



UNIVERSITAT DE
BARCELONA



Estudio de FeP como catalizador para la producción de hidrógeno

Autor: Armando Rafael Checa Garzón

Tutor: María Isabel Díez García, Juan Ramón Morante
Leonart

Curs acadèmic: 2020-2021

Màster en Energies Renovables i
Sostenibilitat Energètica

Dos Campus d'Excel·lència Internacional:



Health Universitat
de Barcelona
Campus

Índice

Abstract	4
Resumen.....	5
1. Introducción	6
1.1. Hidrógeno como vector energético y el cambio climático.	6
1.1.1. Pilares del sistema energético futuro	6
1.2. Producción de hidrógeno a partir de la electrolisis del agua.....	9
1.3. Reacción de evolución de hidrógeno	12
1.3.1. Soportes	12
1.3.2. Electrocatalizadores	12
2. Objetivos	14
2.1. Objetivo general	14
2.2. Objetivos específicos.....	14
3. Método Experimental	14
3.1. Materiales y reactivos	14
3.2. Pretratamiento del sustrato.....	15
3.3. Electrodeposición de FeOOH.....	15
3.4. Formación de fosfuro de hierro (FeP)	16
3.5. Medidas electroquímicas del electrodo en célula de tres electrodos	17
4. Resultados y caracterización del electrodo.....	18
4.1. Caracterización de composición y microestructura	18
4.1.1. Difracción por rayos X (XRD - X-Ray Diffraction)	18
4.1.2. Microscopio de barrido de electrones (SEM - Scanning Electron Microscopy) ..	20
4.2. Propiedades electrocatalíticas de la reacción de evolución de hidrógeno.....	23
4.2.1. Principios generales	23
4.2.2. Resultados y análisis.....	27
5. Conclusiones	34
6. Bibliografía	36
7. Anexos	39
7.1. Tipos de electrolizadores	39
7.2. Propiedades del Sustrato Carbon Felt.....	40

7.3.	Imágenes de las medidas electroquímicas del electrodo en célula de tres electrodos..	40
7.4.	Método experimental	41
7.4.1.	Preparación de disoluciones electrolíticas.....	41
7.5.	Resultados experimentales	41
7.5.1.	Caracterización por SEM	41
7.5.2.	Gráficas de experimentación adicional	43
7.5.3.	Gráficas de Nyquist de electrodos FeP/CF	45

Abstract

Climate change and environmental degradation have forced humanity to intensify efforts to enhance the production of clean energy without emitting greenhouse gas emissions, and one of the fundamental pillars for achieving this objective is the generation of green hydrogen by water electrolysis.

Water electrolysis requires catalysts to efficiently separate its hydrogen and oxygen components in gas phase. Currently, the best catalysts for the hydrogen evolution reaction are the noble metals of the platinum group, scarce and high-cost elements, which complicates the development of this technology and raises its costs.

As a result, the interest in the research of electrodes and catalysts for the hydrogen and oxygen evolution reaction has increased significantly, intending to improve their performance and are composed of materials that are abundant in the earth's crust, at a reasonable cost.

The research aims to conduct a study of iron phosphide (FeP) electrodes for the hydrogen evolution reaction in a carbon felt substrate, through the formation of FeOOH by electrodeposition (FeOOH / CF) and subsequent gas phase phosphidation for the final obtaining of the FeP electrode (FeP / CF). These elements have been chosen for their abundance in the earth's crust, affordable costs, high current densities at low overpotentials, faster kinetics, high stability under strong acid conditions, and because there are simple processes for its synthesis.

The characterization and analysis of the electrochemical properties of some FeP electrodes was carried out by modifying the electrolyte and its reaction temperature, with the best results obtained for the FeP/CF electrode in acid electrolyte at a temperature of 50 °C: overpotential at a current of $-10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ and $-100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ of -49.5 mV y -104.3 mV , respectively, a Tafel slope of $50.9 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, a double-layer capacitance of $28.7 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$, a roughness coefficient of 717, stability with a decrease in current of $\sim 3.3\%$ in 120 min and low overpotentials at high current densities.

The Fe/P electrode shows good performance in the hydrogen evolution reaction because its properties are competitive with those of other similar electrode materials and it is also formed by abundant materials in the earth's crust that are low cost and have high current densities at low overpotentials, which would help the evolution of green hydrogen production technologies such as the development of high productivity industrial electrolyzers that work efficiently at high currents densities and consequently the production of clean energy and the fight against environmental pollution.

Resumen

El cambio climático y los daños medio ambientales han obligado a la humanidad a intensificar esfuerzos para incrementar la producción de energía limpia, sin emisiones de gases de efecto invernadero, y uno de los pilares fundamentales para el cumplimiento de este objetivo es la producción de hidrógeno verde por medio de la electrolisis del agua.

La electrólisis del agua necesita de catalizadores para poder lograr una separación eficiente de sus componentes hidrógeno y oxígeno en estado gaseoso, en la actualidad los mejores catalizadores para la reacción de evolución del hidrógeno son los metales nobles del grupo de platino, que son elementos escasos y de elevado costo, lo que complica el desarrollo de esta tecnología y de la misma forma eleva sus costos.

Es por este motivo que ha crecido notablemente el interés por la investigación de electrodos y catalizadores para la reacción de evolución de hidrógeno y oxígeno para que mejoren sus desempeños y estén compuestos de materiales abundantes en la corteza terrestre y que sean de bajo costo.

El presente trabajo pretende realizar un estudio de electrodos de fosfuro de hierro (FeP) en un sustrato de carbon felt (CF) para la reacción de evolución de hidrógeno, a través de la formación de FeOOH por electrodeposición (FeOOH/CF) y posterior fosfidización gaseosa para la obtención final del electrodo de FeP (FeP/CF). Estos elementos han sido elegidos por su abundancia en la corteza terrestre, bajos costos, densidades de corriente alta a bajos sobrepotenciales, una cinética más rápida para la reacción de evolución de hidrógeno, estabilidad alta en condiciones ácidas fuertes y debido a que existen procesos simples para su síntesis.

Se realizó la caracterización y análisis de las propiedades electroquímicas de algunos electrodos FeP/CF variando el electrolito y su temperatura de reacción, obteniéndose los mejores resultados para el electrodo en electrolito ácido a una temperatura de 50 °C: sobrepotencial a una corriente de $-10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ y $-100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ de -49.5 mV y -104.3 mV respectivamente; una pendiente de Tafel de $50.9 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$, una capacitancia de doble capa de $28.7 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$, un coeficiente de rugosidad de 717, estabilidad con una disminución en la corriente de $\sim 3.3\%$ en 120 min y muestra bajos sobrepotenciales a densidades de corrientes altas.

El electrodo de Fe/P presenta un buen desempeño en la reacción de evolución de hidrógeno, pues sus propiedades presentan valores que son competitivos en comparación con las de otros materiales similares empleados como electrodos y además se encuentra formado por materiales abundantes en la corteza terrestre, que son de bajo coste y posee densidades de corriente altas a bajos sobrepotenciales por lo cual ayudarían al crecimiento de las tecnologías de producción de hidrógeno verde como por ejemplo el desarrollo de electrolizadores industriales de alta productividad que trabajen eficientemente a densidades de corrientes elevadas y en consecuencia a la producción de energías limpias y a la lucha contra la contaminación ambiental.

1. Introducción

1.1. Hidrógeno como vector energético y el cambio climático.

El cambio climático y los daños medios ambientales han sido temas de un muy elevado interés en las últimas décadas debido a los múltiples efectos adversos que conllevan, entre los que destacan: aumento de la temperatura media (ver figura 1) en la mayoría de las regiones terrestres y oceánicas, afectación a la biodiversidad y ecosistemas, aumento de nivel del mar, extremos cálidos en la mayoría de las regiones habitadas, precipitaciones intensas en varias regiones y probabilidad de sequía y déficit de precipitación en algunas regiones. Se prevé que los riesgos relacionados con el clima para la salud, los medios de vida, la seguridad alimentaria, el suministro de agua, la seguridad humana y el crecimiento económico aumenten a medida que se incrementen los efectos del calentamiento global [1].

Para paliar las consecuencias del cambio climático debe existir un compromiso a nivel mundial para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero que se producen, por este motivo se están desarrollando leyes, acuerdos, normas, planes nacionales, documentos estratégicos en diferentes países para luchar contra el cambio climático e incentivar la protección del medio ambiente.

Por ejemplo, a través de acuerdos internacionales como el protocolo de Kioto, que entró en vigor en 2005, y del acuerdo de París en 2015, que tiene como objetivo mantener el aumento de la temperatura media mundial muy por debajo de 2 °C con respecto a los niveles preindustriales y proseguir los esfuerzos para limitar este aumento de la temperatura a 1.5 °C, se pretende reducir considerablemente los riesgos y los efectos del cambio climático [2].

En la actualidad se estima que las actividades humanas han incrementado la temperatura global en 1 °C sobre los niveles preindustriales, con rangos probables de 0.8 °C a 1.2 °C (ver figura 1) y se prevé que entre 2030 y 2052 se alcance un calentamiento global de 1.5 °C si se continúa aumentando con la misma tendencia actual [1].

1.1.1. Pilares del sistema energético futuro

Por todo lo expuesto anteriormente, el mundo necesita cambiar radicalmente sus medios de producción de energía basados en recursos fósiles hacia sistemas sostenibles de producción que eviten las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) y garanticen la conservación del medio ambiente.

Para lo cual, la Agencia Internacional de las Energías Renovables (IRENA) ha definido los cinco pilares tecnológicos para el futuro de la energía [3]:

- Electrificación: convertir la electricidad en el vector energético central debido a su importante aumento de consumo.
- Incremento de flexibilidad del sistema de energía: se está integrando al sistema la energía renovable variable, razón por la cual es necesario el desarrollo y la innovación en temas de almacenaje de energía, expansión de la red y flexibilidad del lado de la demanda.

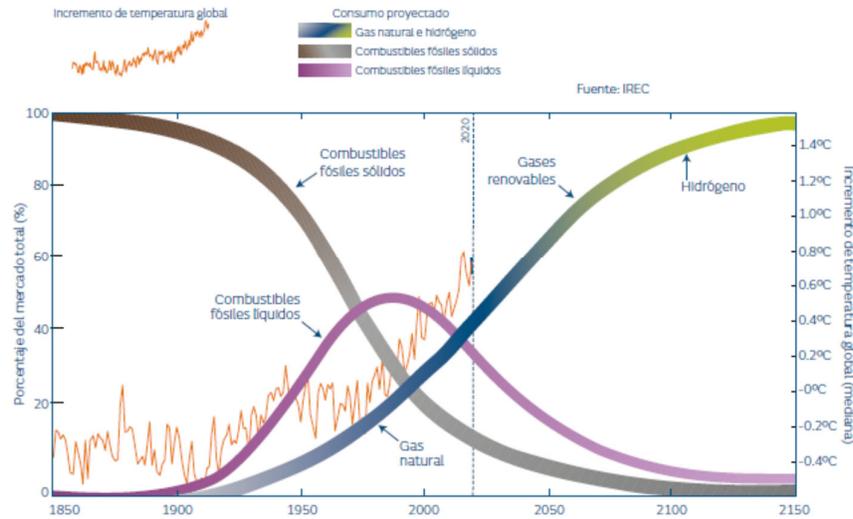


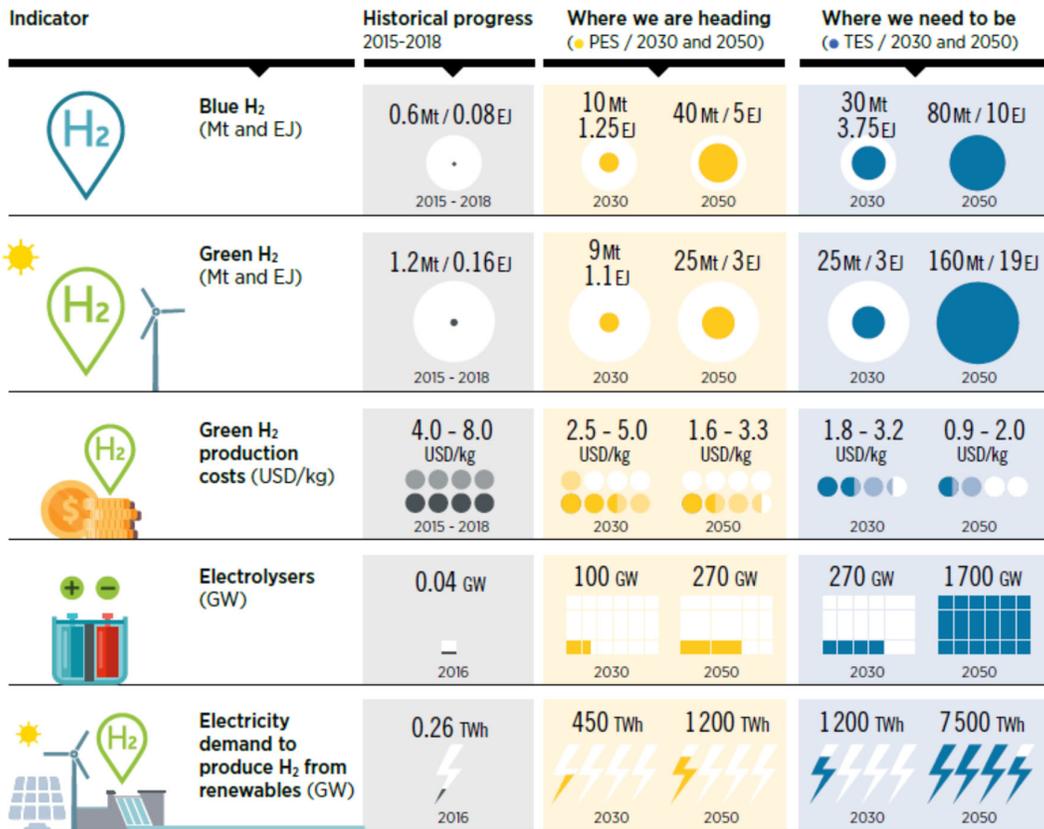
Figura 1: Pasado, presente y futuro de los combustibles en relación al incremento de temperatura global. Fuente: [2].

Nota: las estimaciones futuras fueron realizadas por el Instituto de Investigación de Energía de Cataluña (IREC).

- Recursos renovables convencionales: la energía hidroeléctrica, bioenergía, energía solar térmica y la geotermia tienen un potencial de ampliación significativo.
- Hidrógeno verde: es el H_2 que se produce mediante electricidad renovable a través de la electrólisis del agua y puede ofrecer una solución para tipos de demanda de energía que presentan dificultad en funcionar directamente con electricidad como el transporte o la industria, razón por la cual es un pilar que tiene que expandirse. Sus costos de producción están cayendo rápidamente (ver figura 2 y 3).
- Fomentar la innovación: mejora de las opciones tecnológicas en sectores desafiantes como el transporte de mercancías, el transporte marítimo, la aviación y la industria pesada, que emiten grandes cantidades de gases de efecto invernadero.

En los últimos tiempos se ha clasificado el hidrógeno por colores según su origen: el hidrógeno gris que se produce a partir de combustibles fósiles sin captura y almacenaje del CO_2 , por otro lado, el hidrógeno azul, que es el que se produce de igual manera a partir de combustibles fósiles pero se lleva a cabo una captura y almacenaje del carbón CO_2 emitido, y el hidrógeno verde, que fue definido anteriormente, y que actualmente tiene costos de producción más elevados que los del hidrógeno gris o azul.

El coste de producción de hidrógeno verde está cayendo rápidamente como se observa en la figura 3 debido principalmente a la reducción del coste de los electrolizadores (ver nota de la figura 3) y de las energías renovables, lo cual se traduce en que puede llegar a costes competitivos con los del hidrógeno azul en un futuro cercano. [3]



Based on IRENA analysis

Note: Hydrogen produced from fossil fuels without CCS is called grey hydrogen, with CCS is called blue hydrogen, and if made from renewable power through electrolysis it is called green hydrogen. RE = Renewable Energy

Figura 2: Evolución de la producción y costos del hidrógeno y capacidad de electrolizadores. Fuente: [3]

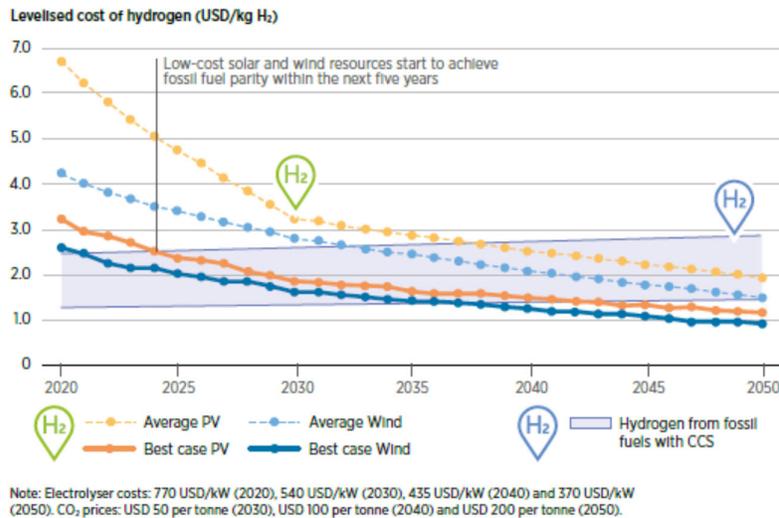


Figura 3: Costes de producción de hidrógeno verde con diferentes tecnologías y su comparación con hidrógeno azul. Fuente: [3]

Por tanto, el hidrógeno se considera el vector energético del futuro y su uso como combustible es una de las estrategias principales para lograr un sistema energético limpio que disminuya notablemente o elimine por completo las emisiones de gases de efecto invernadero. Para ello, será necesario aumentar su producción, lo que supone una mayor inversión e innovación en tecnología que faciliten su aplicación a gran escala, bajos costes de producción y que pueda ser competitivo con otras tecnologías que producen hidrógeno azul como por ejemplo el reformado de gas natural con captura, uso y almacenaje de carbono. En los próximos años será necesario avanzar en el desarrollo de electrolizadores a gran escala con mejores rendimientos y factores de carga (factor que indica el número de horas de funcionamiento en un año normal) y para ello se necesitarán desarrollar electrodos eficientes que favorezcan las reacciones de evolución de hidrógeno y oxígeno y, por ende, la velocidad de producción de hidrógeno [3] [4].

1.2. Producción de hidrógeno a partir de la electrolisis del agua

Tal y como se ha descrito en el apartado anterior, el hidrógeno actualmente es una de las alternativas más importantes y prometedoras como fuente de energía limpia para su aplicación a gran escala que no emiten gases de efecto invernadero [5].

Las tecnologías para la producción de hidrógeno disponibles y que se encuentran en desarrollo en la actualidad se podrían resumir como se muestra en la figura 4.

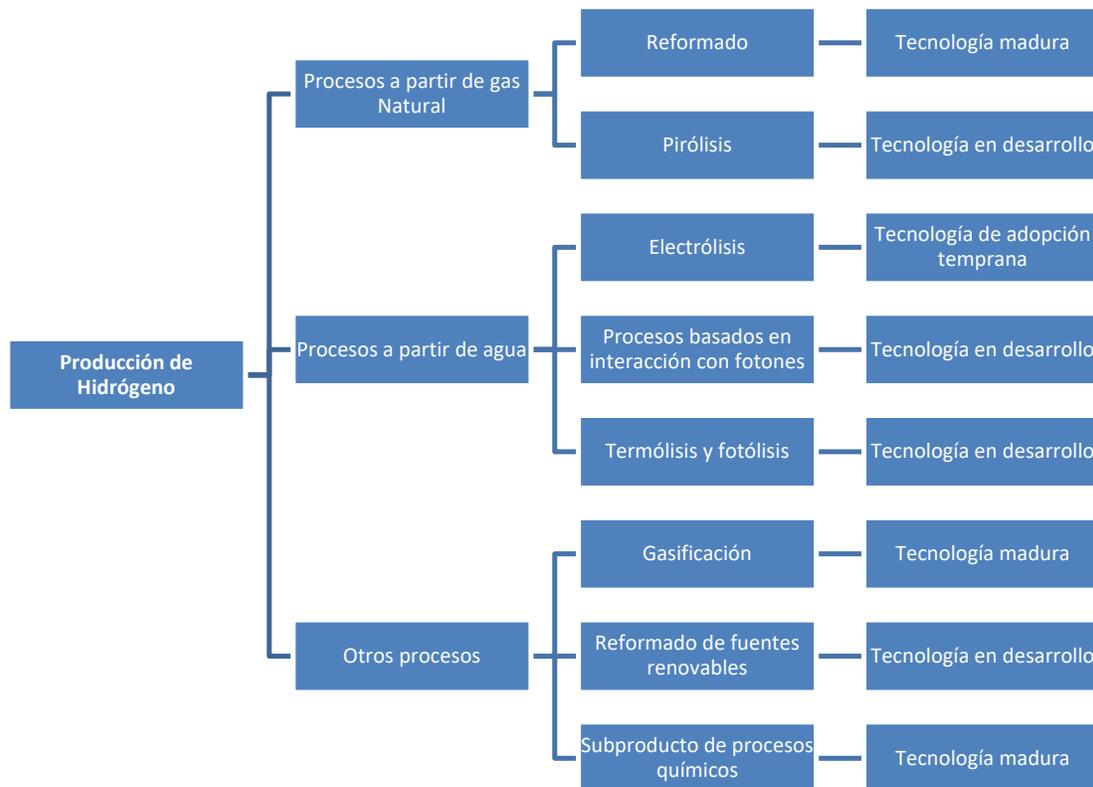


Figura 4: Procesos para la producción de hidrogeno. Fuente: elaboración propia, basado en [2].

Según la Agencia Internacional de la Energía (IEA) para el año 2019 menos del 0.7% de la producción de hidrógeno provenía de recursos renovables o de plantas de combustibles fósiles que utilizan tecnologías de captura, utilización y almacenaje de carbono (CCUS) [6], es decir producción de hidrógeno verde y azul respectivamente. Por consiguiente, más del 99% de la producción hidrógeno proviene de recursos fósiles, por lo que se obtiene el llamado hidrógeno gris que produce emisiones de gases de efecto invernadero (figura 5).

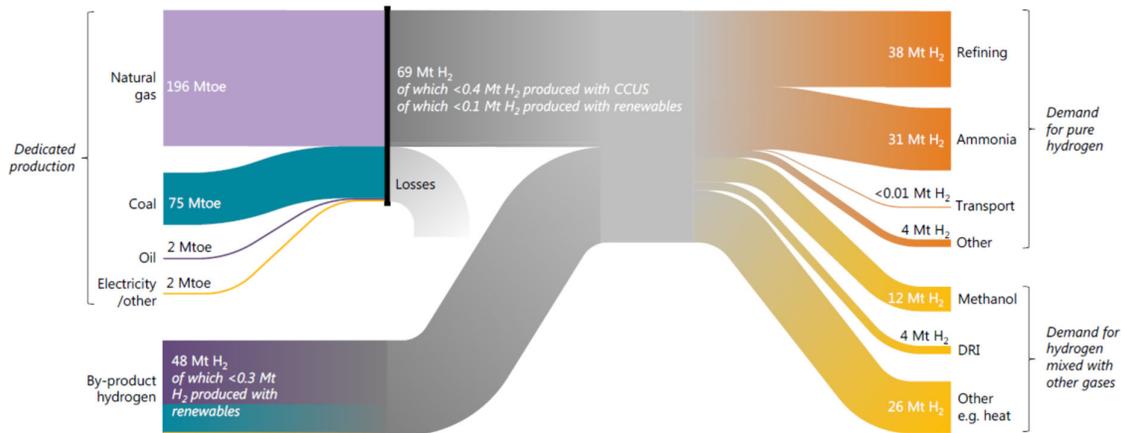
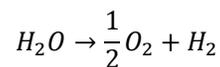


Figura 5: Cadena de valor actual del hidrógeno. Fuente: [6]

En este trabajo nos centraremos en la producción de hidrógeno verde por electrolisis de agua. La electrolisis del agua es el proceso por el cual se produce la descomposición o rotura de la molécula de agua H₂O utilizando la energía eléctrica como fuente principal para producir las reacciones químicas necesarias. Este proceso se realiza aplicando un potencial eléctrico que genera una corriente eléctrica que produce la disociación de la molécula de agua (H₂O) en hidrógeno (H₂) y oxígeno (O₂) gaseosos [2].

Debido a que la electrolisis del agua es un proceso que necesita de energía eléctrica, para producir hidrógeno verde (limpio) se podría utilizar el excedente de producción de energía eléctrica renovable cuando la red eléctrica se encuentre saturada, cuando se produzca una baja demanda eléctrica o usando combustibles renovables y de esta manera también poder lograr almacenar energía renovable en el gas hidrógeno [2].

La reacción química que describe la electrolisis del agua es la siguiente:



Una célula electrolítica es una celda química en la que el flujo de energía eléctrica de una fuente externa provoca una reacción redox, a menudo se usa para descomponer compuestos químicos como la electrolisis y consta básicamente de los siguientes elementos: dos conductores llamados electrodos (cátodo y ánodo), un electrolito que es el medio en el cual se encuentran los electrodos y una membrana que separa a los electrodos. Las semireacciones de oxidación y reducción ocurren en la superficie de los electrodos que pueden participar o no en las reacciones [7]. En la figura 6 se muestran algunos esquemas de células electrolíticas.

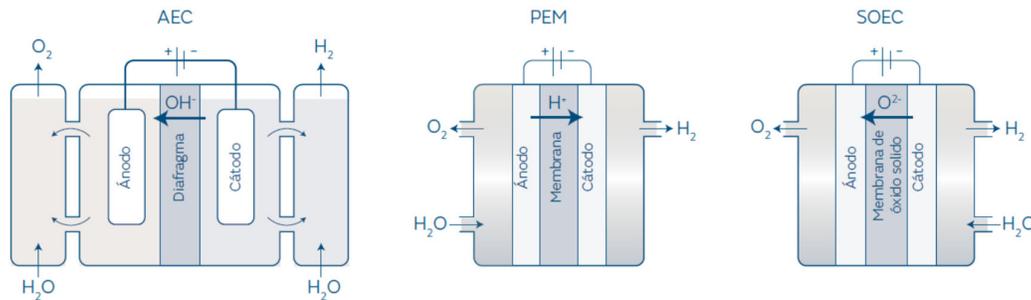
El cátodo es el electrodo en el que se produce la reacción de reducción, para la reacción de descomposición de agua correspondería con la reacción de evolución de hidrógeno (HER, del inglés Hydrogen Evolution Reaction), mientras que el ánodo es el electrodo en el que se produce la reacción de oxidación que correspondería con la reacción de evolución de oxígeno (OER – del inglés Oxygen Evolution Reaction).

Cuando un voltaje externo es aplicado en los electrodos, se produce la electrolisis del agua para la obtención de hidrógeno en el caso de la HER y oxígeno para la OER.

La solución electrolítica o electrolito sirve para garantizar el paso de la corriente entre cátodo y ánodo que se realiza por el movimiento de iones en el interior de la célula. Los iones son especies que tienen carga neta positiva o negativa, están presentes en soluciones generalmente acuosas y conducen la electricidad [7]. En ocasiones los reactivos pueden estar contenidos en el electrolito, como es el caso de las células para electrólisis de agua.

Los equipos que realizan la electrolisis se llaman electrolizadores, que son dispositivos electroquímicos que transforman la energía eléctrica en energía química, en algunos casos combinada con energía térmica, cuando no trabajan a temperatura ambiente [2]. Se encuentran formados por la unión de varias células electrolíticas.

En la figura 6 se muestran los diferentes tipos de electrolizadores y un resumen de sus principales características. En el anexo 7.1 se muestra la descripción detallada de cada uno.



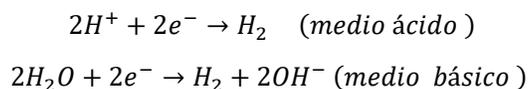
Stack			
Electrolito	Solución de KOH	Membrana polimérica	Óxido sólido
Portador de carga	OH ⁻	H ⁺	O ₂ ⁻
Densidad de corriente (A/cm ²)	0,5	2,0	2,0
Voltaje (V)	1,75 - 2,4 V	1,6 - 2,0 V	1,2 - 1,3 V
Temperatura de operación (°C)	60 - 80	50 - 80	650 - 1.000
Presión de trabajo (bar)	1 - 30	30 - 80	1
Eficiencia eléctrica (kWh/Nm ₃ de H ₂ producido)	4,3 - 5,5	4,5 - 5,4	3,2 - 3,7
Eficiencia eléctrica (% PCI)*	63 - 70	56 - 60	74 - 81
Sistema genérico			
Consumo eléctrico a capacidad nominal (kWh/kg)	51	55-70	41-40
Coste capital (€/kW)	750	1.200-2.000	12.000-4.500
Costes de O&M (€/kg/día/año)	32	58	600-225

*PCI: Poder calorífico inferior

Figura 6: Esquemas de los tipos de electrolizadores y sus principales características. Fuente: adaptado de [2]

1.3. Reacción de evolución de hidrógeno

En la HER intervienen diferentes especies según el Ph del electrolito. Para medio ácido y básico se proponen las siguientes semireacciones: [8]:



Generalmente contiene dos pasos electroquímicos sucesivos [9] que serán presentados a detalle en el apartado 4.2.1.2.

El enlace $H - H$ parece un enlace químico simple, pero las barreras termodinámicas y cinéticas para producirlo sin un catalizador apropiado son muy altas, motivo por el cual se han investigado y explorado muchas alternativas para la evolución catalítica del hidrógeno [10].

Entre las alternativas desarrolladas se encuentran las hetero-estructuras o compuestos híbridos como por ejemplo los basados en metales de transición que son formados por hibridación de dos composiciones diferentes utilizando diferentes técnicas como: depósito electroquímico, depósito de vapor químico y métodos hidrotermales [8].

1.3.1. Soportes

Para obtener una alta densidad de corriente, se busca que el catalizador tenga un área específica lo mayor posible respecto al área geométrica. Para ello, se suelen emplear materiales porosos que hacen de soporte para el electrocatalizador. De esta manera, se deposita una cantidad relativamente baja de catalizador con una gran superficie activa (alto número de sitios activos para la reacción) y además en caso que la conductividad del material electroactivo sea baja, permiten transferir mejor los electrones desde o hacia el catalizador, al contacto eléctrico. Actualmente se están utilizando soportes metálicos, como Ti o Ni, y materiales de carbón que son de costo reducido, altamente conductores y flexibles [11][8].

1.3.2. Electrocatalizadores

El uso de electrocatalizadores para la reacción de evolución de hidrógeno es necesario para acelerar la cinética de la reacción y reducir la barrera energética de la separación de la molécula de agua, reduciendo así el sobrepotencial [9].

La producción de hidrógeno electroquímica tiene algunas limitaciones catalíticas principales: la eficiencia real de los sistemas industriales se encuentran muy por debajo del límite termodinámico, la corta vida útil de los materiales de los electrodos y la sustitución rentable de los metales nobles que son usados como electrocatalizadores [12].

Los electrocatalizadores más eficaces conocidos son los metales del grupo platino (Pt) pero la desventaja que presentan estos materiales es que son escasos y con un alto precio; por ello, es importante materiales que puedan sustituirlos y así reducir los costes de la producción de hidrógeno [13].

Se han reportado en la literatura grandes avances en la búsqueda de estos electrocatalizadores provenientes de metales no nobles como: seleniuros metálicos, carburos, nitruros, sulfuros y se ha puesto un especial interés en la investigación de materiales como fosfuros de metales de transición de Mo, W, Fe, Co, y Ni debido a su excelente desempeño en la electrolisis del agua con el beneficio adicional que sus costes de fabricación son reducidos. La abundancia de los elementos en la corteza terrestre es un factor a tener en cuenta. El contenido estimado en la corteza terrestre de Fe, Ni, Co, Mo y Pt son los siguientes: 50 000, 80, 20, 1.5 y 0.003 ppm respectivamente [11] [5].

1.3.2.1. El FeP como electrocatalizador

Los fosfuros tienen un metal con sitios para aceptar hidruros y el fósforo con sitios para aceptar protones lo que deriva en densidades de corriente alta a bajos sobrepotenciales, una cinética más rápida para la reacción de evolución de hidrógeno y una estabilidad alta en condiciones ácidas fuertes [14].

Entre todos los compuestos que se están desarrollando como electrocatalizadores, el fosfuro de hierro (FeP) ha recibido bastante interés debido a lo expuesto en el apartado anterior y también a que el hierro es el segundo elemento metálico más abundante de la tierra [15]. El FeP es un catalizador para la HER que tiene estructura de los sitios activos similar a la hidrogenasa (FeFe), que es una enzima que cataliza la oxidación reversible de hidrógeno molecular en el metabolismo microbiano [9], por lo que posee una energía adecuada de activación de hidrógeno [5]. Los electrolizadores PEM, que siguen desarrollando grandes avances, trabajan en condiciones muy ácidas por lo que necesitan una alta capacidad anticorrosiva para un funcionamiento prolongado y el FeP es bastante estable en electrolitos ácidos [5].

Existen diferentes ejemplos en la literatura de electrodos formados por FeP soportado sobre soportes nanométricos. Algunos ejemplos son: nanocompuestos de FeP soportados en nanotubos de carbono dopados con N [16]; estructura compuesta 3D de nanobarras de FeP soportada por grafeno alineado verticalmente [17]; electrodo 3D de nanocristales de FeP en película de carbono mesoporosa ordenada recubriendo carbon cloth utilizando un método de polarización hidrotérmica [18]; nanopartículas de FeP sintetizadas por gas de fosfidización de Fe_3O_4 en hojas de grafeno [19]. Algunos de estos métodos de síntesis son tediosos, complejos o incluso de costos elevados [8][20].

Una de las alternativas más simples y que da lugar a altas eficiencias es el crecimiento directo de nanocristales de FeP sobre sustratos carbonosos compuestos de microfibras de carbón [11]. Por la simplicidad y potencial escalabilidad de dicha síntesis, se ha escogido como método experimental base para el presente trabajo con algunas modificaciones. En primer lugar se lleva a cabo el electrodeposición de FeOOH sobre un sustrato de carbón felt (CF) realizado tratamiento por plasma de H_2 usando una disolución de 0.1 M FeSO_4 y con la posterior oxidación que se produce con el aire forma una capa uniforme de recubrimiento en las fibras del carbon felt [11], lo que forma superficies de áreas extensas de FeOOH, a continuación se realiza la fase de vapor de fosfidización para lo cual se utiliza un horno tubular y NaH_2PO_2 para la formación de fosfina (PH_3) que será llevada sobre el FeOOH para la posterior obtención de FeP. Posteriormente se

realiza el tratamiento etching en ácido $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$ para eliminar impurezas del electrodo y se lo deja secar al ambiente [11].

1.3.2.2. Electrolitos

La definición de electrolito se encuentra en el apartado 1.2. La reacción de evolución de hidrógeno (HER) requiere la transferencia de dos electrones. En medio acuoso el hidrógeno puede producirse mediante la reducción del ion hidronio (H_3O^+ o H^+) o de una molécula de agua (H_2O) dependiendo del valor del pH del electrolito.

La reacción de transferencia de electrones en electrolito ácido implica la reducción de (H_3O^+ o H^+); en medio alcalino implica la división del enlace $\text{H} - \text{OH}$ y en medio neutro es más complicado debido a que ocurren reducciones tanto de (H_3O^+ o H^+) como de (H_2O).

HER se beneficia de los electrolitos ácidos debido a que dispone de suficientes protones (H_3O^+ o H^+) para que sean adsorbidos en la superficie del electrodo donde se produce la reacción, mientras que en electrolitos alcalinos o neutros la cinética de la reacción disminuye por el paso adicional de la disociación del agua. La ventaja de los electrolitos alcalinos es que son menos corrosivos que los ácidos [21][22].

2. Objetivos

2.1. Objetivo general

- Realizar el estudio de electrodos con catalizador de fosfuro de hierro (FeP) sobre soportes porosos para la reacción de evolución de hidrógeno (H_2).

2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar y realizar la caracterización físico-química de electrodos de FeP/CF sobre soportes conductores porosos.
- Analizar y evaluar la respuesta electroquímica de los electrodos de FeP/CF en célula de tres electrodos para la reacción de evolución de hidrógeno (HER).

3. Método Experimental

3.1. Materiales y reactivos

Los materiales y reactivos usados en este trabajo fueron los siguientes: Carbon Felt (CF) tipo GFD 2.5 EA (Sigracell® battery felts, SGL Carbon); sulfato de hierro (II) heptahidrato, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, (Sigma-Aldrich); hipofosfito de sodio monohidratado, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (Alfa-Aesar); ácido sulfúrico, H_2SO_4 , (95-98%, Sigma-Aldrich); hidróxido de potasio, KOH , (Sigma-Aldrich); hidrógeno gas 5.0 (ultra alta pureza $\geq 99,999\%$, Linde); Argón gas 5.0 (ultra alta pureza $\geq 99,999\%$, Linde); agua desionizada (resistividad eléctrica de $18.2\text{ M}\Omega$).

Todos los productos químicos en los experimentos fueron utilizados en las condiciones en las cuales fueron adquiridos y sin tratamientos adicionales.

3.2. Pretratamiento del sustrato

El sustrato empleado combina una excelente resistencia e inercia química, buena conductividad eléctrica, resistencia a la corrosión, alta porosidad, alta pureza y es relativamente económico, fácil de manipular, lo que lo hace una excelente elección de sustrato para aplicaciones electroquímicas [23], [24].

Las propiedades del sustrato elegido, carbon felt (CF) tipo GFD 2.5 EA, se muestran en el anexo 7.2.

Algunos materiales carbonosos presentan propiedades hidrofóbicas debido a su estabilidad química, lo que ocasiona que presente baja afinidad por soluciones acuosas [24]. Es conveniente que para que el electrodeposición se realice, la disolución precursora (disolución acuosa) pueda penetrar en profundidad en el sustrato CF por lo que es necesario mejorar sus propiedades de mojabilidad.

Existen varios métodos para mejorar las propiedades hidrofílicas de este sustrato. El tratamiento por plasma es considerado uno de los métodos más simples, rápidos y efectivos debido a que solo es necesario usar gas (no requiere el uso de disolventes) y se realiza en corto tiempo [24].

Se comparó cualitativamente el grado de mojabilidad de los sustratos tras un tratamiento con plasma usando dos gases distintos: oxígeno e hidrógeno. Para ello, se usó el equipo Plasma etch PE-50 y se aplicó un tiempo de 10 minutos por cada lado del sustrato a un flujo de gas de entre 15 y 20 $\text{s cm}^3/\text{min}$ en ambos casos. Para realizar esta comprobación, se vertieron los sustratos CF tratados previamente con plasma usando los dos diferentes gases y un carbon felt sin ningún tratamiento en un vaso de precipitados con agua. El CF tratado con plasma de hidrógeno se sumergió al fondo del vaso, mientras que el de oxígeno se sumergió sólo parcialmente, mientras que el CF sin tratar quedaba totalmente flotando en la superficie. Se concluyó que en ambos tratamientos con plasma mejoró la mojabilidad, pero con mejores resultados usando plasma de hidrógeno. Por tanto, en todos los experimentos mostrados en este trabajo, el sustrato fue tratado con plasma de H_2 con el procedimiento indicado anteriormente.

3.3. Electrodeposición de FeOOH

El electrodeposición de FeOOH sobre el sustrato de CF tratado con plasma de H_2 se realizó en la siguiente disolución que es el electrolito: 0.1 M FeSO_4 de un volumen de 200 ml, disolviendo 5.56 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en agua desionizada.

El electrodeposición se llevó a cabo en una célula electroquímica en configuración de dos electrodos. El sustrato CF será el electrodo de trabajo y una malla de Pt se usa como contraelectrodo (y conectando también el cable correspondiente al electrodo de referencia). Se aplicó unos parámetros de tiempo de 20 min y una densidad de corriente de $-10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, si fueran utilizados mayores tiempos de electrodeposición se degradaría el electrodo y con ello el

desempeño de la reacción de evolución del hidrógeno [11], para lo cual se utilizó un potencióstato biológico VMP-300.

Al finalizar la electrodeposición el electrodo fue secado a temperatura ambiente. En la figura 7a se puede observar un electrodo FeOOH/CF.

3.4. Formación de fosfuro de hierro (FeP)

La formación de fosfuro de hierro (FeP) en el electrodo FeOOH/CF, se llevó a cabo en un horno tubular Carbolite HST 12/300 donde se emplearon aproximadamente 100 mg de NaH_2PO_2 por cada cm^2 de electrodo para disociarlo a una temperatura de 350 °C y formar gas PH_3 (fosfina), de acuerdo a la siguiente reacción[25]:



El gas PH_3 generado reacciona con el FeOOH en el sustrato CF para formar FeP. Para esto, se configuró en el horno dos etapas de calentamiento, la primera que sube rápidamente la temperatura a 10 °C/min hasta un valor de 260 °C, debido a que hasta esta temperatura la fosfina PH_3 no se descompone [11], y la segunda rampa con un aumento más lento de temperatura de 5 °C/min hasta un valor de 350 °C por un tiempo de 1 h [26][11], que es la temperatura a la cual la fosfina produce la reacción anterior. A continuación se muestra un resumen de los parámetros utilizados en el horno tubular para la formación del FeP.

Tabla 1: Parámetros del horno tubular para fosfidización

Parámetro	Primera etapa	Segunda etapa
Variación de temperatura [°C/min]	10	5
Temperatura final [°C]	260	350
Tiempo [h]	0	1

Entonces se procedió a ubicar el electrodo en un crisol con la respectiva cantidad de NaH_2PO_2 , separado lo suficiente para que no exista contacto directo con el electrodo y se ubica el crisol en el horno tubular Split Carbolite HST 12/300, se procedió a hacer fluir por el tubo del horno argón por 1 hora a un flujo de 100 ml/min para retirar el aire del tubo, se configuraron los parámetros del horno, ya especificados anteriormente, y se procedió con el tratamiento térmico. A continuación se realiza tratamiento etching en el electrodo en una solución 0.5M H_2SO_4 por un tiempo de 20 min para disolver posibles impurezas presentes [11]. Los electrodos de FeP se almacenaron a vacío para evitar degradación del FeP hasta realizar la medida del electrodo en la célula. En la figura 7b se puede observar el aspecto del electrodo FeP/CF.

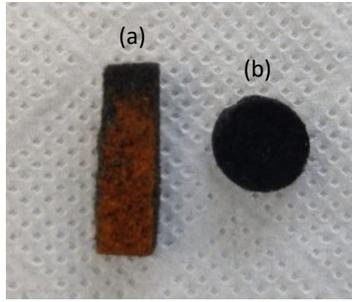


Figura 7: a) Electrodo FeOOH/CF, b) electrodo FeP/CF

3.5. Medidas electroquímicas del electrodo en célula de tres electrodos

Las mediciones electroquímicas del electrodo en la célula de tres electrodos se realizaron tanto en electrolito ácido como en básico.

- El electrolito ácido consistió en una disolución $0.5M H_2SO_4$.
- El electrolito básico consistió en una disolución $1M KOH$.

En el anexo 7.4.1 se presenta el detalle de la preparación de las disoluciones electrolíticas. En la célula se utilizó como electrodo de referencia Ag/AgCl (3M KCl) y como contraelectrodo un hilo de platino. Como electrodo de trabajo se empleó el electrodo FeP/CF de forma circular con un diámetro de 10 mm (área de 0.785 cm^2) y para realizar el contacto eléctrico se sujetó mediante un hilo de tántalo en forma de clip para sujetarlo. Las pruebas en la célula de tres electrodos se realiza con agitación mecánica a 300 rpm.

La actividad electrocatalítica se realizó en un potenciostato Biologic VMP-300 mediante la obtención de curvas de polarización utilizando voltamperometría de barrido lineal (LSV, de Linear Scan Voltammetry en inglés) a una velocidad de barrido de 2 mV/s en los electrolitos descritos anteriormente, se realiza a velocidades de escaneo bajas para reducir los efectos negativos de la carga de doble capa [27]. Las medidas (EIS) se realizaron en un rango de frecuencia de 50 kHz - 100 mHz , registrando 6 puntos por cada década y con una amplitud de 10 mV .

Los potenciales obtenidos fueron convertidos a la escala del electrodo reversible de hidrógeno (RHE) mediante la ecuación [28] :

$$E(vs RHE) = E(vs Ag/AgCl, 3 M KCl) + E^\circ_{(Ag/AgCl, 3 M)} + 0.0592 pH \quad [1]$$

El electrodo de referencia fue calibrado dando lugar a las ecuaciones que se muestran a continuación:

Para el caso en que el electrolito es ácido se tuvo que:

$$E(vs RHE) = E(vs Ag/AgCl, 3 M KCl) + 0.227 V \quad [2]$$

Mientras que para el caso de electrolito básico y considerando el pH básico, se tuvo que:

$$E(vs RHE) = E(vs Ag/AgCl, 3 M KCl) + 1.036 V \quad [3]$$

Posteriormente, se procedió a corregir el potencial por la caída óhmica según lo indicado en el apartado 4.2.1.4. de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$E_{corrected}(vs\ RHE) = E_{uncorrected}(vs\ RHE) - I \cdot R_{\Omega} \quad [4]$$

La estimación de la resistencia de la célula (que incluye la resistencia del electrolito, cableado, y diferentes componentes), R_{Ω} , se realiza mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

Se utiliza el segundo corte de la curva de Nyquist con el eje X (impedancia real) debido a que el primer semicírculo que se observa es ocasionado por la junta heterogénea de material entre el tántalo (soporte tipo clip) y el electrodo de trabajo. Se utilizó un nivel de compensación de 95% del valor obtenido de la curva de Nyquist [29] que son presentadas en el anexo 7.5.3.

En el anexo 7.3 se observa el ensamble del electrodo FeP/CF en la célula de tres electrodos.

4. Resultados y caracterización del electrodo

4.1. Caracterización de composición y microestructura

4.1.1. Difracción por rayos X (XRD - X-Ray Diffraction)

La difracción por rayos X [30] es una técnica muy importante que se utiliza para la identificación de la estructura cristalina de un material: sus parámetros de red ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$), el espacio entre planos de la red (índices de Miller hkl).

Como su nombre lo revela esta técnica está basada en el fenómeno de la difracción de rayos X que nos indica que cuando un haz de rayos X incidente interacciona con un cristal ordenado se generan interferencias constructivas y no constructivas entre los rayos dispersados, la distancia entre los centros de dispersión es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda del rayo incidente. Todo esto genera patrones de difracción característicos y únicos para cada material cristalino.

En la figura 8 se muestra un esquema de rayos X siendo dispersados por dos átomos diferentes en un arreglo cristalino separado una distancia d .

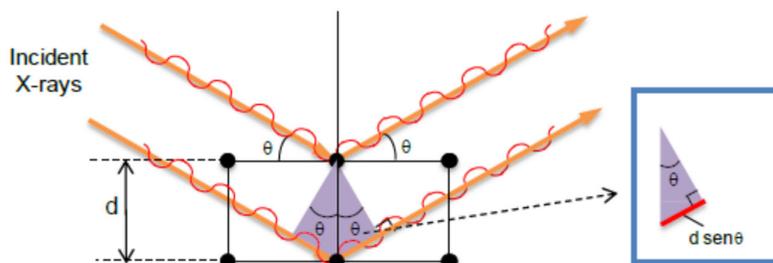


Figura 8: Esquema de dispersión de rayos X. Fuente: [30]

En esta técnica se realiza la medida de la intensidad de los rayos X difractados de un haz de longitud de onda conocida a través del ángulo de dispersión (ángulo de difracción) [30].

El equipo que se usa para la realización de este método se llama difractómetro, en este caso utilizaremos un Bruker D8-Advance (ver figura 9), el cual dispone de una fuente de rayos X, un

detector de rayos X y un portamuestras. En la fuente de rayos X, estos rayos son generados y se los incide en la muestra a un ángulo θ (ver figura 9), que es el ángulo formado entre el plano de la muestra y la fuente y que tiene que ser el mismo que el ángulo formado entre el plano de la muestra y el detector, los rayos son dispersados en la muestra por los diferentes arreglos cristalinos y el detector analiza estos rayos escaneando los ángulos de difracción entre dos valores límites. Se obtiene como resultado un patrón de difracción, que es una gráfica donde se muestra los diferentes picos a determinados valores de ángulo 2θ que indican la presencia de cierta interferencia constructiva de rayos X. Los picos representan los planos de la red cristalina (índices de Miller hkl) presentes en la muestra. Los patrones de difracción obtenidos se comparan con patrones de difracción referencia a través de un software específico y de esta manera se puede identificar los compuestos cristalinos presentes en la muestra [30].

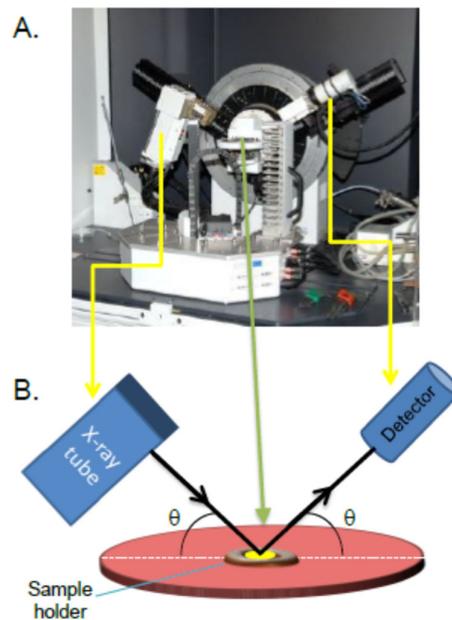


Figura 9: (A) Difractómetro Bruker D8-Advance (B) esquema del arreglo para el análisis de difracción. Fuente: [30]

El patrón de difracción de rayos X (XRD) del electrodo de FeP/CF se observa en la figura 10, donde se muestran además los picos correspondientes al patrón de FeP y los picos referentes al sustrato carbon felt. Los picos de la muestra presentan una intensidad muy baja, pero a pesar de ello se pueden distinguir los picos a ángulos: 30.9° , 32.7° (0,1,1), 37.2° , 48.3° (2,1,1), 55.3° , 56.1° (2,1,2), 59.6° (0,2,0) correspondientes al patrón de FeP 01-078-1443, también se muestra los planos (índice hlk) de los picos principales entre paréntesis.

La baja intensidad de los picos de FeP indica que el material es poco cristalino, en el apartado 4.1.2. a través del análisis de espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX o EDS) también se determinará la presencia de FeP en la muestra.

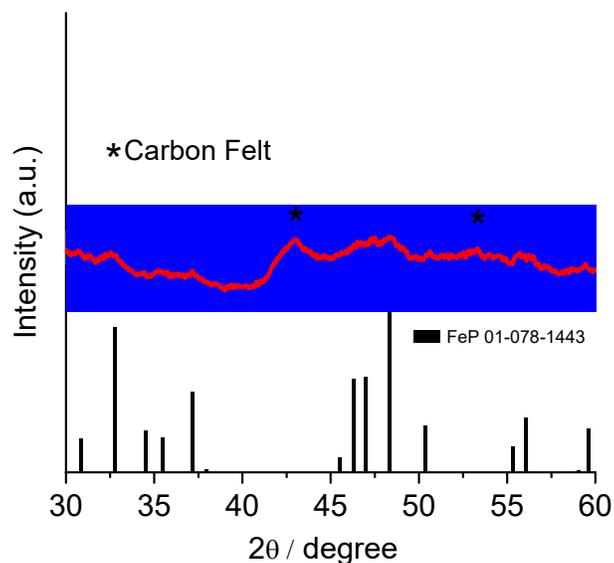


Figura 10: Patrón XRD de electrodo de FeP/CF.

4.1.2. Microscopio de barrido de electrones (SEM - Scanning Electron Microscopy)

El microscopio de barrido de electrones (SEM) es una técnica poderosa utilizada para mostrar la morfología (y composición) de una muestra. El SEM trabaja con electrones secundarios y retrodispersados (ver figura 11). Para inspeccionar la morfología y topología se usan los electrones secundarios y para analizar diferencias en la composición se ocupan los electrones retrodispersados [30].

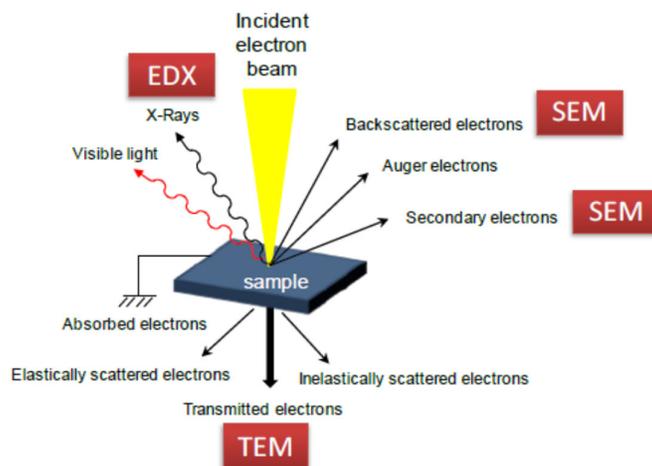


Figura 11: Señales producidas por la interacción de un haz de electrones con la materia. Fuente: [30]

El SEM dispone de un cañón de electrones que consiste de un filamento (de wolframio o LaB_6), que actúa como cátodo y un ánodo; entonces se aplica una pequeña corriente a este filamento para liberar electrones por emisión térmica y también se aplica un voltaje alto (2-50 kV) entre el

ánodo y cátodo para acelerar los electrones. Los lentes magnéticos enfocan el haz de electrones por medio de campos magnéticos rotacionales y simétricos que produce; posteriormente junto con el lente condensador y el lente de objetivo determinan el tamaño final del haz de electrones; para generar movimiento en el plano XY de la muestra se utilizan las bobinas de escaneo.

Después de interactuar con la muestra, los electrones secundarios y retrodispersados son analizados a través de unos detectores. Los principales componentes del SEM se muestran en la figura 12 [30].

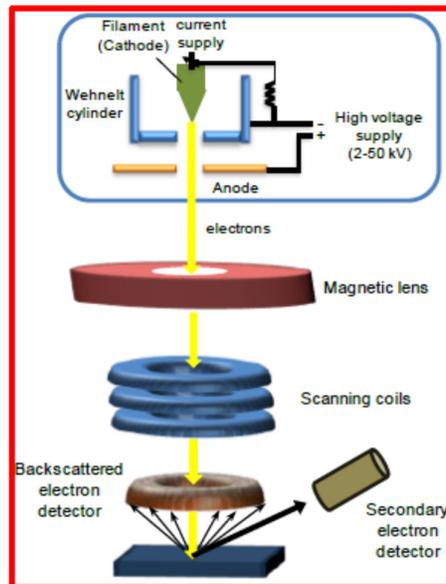


Figura 12: Esquema de microscopio de barrido de electrones. Fuente: [30]

La caracterización de la morfología del electrodo de FeP/CF se realizó en un microscopio de barrido de electrones (SEM) Zeiss Auriga 60. Se caracterizó tanto la morfología superficial como interna que se presentan en las figuras 13 y 14 respectivamente.

Se observó que la estructura del sustrato carbon felt se mantuvo, con sus fibras dispuestas una sobre otra sin disponer de un orden determinado y con espacios intersticiales entre ellas; se observan depósitos de FeP recubriendo la totalidad de las fibras en la parte exterior

en sus fibras superficiales se ha depositado el FeP en una buena cantidad, lo que podría ayudar a que la reacción de evolución de hidrógeno se produzca más eficientemente siempre y cuando no se produzca en exceso.

También se tiene que tomar en consideración y analizar la estructura interna del electrodo para conocer si ha existido formación de fosforo de hierro en la parte interna del sustrato por lo que se toma la imagen SEM que se muestra en la figura 14, donde se observan depósitos de partículas, aisladas y no un recubrimiento total como en las fibras exteriores.

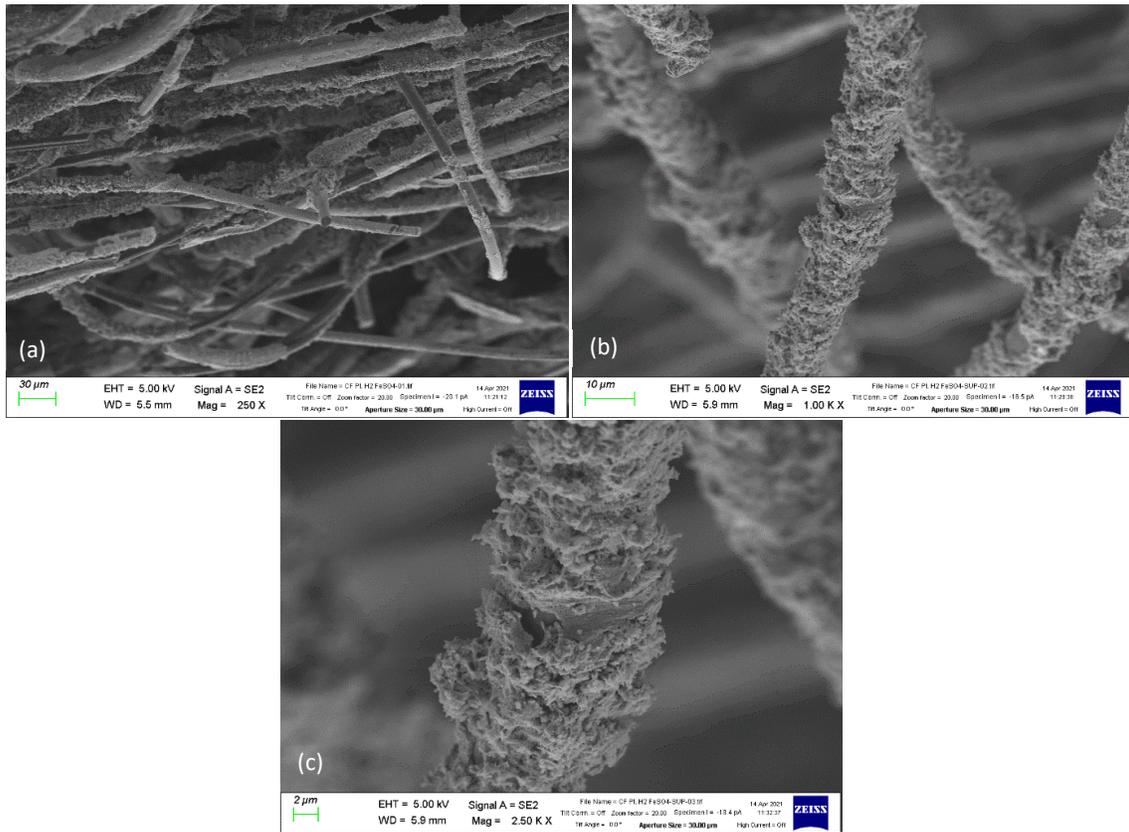


Figura 13: (a,b,c) Imagen SEM de morfología superficial del electrodo FeP/CF.

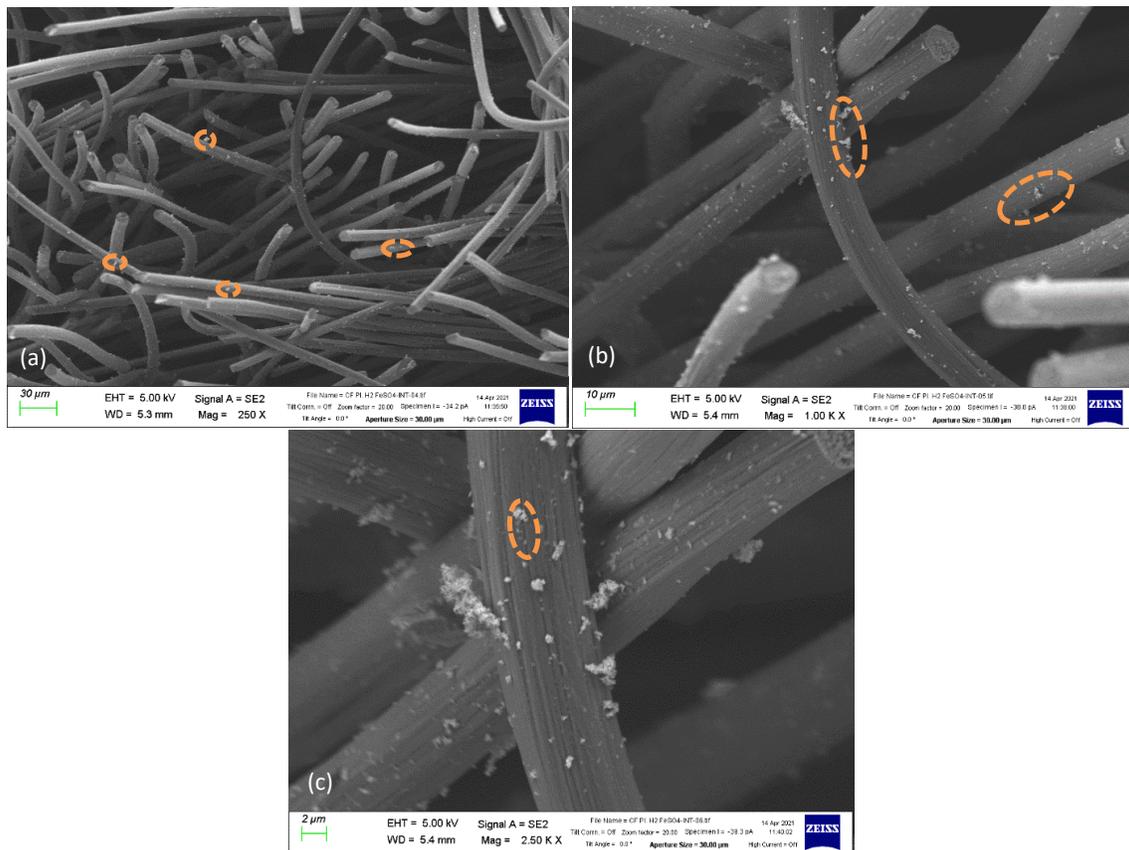


Figura 14: (a, b, c) Imagen SEM de morfología de estructura interna del electrodo de FeP/CF. Se señala en color naranja algunos depósitos de FeP.

Adicionalmente, se realizó la espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX o EDS) utilizando un equipo Oxford instruments X-max detector que se usa en conjunto con el equipo de microscopio de barrido de electrones (SEM). Esta espectroscopía se realiza analizando los rayos X característicos que son emitidos por la muestra después de interactuar con el haz de electrones de alta energía que la fuente ha incidido sobre esta (figura 11). Los electrones de los átomos que componen la muestra emiten fotones de rayos X cuando pasan a un nivel de energía inferior que se produce debido a que un electrón de la muestra de un nivel de energía interno ha sido extraído por la aportación de energía a través del haz de electrones incidido por la fuente. El objetivo de EDX es obtener la composición elemental de la muestra a través de un rastreo del haz de electrones en la superficie con lo que se obtiene un espectro composicional punto por punto [30].

El resultado del análisis de mapeo de dispersión de energía de rayos X (EDX) del electrodo en dos zonas diferentes en el depósito de FeP sobre las fibras de carbono fue que poseen unos ratios elementales de Fe:P de 1:1 y 1.18:1. Los ratios determinados estarían de acuerdo con la presencia de FeP en el electrodo por su cercanía al valor de la relación molar teórica 1:1.

En el anexo 7.5.1. se presenta la caracterización SEM del electrodo de FeP/CF después de que se realizaron las medidas electroquímicas en la célula de tres electrodos, en donde se puede observar que los depósitos de FeP aún están presentes en el sustrato carbon felt, pero se puede observar que ha existido algo de desprendimiento o disolución de partículas, que puede deberse a disolución de impurezas resultado de la síntesis o desprendimiento de partículas que no se encontraban bien adheridas, sin embargo, a pesar de esta pérdida de material del electrodo conservó altas corrientes de reacción, indicando que el material que se mantuvo en las fibras de carbono es adherente. A este mismo electrodo también se realizó el análisis de mapeo de dispersión de energía de rayos X (EDX) en dos zonas diferentes en el depósito de FeP sobre las fibras de carbono después de realizar las medidas en la célula de tres electrodos y se obtuvo como resultado que poseen unos ratios elementales de Fe:P de 1.04:1 y 1:1.2. Los ratios determinados estarían de acuerdo con la presencia de FeP en el electrodo por su cercanía al valor de la relación molar teórica 1:1.

4.2. Propiedades electrocatalíticas de la reacción de evolución de hidrógeno

Existen algunas propiedades electrocatalíticas que son usadas para evaluar para evaluar la eficiencia los electrodos en reacción de evolución de hidrógeno (HER) y comparar con los materiales descritos en la literatura como electrocatalizadores para la producción de H₂. Entre las principales propiedades tenemos las descritas a continuación:

4.2.1. Principios generales

4.2.1.1. Sobrepotencial (η)

Para comenzar a tener una corriente neta de reducción para la reacción de evolución de hidrógeno, se ha de aplicar un potencial inferior al de equilibrio (0 V vs SHE – electrodo de hidrógeno estándar) para poder superar algunas barreras energéticas de la reacción: barrera de

activación, difusión lenta de iones, resistencia eléctrica del material soporte, energía adicional necesaria para controlar la corriente de polarización; es decir se requerirá aplicar un potencial adicional al potencial de equilibrio en el cátodo. Este potencial extra necesario es llamado sobrepotencial [31] [27].

Se puede definir el sobrepotencial de cualquier proceso electroquímico como el potencial adicional necesario para manejar de manera sostenible una reacción electroquímica desde su potencial de equilibrio. Cabe mencionar que el potencial de equilibrio para la reacción de evolución del hidrógeno (HER) es 0 V respecto al electrodo de hidrógeno estándar (SHE). Entonces se tendría la siguiente ecuación para el cálculo del sobrepotencial [31] [27]:

$$\eta = E_{RHE} - 0V \quad [5]$$

Para obtener el sobrepotencial de un electrodo se utiliza voltamperometría de barrido lineal (LSV), realizadas a velocidades de escaneo bajas para reducir los efectos negativos de la carga de doble capa [27].

En la célula electroquímica existe una resistencia de la célula que depende de algunos factores como: resistencia del electrolito, la distancia de separación entre el electrodo referencia y el contra electrodo y juntas heterogéneas que pueden darse en el ensamblaje de la célula que crean conexiones eléctricas con el potencióstato. [31] [27].

Debido a la existencia de esta resistencia de la célula es necesario realizar una corrección del sobrepotencial por la caída óhmica producida para poder calcular con más precisión los parámetros cinéticos derivados de la ecuación de Tafel (ver sección 4.2.1.2), este tema será tratado más a detalle en el apartado 4.2.1.4.

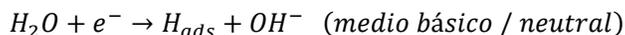
4.2.1.2. Pendiente de Tafel

La determinación de la pendiente de Tafel [31][27][20] es uno de los métodos más empleados para la evaluación de la actividad electrocatalítica de los electrodos. Su valor proporciona información de la cinética inherente del electrodo y el mecanismo de reacción de evolución de hidrógeno. Predice cuán rápido se produce la HER en la interfase electrocatalítica. Cuanto menor sea la pendiente de Tafel, menor será el sobrepotencial necesario para alcanzar un mismo valor de corriente.

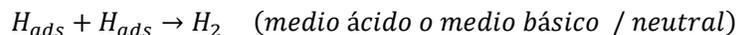
En este trabajo el estudio se centra en el electrodo para la reacción de evolución de hidrógeno que se produce en dos pasos, el primer paso es llamado la reacción Volmer y es conocido como el proceso de descarga y depende del pH del electrolito (electrolito ácido o básico). En electrolitos ácidos un electrón migra a la superficie del electrodo y simultáneamente reduce un protón hidrógeno y produce hidrógeno adsorbido (H_{ads}):



Para el caso de medio básico o neutral, en donde la concentración de protones es muy baja, solo a través de la reducción de la molécula de agua se puede producir hidrógeno adsorbido (H_{ads})

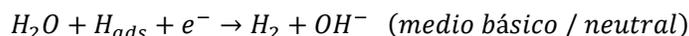
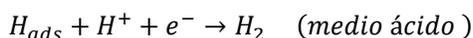


El segundo paso puede desarrollarse por dos mecanismos: Heyrovsky o Tafel, dependiendo de la cantidad que existe de sitios electroactivos en la superficie del electrodo que se encuentra expuesto al electrolito. Cuando el electrodo posee gran cantidad de sitios activos cercanos entre ellos, hay más probabilidad que la desorción de dos átomos de hidrógeno adsorbido ocurra y produzca una molécula de hidrógeno H_2 ; este es el llamado mecanismo Tafel:



Este mecanismo es independiente del medio electrolítico en el que se desarrolle la reacción y es el camino más eficiente para la reacción de evolución de hidrógeno en comparación con el mecanismo Heyrovsky que es el que generalmente ocurre en electrocatalizadores realizados a partir de metales no preciosos, como por ejemplo calcogenuros de Fe, Co, Ni, Mo.

En el mecanismo de Heyrovsky, que se produce cuando se tiene una cantidad relativamente baja de superficies electroactivas en el electrodo, un hidrógeno adsorbido H_{ads} prefiere unirse a otro protón/ H_2O y a un electrón para así llegar a formar la molécula de hidrógeno. Entonces se produce la siguiente reacción dependiendo del medio en el cual se desarrolle:



Los valores de la pendiente de Tafel para el mecanismo de Heyrovsky son de aproximadamente $40 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ y para el mecanismo de Tafel se encuentra en valores aproximados a $30 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$

Para la obtención de la pendiente de Tafel se analiza la región lineal de la representación η vs $\log(|j|)$ en base a la ecuación de Tafel: $\eta = b \cdot \log j + a$, que tiene la forma de $y = mx + b$, donde η es el sobrepotencial aplicado, j es la densidad de corriente, b es la pendiente de Tafel y a que está relacionada con la densidad de corriente de intercambio que sería la intersección de la línea con el eje X.

4.2.1.3. Área superficial electroquímica (ECSA - Electrochemical Surface Area)

El área superficial electroquímica (ECSA) [31] es la superficie del material que verdaderamente tiene contacto con el electrolito, y en materiales porosos puede variar incluso varios órdenes de magnitud respecto al área geométrica. Esto permite obtener medidas más precisas de propiedades catalíticas como: tamaño, forma, morfología, topografía y naturaleza porosa.

Debido a que el significado de área activa/accesible electroquímicamente (ECSA) varía de un proceso electroquímico a otro y de un material a otro material, no puede ser considerada un parámetro esencial de actividad electroquímica para realizar una evaluación del electrodo para la electrolisis del agua, pero sí puede ser utilizado para pronosticar las tendencias de actividad electroquímica de un electrodo. El ECSA no debería ser usado para comparar diferentes tipos de electrodos o electrodos de otros estudios.

Uno de los métodos para la obtención aproximada del ECSA es por medio de la capacitancia de interfase de doble capa, para lo cual se realizan mediciones de las corrientes de carga de doble capa que son dependientes de la velocidad de barrido para las regiones anódicas y catódicas.

A partir de las curvas de densidad de corriente vs sobrepotencial (vs RHE) que se obtienen variando la velocidad de barrido se obtienen los correspondientes valores de corriente anódica j_a y corriente catódica j_c para determinado sobrepotencial, con estos valores se procede a calcular el promedio de las densidades de corriente de carga de doble capa $(j = \frac{j_a + |j_c|}{2})$ para cada velocidad de barrido y se realiza la respectiva gráfica: promedio de corriente de doble capa en función de la velocidad de barrido, la cual será una línea recta y cuya pendiente es la capacitancia de doble capa del material en $[mF \cdot cm^{-2}]$ y que es un indicador del área activa (accesible) electroquímicamente.

Las diferentes curvas de voltametría cíclica (CV) cuando son similares en forma y aproximadamente simétricas pueden ser un indicador que la muestra posee un rendimiento de alta tasa electroquímica [32].

La capacitancia específica para una superficie plana está generalmente en el rango entre 20 – 60 $\mu F \cdot cm^{-2}$ [32] por lo que se podría tomar un promedio de 40 $\mu F \cdot cm^{-2}$. Conociendo este valor se puede calcular el factor de rugosidad de la muestra con la siguiente ecuación [32]:

$$\frac{\text{\#sitios superficiales (electrodo)}}{cm^2 \text{ area geométrica}} = \frac{\text{\#sitios superficiales (superficie plana)}}{cm^2 \text{ area geométrica}} \times \text{factor de rugosidad} \quad [6]$$

El factor de rugosidad nos indicaría la relación que existe entre los sitios activos en el electrodo comparado con los de la superficie base estándar.

4.2.1.4. Corrección de caída óhmica

En una célula de tres electrodos existe la llamada resistencia de la célula R_Ω que provoca una caída óhmica [27][20] y una reducción del sobrepotencial. Es una resistencia provocada por varios factores, entre los que se pueden mencionar: la resistencia del electrolito, la distancia de separación entre el electrodo de referencia y el contra electrodo y juntas de materiales heterogéneos que usan para el ensamble propio de la célula de tres electrodos debido a que crean conexiones eléctricas con el potencióstato.

Es por este motivo que se hace necesario realizar una corrección del sobrepotencial del electrodo para poder tener una estimación del sobrepotencial de activación (considerando que no hay limitación por transporte de materia) mediante la aplicación de la siguiente fórmula:

$$E_{corrected} = E_{uncorrected} - I \cdot R_\Omega \quad [4]$$

Donde I es la corriente que circula por el electrodo y R_Ω la resistencia de la célula.

Para la medida de la resistencia que se produce en la célula de tres electrodos se efectúa una espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) que se realiza aplicando una perturbación de potencial AC dentro de un rango de frecuencia determinado. La gráfica de Nyquist representa la parte imaginaria vs la parte real de la impedancia. La resistencia de la célula se determina mediante el corte con el eje X. Los datos obtenidos de las impedancias de la gráfica de Nyquist pueden ser ajustados a un circuito equivalente con diferentes elementos que pueden ser: la resistencia de la célula R_Ω , resistencia de transferencia de carga R_{ct} y el elemento constante de

fase (CPE) que modela un condensador imperfecto por el comportamiento de la doble capa. Con el valor obtenido de R_{Ω} , se puede obtener la corrección por caída óhmica.

En este trabajo debido a la forma en que se ensambló el electrodo de trabajo en la célula de tres electrodos mediante un soporte tipo clip hecho de tántalo, la resistencia de la célula incluye la resistencia provocada por la junta heterogénea de materiales entre el tántalo y el electrodo.

4.2.1.5. Estabilidad

La durabilidad y estabilidad en operaciones de larga duración es otro factor muy importante para la evaluación del rendimiento del electrodo en la reacción de evolución de hidrógeno. Para su evaluación se realizará una cronoamperometría, en la que se mide la corriente en función del tiempo a un potencial constante. Si se presentan pequeñas variaciones en el valor de la corriente aplicada entonces se puede afirmar que el electrodo posee una buena estabilidad y durabilidad [27].

4.2.2. Resultados y análisis

4.2.2.1. Medio ácido

La célula de tres electrodos es ensamblada tal y como se indicó en el apartado 3.5., en este caso se utilizó electrolito ácido 0.5 M H_2SO_4 y se midió la respuesta electroquímica a dos temperaturas diferentes, temperatura ambiente (23 °C) y 50 °C. Para estudiar la curva de sobrepotencial vs densidad de corriente, se realizaron voltamperometrías de barrido lineal (LSV) a una velocidad de barrido de 2 mV/s. Se escoge una velocidad de barrido baja para reducir el efecto de las corriente capacitivas [26].

Para la obtención de la gráfica potencial (vs RHE) corregido $I \cdot R_{\Omega}$ vs densidad de corriente se siguió el procedimiento indicado en los apartados 3.5 y 4.2.1.1.

La gráfica resultante es la que se muestra en la figura 15 donde se observa que el sobrepotencial del electrodo a temperatura ambiente (23 °C) y a 50 °C en medio ácido para una densidad de corriente de $-10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (η_{-10}) es -77.8 mV y -49.5 mV respectivamente; mientras que para una densidad de corriente de $-100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (η_{-100}) es -138.5 mV y -104.3 mV respectivamente. Se usa estos valores de densidades de corriente debido a que son los valores más estandarizados utilizados en estudios de electrodos HER. Por tanto, para una misma corriente, se requiere menor sobrepotencial en el electrodo de FeP/CF a 50 °C que a 23 °C, lo que representa una gran ventaja debido a que se necesitaría menos energía eléctrica para que se produzca la reacción de evolución de hidrógeno a esta temperatura.

Si se realiza la comparación del sobrepotencial a una corriente de $-10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ con el mejor electrodo de HER en la actualidad que es el Platino (Pt), que tiene un valor de -29 mV [11][14] se puede manifestar que las propiedades del nuevo electrodo obtenido de FeP/CF operando a una temperatura de 50 °C se encuentra en un rango aceptable de sobrepotencial.

Aunque no es el objetivo del presente trabajo la optimización para trabajar en niveles de alta densidad de corriente debido a la dificultad de disponer del montaje experimental idóneo, se

debería tomar en consideración que estos electrodos siguen manteniendo bajos sobrepotenciales a altas densidades de corriente, por lo cual el catalizador de FeP podría aportar mucho para el desarrollo de electrolizadores con altas productividades (operan a altas densidades de corriente, $> 1A \cdot cm^{-2}$) para aplicaciones a nivel industrial.

En el anexo 7.5.2 se pueden encontrar las curvas resultantes de potencial (vs RHE) corregido $I \cdot R_{\Omega}$ vs densidad de corriente para otros electrodos con condiciones diferentes de depósito y/o sustratos en medio ácido. Se escogió para realizar un análisis más profundo de caracterización y propiedades electrofíticas al electrodo que daba lugar a mejores resultados.

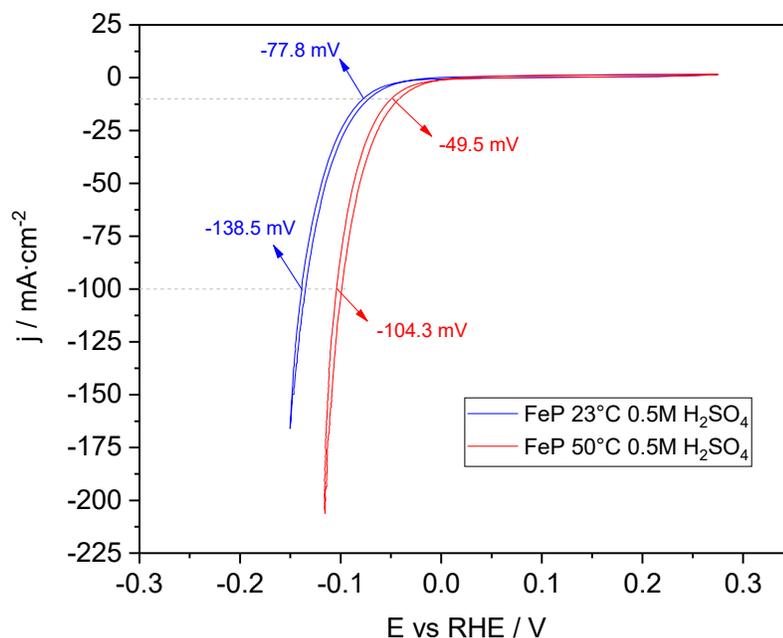


Figura 15: Curva de polarización para electrodos FeP/CF en electrolito ácido 0.5M H₂SO₄ a diferentes temperaturas.

Para la obtención de la pendiente de Tafel, de la misma forma se partió de la curva de polarización anterior y se utilizó de igual manera los sobrepotenciales corregidos por $I \cdot R_{\Omega}$ para realizar la gráfica potencial (vs RHE) corregido $I \cdot R_{\Omega}$ vs $\log|j|$, donde se obtuvo en un intervalo determinado una sección lineal que sigue la ecuación de Tafel descrita en el apartado 4.2.1.2: $\eta = b \cdot \log j + a$, que tiene la forma de una ecuación de primer orden: $y = mx + b$; de la cual se calculó la pendiente, que es la pendiente de Tafel. Para los electrodos de FeP/CF que reaccionaron en medio ácido a temperatura ambiente (23 °C) y a 50 °C se calcularon pendientes de Tafel de 55.2 y 50.9 $mV \cdot dec^{-1}$ (figura 16) respectivamente y se obtuvieron dos rectas casi paralelas (sin mucha variación en su pendiente)

Con esto resultó que el electrodo reaccionando a 50 °C presenta una ligera mayor transferencia de carga en la interfase electrocatalítica debido a su pendiente de Tafel menor, que se puede deber al incremento de la cinética de la reacción por el aumento en la temperatura.

Realizando la comparación con la pendiente de Tafel del platino (Pt) que tiene un valor de 30 $mV \cdot dec^{-1}$ [33][34][11] se concluye que esta propiedad de este electrodo tiene un valor aceptable y competitivo con otros electrodos de HER actuales.

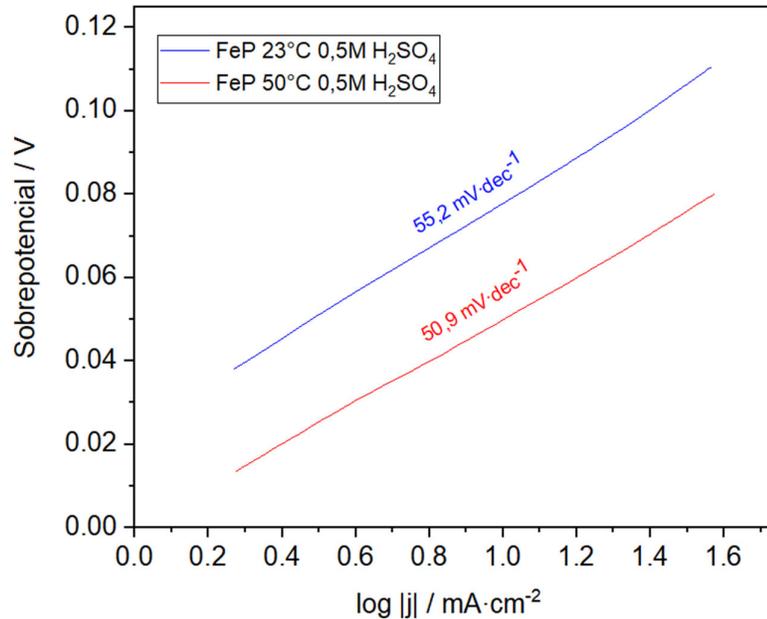


Figura 16: Gráficas de Tafel para electrodos FeP/CF en electrolito ácido 0.5M H₂SO₄ a diferentes temperaturas.

Para la obtención del indicador de área activa se siguió el procedimiento indicado en el apartado 4.2.1.3, para lo cual se realizó la gráfica de las curvas de densidad de corriente vs sobrepotencial (vs RHE) que se consiguieron variando la velocidad de barrido a: 10, 25, 50, 75, 100, 125 $mV \cdot s^{-1}$ (figura 17); se obtuvieron los valores de la densidad de corriente anódica y catódica a un potencial de 0.07 V para cada velocidad de barrido y se las promedió. Se procedió a realizar la gráfica velocidad de barrido vs densidad de corriente de doble capa promediada (figura 18) y se obtuvo una recta lineal de pendiente $28.7 mF \cdot cm^{-2}$, valor que es menor si se lo compara con el que se obtuvo para el mismo electrodo reaccionando en medio básico $42.5 mF \cdot cm^{-2}$; lo que significa que el electrodo en medio ácido presentó menos área activa electroquímicamente. Se procede a calcular el factor de rugosidad según lo indicado en el apartado 4.2.1.3. con la ecuación [6]:

$$\begin{aligned} \frac{\#sitios\ superficiales\ (electrodo)}{cm^2\ area\ geométrica} &= \\ &= \frac{\#sitios\ superficiales\ (superficie\ plana)}{cm^2\ area\ geométrica} \times factor\ de\ rugosidad \\ 28.7\ mF \cdot cm^{-2} \times \frac{1000\ \mu F}{1\ mF} &= 40\ \mu F \cdot cm^{-2} \times factor\ de\ rugosidad \\ factor\ de\ rugosidad &= 717 \end{aligned}$$

Aunque el factor de rugosidad calculado está sujeto a cierto error debido a las aproximaciones realizadas para calcularlo (estimación de la capacidad de una superficie plana), se puede estimar que el área superficial efectiva es dos órdenes de magnitud mayor comparada con el área de un electrodo plano. Esto confirma que el método empleado consigue obtener electrodos de alta área efectiva, y en consecuencia gran cantidad de sitios activos por unidad de área geométrica.

Se puede concluir que la superficie del electrodo tiene 717 veces más sitios activos que la superficie base estándar.

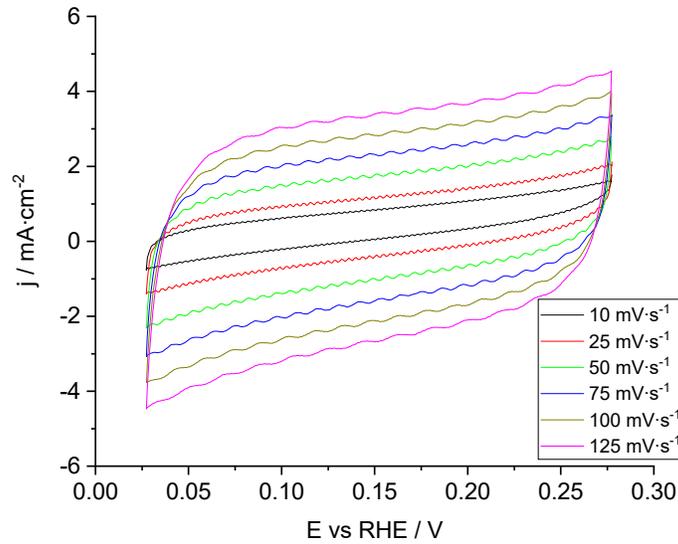


Figura 17: Voltametría cíclica (CV) para el electrodo FeP/CF en electrolito ácido 0.5M H_2SO_4 a diferentes velocidades de barrido.

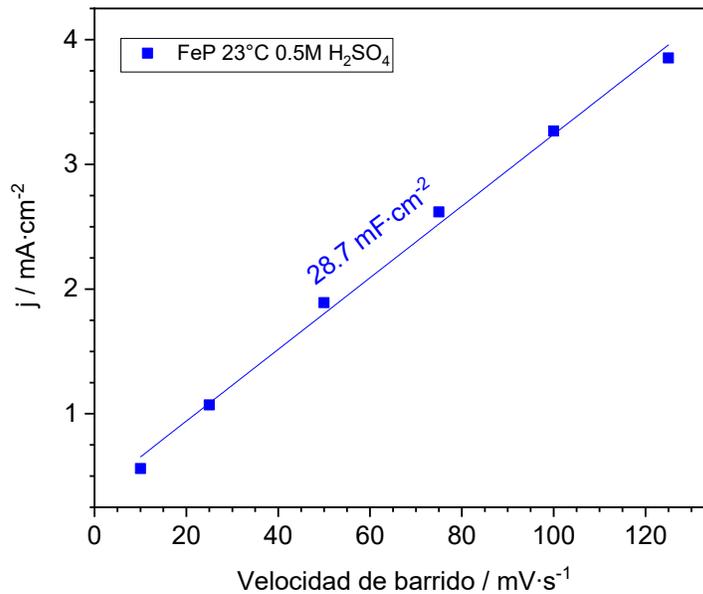


Figura 18: Mediciones de capacitancia electroquímica de doble capa para el electrodo FeP/CF en electrolito ácido 0.5M H_2SO_4 .

Para una potencial aplicación de los electrodos en una célula electroquímica a 50 °C es necesario estudiar la estabilidad de los electrodos con el tiempo. Para ello, se siguió el procedimiento indicado en el apartado 4.2.1.5 y se aplicó una cronoamperometría a un potencial de $-0.482 V$ correspondiente a 100 mA de corriente por un tiempo de 120 min, obteniendo la curva que se

muestra en la figura 19. Se produce una reducción de la corriente del 3.3%, lo que indica que el electrodo es relativamente estable en periodos de tiempo relativamente cortos. Sin embargo, se espera poder hacer un seguimiento de más larga duración en una célula de flujo en el futuro para una evaluación más precisa de la estabilidad a largo plazo.

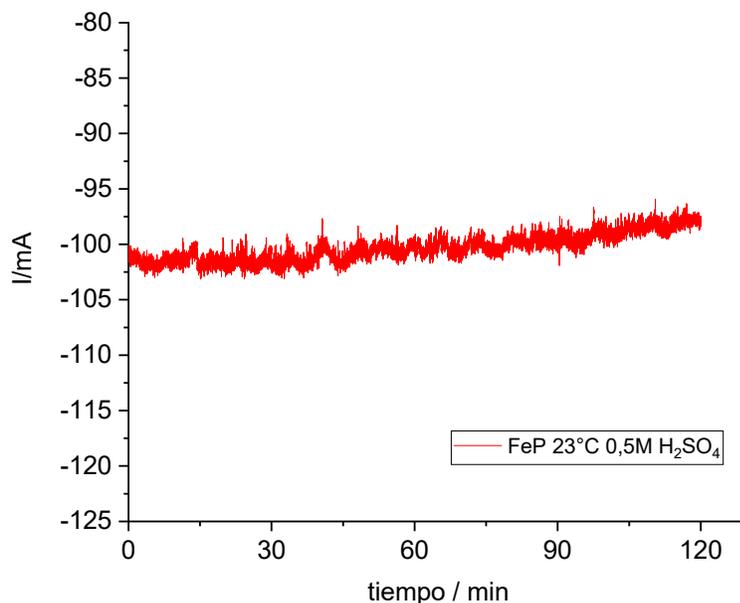


Figura 19: Estabilidad en el tiempo del electrodo FeP/CF en electrolito ácido 0.5M H₂SO₄

4.2.2.2. Medio básico

Se realiza el mismo procedimiento y se analizan las mismas propiedades para el caso del electrolito básico y de la misma manera se realizó la prueba a temperatura ambiente (23 °C) y 50 °C.

Para la obtención de la gráfica potencial (vs RHE) corregido $I \cdot R_{\Omega}$ vs densidad de corriente se siguió el procedimiento indicado en los apartados 3.5 y 4.2.1.1.

La gráfica resultante es la que se muestra en la figura 20 donde se puede observar que el sobrepotencial del electrodo a temperatura ambiente (23 °C) y a 50 °C en medio básico para una densidad de corriente de $-10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (η_{-10}) es -136.8 mV y -130.7 mV respectivamente; mientras que para una densidad de corriente de $-100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (η_{-100}) es -211.6 mV y -213.2 mV respectivamente. Se concluyó que el electrodo de FeP/CF en medio básico no mejora su eficiencia al incrementar la temperatura de reacción y que se obtuvieron valores de sobrepotencial menores (que se tienen que aplicar mayor potencial) que el caso de electrolito ácido.

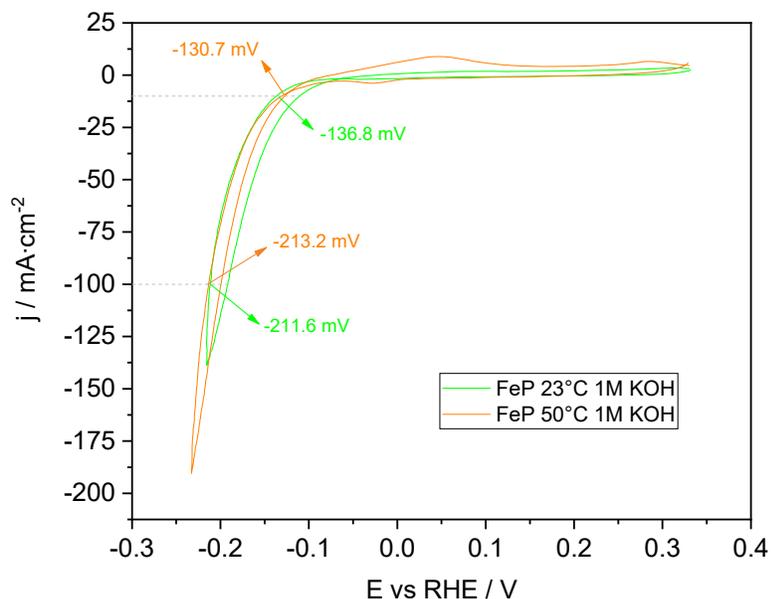


Figura 20: Curva de polarización para electrodos FeP/CF en electrolito básico 1M KOH a diferentes temperaturas.

Para los electrodos de FeP/CF que reaccionaron en medio básico a temperatura ambiente (23 °C) y a 50 °C se calcularon las pendientes de Tafel de 76.2 y $80.7 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ respectivamente (figura 21). En este caso, al contrario de lo esperado, la pendiente de Tafel es similar en ambos casos. Este comportamiento puede deberse a una falta de estabilidad del electrodo a 50 °C, aunque se necesitaría realizar otros experimentos para profundizar en la explicación.

Cabe mencionar que el electrodo de FeP/CF en medio ácido presenta pendiente de Tafel menores, indicando que la cinética para la reacción de evolución de hidrógeno es más rápida en medio ácido que en medio básico.

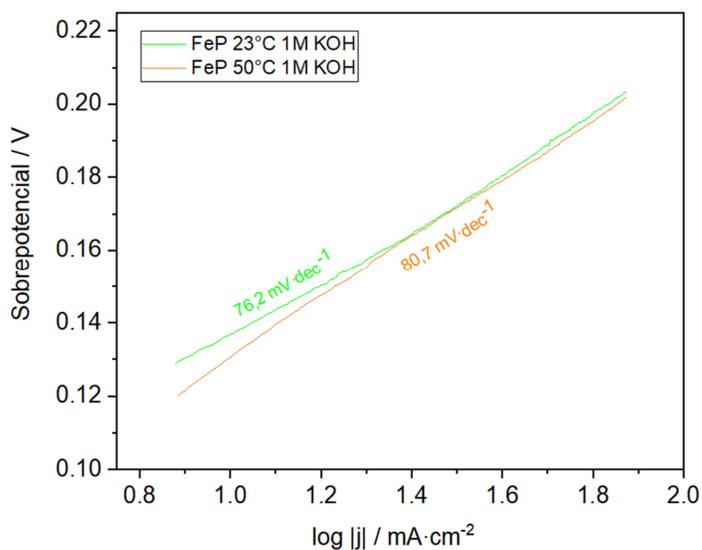


Figura 21: Gráficas de Tafel para electrodos FeP/CF en electrolito básico 1M KOH a diferentes temperaturas.

De la misma manera se realizó la gráfica de las curvas de densidad de corriente vs sobrepotencial (vs RHE) que se consiguieron variando la velocidad de barrido a: 10, 25, 50, 75, 100, 125 $mV \cdot s^{-1}$ (figura 22); se obtuvieron los valores de la densidad de corriente anódica y catódica a un potencial de 0.2 V para cada velocidad de barrido y se las promedió. Se procedió a realizar la gráfica velocidad de barrido vs densidad de corriente de doble capa promediada (figura 23) y se obtuvo una recta lineal de pendiente $42.5 mF \cdot cm^{-2}$, valor que es mayor si se lo compara con el que se obtuvo para el mismo electrodo reaccionando en medio ácido $28.7 mF \cdot cm^{-2}$; lo que significó que el electrodo en medio ácido presentó menos área activa electroquímica.

Se procede a calcular el factor de rugosidad según lo indicado en el apartado 4.2.1.3. con la ecuación [6]:

$$\frac{\#sitios\ superficiales\ (electrodo)}{cm^2\ area\ geométrica} =$$

$$= \frac{\#sitios\ superficiales\ (superficie\ plana)}{cm^2\ area\ geométrica} \times factor\ de\ rugosidad$$

$$42.5\ mF \cdot cm^{-2} \times \frac{1000\ \mu F}{1\ mF} = 40\ \mu F \cdot cm^{-2} \times factor\ de\ rugosidad$$

$$factor\ de\ rugosidad = 1062.5$$

Se puede concluir que la superficie del electrodo tiene 1062.5 veces más sitios activos que la superficie base estándar. Se vuelve a confirmar que el electrodo reaccionando en medio básico presenta más sitios activos que en medio ácido (factor de rugosidad de 717), lo cual no significa necesariamente que el electrodo en medio básico requerirá menos sobrepotencial para la reacción de equilibrio del hidrógeno que en medio ácido.

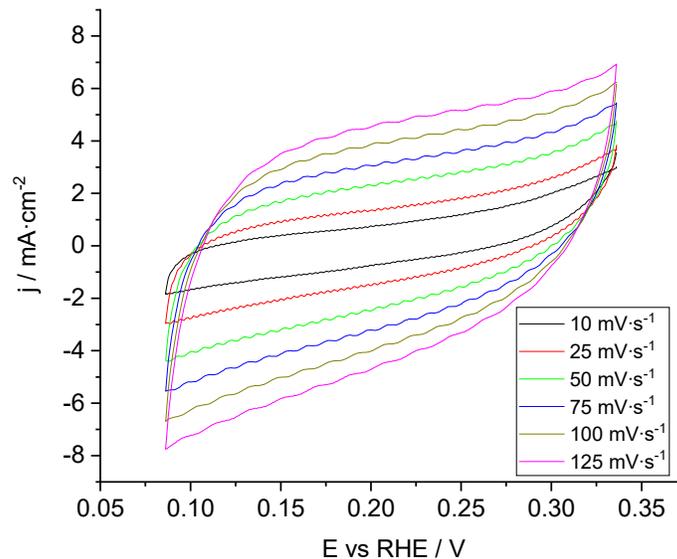


Figura 22: Voltametría cíclica (CV) para electrodo FeP/CF en electrolito básico 1M KOH a diferentes velocidades de barrido.

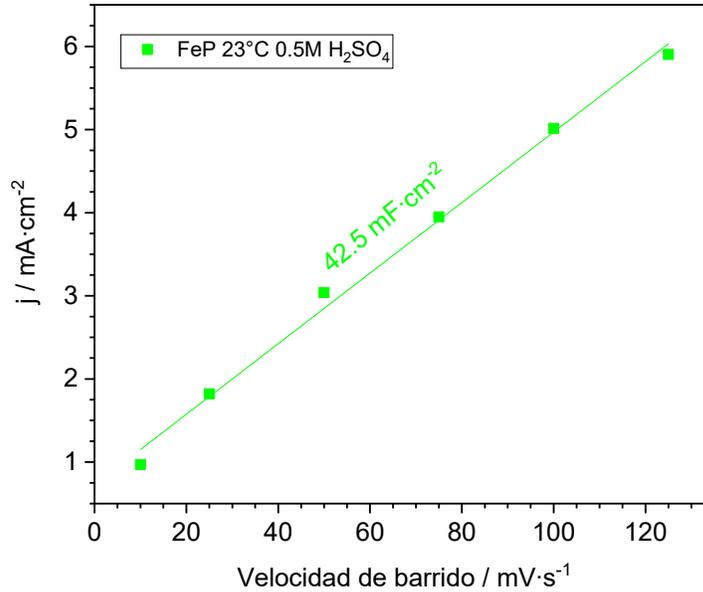


Figura 23: Mediciones de capacitancia electroquímica de doble capa para el electrodo FeP/CF en electrolito básico 1M KOH.

5. Conclusiones

Se obtuvieron electrodos de FeP/CF por un método simple basado en electrodeposición de FeOOH y posterior fosfidización mediante reacción con fosfina a 350 °C usando un sustrato poroso de carbon felt (CF).

La caracterización de la composición y morfología del electrodo a través de SEM y EDS indican la presencia de FeP en el electrodo y que las microfibras de carbón tienen un elevado recubrimiento en la parte superficial del electrodo, mientras que en el interior el grado de recubrimiento es mucho más bajo. Mediante XRD se detectó en la muestra picos correspondiente al patrón FeP de baja intensidad, lo que indicaría que el material es poco cristalino.

Las propiedades electrocatalíticas que se obtuvieron en los electrodos son las siguientes: para reacción en medio ácido a temperatura ambiente (23 °C) y 50 °C: sobrepotencial a una corriente de $-10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ de -77.8 mV y -49.5 mV , una pendiente de Tafel de 55.2 y $50.9 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ respectivamente, una capacitancia de doble capa de $28.7 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$ y una estabilidad con una disminución en la corriente de $\sim 3.3\%$ en 120 min; por otro lado en medio básico a temperatura ambiente (23 °C) y 50 °C se obtuvieron las siguientes propiedades: sobrepotencial a una corriente de $-10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ de -136.8 mV y -130.7 mV , una pendiente de Tafel de 76.2 y $80.7 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$ respectivamente y una capacitancia de doble capa de $42.5 \text{ mF} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Se puede concluir que los electrodos de FeP/CF del presente estudio muestran mejor desempeño en electrolito ácido que en básico. Los valores de sobrevoltaje

son suficientemente bajos para ser competitivo con otros materiales empleados para HER.

Los electrodos fabricados de FeP/CF son prometedores para un dispositivo práctico de producción de hidrógeno mediante electrólisis del agua, como por ejemplo electrolizadores de alta productividad que trabajen eficientemente a densidades de corrientes elevadas, aunque la estabilidad a tiempos largos debe ser estudiada en más detalle. Además, los electrodos están compuestos por elementos abundantes en la corteza terrestre, de bajo coste y la síntesis es simple y escalable lo que es favorable para el desarrollo de tecnologías de producción hidrógeno que conllevaría a producción de energía limpia y a reducir notablemente las emisiones de gases efecto invernadero que afectan al medio ambiente de una manera abrumadora.

6. Bibliografía

- [1] IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), "Global Warming of 1.5 °C," 2018. doi: 10.1038/291285a0.
- [2] J. R. Morante, T. Andreu, G. García, J. Guilera, A. Tarancón, and M. Torrell, *Hidrógeno vector energético de una economía descarbonizada*. Fundación Naturgy, 2020.
- [3] IRENA (Internacional Renewable Energy Agency), *Global Renewables Outlook: Energy transformation 2050*. 2020.
- [4] IRENA (Internacional Renewable Energy Agency), *Hydrogen: a Renewable Energy Perspective*, no. September. 2019.
- [5] F. Wang, X. Yang, B. Dong, X. Yu, H. Xue, and L. Feng, "A FeP powder electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction," *Electrochem. commun.*, vol. 92, pp. 33–38, 2018, doi: 10.1016/j.elecom.2018.05.020.
- [6] IEA (International Energy Agency), "The Future of Hydrogen," 2019. doi: 10.1787/1e0514c4-en.
- [7] J. R. Morante, *El almacenamiento de electricidad*. Fundación Gas Natural Fenosa, 2014.
- [8] R. Koutavarapu, C. Venkata Reddy, B. Babu, K. R. Reddy, M. Cho, and J. Shim, "Carbon cloth/transition metals-based hybrids with controllable architectures for electrocatalytic hydrogen evolution - A review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 13, pp. 7716–7740, 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.05.163.
- [9] P. Yu *et al.*, "Earth abundant materials beyond transition metal dichalcogenides: A focus on electrocatalyzing hydrogen evolution reaction," *Nano Energy*, vol. 58. Elsevier Ltd, pp. 244–276, Apr. 01, 2019, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.01.017.
- [10] B. B. Beyene and C. H. Hung, "Recent progress on metalloporphyrin-based hydrogen evolution catalysis," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 410, p. 213234, 2020, doi: 10.1016/j.ccr.2020.213234.
- [11] X. Yang *et al.*, "Rugae-like FeP nanocrystal assembly on a carbon cloth: an exceptionally efficient and stable cathode for hydrogen evolution," *Nanoscale*, vol. 7, no. 25, pp. 10974–10981, 2015, doi: 10.1039/c5nr02375k.
- [12] D. Strmcnik, P. P. Lopes, B. Genorio, V. R. Stamenkovic, and N. M. Markovic, "Design principles for hydrogen evolution reaction catalyst materials," *Nano Energy*, vol. 29, pp. 29–36, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.nanoen.2016.04.017.
- [13] F. Wang, X. Yang, B. Dong, X. Yu, H. Xue, and L. Feng, "A FeP powder electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction," 2018, doi: 10.1016/j.elecom.2018.05.020.
- [14] J. Shi, F. Qiu, W. Yuan, M. Guo, C. Yuan, and Z. H. Lu, "Novel electrocatalyst of nanoporous FeP cubes prepared by fast electrodeposition coupling with acid-etching for efficient hydrogen evolution," *Electrochim. Acta*, vol. 329, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2019.135185.
- [15] Y. Wang, B. Ma, and Y. Chen, "Iron phosphides supported on three-dimensional iron foam as an efficient electrocatalyst for water splitting reactions," *J. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 24, pp. 14872–14883, Dec. 2019, doi: 10.1007/s10853-019-03985-9.
- [16] Q. Liu, Z. Pu, A. M. Asiri, and X. Sun, "Nitrogen-doped carbon nanotube supported iron phosphide nanocomposites for highly active electrocatalysis of the hydrogen evolution reaction," *Electrochim. Acta*, vol. 149, pp. 324–329, Dec. 2014, doi:

10.1016/j.electacta.2014.10.105.

- [17] D. Li, Q. Liao, B. Ren, Q. Jin, H. Cui, and C. Wang, "3D-composite structure of FeP nanorods supported by vertical aligned graphene for high-performance hydrogen evolution reaction," *Mater. Chem. A.*, vol. 2, no. 1, pp. 1–5, 2017, [Online]. Available: www.pnas.org/cgi/content/short/1415439112.
- [18] Z. Liu *et al.*, "Three-Dimensional Cathode Constructed through Confined-Growth of FeP Nanocrystals in Ordered Mesoporous Carbon Film Coated on Carbon Cloth for Efficient Hydrogen Production," *ChemCatChem*, vol. 10, no. 16, pp. 3441–3446, 2018, doi: 10.1002/cctc.201800034.
- [19] Z. Zhang, B. Lu, J. Hao, W. Yang, and J. Tang, "FeP nanoparticles grown on graphene sheets as highly active non-precious-metal electrocatalysts for hydrogen evolution reaction," *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 78, pp. 11554–11557, 2014, doi: 10.1039/c4cc05285d.
- [20] L. Tian, X. Yan, and X. Chen, "Electrochemical Activity of Iron Phosphide Nanoparticles in Hydrogen Evolution Reaction," 2016, doi: 10.1021/acscatal.6b01515.
- [21] S. Zhang, X. Zhang, Y. Rui, R. Wang, and X. Li, "Recent advances in non-precious metal electrocatalysts for pH-universal hydrogen evolution reaction," *Green Energy and Environment*. KeAi Publishing Communications Ltd., Oct. 14, 2021, doi: 10.1016/j.gee.2020.10.013.
- [22] Y. Xu, C. Wang, Y. Huang, and J. Fu, "Recent advances in electrocatalysts for neutral and large-current-density water electrolysis," *Nano Energy*, vol. 80. Elsevier Ltd, p. 105545, Feb. 01, 2021, doi: 10.1016/j.nanoen.2020.105545.
- [23] SGL Carbon, "Data sheet - SIGRACELL® battery felts," 2019.
- [24] M. Kahoush, N. Behary, A. Cayla, B. Mutel, J. Guan, and V. Nierstrasz, "Surface modification of carbon felt by cold remote plasma for glucose oxidase enzyme immobilization," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 476, pp. 1016–1024, May 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.01.155.
- [25] Z. Tahmasebi, A. M. Zardkhoshoui, and S. S. H. Davarani, "Formation of graphene encapsulated cobalt–iron phosphide nanoneedles as an attractive electrocatalyst for overall water splitting," *Catal. Sci. Technol.*, 2021, doi: 10.1039/d0cy02170a.
- [26] H. Du, S. Gu, R. Liu, and C. M. Li, "Highly active and inexpensive iron phosphide nanorods electrocatalyst towards hydrogen evolution reaction," in *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, vol. 40, no. 41, pp. 14272–14278, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.02.099.
- [27] Z. Ge, B. Fu, J. Zhao, X. Li, B. Ma, and Y. Chen, "A review of the electrocatalysts on hydrogen evolution reaction with an emphasis on Fe, Co and Ni-based phosphides," *J. Mater. Sci.*, vol. 55, 2015, doi: 10.1007/s10853-020-05010-w.
- [28] J. Wang, F. Xu, H. Jin, Y. Chen, and Y. Wang, "Non-Noble Metal-based Carbon Composites in Hydrogen Evolution Reaction: Fundamentals to Applications," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 14, 2017, doi: 10.1002/adma.201605838.
- [29] X. Peng *et al.*, "Ni-doped amorphous iron phosphide nanoparticles on TiN nanowire arrays: An advanced alkaline hydrogen evolution electrocatalyst," *Nano Energy*, vol. 53, pp. 66–73, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.08.028.
- [30] M. I. Díez García, "Preparation and study of ternary metal oxide photocathodes for solar

energy conversion,” PhD thesis, Department of Physical Chemistry, University of Alicante, 2018.

- [31] S. Anantharaj *et al.*, “Precision and correctness in the evaluation of electrocatalytic water splitting: Revisiting activity parameters with a critical assessment,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, no. 4, pp. 744–771, 2018, doi: 10.1039/c7ee03457a.
- [32] C. Zhang *et al.*, “MoS₂ Decorated Carbon Nanofibers as Efficient and Durable Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction,” *C*, vol. 3, no. 4, p. 33, 2017, doi: 10.3390/c3040033.
- [33] J. Tian, Q. Liu, Y. Liang, Z. Xing, A. M. Asiri, and X. Sun, “FeP Nanoparticles Film Grown on Carbon Cloth : An Ultrahighly Active 3D Hydrogen Evolution Cathode in both Acidic and Neutral Solutions,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, pp. 20579–20584, 2014, doi: 10.1021/am5064684.
- [34] D. Li, Q. Liao, B. Ren, Q. Jin, H. Cui, and C. Wang, “A 3D-composite structure of FeP nanorods supported by vertically aligned graphene for the high-performance hydrogen evolution reaction,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 22, pp. 11301–11308, 2017, doi: 10.1039/c7ta02149f.

7. Anexos

7.1. Tipos de electrolizadores

Los electrolizadores son dispositivos electroquímicos que transforman la energía eléctrica en energía química. Actualmente existen tres tipos de electrolizadores [7][2]:

- *Electrolizadores alcalinos (AEC)*: trabajan a temperatura ambiente. Utilizan dos electrodos completamente inmersos en un electrolito líquido (generalmente una disolución del 20-40% de KOH) y un separador de diafragma poroso. Debido a las características del electrolito utilizado tienen una respuesta relativamente lenta a la entrada de energía. Es la tecnología más desarrollada hasta el presente en aplicaciones industriales. Pueden presentar eficiencias en plantas de 60-70%. Presentan menor costo de inversión.
- *Electrolizadores de electrolito de membrana polimérica (PEM)*: trabajan en el rango desde temperaturas ambiente hasta los 90 °C. Utilizan electrolito sólido llamado membrana de intercambio protónico (PEM), razón por la cual no necesitan incorporación de equipos asociados a electrolitos líquidos (bombas, separadores, etc.) y utilizan menos espacio físico para el almacenamiento de este elemento por lo que permiten diseños de sistemas más compactos. Trabajan a altas densidades de corriente, tienen una buena estabilidad química y mecánica y poseen un arranque rápido. Tecnología menos desarrollada que los sistemas alcalinos pero con un futuro prometedor. Presentan altas eficiencias y producen hidrógeno comprimido. Costos de inversión más elevados que los sistemas AEC.
- *Electrolizadores de electrolito de óxido sólido (SOEC)*: trabajan a altas temperaturas en rangos de 650 a 1000 °C. Utilizan como electrolito un material cerámico en forma sólida que conduce selectivamente iones de oxígeno. Producen el hidrógeno de una manera distinta, el agua reacciona en el cátodo y se combina con electrones para generar gases de hidrógeno junto con iones de oxígeno que están cargados negativamente por las altas temperaturas, lo que facilita que la electrolisis se produzca a bajos voltajes. Presentan altas eficiencias (aproximadamente 90%). Tienen inconvenientes relacionados con la durabilidad del sistema debido a las altas temperaturas de trabajo. Tienen costos elevados mayores a los de los sistemas PEM.

7.2. Propiedades del Sustrato Carbon Felt

Virgin felt types without thermal activation

Typical properties	Units	KFD 2.5 EA	GFD 2.5 EA	GFD 4.6 EA	GFA 6 EA
Carbon fiber precursor		PAN	PAN	PAN	Rayon
Bulk density	g/cm ³	0.1	0.09	0.09	0.08
Nominal thickness	mm	2.5	2.5	4.6	6.0
Area weight	g/m ²	250	250	465	500
Open porosity	%	>90	94	94	95
BET surface area	m ² /g	0.6	0.4	0.4	0.8
Electrical resistivity I	Ωmm	<30	<5	<5	<12
Electrical resistivity II	Ωmm	<10	<3	<3	<4
Area-specific resistance* I	Ωcm ²	<0.2	<0.1	<0.15	<0.45
Total impurities	%	<0.6	<0.05	<0.05	<0.1

II parallel to longitudinal direction of felt; I vertical to longitudinal direction of felt; *compression to 80% of initial thickness

Figura A: Propiedades de Carbon Felt (CF) Sigracell GFD 2.5 EA (battery felts). Fuente: [23]

7.3. Imágenes de las medidas electroquímicas del electrodo en célula de tres electrodos

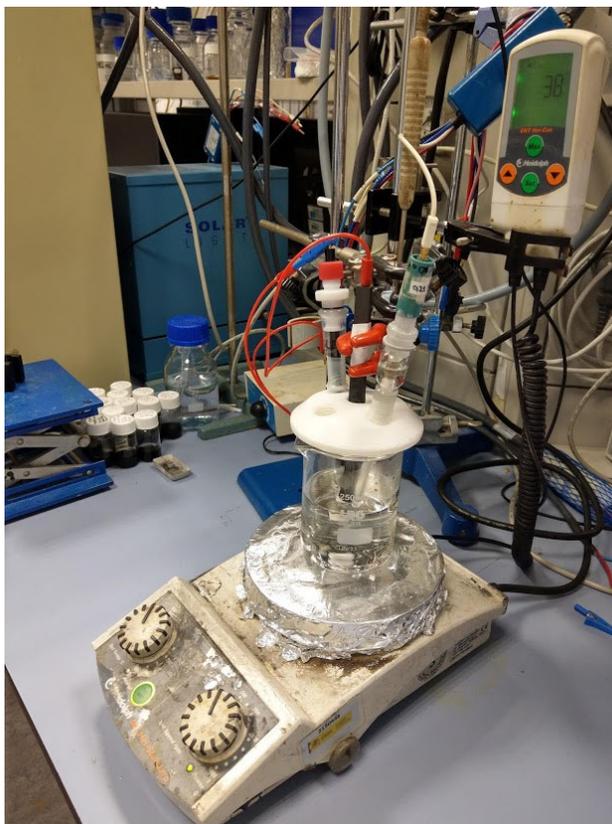


Figura B: Ensamble del electrodo FeP/CF en la célula de tres electrodos

7.4. Método experimental

7.4.1. Preparación de disoluciones electrolíticas

Las mediciones electroquímicas del electrodo en la célula se realizaron tanto en electrolito ácido como en básico.

El electrolito ácido fue 200 ml de una disolución 0.5 M H_2SO_4 , para lo cual se disolvió 5.32 ml de H_2SO_4 en agua filtrada a temperatura ambiente (aproximadamente 23 °C).

El electrolito básico fue 200 ml de una disolución 1M KOH , para lo cual se disolvió 11.22 g de KOH en agua filtrada a la misma temperatura ambiente.

7.5. Resultados experimentales

7.5.1. Caracterización por SEM

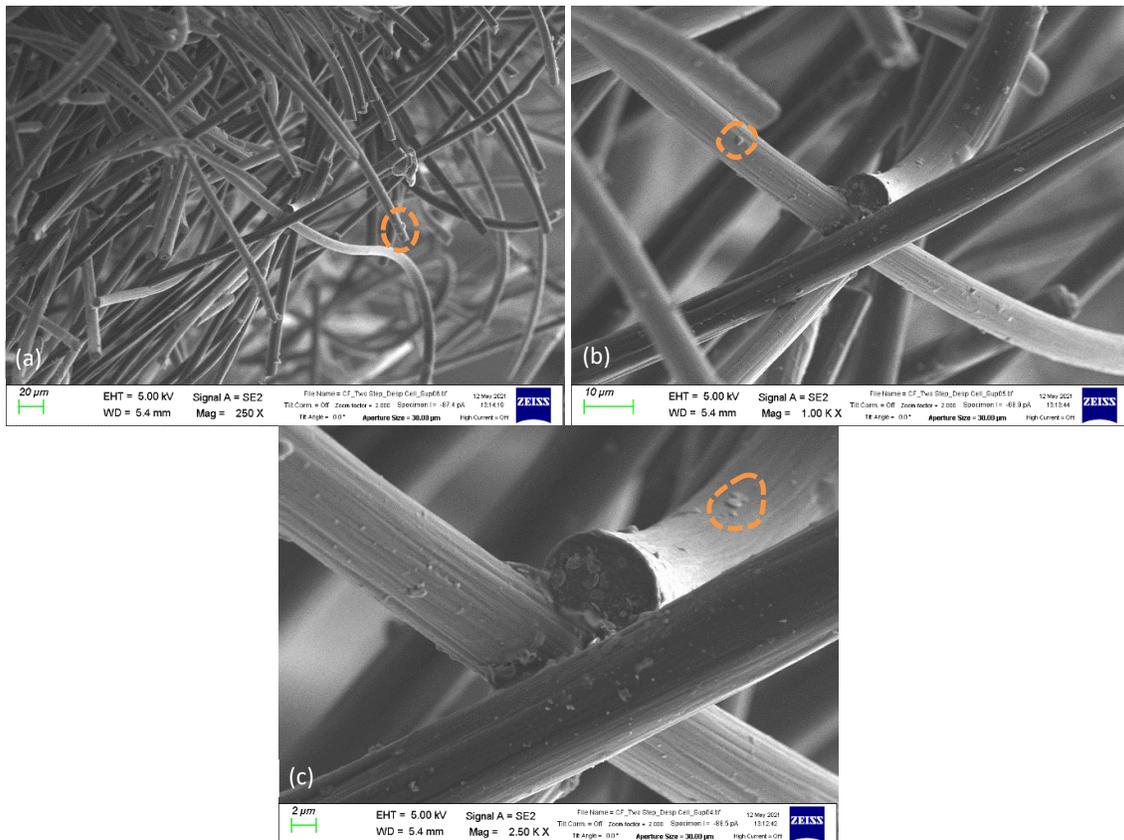


Figura C: (a, b, c) Imagen SEM de morfología de estructura superficial del electrodo de FeP/CF después de las medidas electroquímicas en la célula de tres electrodos. Se señala en color naranja algunos depósitos de FeP.

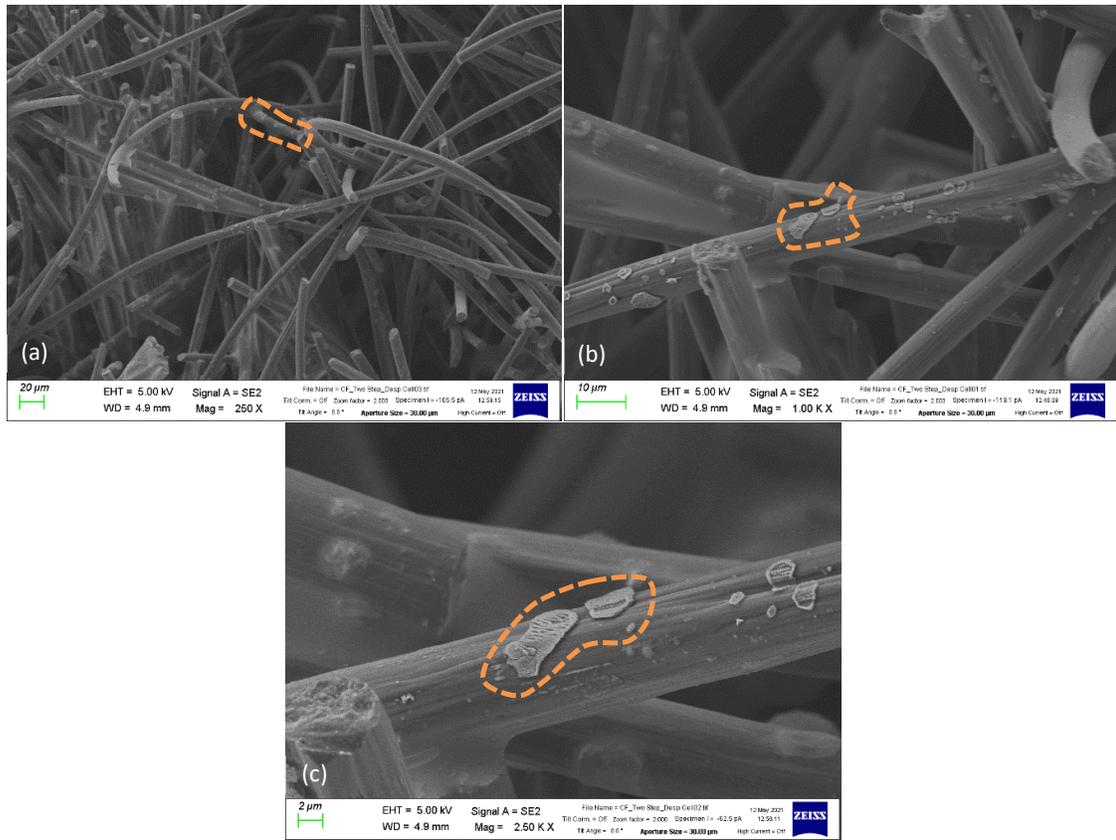


Figura D: (a, b, c) Imagen SEM de morfología de estructura interna del electrodo de FeP/CF después de las medidas electroquímicas en la célula de tres electrodos. Se señala en color naranja algunos depósitos de FeP.

7.5.2. Gráficas de experimentación adicional

Se muestran las curvas resultantes de potencial (vs RHE) corregido $I \cdot R_{\Omega}$ vs densidad de corriente para diferentes electrodos en los que se varía las condiciones de depósito y/o sustratos en medio ácido y sin agitación mecánica en la célula de prueba de tres electrodos. De este grupo se escogieron para realizar un análisis más profundo a los que daban lugar a los mejores resultados:

- *FeP* 23 °C 0.5 M H_2SO_4 – SAC (sin agitación de célula) realizado con el mismo procedimiento detallado en apartados anteriores.
- *FeP* 23 °C *Electrodeposición Agit + Pulso* 0.5 M H_2SO_4 – SAC (sin agitación de célula) realizado con el mismo procedimiento detallado en apartados anteriores pero con la variación de que el electrodepósito se realizó a una corriente de -10 mA/cm^2 en pulsos de 5 s y con un periodo de 10 s con un tiempo total de proceso de 40 min con agitación mecánica del electrolito de 300 rpm.
- Sustrato CF
- *NiF/FeP* 23 °C 0.5 M H_2SO_4 – SAC (sin agitación de célula) realizado con el mismo procedimiento detallado en apartados anteriores pero con la variación de que el sustrato era Níquel Foam (NiF) y no se le hizo tratamiento por plasma de H_2
- *NiF/FeP* 23 °C *Electrodeposición Agit. + Pulso* 0.5 M H_2SO_4 – SAC (sin agitación de célula) realizado con el mismo procedimiento detallado en apartados anteriores pero con la variación de que el sustrato era Níquel Foam (NiF), no se le hizo tratamiento por plasma de H_2 y que el electrodepósito se realizó a una corriente de -10 mA/cm^2 en pulsos de 5 s y con un periodo de 10 s con un tiempo total de proceso de 40 min con agitación mecánica del electrolito de 300 rpm.
- Sustrato NiF

Debido a que los mejores resultados se obtuvieron con el electrodo *FeP* 23 °C 0.5 M H_2SO_4 con electrodepósito sin agitación y pulsos como se indica en la tabla 2, es con este electrodo que se realiza toda la caracterización y evaluación de la actividad electrolítica a temperatura ambiente y a 50 °C.

Tabla 2: Comparación de sobrepotenciales obtenidos para diferentes tipos de electrodos FeP/CF.

Electrodo SAC- Sin agitación de célula	Sobrepotencial a $-10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (η_{-10}) [mV]	Sobrepotencial a $-100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (η_{-100}) [mV]
<i>FeP</i> 23 °C 0.5 M H_2SO_4	-103.5	-183.3
<i>FeP</i> 23 °C <i>Agit</i> 0.5 M H_2SO_4	-110.3	---
<i>NiF/FeP</i> 23 °C 0.5 M H_2SO_4	-118.0	-195.4
<i>NiF/FeP</i> 23 °C <i>Agit.</i> 0.5 M H_2SO_4	-153.5	-248.9

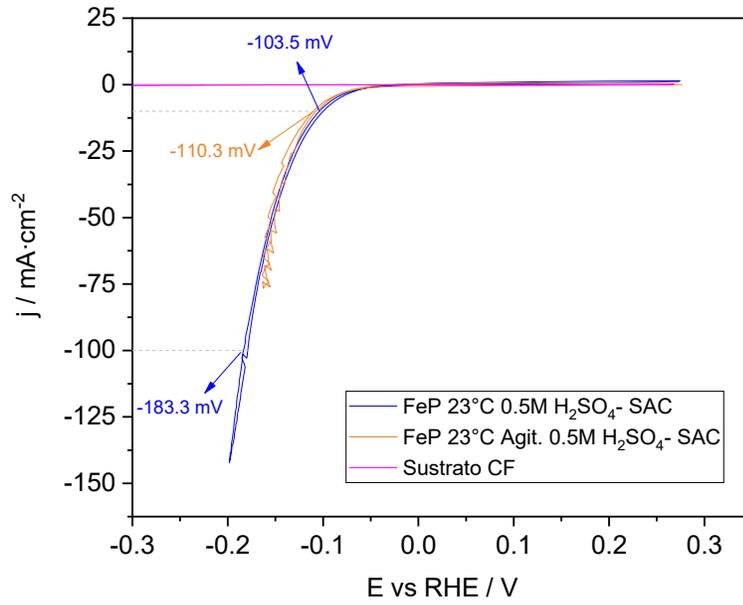


Figura E: Curva de polarización para electrodos FeP/CF por métodos con y sin agitación y el sustrato CF en electrolito ácido 0.5M H₂SO₄.

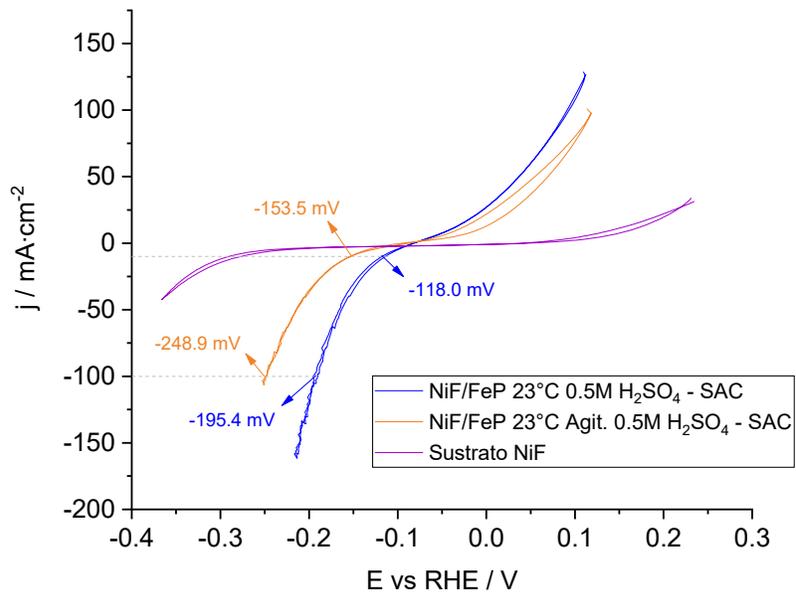


Figura F: Curva de polarización para electrodos FeP/NiF por método con y sin agitación y el sustrato NiF en electrolito ácido 0.5M H₂SO₄.

7.5.3. Gráficas de Nyquist de electrodos FeP/CF

Se presentan las gráficas de Nyquist de los diferentes electrodos de FeP/CF de los cuales se obtendrá el valor de la resistencia de la célula R_{Ω} .

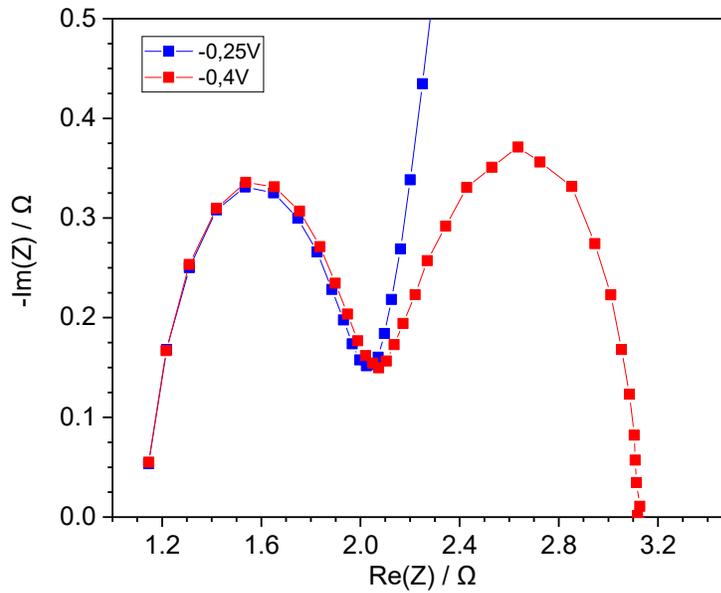


Figura G: Gráfica de Nyquist para electrodos FeP/CF en electrolito ácido 0.5M H_2SO_4 reaccionando a temperatura ambiente (23 °C) a diferentes voltajes.

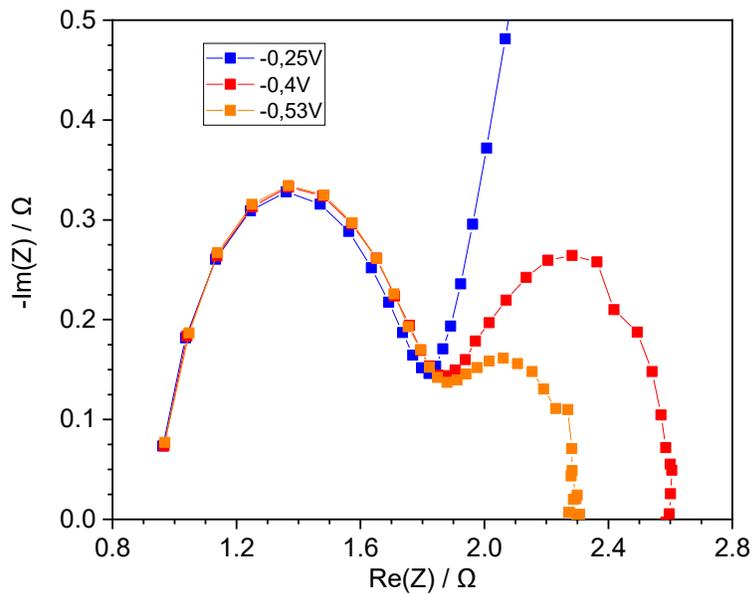


Figura H: Gráfica de Nyquist para electrodos FeP/CF en electrolito ácido 0.5M H_2SO_4 reaccionando a 50 °C de temperatura a diferentes voltajes.

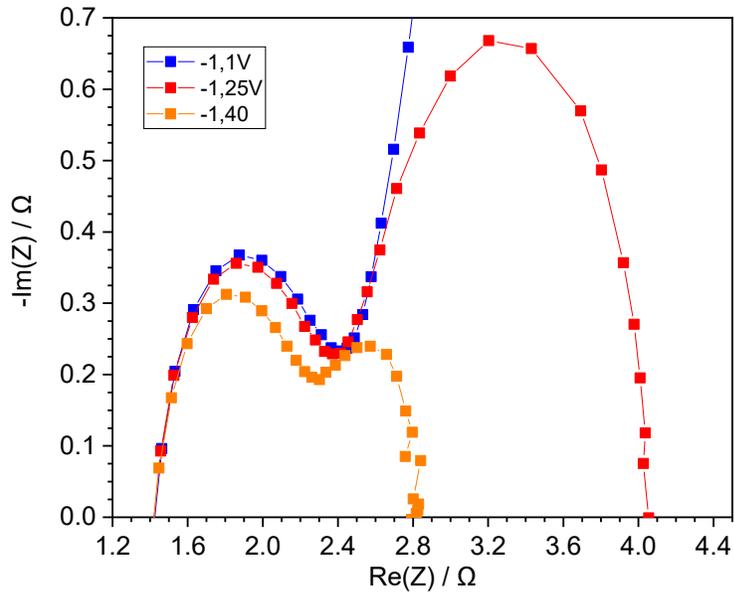


Figura I: Gráfica de Nyquist para electrodos FeP/CF en electrolito básico 1M KOH reaccionando a temperatura ambiente (23 °C) a diferentes voltajes.

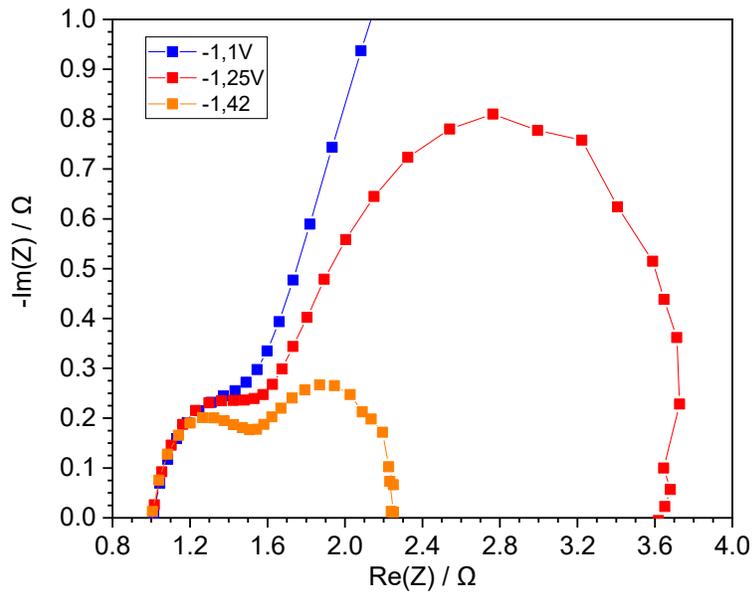


Figura J: Gráfica de Nyquist para electrodos FeP/CF en electrolito básico 1M KOH reaccionando a 50 °C de temperatura a diferentes voltajes.