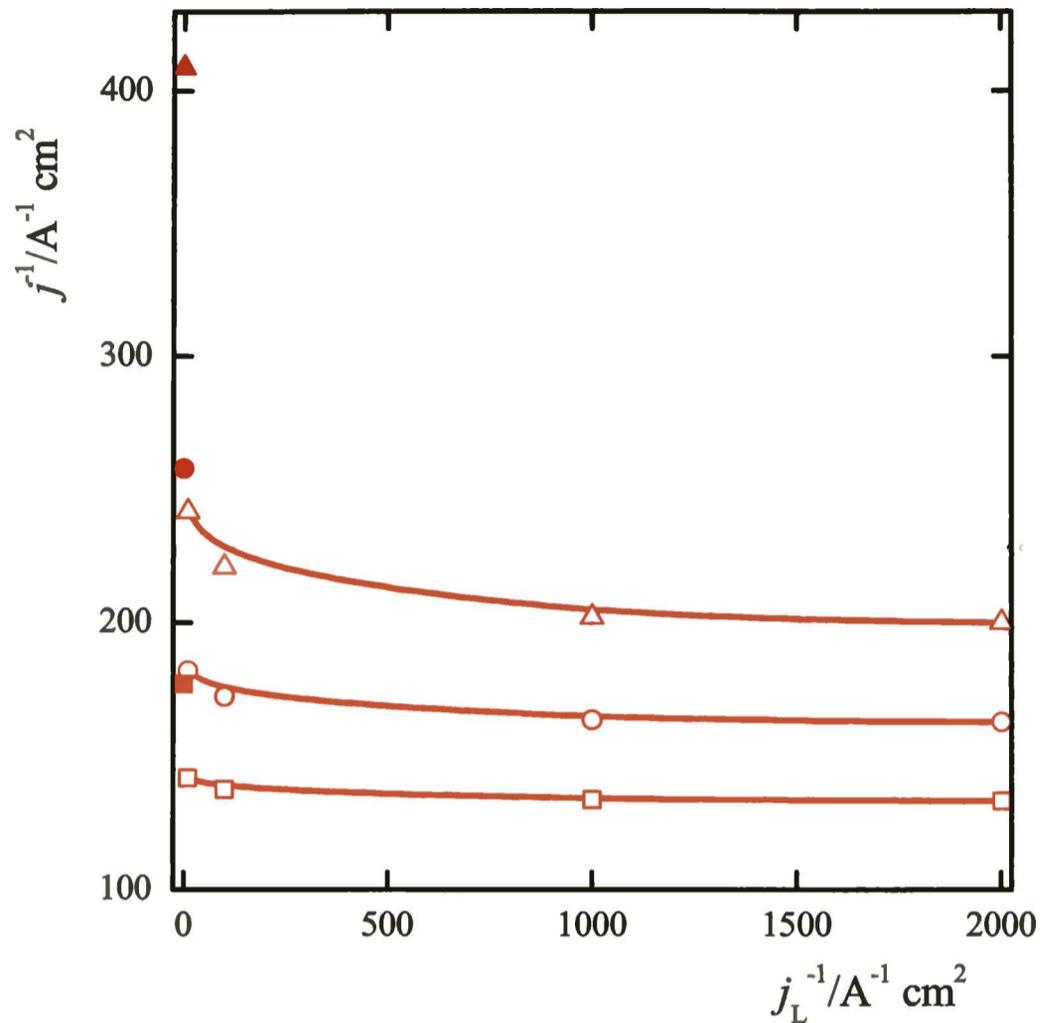


Figura 3.25

Dependencia $j^{-1} = f(j_L^{-1})$ para las simulaciones mostradas en la Figura 3.20. η / V : (Δ, \blacktriangle) 0,05, (\circ, \bullet) 0,06, (\square, \blacksquare) 0,07. Los símbolos llenos corresponden al valor calculado con $j_L = \infty$.

3.3.2.5. Dominios tafelianos

A partir del análisis de simulaciones realizadas para las rutas de V-H, V-T y de la ocurrencia simultánea de ambas rutas para la *her*, se determinaron los dominios de los parámetros cinéticos elementales que caracterizan a cada una de las pendientes de Tafel posibles de ser descritas a través de la simulación rigurosa *bajo condición de control activado*. Dada la cantidad de parámetros involucrados ($v_V^e, v_H^e, v_T^e, \theta^e$), se hace conveniente definir las siguientes variables,

$$m_i = \frac{v_i^e}{v_V^e} \quad i = H, T \quad (3.52)$$

las que permiten valorar más adecuadamente los dominios de los parámetros cinéticos que conducen a la existencia de dominios tafelianos. Se hace notar que el presente análisis se

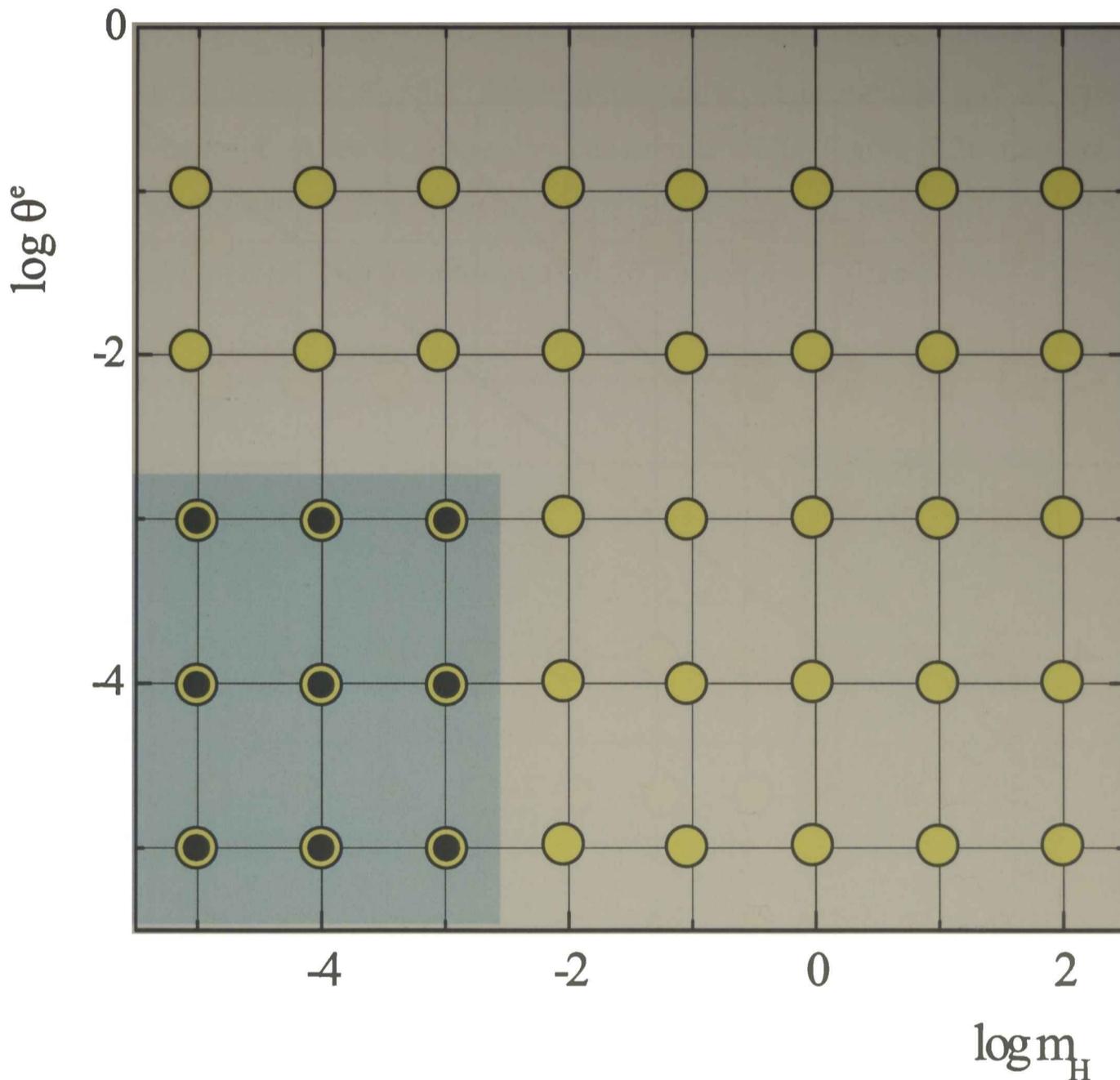


Figura 3.26
 Diagrama de dominios tafelianos correspondientes a la ruta de Volmer-Heyrovsky. (○) $b = 2,3026 RT/(1 - \alpha)F$, (●) $b = 2,3026 RT/(2 - \alpha)F$, sombreado: presencia de dominios de Tafel a bajos sobrepotenciales.

restringe a la región de sobrepotenciales $0,0 < |\eta| / V < 0,60$, lo cual implica que pueden no observarse conductas límites, siendo que éstas son alcanzadas a potenciales significativamente más catódicos.

La Figura 3.26 ilustra en el diagrama $\log \theta^e$ vs. $\log m_H$ los puntos correspondientes a las simulaciones realizadas de la ruta de Volmer-Heyrovsky con el objeto de valorar los dominios de estos parámetros que presentan comportamientos tafelianos.

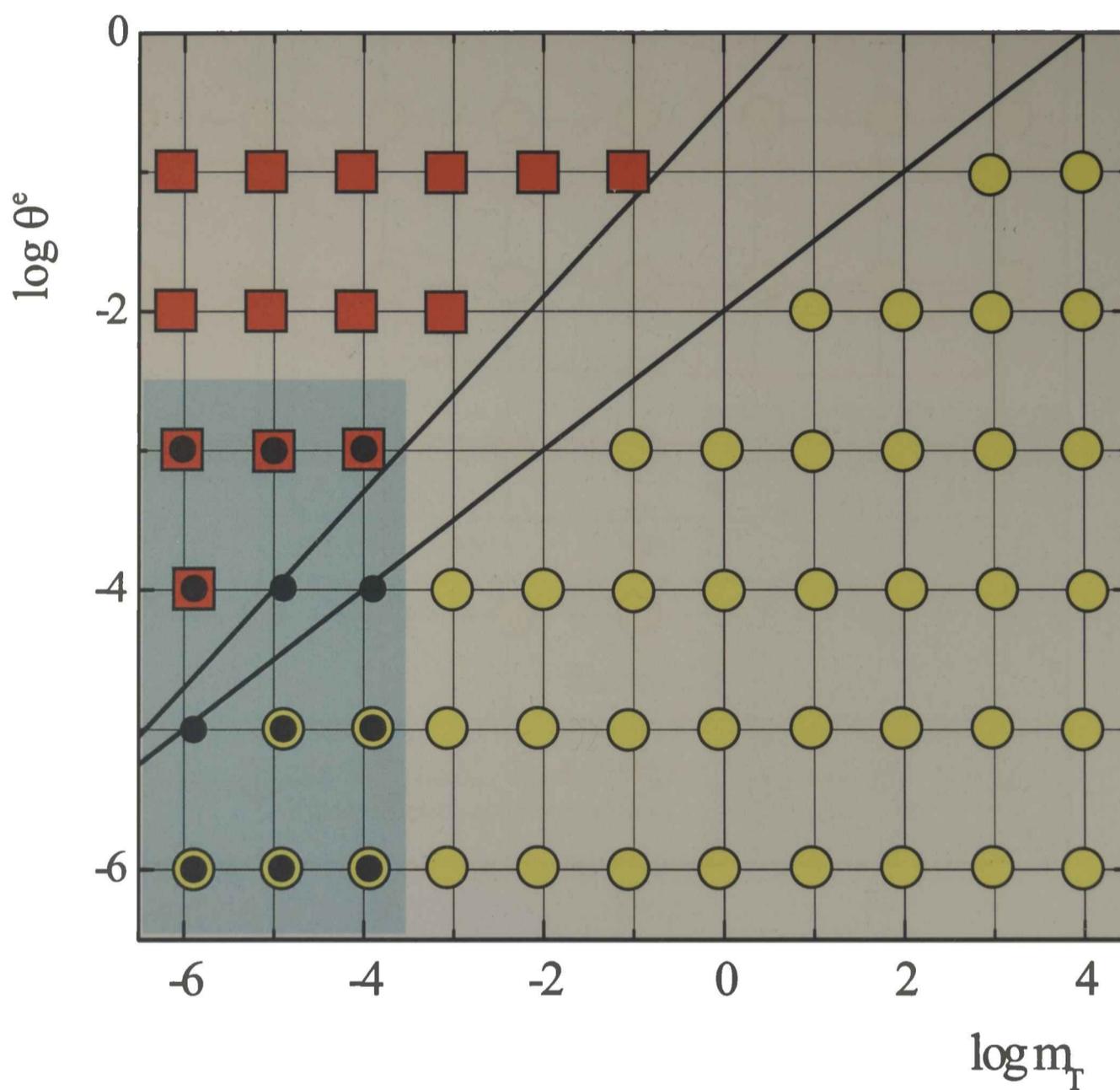


Figura 3.27

Diagrama de dominios tafelianos correspondientes a la ruta de Volmer-Tafel (○) $b = 2,3026 RT/(1-\alpha)F$, (●) $b = 2,3026 RT/2F$, (□) $b = \infty$, sombreado: presencia de dominios de Tafel a bajos sobrepotenciales.

Los círculos vacíos (○) indican el dominio donde la ruta de V-H establece la existencia de dominios tafelianos con pendiente $b = 2,3026 RT/(1-\alpha)F$. Como fue demostrado en el ítem (3.3.1.3), esta conducta se verifica siempre a altos sobrepotenciales independientemente de los valores de las velocidades de equilibrio de las etapas elementales. Por otra parte, es llamativo observar que la existencia, *siempre a bajos sobrepotenciales*, de

comportamientos tafelianos con pendientes de $b=2,3026 RT/(2-\alpha)F$ se ve restringida al dominio que satisface simultáneamente las siguientes condiciones $\log m_H < - 2,5$ y $\log \theta^e < - 2,5$. Este dominio se ilustra en la Figura 3.26 con círculos llenos (●).

Este último requisito llama la atención ya que *sólo* es posible observar pendientes de Tafel con $b = 0,03 \text{ V dec}^{-1}$ (a 298,15 K) cuando los cubrimientos de equilibrio son muy bajos $\theta^e < 10^{-3}$, aumentando el alcance del sobrepotencial en la medida que el cubrimiento de equilibrio disminuye. Además, la región sombreada de la Figura 3.26 muestra el dominio donde la *her* describe dos regiones tafelianas, una a bajos $|\eta| (< 0,20 \text{ V})$ con $b=2,3026 RT/(2-\alpha)F$ y otra a altos $|\eta| (> 0,20 \text{ V})$ con $b = 2,3026 RT/(1-\alpha)F$.

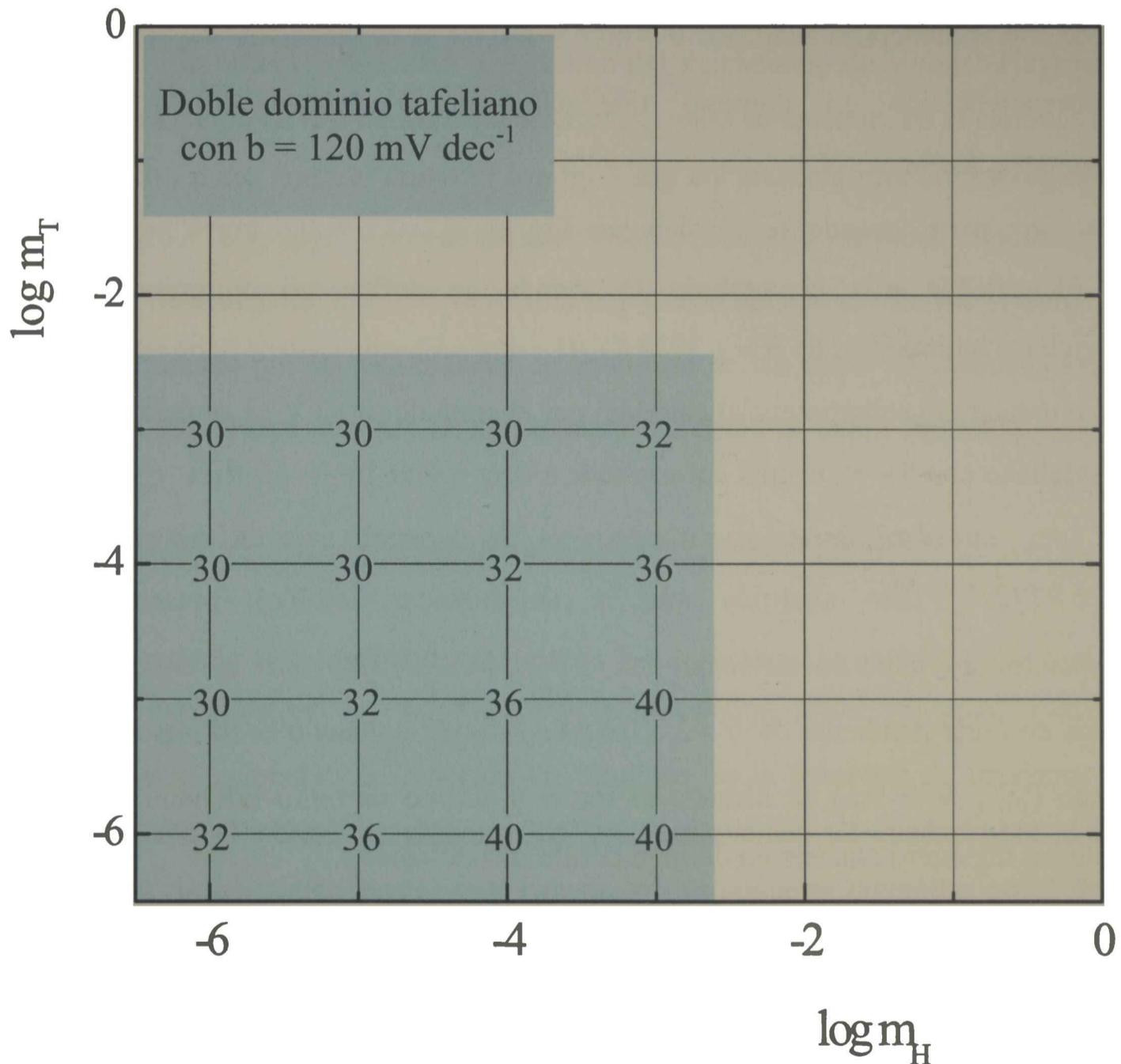


Figura 3.28

Diagrama de dominios tafelianos correspondientes a la ruta de Volmer-Heyrovsky-Tafel. Sombreado: presencia de dominios Tafelianos.

Un análisis similar realizado para la ruta de Volmer-Tafel se muestra en la Figura 3.27. En este caso hay mayores alternativas, ya que en principio se pueden obtener dominios tafelianos con pendientes $b = 2,3026 RT/2F$ y $b = 2,3026 RT/(1-\alpha)F$ y, además, siempre se arriba a la *corriente límite cinética*, es decir $b = \infty$.

Se puede apreciar que en el dominio de valores de los parámetros $m_T - \theta^e$ sombreado ($\log m_T < -3,5$ y $\log \theta^e < -2,5$) se tienen comportamientos tafelianos con $b = 2,3026 RT/2F$ y al igual que en el caso de la ruta de Volmer-Heyrovsky, el dominio de potenciales donde éstas se manifiestan aumenta con la disminución del cubrimiento superficial de equilibrio. Por otra parte, cuando $\log m_T < -0,5 + 0,7 \log \theta^e$, se aprecia un dominio identificado con el símbolo \square , donde se define la corriente límite cinética j_{\min}^{cin} , es decir, $b = \infty$. Nótese que este dominio se superpone parcialmente con el correspondiente a $b = 2,3026 RT/2F$, lo cual significa que en la región de sobrepotenciales analizada $0 < |\eta| / V < 0,60$, la dependencia $\log j(\eta)$ presenta a bajos sobrepotenciales un dominio tafeliano con $b = 2,3026 RT/2F$ y a altos sobrepotenciales, $b = \infty$.

Por otra parte, cuando se verifica que $\log m_T > -0,5 + 0,5 \log \theta^e$, se aprecia un dominio identificado con el símbolo \circ , donde se define un dominio tafeliano a sobrepotenciales intermedios de $b = 2,3026 RT/(1-\alpha)F$. En este caso se debe tener en cuenta que si se aumentara el sobrepotencial catódico por encima de $-0,60$ V se apreciaría un último dominio tafeliano con $b = \infty$, el cual corresponde a la corriente límite cinética j_{\min}^{cin} . Asimismo se debe notar que este dominio se superpone parcialmente con el correspondiente a $b = 2,3026 RT/2F$. Esto significa que la dependencia $\log j(\eta)$ presenta a bajos sobrepotenciales un dominio tafeliano con $b = 2,3026 RT/2F$, otro a sobrepotenciales intermedios con una pendiente de $b = 2,3026 RT/(1-\alpha)F$ y cuando el sobrepotencial sigue aumentando ($|\eta| / V > 0,6$) se alcanza el tercer y último dominio tafeliano con $b = \infty$. Finalmente las regiones restantes no definen dominios tafelianos.

Para analizar la ocurrencia simultánea de las dos rutas se requiere de los dos parámetros m_i ($i = H, T$) y, consecuentemente, para realizar un análisis similar a los anteriores se deberá trabajar en forma paramétrica con el cubrimiento superficial. Por tal razón en la Figura 3.28 se grafica la dependencia $\log m_H - \log m_T$ para $\theta^e = 10^{-3}$, debido a que este cubrimiento se corresponde con numerosos sistemas reales.

En primer lugar se hace notar que en el dominio $\log m_H < -2.5$ y $\log m_T < -2.5$ se observa que el mecanismo de Volmer-Heyrovsky-Tafel presenta la capacidad de describir un dominio tafeliano a bajos sobrepotenciales con valores de pendiente de Tafel entre $2,3026 RT/2F < b/V < 2,3026 RT/(2-\alpha)F$. Este hecho adquiere singular importancia por cuanto el análisis clásico no tiene capacidad para describir estos casos, e históricamente se recurrió a un proceso de adsorción tipo Temkin [67] para intentar describirlos. Al respecto debe señalarse que el análisis tradicional adolece de serias deficiencias, como fue hecho notar oportunamente [68]. Es importante aclarar que, si bien bajo condiciones langmuirianas se pueden describir estas conductas, esto por sí mismo no garantiza que éste sea necesariamente el comportamiento de la especie adsorbida.

Otro caso sumamente interesante es la posibilidad de describir dos dominios tafelianos, uno a bajos y otro a alto potenciales, *ambos con* $b = 2,3026 RT/(1-\alpha)F$. Este hecho muestra la notable capacidad descriptiva del mecanismo de Volmer-Heyrovsky-Tafel para la interpretación de resultados experimentales, como se mostrará en el capítulo siguiente.

Por otra parte, todo el dominio $\log m_H - \log m_T$ presenta una última región tafeliana con $b = 2,3026 RT/(1-\alpha)F$ a sobrepotenciales suficientemente elevados. Finalmente, se hace notar que la dependencia $\log j(\eta)$ descrita por el mecanismo de Volmer-Heyrovsky-Tafel no está determinada por las velocidades de equilibrio de las etapas elementales sino por sus relaciones, dadas en este caso por las m_i , actuando v_V^e como un factor de escala.

3.4 Análisis de la dependencia $j(\eta)$ alrededor del equilibrio

En los ítems anteriores se establecieron las dependencias cinéticas que caracterizan a la reacción del electrodo de hidrógeno, con el vínculo entre los parámetros cinéticos elementales y la velocidad de reacción en términos de la densidad de corriente. Esto fue desarrollado con el objeto de disponer de las herramientas adecuadas para el análisis e interpretación de las dependencias experimentales, usualmente obtenidas en el dominio de altos sobrepotenciales, tanto sean anódicos (*hor*) como catódicos (*her*). Sin embargo, no existe hasta el presente un procedimiento que permita acceder a los parámetros cinéticos a partir de la dependencia experimental $j(\eta, j_L)$ alrededor de la condición de equilibrio. Como se mostrará a continuación, el formalismo desarrollado precedentemente *permite* establecer la dependencia de la resistencia de polarización de equilibrio con los parámetros cinéticos

elementales y a partir de éstos, desarrollar su dependencia con las variables experimentales presión parcial de hidrógeno y actividad de protones.

Se hace notar que este tipo de análisis no se puede realizar en el modo clásico, ya que requiere *al menos* considerar las velocidades de reacción de las etapas elementales en *ambas direcciones*, lo que no ocurre en el análisis clásico.

3.4.1 Resistencia de polarización de equilibrio

La resistencia de polarización de equilibrio (R_p), se define como,

$$R_p(j_L) = d\eta/dj \Big|_{\eta=0} \quad (3.53)$$

La dependencia teórica $R_p = R_p(v_T^e, v_H^e, v_V^e, \theta^e, j_L)$ puede ser obtenida a partir de la derivación de la ecuación (3.21a) con respecto al sobrepotencial. Se hace notar que la derivación requerida es extensa y sólo se mostrarán algunos pasos intermedios. La expresión resultante para $\eta \rightarrow 0$ es:

$$\frac{dj}{d\eta} \Big|_{\eta=0} = F \frac{\left[\frac{(v_V^e - v_H^e) d\theta}{\theta^e(1-\theta^e) d\eta} \Big|_{\eta=0} + f(v_V^e + v_H^e) \right]}{1 - \frac{2Fv_H^e}{j_L}} \quad (3.54)$$

donde la correspondiente expresión para la $d\theta/d\eta \Big|_{\eta=0}$ fue obtenida derivando la ecuación (3.22), tomando límite para $\eta \rightarrow 0$ y, finalmente, reordenando la ecuación resultante. De este modo se arriba a,

$$\frac{d\theta}{d\eta} \Big|_{\eta=0} = \frac{\theta^e(1-\theta^e) f \left[v_H^e - v_V^e - 2F(v_T^e v_H^e + v_T^e v_V^e + v_H^e v_V^e) / j_L \right]}{4v_T^e + v_V^e + v_H^e + 2F(v_T^e v_H^e + v_T^e v_V^e + v_H^e v_V^e) / j_L} \quad (3.55)$$

Sustituyendo la ecuación (3.55) en (3.54) y operando se obtiene la expresión deseada $R_p(j_L)$,

$$R_p(j_L) = \frac{RT}{4F^2} \left[\frac{4v_T^e + v_H^e + v_V^e}{v_V^e v_H^e + v_V^e v_T^e + v_T^e v_H^e} \right] + \frac{RT}{2F} \frac{1}{j_L} \quad (3.56)$$

Teniendo en cuenta que el primer término del segundo miembro representa la resistencia de polarización de equilibrio libre de efectos difusionales (se iguala a R_p cuando

$j_L \rightarrow \infty$), corresponde entonces denominarla resistencia de polarización activada de equilibrio (R_p^o). Esta queda expresada a través de la siguiente dependencia con los parámetros cinéticos elementales,

$$R_p^o = \frac{RT}{4F^2} \left[\frac{4v_T^e + v_H^e + v_V^e}{v_V^e v_H^e + v_V^e v_T^e + v_T^e v_H^e} \right] \quad (3.57)$$

Esta expresión había sido deducida previamente [69] a partir de la dependencia de la velocidad de las etapas elementales con la afinidad electroquímica de reacción bajo condiciones de control activado. Sustituyendo la ecuación (3.57) en (3.56) resulta finalmente,

$$R_p(j_L) = R_p^o + \frac{RT}{2F} \frac{1}{j_L} \quad (3.58)$$

La dependencia lineal entre la resistencia de polarización de equilibrio y la recíproca de la densidad de corriente límite difusional muestra claramente que aún alrededor del equilibrio existe un marcado efecto del proceso de transferencia de masa desde y hacia el electrodo. Consecuentemente, para realizar cualquier estudio cinético de la HER involucrando mediciones alrededor del potencial de equilibrio se requerirá como condición esencial la dependencia $R_p(j_L)$.

3.4.1.1 Dependencia de R_p^o con $a_{H^+}^o$ y P_{H_2}

Puesto que la evaluación de la resistencia de polarización activada de equilibrio puede realizarse a diferentes actividades de protones (diferentes valores de pH) y/o presión parcial de hidrógeno (P_{H_2}), la interpretación de los resultados requiere el conocimiento de la dependencia teórica $R_p^o(a_{H^+}^o, P_{H_2})$. Esta puede ser obtenida recordando las expresiones de las velocidades de equilibrio de las etapas elementales (3.16a-c), que pueden ser sustituidas en la dependencia de la resistencia de polarización de equilibrio dada en la ecuación (3.57). Sin embargo, no puede perderse de vista que tanto el potencial de equilibrio (E^e) como el cubrimiento superficial de equilibrio (θ^e) dependen tanto de la actividad de protones como de la presión parcial de hidrógeno. Para ello se considera las igualdades dadas en (3.16a-c), que permiten deducir las siguientes identidades,

$$e^{fE^e} = \frac{a_{H^+}}{P_{H_2}^{1/2}} e^{fE^o} \quad (3.59)$$

$$\theta^e = \frac{P_{H_2}^{1/2}}{K_T^{1/2} + P_{H_2}^{1/2}} \quad (3.60)$$

donde E^o es el potencial normal del electrodo de hidrógeno ($E^o = 0$) y K_T representa la constante de equilibrio de la etapa elemental de Tafel ($K_T = k_{-T}/k_{+T}$). Sustituyendo estos resultados en las ecuaciones (3.16a-c) se pueden reescribir las dependencias de las velocidades de las etapas elementales de reacción,

$$v_V^e = \frac{k_{+V} a_{H^+}^{\alpha_V} K_T^{1/2} P_{H_2}^{(1-\alpha_V)/2}}{(K_T^{1/2} + P_{H_2}^{1/2})} \quad (3.61a)$$

$$v_H^e = \frac{k_{+H} a_{H^+}^{\alpha_H} P_{H_2}^{(1-\alpha_H)/2}}{(K_T^{1/2} + P_{H_2}^{1/2})} \quad (3.61b)$$

$$v_T^e = \frac{k_{+T} P_{H_2}}{(K_T^{1/2} + P_{H_2}^{1/2})^2} \quad (3.61c)$$

lo que finalmente permite, sustituyendo las ecuaciones (3.61a-c) en la ecuación (3.57), arribar a la dependencia $R_p^o(a_{H^+}^o, P_{H_2})$ buscada,

$$R_p^o = \frac{RT}{4F^2} \frac{(K_T^{1/2} + P_{H_2}^{1/2}) \left\{ 4k_{+T} P_{H_2} + (K_T^{1/2} + P_{H_2}^{1/2}) \left[k_{+V} a_{H^+}^{\alpha_V} K_T^{1/2} P_{H_2}^{(1-\alpha_V)/2} + k_{+H} a_{H^+}^{\alpha_H} P_{H_2}^{(1-\alpha_H)/2} \right] \right\}}{\left\{ (K_T^{1/2} + P_{H_2}^{1/2}) k_{+V} k_{+H} a_{H^+}^{(\alpha_V + \alpha_H)} K_T^{1/2} P_{H_2}^{(3-\alpha_V - \alpha_H)/2} + k_{+H} k_{+T} a_{H^+}^{\alpha_H} P_{H_2}^{(4-\alpha_H)/2} + k_{+V} k_{+T} a_{H^+}^{\alpha_V} K_T^{1/2} P_{H_2}^{(3-\alpha_V)/2} \right\}} \quad (3.62)$$

La ecuación (3.62) requiere conocer los siguientes parámetros cinéticos independientes de la HER: k_{+V} , k_{+H} , k_{+T} , $K_T^{1/2}$, α_V y α_H . Los restantes parámetros involucrados en la ecuación (3.15a-c) surgen de las siguientes relaciones,

$$k_{-V} = K_T^{1/2} k_{+V} \quad (3.63)$$

$$k_{-H} = \frac{k_{+H}}{K_T^{1/2}} \quad (3.64)$$

$$k_{-T} = \frac{k_{+T}}{K_T} \quad (3.65)$$

De este modo, se establece una dependencia teórica entre la resistencia de polarización de equilibrio y las constantes específicas de velocidad de reacción que resultan independientes de la actividad de protones y de la presión parcial de hidrógeno.

3.4.1.1.1 Comentario acerca de la definición de $k_{\pm i}$

Se debe hacer notar que las constantes cinéticas $k_{\pm i}$ ($i = V, H, T$) definidas mediante las ecuación (3.15a-c) difieren de aquellas usualmente utilizadas en estudios cinéticos de la HER, donde las correspondientes ecuaciones son,

$$v_V^e = k'_{+V} (1 - \theta^e) = k'_{-V} \theta^e \quad (3.66a)$$

$$v_H^e = k'_{+H} \theta^e = k'_{-H} (1 - \theta^e) \quad (3.66b)$$

$$v_T^e = k'_{+T} (\theta^e)^2 = k'_{-T} (1 - \theta^e)^2 \quad (3.66c)$$

Nótese que mientras $k_{\pm i}$ es dependiente de la temperatura, las constantes $k'_{\pm i}$ dependen de la temperatura, presión de hidrógeno molecular y con excepción de la ruta de Tafel, también dependen de la etapa de adsorción.

$$k'_{+V} = k_{+V} a_{H^+}^{\alpha_V} P_{H_2}^{(1-\alpha_V)/2} \quad (3.67a)$$

$$k'_{-V} = k_{-V} a_{H^+}^{\alpha_V} P_{H_2}^{-\alpha_V/2} \quad (3.67b)$$

$$k'_{+H} = k_{+H} a_{H^+}^{\alpha_H} P_{H_2}^{(1-\alpha_H)/2} \quad (3.67c)$$

$$k'_{-H} = k_{-H} a_{H^+}^{\alpha_H} P_{H_2}^{(1-\alpha_H/2)} \quad (3.67d)$$

$$k'_{+T} = k_{+T} \quad (3.67e)$$

$$k'_{-T} = k_{-T} P_{H_2}^{-1} \quad (3.67f)$$

3.4.2 Análisis de la dependencia $R_p^o(a_{H^+}^o, P_{H_2})$

Como surge de la ecuación (3.57), la dependencia $R_p^o(a_{H^+}^o, P_{H_2})$ está determinada por

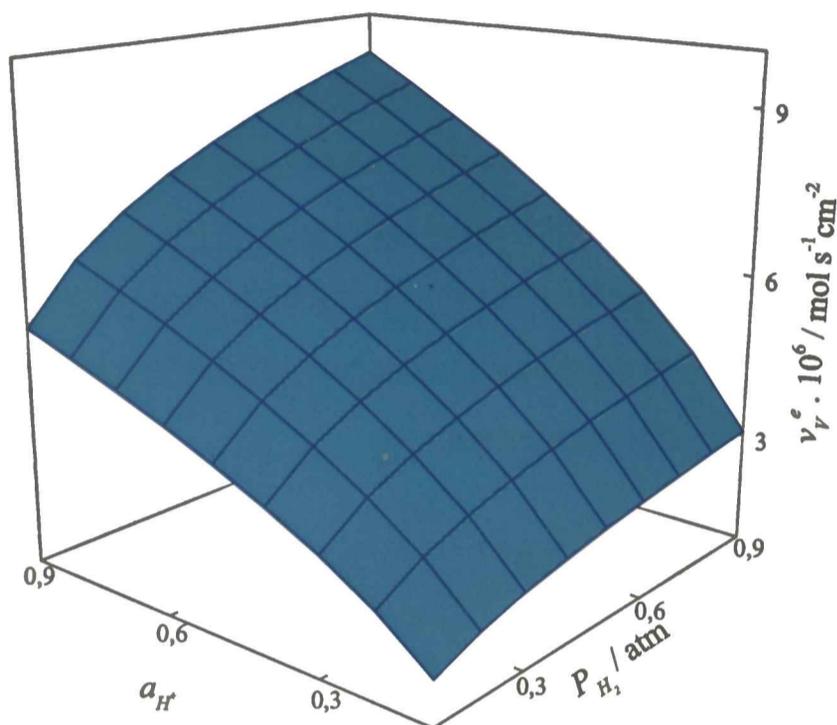


Figura 3.29

Etapa de Volmer: Simulación de la dependencia $v_V^e = v_V^e(a_{H^+}^o, P_{H_2})$

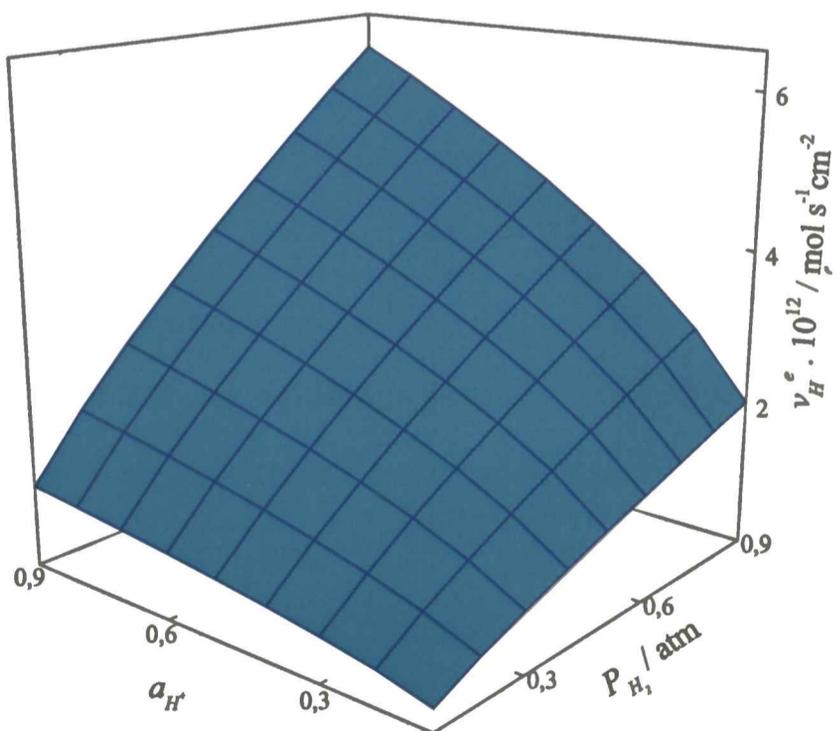


Figura 3.30

Etapa de Heyrovsky: Simulación de la dependencia $v_H^e = v_H^e(a_{H^+}^o, P_{H_2})$

la variación de las velocidades de equilibrio de las etapas elementales (v_i^e) con la actividad de protones y la presión parcial de hidrógeno. Consecuentemente, se considera apropiado conocer en primer lugar las dependencias $v_i^e = v_i^e(a_{H^+}^o, P_{H_2})$ dadas a través de las ecuaciones (3.61a-c).

Para ilustración se utilizarán los siguientes parámetros cinéticos: $k_{+V} = 10^{-5}$, $k_{+H} = 6.10^{-8}$, $k_{+T} = 6.10^{-10}$, $K_T = 96$, $\alpha_V = \alpha_H = 0,50$. Las Figuras 3.29-3.31 muestran las dependencias $v_i^e = v_i^e(a_{H^+}^o, P_{H_2})$ para las etapas de Volmer (Figura 3.29), Heyrovsky (Figura 3.30) y Tafel (Figura 3.31), respectivamente, en el intervalo $0 \leq a_{H^+}^o \leq 0,9$ y $0 \leq P_{H_2} \leq 1$.

Las gráficas tridimensionales permiten apreciar claramente que el aumento, tanto de la presión de hidrógeno molecular como de la actividad de protones (excepto en la etapa de Tafel), produce un aumento de la velocidad de equilibrio de cualquier etapa elemental de reacción.

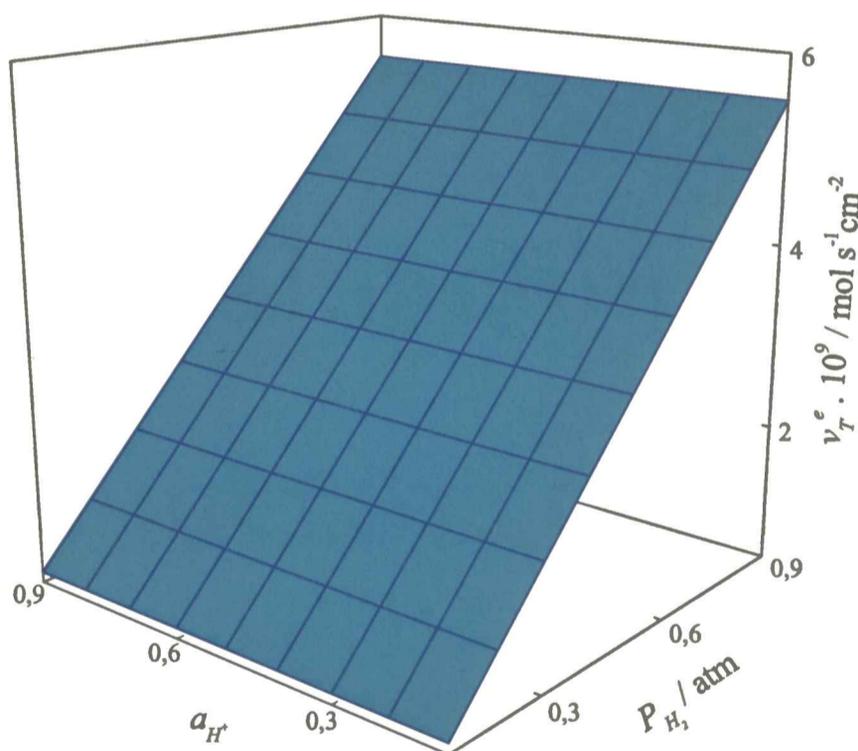


Figura 3.31
 Etapa de Tafel: Simulación de la dependencia $v_T^e = v_T^e(a_{H^+}^o, P_{H_2})$

Corresponde valorar finalmente cómo las dependencias mostradas en las Figuras 3.29, 3.30 y 3.31, se ven reflejadas en la dependencia $R_P^o(a_{H^+}^o, P_{H_2})$. Esto se ilustra en la Figura

3.32 con los mismos parámetros utilizados en el análisis precedente. Se puede apreciar claramente que a bajas presiones y actividades de protones la resistencia de polarización de equilibrio es muy elevada y fuertemente dependiente de ambas variables. Contrariamente, en medios fuertemente ácidos ($a_{H^+}^o > 0,3$) y presiones de hidrógeno más altas ($P_{H_2} > 0,5$ atm), la resistencia de polarización disminuye suavemente con el aumento de ambas variables. Se puede concluir entonces que un aumento tanto de la acidez como de la presión mejora la cinética de la HER.

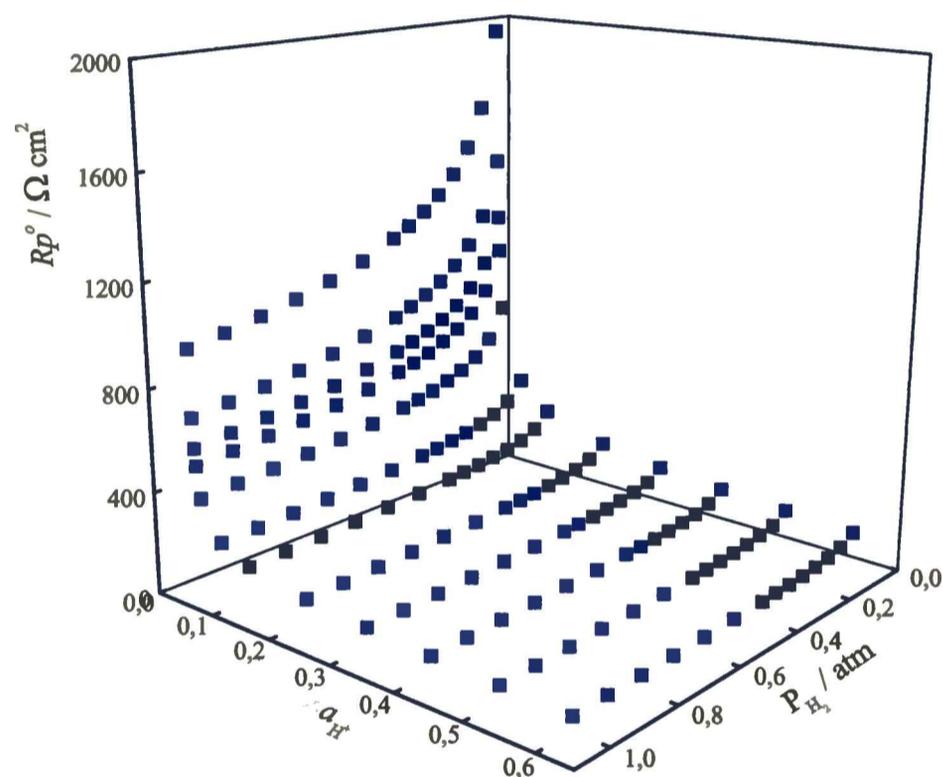


Figura 3.32

Dependencia de R_p^o con actividad de protones y presión de hidrógeno

Capítulo 4

Evaluación de los parámetros cinéticos elementales de la HER

4.1 Introducción

El desarrollo de expresiones cinéticas más adecuadas para la descripción de la dependencia de la velocidad de reacción con parámetros operacionales, permite ahora reorientar nuestra atención al análisis e interpretación de las dependencias experimentales de la reacción del electrodo de hidrógeno obtenidas en medio ácido.

En este contexto se analizarán algunos casos de la HER que pueden considerarse emblemáticos debido básicamente a la imposibilidad de interpretación en términos del formalismo clásico.

4.2 Casos emblemáticos

En los capítulos anteriores se demostró que la reacción de oxidación de hidrógeno puede presentar a bajos sobrepotenciales un predominio de la ruta de Tafel-Volmer, mientras que a medida que el potencial se hace más anódico comienza a predominar la ruta de Heyrovsky-Volmer. Este comportamiento se debe al aumento exponencial de la constante de velocidad de reacción de la etapa de Heyrovsky con el potencial, lo cual no ocurre en el caso de la etapa de Tafel. En este aspecto, se predijo que la dependencia $j(\eta)$ debía presentar una meseta previa (o al menos un hombro) antes de alcanzar la meseta correspondiente a la densidad de corriente límite difusional. Este hecho no había sido observado experimentalmente ya que para ello se requieren densidades de corriente límite altas, significativamente mayores que las factibles de ser obtenidas mediante el uso de electrodos de disco rotante (EDR).

El desarrollo de nuevas metodología para la construcción de micro y ultramicroelectrodos abrió una alternativa para alcanzar en forma eficiente y sencilla densidades de corriente límite con órdenes de magnitud mayores a las obtenidas mediante EDR [47]. Precisamente, durante la realización de esta tesis se publica el primer y único estudio experimental de la *her* sobre microelectrodos de platino con diferentes radios [50], donde se puede apreciar claramente la conducta predicha. Si bien los autores, en el contexto del formalismo clásico, realizan un esfuerzo importante por dar una explicación al fenómeno, un análisis objetivo muestra inmediatamente que la misma carece de sustento, es altamente especulativa y, finalmente, no pueden simular el comportamiento observado.

Por otra parte, el análisis de la *her* permitió describir dependencias de la densidad de corriente-sobrepotencial que no eran posibles de interpretar en términos del formalismo

clásico. Así, la evidencia experimental [36,65,66,70] relacionada con *la existencia de dos dominios tafelianos con igual pendiente de Tafel*, $b = 2,3026RT/(1-\alpha)F$, puede ser fácilmente interpretada y analizada en base al formalismo desarrollado.

Considerando ambos casos como representativos de comportamientos no convencionales de la HER a los cuales no se les pudo dar una interpretación razonable, éstos serán específicamente analizados en este capítulo como una forma de mostrar la capacidad descriptiva del formalismo desarrollado.

Finalmente, se analizará cómo la dependencia de la resistencia de polarización de equilibrio con la actividad de protones permite evaluar los parámetros cinéticos de la HER.

En este contexto, se evaluarán primero, los resultados experimentales de la *hor* sobre micro y ultramicroelectrodos obtenidos por Chen y Kucernack [50], luego, los resultados experimentales de la *her* sobre cinc en el dominio de altos sobrepotenciales obtenidos por Trisovic et al. [66] y, finalmente, se comentarán los resultados de Montero et al. [71], donde se analizó la dependencia de la resistencia de polarización con el pH.

4.2.1 Análisis de los resultados experimentales de Chen y Kucernack

Chen y Kucernack [50] determinaron, únicos resultados experimentales conocidos hasta el presente, la dependencia de la *hor* y de la resistencia de polarización de equilibrio utilizando microdiscos de platino con cinco diferentes tamaños, cuyos radios se ilustran en la Tabla 4.1. Este hecho le confiere al estudio un gran valor, ya que provee de información experimental muy completa y confiable de la HER, evaluada en un amplio dominio de densidades de corriente límite difusionales, las que alcanzan valores significativamente altos como se ilustra en la Tabla 4.1.

El estudio de la HER fue realizado en una solución 0.1 M H₂SO₄ operando a 23 °C y manteniendo la solución saturada con hidrógeno a presión atmosférica. Las dependencias de $j^{exp}(\eta, j_L)$ correspondientes a la *hor* y de la HER alrededor del potencial de equilibrio son reproducidas en las Figuras 4.1 y 4.2 respectivamente. Estos archivos originales fueron digitalizados y a partir de las imágenes obtenidas se accedió a las dependencias numéricas de $j(\eta, r_k)$ para cada uno de los radios (r_k) de disco utilizados, ya sea en la *hor* como alrededor del equilibrio. A partir de esta información se procedió al análisis y discusión de los resultados de Chen y Kucernack [50].

4.2.1.1 Evaluación de la densidad de corriente límite difusional

En primer lugar, se hace necesario conocer la magnitud de cada una de las densidades de corriente límites correspondiente a cada microelectrodo utilizado. En este caso, donde se emplearon microelectrodos de disco, semiesféricos o de morfologías similares, la densidad de corriente límite $j_L(r)$ en estado estacionario cumple la siguiente relación con el radio del electrodo (r),

$$j_L(r) = \frac{nFD_{H_2}C_{H_2}^o\chi_k}{r} = \frac{B}{r}\chi_k \quad (4.1)$$

donde $C_{H_2}^o$ y D_{H_2} son respectivamente la concentración y el coeficiente de difusión del hidrógeno molecular en solución y χ_k es el factor de forma del microelectrodo k , el cual sólo depende de su geometría. Este se define como la relación entre la densidad de corriente límite difusional (j_L^k) de un electrodo de geometría k y la correspondiente a un electrodo semiesférico ($j_L^{sem.}$) con el mismo radio externo,

$$\chi_k = \frac{j_L^k}{j_L^{sem.}} \quad (4.2)$$

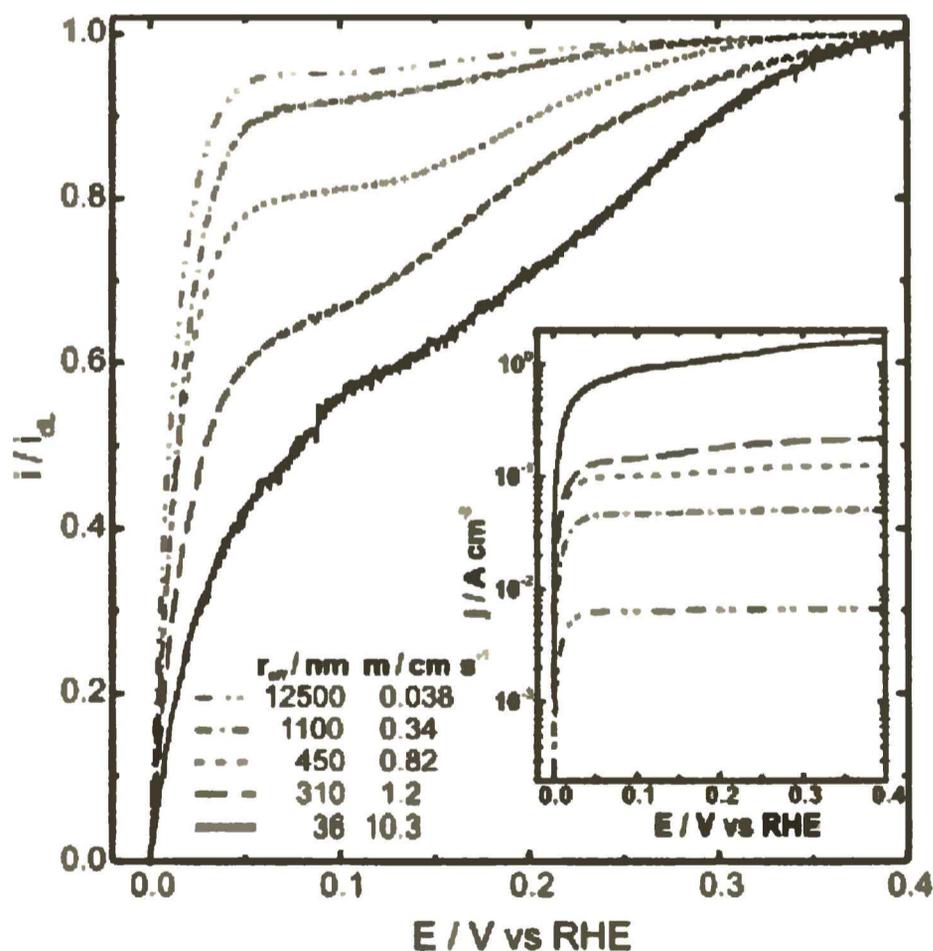


Figura 4.1

Curvas corriente-potencial para la *hor* obtenidas sobre microelectrodos de Pt en H_2SO_4 0.1 M. Las corrientes están normalizadas al valor leído a 0,45 V. Los valores del radio de electrodo y la velocidad de transporte de masa se incluyen en la figura. Velocidad de barrido: 5 mV s^{-1} . Reproducción de la Figura 1 del trabajo de Chen y Kucernak [50].

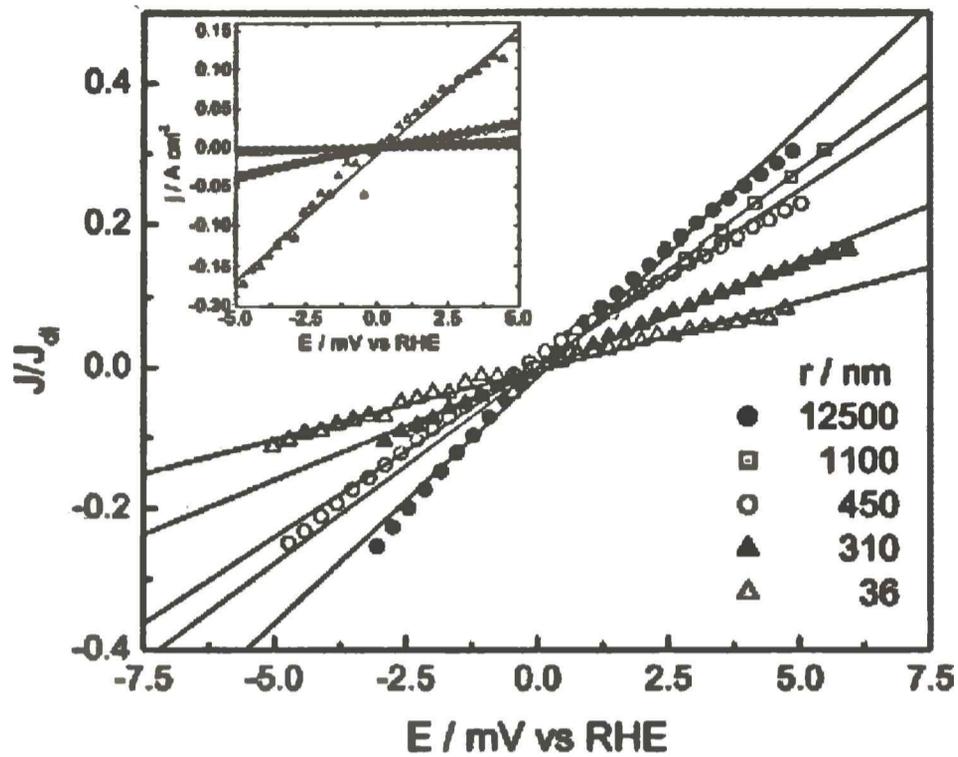


Figura 4.2

Curvas de polarización de estado estacionario para la *hor* obtenidas sobre microelectrodos de Pt en H_2SO_4 0.1 M. Las corrientes están normalizadas al valor leído a 0,45 V. Los radios de electrodo se indican en la figura. El inserto son los datos de densidad de corriente. Reproducción de la Figura 1 del trabajo de Chen y Kucernak [50].

Las densidades de corriente límite difusionales para cada uno de los microelectrodos fueron evaluadas mediante la ecuación (4.1), siendo el producto $B\chi_k$ evaluado a partir de la información disponible en el trabajo original [47]. Los valores de j_L correspondientes a cada microelectrodo se muestran en la tabla 1.

Tabla 4.1: Parámetros de los microelectrodos

| Radio nm | j_L A cm^{-2} | $R_p^{\text{exp}}(r_i)$ $\Omega \text{ cm}^2$ |
|-------------|-----------------------------|--|
| 12500 | 0.00433 | 3.102 |
| 1100 | 0.0387 | 0.493 |
| 450 | 0.0934 | 0.161 |
| 310 | 0.1370 | 0.139 |
| 36 | 1.173 | 0.0314 |

Puede apreciarse claramente que las densidades de corriente límites alcanzan valores absolutamente inusuales si se los compara con los obtenidos en los estudios cinéticos de la HER mediante el empleo de EDR.

4.2.1.2 Evaluación de la resistencia de polarización de equilibrio

Partiendo de los datos obtenidos de la Figura 5 del trabajo de Chen y Kucernak [50] y teniendo en cuenta los valores de densidad de corriente límite $j_L(r_i)$ correspondientes a cada electrodo, se procedió a la evaluación de la resistencia de polarización mediante el ajuste de la dependencia $j(\eta)$ mediante un polinomio de segundo grado. El ajuste obtenido se ilustra en la Figura 4.3, mientras que el coeficiente lineal del ajuste que representa la resistencia de polarización $R_p^{exp}(j_L)$ se informa en la Tabla 4.1.

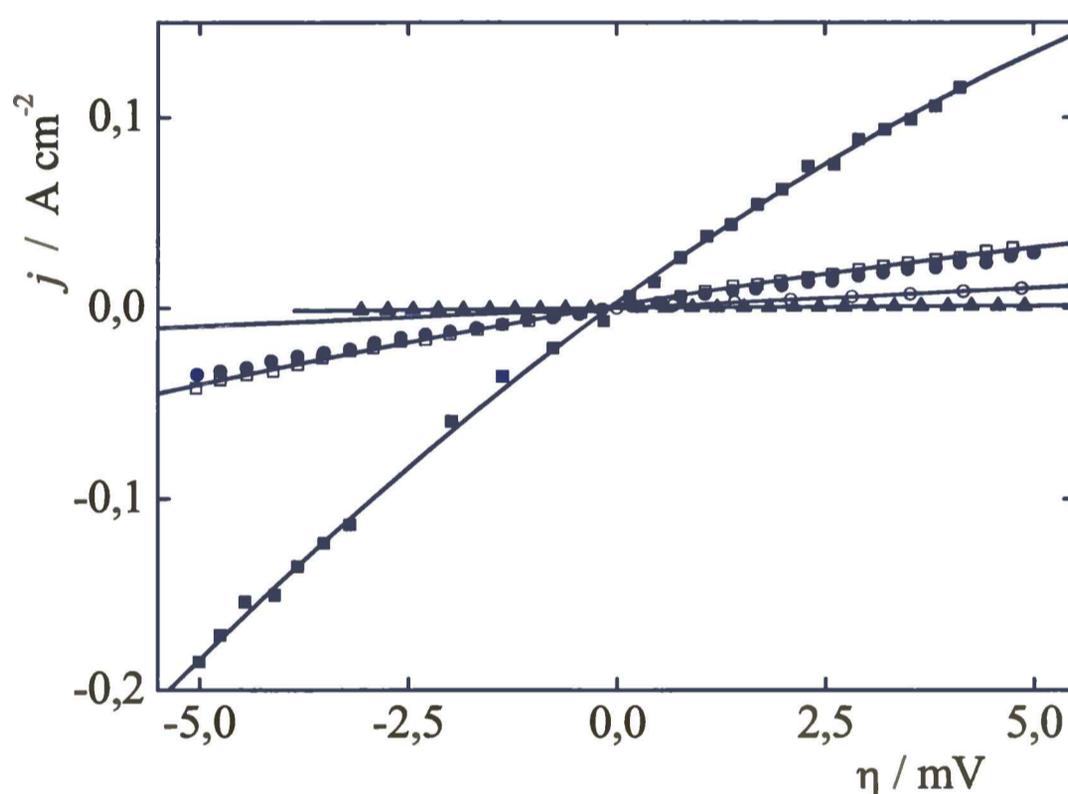


Figura 4.3

Dependencia experimental (puntos) y ajuste con polinomio de segundo orden (línea continua) de la densidad de corriente con el sobrepotencial alrededor del potencial de equilibrio

En base a las expresiones deducidas en el Capítulo 3 se debe esperar una relación lineal entre la resistencia de polarización experimental y la recíproca de la densidad de corriente límite difusional, la cual puede ser escrita como,

$$R_p(j_L) = R_p^0 + (2fj_L)^{-1} \quad (4.3)$$

donde $f = F/RT$. A partir de la información dada en la Tabla 4.1 se procedió a graficar la dependencia establecida por la ecuación (4.3), la cual se ilustra en la Figura 4.4. Puede apreciarse que la dependencia lineal presenta pendiente unitaria tal como lo exige la ecuación

(4.3), siendo la resistencia de polarización de equilibrio $R_p^o = 0.077 \Omega \text{ cm}^2$. Se hace notar que este valor refleja una fuerte actividad electrocatalítica intrínseca del electrodo de platino, resultando algo menor que los valores conocidos para condiciones similares [71,72], aunque en estos casos existen reparos acerca de la forma en que fueron evaluados, por lo que el valor aquí mencionado puede considerarse como el más preciso.

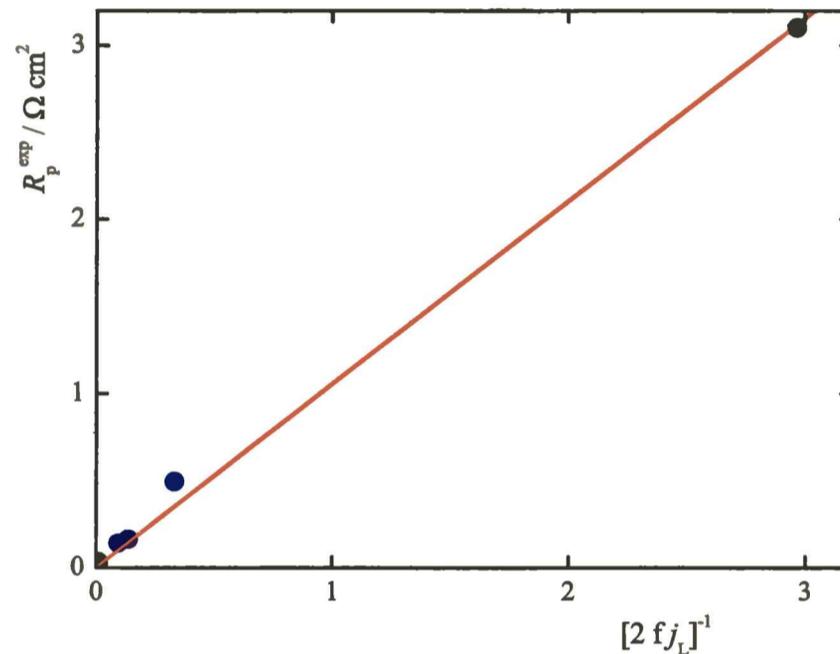


Figura 4.4

Dependencia experimental de la resistencia de polarización con la recíproca de la densidad de corriente límite difusional (puntos) y ajuste lineal (línea continua).

Otro aspecto importante para resaltar es la verificación, con datos experimentales independientes, del cumplimiento de la ecuación (4.3) deducida en el capítulo anterior (ítem 3.4.1).

4.2.1.3 Análisis de la dependencia $j^{\text{exp}}(\eta, j_L)$

Los datos experimentales de $j^{\text{exp}}(\eta, j_L)$ relevados desde la Figura 1 del trabajo de Chen y Kucernak fueron correlacionados mediante las expresiones deducidas en el Capítulo 3,

$$j = \frac{v_V^e \left[\left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{\alpha_V f \eta} - \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha_V) f \eta} \right] + v_H^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha_H f \eta} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha_H) f \eta} \right]}{\left[\frac{1}{F} + \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \frac{v_H^e}{j_L} e^{\alpha_H f \eta} \right]} \quad (4.4a)$$

$$\left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha)f\eta} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{\alpha f\eta} \right] \left\{ v_V^e + \left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \frac{2F}{j_L} \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) v_T^e v_V^e + \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) v_T^e v_H^e + v_V^e v_H^e e^{\alpha f\eta} \right] \right\} + 2v_T^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 \right] + v_H^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) e^{\alpha f\eta} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha)f\eta} \right] = 0 \quad (4.4b)$$

considerando al factor de simetría $\alpha_v = \alpha_H = 0,50$. Para tal fin, se utilizó un algoritmo de cuadrados mínimos implementado mediante el software *Scientist v. 2.1*, que fue aplicado para procesar en forma independiente los resultados de cada microelectrodo. La Tabla 4.2 muestra los valores de los parámetros cinéticos elementales evaluados ($v_V^e, v_H^e, v_T^e, \theta^e$), pudiéndose apreciar que se mantienen razonablemente constantes para el amplio intervalo de radios de microelectrodo analizados.

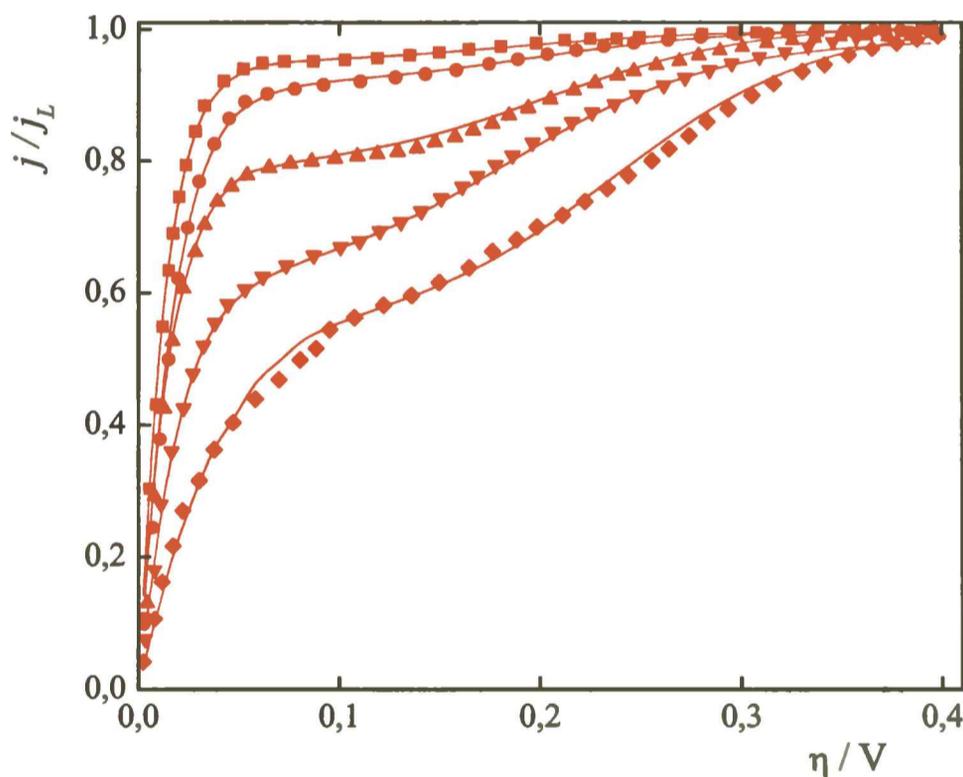


Figura 4.5

Datos experimentales (puntos) obtenidos por Chen y Kucernak [50] y simulación (línea) de la dependencia $j(\eta)/j_L$. Radio (nm): 12500 (■), 1100 (●), 450 (▲), 310 (▼), 36 (◆).

La capacidad del ajuste logrado puede apreciarse en la Figura 4.5 donde los puntos corresponden a los resultados experimentales y la línea continua muestra la simulación de la dependencia $j(\eta, j_L)/j_L$ realizada mediante las ecuaciones (4.4a-b). Estas exhiben una excelente capacidad descriptiva en todo el dominio de potenciales analizado y los parámetros cinéticos evaluados son autoconsistentes con el valor determinado *independientemente* de la resistencia de polarización de equilibrio R_p^o . Recordando que se demostró en el Capítulo 3 que

R_p^o esta determinada por las velocidades de equilibrio de las etapas elementales de la HER a través de la siguiente dependencia,

$$R_p^o = \frac{RT}{4F^2} \left[\frac{4v_T^e + v_H^e + v_V^e}{v_V^e v_H^e + v_V^e v_T^e + v_T^e v_H^e} \right] \quad (4.5)$$

Esto permitió su evaluación a partir de los valores medios informados en la Tabla 4.2, resultando $R_p^o = 0,079 \Omega \text{ cm}^2$, que difiere en un 2,6 % del valor calculado en el ítem anterior, lo que muestra la fuerte consistencia del análisis realizado.

Tabla 2: Parámetros cinéticos de la *hor* evaluados por regresión de la dependencia experimental $j(\eta)$ determinada sobre microelectrodos de diferentes radios (v_i^e en $\text{mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$)

| r (nm) | $v_V^e 10^6$ | $v_H^e 10^8$ | $v_T^e 10^6$ | $\theta 10^7$ |
|--------------------------------|--------------|----------------|--------------|---------------|
| 12.500 | 5,758 | 1,163 | 0,406 | 1,978 |
| 1.100 | 1,742 | 4,833 | 2,053 | 2,975 |
| 450 | 8,292 | 4,160 | 1,702 | 0,4429 |
| 310 | 2,474 | 4,305 | 1,164 | 1,215 |
| 36 | 6,033 | 13,34 | 6,996 | 1,156 |
| Valor medio (presente trabajo) | 4,860 | 5,560 | 2,955 | 1,553 |
| Valor medio (RDE) [71] | 0,521 | $\sim 10^{-6}$ | 1,37 | 1,46 |

Todas estas evidencias demuestran que las expresiones cinéticas deducidas a partir del mecanismo de Volmer-Heyrovsky-Tafel describen adecuadamente la *hor*. En este sentido, es interesante comparar los parámetros cinéticos obtenidos en este estudio con los evaluados previamente mediante la correlación de resultados experimentales obtenidos mediante EDR [71]. Aunque las condiciones experimentales no son exactamente las mismas (0,50 M H_2SO_4 y 30 °C en [71]), es inmediato que v_V^e, v_T^e y θ^e son muy similares, mientras que v_H^e resulta bastante diferente. En este sentido debe hacerse notar que la correlación de las dependencias experimentales $j^{exp}(\eta, j_L)$ presenta un aumento de la sensibilidad del parámetro v_H^e a medida que j_L crece. Esta sensibilidad es proporcional a la diferencia entre j_{max} y j_L . Consecuentemente, la desviación cuadrática media de la correlación de resultados obtenidos mediante el uso de EDR es muy poco sensible al parámetro v_H^e en el rango $v_H^e < 10^{-8}$. En este caso se requiere un gran número de iteraciones para alcanzar un mínimo absoluto, por lo cual

el parámetro v_H^e se vuelve incierto. Por otra parte, cuando j_L crece, equivalente al aumento de la diferencia entre j_{max} y j_L , se observó un aumento de la sensibilidad del parámetro v_H^e . En este caso, si se modifica el valor inicial apartándolo del mínimo, se observa que rápidamente converge al mismo. Por lo tanto, se concluye que el valor $v_H^e \cong 10^{-8}$ obtenido a partir de los resultados de Chen y Kucernak sobre microelectrodos, es mucho más representativo de la etapa de Heyrovsky que el valor obtenido anteriormente con EDR [71].

4.2.1.4 Contribución de las rutas de T-V y H-V

Con el objeto de clarificar el origen de la meseta en la dependencia $j^{exp}(\eta, j_L)$, se propone evaluar la contribución de cada ruta a la cinética de la *hor* y determinar cuál es su dependencia con el sobrepotencial. Teniendo en cuenta los balances másicos realizados en el capítulo anterior, es fácil demostrar que la velocidades de las rutas (V^{SV} , S = H,T) quedan vinculadas con las velocidades de las etapas elementales de reacción,

$$V^{TV} = v_T \quad (4.6a)$$

$$V^{HV} = v_H \quad (4.6b)$$

y con la velocidad de reacción del electrodo mediante la siguiente identidad,

$$V = \frac{j}{2F} = V^{TV} + V^{HV} = v_T + v_H \quad (4.7)$$

Consecuentemente, a partir de la simulación de la dependencia de $\theta(\eta, j_L)$ mediante los parámetros dados en la Tabla 4.2 se puede evaluar la dependencia de la velocidad de la ruta de T-V con el sobrepotencial,

$$V^{TV} = v_T = v_T^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right)^2 \left(\frac{P_{H_2}^s}{P_{H_2}^e} \right) - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right)^2 \right] \quad (4.8)$$

y de la ruta de H-V,

$$V^{HV} = v_H = v_H^e \left[\left(\frac{1-\theta}{1-\theta^e} \right) \left(\frac{P_{H_2}^s}{P_{H_2}^e} \right) e^{\alpha_H f \eta} - \left(\frac{\theta}{\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha_H) f \eta} \right] \quad (4.9)$$

Las Figuras 4.6 y 4.7 muestran las dependencias de la velocidad de la *hor*, la velocidad de las etapas de Tafel (= ruta de Tafel-Volmer), de Heyrovsky (= ruta de Heyrovsky-Vomer) y de Volmer, para microelectrodos con $r = 12.500$ nm y $r = 36$ nm, respectivamente. También se muestran las dependencias $\theta(\eta)$ y la relación entre la presión de hidrógeno superficial y la volumétrica ($P_{H_2}^s/P_{H_2}^e = 1 - j(\eta)/j_L$) con el sobrepotencial.

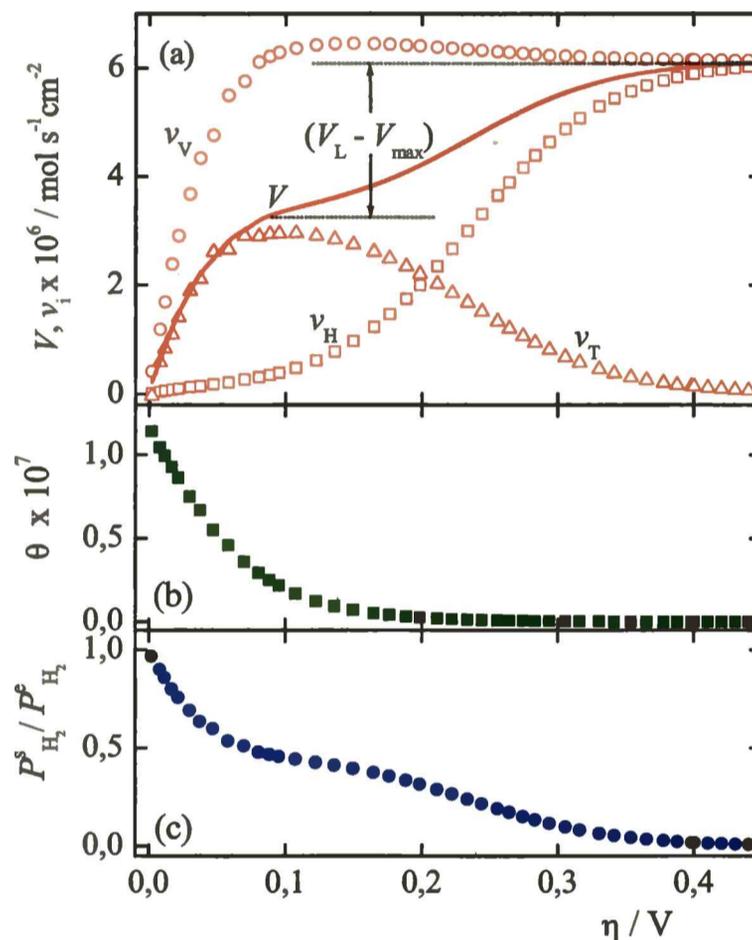


Figura 4.6

- (a) Dependencia de la velocidad de las etapas elementales de Tafel (Δ), Heyrovsky (\square), Volmer (\circ) y de la *hor* (—), (b) $\theta(\eta)$ y (c) $P_{H_2}^s/P_{H_2}^e(\eta)$ para $r = 12.500$ nm

Se puede apreciar claramente en la Figura 4.6 que $V \cong V^{TV} = v_T$ para $\eta < 0,05$ V; además $\theta(\eta)$ y $P_{H_2}^s/P_{H_2}^e(\eta)$ tienden a cero *simultáneamente*. Por otra parte, la velocidad máxima de la ruta de T-V aparece con $V_{max}^{TV} = 2,13 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, levemente menor que la densidad de corriente límite difusional, $V_L = j_L / 2F = 2,24 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. La diferencia es pequeña y casi imperceptible, como puede apreciarse en la Figura 4.6.

Contrariamente, para el caso ilustrado en la Figura 4.7 con $r = 36$ nm se tiene ahora $V_{max}^{TV} = 3,25 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ y $V_L = j_L / 2F = 6,08 \cdot 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, por lo que la diferencia se hace significativa como se aprecia en la Figura 4.7a. Por otra parte, cuando el

sobrepotencial alcanza la región donde $\theta \rightarrow 0$ (Figura 4.7b), la concentración superficial de hidrógeno molecular se mantiene aún alta (Figura 4.7c), siendo $P_{H_2}^s / P_{H_2}^e \cong 0,25$.

Se puede concluir, como fuera explicado en el Capítulo 3, que el aumento de la densidad de corriente límite difusional anula el cubrimiento superficial del intermediario de reacción adsorbido cuando aún la concentración superficial de hidrógeno molecular es finita y significativa.

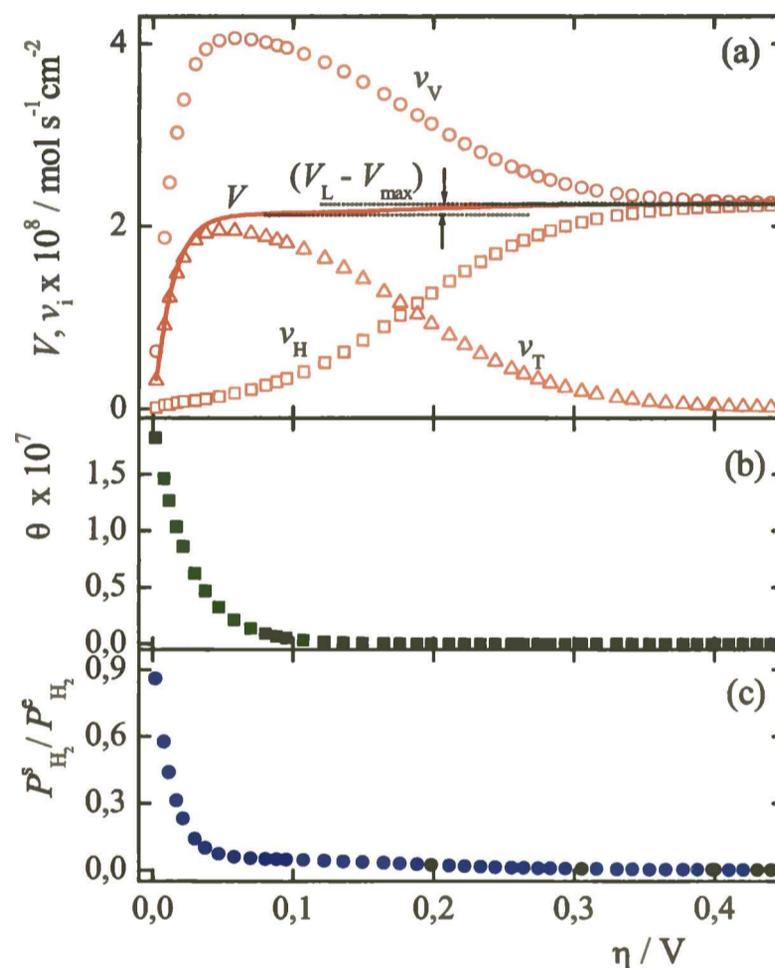


Figura 4.7

- (a) Dependencia de la velocidad de las etapas elementales de Tafel (Δ), Heyrovsky (\square), Volmer (\circ) y de la *hor* (—), (b) $\theta(\eta)$ y (c) $P_{H_2}^s / P_{H_2}^e (\eta)$ para $r = 36 \text{ nm}$

4.2.2 Análisis de los resultados experimentales de Trisovic et al.

Un estudio muy interesante de la *her* sobre electrodos de Zn fue realizado por Trisovic et al. [66] a 25°C en 1M Na₂SO₄ y pH 4,4. La respuesta experimental del $\log j^{\text{exp}}(E)$ obtenida por estos autores se reproduce en la Figura 4.8, la cual muestra un comportamiento, que si bien ha sido observado en diferentes metales [36,65,66,70], no hay acuerdo sobre su interpretación [73]. En el caso particular del trabajo de Trisovic et al. [66] se afirma enfáticamente que el mecanismo de Volmer-Heyrovsky-Tafel no puede describir este caso. También se argumenta “que es posible obtener el comportamiento característico de una

corriente límite cinética cuando la ruta de Volmer-Tafel es determinante de la velocidad de reacción, pero no es posible en este caso reestablecer una región tafeliana a potenciales más negativos”.

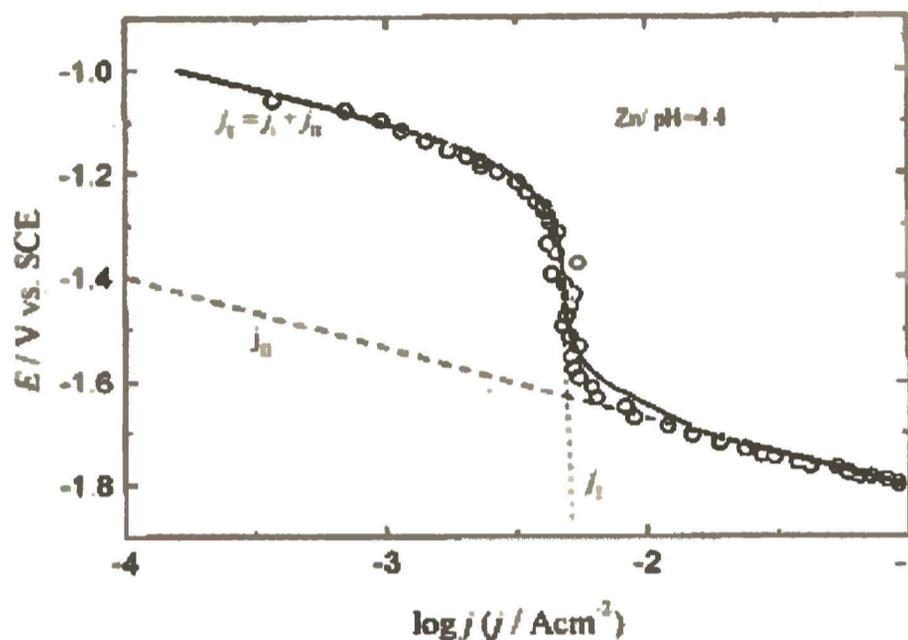


Figura 4.8

Curva de polarización para la *her* sobre Zn en Na₂SO₄ 1 M (pH 4,4) a 25°C. Reproducción de la Figura 7 del trabajo de Trisovic et al. [66].

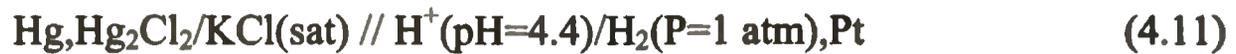
Queda claro que las afirmaciones precedentes, que reflejan la percepción generalizada, es la consecuencia del análisis de resultados experimentales mediante expresiones cinéticas aproximadas. Para verificar la capacidad descriptiva del mecanismo de V-H-T, se procederá ahora a la evaluación de los parámetros cinéticos usando las expresiones deducidas en este trabajo y el mismo procedimiento descrito precedentemente. Para ello es necesario que la dependencia original $\log j^{exp}(E)$ se exprese en la forma $j^{exp}(\eta)$ para su procesamiento.

4.2.2.1 Evaluación del potencial reversible de la HER a pH 4,4

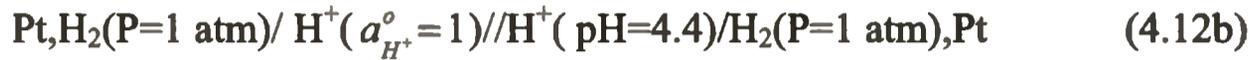
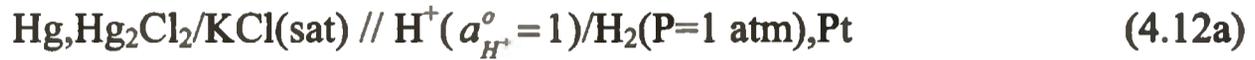
Puesto que la dependencia experimental disponible de la densidad de corriente está referida al electrodo de calomel saturado, se requiere conocer el valor del potencial reversible del electrodo de hidrógeno (E^e) en el medio de trabajo de pH 4,4 respecto de este mismo electrodo de referencia, para poder evaluar los sobrepotenciales según la expresión,

$$\eta = E(j) - E^e \quad (4.10)$$

Para ello se plantea la siguiente pila,



La pila (4.11) puede ser reescrita como la combinación en serie de las siguientes pilas,



Por lo que E^e resulta,

$$E^e = E_{\text{calomel}}^e + E_{\text{conc}}^e \quad (4.13)$$

donde $E_{\text{calomel}}^e = -0.242 \text{ V}$ representa el potencial de la pila (4.12a). Por otra parte, E_{conc}^e es el potencial de la pila de concentración de electrolito dada en (4.12b), que queda expresada como,

$$E_{\text{conc}}^e = -2.3026 \frac{RT}{F} \text{pH} \quad (4.14)$$

Por lo tanto, el potencial del electrodo de hidrógeno en la solución electrolítica de pH 4,4 referido al de calomel saturado es de $E^e = -0.504 \text{ V}$, con lo que la ecuación (10) resulta,

$$\eta = E(j) + 0.504 \quad (4.15)$$

con la cual se puede generar el archivo de resultados experimentales necesario para el análisis cinético.

4.2.2.2 Análisis de la dependencia $j^{\text{exp}}(\eta)$

Los datos experimentales de $j^{\text{exp}}(\eta)$ relevados desde la Figura 7 del trabajo de Trisovic et al. [66] se correlacionaron mediante las mismas expresiones usadas en el caso de la *hor* (ecuaciones 4.4a,b), aunque en este caso, se evaluó el dominio de los sobrepotenciales catódicos ($\eta < 0$) con $j_L = \infty$ y el factor de simetría $\alpha_V = \alpha_H = 0,50$. En este sentido, cabe aclarar que los autores informan que al menos la densidad de corriente límite que caracteriza el comportamiento de la *her* en el dominio de potenciales $-1.3 > E/\text{V} > -1.6$ no presenta dependencia alguna con la velocidad de rotación. En realidad, como ya se mostró en el Capítulo 3 y como será demostrado específicamente para este caso, a altos sobrepotenciales catódicos, la *her* no depende del flujo difusional del hidrógeno, lo cual es totalmente

compatible con la evidencia experimental. Para tal fin, se utilizó el mismo algoritmo de cuadrados mínimos que se usó en el caso anterior. La Tabla 4.3 muestra los valores de los parámetros cinéticos elementales evaluados ($v_V^e, v_H^e, v_T^e, \theta^e$) para la ocurrencia de la *her* sobre Zn en medio 1M Na₂SO₄ con el pH ajustado a 4,4.

La Figura 4.9 ilustra la calidad de la correlación realizada, la que permite apreciar una excelente capacidad de ajuste de las expresiones desarrolladas en esta tesis. Por otra parte, se deben observar los bajos valores que adquieren las velocidades de equilibrio de cada una de las etapas elementales, las cuales son autoconsistentes con la escasísima actividad electrocatalítica que presenta el Zn frente a la HER. En este mismo sentido se manifiesta el cubrimiento superficial de equilibrio del intermediario de reacción, el cual es consistente con la baja capacidad del Zn para adsorber hidrógeno desde la fase gaseosa.

Tabla 4.3: Parámetros cinéticos de la *her* evaluados mediante regresión de la dependencia experimental $j(\eta)$ (v_i^e en mol s⁻¹ cm⁻²).

| v_V^e | v_H^e | v_T^e | θ^e |
|-----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| $1,43 \cdot 10^{-13}$ | $1,176 \cdot 10^{-23}$ | $1,59 \cdot 10^{-19}$ | $2,256 \cdot 10^{-6}$ |

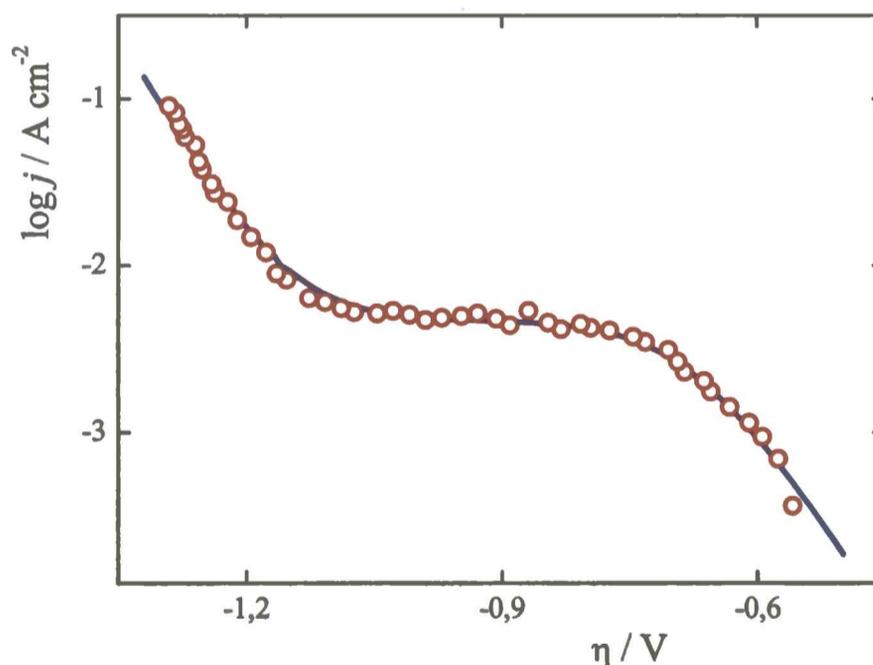


Figura 4.9

Datos experimentales (círculos) obtenidos por Trisovic et al. [66] y simulación (línea) de la dependencia $\log j(\eta)$.

4.2.2.3 Contribución de las rutas de V-T y V-H

Con el objeto de clarificar el origen de la meseta observada en la dependencia $\log j^{\text{exp}}(\eta)$ mostrada en la Figura 4.9, se evalúa la contribución de cada una de las etapas elementales involucradas en la *her*. De este modo, y en base a las ecuaciones (4.6a,b), se determina cuál es el aporte de las rutas de V-T y V-H, respectivamente, y su dependencia con el sobrepotencial. La Figura 4.10a muestra la dependencia de la velocidad de la *her*, de las velocidades de las etapas de Tafel (= ruta de VT), de Heyrovsky (= ruta de VH) y de Volmer, simuladas teniendo en cuenta los parámetros cinéticos dados en la Tabla 4.3. Además, en las Figuras 10b y 10c se muestran las dependencias $\theta(\eta)$ y la relación entre la presión de hidrógeno superficial y la volumétrica ($P_{H_2}^s/P_{H_2}^e = 1 - j(\eta)/j_L$) con el sobrepotencial, respectivamente.

En primer lugar, se debe hacer notar que, tal como fuera mencionado precedentemente, el $\log V(\eta)$ no depende de la densidad de corriente límite difusional. Por otra parte, se puede apreciar que a sobrepotenciales $|\eta| < 1,1$ V la ruta de Tafel domina el comportamiento de la *her*, mientras que cuando se verifica que $|\eta| > 1,3$ V la ruta de Heyrovsky predomina, definiendo ahora la dependencia $V(\eta)$. Nótese que en el caso de la *hor*, ante una situación similar, la velocidad de la etapa de Tafel se anulaba con el aumento del potencial, lo cual era debido a que el cubrimiento superficial de hidrógeno adsorbido se hacía nulo (ver Figuras 4.6b y 4.7b). En el caso de la *her*, la velocidad de la etapa de Tafel alcanza el límite cinético impuesto por el cubrimiento unitario del H_{ad} , el cual en este caso resulta de la aplicación de la ecuación (3.26) en términos de velocidades,

$$|V(\eta \rightarrow \infty)| = \frac{v_T^e}{(\theta^e)^2} \quad (4.16)$$

Aplicando la ecuación (4.16) a los datos de la Tabla 4.3 resulta $\log|V(\eta \rightarrow \infty)| = -7,20$, tal como se aprecia en la Figura (10a).

Sin embargo, el crecimiento exponencial de la constante cinética con la disminución del sobrepotencial hace que la contribución de la ruta de Heyrovsky determine el comportamiento de la reacción electroquímica en este dominio de tan bajos potenciales, siendo insignificante la contribución de la ruta de Volmer-Tafel.

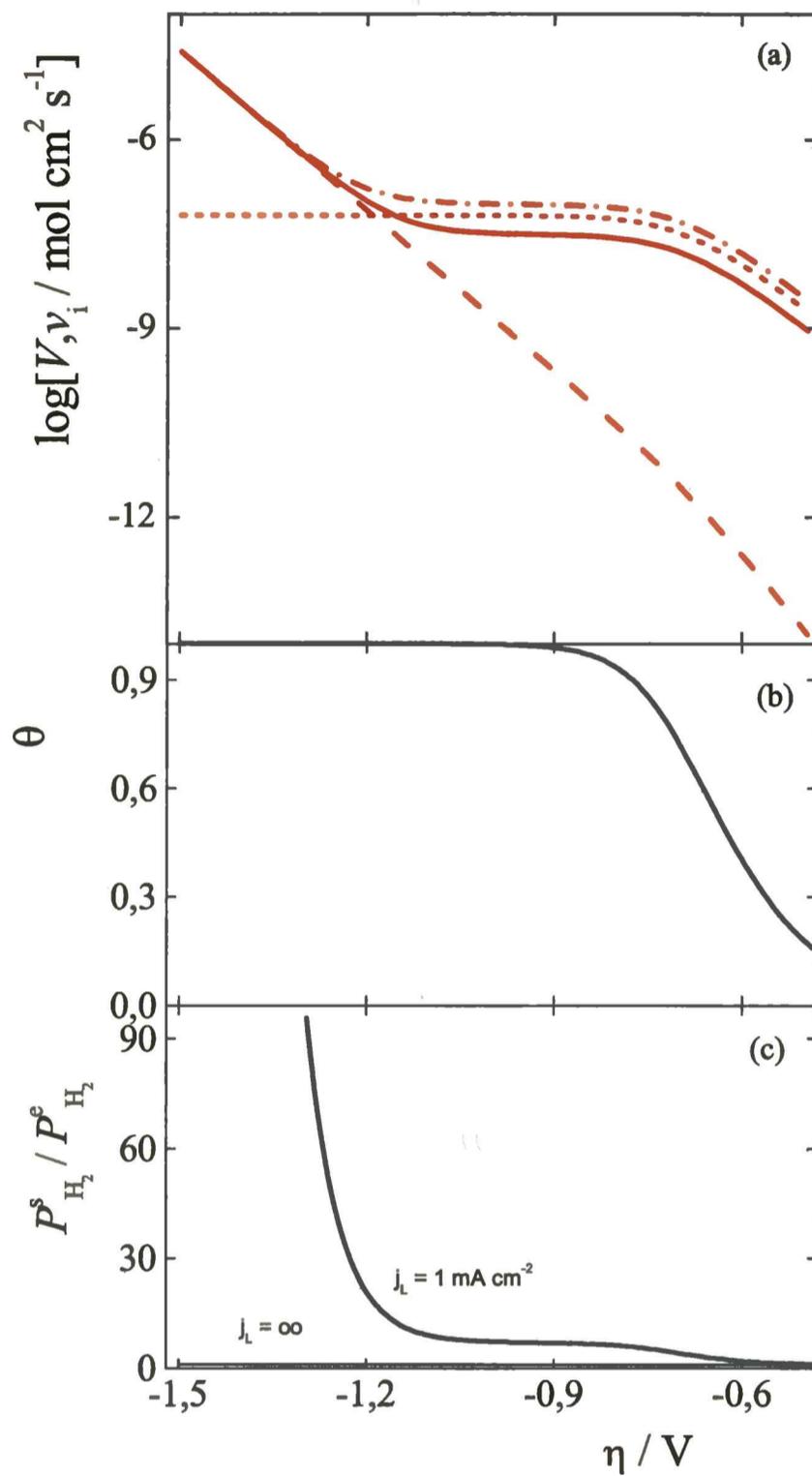


Figura 4.10

(a) Dependencia de las velocidades de las etapas elementales de Tafel (\cdots), Heyrovsky ($----$), Volmer ($- \cdots -$) y de la *her* ($—$), (b) $\theta(\eta)$, (c) $P_{H_2}^s / P_{H_2}^e(\eta)$.

Por otra parte, es de interés resaltar la relación entre las velocidades ilustradas en la Figura 4.10. De las igualdades mostradas en la ecuación (3.12) surgen las siguientes relaciones útiles,

$$v_H = V - v_T \quad (4.17)$$

$$v_V = V + v_T \quad (4.18)$$

las cuales explican el motivo por el cual la dependencia de la velocidad de la her (V) con el sobrepotencial se encuentra entre las respectivas dependencias de las velocidades de las etapas de Volmer (v_V) y de Heyrovsky (v_H).

4.2.3 Análisis de los resultados experimentales de Montero et al.

Para verificar la aplicabilidad de las ecuaciones (3.56-3.58), Montero et al. [71] evaluaron $j^{exp}(\eta, j_L)$ alrededor del potencial de equilibrio utilizando electrodo tubulares de platino con flujo laminar de solución de H_2SO_4 con actividad de protones comprendidas en el intervalo $0,01 < a_{H^+}^o < 0,65$ y $P_{H_2}^e = 1$ atm.

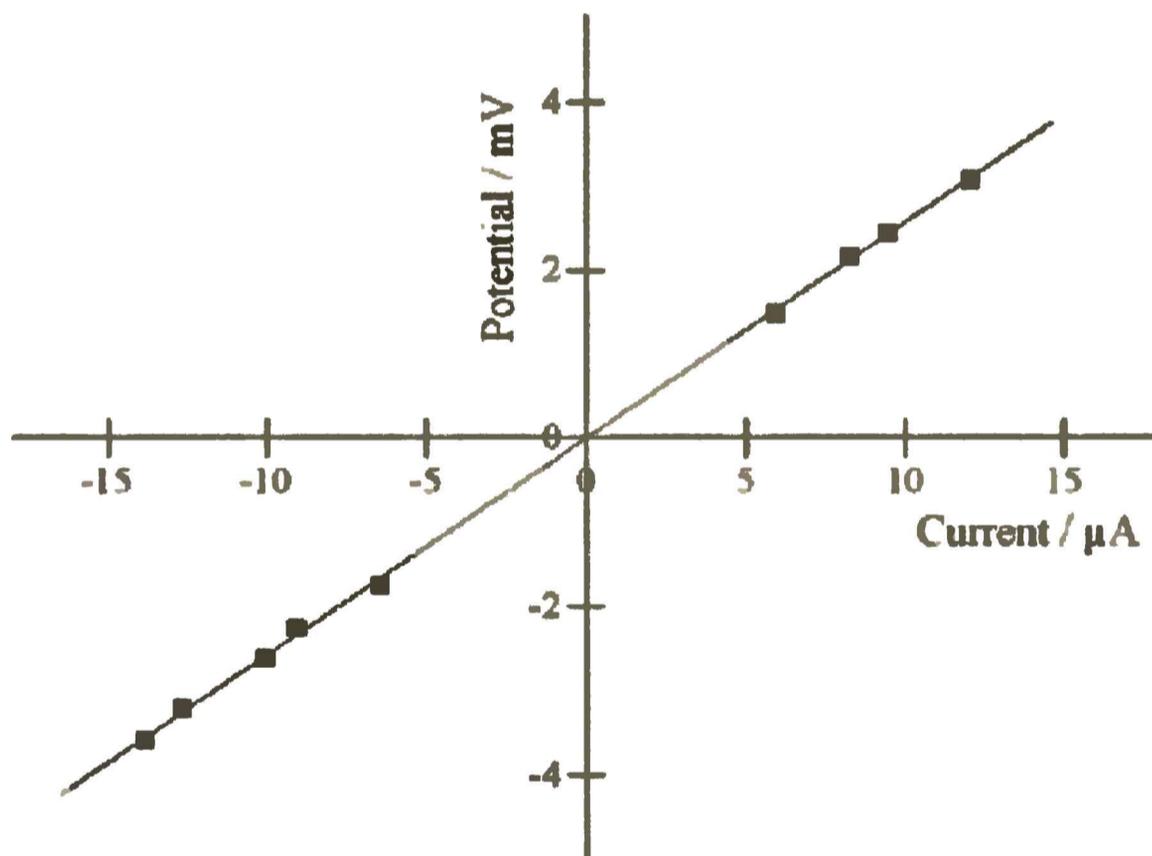


Figura 4.11

Potencial vs. corriente de un electrodo tubular de Pt a pH 1,5 y $v_f = 13,55$ $cm\ s^{-1}$. Reproducción de la Figura 5 del trabajo de Montero et al. [71].

La Figura 4.11 ilustra la dependencia $j^{exp}(\eta)$ para el caso donde $a_{H^+}^o = 0,0313$ y la velocidad de flujo del electrolito $v_f = 13,55$ $cm\ s^{-1}$. A partir de la pendiente de la recta se obtuvo la resistencia de polarización experimental (R_p^{*exp}), la cual depende de j_L .

Por otra parte, considerando la funcionalidad $j_L(v_f)$, se demostró que debería verificarse una dependencia lineal del tipo $R_p^{*exp}(v_f^{-1/3})$, la cual se reproduce en la Figura 4.12. La ordenada al origen de cada una de las rectas es la correspondiente resistencia de

polarización de equilibrio R_p^o para cada solución analizada. A partir de éstas se obtuvo la dependencia $R_p^o(a_{H^+}^o)$, la cual fue ajustada mediante la ecuación (3.62).

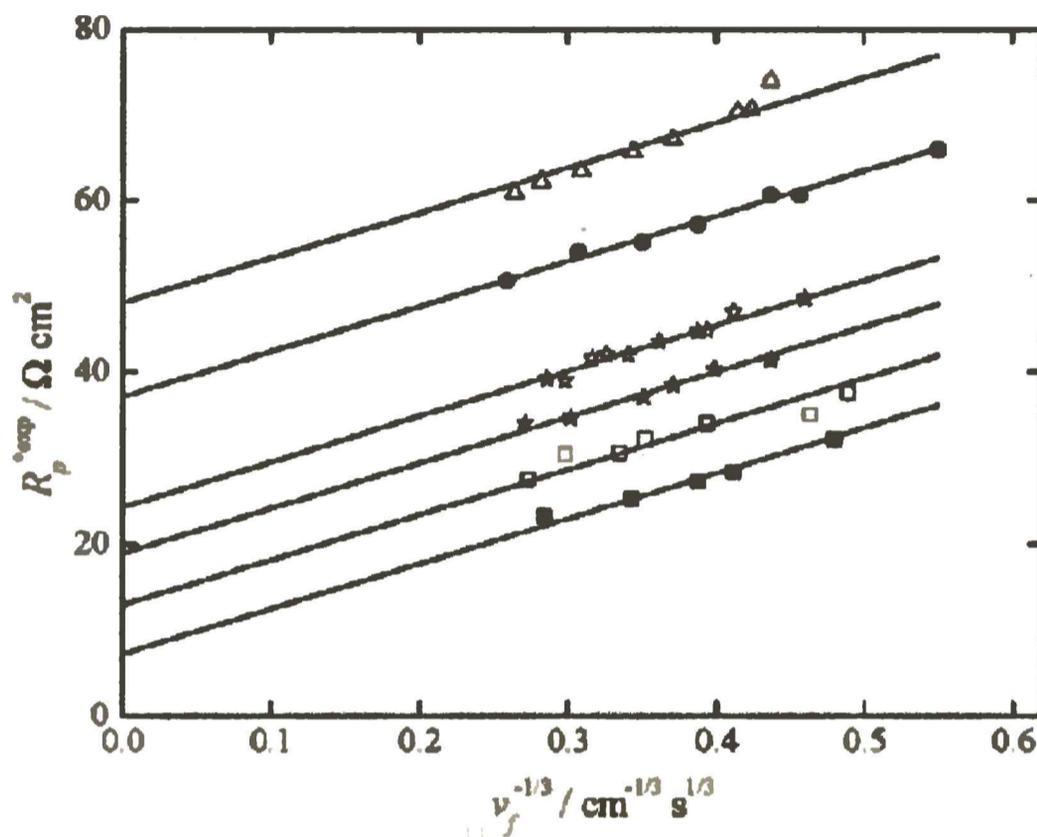


Figura 4.12

Dependencia experimental $R_p^{*exp}(v_f^{-1/3}) \cdot a_{H^+}^o$: (Δ) 0,0105; (\bullet) 0,0148; (\star) 0,0313; (\blackstar) 0,0490; (\square) 0,0676; (\blacksquare) 0,6456. Reproducción de la Figura 6 del trabajo de Montero et al. [71].

Los parámetros cinéticos son reproducidos en la Tabla 4.4 y la calidad del ajuste se aprecia en la Figura 4.13.

Tabla 4.4: Constantes cinéticas obtenidas de la correlación de los resultados experimentales con la ecuación (3.62). Reproducción de la Tabla 1 del trabajo de Montero et al. [71].

| | |
|------------|-----------------------|
| k_{+v} | 3.9×10^{-6} |
| k_{-v} | 1.3×10^{-7} |
| k_{+H} | $<10^{-10}$ |
| k_{-H} | $<10^{-10}$ |
| k_{+T} | 2.578 |
| k_{-T} | 2.25×10^{-7} |
| α_v | 0.787 |
| α_H | 0.50 |

Claramente se puede apreciar la excelente capacidad descriptiva de las ecuaciones desarrolladas en el Capítulo 3, de cuya correlación se obtienen los parámetros cinéticos de la HER por un método absolutamente novedoso.

Las constantes cinéticas mostradas en la Tabla 4.4 fueron luego puestas en términos de las velocidades de equilibrio, como se reproduce en la Tabla 4.5, donde se hizo la evaluación empleando una solución de H₂SO₄ 0,5 M ($a_{H^+}^o = 0,455$). Esta condición fue elegida para comparar los resultados obtenidos con otros evaluados en otros métodos, los que también se muestran en la Tabla 4.5.

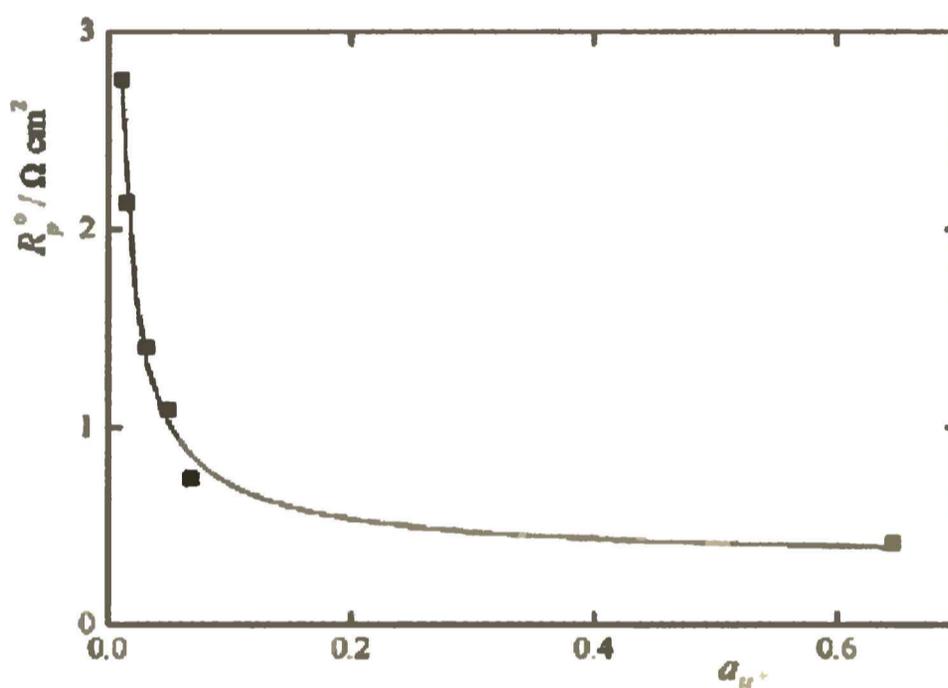


Figura 4.13

Dependencia R_p^o vs. $a_{H^+}^o$. (■) Puntos experimentales; (—) Simulación. Reproducción de la Fig. 7 del trabajo de Montero et al. [71].

Tabla 4.5: Parámetros cinéticos de la HER. Reproducción de la Tabla 2 del trabajo de Montero et al. [71].

| Pl electrode | v_f | v_h | v_f | θ |
|---------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Polyc. ^a | 2.10×10^{-6} | $<10^{-12}$ | 2.25×10^{-7} | 2.94×10^{-4} |
| Polyc. [7] | 5.21×10^{-7} | $<10^{-12}$ | 1.37×10^{-6} | 1.46×10^{-7} |
| Polyc. [8] | 8.12×10^{-6} | 6.78×10^{-12} | 6.13×10^{-9} | 1.08×10^{-4} |
| Polyc. [14] | 1.48×10^{-9} | $<10^{-12}$ | 2.97×10^{-7} | 8.40×10^{-3} |

^a This work.

Puede observarse una apropiada concordancia entre los parámetros cinéticos evaluados por métodos muy diferentes.

4.3 Mecanismo de la HER

Se ha discutido mucho acerca del mecanismo de la HER sobre electrodos metálicos, particularmente, sobre cuál es la ruta que describe la reacción, V-T (T-V) o V-H (H-V). Históricamente se ha intentado asociar el comportamiento de los electrodos metálicos con una ruta de reacción (V-H o V-T) o más aún con la etapa determinante de velocidad de reacción, habiéndose propuesto algunos criterios asociados a la naturaleza electrónica del metal [74-76]. Así, por ejemplo, en el caso más conocido del electrodo de platino, se ha propuesto a la ruta de Tafel-Volmer [72,77] como el mecanismo de reacción para la HER, aunque hay quienes argumentan en favor de la ruta de Heyrovsky-Volmer [78,79]. Todos estos estudios son bastante cuestionables ya que, como se mencionó en la introducción, adolecen de serias objeciones tanto de origen experimental como de interpretación.

En este estudio se demuestra que, en realidad, la HER opera involucrando ambas rutas simultáneamente y que la contribución de cada una de ellas está condicionada por el sobrepotencial, como claramente surge de los comportamientos anódicos descritos en las Figuras 4.6, 4.7 y 4.10, por la naturaleza del sistema, etc. Consecuentemente, en este contexto, y si bien no se puede generalizar, toda la información disponible indica que se debe ser muy cuidadoso cuando se quiere relacionar el mecanismo de reacción con una ruta particular del mecanismo de V-H-T.

Los resultados obtenidos en este trabajo de tesis muestran que existen factores a tener en cuenta en el estudio cinético de la HER. Por ejemplo, sumado a los aspectos ya mencionados precedentemente, se plantea la sobresaturación superficial de hidrógeno (S),

$$S(\eta) = P_{H_2}^s(\eta) / P_{H_2}^e \quad (4.19)$$

la cual alcanza valores significativamente altos, como surge tanto de las simulaciones (ver Capítulo 3) como de estudios teóricos [80] y experimentales [81,82], siendo ésta la fuerza impulsora básica del proceso de nucleación de las burbujas de hidrógeno. Este aspecto usualmente ignorado está claramente determinado por las características difusionales del electrodo utilizado y limita el dominio catódico de la HER hasta valores de sobresaturación estimados en el orden de $S \leq 100$ [81,82].

Capítulo 5

El intermediario de reacción en la HER

1970-1975
1976-1980
1981-1985
1986-1990
1991-1995
1996-2000
2001-2005
2006-2010
2011-2015
2016-2020
2021-2025
2026-2030
2031-2035
2036-2040
2041-2045
2046-2050
2051-2055
2056-2060
2061-2065
2066-2070
2071-2075
2076-2080
2081-2085
2086-2090
2091-2095
2096-2100

Figura ilustrativa reproducida del artículo: "Hydrogen evolution reaction: a kinetic study on electrodes with two domains of adsorption sites", M. R. Gennero de Chialvo, A. C. Chialvo, *J. Electroanal. Chem.* 388 (1995) 215.

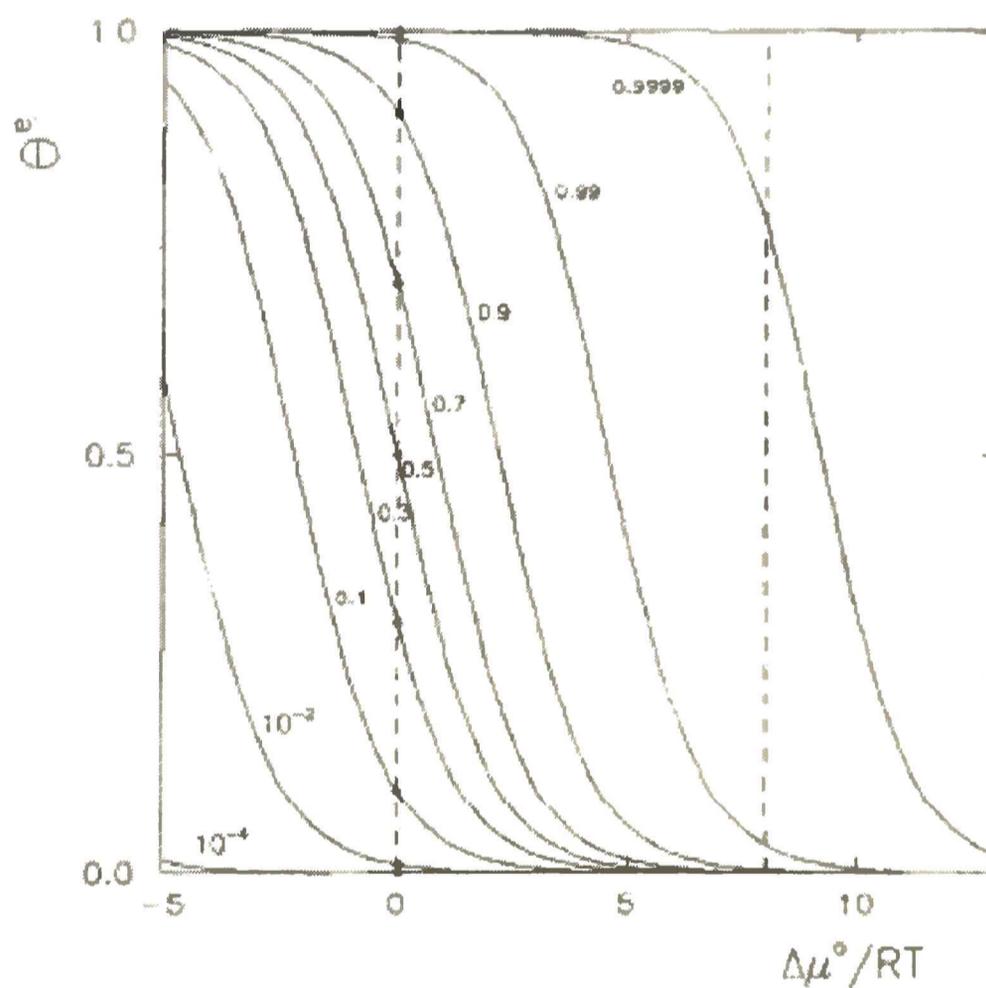


Fig. 1. Dependence of θ^e on $\Delta\mu^0/RT$ for different values of θ_i^0 (indicated in the figure).

5.1 Introducción

Los materiales de electrodo utilizados como electrocatalizadores en la reacción del electrodo de hidrógeno son usualmente metales puros o aleados, teniendo todos ellos en mayor o menor medida, capacidad para incorporar a la matriz metálica (absorción) átomos de hidrógeno previamente adsorbidos en su superficie (H_{ad}). En este sentido, es interesante hacer notar que, por ejemplo, el Pd, LaNi₅, ZrCr₂, etc., denominados *materiales absorbentes* y que son bien conocidos por presentar una elevada capacidad para incorporar hidrógeno aún a temperaturas y presiones no muy elevadas [25], no son usualmente considerados como material electródico para la HER. En contrapartida, se podría pensar que el Pt, Ni, etc., clásicamente utilizados como material de electrodo para la HER, no serían absorbedores de hidrógeno o por lo menos nunca se los menciona como tales. Sin embargo, es muy sencillo demostrar la presencia de hidrógeno absorbido en estos materiales mediante el uso de una celda electroquímica de membrana (bipolar), que permite valorar fácilmente el flujo de hidrógeno atómico que atraviesa dicha membrana. Esta técnica fue desarrollada por Devanathan y Stachurski [83] y se basa en el uso de una lámina metálica (membrana), la cual es polarizada catódicamente en uno de sus lados y anódicamente en el otro. De este modo, del lado catódico se promueve la formación de átomos de hidrógeno adsorbidos (H_{ad}) a través de la etapa de Volmer,



Una fracción de los mismos reaccionará para producir H₂ según la etapa de Tafel,



o mediante la etapa de Heyrovsky,



y la fracción restante ingresará a la matriz metálica como hidrógeno absorbido (H_{ab}) según la ecuación,



Por otra parte, si los átomos de hidrógeno adsorbidos difundieran a través de la membrana alcanzarían el lado opuesto, emergiendo a la superficie como H_{ad} . Dado que esta interfaz está polarizada anódicamente, los átomos de hidrógeno adsorbidos rápidamente serán

oxidados a protón mediante el proceso opuesto al descrito en la ecuación (5.2), haciendo que el cubrimiento superficial sea nulo si el sobrepotencial es lo suficientemente alto. En este contexto, la corriente de oxidación del hidrógeno que emerge brinda una lectura directa del flujo difusional que atraviesa la membrana.

En la Figura 4.1 se pueden apreciar gráficamente los procesos involucrados en la celda de membrana. Los electrones libres de la fase metálica son transferidos a protones adyacentes a la superficie electródica, dando lugar a su electroadsorción como H_{ad} . Estos átomos adsorbidos tienen dos alternativas, se pueden recombinar liberando sitios de adsorción e hidrógeno molecular o bien atravesar la interfaz incorporándose a la matriz metálica (absorción).

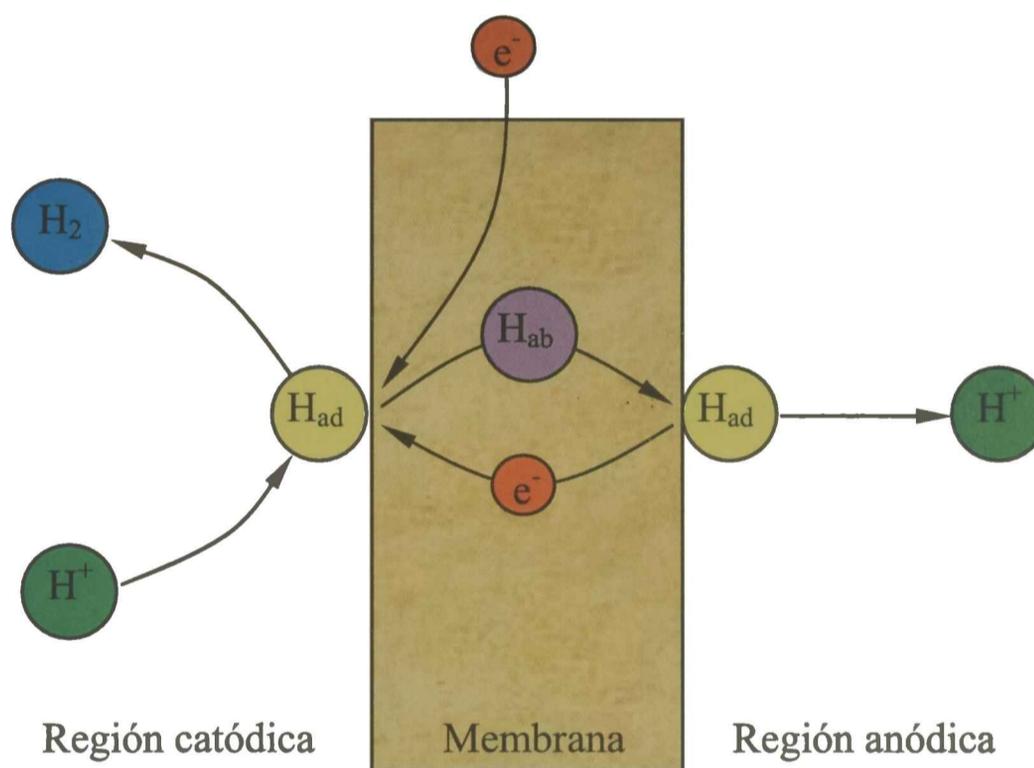


Figura 5.1
Esquema de los procesos involucrados en la celda de membrana

Este tipo de mediciones fue realizado sobre diversos materiales que incluyen, además de los materiales bien conocidos como absorbentes como el Pd [84-86], a otros como Pt [26], Ni [27], Fe [87,88], etc.

5.2 Análisis macroscópico del proceso de absorción-desorción

La absorción de hidrógeno en metales o aleaciones metálicas se verifica tanto a través de interfaces sólido-gas como sólido-líquido, involucrando en la etapa inicial átomos de hidrógeno adsorbidos, los cuales presentan comportamientos marcadamente diferentes según

sea la naturaleza de la interfaz. Para comprender más acabadamente como se relaciona la absorción con los diferentes procesos de adsorción y con las propiedades de las fases volumétricas (presión, temperatura, composición, potencial eléctrico) es conveniente analizar la ocurrencia de todos los equilibrios involucrados simultáneamente. Para tal fin se considerará el sistema en equilibrio termodinámico, ilustrado en la Figura 5.2.

El mismo está compuesto por un sólido absorbente, el cual se encuentra por un lado en contacto con una fase líquida ($H_2O^{(l)} + H_2^{(dis)}$) a través de la interfaz $S^{(s-l)}$ y en equilibrio con su vapor ($H_2O^{(v)} + H_2^{(v)}$) a la presión total $P = \bar{P}_{H_2}^{(v)} + \bar{P}_{H_2O}^{(v)}$, la cual a su vez define la interfaz $S^{(s-v)}$. Por otra parte, hidrógeno puro ($H_2^{(g)}$) a la presión $P^{(g)} = \bar{P}_{H_2O}^{(v)} = P x_{H_2}^{(v)}$ y en equilibrio osmótico (la pared σ es sólo permeable al hidrógeno) con la fase vapor se encuentra en contacto con el material absorbente a través de la interfaz sólido-gas ($S^{(s-g)}$).

De este modo el hidrógeno puede ingresar a la matriz metálica a través de tres procesos de adsorción diferentes, los cuales una vez alcanzado el equilibrio definen una concentración volumétrica uniforme de hidrógeno absorbido en el sólido ($x_{H_{ab}}$). El ambiente que rodea cada interfaz define el comportamiento del hidrógeno adsorbido en la etapa inicial ($H_{ad}^{(k)}$, $k=l,v,g$) y a partir de éste, el proceso de absorción. Ello puede ser fácilmente comprendido si se tiene en cuenta que las especies $H_{ad}^{(g)}$ sólo presentan interacciones con el sustrato y laterales. En cambio las especies $H_{ad}^{(l)}$ interactúan no sólo lateralmente y con el sustrato, sino que también lo hacen con las moléculas de agua cuya orientación en la interfaz depende de la diferencia de potencial metal-solución [89], la cual puede variarse experimentalmente.

5.2.1 Termodinámica del equilibrio

Se consideran a continuación los procesos que se verifican en las interfaces ilustradas en la Figura 5.2 y que son de interés en este estudio. Para tal fin, se designará con el término vapor (v) la fase de hidrógeno húmedo en equilibrio con la solución líquida (l) que contiene hidrógeno disuelto. Por otra parte, se denominará gas (g) a la fase de hidrógeno puro que se encuentra separada de la fase vapor por una membrana permeable sólo al hidrógeno.

La Tabla 5.1 brinda en forma sintética información acerca de los procesos de interés con sus correspondientes condiciones de equilibrio termodinámico.

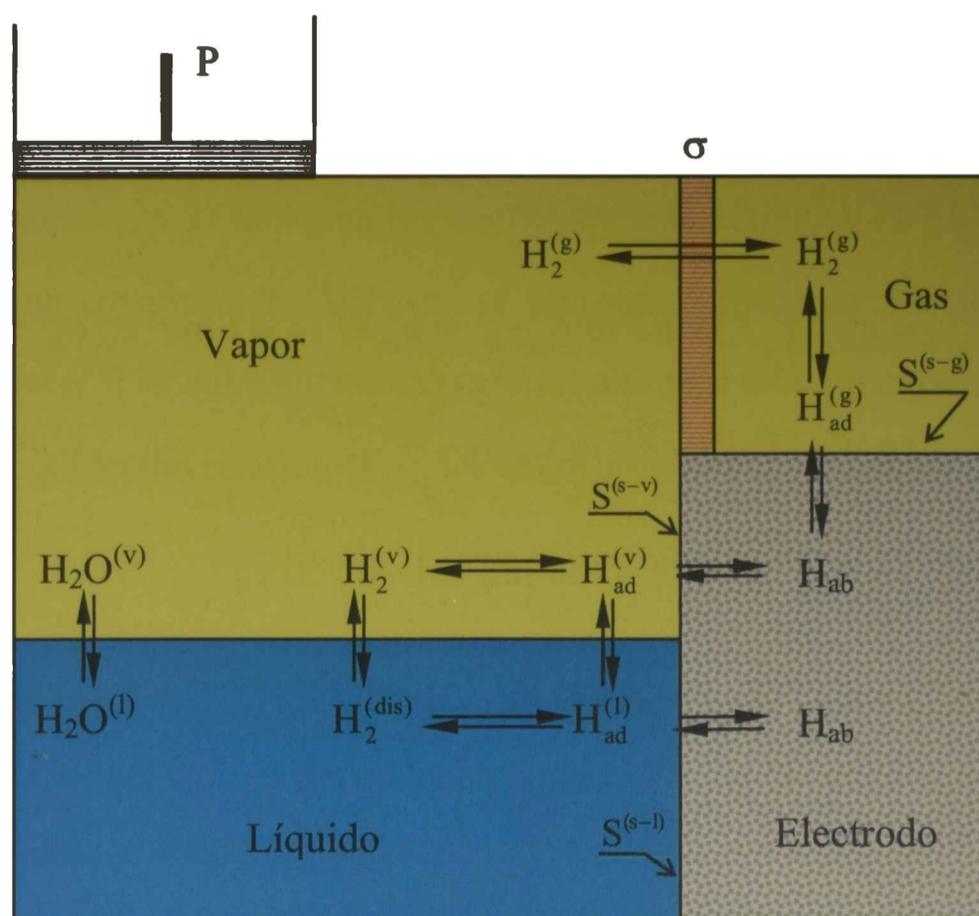


Figura 5.2

Esquema de los posibles procesos de absorción-adsorción de hidrógeno

Tabla 5.1: Procesos de absorción-adsorción de hidrógeno en equilibrio

| Denominación | Descripción | Condición de equilibrio | Ecuación |
|--------------------------|---|--|----------|
| Absorción gas-sólido | $H_2^{(g)} \rightleftharpoons 2 H_{ab}$ | $\mu_{H_2}^{(g)} = 2 \mu_{H_{ab}}$ | c-1 |
| Absorción vapor-sólido | $H_2^{(v)} \rightleftharpoons 2 H_{ab}$ | $\mu_{H_2}^{(v)} = 2 \mu_{H_{ab}}$ | c-2 |
| Absorción líquido-sólido | $H_2^{(l)} \rightleftharpoons 2 H_{ab}$ | $\mu_{H_2}^{(l)} = 2 \mu_{H_{ab}}$ | c-3 |
| Adsorción gas-sólido | $H_2^{(g)} \rightleftharpoons 2 H_{ad}^{(s/g)}$ | $\mu_{H_2}^{(g)} = 2 \mu_{H_{ad}}^{(s/g)}$ | c-4 |
| Adsorción vapor-sólido | $H_2^{(v)} \rightleftharpoons 2 H_{ad}^{(v/s)}$ | $\mu_{H_2}^{(v)} = 2 \mu_{H_{ad}}^{(v/s)}$ | c-5 |
| Adsorción líquido-sólido | $H^+ + e^- \rightleftharpoons H_{ad}^{(l/s)}$ | $\mu_{H_{ad}}^{(l/s)} = \bar{\mu}_{H^+} + \bar{\mu}_{e^-}$ | c-6 |
| | $H_2^{(l)} \rightleftharpoons H_{ad}^{(l/s)} + H^+ + e^-$ | $\mu_{H_2}^{(l)} = \mu_{H_{ad}}^{(l/s)} + \bar{\mu}_{H^+} + \bar{\mu}_{e^-}$ | c-7 |
| | $H_2^{(dis)} \rightleftharpoons 2 H_{ad}^{(l/s)}$ | $\mu_{H_2}^{(dis)} = 2 \mu_{H_{ad}}^{(l/s)}$ | c-8 |
| | $H_{ad}^{(l/s)} \rightleftharpoons H_{ab}$ | $\mu_{H_{ad}}^{(l/s)} = \mu_{H_{ab}}$ | c-9 |
| Líquido-vapor | $H_2^{(v)} \rightleftharpoons H_2^{(l)}$ | $\mu_{H_2}^{(v)} = \mu_{H_2}^{(l)}$ | c-10 |
| | $H_2O^{(v)} \rightleftharpoons H_2O^{(l)}$ | $\mu_{H_2O}^{(v)} = \mu_{H_2O}^{(l)}$ | c-11 |
| Vapor-gas | $H_2^{(v)} \rightleftharpoons H_2^{(g)}$ | $\mu_{H_2}^{(v)} = \mu_{H_2}^{(g)}$ | c-12 |

Para aplicar los criterios de equilibrio termodinámico se requiere el desarrollo de las expresiones del potencial químico de cada componente o especie. Sin entrar en detalles acerca de los estados de referencia, etc., se brindan a continuación las correspondientes expresiones,

$$g_{H_2}^{o(g)}(T, P^{(g)}) = g_{H_2}^*(T) + RT \ln P^{(g)} \phi^{o(g)} \quad (5.3a)$$

$$\mu_{H_2}^{(v)}(T, P, x_{H_2}^{(v)}) = g_{H_2}^{o(v)}(T, P) + RT \ln x_{H_2}^{(v)} \gamma_{H_2}^{(v)} = g_{H_2}^*(T) + RT \ln P x_{H_2}^{(v)} \bar{\phi}_{H_2}^{(v)} \quad (5.3b)$$

$$\mu_{H_{ab}}(T, P, x_{H_{ab}}) = \mu_{H_{ab}}^o(T, P) + RT \ln x_{H_{ab}} \gamma_{H_{ab}} \quad (5.3c)$$

$$\mu_{H_{ad}}^{(g/s)}(T, P, \theta_H^{(g/s)}) = \mu_{H_{ad}}^{o(g/s)}(T, P) + RT \ln \left\{ \theta_H^{(g/s)} / (1 - \theta_H^{(g/s)}) \right\} \gamma_{H_{ad}}^{(g/s)} \quad (5.3d)$$

$$\mu_{H_{ad}}^{(v/s)}(T, P, \theta_H^{(v/s)}) = \mu_{H_{ad}}^{o(v/s)}(T, P) + RT \ln \left\{ \theta_H^{(v/s)} / (1 - \theta_H^{(v/s)}) \right\} \gamma_{H_{ad}}^{(v/s)} \quad (5.3e)$$

$$\mu_{H_{ad}}^{(l/s)}(T, P, \theta_H^{(l/s)}) = \mu_{H_{ad}}^{o(l/s)}(T, P) + RT \ln \left\{ \theta_H^{(l/s)} / (1 - \theta_H^{(l/s)}) \right\} \gamma_{H_{ad}}^{(l/s)} \quad (5.3f)$$

$$\mu_{H_2}^{(l)}(T, P, c_{H_2}) = \mu_{H_2}^{o(l)}(T, P) + RT \ln c_{H_2} \gamma_{H_2}^{o(l)} \quad (5.3g)$$

$$\bar{\mu}_{H^+}(T, P, c_{H^+}, \varphi^{(l)}) = \mu_{H^+}^{o(l)}(T, P) + RT \ln c_{H^+} \gamma_{H^+}^{o(l)} + z_{H^+} F \varphi^{(l)} \quad (5.3h)$$

$$\bar{\mu}_{e^-}(\varphi^{(s)}) = z_{e^-} F \varphi^{(s)} \quad (5.3i)$$

$$\mu_{H_2O}^{(l)}(T, P, x_{H_2O}) = g_{H_2O}^o(T, P) + RT \ln x_{H_2O}^{(l)} \gamma_{H_2O}^{(l)} \quad (5.3j)$$

$$\mu_{H_2O}^{(v)}(T, P, x_{H_2O}^{(v)}) = g_{H_2O}^{o(v)}(T, P) + RT \ln x_{H_2O}^{(v)} \gamma_{H_2O}^{(v)} = g_{H_2O}^*(T) + RT \ln P x_{H_2O}^{(v)} \bar{\phi}_{H_2O}^{(v)} \quad (5.3k)$$

siendo μ_i y $\bar{\mu}_i$ los potenciales químico y electroquímico, respectivamente, de la especie i . $g_i^*(T)$ representa la energía libre del gas ideal puro a $P = 1$ bar a la temperatura T y $g_i^o(T, P)$ la energía libre del compuesto puro en el mismo estado de agregación que la fase analizada a la temperatura T y presión P . Finalmente se debe recordar que $\mu_i^o(T, P)$ en cualquiera de los casos mencionados está dado por,

$$\mu_i^o(T, P) = g_i^*(T) + RT \ln k_i(T, P) \quad (5.4)$$

donde k_i representa la denominada constante de Henry, la cual no sólo depende de la naturaleza del componente o especie i , la temperatura, la presión y escala de concentración usada, sino que además está fuertemente influenciada por la naturaleza de los restantes componentes de la solución. Es sumamente importante resaltar este hecho ya que implica que

los valores de $\mu_i^\circ(T,P)$ involucrados en las dependencias del potencial químico son todos diferentes. La consecuencia inmediata es que los cubrimientos superficiales de hidrógeno adsorbido en las tres interfaces analizadas **son diferentes**.

Las expresiones (3a-k) incluyen los coeficientes de actividad (γ) o los coeficientes de fugacidad (ϕ), según corresponda. Además, se representó con x la fracción molar, con c la concentración molar y θ el cubrimiento superficial que termodinámicamente se define como la relación entre la adsorción relativa ($\Gamma_{H,M}$) y la adsorción relativa máxima ($\Gamma_{H,M}^{\max}$),

$$\theta = \frac{\Gamma_{H,M}}{\Gamma_{H,M}^{\max}} \tag{5.5}$$

La Figura 4.3a muestra la dependencia cualitativa de la concentración de átomos de hidrógeno (C_H) y átomos metálicos (C_M) a lo largo de un eje imaginario perpendicular a la interfaz. Se puede apreciar claramente el dominio de la fase líquida o gaseosa ($C_H = C_M = 0$), la región interfacial y la fase sólida donde $C_H = x_{H_{ab}}$ y $C_M = (1 - x_{H_{ab}})$.

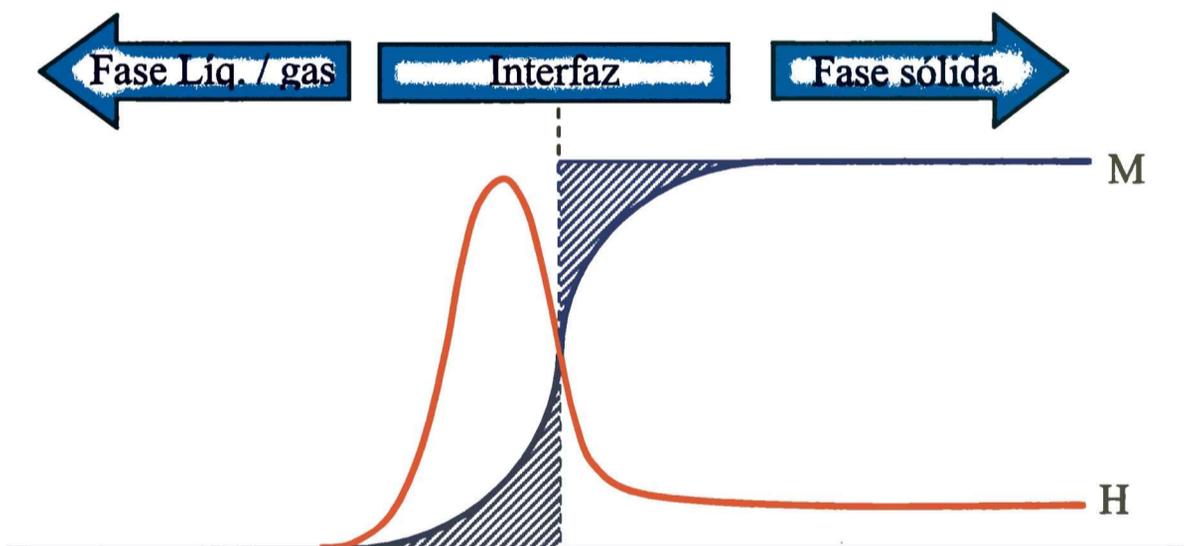


Figura 5.3

Dependencia de la concentración de átomos de hidrógeno y metálicos en la interfaz.

La Figura 5.4 ilustra la adsorción relativa del hidrógeno atómico $\Gamma_{H,M}$, la cual se iguala a la absorción absoluta Γ_H cuando la misma es evaluada considerando una superficie virtual divisoria de fases ubicada de modo tal que la adsorción absoluta $\Gamma_M = 0$ [90].

Aclarada la nomenclatura utilizada, se analizarán a continuación los diferentes equilibrios que se presentan en el sistema descrito en la Figura 5.2.

5.2.1.1 Equilibrio de absorción gas-sólido

Desarrollando la identidad dada por la ecuación c-1 de la Tabla 5.1 resulta,

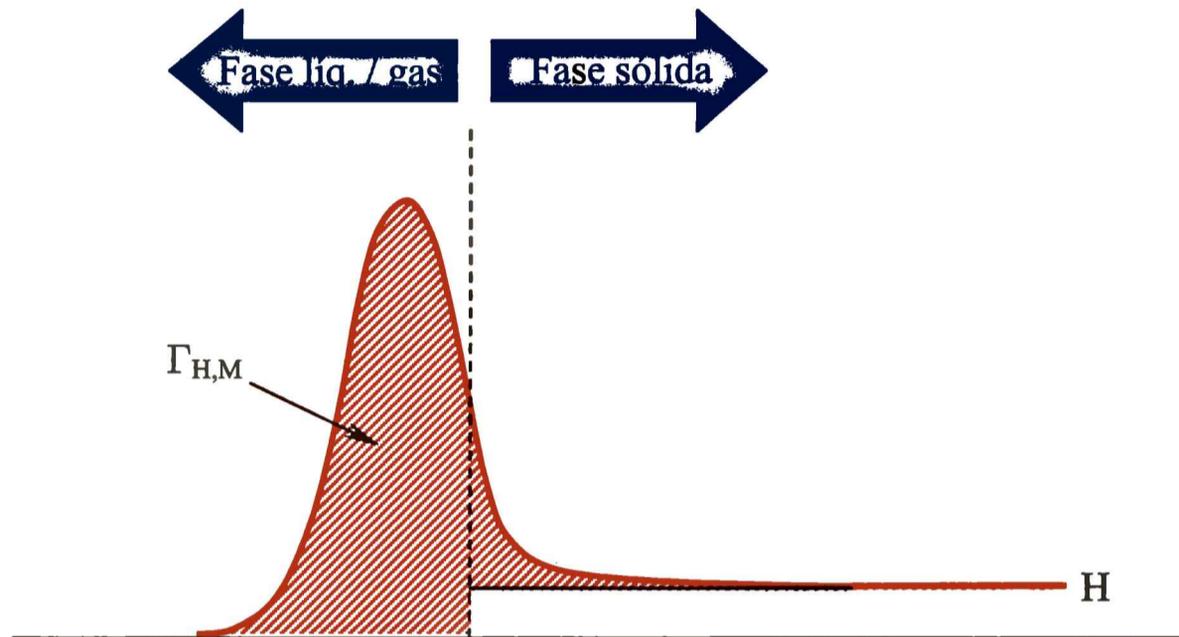


Figura 5.4
Descripción de la adsorción relativa del hidrógeno atómico

$$K_{H_{ab}}^{(g/s)} = \frac{(x_{H_{ab}})^2 (\gamma_{H_{ab}})^2}{P_{H_2}^{(g)} \phi_{H_2}^{o(g)}} \quad (5.6a)$$

donde la constante de equilibrio de absorción desde la fase vapor $K_{H_{ab}}^{(g/s)}$ queda definida como,

$$\left(2\mu_{H_{ab}}^o(T, P) - g_{H_2}^*(T)\right) = -RT \ln K_{H_{ab}}^{(g/s)} \quad (5.6b)$$

Nótese que la ecuación (5.6a) puede ser escrita como,

$$\left(P_{H_2}^{(g)}\right)^{1/2} = \left(K_{H_{ab}}^{(g/s)}\right)^{-1} x_{H_{ab}} \frac{\gamma_{H_{ab}}}{\left(\phi_{H_2}^{o(g)}\right)^{1/2}} = K_S^{(g/s)} x_{H_{ab}} \frac{\gamma_{H_{ab}}}{\left(\phi_{H_2}^{o(g)}\right)^{1/2}} \quad (5.6c)$$

que permite describir termodinámicamente y en forma completa la isoterma de absorción para las distintas composiciones incluyendo el equilibrio de fases ($\alpha \rightleftharpoons \beta$) y el punto crítico que caracteriza a estos sistemas [91]. Con una visión más restringida se puede apreciar rápidamente que en condiciones ideales ($\gamma = \phi = 1$) la ecuación (5.6c) se reduce a la forma,

$$\left(P_{H_2}^{(g)}\right)^{1/2} = K_S^{(g)} x_{H_{(ab)}} \quad (5.6d)$$

bien conocida como ecuación de Sievert [25], la cual sólo es válida como una expresión límite ($P \rightarrow 0$).

5.2.1.2 Equilibrio de absorción vapor-sólido

Desarrollando la identidad dada en la ecuación c-2 de la Tabla 5.1 resulta,

$$K_{ab}^{(v/s)} = \frac{(x_{H_{ab}})^2 (\gamma_{H_{ab}})^2}{\bar{P}_{H_2}^{(v)} \bar{\phi}_{H_2}^{(v)}} \quad (5.7a)$$

donde la constante de equilibrio de absorción desde la fase vapor $K_{ab}^{(v)}$ queda definida como,

$$(2\mu_{H_{ab}}^o(T, P) - g_{H_2}^*(T)) = -RT \ln K_{ab}^{(v/s)} \quad (5.7b)$$

Nótese que al igual que en el caso anterior la ecuación (5.7a) puede ser escrita como,

$$(\bar{P}_{H_2}^{(v)})^{1/2} = (K_{ab}^{(v/s)})^{-1} x_{H_{ab}} \frac{\gamma_{H_{ab}}}{(\bar{\phi}_{H_2}^{(v)})^{1/2}} = K_S^{(v/s)} x_{H_{ab}} \frac{\gamma_{H_{ab}}}{(\bar{\phi}_{H_2}^{(v)})^{1/2}} \quad (5.7c)$$

que permite describir termodinámicamente y en forma completa la isoterma de absorción a partir de la composición de la fase vapor ($\bar{P}_{H_2}^{(v)} = P x_{H_2}^{(v)}$). Por otra parte, y al igual que en el caso anterior en condiciones ideales ($\gamma = \phi = 1$), de la ecuación (5.7c) se obtiene,

$$(\bar{P}_{H_2}^{(v)})^{1/2} = K_S^{(v/s)} x_{H_{ab}} \quad (5.7d)$$

Esto es, nuevamente, la ecuación de Sievert [25].

5.2.1.3 Equilibrio de absorción líquido-sólido

La última alternativa para la absorción del hidrógeno es vía la fase líquida, tal como se plantea en la ecuación (c-3) de la Tabla 5.1. En este caso se obtiene la siguiente expresión para la constante de equilibrio de absorción,

$$K_{ab}^{(l/s)} = \frac{(x_{H_{ab}})^2 (\gamma_{H_{ab}})^2}{c_{H_2}^{(l)} \gamma_{H_2}^{(l)}} \quad (5.8a)$$

donde la constante de equilibrio de absorción desde la fase líquida $K_{ab}^{(l/s)}$ queda definida como,

$$\left(2\mu_{H_{ab}}^o(T, P) - \mu_{H_2}^{o(l)}(T)\right) = -RT \ln K_{ab}^{(l/s)} \quad (5.8b)$$

y la ecuación(5.8a) puede ser escrita como,

$$\left(c_{H_2}^{(l)}\right)^{1/2} = \left(K_{ab}^{(l/s)}\right)^{-1} x_{H_{ab}} \frac{\gamma_{H_{ab}}}{\left(\gamma_{H_2}^{(l)}\right)^{1/2}} = K_S^{(l/s)} x_{H_{ab}} \frac{\gamma_{H_{ab}}}{\left(\gamma_{H_2}^{(l)}\right)^{1/2}} \quad (5.8c)$$

Por otra parte, del mismo modo que en los casos anteriores con $\gamma = \phi = 1$, la ecuación (5.8c) se reduce a,

$$\left(c_{H_2}^{(l)}\right)^{1/2} = K_S^{(l/s)} x_{H_{ab}} \quad (5.8d)$$

que es otra forma de la ecuación de Sievert, en este caso en términos de la composición en fase líquida.

5.2.1.4 Equilibrio de adsorción gas-sólido

Desarrollando la identidad dada en la ecuación (c-4) de la Tabla 5.1 se puede arribar fácilmente a,

$$K_{ad}^{(g/s)} \left(P_{H_2}^{(g)}\right)^{1/2} = \frac{\theta_H^{(g)}}{(1 - \theta_H^{(g)})} \frac{\gamma_{H_{ad}}^{(g)}}{\left(\phi_{H_2}^{o(g)}\right)^{1/2}} \quad (5.9a)$$

donde la constante de equilibrio de adsorción sólido-gas queda definida como,

$$\left(\mu_{H_{ad}}^{o(g/s)}(T, P) - 0.5 g_{H_2}^*(T)\right) = -RT \ln K_{ad}^{(g/s)} \quad (5.9b)$$

Nótese que si se impone la condición de idealidad antes mencionada ($\gamma = \phi = 1$) la ecuación (5.9a) se reduce a ,

$$K_{ad}^{(g/s)} \left(P_{H_2}^{(g)}\right)^{1/2} = \frac{\theta_H^{(g)}}{(1 - \theta_H^{(g)})} \quad (5.9c)$$

que es la bien conocida isoterma de adsorción de Langmuir [90].

5.2.1.5 Equilibrio de adsorción vapor -sólido

Desarrollando la identidad dada en la ecuación (c-5) de la Tabla 5.1 se arriba a,

$$K_{ad}^{(g/s)} \left(P_{H_2}^{(g)} \right)^{1/2} = \frac{\theta_H^{(g)}}{(1 - \theta_H^{(g)})} \frac{\gamma_{H_{ad}}^{(g)}}{\left(\phi_{H_2}^{(g)} \right)^{1/2}} \quad (5.10a)$$

donde la constante de equilibrio de adsorción sólido-gas queda definida como,

$$\left(\mu_{H_{ad}}^{o(g/s)}(T, P) - 0.5 g_{H_2}^*(T) \right) = -RT \ln K_{ad}^{(g/s)} \quad (5.10b)$$

La condición de idealidad ($\gamma = \phi = 1$) hace que la ecuación (5.10a) se reduzca a,

$$K_{ad}^{(g/s)} \left(P_{H_2}^{(g)} \right)^{1/2} = \frac{\theta_H^{(g)}}{(1 - \theta_H^{(g)})} \quad (5.10c)$$

esto es, la isoterma de adsorción de Langmuir [90].

5.2.1.6 Equilibrio de adsorción líquido-sólido (Volmer)

Considerando la ecuación c-6 de la Tabla 5.1 y desarrollándola en términos de los potenciales químicos y electroquímicos resulta,

$$K_v^{(l/s)} c_{H^+} \gamma_{H^+}^{o(l)} e^{-\Delta\phi/RT} = \frac{\theta_H^{(l/s)}}{(1 - \theta_H^{(l/s)})} \gamma_{H_{ad}}^{(l/s)} \quad (5.11a)$$

donde la constante de equilibrio de la etapa de Volmer queda definida como,

$$\mu_{H_{ad}}^{o(l/s)}(T, P) - \mu_{H^+}^{o(l)}(T, P) = -RT \ln K_v^{(l/s)} \quad (5.11b)$$

donde,

$$\Delta\phi = (\phi^{(s)} - \phi^{(l)}) \quad (5.11c)$$

Puede apreciarse claramente que la constante de equilibrio depende ahora también de la diferencia de potencial de equilibrio en la interfaz y sigue conservando la forma de la isoterma de electroadsorción de Langmuir cuando $\gamma_{H_{ad}}^{(l/s)} = 1$,

$$K_v^{(l/s)} c_{H^+} \gamma_{H^+}^{o(l)} e^{-\Delta\phi/RT} = \frac{\theta_H^{(l/s)}}{(1 - \theta_H^{(l/s)})} \quad (5.11d)$$

5.2.1.7 Equilibrio de adsorción líquido-sólido (Heyrovsky)

Considerando la ecuación c-7 de la Tabla 5.1 y desarrollándola en términos de los potenciales químicos y electroquímicos resulta,

$$K_H^{(l/s)} \frac{c_{H_2}^{(l)}}{c_{H^+}^{(l)} \gamma_{H^+}^{o(l)}} e^{\Delta\phi/RT} = \frac{\theta_H^{(l/s)} \gamma_{H_{(ad)}}^{(l/s)}}{(1 - \theta_H^{(l/s)}) \gamma_{H_2}^{o(l)}} \quad (5.12a)$$

donde la constante de equilibrio de la etapa de Heyrovsky queda definida como,

$$\mu_{H_{ad}}^{o(l/s)}(T, P) + \mu_{H^+}^{o(l)}(T, P) - \mu_{H_2}^{o(l)}(T, P) = -RT \ln K_v^{(l/s)} \quad (5.12b)$$

donde $\Delta\phi$ está dado por la ecuación (5.11c).

Al igual que el caso anterior, la constante de equilibrio de la etapa de Heyrovsky depende de la diferencia de potencial de equilibrio en la interfaz y conserva la forma de la isoterma de adsorción de Langmuir cuando $\gamma_{H_{ad}}^{(l/s)} = \gamma_{H_2}^{o(l)} = 1$,

$$K_H^{(l/s)} \frac{c_{H_2}^{(l)}}{c_{H^+}^{(l)} \gamma_{H^+}^{o(l)}} e^{\Delta\phi/RT} = \frac{\theta_H^{(l/s)}}{(1 - \theta_H^{(l/s)})} \quad (5.12b)$$

4.2.1.8 Equilibrio de adsorción líquido-sólido (Tafel)

A partir de la identidad dada en la ecuación (c-8) de la Tabla 5.1 surge,

$$K_T^{(l/s)} (c_{H_2})^{1/2} = \frac{\theta_H^{(l/s)} \gamma_{H_{ad}}^{(l/s)}}{(1 - \theta_H^{(l/s)}) (\gamma_{H_2}^{o(l)})^{1/2}} \quad (5.13a)$$

siendo en este caso la constante de equilibrio de la etapa de Tafel ($K_T^{(l/s)}$) definida como,

$$\mu_{H_{ad}}^{o(l/s)}(T, P) - 0.5 \mu_{H_2}^{o(l)}(T, P) = -RT \ln K_T^{(l/s)} \quad (5.13b)$$

En este caso, a diferencia de las etapas de Volmer y Heyrovsky la etapa de Tafel no depende de la diferencia de potencial de equilibrio en la interfaz y conserva la forma de la isoterma de adsorción de Langmuir cuando $\gamma = 1$,

$$K_T^{(l/s)} \left(c_{H_2}^{(l)} \right)^{1/2} = \frac{\theta_H^{(l/s)}}{(1 - \theta_H^{(l/s)})} \quad (5.13c)$$

que es aplicable cuando la concentración de hidrógeno disuelto tiende a cero o se mantiene constante.

5.2.1.9 Equilibrio de adsorción líquido-absorción sólido

Desde la igualdad dada en c-9 de la Tabla 5.1 se arriba a,

$$\left(K_{ab/ad}^{(l/s)} \right)^{-1} x_{H_{ab}} = \frac{\theta_H^{(l/s)} \gamma_{H_{ad}}^{(l/s)}}{(1 - \theta_H^{(l/s)}) \gamma_{H_{ab}}} \quad (5.14a)$$

donde la constante de equilibrio de absorción/adsorción queda definida como,

$$\mu_{H_{ad}}^{o(l/s)}(T, P) - \mu_{H_{ab}}^o(T, P) = -RT \ln K_{ab/ad}^{(l/s)} \quad (5.14b)$$

resultando la versión de la ecuación de Langmuir en base a la composición de la fase absorbida,

$$\left(K_{ab/ad}^{(l/s)} \right)^{-1} x_{H_{ab}} = \frac{\theta_H^{(l/s)}}{(1 - \theta_H^{(l/s)})} \quad (5.14c)$$

5.2.1.10 Equilibrio líquido-vapor

Desde la identidad c-10 de la Tabla 5.1 se llega a la bien conocida expresión,

$$K_{H_2}^{(l/v)} = \frac{c_{H_2}^{(l)} \gamma_{H_2}^{(l)}}{\bar{P}_{H_2}^{(v)} \bar{\phi}_{H_2}^{(v)}} \quad (5.15a)$$

siendo la constante de equilibrio definida como,

$$\mu_{H_2}^{o(l)}(T, P) - g_{H_2}^*(T) = -RT \ln K_{H_2}^{(l/v)} \quad (5.15b)$$

Nótese que $K_{H_2}^{(l/v)}$ es igual a la recíproca de la constante de Henry del hidrógeno disuelto (ecuación 5.4).

5.2.2 Origen de las isothermas de adsorción

Las ecuaciones planteadas son rigurosas desde un punto de vista termodinámico, aunque en general se utilizan las formas aproximadas donde se considera que los coeficientes de actividad o fugacidad son unitarios. Sin embargo, si se consideran particularmente las posibles dependencias del coeficiente de actividad de la especie adsorbida $\gamma_{H_{ad}}^{(g)}$ con el cubrimiento superficial se podrán reconocer diferentes isothermas conocidas. Así por ejemplo, si en la ecuación (5.9a) consideramos el coeficiente $\gamma_{H_{ad}}^{(g)}$ dado por,

$$\gamma_{H_{ad}}^{(g)} = e^{f\theta} \quad (5.16)$$

la ecuación (5.9a) resulta,

$$K_{ad}^{(g/s)} \left(P_{H_2}^{(g)} \right)^{1/2} = \frac{\theta_H^{(g)}}{(1-\theta_H^{(g)})} e^{f\theta_H^{(g)}} \quad (5.17)$$

bien conocida como isoterma completa de Frumkin [24], la cual usualmente se aproxima en el dominio $0,2 \leq \theta \leq 0,8$, considerando la relación $\theta_H^{(g)} / (1 - \theta_H^{(g)}) \cong 1$ para obtener,

$$\theta_H^{(g)} = f^{-1} \ln K_{(ad)}^{(g/s)} \left(P_{H_2}^{(g)} \right)^{1/2} \quad (5.18)$$

que es la versión reducida de la isoterma de Frumkin para la adsorción gas-sólido. Por otra parte, si consideramos el caso de la electroadsorción expresado por la ecuación (5.11a) y con una descripción de $\gamma_{H_{ad}}^{(l/s)}$ similar a la dada por la ecuación (5.16), se accederá a la versión de la isoterma completa de Frumkin para el proceso de adsorción líquido-sólido,

$$K_v^{(l/s)} c_{H^+} \gamma_{H^+}^{o(l)} e^{-\Delta\phi/RT} = \frac{\theta_H^{(l/s)}}{(1-\theta_H^{(l/s)})} e^{f\theta_H^{(l/s)}} \quad (5.19)$$

donde aplicando el mismo criterio que en el caso anterior se obtiene la versión reducida similar a la mostrada en la ecuación (5.18).

Es sumamente interesante hacer notar que el sistema en equilibrio define un único cubrimiento superficial para cada interfaz. Sin embargo, puede apreciarse que en el caso que más nos interesa, la interfaz líquido-sólido, se presentan tres expresiones diferentes que involucran el mismo cubrimiento superficial de hidrógeno, las ecuaciones (5.11a), (5.12a) y

(5.13a). Precisamente para cada presión parcial de hidrógeno en la fase gaseosa, se define una concentración de hidrógeno molecular en la solución electrolítica, ecuación (5.15a). A partir de ésta y de la concentración de protones en el medio, la diferencia de potencial en la interfaz se ajustará para que se satisfagan simultáneamente las ecuaciones (5.11a-13a), para finalmente adsorber la cantidad de hidrógeno necesaria para que se verifique la ecuación (5.14a). Se aclara que en realidad la evolución hacia el equilibrio es simultánea para todos los procesos involucrados.

5.3 Análisis microscópico de la adsorción-desorción gas/sólido

El hidrógeno en el seno de una fase metálica se encuentra en forma atómica, lo cual implica que el proceso de transferencia de hidrógeno molecular desde una fase gaseosa al seno de la fase sólida requiere de la disociación de la molécula. Este proceso es posible gracias a las fuertes interacciones que se originan al acercar la molécula de hidrógeno a la superficie metálica. Como resultado de esta interacción, se produce la adsorción disociativa del hidrógeno para formar hidrógeno adsorbido, el que se incorpora a la fase metálica dando lugar al hidrógeno absorbido.

Desde un punto de vista macroscópico todos estos procesos fueron caracterizados en condición de equilibrio en el ítem anterior. Sin embargo, teniendo en cuenta que el proceso superficial determina la posterior absorción del hidrógeno, se hace imprescindible describir aunque sucintamente el entorno donde se produce la disociación de la molécula de hidrógeno y ulterior transferencia al seno del metal.

5.3.1 Diagrama de energía

Los procesos elementales que permiten que el hidrógeno molecular termine incorporándose como hidrógeno atómico en la matriz metálica (con una dada transferencia parcial de carga) ha sido ampliamente estudiado tanto desde un punto de vista teórico como experimental [92-108]. Si bien el tema permanece abierto, se perfila claramente la idea de que existe una primera capa de hidrógeno ubicada inmediatamente por debajo de la primera capa de átomos metálicos que presenta un comportamiento y características diferentes al resto de los incorporados a la matriz metálica. En otras palabras, en la región interfacial se distinguen dos tipos de átomos de hidrógeno, los adsorbidos superficialmente (H_{ad}^{sup}) y los adsorbidos en

la subfase (H_{ad}^{sf}). Para ayudar a comprender la idea del proceso de absorción de hidrógeno se ilustra en forma cualitativa el diagrama de energía potencial para la trayectoria imaginaria perpendicular a la superficie, tanto de la molécula como del átomo de hidrógeno (Figura 5.5).

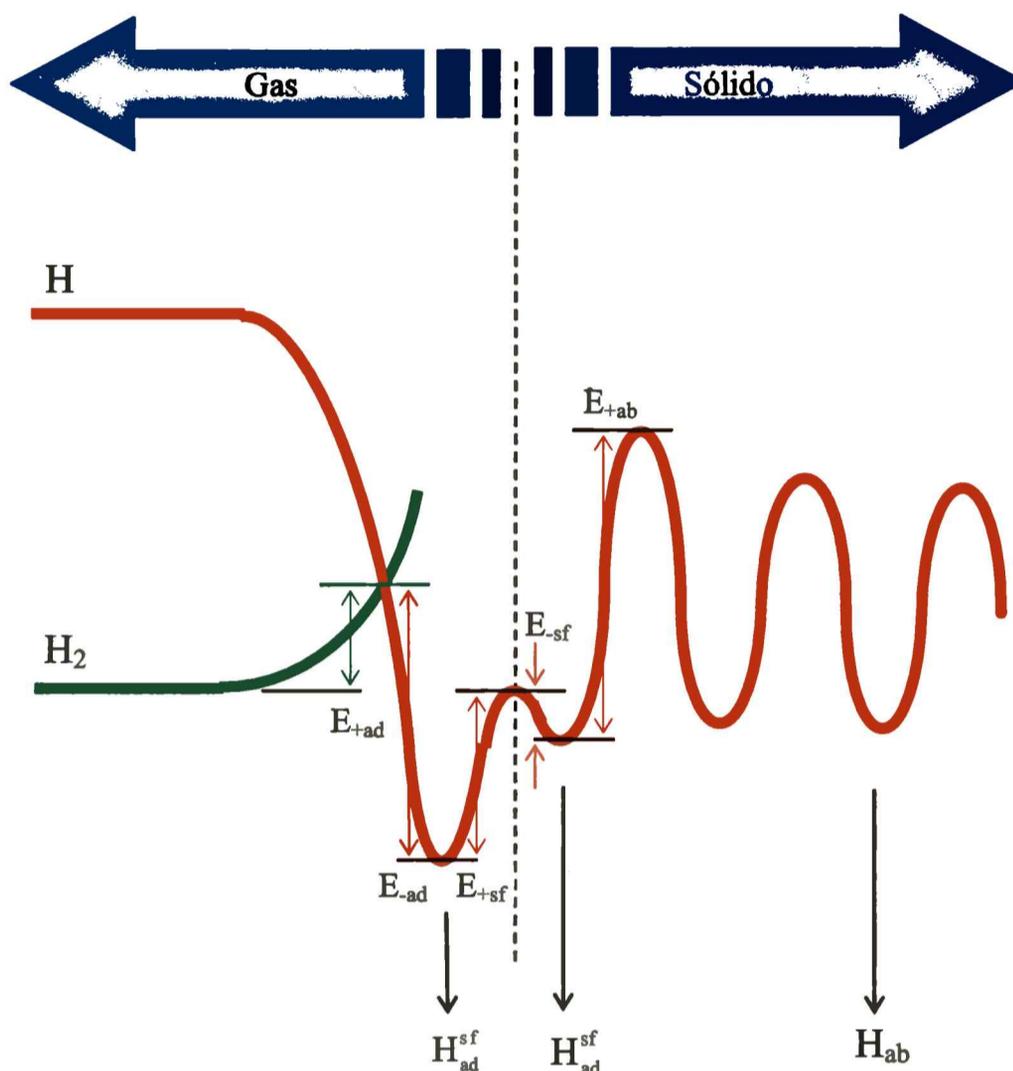


Figura 5.5

Diagrama de energía potencial para la trayectoria del hidrógeno en la interfaz gas-sólido

La aproximación de una molécula de hidrógeno hacia la superficie aumenta su energía potencial básicamente como consecuencia de la interacción con los átomos metálicos superficiales. Por otra parte, los átomos de hidrógeno que son inestables en la fase gaseosa disminuyen su energía a medida que se aproximan a la superficie definiéndose un pozo de energía cuando se alcanza la condición de H_{ad} pudiendo pasar a través de la barrera de energía E_{+sf} al estado de subfase. En este punto puede retornar al estado de H_{ad} a través de la barrera de energía E_{-sf} , o pasar a la condición de H_{ab} a través de la barrera de energía E_{+ab} . Como consecuencia de ello y dependiendo de la magnitud de cada barrera de energía y la posición relativa al nivel de energía del hidrógeno molecular, se tendrán diferentes conductas que van desde la absorción exotérmica en el Pd, lo que implica una disminución de la solubilidad con el aumento de la temperatura, a los casos de absorción endotérmicos como el caso del Ru.

5.3.2 Interpretación microscópica de la adsorción relativa

La descripción microscópica de la región interfacial hace que se pueda valorar más apropiadamente la adsorción relativa descrita conceptualmente en el ítem 5.2.1. Centrando la atención en la región interfacial, se podrán apreciar en forma aproximada las dos formas de adsorción del hidrógeno, superficial y subfase, como se ilustra en la Figura 5.6.

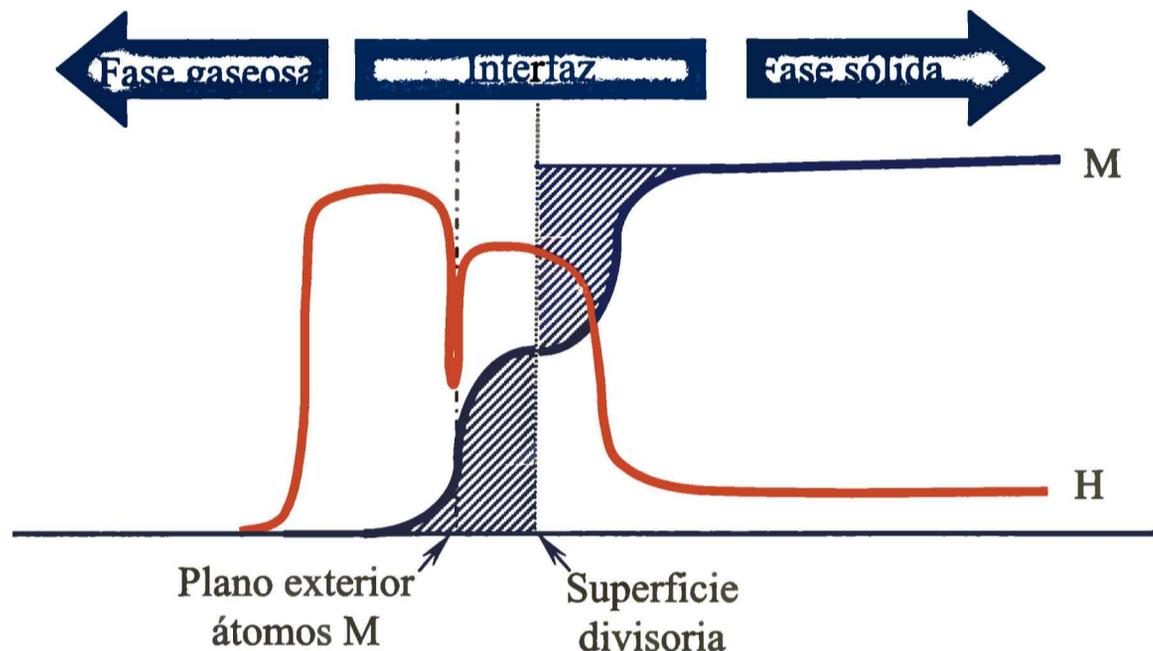


Figura 5.6
Descripción microscópica de la región interfacial.

Inmediatamente surge una pregunta básica acerca de si ambos tipos de átomos de hidrógeno participan como intermediarios de las reacciones químicas. Por ejemplo, en el caso de reacciones de hidrogenación de hidrocarburos sobre catalizadores de Ni todo indicaría que las especies H_{ad}^{sup} serían no reactivas y el átomo de hidrógeno involucrado en la reacción sería un átomo de hidrógeno subfase [106-108]. Este hecho hace que no se pueda considerar en las expresiones cinéticas al cubrimiento superficial tal como se definió en la ecuación (5.5), ya que surge de la Figura 5.7 que sólo una la fracción de $\Gamma_{H,M}$ correspondería a átomos de hidrógeno reactivos (H_{ad}^{sf}).

Finalmente, se debe hacer notar que la visión dada precedentemente es aún bastante simplista, por cuanto considera a la superficie como si presentara un único tipo de sitios de adsorción. Una visión un poco más desarrollada se brindará en el análisis de la interfaz líquido-sólido, que es la de interés para este estudio. Aún así, el comportamiento observado en la interfaz gas-sólido resulta útil para el análisis del comportamiento del hidrógeno adsorbido como intermediario de la HER.

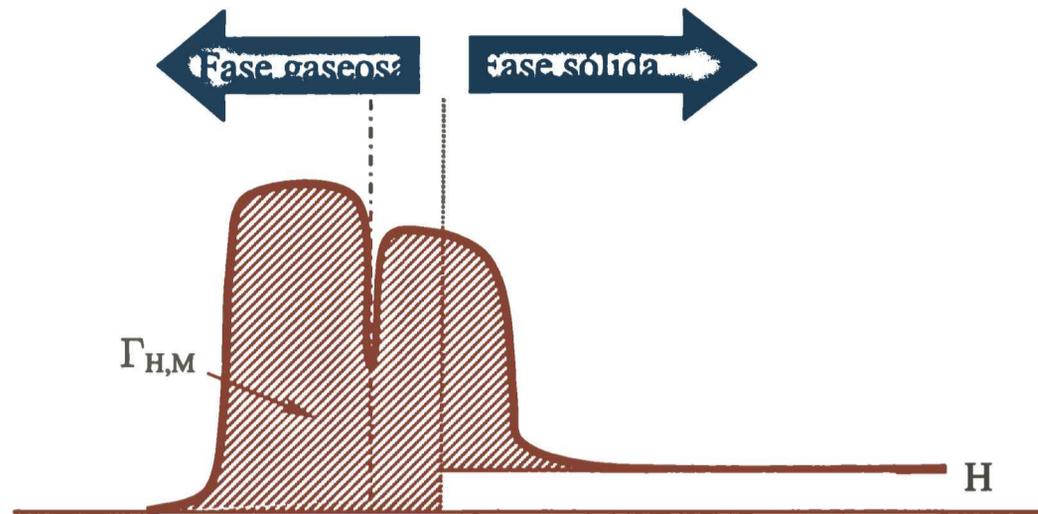


Figura 5.7

Descripción microscópica de la adsorción relativa del hidrógeno (H_{ad}^{sup} y H_{ad}^{sf})

5.4 Análisis microscópico de la adsorción-desorción líquido/sólido

El comportamiento de la interfaz solución electrolítica - electrodo difiere poco de la analizada precedentemente, aunque a diferencia de aquélla se debe considerar la presencia, en primer lugar, del agua y, en segundo lugar, de los iones. Estos nuevos componentes generan un reordenamiento de cargas en la región interfacial dando lugar a la denominada *doble capa*. Es importante resaltar aquí que en realidad la superficie metálica tiene originalmente una configuración propia de cada plano cristalino (hkl) y puede ser apreciado en el 'cluster' ilustrado en la Figura 5.8.

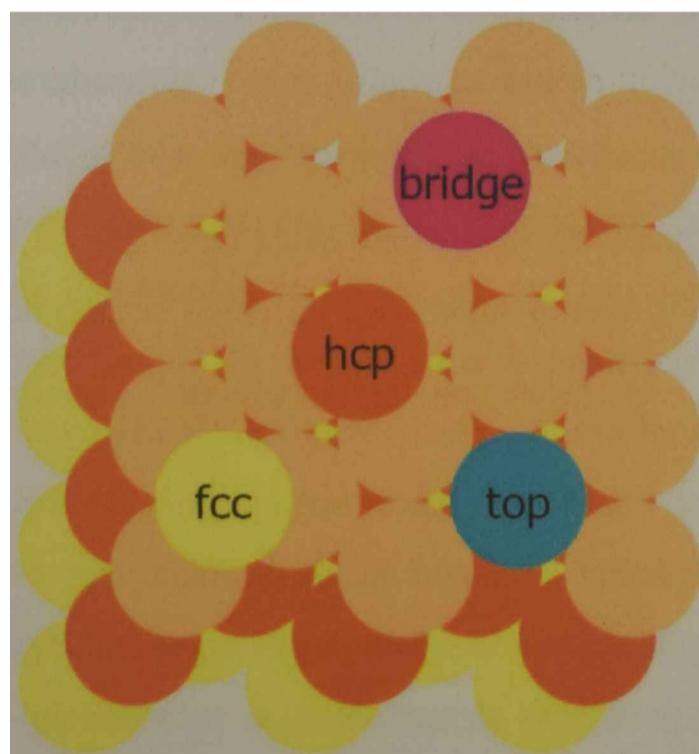


Figura 5.8

Cluster de átomos metálicos y tipos de sitios superficiales

Puede observarse, en ausencia de otros componentes y considerando rígida la posición de los átomos metálicos, la existencia de diferentes tipos de sitios superficiales: hueco (fcc, hcp), puentes, 'top', subfases e intersticiales.

En este contexto es evidente que la interacción del hidrógeno con los diferentes tipos de sitios de adsorción que presenta la superficie metálica y con el agua que los rodea determina que la energía de adsorción para cada tipo resulte diferenciada.

El diagrama de energía correspondiente que permite interpretar el acto de adsorción disociativa del hidrógeno molecular se muestra en la Figura 5.9 (sólo se muestran dos tipos de sitios diferentes). Los distintos sitios son percibidos en este diagrama a partir de los diferentes valores que toma la energía de adsorción y de la ulterior transferencia a la condición de subfase. Se hace notar que en realidad la aproximación del hidrógeno molecular y su consiguiente adsorción disociativa traen aparejadas algún grado de relajación de los átomos metálicos superficiales y un cierto grado de ordenamiento de las moléculas de agua adyacentes a la superficie electrodo.

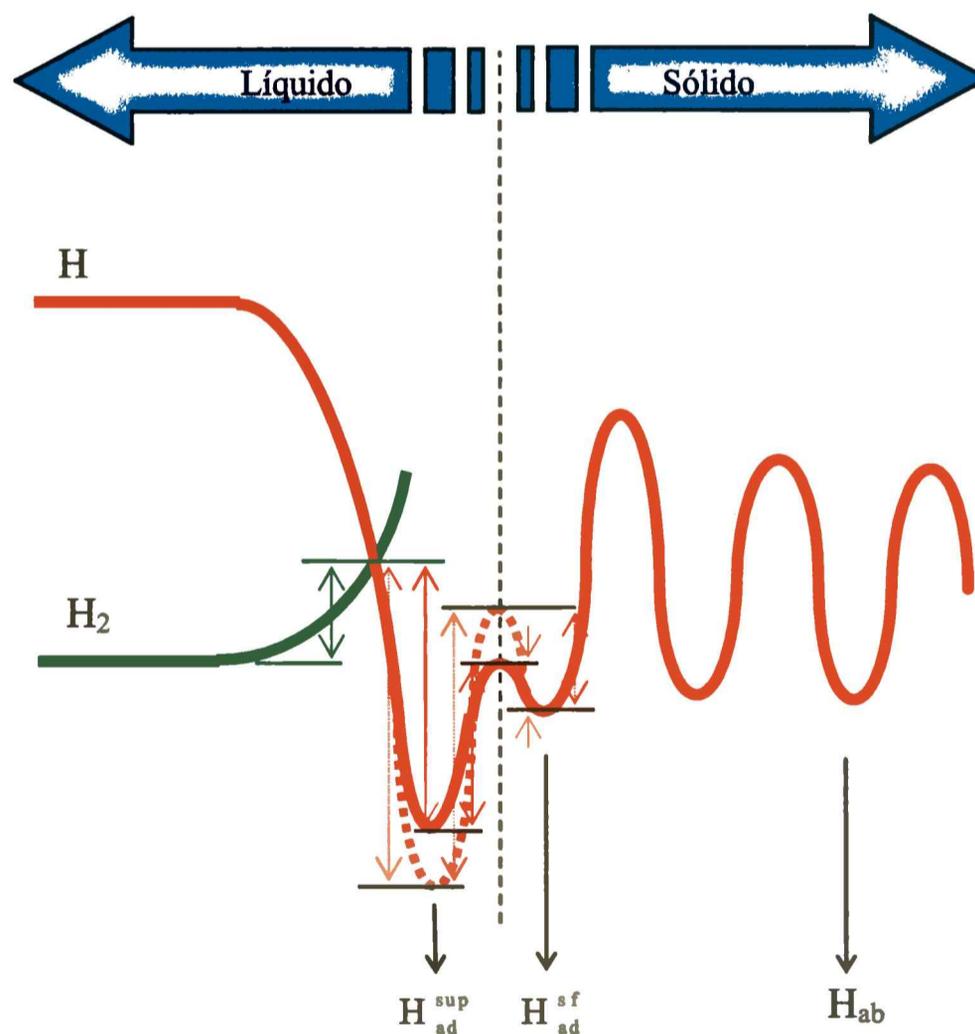


Figura 5.9

Diagrama de energía correspondiente al proceso de adsorción de hidrógeno molecular desde la solución de electrolito.

Por otra parte, es importante resaltar que al existir varios sitios de adsorción diferentes y al ser tan pequeño el átomo de hidrógeno, se tiene en principio la posibilidad de colocar más de una monocapa de adátomos. Así por ejemplo, en el terreno de las hipótesis, si la energía de adsorción de un sitio intersticial o en huecos hcp o fcc fuese significativamente mayor que la correspondiente al sitio 'top', sin dudas que, en primer lugar, se irían llenando los sitios de mayor energía de adsorción y después los de menor, en este caso, los sitios 'top'. Cuando se complete el llenado, la cantidad de átomos de hidrógeno adsorbidos será el doble del correspondiente a una monocapa.

Si la diferencia de energía de adsorción a la que se hizo referencia fuese muy grande, el proceso de desorción, tanto sea por vía de la etapa electroquímica de Volmer como de la de Heyrovsky o, como se ilustró en la Figura 5.9, vía la etapa de Tafel, podría quitar totalmente los átomos más débilmente adsorbidos (sitios 'top') sin que se modifique la cantidad de especies adsorbidas fuertemente. Este hecho permitiría redefinir un cubrimiento superficial similarmente al dado en la ecuación (5.5) considerando sólo los hidrógenos más lábiles,

$$\theta_{H(top)} = \frac{\Gamma_{H(top)}}{\Gamma_{H(top)}^{max}} \quad (5.20)$$

Este hecho, planteado como una hipótesis, tiene fundamental importancia en la ulterior interpretación del comportamiento del intermediario de reacción en la HER, que se dará en el siguiente capítulo.

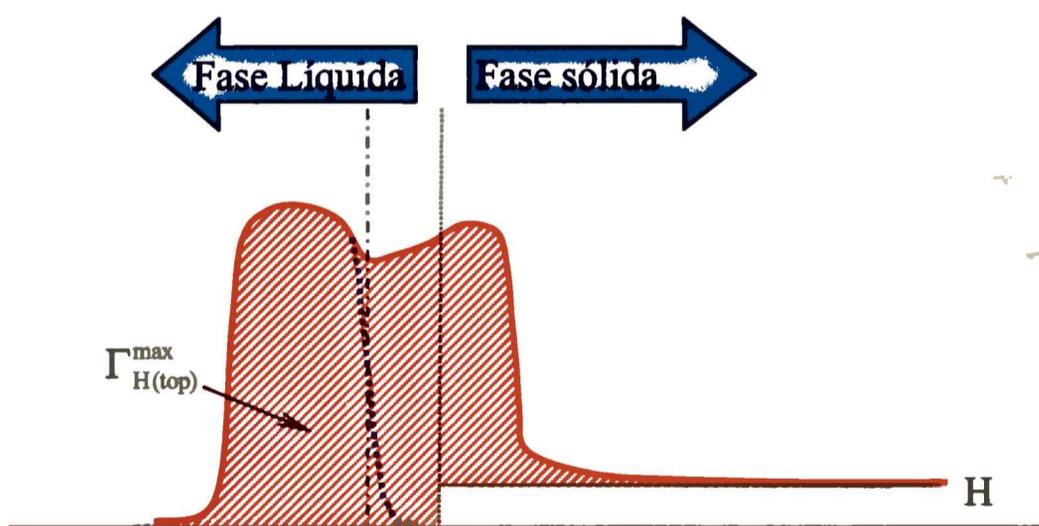


Figura 5.10
Dependencia de la concentración de átomos de hidrógeno en la interfaz electrolito-electrodo.

5.5 Evidencia espectroscópica

Para contribuir a completar el panorama relacionado con la caracterización del intermediario de reacción se dará una breve reseña acerca de la información que otros autores han obtenido acerca del intermediario de reacción de la HER a través de evidencia espectroscópica.

Bewick et al. [109] fueron los primeros en estudiar el hidrógeno adsorbido sobre Pt, Ir y Rh en medio ácido mediante la técnica FT-IRAS (Fourier Transform Infrared Reflexion Absorption Spectroscopy). Sólo pudieron detectar una señal, a partir de $|\eta| = 0,10$ V, que asignaron a una especie de hidrógeno adsorbido 'on top', la que crece en la medida que el potencial aumenta en la dirección catódica. La Figura 5.11 muestra la configuración propuesta, que los autores atribuyeron al intermediario de la *her*. Estudios posteriores con la misma técnica [110-112], confirmaron parcialmente los resultados de Bewick sin observar otra forma de hidrógeno adsorbido.

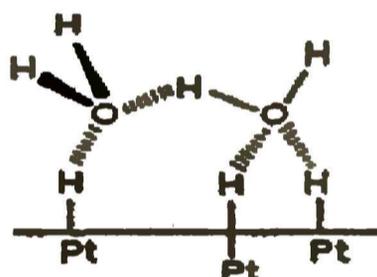


Figura 5.11

Configuración propuesta por Nichols et al. [110].

Por otra parte, mediante SFR (Sum Frequency Generation) Tadjeddine et al. [113] no sólo detectaron los átomos de hidrógeno en sitios 'top' en la denominada región de subpotenciales, H_{UPD} (underpotentially deposited hydrogen), sino también una banda a 1.770 cm^{-1} que asignaron al intermediario de la *her*. Este resultado está en contradicción con los estudios anteriores.

Posteriormente, Ren et al. [114] estudiaron la adsorción de hidrógeno sobre electrodos de Pt mediante espectroscopía confocal Raman y encontraron en el dominio de los denominados H_{OPD} (overpotentially deposited hydrogen), la señal correspondiente a la frecuencia vibracional del Pt-H "on top" y en la región H_{UPD} una muy pobre y difusa señal, concluyendo que ambas formas de hidrógeno son sustantivamente diferentes.

Recientemente, Kunimatsu et al. [77] estudiaron mediante el empleo de SEIRAS (Surface-Enhanced IR Spectroscopy) la *her* sobre Pt en medio ácido y encontraron que en el

dominio de bajas densidades de corrientes la respuesta obtenida era consistente con el mecanismo de Volmer-Tafel. Concluyeron que la vibración del enlace Pt-H a 2.100 cm^{-1} corresponde al intermediario de reacción. En síntesis, con excepción del trabajo de Tadjeddine et al., no se observa evidencia espectroscópica relacionada con los H_{UPD} .

5.6 Requisitos para el estudio de la HER

El estudio de la HER ha sido planteado en términos del análisis del estado estacionario de la dependencia $j^{exp}(\eta)$. Este hecho puede parecer un obstáculo insalvable en el caso de materiales electródicos con alta capacidad de absorción de hidrógeno, sin embargo, esto no es así. La razón de ello puede inferirse de la Figura 5.12, donde se ilustra un electrodo de material absorbente que presenta la cara opuesta a la superficie de reacción impermeable al hidrógeno.

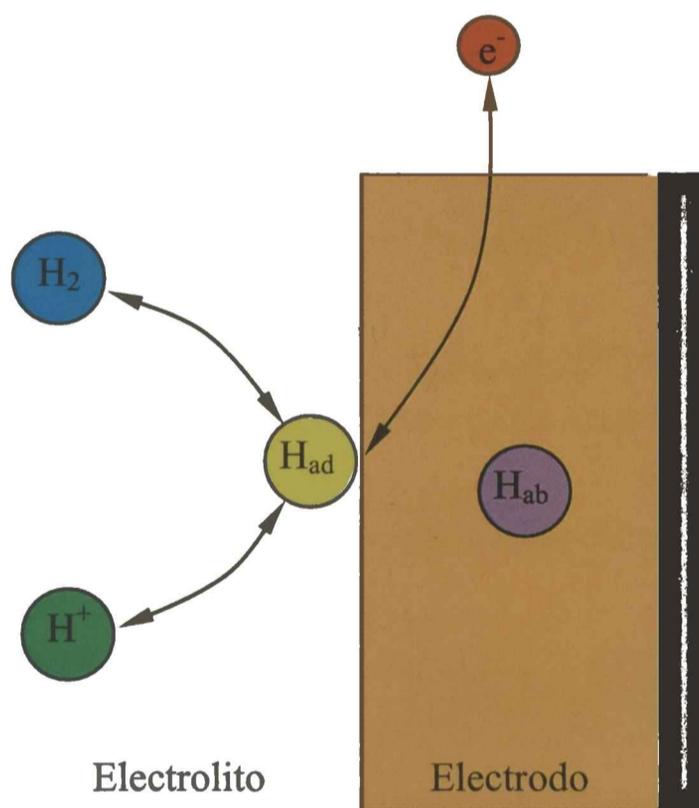


Figura 5.12
Esquema de la HER sobre un electrodo absorbente de hidrógeno operando en estado estacionario.

En este caso fijando un potencial diferente al del equilibrio, comenzará la adsorción de átomos de hidrógeno, por ejemplo, vía la reacción de Volmer. Estos átomos adsorbidos pueden por un lado recombinarse para producir hidrógeno molecular vía la reacción de Tafel, aunque competirán con el proceso de absorción en la matriz metálica. Con el transcurso del tiempo y dado el carácter impermeable de la pared opuesta, el hidrógeno atómico se irá

acumulando hasta alcanzar la concentración uniforme de equilibrio que establece, por ejemplo, la ecuación (5.14a).

Alcanzada esta condición el electrodo no absorbe más hidrógeno, la reacción electroquímica se encuentra en estado estacionario y, por ende, se verifica el balance másico descrito en las ecuaciones (3.7a-d). Consecuentemente, si se diseña adecuadamente el electrodo es posible acceder al estado estacionario en electrodos absorbentes de hidrógeno y aplicar todo el formalismo desarrollado en el Capítulo 3 para su análisis.

Se debe resaltar que el proceso descrito por la reacción c-9 de la Tabla 5.1 se encuentra en equilibrio *sólo si los procesos caracterizados por las reacciones c-6, c-7 y c-8 transcurren en estado estacionario*. Se puede apreciar que las reacciones c-6, c-7 y c-8 son, en realidad, las etapas elementales del mecanismo de Volmer-Heyrovsky-Tafel.

Finalmente, se hace notar que para lograr el estado estacionario en un tiempo razonable se hace necesario utilizar electrodos de película delgada soportados sobre materiales impermeables al hidrógeno. Un ejemplo ilustrativo sería el depósito vía electroquímica, evaporación, etc. de una película de paladio de unos pocos micrones sobre un sustrato de oro. En este caso, la obtención del estado estacionario es muy rápida.



Capítulo 6

Análisis y discusión

Figura ilustrativa reproducida del artículo: "Hydrogen oxidation reaction: Evidences of different electrocatalytic activity between α and β Pd-H" M. S. Rau, P. M. Quaino, M. R. Gennero de Chialvo, A. C. Chialvo, *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 208.

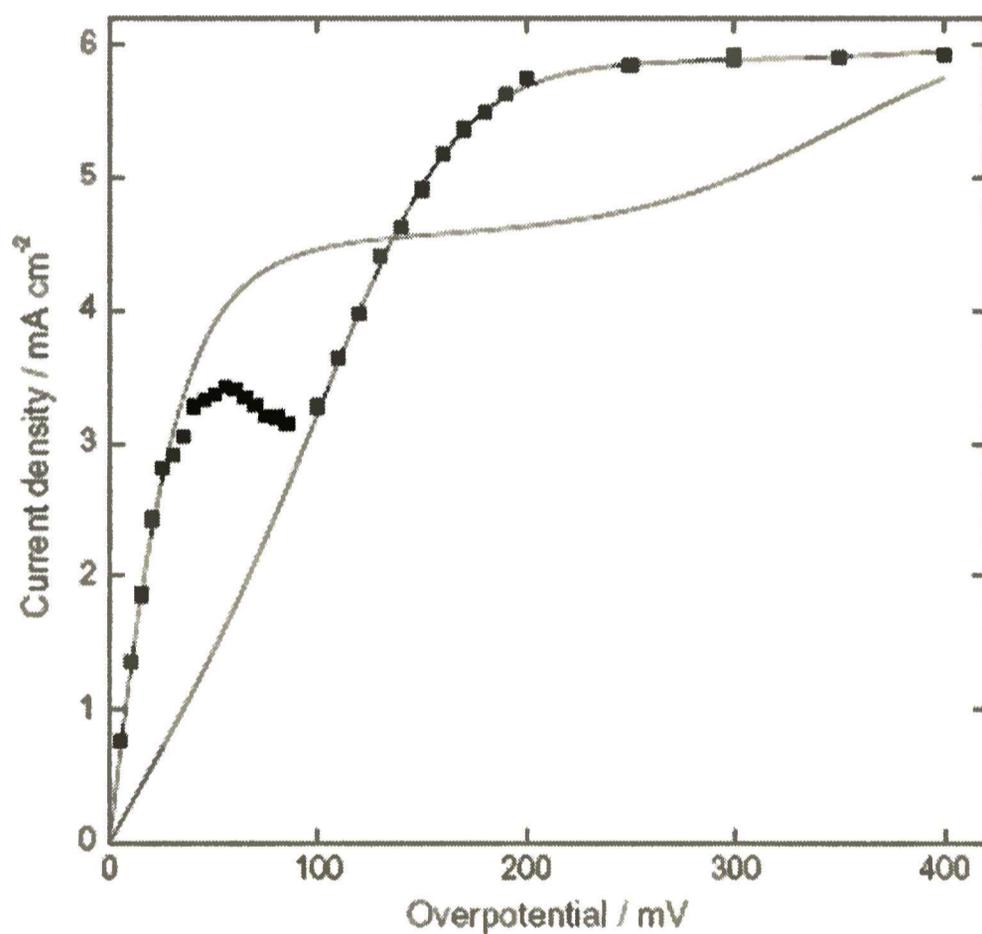


Fig. 5. Current vs. potential dependence for the hor on the Pd film electrode recorded in 0.5 M H₂SO₄ at $\omega = 8100$ rpm. (■) Experimental; (—) simulation.

6.1. Introducción

En este capítulo se presentará un análisis integral de los resultados obtenidos para la descripción de la velocidad de la reacción del electrodo de hidrógeno sin las aproximaciones del tratamiento cinético convencional. Se dará una visión crítica de los procedimientos usuales y de las expresiones alternativas obtenidas, así como de la forma de direccionar los esfuerzos orientados al desarrollo de nuevos y más eficientes electrocatalizadores para la HER. Finalmente, se harán unas breves consideraciones acerca de la naturaleza de los sitios donde se adsorbe el intermediario de la reacción.

6.2. Análisis del formalismo desarrollado

A partir de las reacciones de Volmer, Heyrovsky y Tafel, aceptadas como las etapas elementales que describen el mecanismo de la HER sobre electrodos metálicos, se desarrollaron expresiones generales para la velocidad de la reacción aplicables a todo el dominio de sobrepotenciales. Consecuentemente, el mecanismo de reacción *es único* y posee la capacidad para describir la existencia de los diferentes dominios tafelianos que pueden presentarse tanto a sobrepotenciales anódicos (*hor*) como catódicos (*her*). En este sentido, se debe señalar que la metodología usual corresponde a una resolución aproximada de la cinética de la HER bajo condiciones de *control activado* y que requiere imponer una etapa lenta o determinante de la velocidad de reacción asociada a cada dominio tafeliano. Como consecuencia de ello surge otra diferencia sustantiva; así, el formalismo propuesto permite acceder a los parámetros cinéticos elementales de reacción, no ocurre lo mismo con la forma aproximada, la cual sólo conduce a la obtención de los parámetros cinéticos experimentales. Por otra parte, y como fuera mencionado en el Capítulo 1, el procedimiento usual para el reconocimiento de los dominios tafelianos es subjetivo y su trazado no deja de estar condicionado por los valores “emblemáticos” de la pendiente de Tafel $b = 0,03; 0,04; 0,06; 0,12 \text{ V dec}^{-1}$. En realidad, salvo para situaciones muy particulares a bajos sobrepotenciales tanto anódicos como catódicos (dominios de $|\eta| > 0,1 \text{ V}$) la ubicación de la línea de Tafel implica el trazado de una recta secante a la dependencia experimental $\log j = j(\eta)$, y de cuya pendiente surge la *pendiente de Tafel* b y de su extrapolación al origen la *densidad de corriente de intercambio* j_{exp}^0 , ambos parámetros con un alto grado de incertidumbre. En

realidad, este procedimiento desaprovecha valiosa información cinética contenida en la dependencia original, por lo que el formalismo desarrollado se hace más recomendable.

6.3 Caracterización de la actividad electrocatalítica del material de electrodo

Para comenzar el análisis acerca de la influencia de los parámetros cinéticos en la actividad electrocatalítica del material de electrodo para la reacción del electrodo de hidrógeno se debe previamente definir su significado. La actividad electrocatalítica del material de electrodo para un determinado proceso se define como la velocidad de reacción a un dado sobrepotencial cuando la reacción está ocurriendo uniformemente sobre toda la superficie electrónica, sin limitaciones por transferencia de masa ni efectos óhmicos. Esto implica que para su evaluación se deberán considerar condiciones experimentales apropiadas (ausencia de distribución de corriente no uniforme y de limitaciones por transferencia de masa o contribuciones óhmicas, electrodos lisos, etc.) o en su defecto evaluar los parámetros cinéticos mediante un formalismo autoconsistente con las condiciones experimentales utilizadas y, a partir de estos resultados, evaluar la dependencia teórica de la velocidad del proceso activado ($j_L \rightarrow \infty$) con el material electródico. Este último caso corresponde al implementado en esta tesis, ya que se impone la utilización de un diseño experimental (electrodo de disco rotante, microelectrodos, etc.) que garantice la constancia de la densidad de corriente límite durante los estudios experimentales.

6.3.1 Análisis del concepto de densidad de corriente de intercambio

En general la actividad electrocatalítica de un material de electrodo se asocia con la densidad de corriente de intercambio (j^o) y con la pendiente de Tafel (b) [67], ambas magnitudes experimentales. En este sentido, cuanto más alto es j^o y menor el valor de b , más electroactivo sería el material electródico [115]. Sin embargo, esta afirmación tiene varios puntos débiles ya que se basa en la aplicabilidad de la ecuación de Butler-Volmer, la cual como fue demostrado en el Capítulo 3 no describe apropiadamente la HER bajo ninguna condición.

Por otra parte, si bien se apunta a generar un vínculo entre parámetros cinéticos experimentales con la actividad electrocatalítica, la forma en que se evalúan las magnitudes

involucradas (j^o, b) hace inciertas las conclusiones a las que se pudieran arribar. En este contexto, los resultados obtenidos en este trabajo de tesis permiten profundizar el análisis de la HER a través de la evaluación de los parámetros cinéticos elementales ($v_T^e, v_H^e, v_V^e, \theta^e$) y su nexo con los denominados parámetros cinéticos experimentales (j^o, b). Para tal fin, se comenzará por analizar la denominada densidad de corriente de intercambio de la HER en el marco del mecanismo de Volmer-Heyrovsky-Tafel.

Como se describió en el Capítulo 2 las formas usuales para caracterizar j_{exp}^o son tres. La primera, a partir de la dependencia $\log j(\eta, j_L)$ en un dominio de sobrepotenciales anódicos alejados del equilibrio, por aplicación de la ecuación (2.83) para la *hor*,

$$\eta = -b_a \log j_{exp}^o + b_a \log \left[\frac{j j_L}{(j_L - j)} \right] \quad (2.83)$$

La segunda forma corresponde a la determinación de la dependencia $\log j(\eta, j_L)$ en un dominio de sobrepotenciales catódicos alejados del equilibrio, por aplicación de la ecuación (2.89) para la *her*,

$$\eta = -b_c \log j_{exp}^o + b_c \log j \quad (2.89)$$

Finalmente, la tercera forma proviene del análisis de la dependencia $j(\eta, j_L)$ alrededor del potencial de equilibrio mediante la expresión,

$$\left. \frac{\partial \eta}{\partial j^{exp}} \right)_{\eta=0} = R_P^{exp} \quad (6.1)$$

que representa la *definición de R_P^{exp}* . Aplicando la ecuación (6.1) a la expresión general (2.79) que describe la HER como una única reacción, se puede establecer la siguiente relación con la densidad de corriente de intercambio para el proceso bajo control activado (j^o) y la densidad de corriente límite difusional de oxidación del hidrógeno molecular (j_L),

$$R_P^{exp} = \frac{1}{2f} \left(\frac{1}{j^o} + \frac{1}{j_L} \right) \quad (6.2)$$

la cual usualmente [60,67,115] se encuentra expresada como,

$$j_{exp}^o = \frac{1}{2f R_P^{exp}} = \frac{1}{2f} \left. \frac{\partial j^{exp}}{\partial \eta} \right)_{\eta=0} \quad (6.3)$$

Debe quedar absolutamente claro que la ecuación (6.3) *no corresponde a la definición de la densidad de corriente de intercambio*, como erróneamente puede interpretarse de la lectura de algunos trabajos [64,116-117] donde se la mide experimentalmente mediante la ecuación (6.3). Por otra parte, debe tenerse en cuenta que de las ecuaciones (6.2) y (6.3) surge la ecuación,

$$\frac{1}{j_{exp}^o} = \frac{1}{j^o} + \frac{1}{j_L} \quad (6.4)$$

la cual no es usualmente utilizada, ya que se acepta, *incorrectamente*, que $j^o = j_{exp}^o$.

Sabiendo que este método sólo puede aplicarse sobre electrodos donde se define el potencial reversible de la HER (en general metales nobles), surge la duda si realmente *ambas magnitudes son idénticas*. Un indicio de que tal hipótesis es incorrecta lo da el hecho de que para deducir las ecuaciones (2.83) y (2.90) se parte de una expresión aproximada (tipo Butler-Volmer) para $j(\eta, j_L)$, la cual *per se define un único dominio tafeliano y considera a la reacción global como si fuese una etapa elemental de reacción*,



Es ahí precisamente donde radica el problema, ya que en una etapa elemental donde se intercambian electrones se verifica,

$$V_i = \bar{v}_i - \bar{v}_i \quad (6.5)$$

y, obviamente, en el equilibrio,

$$V_i(\eta = 0) = \bar{v}_i^e - \bar{v}_i^e = 0 \quad (6.6)$$

que claramente representa la velocidad a la cual los reactivos se transforman en productos y viceversa en el equilibrio, es decir, velocidad neta nula. Sin embargo, *no se puede decir lo mismo para la reacción global*, lo cual se puede apreciar, por ejemplo, analizando la ruta de Volmer-Heyrovsky,



Se puede concluir inmediatamente que la velocidad a la que se forma el hidrógeno molecular está dada por v_H^e , mientras que la velocidad de desaparición del protón está dada por v_V^e , donde, en general, se verifica que $v_V^e \neq v_H^e$.

Para responder desde un punto de vista riguroso si las magnitudes evaluadas a partir de de la aplicación de las ecuaciones (2.89) y (6.3) son iguales o diferentes, basta recurrir, por ejemplo, a los resultados del ítem 3.3.2.3 donde se describe la ocurrencia simultánea de las rutas de Volmer-Tafel y Volmer-Heyrovsky para la *her*. La ecuación (3.49) describe la dependencia del dominio tafeliano que se verifica a altos sobrepotenciales, para cualquier valor de j_L ,

$$j(\eta) = -F \left(v_V^e \frac{(1-\theta^*)}{(1-\theta^e)} + v_H^e \frac{\theta^*}{\theta^e} \right) e^{-(1-\alpha)f\eta} \quad (3.49)$$

la cual da lugar a la existencia de un dominio tafeliano con una pendiente de $b = 2,3026 RT/(1-\alpha)F$ y conduce a la siguiente expresión de j_{exp}^o ,

$$j_{exp}^o = F \left(v_V^e \frac{(1-\theta^*)}{(1-\theta^e)} + v_H^e \frac{\theta^*}{\theta^e} \right) \quad (3.51)$$

que resulta absolutamente diferente al valor obtenido de reemplazar la expresión de la resistencia de polarización de equilibrio (3.56) en la ecuación (6.3)

$$j^o = 2F \left[\frac{v_V^e v_H^e + v_V^e v_T^e + v_T^e v_H^e}{4v_T^e + v_H^e + v_V^e} \right] \quad (6.7)$$

donde surge que $j^o \neq j_{exp}^o$. Sin embargo, existe otro problema, ya que la ecuación (6.3) surge de una descripción aproximada, mediante la ecuación de Butler-Volmer, del comportamiento $j = j(\eta)$ alrededor del equilibrio. Consecuentemente, la ecuación (6.7) se puede considerar una forma aproximada para describir j^o . La respuesta rigurosa a este problema fue dada anteriormente [118], analizando la dependencia cinética de la HER alrededor del potencial de equilibrio, donde se demostró que las expresiones rigurosas son,

$$j^o = 2F \left[\frac{v_V^e v_H^e + v_V^e v_T^e + v_T^e v_H^e}{2v_T^e + v_H^e + v_V^e} \right] \quad (6.8)$$

$$j^o = \left. \frac{v_m}{2f R_p^{\text{exp}}} = \frac{v_m}{2f} \frac{\partial j^{\text{exp}}}{\partial \eta} \right)_{\eta=0} \quad (6.9)$$

en las que v_m representa el número estequiométrico medio [118],

$$v_m = \left[\frac{4v_T^e + v_H^e + v_V^e}{2v_T^e + v_H^e + v_V^e} \right] \quad (6.10)$$

el cual queda definido en el intervalo $1 \leq v_m \leq 2$. Si bien éste puede ser visto como un factor de corrección de la ecuación (6.7), por otra parte, tiene un profundo valor conceptual ya que, como su nombre lo indica, representa un valor medio entre los números estequiométricos de las etapas elementales involucradas en las rutas de Volmer-Heyrovsky ($v = 1$) y de Volmer-Tafel ($1 \leq v \leq 2$).

Si ahora se analiza la *hor* operando bajo control activado, se arriba a una conclusión similar. En este caso, la ecuación (3.36) describe la dependencia del dominio tafeliano que se verifica a altos sobrepotenciales,

$$j = \frac{Fv_H^e}{(1-\theta^e)} e^{\alpha f \eta} \quad (3.36)$$

y brinda el j_{exp}^o que presenta la siguiente dependencia con los parámetros cinéticos elementales,

$$j_{\text{exp}}^o = \frac{Fv_H^e}{(1-\theta^e)} = \frac{j^o}{(1-\theta^e)} \quad (6.11)$$

que es diferente a todas las expresiones anteriores.

Del análisis precedente surge que el concepto usual de densidad de corriente de intercambio de la HER carece de sentido. Es importante resaltar que muchos estudios realizados con el fin de encontrar una relación entre j_{exp}^o y la energía libre estándar de adsorción han concluido en la denominada *curva volcán* [74,75,119]. Es interesante hacer notar que los j_{exp}^o utilizados en dichos estudios no reflejan acabadamente la HER, no sólo porque no está claro qué representan realmente (como se desprende del análisis precedente) sino que además está la incertidumbre de su determinación (ver ítem 1.2.2). Claramente este es un aspecto de la HER que aún merece atención y, en principio, parecería más apropiado

analizar la magnitud $j_i^o = 2Fv_i^e$ ($i=V,H$) o v_T^e , obtenidos mediante la aplicación del formalismo desarrollado. Queda claro entonces que ésta es una tarea pendiente.

6.3.2 Resistencia de polarización de equilibrio vs. actividad electrocatalítica

Una pregunta que surge naturalmente a esta altura del desarrollo de la tesis está relacionada con la capacidad argumental de la resistencia de polarización de equilibrio para describir la actividad electrocatalítica de un material electrocatalítico. Si bien parece ambicioso que un único parámetro resuma las propiedades cinéticas de un mecanismo de reacción, también es cierto que éste involucra todas las velocidades de equilibrio de las etapas elementales de la HER.

Para responder a esta inquietud se considerarán los parámetros evaluados para la HER sobre platino a partir del estudio de la *hor* [120], que permitieron acceder a un valor de la resistencia de polarización de equilibrio de $R_p^o = 0,0636 \Omega \text{ cm}^2$, siendo en este caso las velocidades de equilibrio $v_V^e = 4,86 \cdot 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, $v_H^e = 4,86 \cdot 10^{-10} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$, $v_V^e = 3,239 \cdot 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ y $\theta^e = 1,55 \cdot 10^{-7}$. A partir de esta información se procedió a determinar pares de valores (v_H^e, v_T^e) que satisfagan la ecuación (3.57),

$$R_p^o = \frac{RT}{2F^2} \left[\frac{4v_T^e + v_H^e + v_V^e}{v_V^e v_H^e + v_V^e v_T^e + v_T^e v_H^e} \right] \quad (3.57)$$

Tabla 6.1: Pares de valores (v_H^e, v_T^e) que satisfacen la ecuación (3.57).

| $v_H^e / \text{mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ | $v_T^e / \text{mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ |
|---|---|
| $4.86 \cdot 10^{-10}$ | $3.238 \cdot 10^{-6}$ |
| $4.86 \cdot 10^{-9}$ | $3.215 \cdot 10^{-6}$ |
| $4.86 \cdot 10^{-8}$ | $2.986 \cdot 10^{-6}$ |
| $2.43 \cdot 10^{-7}$ | $2.123 \cdot 10^{-6}$ |
| $4.86 \cdot 10^{-7}$ | $1.956 \cdot 10^{-6}$ |
| $7.29 \cdot 10^{-7}$ | $6.794 \cdot 10^{-7}$ |
| $9.72 \cdot 10^{-7}$ | $1.871 \cdot 10^{-7}$ |

La Tabla 6.1 ilustra siete pares de valores evaluados marcadamente diferentes, los que permitirán a través de las ecuaciones (3.31) y (3.32) describir las dependencias $j=j(\eta)$ del proceso bajo control activado. El primer hecho que debe resaltarse es que para conservar la constancia de R_p^o y v_V^e se requiere una fuerte variación de v_H^e y paralelamente una pequeña modificación, aunque en sentido inverso, de v_T^e .

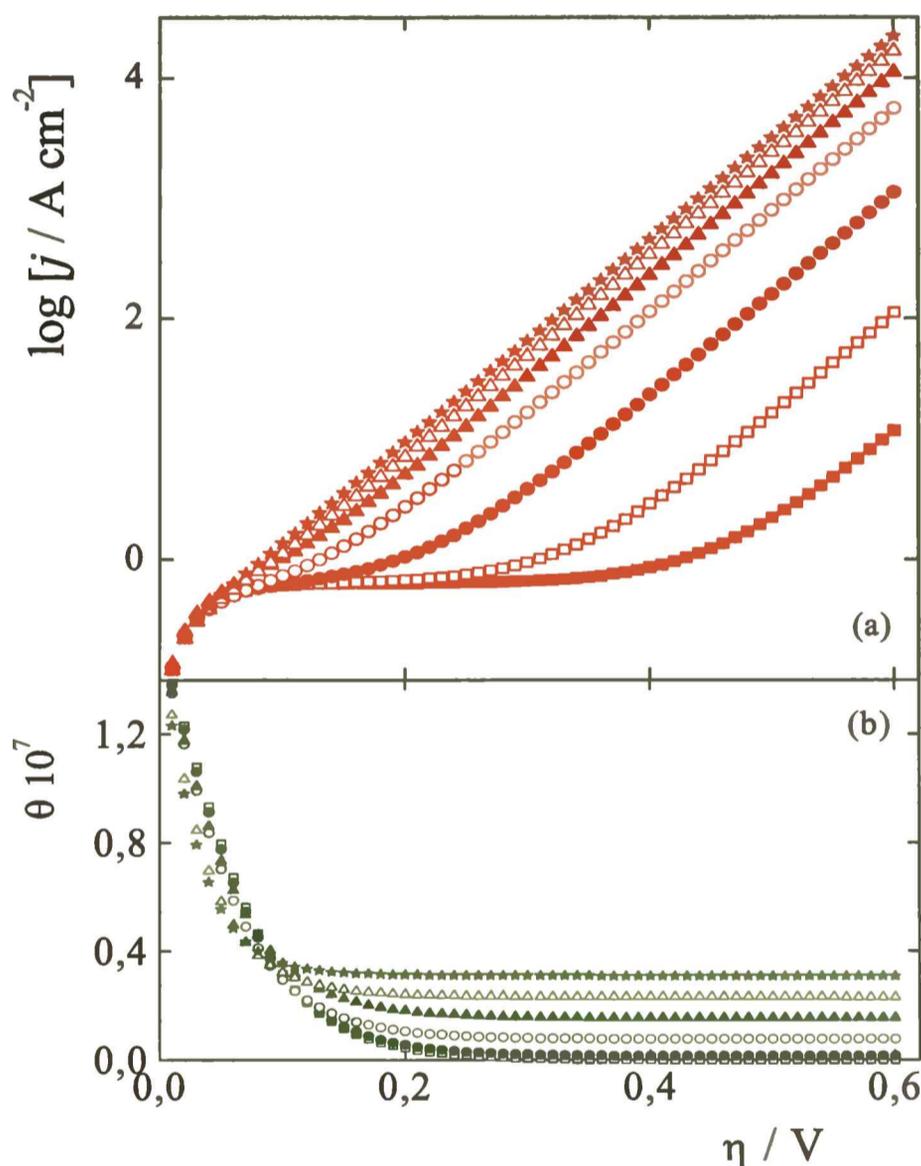


Figura 6.1

Dependencia $\log j(\eta)$ para la *hor* (v_i^e en $\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). $v_V^e = 4,86 \cdot 10^{-6}$;
 $R_p^o = 0,0636 \Omega \text{ cm}^2$. (★) $v_H^e = 9,72 \cdot 10^{-7}$, $v_T^e = 1,87 \cdot 10^{-7}$;
 $(\Delta) v_H^e = 7,29 \cdot 10^{-7}$, $v_T^e = 6,79 \cdot 10^{-7}$; $(\blacktriangle) v_H^e = 4,86 \cdot 10^{-7}$, $v_T^e = 1,95 \cdot 10^{-6}$;
 $(\circ) v_H^e = 2,43 \cdot 10^{-7}$, $v_T^e = 2,12 \cdot 10^{-6}$; $(\bullet) v_H^e = 4,86 \cdot 10^{-8}$, $v_T^e = 2,98 \cdot 10^{-6}$;
 $(\square) v_H^e = 4,86 \cdot 10^{-9}$, $v_T^e = 3,21 \cdot 10^{-6}$; $(\blacksquare) v_H^e = 4,86 \cdot 10^{-10}$, $v_T^e = 3,23 \cdot 10^{-6}$.

Las dependencias $j=j(\eta)$ correspondientes a los siete casos evaluados se muestran en la Figura 6.1 para el caso de la *hor* y en la Figura 6.2 para la *her*.

La Figura 6.1 muestra cómo manteniendo constantes la resistencia de polarización de equilibrio y la velocidad de equilibrio de la etapa de Volmer, cambia drásticamente la

dependencia $j=j(\eta)$, siendo en este caso mucho más significativa la influencia del aumento de la velocidad de equilibrio de la etapa de Heyrovsky. En otras palabras, *la ruta de Tafel-Volmer hace más lenta la cinética del proceso*, como se aprecia cuando la ruta de Heyrovsky-Volmer presenta una contribución despreciable ($0,0 < \eta / V < 0,35$), donde se puede observar claramente la densidad de corriente límite cinética característica de esta ruta. Nótese que a partir de la ecuación (3.26) se puede evaluar este valor, el cual resulta $j_{\text{lim}}^{\text{cin}}=0,6233 \text{ A cm}^{-2}$, cuyo logaritmo es $\log j_{\text{lim}}^{\text{cin}}=-0,2053$, coincidente con lo mostrado en la Figura 6.1.

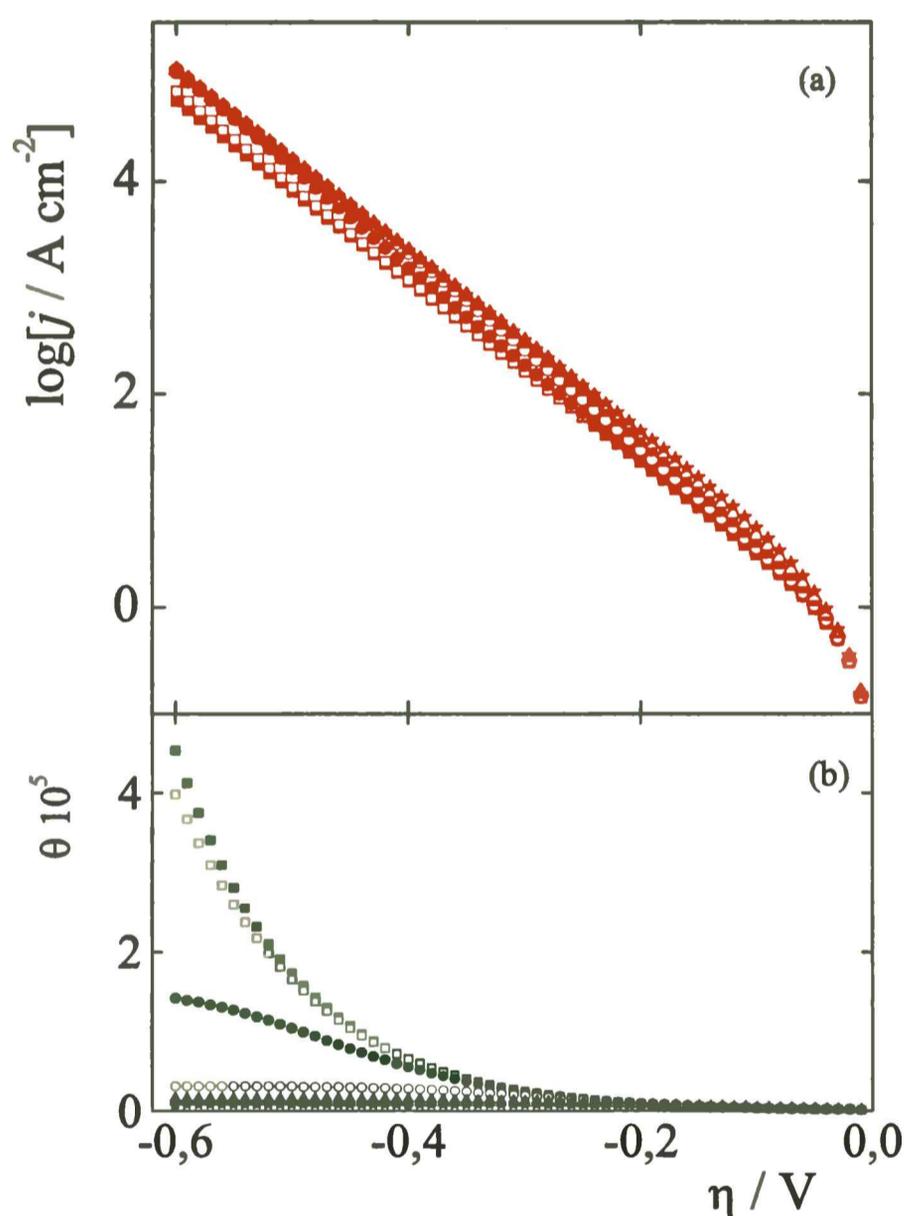


Figura 6.2

Dependencia $\log j(\eta)$ para la *her* (v_i^e en $\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$). $v_V^e=4,86 \cdot 10^{-6}$;
 $R_p = 0,0636 \Omega \text{ cm}^2$. (★) $v_H^e=9,72 \cdot 10^{-7}$, $v_T^e=1,87 \cdot 10^{-7}$;
 (△) $v_H^e=7,29 \cdot 10^{-7}$, $v_T^e=6,79 \cdot 10^{-7}$; (▲) $v_H^e=4,86 \cdot 10^{-7}$, $v_T^e=1,95 \cdot 10^{-6}$;
 (○) $v_H^e=2,43 \cdot 10^{-7}$, $v_T^e=2,12 \cdot 10^{-6}$; (●) $v_H^e=4,86 \cdot 10^{-8}$, $v_T^e=2,98 \cdot 10^{-6}$;
 (□) $v_H^e=4,86 \cdot 10^{-9}$, $v_T^e=3,21 \cdot 10^{-6}$; (■) $v_H^e=4,86 \cdot 10^{-10}$, $v_T^e=3,23 \cdot 10^{-6}$.

Por otra parte, en el caso de la rama catódica, mostrada en la Figura 6.2, el efecto no es tan drástico como en el caso anterior aunque también se aprecia un efecto sobre la actividad electrocatalítica. Puede observarse también aquí que la mayor actividad electrocatalítica se corresponde con los mayores valores de la velocidad de equilibrio de la etapa de Heyrovsky.

6.3.3 Cubrimiento de equilibrio vs. actividad electrocatalítica

Como se mencionó en el ítem anterior la resistencia de polarización *per se* no define la actividad electrocatalítica de un material, más allá de que se involucren en su definición las velocidades de equilibrio de las tres etapas elementales consideradas. En realidad, para definir la actividad electrocatalítica resta considerar el factor que precisamente la caracteriza, esto es la disponibilidad de la superficie del material de electrodo para la adsorción del intermediario de reacción. Para ello, se recurre al cubrimiento superficial de equilibrio (θ^e), lo cual nos lleva a la siguiente pregunta ¿cuál es el efecto de una modificación del cubrimiento de equilibrio sobre la actividad electrocatalítica del material?

Para responder a esta pregunta se simularán las dependencias del $\log j(\eta)$ en todo el dominio de la HER utilizando los siguientes parámetros cinéticos: $v_V^e = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_H^e = 10^{-12} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, $v_T^e = 2,25 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ y cubrimientos de equilibrio variando entre $10^{-4} \leq \theta^e \leq 0,40$.

La Figura 6.3 muestra la simulación correspondiente a cinco cubrimientos de equilibrio, pudiéndose apreciar inmediatamente que la condición que favorece la *hor* es precisamente la más desfavorable para la *her*. Concretamente en el caso de la *hor* el incremento de θ^e produce un aumento sustantivo de la corriente límite cinética (nótese que la simulación corresponde al caso del proceso bajo control activado, o sea, $j_L \rightarrow \infty$, lo cual es entendible en el marco de las ecuaciones deducidas en este trabajo, ya que, debido al bajo valor de v_H^e , su influencia para $\eta < 0,20 \text{ V}$ se puede considerar despreciable y, consecuentemente, el comportamiento cinético quedará gobernado por la ruta de Tafel-Volmer. En estas condiciones debería alcanzarse la meseta correspondiente a la corriente límite cinética de T-V,

$$j_{\max.}^{cin} = \frac{2Fv_T^e}{(1-\theta^e)^2} \quad (3.26)$$

por lo cual, en este caso, un incremento de θ^e producirá un aumento de la densidad de corriente, tal como se observa en la simulación mostrada en la Figura 6.3.

El fenómeno opuesto se verifica en el caso de la *her* donde claramente se aprecia que el aumento de θ^e produce una disminución significativa de la velocidad de reacción. La causa de ello también radica en la densidad de corriente límite cinética que caracteriza la *her*, ya que en las condiciones analizadas nuevamente la contribución de la ruta de V-H es despreciable frente a la de V-T. Queda claro entonces que a medida que el cubrimiento de equilibrio crece, la corriente límite cinética disminuye, según lo establece la expresión oportunamente deducida,

$$j_{\max.}^{cin} = \frac{2Fv_T^e}{\theta^{e^2}} \quad (3.41)$$

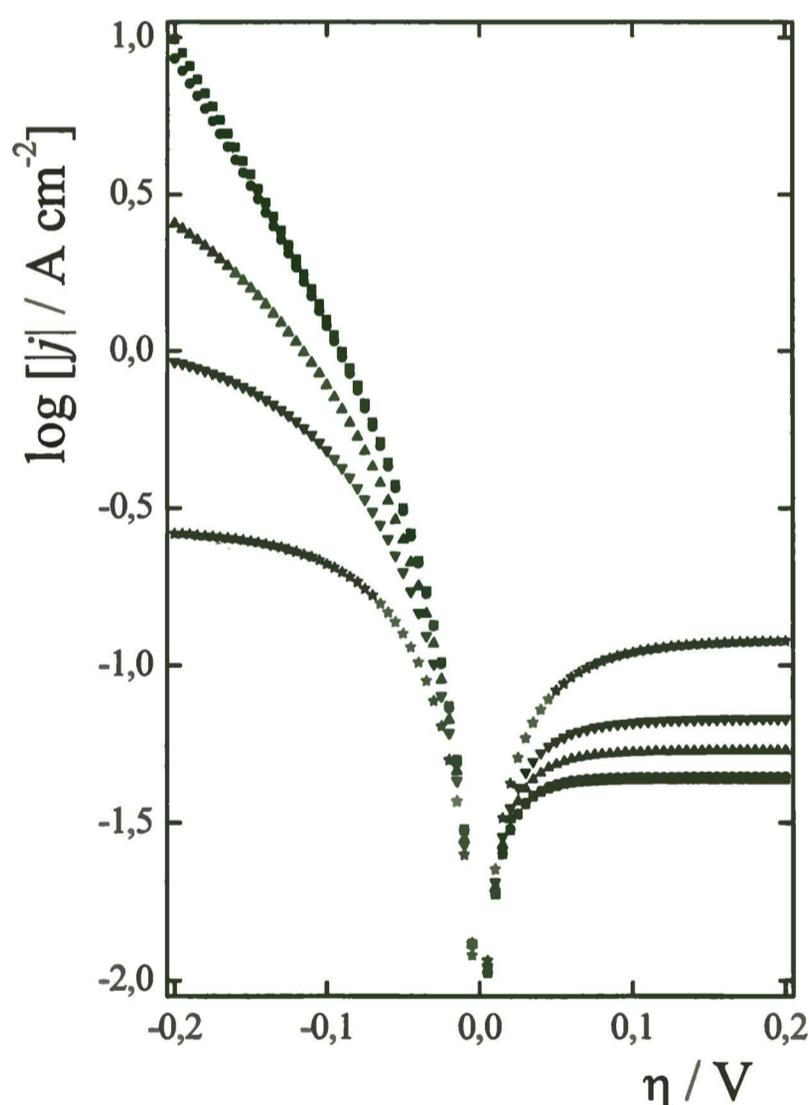


Figura 6.3

Efecto del cubrimiento de equilibrio sobre $j(\eta)$, $v_V^e = 2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$; $v_H^e = 10^{-12} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$; $v_T^e = 2,25 \cdot 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$; θ^e : (★) 0,40; (▼) 0,20; (▲) 0,10; (●) 10^{-2} ; (■) 10^{-4} .

Se puede concluir entonces que un material como el paladio en su forma β podría ser un buen electrocatalizador para la *hor*, mejor que su forma α , pero no puede esperarse similar comportamiento para la *her*.

En suma, *los parámetros que optimizan la HER en la dirección anódica (hor), no son necesariamente los mismos que la optimizan en la dirección opuesta (her).*

6.4 Limitaciones del formalismo desarrollado

Si bien es cierto que se ha tratado el mecanismo universalmente aceptado para la HER en forma rigurosa desde un punto de vista cinético, quedan algunos aspectos que pueden ser considerados como factores limitantes para su aplicación. En este sentido existen diversos aspectos que pueden mejorarse como ser el reemplazo de la isoterma de adsorción de Langmuir por otra que contemple la existencia de interacciones, como la de Frumkin, para describir el comportamiento del intermediario de reacción. Otro aspecto está relacionado con la consideración de problemas difusionales de los protones y de la disociación del agua en medios de baja acidez, así como de la dependencia del potencial zeta en las expresiones cinéticas de las etapas elementales. Los mismos podrían mejorar la interpretación de los resultados experimentales, aunque también aumentarían la complejidad algebraica del sistema de ecuaciones a analizar. Por lo tanto se considera que, más allá de las limitaciones que serán analizadas a continuación, se ha desarrollado un formalismo novedoso para tratar la cinética de la HER.

6.4.1 Descripción del comportamiento del intermediario adsorbido

Se puede apreciar en la bibliografía que, cuando se aplica el criterio de etapa determinante de velocidad de reacción (edv), en raras ocasiones [61,121] se recurre a la descripción del comportamiento del intermediario de reacción mediante un modelo diferente al de Langmuir. En esos casos se usan generalmente las isotermas de adsorción tipo Temkin o Frumkin [61,121]. Sin embargo, en el contexto en que son empleadas surgen algunas incertidumbres que hacen fuertemente cuestionable la interpretación de los resultados experimentales [68]. Por otra parte, en estudios recientes [6,122,123], donde las aproximaciones cinéticas son menores (no se considera edv aunque se suponen irreversibles las etapas de Tafel y Heyrovsky), salvo un caso [14], no se ha considerado otro tipo de adsorción que no fuese la de Langmuir.

Está claro que estos hechos no justifican la validez del empleo de la descripción de Langmuir, más aún sería particularmente difícil justificar su uso en el caso de la *her*, donde el cubrimiento superficial del intermediario adsorbido puede alcanzar valores elevados. En estas circunstancias, la opción más sencilla disponible para afrontar esta limitación sería recurrir a una descripción tipo Frumkin [18,68]. Ello implicaría reescribir las ecuaciones (3.16a-c) involucrando un factor de corrección [18,68] del tipo $e^{\lambda u(\theta-\theta^e)}$, donde λ representa el factor de simetría del proceso de adsorción y u la energía de interacción. Por otra parte, se puede apreciar que esto implica la aparición de nuevos parámetros (λ, u) en la descripción cinética de la HER.

6.4.2 Contribución difusional del protón

Existe una razón básica por la cual se consideró solamente la contribución difusional del hidrógeno molecular en la HER y ello se debe a que, desafortunadamente, cualquiera sea el medio donde se intente llevar a cabo la reacción, la solubilidad del hidrógeno molecular es muy baja y, por ende, la contribución difusional es apreciable. Por otra parte, si el ambiente donde interesa desarrollar esta reacción está relacionado con el almacenamiento y conversión de energía (electrólisis de agua o celdas de combustible), es indudable que se requieren medios altamente conductores lo cual se logra en soluciones muy ácidas o muy alcalinas. En este aspecto, debe señalarse que las ecuaciones derivadas siguen siendo aplicables al caso de la HER en medio alcalino.

Contrariamente, si se desea conocer o aplicar estas ecuaciones al caso de procesos de corrosión en medios con pH cercanos a la neutralidad, obviamente deberá considerarse la descarga del agua y/o la difusión del protón.

6.4.3 Corrección por variación del potencial zeta

Otro aspecto también usualmente ignorado, aunque implícitamente aceptado, es la independencia del potencial zeta con la diferencia de potencial aplicada a la interfaz. Si bien bajo determinadas condiciones experimentales tal aproximación es razonable (electrolito soporte concentrado), se puede completar el estudio incorporando un segundo factor de corrección a las expresiones cinéticas (3.16a-c) [124,125]. En tal caso, se requerirá además de una expresión que describa la doble capa eléctrica.

6.5 Requisitos para el estudio experimental de la HER

El estudio cinético de la HER requiere ciertas condiciones experimentales para que la dependencia $j^{\text{exp}}(\eta)$ pueda ser interpretada en términos de las ecuaciones derivadas. Los aspectos básicos serán considerados a continuación.

6.5.1 Concentración de hidrógeno molecular

La ausencia de hidrógeno molecular en la solución de electrolito, o más aún el burbujeo de un gas inerte (nitrógeno, argón), durante el estudio experimental de la *her* produce serias desviaciones en la dependencia experimental $j^{\text{exp}}(\eta)$. Para ilustrar este hecho, se muestran en la Figura 6.4 los resultados obtenidos con un electrodo de disco rotante de platino operado a 3600 rpm en medio H_2SO_4 0,5 M a 25 °C.

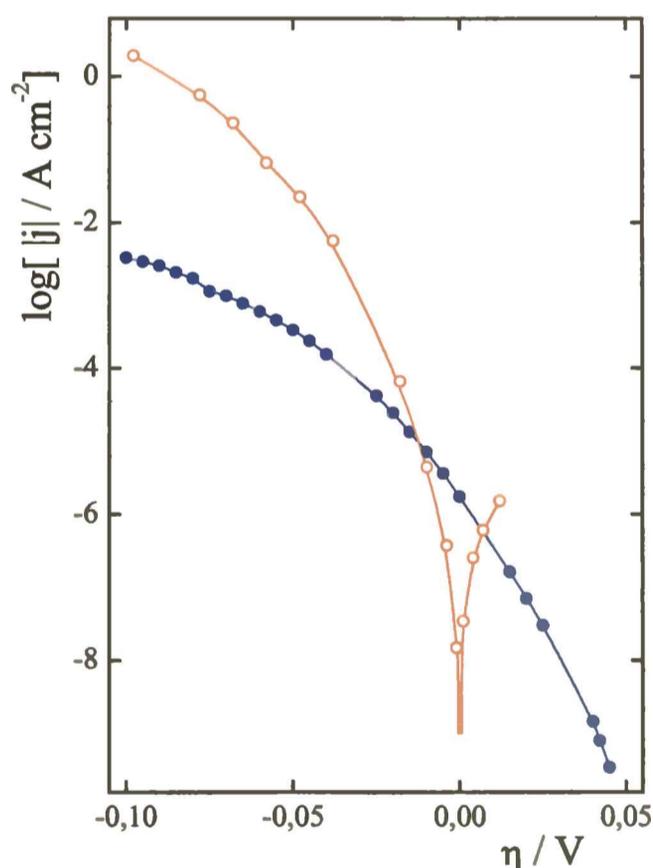


Figura 6.4

Dependencia experimental $\log j(\eta)$ para la HER sobre electrodo de Pt de disco rotante a 3.600 rpm, medio H_2SO_4 0,5 M saturado con (●) N_2 , (○) H_2

Los potenciales son referidos al del electrodo de burbuja de hidrógeno en el mismo medio. Se puede apreciar claramente que cuando la solución está saturada con hidrógeno se

define el potencial reversible, mientras que cuando la solución está saturada con nitrógeno el potencial no está definido ($E^e \rightarrow \infty$). En este último caso, la dependencia experimental puede exhibir dominios que erróneamente se puedan interpretar como tafelianos, lo cual conduce a serios errores de interpretación [43-45].

En el caso de la *hor* se requiere garantizar la concentración de saturación del hidrógeno en la solución. Esta condición no es fácilmente obtenible y requiere de un apropiado diseño del dispositivo saturador, ya que la condición de equilibrio entre el hidrógeno molecular en la fase gaseosa a una dada presión parcial y el hidrógeno disuelto en la solución es difícil de lograr.

6.5.2 Pureza de la solución

La dependencia $j^{\text{exp}}(\eta)$ de estado estacionario sobre materiales con alta actividad electrocatalítica presenta un fuerte proceso de inhibición cuando el medio contiene impurezas. El uso de electrodos que puedan definir altos valores de densidades de corriente límite difusionales requiere un estricto control de la pureza de la solución electrolítica, la cual debe ser verificada antes de cada experiencia *in situ* mediante un electrodo de Pt. Sólo de esta forma es posible obtener resultados reproducibles. Con el objeto de verificar la pureza del medio se puede aplicar un programa de potenciales, el cual implica mantener el potencial a un determinado valor durante un cierto período de tiempo (10 min o más) donde se adsorben posibles impurezas presentes, y luego producir un barrido potenciodinámico anódico y posterior retorno, con el objeto de verificar la ausencia de un proceso de electrodesorción anódico o de inhibición de la electroadsorción/desorción de hidrógeno.

6.5.3 Morfología superficial del electrodo

La evaluación de los parámetros cinéticos a partir de la dependencia $j^{\text{exp}}(\eta)$ requiere el cumplimiento de las hipótesis que, explícita o implícitamente, han sido realizadas en la deducción de las expresiones cinéticas utilizadas. En este sentido, se debe tener presente que la corriente que se mide experimentalmente es en realidad la integración, a lo largo de toda la superficie del electrodo (S), de la velocidad de reacción local $j[\eta(x, y, z)]$. Consecuentemente la densidad de corriente experimental resulta,

$$j^{\text{exp}}(\eta) = \frac{\int_S j[\eta(x, y, z)] dS}{\int_S dS} \quad (6.12)$$

la cual *sólo es compatible* con las expresiones cinéticas, tanto sean rigurosas como aproximadas, si se verifica que,

$$j^{\text{exp}}(\eta) = j(\eta) \quad (6.13)$$

Esta conducta puede observarse en electrodos lisos (con algún reparo), pero nunca en electrodos porosos o con elevados factores de rugosidad.

Los electrodos porosos son sistemas muy complejos donde los gradientes de concentración de reactivos y productos, los efectos óhmicos, la oclusión de gases, etc. produce significativas variaciones de la densidad de corriente local y, consecuentemente, la dependencia $j^{\text{exp}}(\eta)$ se aparta fuertemente de la situación ideal dada en la ecuación (6.13). Por consiguiente, la determinación de parámetros cinéticos a partir de electrodos porosos requiere disponer de modelos adecuados que contemplen procesos tales como la difusión, migración, etc., dentro de la matriz porosa. En este sentido vale la pena recordar que las pendientes de Tafel que aparentan verificarse en este tipo de electrodos están fuertemente distorsionadas respecto de aquellas mecanísticamente significativas que corresponden al material bajo estudio [37].

6.6 Naturaleza del intermediario de reacción

Existe un acuerdo casi generalizado acerca de que el intermediario de la reacción de desprendimiento de hidrógeno en metales nobles es diferente del observado mediante voltamperometría cíclica, conocido como hidrógeno depositado a subpotenciales (H_{UPD}). Esta nueva forma de hidrógeno adsorbido fue denominada hidrógeno depositado a sobrepotenciales (H_{OPD}).

El análisis de la Figura 6.4 contribuye a discernir si el H_{UPD} puede ser el intermediario de la HER. Para ello se considera, en primer lugar, la dependencia $j^{\text{exp}}(\eta)$ correspondiente a la solución saturada con nitrógeno, donde puede observarse que con $\eta = 0,055$ V se mide una corriente de $j \cong 10^{-10}$ A cm^{-2} y, en el potencial de equilibrio, $j \cong 10^{-6}$ A cm^{-2} . Teniendo en cuenta que la experiencia se realizó en ausencia de hidrógeno en solución, se puede concluir inmediatamente que el potencial reversible del electrodo de platino se encuentra altamente

desplazado ($E^e \rightarrow \infty$) respecto del correspondiente al electrodo de referencia. Por lo tanto, si el H_{UPD} fuese el intermediario de la HER, *se debería observar la ocurrencia de la her* cuando comenzara a aparecer el H_{UPD} , lo cual no ocurre. Un análisis similar puede ser hecho sobre un voltamperograma realizado sobre el mismo electrodo en idéntico medio. Este mostraría que el dominio de potenciales donde se observa el H_{UPD} corresponde a $0 < E / V < 0,35$; sin embargo, el sobrepotencial al cual se encuentra sometido el electrodo es altamente catódico ($\eta \rightarrow -\infty$), precisamente por la ausencia de hidrógeno. Esto puede ser debido a que la energía de adsorción del H_{UPD} es tan alta que torna despreciable la desorción por las etapas de Tafel o Heyrovsky. Se concluye, por lo tanto, que el intermediario de la HER es otro tipo de hidrógeno más débilmente adsorbido, que como se mencionó se denomina H_{OPD} .

Cabe preguntarse entonces dónde se adsorbe el H_{OPD} y dónde el H_{UPD} . La respuesta no es sencilla pero se intentará clarificar la situación en base a los aspectos desarrollados en el Capítulo 5.

Tal como surge de la evidencia electroquímica experimental existen dos tipos bien diferenciados de hidrógeno adsorbido. El más fuertemente adsorbido denominado H_{UPD} , que al potencial de equilibrio de la HER alcanza prácticamente un cubrimiento unitario, y el H_{OPD} , que se hace visible con la aparición de la corriente faradaica, tanto en la experiencia de estado estacionario (Figura 6.4) como voltamperométricamente a potenciales $E \leq 0,06$ V. Cuando se analizan las evidencias espectroscópicas descritas en el Capítulo 5 se observa una notoria coincidencia, ya que la existencia de una forma de hidrógeno adsorbida “on top” parece ser el común denominador [77,109-114]. Esta se detecta en el dominio de potenciales $E \leq 0,10$ V y se asigna al intermediario de la *her* que corresponde al denominado H_{OPD} . Por otra parte, en un trabajo muy reciente [77] se avanza aún más y se afirma no sólo que el H_{OPD} corresponde a átomos de hidrógeno “on top”, sino que la *her* se produce a bajos sobrepotenciales a través de la ruta de Volmer-Tafel, lo cual está en concordancia con las conclusiones obtenidas en esta tesis a partir del formalismo desarrollado.

Resta responder a la pregunta acerca de dónde se ubican los sitios UPD para la electrodeposición a subpotenciales. La respuesta puede parecer atrevida, aunque toda la evidencia que se dispone indicaría que los sitios UPD se ubicarían a nivel de subfase o al menos en un plano cercano al de la primera capa de átomos metálicos. Esta afirmación está también apoyada por la ausencia de evidencia espectroscópica del H_{UPD} .

Se puede concluir entonces que la HER se verifica con átomos de hidrógeno adsorbidos “on top” como intermediarios de reacción, mientras que los adsorbidos a

subpotenciales se encuentran en otro tipo de sitios, que son ajenos a la cinética de la HER. En este contexto se pueden describir los procesos superficiales que se verifican en la superficie electródica mediante las siguientes reacciones,



Se puede apreciar que la reacción (6.14d), perceptible durante transitorios de corriente o potencial, alcanza su condición de equilibrio en experiencias de estado estacionario con un cubrimiento superficial $\theta_{UPD}^e(\eta)$ que depende del potencial.

Finalmente, se debe destacar que $\theta_{UPD}^e(\eta)$ es fuertemente dependiente de la naturaleza del material de electrodo; así, por ejemplo, en el potencial reversible de la HER el Pt y el Pd presentan un $\theta_{UPD}^e(\eta) \cong 1$; sin embargo, en el caso del Au se tiene $\theta_{UPD}^e(\eta) \cong 0$.

Capítulo 7

Conclusiones

Recent progress in the kinetic analysis of the hydrogen electrode reaction in steady state

María R. Gennero de Chialvo and Abel C. Chialvo*

Programa de Electroquímica Aplicada e Ingeniería Electroquímica (PRELINE), Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina

ABSTRACT

The hydrogen electrode reaction (HER) has been subjected to numerous studies, theoretical and experimental, which agree in that on metallic electrodes the reaction takes place through the elementary steps of Volmer, Heyrovsky and/or Tafel. Diverse procedures with different levels of approximations were employed (rate determining steps, neglect of the backward reaction, etc.) for the evaluation of the kinetic parameters from the current-potential experimental dependences under steady state on different type of substrates (smooth, porous, microelectrodes, etc.). Nevertheless, the kinetic studies were limited basically to the hydrogen evolution reaction (*her*), which implies the characterization of the HER only in the cathodic overpotentials region. Then, the hydrogen oxidation reaction (*hor*) was much less studied and moreover, it continues being considered by many authors under pure diffusion control. This means that the rate of the activated oxidation reaction is infinite, which is opposed with the observed reaction rates for the *her*, violating the principle of microscopic reversibility. Therefore, the usual methodologies are analysed. Then, a more rigorous kinetic treatment is described, which takes into account that the reaction mechanism is unique and independent of its evaluation in the cathodic (*her*) or anodic (*hor*) overpotentials region

or else if it is analysed around the equilibrium potential through the polarization resistance. Finally, the requirements that should be satisfied for the design of the experiments for the evaluation of the kinetic parameters are also considered.

KEYWORDS: hydrogen electrode reaction, kinetic parameters

1. INTRODUCTION

The hydrogen electrode reaction (HER) describes the transformation between the oxidized species proton in acid solutions (or water in alkaline media) and the reduced species molecular hydrogen. Therefore, in acid solutions it is expressed as,



and in alkaline media,



When the direct reaction prevails, it has been historically denominated hydrogen evolution reaction (*her*). In this case proton (or water) is the reagent, the reaction rate is determined by the elementary steps and it is said that it operates under activated control conditions. Contrarily, when the inverse reaction prevails, it is called hydrogen oxidation reaction (*hor*). In this case the low reagent concentration (low solubility of the molecular hydrogen) makes that its flow toward the electrode surface governs the reaction rate (mass transfer control).

*Corresponding author: Abel César Chialvo, PRELINE Facultad de Ing. Química (UNL), Santiago del Estero 2829, (S3000AOM) Santa Fe, Argentina
schialvo@fiqus.unl.edu.ar

El estudio realizado se orientó, desde un punto de vista básico, tanto a la formulación analítica de la dependencia de la velocidad de reacción con el potencial como a la comprensión de los fenómenos involucrados en la reacción del electrodo de hidrógeno. Como resultado se accedió a un formalismo único, independiente de la dirección de la reacción (anódica o catódica) en que se analice la HER, que permite evaluar todos los parámetros cinéticos que caracterizan las etapas elementales del mecanismo de reacción.

Desde un punto de vista aplicado, el análisis de las dependencias obtenidas permite avanzar en el desarrollo de criterios de selección de materiales de electrodo para procesos industriales que involucran a la HER, como lo son la conversión electroquímica de energía en celdas de combustibles de hidrógeno-oxígeno y la producción de hidrógeno en celdas de electrólisis de agua, entre otros.

Se logró desarrollar un *formalismo único* para describir la cinética de la HER en el dominio de potenciales que abarca desde el desprendimiento de hidrógeno (*her*) hasta su electrooxidación (*hor*) mediante un único conjunto de ecuaciones. Éste incorpora la contribución difusional del hidrógeno molecular, tanto en la dirección anódica como catódica, como parámetro imprescindible para el análisis cinético.

A lo largo del desarrollo de este trabajo de tesis fueron surgiendo diferentes resultados y/o conclusiones que se resumen en el listado que se brinda a continuación.

- El formalismo desarrollado, a diferencia de los procedimientos preexistentes, permite acceder a los parámetros cinéticos que caracterizan las etapas elementales de reacción del mecanismo de Volmer-Heyrovsky-Tafel mediante el análisis de resultados experimentales correspondientes a los dominios anódico (*hor*), catódico (*her*) y del comportamiento alrededor del potencial de equilibrio.
- Se demostró la inaplicabilidad del método de Levich-Koutecky (L-K) para la evaluación de la dependencia $j(\eta, j_L \rightarrow \infty)$. Este resultado es extremadamente crítico, ya que el método L-K es usualmente empleado para el análisis de la cinética de la *hor*. Se debe hacer notar aquí que, en el dominio de j_L experimentalmente accesible la dependencia teórica rigurosa del diagrama de L-K es prácticamente lineal, pero esta conducta no se verifica a j_L mayores y, por lo tanto, la *extrapolación lineal* resulta incorrecta.

- Se predijo la posibilidad de que la *her* defina una meseta en la dependencia $j^{exp}(\eta, j_L)$ como consecuencia de la anulación del cubrimiento superficial del intermediario de reacción con el aumento del sobrepotencial, antes de que la concentración superficial de hidrógeno molecular sea nula. Los resultados experimentales obtenidos posteriormente por otros autores permitieron verificar esta predicción.
- La corriente límite difusional de oxidación del hidrógeno molecular (j_L) sólo es alcanzable en la ruta de Heyrovsky-Volmer o cuando operan simultáneamente las rutas de Heyrovsky-Volmer y de Tafel-Volmer. En otras palabras, las corrientes límites observadas experimentalmente a diferentes j_L presentan una dependencia *lineal* del tipo L-K, aunque producen una ordenada al origen no nula cuando la etapa de Heyrovsky presenta una velocidad de equilibrio muy baja $v_H^e \leq 10^{-12} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.
- La existencia de dominios tafelianos con valores bajos de la pendiente de Tafel ($2,3026 RT/2F < b/V < 2,3026 RT/(2-\alpha)F$) en la *her* sólo es posible si el cubrimiento superficial de equilibrio es pequeño $\theta^e \leq 10^{-2}$. *Ésta es una condición necesaria pero no suficiente.*
- La modificación de un parámetro para favorecer la cinética de la *her* se traduce en general en una disminución de la correspondiente a la *her*, y viceversa. Este resultado es sumamente importante por cuanto establece que los requisitos deseables para el electrocatalizador anódico no son los mismos que para el catódico. Por ejemplo, para aumentar la actividad electrocatalítica de un material de electrodo para la *her* se debería lograr un aumento significativo del cubrimiento superficial de equilibrio por hidrógeno adsorbido, pero en este caso se estaría reduciendo drásticamente la actividad electrocatalítica para la *her*.
- Los dominios tafelianos que se observan a bajos sobrepotenciales están determinados *siempre* por la naturaleza del material de electrodo, contrariamente a lo que sucede a sobrepotenciales suficientemente altos donde *siempre* se verifica un comportamiento tafeliano común e independiente de la naturaleza del electrodo.

-
- Se lograron describir dependencias experimentales $j^{\text{exp}}(\eta)$ que no pueden ser interpretadas a través del análisis cinético clásico. En este sentido, se puede afirmar que todas las formas de dependencia conocidas han podido simularse.
 - Se dedujeron numerosas expresiones que contribuyen a un mejor análisis y comprensión de la cinética de la reacción del electrodo de hidrógeno.
 - Se aportaron evidencias electroquímicas para determinar la naturaleza de los sitios de adsorción del intermediario de la reacción del electrodo de hidrógeno.

BIBLIOGRAFÍA

1. S. Srinivasan, "Fuel Cells: From Fundamentals to Applications", Springer, New York, 2006.
2. J. O. M. Bockris, *Int. J. Hydrogen Energy* 24 (1999) 1.
3. J. R. Galvele, "Corrosión", Sec. Gral. O.E.A., USA, 1979.
4. M. Enyo en "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", Vol. 7, Eds. B.E. Conway, J.O' M. Bockris, E. Yeager, S.U. Khan, R.E. White, Plenum Press, USA, 1983.
5. V. Anantharaman, P. N. Pintauro, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 2729.
6. N.R. Elezovic, V.D. Jovic, N. V. Krstajic, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 5594
7. J.H. Chun, K.H. Ra, N.Y. Kim, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) E207.
8. N.M. Markovic, C.A. Lucas, V. Climent, V. Stamenkovic, P.N. Ross, *Surf. Sci.* 465 (2000) 103.
9. L. Bracar, B. E. Conway, *Int. J. Hydrogen Energy* 15 (1990) 701.
10. B. E. Conway, L. Bai, *Int. J. Hydrogen Energy* 11 (1986) 533.
11. B. E. Conway, L. Bai, *J. Electroanal. Chem.* 198 (1986) 149.
12. D.A. Harrington, B.E. Conway, *Electrochim. Acta* 32 (1987) 1703.
13. N.A. Assuncao, M.J. de Giz, G. Tremiliosi-Filho, E.R. Gonzales, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2794.
14. M. C. Tavares, S. A. S. Machado, L. H. Mazo, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 4359.
15. N. V. Krstajic, M. Popovic, B. Grgur, M. Vojnovic, D. Sepa, *J. Electroanal. Chem.* 512 (2001) 27.
16. M. Okido, J. K. Depo, G. A. Capuano, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 127.
17. M. Enyo, *Electrochim. Acta* 18 (1973) 155.
18. M. Enyo, *J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.* 25 (1977) 17.
19. A. Lasia, A. Rami, *J. Electroanal. Chem.* 294 (1990) 123.
20. A. Lasia, *Currents Topics in Electrochemistry* 2 (1993) 239.
21. K.J. Vetter, "Electrochemical Kinetics: Theoretical and Experimental Aspects", Academic Press, New York, 1967.
22. D. Jahn, W. Vielstich, *J. Electrochem. Soc.* 109 (1962) 849.
23. N.M. Markovic, S.T. Sarraf, H.A. Gasteiger, P.N. Ross Jr., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 3719.

24. T. Biegler, R. Woods, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 3502.
25. "Metal Hydrides: Fundamentals and Applications", Eds: M. V. C. Sastri, B. Viswanathan, S. Srinivasa Murthy, SpringerVerlag, India, 1998.
26. E. Gileadi, M. Fullenwider, J.O' Bockris, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 926.
27. R. Latanision, M. Kurkela, *Corrosion-NACE* 39 (1983) 174.
28. C.D. Kim, B.E. Wilde, *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971) 202.
29. L. Gao, B.E. Conway, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1681.
30. S. Qian, B. Conway, G. Jerkiewicz, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 94 (1998) 2945.
31. S. Qian, B. Conway, G. Jerkiewicz, *Phys. Chem.Chem. Phys.* 1 (1999) 2805.
32. B.V. Tilak, P.W. Lu, J.E. Colman, S. Srinivasan en "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", Vol. 2, Eds. J.O' M. Bockris, B.E. Conway, E. Yeager, R.E. White, Plenum Press, USA, 1980.
33. B.V. Tilak, A.C. Ramamurthy, B.E. Conway, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* 97 (1986) 359.
34. A. Kuhn, C. Mortimer, G. Bond, J. Lindley, *J. Electroanal. Chem.* 34 (1972) 1.
35. H. Kita, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 1095.
36. R. Frankental, P. Milner, *Corrosion* 42 (1986) 51.
37. B.V. Tilak, S. Venkatesh, S.K. Rangarajan, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 1977.
38. A. Lasia, *J. Electroanal. Chem.* 454 (1998) 115.
39. A. C. D. Angelo, A. Lasia, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3313.
40. N. Spataru, J. Le Helloco, R. Durand, *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 397.
41. R. Simpraga, L. Bai, B.E. Conway, *J. Appl. Electrochem.* 25 (1995) 628.
42. C. Fan, D. L. Piron, P. Paradis, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 2715.
43. H. Kita, S. Ye, Y. Gao, *J. Electroanal. Chem.* 334 (1992) 351.
44. K. Seto, A. Iannelli, B. Love, J. Lipkowski, *J. Electroanal. Chem.* 334 (1987)
45. E. Protopopoff, P. Marcus, *J. Vac. Sci. Technol. A* 5 (1987) 944.
46. J. H. Barber, B. E. Conway, *J. Electroanal. Chem.* 461 (1999) 80.
47. D. Pletcher en "Microelectrodes: Theory and Applications" Eds. M. Montenegro, M. Queiros, J. Daschbach, NATO ASI Series, Serie E: Applied Science, Vol.197, 1991.
48. A.N. Correia, A.S. Machado, *Electrochim. Acta* 43 (1998) 367.
49. A.N. Correia, A.S. Machado, L.A. Avaca, *Electrochem. Commun.* 1 (1999) 600
50. S. Chen, A.Kucernak, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 13984.
51. W.J. Albery, *Trans. Faraday Soc.* 62 (1966) 1575.

52. J.L. Fernández, M. R. Gennero de Chialvo, A. C. Chialvo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 2875.
53. J. Koutecky, V.G. Levich, *J. Phys. Chem. USSR* 32 (1958) 1565.
54. A.F. Innocente, A.C.D. Angelo, *J. Power Sources* 162 (2006).
55. T. Schmidt, V. Stamenkovic, N. Markovic, P.N. Ross Jr., *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3825.
56. J. Wang, S. Wrankovic, Y. Zhu, J. Hanson, R. Adzic, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A1117.
57. G. Bronoel, E. Museux, G. Leclercq, N. Tassing, *Electrochim. Acta* 36 (1991) 1543.
58. V.G. Levich, "Physico-Chemical Hydrodynamics", Prentice Hall, USA, 1962.
59. J. Horiuti y T. Nakamura, *Adv. Catal.* 17 (1967) 1.
60. A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods: Fundamentals y Applications", J. Wiley & Sons, New York, 1980.
61. G. Bronoel, M. Haim, *J. Chim. Phys.* 79 (1978) 952.
62. T.J. Schmidt, B.N. Grgur, R.J. Behm, N.M. Markovic, P.N. Ross Jr., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 4379.
63. V. Stamenkovic, N. M. Markovic, P. N. Ross Jr., *J. Electroanal. Chem.* 500 (2001) 44.
64. H. Inoue, J.X. Wang, K. Sasaki, R.R. Adzic, *J. Electroanal. Chem.* 554-555 (2003) 77.
65. B. Kilimnik, A.L. Rotinyan, *Elektrokimiya* 5 (1969) 1234.
66. T. Trisovic, L.J. Krstajic, N. Krstajic, M. Vojnovic, *J. Serb. Chem. Soc.* 66 (2001) 811.
67. E. Gileadi en "Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers and Materials Scientists", VCH Publishers, USA, 1993.
68. M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Electrochim. Acta* 44 (1998) 841.
69. M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Electroanal. Chem.* 554-555 (2003) 77.
70. A.L. Rotinyan, L.D. Levin, *Soviet Electrochem.* 6 (1970) 320.
71. M.A. Montero, C.A. Marozzi, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Mol. Catal. A* 52 (2006) 2083.
72. M.P. Quaino, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 4450.
73. "Surface Electrochemistry: A Molecular Level Approach", J.O'M. Bockris, S.U.M. Khan, Plenum Press, New York, 1993.
74. S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.* 39 (1972) 163.
75. G.A. Petrii, G.A. Tsirlina, *Electrochim. Acta* 1739.

76. J.K. Norskov, T. Bligaard, A. Logadoffir, J.R. Kitchin, J.G. Chen, S. Pandalov, U. Stimming, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) j23.
77. K. Kunimatsu, T. Senzaki, M. Tsushima, M. Osawa, *Chem. Phys. Letters* 40 (2005) 451.
78. J. Fournier, H. Menard, L. Brossard, *J. Electroanal. Chem.* 25 (1995) 923.
79. Y. Cai, A.B. Anderson, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 9829.
80. S. Lubetkin, *Electrochim. Acta* 48 (2002) 357.
81. S. Shibata, *Bull. Chem. Soc. Japan* 36 (1963) 53.
82. H. Vogt, *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 1323.
83. M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski, *Proc. Royal Soc. A* 270 (1962) 90.
84. V. Breger, E. Gileadi, *Electrochim. Acta* 16 (1971) 177.
85. F.A. Lewis "The Palladium Hydrogen Systems", Academic Press, New York, 1967.
86. E. Wicke, H. Brodowsky, "Hydrogen in Metals II", Eds: G. Alefeld, J. Völk, Springer, Berlin, 1978.
87. M.A.V. Devanathan, Z. Stachurski, *J. Electrochem. Soc.* 111 (1964) 619.
88. J. O'M Bockris, J.M. Mc Breen, L. Nanis, *J. Electrochem. Soc.* 112 (1965) 1025.
89. S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.* 33 (1971) 551.
90. A.T. Adamson, A.P. Gast, "Physical Chemistry of Surfaces", J. Wiley & Sons, Canada, 1997.
91. E. Veleckis, E.H. Van Deventer, M. Blander, *J. Phys. Chem.* 78 (1974) 1933.
92. M. Lagos, G. Martinez, I.K. Schuller, *Phys. Rev. B* 29 (1994) 5979.
93. J. Rogan, M. Lagos, I.K. Schuller, *Surf. Sci.* 318 (1994) L1165.
94. A. Michaelides, P. Hu, A. Alavi, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 1343.
95. J. Greely, M. Mavrikakis, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 3460.
96. M. F. Luo, D.A. Mac Laren, I.G. Shuttleworth, W. Allison, *Chem. Phys. Lett.* 381 (2003) 654.
97. W. Eberhardt, E.G. Louie, E.W. Plummer, *Phys. Rev. B* 28 (1983) 465.
98. K.H. Reider, W. Stocker, *Phys. Rev. Lett.* 57 (1986) 2548.
99. C.M. Greenlief, S. Akhter, J. M. White, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 4080.
100. M. Lagos, G. Martinez, I.K. Schuller, *Phys. Rev. B* 38 (1998) 10042.
101. T.E. Felter, E.C. Sowa, M.A. Van Hove, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 891.
102. A.D. Johnson, K.J. Maynard, S.P. Daley, Q.Y. Yang, S.T. Seyer, *Phys. Rev. Lett.* 67 (1991) 927.
103. W. Nichtl-Pecher, W. Stammer, K. Heinz, K. Müller, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 6946.
104. K. Nobuhara, H. Nakanishi, H. Kasai, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 6897.

105. D. Farias, P. Schilbe, M. Patting, K.H. Rieder, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 559.
106. A.D. Johnson, S.P. Daley, A.L. Utz, S.T. Ceyer, *Science* 257 (1992) 223.
107. V. Ledentu, W. Dong, P. Sautet, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 1796.
108. S.T. Ceyer, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 737.
109. A. Bewick, J.W. Russell, *J. Electroanal. Chem.* 132 (1982) 329.
110. R. J. Nichols, A. Bewick, *J. Electroanal. Chem.* 243 (1988) 445.
111. H. Ogasawara, M. Ito, *Chem. Phys. Lett.* 221 (1994) 213.
112. N. Nanbu, F. Kitamura, T. Ohsaka, H. Tokuda, *J. Electroanal. Chem.* 485 (2000) 125.
113. A. Tadjeddine, A. Peremans, *J. Electroanal. Chem.* 409 (1996) 115.
114. B. Ren, X. Xu, X. Q. L, W. B. Cai, Z. Q. Tian, *Surf. Sci.* 427-428 (1999) 157.
115. J. O'M. Bockris, A.K. N. Reddy, "Electroquímica Moderna", Vol. 2, Reverte, España, 1980.
116. T.J. Schmidt, P.N. Ross Jr, N.M. Markovic, *J. Electroanal. Chem.* 524 (2002) 252.
117. M. Meticos-Hurovic, Z. Grubac, N. Radic, P. Dubcek, I. Djerdj, *Electrochim. Commun.* 9 (2007) 299.
118. M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Electroanal. Chem.* 415 (1996) 97.
119. B.E. Conway, G. Jerkiewicz, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 4075.
120. P.M. Quaino, J.L. Fernandez, M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 252 (2006) 156.
121. J. O'M. Bockris, J.L. Carvajal, B. R. Scharifker, K. Chandrasekaran, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 1957.
122. B.E. Conway, J. Barber, S. Morin, *Electrochim. Acta* 44 (1998) 1109.
123. S.A.S. Machado, L.A. Avaca, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1385.
124. I.A. Ammar, S. Darwish, *Electrochim. Acta* 12 (1967) 833.
125. L.I. Krishtalik en "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", Vol. 7, Eds. B.E. Conway, J.O' M. Bockris, E. Yeager, S.U. Khan, R.E. White, Plenum Press, USA, 1983.