

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA



PROGRAMA OFICIAL DE POSGRADO
INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL

TESIS DOCTORAL

Desarrollo de nuevos materiales de
electrodo para la obtención de
Hidrógeno a partir de la electrólisis
alcalina del agua

Isaac Herraiz Cardona

Directores

Dr. D. Valentín Pérez Herranz

Dra. D.^a Emma María Ortega Navarro

Mayo 2012

PUBLICACIONES RELACIONADAS CON LA PRESENTE TESIS

ARTÍCULOS EN REVISTAS INTERNACIONALES

- *EIS characterization of Ni/Zn and Ni-Co/Zn stainless steel based electrodeposits for the hydrogen evolution reaction.* I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, V. Pérez-Herranz, R. Beneito.
ECS Transactions 25 (2010) 79-91.
- *Impedance study of hydrogen evolution on Ni/Zn and Ni-Co/Zn stainless steel based electrodeposits.* I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, V. Pérez-Herranz.
Electrochimica Acta 56 (2011) 1308-1315.
- *Assessment of the roughness factor effect and the intrinsic catalytic activity for hydrogen evolution reaction on Ni-based electrodeposits.* I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, J. García Antón, V. Pérez-Herranz.
International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 9428-9438.
- *Electrochemical characterization of a NiCo/Zn cathode for hydrogen generation.* I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, L. Vázquez-Gómez, V. Pérez-Herranz.
International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 11578-11587.
- *Double-template fabrication of three-dimensional porous nickel electrodes for hydrogen evolution reaction.* I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, L. Vázquez-Gómez, V. Pérez-Herranz.
International Journal of Hydrogen Energy 37 (2012) 2147-2156.

CONGRESOS

- *Development and characterization of stainless steel-based electrodeposits for hydrogen evolution reaction. (Póster)* I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, V. Pérez-Herranz. **7th Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry, Szczyrk (Polonia)**, marzo de 2009.

- *Study of the hydrogen evolution reaction on new Ni/Zn and Ni-Co/Zn stainless steel based electrodeposits. (Póster y Comunicación Oral)* I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, V. Pérez-Herranz. **5th European Summer School on Electrochemical Engineering + 1st Electrochemical Engineering Students Workshop** (European Federation of Chemical Engineering), *Almagro (España)*, septiembre de 2009.
- *EIS characterization of Ni/Zn and Ni-Co/Zn stainless steel based electrodeposits for HER. (Póster)* I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, V. Pérez-Herranz, R. Beneito, A. Merlos. **216th Meeting of the Electrochemical Society**, *Viena (Austria)*, octubre de 2009.
- *Real active surface area of different Ni electrodeposits for hydrogen evolution reaction. (Póster)* I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, V. Pérez-Herranz. **8th International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy** (International Society of Electrochemistry), *Algarve (Portugal)*, junio de 2010.
- *Double-template synthesis of 3D porous nickel electrodes for hydrogen evolution reaction (Póster y Artículo)* I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, J. García Antón, V. Pérez-Herranz. **9th European Symposium on Electrochemical Engineering**, *Creta (Grecia)*, junio de 2011.
- *Hydrogen evolution on porous Ni and NiCo cathodes prepared from gas bubble dynamic templates. (Póster y Artículo)* I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, J. García Antón, V. Pérez-Herranz. **4th World Hydrogen Technologies Convention**, *Glasgow (Reino Unido)*, septiembre de 2011.
- *Energy saving of alkaline water electrolysis by using porous nickel electrodeposits. (Póster)* I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, V. Pérez-Herranz. **12th Mediterranean Congress of Chemical Engineering**, *Barcelona (España)*, noviembre de 2011.

- *Electrochemical synthesis and characterization of Ni-S-Mn electrodes for Hydrogen Evolution Reaction. (Póster)* I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, J. García Antón, V. Pérez-Herranz. **Electrocatalysis: Present and Future**, Alicante (España), noviembre de 2011.
- *Co-modified Ni-Raney electrodeposits for hydrogen evolution reaction. (Póster)* I. Herraiz-Cardona, C. González-Buch, E. Ortega, V. Pérez-Herranz. **Echems 8th**, Bertinoro (Italia), junio de 2012.
- *Ni-Co electrocatalytic deposits for hydrogen evolution reaction. (Póster)* C. González-Buch, I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, J. García-Antón, V. Pérez-Herranz. **63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry**, Praga (República Checa), agosto de 2012.
- *Porous Ni and Ni-Co electrodeposits for alkaline water electrolysis – Energy saving. (Póster y Artículo)* I. Herraiz-Cardona, C. González-Buch, E. Ortega, V. Pérez-Herranz, J. García-Antón. **ICCCE 2012: International Conference on Chemistry and Chemical Engineering**, París (Francia), agosto de 2012.

ESTANCIA PREDOCTORAL

Se realizó una estancia predoctoral en el **Istituto per l'ENergetica e le Interfasi (IENI)**, sede de Padua, perteneciente al *Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR)* de Italia, del 1 de septiembre de 2011 al 22 de diciembre de 2011. Bajo la dirección del Dr. Marco Musiani, líder del grupo de investigación "Electrochemistry of thin film materials for applications to energetics" del IENI, se llevó a cabo el aprendizaje del protocolo experimental de deposición espontánea de metales nobles, que incrementa la actividad catalítica intrínseca de los electrodos. En concreto, se activaron materiales porosos de base níquel, sintetizados mediante deposición galvánica a altas densidades de corriente, con Pt. Los resultados obtenidos en este trabajo no han sido incluidos en la presente memoria, debido a que las condiciones de caracterización de los electrodos desarrollados distan ligeramente de las empleadas en nuestro centro de investigación, imposibilitando una correcta comparación de todos los electrodos. No obstante, fruto de este estudio se ha logrado la publicación del siguiente artículo, que recoge los principales resultados obtenidos:

- *The HER in alkaline media on Pt-modified three-dimensional Ni cathodes.* S. Fiameni, I. Herraiz-Cardona, M. Musiani, V. Pérez-Herranz, L. Vázquez-Gómez, E. Verlato. **International Journal of Hydrogen Energy** (2012), doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.04.100.

Por otra parte, la estancia predoctoral tenía también como propósito el aprendizaje de nuevas formas de interpretación de los resultados obtenidos (principalmente mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica) para la correcta determinación de los parámetros cinéticos de la Reacción de Evolución de Hidrógeno, dada la dilatada experiencia de los integrantes del IENI en este campo. Los conocimientos adquiridos han sido empleados de forma fructífera y se encuentran reflejados en el presente documento.

■ ÍNDICE

CAPÍTULO 1. Introducción

| | | |
|------------|---|-----------|
| 1.1 | <i>Problemática Energética Actual</i> | 1 |
| 1.1.1 | <i>Consumo mundial de energía</i> | 1 |
| 1.1.2 | <i>Problemática de la dependencia de los combustibles fósiles</i> | 4 |
| 1.1.2.1 | Desajuste entre la localización de la demanda y de la producción | 5 |
| 1.1.2.2 | Inestabilidad política de las zonas geográficas donde se localizan las reservas | 6 |
| 1.1.2.3 | Problemas de contaminación ambiental asociados a su combustión | 7 |
| 1.1.2.4 | Agotamiento de los combustibles fósiles | 8 |
| 1.1.3 | <i>Legislación y políticas energéticas y medioambientales</i> | 8 |
| 1.1.3.1 | Ámbito Internacional | 9 |
| 1.1.3.2 | Unión Europea | 10 |
| 1.2 | <i>El Hidrógeno</i> | 10 |
| 1.2.1 | <i>Importancia del Hidrógeno</i> | 10 |
| 1.2.2 | <i>Métodos de producción de Hidrógeno</i> | 13 |
| 1.2.2.1 | Reformado de hidrocarburos | 15 |
| 1.2.2.2 | Oxidación parcial de hidrocarburos | 16 |
| 1.2.2.3 | Gasificación | 17 |
| 1.2.2.4 | Electrólisis del agua | 18 |
| 1.2.2.5 | Procesos Termoquímicos del agua | 18 |
| 1.2.2.6 | Comparativa de los procesos | 19 |
| 1.2.3 | <i>Aplicaciones del Hidrógeno</i> | 19 |
| 1.2.3.1 | Aplicaciones industriales | 20 |
| 1.2.3.2 | Aplicaciones energéticas | 22 |
| 1.3 | <i>Referencias</i> | 25 |

CAPÍTULO 2. Electrólisis del Agua

| | | |
|------------|---|-----------|
| 2.1 | Introducción | 29 |
| 2.2 | Principales Tipos de Electrolizadores | 31 |
| 2.2.1 | <i>Electrolizadores Alcalinos</i> | 31 |
| 2.2.2 | <i>Electrolizadores de Membrana de Intercambio Protónico (tipo PEM)</i> | 34 |
| 2.2.3 | <i>Electrolizadores de Óxido Sólido</i> | 35 |
| 2.2.4 | <i>Comparación de los distintos tipos de electrolizadores</i> | 36 |
| 2.3 | Fundamentos de la Electrólisis del Agua | 37 |
| 2.3.1 | <i>Circuito eléctrico análogo a las celdas de electrólisis del agua</i> | 37 |
| 2.4 | Aspectos Termodinámicos | 40 |
| 2.4.1 | <i>Voltaje de celda teórico</i> | 40 |
| 2.4.2 | <i>Eficiencia del proceso de electrólisis</i> | 44 |
| 2.5 | Aspectos Cinéticos | 46 |
| 2.6 | Reacción de Evolución de Hidrógeno (REH) | 50 |
| 2.7 | Electrocatalisis de la REH. Métodos para reducir el Sobrepotencial de Electrodo | 58 |
| 2.7.1 | <i>Actividad Electrocatalítica Intrínseca para la REH</i> | 59 |
| 2.8 | Cátodos empleados en la REH | 61 |
| 2.8.1 | <i>Parámetros empleados en la Evaluación de la Actividad Catalítica de los electrodos</i> | 62 |
| 2.9 | Referencias | 63 |

CAPÍTULO 3. Objetivos

| | | |
|------------|------------------|-----------|
| 3.1 | Objetivos | 67 |
|------------|------------------|-----------|

CAPÍTULO 4. Metodología Experimental

| | | |
|------------|---|-----------|
| 4.1 | Electrodeposición | 71 |
| 4.1.1 | <i>Principios de la Electrodeposición</i> | 72 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 4.1.2 | <i>Dispositivos experimentales</i> | 74 |
| 4.1.3 | <i>Material Sustrato: Acero inoxidable AISI 304</i> | 76 |
| 4.1.4 | <i>Pretratamiento del acero inoxidable AISI 304 sobre el que se desarrollan los electrocatalizadores</i> | 78 |
| 4.2 | <i>Técnicas empleadas en la caracterización de los electrodos desarrollados</i> | 81 |
| 4.3 | <i>Técnicas de Análisis de Superficies empleadas en la caracterización de los electrodos desarrollados</i> | 82 |
| 4.3.1 | <i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i> | 82 |
| 4.3.1.1 | Principios básicos de la técnica | 83 |
| 4.3.1.2 | Dispositivo experimental empleado y condiciones experimentales aplicadas | 83 |
| 4.3.2 | <i>Microscopía Confocal</i> | 83 |
| 4.3.2.1 | Principios básicos de la técnica | 84 |
| 4.3.2.2 | Ventajas de la microscopía confocal | 86 |
| 4.3.2.3 | Dispositivo experimental empleado | 86 |
| 4.4 | <i>Técnicas Electroquímicas, Dispositivos y Materiales empleados para la caracterización de los electrodos desarrollados</i> | 87 |
| 4.4.1 | <i>Dispositivos Experimentales</i> | 87 |
| 4.4.2 | <i>Disolución de Trabajo</i> | 91 |
| 4.4.3 | <i>Curvas de Polarización de Estado Estacionario</i> | 92 |
| 4.4.3.1 | Principios básicos de la técnica | 92 |
| 4.4.3.2 | Desarrollo Experimental | 94 |
| 4.4.4 | <i>Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)</i> | 95 |
| 4.4.4.1 | Principios básicos de la técnica | 96 |
| 4.4.4.2 | Representaciones gráficas | 98 |
| 4.4.4.3 | Interpretación de la respuesta de impedancia | 100 |
| 4.4.4.4 | Elementos constituyentes de los Circuitos Eléctricos | 101 |
| 4.4.4.5 | Desarrollo Experimental | 103 |
| 4.4.5 | <i>Curvas de Descarga de Hidrógeno</i> | 104 |
| 4.4.5.1 | Desarrollo Experimental | 106 |
| 4.4.6 | <i>Ensayos galvanostáticos</i> | 106 |

| | | |
|------------|--------------------------------|------------|
| 4.4.6.1 | <i>Desarrollo Experimental</i> | 108 |
| 4.5 | Referencias | 109 |

CAPÍTULO 5. Resultados y Discusión

| | | |
|------------|---|------------|
| 5.1 | <i>Electrodos Níquel Raney</i> | 111 |
| 5.1.1 | <i>Introducción</i> | 111 |
| 5.1.2 | <i>Electrodos Níquel-Raney (NiR)</i> | 113 |
| 5.1.2.1 | Síntesis de los electrodos NiR | 113 |
| 5.1.2.2 | Caracterización Superficial de los electrodos NiR | 114 |
| 5.1.2.3 | Caracterización Electroquímica de los electrodos NiR | 117 |
| 5.1.2.3.a | Estudio de las curvas de polarización de estado estacionario de los electrodos NiR | 117 |
| 5.1.2.3.b | Estudio de las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica de los electrodos NiR | 122 |
| 5.1.2.3.c | Mecanismo de la REH sobre los electrodos NiR | 134 |
| 5.1.3 | <i>Electrodos Níquel-Raney con adición gradual del Zn (NiR2)</i> | 139 |
| 5.1.3.1 | Síntesis de los electrodos NiR2 | 139 |
| 5.1.3.2 | Caracterización Superficial de los electrodos NiR2 | 140 |
| 5.1.3.3 | Caracterización Electroquímica de los electrodos NiR2 | 141 |
| 5.1.3.3.a | Estudio de las curvas de polarización de estado estacionario de los electrodos NiR2 | 141 |
| 5.1.3.3.b | Estudio de las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica de los electrodos NiR2 | 144 |
| 5.1.3.3.c | Mecanismo de la REH sobre los electrodos NiR2 | 150 |
| 5.1.4 | <i>Electrodos NiCo-Raney (NiCoR)</i> | 153 |
| 5.1.4.1 | Introducción | 153 |
| 5.1.4.2 | Síntesis de los electrodos NiCoR | 153 |
| 5.1.4.3 | Caracterización Superficial de los electrodos NiCoR | 154 |
| 5.1.4.4 | Caracterización Electroquímica de los electrodos NiCoR | 156 |
| 5.1.4.4.a | Estudio de las curvas de polarización de estado estacionario de los electrodos NiCoR | 156 |
| 5.1.4.4.b | Estudio de las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica de los electrodos NiCoR | 161 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 5.1.4.4.c | Mecanismo de la REH sobre los electrodos NiCoR | 168 |
| 5.1.5 | <i>Conclusiones</i> | 170 |
| 5.2 | <i>Electrodos de base Níquel obtenidos a alta densidad de corriente</i> | 172 |
| 5.2.1 | <i>Introducción</i> | 172 |
| 5.2.2 | <i>Electrodos de Níquel puro obtenidos a alta densidad de corriente NiAdc</i> | 173 |
| 5.2.2.1 | Síntesis de los electrodos NiAdc | 173 |
| 5.2.2.2 | Caracterización Superficial de los electrodos NiAdc | 174 |
| 5.2.2.3 | Caracterización Electroquímica de los electrodos NiAdc | 176 |
| 5.2.2.3.a | Estudio de las curvas de polarización de estado estacionario de los electrodos NiAdc | 176 |
| 5.2.2.3.b | Estudio de las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica de los electrodos NiAdc | 179 |
| 5.2.2.3.c | Mecanismo de la REH sobre los electrodos NiAdc | 190 |
| 5.2.3 | <i>Electrodos de Níquel puro obtenidos a alta densidad de corriente NiAdc2</i> | 194 |
| 5.2.3.1 | Síntesis de los electrodos NiAdc2 | 194 |
| 5.2.3.2 | Caracterización Superficial de los electrodos NiAdc2 | 195 |
| 5.2.3.3 | Caracterización Electroquímica de los electrodos NiAdc2 | 196 |
| 5.2.3.3.a | Estudio de las curvas de polarización de estado estacionario de los electrodos NiAdc2 | 196 |
| 5.2.3.3.b | Estudio de las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica de los electrodos NiAdc2 | 200 |
| 5.2.3.3.c | Mecanismo de la REH sobre los electrodos NiAdc2 | 207 |
| 5.2.4 | <i>Electrodos Níquel-Cobalto obtenidos a alta densidad de corriente (NiCoAdc)</i> | 210 |
| 5.2.5 | <i>Conclusiones</i> | 236 |
| 5.3 | <i>Referencias</i> | 238 |

CAPÍTULO 6. Comparación de Resultados y Evaluación de Eficiencias Energéticas

| | | |
|------------|--|------------|
| 6.1 | <i>Introducción</i> | 243 |
| 6.2 | <i>Comparación de resultados del estudio electroquímico preliminar</i> | 245 |
| 6.3 | <i>Caracterización de los electrodos mediante curvas de descarga de hidrógeno</i> | 249 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 6.4 | <i>Caracterización de los electrodos mediante ensayos galvanostáticos</i> | 253 |
| 6.5 | <i>Eficiencia Energética de los electrodos caracterizados</i> | 262 |
| 6.6 | <i>Conclusiones</i> | 265 |
| 6.7 | <i>Referencias</i> | 267 |

CAPÍTULO 7. Conclusiones / Conclusions

| | | |
|------------|--|------------|
| 7.1 | <i>Conclusiones</i> | 269 |
| 7.1.1 | <i>Síntesis de Electroodos</i> | 269 |
| 7.1.1.1 | Electrodos tipo Raney | 270 |
| 7.1.1.2 | Electrodos obtenidos a altas densidades de corriente | 271 |
| 7.1.2 | <i>Conclusiones del Estudio de Curvas de Polarización de Estado Estacionario y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)</i> | 272 |
| 7.1.1.1 | Electrodos tipo Raney | 273 |
| 7.1.1.2 | Electrodos obtenidos a altas densidades de corriente | 275 |
| 7.1.3 | <i>Conclusiones del Estudio de Eficiencias Energéticas</i> | 276 |
| 7.2 | <i>Conclusions</i> | 278 |
| 7.2.1 | <i>Synthesis of Electrodes</i> | 278 |
| 7.2.1.1 | Type Raney Electrodes | 279 |
| 7.2.1.2 | High current density Electrodes | 280 |
| 7.2.2 | <i>Conclusions from the Study of Steady-State Polarization Curves and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)</i> | 281 |
| 7.2.1.1 | Type Raney Electrodes | 282 |
| 7.2.1.2 | High current density Electrodes | 283 |
| 7.2.3 | <i>Conclusions concerning the Energy Efficiency study</i> | 284 |

| | | |
|--|------------------------|------------|
| | <i>RESUMEN</i> | 287 |
| | <i>RESUM</i> | 289 |
| | <i>ABSTRACT</i> | 291 |

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Problemática Energética Actual

1.1.1 Consumo mundial de energía

Durante los últimos meses los mercados mundiales de energía se han caracterizado por una enorme volatilidad. El impacto de la crisis financiera y sus consecuencias en la economía han modificado, sustancialmente, las perspectivas sobre la evolución del sector y, muy especialmente, las previsiones para los próximos años. La recesión de la economía mundial también ha moderado las emisiones de CO₂. Sin embargo, a pesar de la caída temporal de las emisiones, una vez se consolide la senda de la recuperación económica, las tendencias de las emisiones de gases contaminantes volverán a crecer a menos que se alcance un acuerdo entre las grandes potencias en el marco post-Kioto.

En el *Escenario de Políticas Actuales* que plantea la Agencia Internacional de la Energía (AIE) en su World Energy Outlook-2010 (WEO-2010), en el que se considera que los gobiernos mantienen las políticas adoptadas durante la primera mitad del año

2010, se estima que la demanda mundial de energía se incrementará a un ritmo del 1.4% anual durante el periodo 2008-2035, desde los 12200 millones de toneladas de equivalentes de petróleo (Mtp) hasta los 16800 Mtp [1]. La Figura 1.1 muestra tanto el consumo energético mundial, como la distribución por países del mismo en el año 2010 [2].

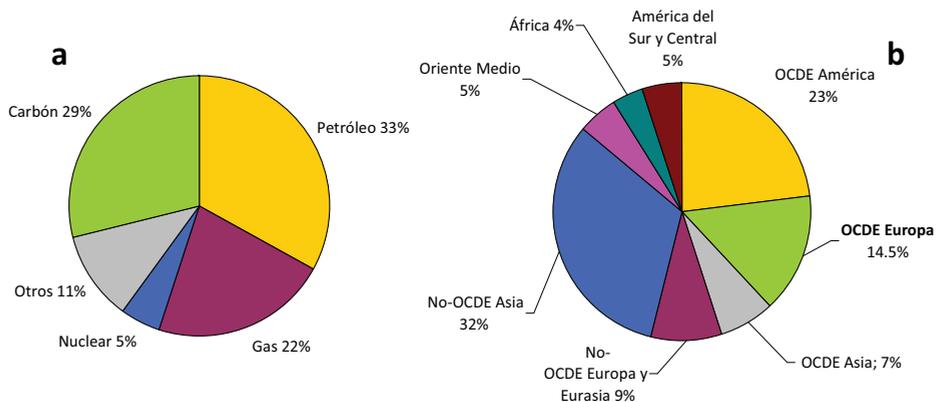


Figura 1.1. a Consumo energético mundial en 2010, y **b** Distribución del consumo energético mundial en 2010 (522·10²⁴ BTU) [2].

Como se observa en la Figura 1.1.a, aunque el combinado de combustibles está cambiando hacia el gas natural desde 1990, el petróleo sigue siendo la fuente predominante, con un estable 33% de la demanda mundial. La demanda de petróleo se espera que crezca un 1.9% en 2012, llevando el consumo a un nuevo máximo histórico de 89.65 millones de barriles por día, después de quebrar en el año 2011 la mayor demanda esperada de todos los tiempos de 88.02 millones de barriles por día [2]. Por otra parte, la Figura 1.1.b muestra que los países asiáticos no pertenecientes a la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE) son los que presentan un mayor consumo energético, con una tasa de crecimiento del 2.9% anual (entre 2008 y 2035) según las estimaciones de la AIE. En el *Escenario de Políticas Actuales* planteado por la AIE las energías fósiles continúan manteniendo un papel predominante. En términos absolutos, el carbón supondrá el mayor incremento, seguido del gas y el petróleo. No obstante, el petróleo será el componente más

Capítulo 1. Introducción

destacado dentro del combinado energético, pero su peso irá descendiendo paulatinamente desde el 33% actual hasta el 30% en el 2035, a favor del gas natural, que crecerá al 1.6% anual. Por otra parte, los incrementos en la demanda de gas y carbón se deberán, principalmente, a las necesidades de producción eléctrica. La demanda mundial de electricidad puede crecer anualmente, según las estimaciones, al 1.7% hasta el 2035. El 75% de la nueva demanda provendrá de países no pertenecientes a la OCDE. Globalmente, en 2035 las ampliaciones en la capacidad de producción eléctrica alcanzarán los 7272 GW, alrededor de cinco veces la capacidad actual de los EEUU, siendo los mayores incrementos en la demanda eléctrica los provenientes de China y la India. Durante los últimos meses, el descenso en las inversiones debido a la crisis económica se ha notado en todos los eslabones de la cadena productiva: las compañías energéticas han reducido sus inversiones en yacimientos de petróleo y gas y, adicionalmente, han recortado sus inversiones en refino, redes y demás infraestructuras. Por su parte, las empresas no energéticas y el sector residencial y servicios invierten menos en mejorar la eficiencia energética, tanto para equipamiento como para vehículos, a pesar de que las ventajas de estas inversiones serían notables en el largo plazo. El descenso de las inversiones y sus efectos para la seguridad energética, el cambio climático y la pobreza variarán en función de la reacción de los gobiernos [1,2].

El consumo de energía final en España durante 2009, incluyendo el consumo para usos no energéticos, fue de 97777 kilotoneladas equivalentes de petróleo (ktep), un 7.4% inferior al de 2008. Esta evolución se ha debido al menor consumo en todos los sectores, pero especialmente de la demanda industrial y del transporte. Por sectores, se ha producido un importante descenso de la demanda energética en la industria en el total del año, en torno al 11.2%, debido al menor nivel de actividad [3].

La Tabla 1.1 muestra el cuadro del consumo energético en España en los años 2008 y 2009. En relación con los combustibles, hay que destacar los descensos del 12% en el consumo final de gas y del 7.1% en el consumo final de productos petrolíferos, debido al descenso citado de la demanda del transporte y al menor consumo de algunas materias primas en la industria. El punto interesante de la Tabla 1.1, desde el

enfoque medioambiental, es el incremento del 7.1% en el consumo de energías renovables. No obstante, las conclusiones que se derivan de la Tabla 1.1 no pueden ser extrapolables en el tiempo, ya que responden a la situación económica particular actual, por lo que se espera un incremento de la demanda energética en los próximos años en nuestro país, siguiendo las tendencias establecidas para los países de la OCDE [3].

Tabla 1.1 Consumo Energético en España (ktep) [3]

| Fuente | 2008 | 2009 | 2009/08 (%) |
|------------------------|---------------|--------------|-------------|
| Carbón | 2080 | 1453 | -30.1 |
| Productos Petrolíferos | 59595 | 55387 | -7.1 |
| Gas | 17256 | 15183 | -12 |
| Nuclear | 22253 | 21008 | -5.6 |
| Energías Renovables | 4432 | 4746 | 7.1 |
| TOTAL | 105616 | 97777 | -7.4 |

En resumen de lo expuesto anteriormente, se pueden extraer las conclusiones siguientes:

- A pesar de la crisis económica actual, la demanda energética mundial presenta una clara tendencia ascendente, especialmente acusada en el caso de los países no pertenecientes a la OCDE.
- Los combustibles fósiles dominan el panorama energético actual, siendo el petróleo el combustible más empleado. No obstante, el gas natural tomará un mayor protagonismo en los próximos años, en detrimento del uso de petróleo.

1.1.2 Problemática de la dependencia de los combustibles fósiles

Como se ha expuesto en el punto anterior, existe una dependencia total de los combustibles fósiles para abastecer las necesidades energéticas. Prácticamente el 80% del consumo energético actual depende de este tipo de combustibles, siendo las predicciones futuras poco optimistas en la reducción del uso de los mismos. Sin

embargo, la utilización de este tipo de combustibles lleva asociada una serie de inconvenientes, que se describen a continuación.

1.1.2.1 Desajuste entre la localización de la demanda y de la producción

En 2007 la Unión Europea consumió 1806 Mtep de los distintos tipos de energías primarias, mientras que solo produjo 860 Mtep (Tabla 1.2). El grado de autoabastecimiento energético disminuyó desde el 57% en 1990 hasta el 48% en 2007, debido a la creciente importación de todas las fuentes energéticas primarias, especialmente el gas y el carbón, así como más del 80% del petróleo [4]. En el período 1990-2007 aumentó significativamente la producción de todas las energías excepto de carbón y petróleo. De mantenerse la tendencia actual, las importaciones de gas aumentarían un 80% en los próximos 25 años y, si no se consigue otorgar una mayor competitividad a la energía autóctona, en los próximos 20 ó 30 años un 70% de las necesidades energéticas de la Unión Europea se satisfarán mediante productos importados [3,4]. Esto demuestra que la dependencia de Europa respecto de las importaciones va en aumento y, si no se frena el aumento del consumo en los principales sectores de expansión, que son el transporte, los hogares y los servicios, la dependencia energética de la Unión Europea seguirá aumentando [5].

Tabla 1.2 Producción y Consumo Energético en la Unión Europea (Mtep) [3]

| Fuente | 1990 | | 2007 | |
|---------------------|---------------|----------------|---------------|----------------|
| | Producción | Consumo | Producción | Consumo |
| Carbón | 366.48 | 452.94 | 187.78 | 331.23 |
| Petróleo | 129.55 | 631.05 | 121.62 | 656.93 |
| Gas Natural | 162.45 | 294.90 | 167.36 | 432.41 |
| Nuclear | 202.59 | 202.59 | 241.26 | 241.26 |
| Energías Renovables | 72.71 | 73.07 | 138.83 | 141.03 |
| Otros | 2.29 | 5.60 | 2.60 | 3.51 |
| TOTAL | 936.05 | 1660.15 | 859.45 | 1806.38 |

En el caso concreto de España, la producción interior de energía primaria en 2009 fue de 29971 ktep, un 2.8% inferior a la del año anterior, a pesar de los aumentos en hidráulica y en otras renovables, que no han compensado los descensos en nuclear

y fuentes fósiles. La producción de carbón bajó un 13.6%, mientras que la producción de petróleo y gas, que en conjunto supone el 0.4% de la producción nacional de energía, se mantiene en niveles muy bajos con respecto al consumo. Por otra parte, la producción de energía hidroeléctrica subió un 12.7% y la producción de energía nuclear descendió un 10.5%, mientras que la de otras energías renovables creció un 12.6%, fundamentalmente debido a las generaciones eólica y solar. Los descensos de la demanda y de la producción interior han hecho que el grado de autoabastecimiento energético, expresado en ktep, se sitúe en el 23%, como se indica en la Tabla 1.3 [3].

Tabla 1.3 Grado de autoabastecimiento energético en España (%)* [3]

| Fuente | 2008 | 2009 |
|---------------------|-------------|-------------|
| Carbón | 31.3 | 36.5 |
| Petróleo | 0.2 | 0.2 |
| Gas | 0.0 | 0.0 |
| Nuclear | 100.0 | 100.0 |
| Hidráulica | 100.0 | 100.0 |
| Energías Renovables | 100.0 | 100.0 |
| TOTAL | 21.7 | 23.0 |

*Relación entre producción interior y consumo total de energía en España

1.1.2.2 Inestabilidad política de las zonas geográficas donde se localizan las reservas

En el mundo se generan a diario alrededor de 84 millones de barriles de petróleo de los cuales un 34% es producido en tan solo 3 países de los 114 países productores de petróleo. Rusia, con un 12.01% de la producción total de petróleo, según datos del 2010, es el mayor país productor de petróleo del mundo, seguido de Arabia Saudí y Estados Unidos [1]. Más del 70% de las reservas mundiales de petróleo están localizadas en países miembros de la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP) (ver Figura 1.2). La OPEP produce alrededor del 52% de la producción total de petróleo y, según lo previsto, en el año 2020 la OPEP cubrirá solo el 50% de las necesidades de la Unión Europea, con una producción del orden de 55 millones de barriles por día. Por otro lado, aproximadamente la mitad del consumo de gas de la Unión Europea se satisface con gas procedente de solo tres países (Rusia, Noruega y

Argelia). En términos geopolíticos, el 45% de las importaciones de petróleo en Europa proceden de Oriente Medio, y el 40% de las importaciones de gas natural de Rusia, regiones situadas bajo la amenaza de la inseguridad [4,5]. Por tanto, los aspectos geopolíticos no facilitan el buen funcionamiento del mercado de los combustibles fósiles.

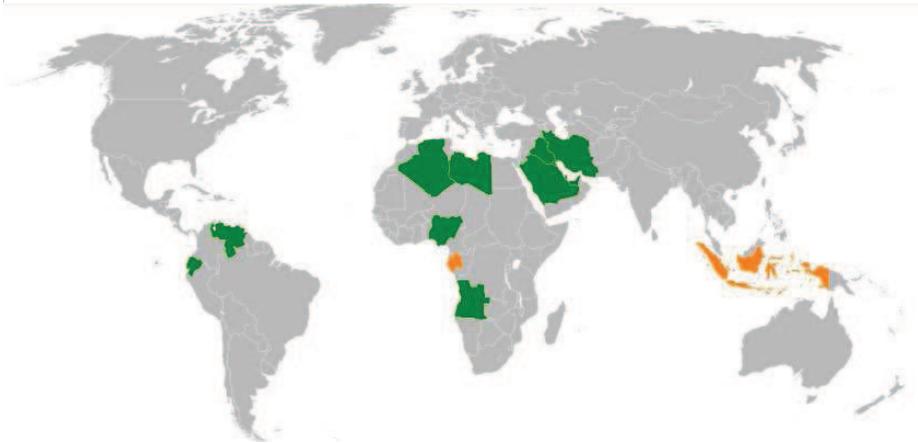


Figura 1.2 Mapa de los Estados miembros de la OPEP (en verde). Los países marcados en naranja se corresponden con los antiguos miembros.

1.1.2.3 Problemas de contaminación ambiental asociados a su combustión

Según el Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (IPCC) [6], desde 1900 se está acelerando el calentamiento de la atmósfera, y la serie de temperaturas récord alcanzadas los últimos 25 años es una prueba tangible de ello. La Tierra se ha recalentado en un promedio de 0.3 a 0.6°C, debido a la intensificación de un fenómeno natural y esencial para la supervivencia en la Tierra: el efecto invernadero. La dependencia de las energías fósiles se traduce en emisiones de gases de efecto invernadero, destacando entre todas ellas el CO₂ (80% de contribución), producto de su combustión [5]. Puesto que la demanda global de energía sigue creciendo, se espera que las emisiones globales de CO₂ se incrementen anualmente en un 1.3% [1], de modo que la utilización mundial de combustibles fósiles para las necesidades energéticas resultará rápidamente en problemas medioambientales críticos en los ecosistemas de todas las regiones del mundo [7]. El IPCC estima que el

aumento de temperaturas podrá alcanzar entre 1.4 y 5.8°C al final del presente siglo si no se adopta medida alguna al respecto [4].

1.1.2.4 Agotamiento de los combustibles fósiles

Es evidente que el petróleo es un recurso finito y no renovable en escalas cortas de tiempo, por lo que en un tiempo indeterminado se llegará al límite de extracción. Esto depende de los posibles descubrimientos de nuevas reservas, el aumento de eficiencia de los yacimientos actuales, extracción profunda o la explotación de nuevas formas de petróleo no convencionales. La teoría del pico de Hubbert [8], también conocida como cenit del petróleo, petróleo pico o agotamiento del petróleo, es una teoría influyente acerca de la tasa de agotamiento a largo plazo del petróleo, así como de otros combustibles fósiles. Predice que la producción mundial de petróleo llegará a su cenit y después declinará tan rápido como creció, resaltando el hecho de que el factor limitante de la extracción de petróleo es la energía requerida y no su coste económico. Aún siendo controvertida, esta teoría es ampliamente aceptada entre la comunidad científica y la industria petrolera. El año exacto del pico todavía no ha sido establecido con precisión. No obstante, las estimaciones de los más optimistas arrojan reservas para al menos 100 años más. Un creciente número de expertos creen que el pico de producción, de hecho, ya ha llegado. Después del huracán Katrina, Arabia Saudí admitió que no podía incrementar su producción para atenuar la crisis por las pérdidas en la producción y el refinado sufridas en la zona del Golfo de México. Muchos piensan que estamos ante el inicio de la crisis definitiva del petróleo. Definitiva porque será la última y la que obligará a efectuar los mayores ajustes y recortes en su consumo como nunca antes se ha hecho. Pero la crisis no se limita solo al petróleo. El gas natural también está en las últimas en muchos lugares y su pico de producción no sucederá mucho después que el del petróleo.

1.1.3 Legislación y políticas energéticas y medioambientales

Como se acaba de explicar, un sistema energético basado en el uso de combustibles fósiles conduce a dos problemas fundamentales: la dependencia

energética y el deterioro del medioambiente. Por eso, las políticas energéticas de los países desarrollados están orientadas a lograr los objetivos básicos de seguridad en el abastecimiento energético, contribución de la energía al aumento de la competitividad de la economía y la integración de los objetivos medioambientales [5,9]. Para ello, se requiere una normativa que apoye estos objetivos.

1.1.3.1 *Ámbito Internacional*

La Convención Marco de las Naciones Unidas para el Cambio Climático adoptó, a finales del año 1997, el Protocolo de Kioto, por el cual los países industrializados y de economías en transición se comprometieron a limitar las emisiones de los seis gases de efecto invernadero (CO₂, CH₄, N₂O, HFCs, PFCs y SF₆) entre 1990 y el período 2008-2012. Entre los compromisos de reducción de emisiones más relevantes podemos citar: la Unión Europea -8%, Estados Unidos -7%, Japón -6%, etc.

A finales de 2010 se celebró en Cancún (México), la reunión de la Decimosexta Conferencia de las Partes de la Convención Marco de Naciones Unidas para el Cambio Climático (CO P16), cuyas conclusiones más relevantes se citan a continuación:

- Se acuerda *"elevar el nivel de ambición en la reducción de emisiones"* de gases causantes del efecto invernadero, y se propone que los países con vínculo jurídico con el protocolo de Kioto deberían *"en 2020 reducir sus emisiones en un rango entre el 25 y el 40% en relación a los niveles de 1990"*.
- Se vuelve a reconocer la decisión tomada hace un año (CO P15, Copenhague) que establecía una meta climática de un aumento de 2°C respecto a niveles preindustriales para el presente siglo. Sin embargo, se establece *"la necesidad de considerar"* el fortalecimiento del objetivo global a largo plazo a la luz de la evidencia científica, incluida la posibilidad de bajarla a 1.5°C.
- Se alcanza un compromiso para que *"lo antes posible"* se fije una fecha para establecer un máximo de emisiones.

1.1.3.1 Unión Europea

El 6 de abril de 2009 el Consejo de la Unión Europea aprobó el paquete de medidas legislativas sobre energía y cambio climático. Este paquete tiene como objetivo reducir las emisiones del conjunto de la Unión Europea en el año 2020 un 20% con respecto a los niveles de 1990, contemplándose también la posibilidad de elevar esta reducción hasta el 30% si se produce un acuerdo internacional satisfactorio sobre el cambio climático. En este caso, los gobiernos y las empresas de la UE podrían emplear créditos considerablemente superiores a través de proyectos de reducción de emisiones en terceros países, para compensar sus emisiones. La UE también se propone para el año 2020 obtener un 20% de su energía de fuentes renovables y, mediante la mejora de la eficiencia energética, reducir su consumo de energía hasta un 20% por debajo de los niveles previstos.

1.2 El Hidrógeno

1.2.1 Importancia del Hidrógeno

La reducción mundial de los problemas derivados del uso de combustibles fósiles requiere un gran desarrollo tecnológico de alternativas y reestructuración de los sistemas de energía [7]. El Séptimo Programa Marco de la Unión Europea para acciones de Investigación, Desarrollo Tecnológico y Demostración (2007-2013) reconoce que no hay una única solución a los problemas energéticos, sino un amplio abanico de tecnologías: energías renovables, captura y secuestro de dióxido de carbono, biocombustibles económicamente viables, etc., y el uso de nuevos vectores de energía. En este sentido, la Unión Europea apoya la intensificación de la investigación en este ámbito, con vistas, en particular, a explorar nuevas soluciones asociadas a la utilización del hidrógeno como vector energético alternativo [4,9-11].

El hidrógeno no se encuentra libre en la naturaleza, sino formando parte de compuestos como el agua y los hidrocarburos. Por tanto, el hidrógeno puede ser producido a partir de una de estas materias primas mediante aporte de energía. Posteriormente, durante su consumo para producir energía, se libera en forma de

agua, sin producir ninguna otra emisión. De este modo, no puede ser destruido, al contrario que los hidrocarburos, y simplemente cambia de estado [7]. Por todo esto, se considera que el hidrógeno puede ser el vector energético del futuro, y su uso es una opción a largo plazo para reducir las emisiones ambientales [7,12,13]. En este contexto nace la idea de *Economía del Hidrógeno*: el hidrógeno sería utilizado para almacenar y transportar la energía producida por fuentes renovables en lugares distantes, para abastecer energía en los puntos de consumo. Por tanto, la combinación de las fuentes renovables para producir energía “limpia” y la utilización de ésta (que no se puede almacenar) para generar hidrógeno, constituyen la base de su desarrollo tecnológico. La Figura 1.3 muestra un ejemplo del esquema de un sistema de suministro y consumo energético dentro de una Economía del Hidrógeno [14,15].

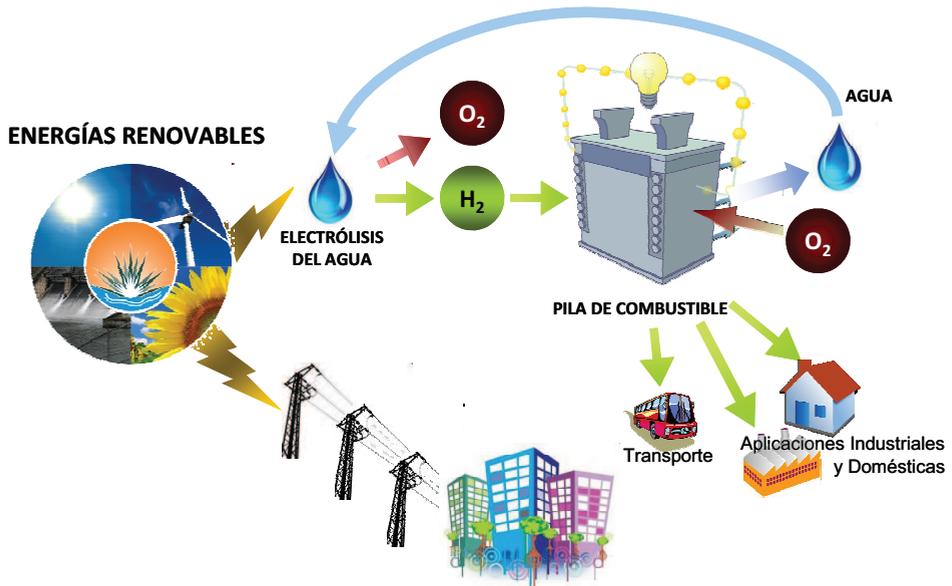


Figura 1.3 Esquema de una Economía del Hidrógeno.

Aunque un problema básico para el desarrollo de este tipo de sistema energético es su elevado coste en comparación con el sistema actual, esta superioridad del sistema tradicional en términos económicos se da solo bajo un sistema de economía de mercado. Si se incorpora como coste de producción los efectos negativos en el medioambiente generados por el uso de combustibles fósiles,

la Economía del Hidrógeno podría resultar más competitiva [14,15]. No obstante, la reducción de costes, la mejora de rendimientos y la apertura de mercados en estas nuevas tecnologías son cuestión de tiempo, dado el creciente interés empresarial y de la administración pública en este campo de I+D [19].

Entre las propiedades que hacen del hidrógeno un candidato ideal para resolver el problema de la energía del futuro se pueden destacar las siguientes [12,17,18]:

- El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, aunque no se encuentra libre en la naturaleza sino que se presenta en compuestos unido a otros átomos, en particular al carbono en los hidrocarburos y al oxígeno en el agua.
- La energía química del hidrógeno puede ser convertida de forma directa en energía eléctrica, sin el paso intermedio del accionamiento térmico de un ciclo de potencia. Esta conversión directa se lleva a cabo en las llamadas pilas de combustible, capaces de convertir por medios electroquímicos la energía química del hidrógeno en energía eléctrica. La supresión del ciclo termodinámico intermedio permite superar las limitaciones impuestas por el rendimiento de Carnot, alcanzándose así elevados rendimientos energéticos. A diferencia de la energía eléctrica, el hidrógeno se puede acumular y almacenar en grandes cantidades, por lo que puede emplearse tanto con fines estacionarios (electricidad como energía final para consumidores industriales, domésticos y de servicios), como con fines de transporte, mediante su uso en vehículos eléctricos, e incluso se puede emplear en aplicaciones portátiles.
- El hidrógeno es un gas incoloro, inodoro, no tóxico y es el más ligero de todos los compuestos. El contenido energético por unidad de peso (120.7 kJ/g) es el más elevado, comparado con el de cualquier combustible conocido.
- La combustión de hidrógeno para la obtención de energía solo libera vapor de agua, libre de CO₂. Esto supone que si en el proceso de producción no se

ha emitido CO₂ (habiendo varias alternativas para ello), la producción de electricidad a partir de hidrógeno está libre de emisiones, al igual que la electricidad producida por vía renovable y nuclear. Sin embargo, la ventaja de producir hidrógeno a partir de energía renovable es que permite regularizar la frecuente aleatoriedad de la producción eléctrica con renovables, pudiendo además destinar la energía eléctrica a aplicaciones de transporte y portátiles, siendo las primeras un importante contribuyente a las emisiones de CO₂ [19].

- El hidrógeno puede ser producido a partir de fuentes renovables y no renovables.

Estas ventajas posicionan al hidrógeno como el combustible del futuro, puesto que proporciona una fuente de energía enormemente versátil y conserva el medio ambiente, es decir, el único residuo de su uso es el agua [17,18].

1.2.2 Métodos de producción de Hidrógeno

Existen un gran número de métodos para producir hidrógeno, con grandes diferencias entre ellos en cuanto a la materia prima contenedora, al propio proceso de producción o a la madurez de la tecnología asociada al proceso. En la Figura 1.4 puede comprobarse que, actualmente, el 96% del hidrógeno producido requiere como energía primaria combustibles fósiles, siendo el 95% de la producción (en torno a 65 millones de toneladas anuales) “cautiva”, es decir, se produce para consumo propio de las industrias que lo demandan [20]. Esta práctica está indudablemente coartada por el agotamiento de este tipo de combustibles y también porque se producen emisiones contaminantes a la atmósfera.

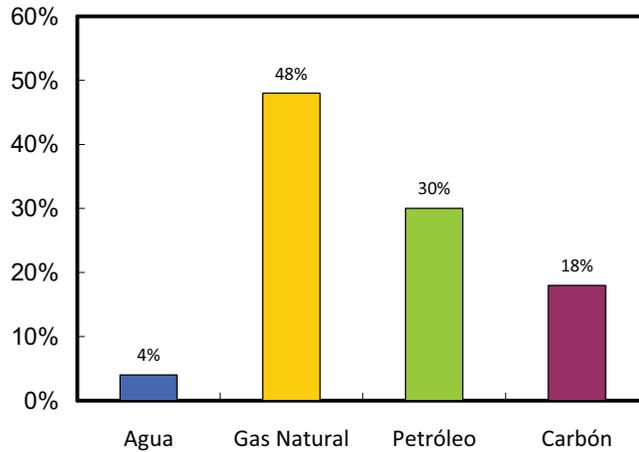


Figura 1.4 Origen del hidrógeno producido en la actualidad [20].

A continuación se describen los principales métodos de producción de hidrógeno, clasificados en la Figura 1.5 en función de la materia prima empleada en el proceso. La problemática energética actual, que motiva la búsqueda de una Economía del Hidrógeno, ha promovido los esfuerzos en I+D hacia el desarrollo de metodologías de producción de hidrógeno alternativas, que respeten el medioambiente. La mayoría de estas tecnologías emergentes se encuentran en vías de desarrollo. Una de las más prometedoras es la producción termoquímica a partir del agua, cuyo fundamento se explica a continuación, pero también hay otras como la fermentación bioquímica de productos vegetales, y la fotocatalisis y/o fotoelectrocatalisis del agua, que en un futuro podrían contribuir de forma significativa a la satisfacción de la demanda de hidrógeno como vector energético.

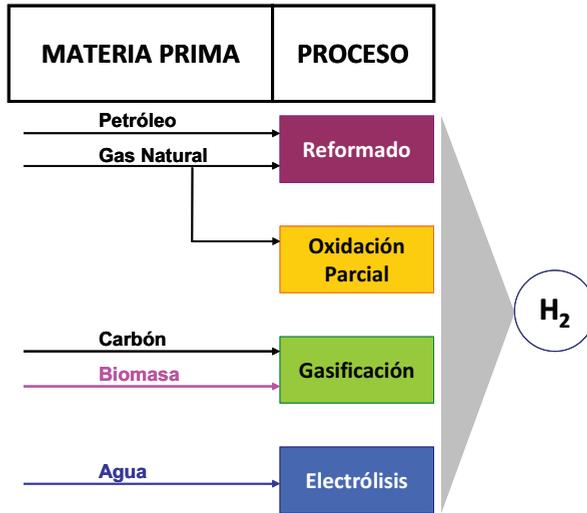
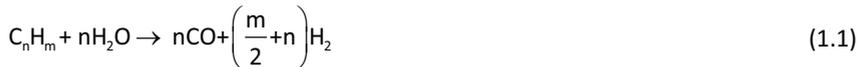


Figura 1.5 Clasificación de los principales métodos de obtención de hidrógeno.

1.2.2.1 Reformado de hidrocarburos

Se llama proceso de reformado a la reacción catalítica de una mezcla de vapor de agua e hidrocarburos a alta temperatura para formar hidrógeno, monóxido de carbono y dióxido de carbono. Las reacciones básicas son:



Es la forma industrial más empleada para obtener hidrógeno. Se puede aplicar a una gran variedad de hidrocarburos (gas natural, GLPs, hidrocarburos líquidos, etc.) y alcoholes. De todos ellos, el más utilizado por su disponibilidad y facilidad de manejo es el gas natural, por tanto, particularizando las reacciones químicas se tiene que:



El proceso consta de tres etapas que se desarrollan en equipos diferentes. La reacción que se verifica en la primera etapa es la de reformado propiamente dicho, (1.3), que posee una entalpía de 206.1 kJ/mol, es decir, es endotérmica. Se produce a temperaturas alrededor de 900°C, en tubos por los que circulan el metano y el vapor de agua a través de lechos de catalizadores de base níquel. Los tubos están contenidos en un horno cuya temperatura es de alrededor de 960°C, que se mantiene mediante quemadores. A la salida del reformador el gas se dirige a la unidad de desplazamiento de CO ("CO-shift") en la que se lleva a cabo la reacción (1.4) sobre catalizadores de cobre. Esta reacción es exotérmica, la cantidad de calor liberada y su nivel de temperatura no es suficiente para satisfacer totalmente la demanda de la reacción de reformado, por lo que parte del gas natural se emplea en los quemadores para mantener la temperatura de operación del reformador. El gas producido como consecuencia de las reacciones (1.3) y (1.4) pasa por un condensador en el que se le retira el vapor de agua, llegando a la tercera etapa el proceso, la depuración. El gas que llega a esta unidad es un gas rico en H₂, con CO₂, restos de agua, CO y CH₄. Esta corriente gaseosa se depura en un sistema separador de membranas o de adsorción-desorción, de donde se obtiene hidrógeno con una pureza de 99.999%. El rendimiento del proceso de reformado de gas natural con vapor de agua se sitúa aproximadamente en el 80% [21].

1.2.2.2 Oxidación parcial de hidrocarburos

Se trata de una reacción exotérmica en la que un combustible reacciona con una cantidad de oxígeno inferior a la necesaria para que se produzca la oxidación incompleta del mismo obteniéndose hidrógeno. En el caso del CH₄ se produce la siguiente reacción:



La reacción (1.5) se lleva a cabo con oxígeno puro o con aire, en presencia de catalizadores, y transcurre a temperaturas de 800°C. La presencia del CO no es conveniente, ya que puede originar el envenenamiento del catalizador. No obstante, el CO formado puede eliminarse oxidándolo a CO₂ o tratándolo con vapor de agua para

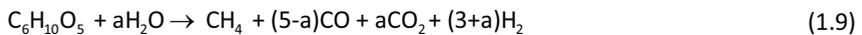
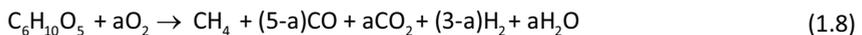
generar más hidrógeno. Dado que la oxidación parcial es una reacción exotérmica no hace falta utilizar quemadores para mantenerla. Con respecto a la técnica de reformado de hidrocarburos, la oxidación parcial presenta unos costes de inversión más elevados y presenta un menor grado de conversión, siendo su principal ventaja el avanzado estado de desarrollo de esta tecnología. La eficiencia del proceso es de alrededor del 70% en grandes producciones industriales [21].

1.2.2.3 Gasificación

El proceso de gasificación consiste en una combustión con defecto de oxígeno en la que se obtiene CO, CO₂, H₂ y CH₄, en proporciones diversas según la composición de la materia prima y las condiciones del proceso. El oxígeno se limita entre un 10 y un 50% del estequiométrico, y la temperatura oscila entre 700 y 1500°C, por tanto, se trata un proceso con un elevado consumo energético. La gasificación puede aplicarse tanto a la biomasa como al carbón. En el caso del carbón, éste es tratado con vapor de agua de manera que se obtiene monóxido de carbono e hidrógeno. El problema es que se trata de una reacción muy endotérmica ($\Delta H = 119 \text{ kJ/mol}$) y necesita temperaturas muy elevadas para que se produzca, por lo que se añade una pequeña cantidad de oxígeno de manera que se produce su oxidación parcial que libera energía:



Si se parte de biomasa, por ejemplo celulosa, el proceso de gasificación está constituido por etapas de despolimerización y por reacciones de formación de combustibles y conversión de metano:



Mediante esta técnica se producen grandes cantidades de dióxido de carbono que, en el caso del uso de carbón como materia prima genera problemas ambientales, aunque si se parte de biomasa esto no es inconveniente, puesto que la cantidad de CO₂ producida es la misma que la cantidad captada del ambiente para la formación de esa misma biomasa, con lo que, en balance, resulta una contribución nula a la emisión de gases de efecto invernadero. Los rendimientos obtenidos con este procedimiento son relativamente bajos [22,23].

1.2.2.4 Electrólisis del agua

A pesar de que el hidrógeno puede obtenerse de múltiples formas, la eficacia plena del hidrógeno como combustible del futuro se consigue utilizando electricidad en su producción electrolítica extrayéndolo del agua, siempre que la electricidad provenga de una fuente renovable [24]. El principal problema de esta tecnología son los elevados costes energéticos del proceso y de los materiales de electrodo. Por tanto, la reducción de costes será un reto importante en I+D. Debido a su importancia en la presente Tesis Doctoral, la electrólisis del agua como método de obtención de hidrógeno será tratada de forma detallada en el Capítulo 2.

1.2.2.5 Procesos termoquímicos del agua

La descomposición térmica, llamada termólisis, de moléculas de agua pura para producir hidrógeno y oxígeno requiere temperaturas del orden de 2000°C para que la reacción se inicie, llegándose a temperaturas de 5000°C para poder completarse. Puesto que cualquier material se fundiría a estas temperaturas, la construcción de instalaciones de este tipo es inviable. Afortunadamente, mediante la incorporación de reacciones químicas cíclicas, el agua puede hacerse reaccionar con reactivos químicos y los productos de reacción pueden ser posteriormente descompuestos térmicamente para generar hidrógeno a temperaturas inferiores, lo que se conoce como proceso termoquímico. Existen más de 100 procesos distintos propuestos para llevar a cabo la descomposición termoquímica del agua, llegándose a disminuir la temperatura necesaria hasta los 1000°C y, en algunos casos, hasta los 600°C [25]. Este rango de temperaturas pueden satisfacerse mediante fuentes de energía tales como la nuclear y la solar, por lo que es un proceso limpio de generación de hidrógeno. Las eficiencias

térmicas de este tipo de procesos están en el rango de 25-55%. Esta tecnología se encuentra en la actualidad en vías de desarrollo [25].

1.2.2.6 Comparativa de los procesos

En la Tabla 1.4 se comparan los procesos más importantes para la obtención de hidrógeno.

Tabla 1.4 Comparativa de los principales procesos de obtención de hidrógeno

| PROCESO | Ventajas | Inconvenientes |
|------------------------------|--|--|
| Reformado con vapor | Elevada eficiencia Perfectamente desarrollado a gran escala Hidrógeno a bajo coste | Emisiones de CO ₂ Gran infraestructura Unidades a pequeña escala no comerciales |
| Oxidación parcial | Tecnología utilizada muy avanzada | Emisiones de CO ₂ Gran infraestructura Elevados costes de inversión |
| Gasificación | Tecnología muy desarrollada Abundancia y bajo coste de materia prima | Grandes emisiones de CO ₂ Gran infraestructura Eficacia baja |
| Electrólisis del agua | Emisiones de CO ₂ nulas Tecnología testada Hidrógeno de gran pureza | Elevados costes energéticos |

De acuerdo con lo que expone la Tabla 1.4, la electrólisis del agua es la opción actual medioambientalmente más favorable. Sin embargo, presenta el inconveniente de los elevados costes energéticos de la producción de hidrógeno mediante esta vía. La presente Tesis Doctoral se plantea como una contribución a la mejora de la eficiencia energética y el abaratamiento de costes de esta tecnología, con el fin de lograr una fuente de producción de hidrógeno competitiva y coherente con el modelo de Economía del Hidrógeno.

1.2.3 Aplicaciones del Hidrógeno

Los principales sectores de consumo actual de hidrógeno se muestran en la Figura 1.6 [26]. Hoy en día el hidrógeno se utiliza principalmente en la producción de amoníaco, refinado del petróleo y síntesis de metanol. También se utiliza en el programa

espacial de la NASA como combustible de las lanzaderas aeroespaciales [7]. Sin embargo, aparte de las aplicaciones convencionales, es necesario destacar el papel que las pilas de combustible jugarán en el consumo de hidrógeno en un futuro próximo como elementos intermediarios para la generación de energía eléctrica limpia.

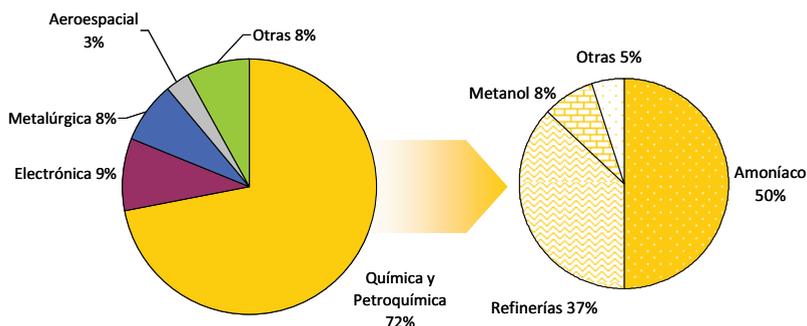


Figura 1.6 Distribución del consumo actual del hidrógeno por aplicación [26].

A continuación, se comentan los principales usos del hidrógeno, según el tipo de aplicación.

1.2.3.1 Aplicaciones industriales

Si bien en los últimos años el hidrógeno ha cobrado notoria relevancia como combustible del futuro, sus aplicaciones en diversos sectores industriales son bien conocidas [26,27]:

- **Industria Química:** El hidrógeno es un compuesto de gran interés para la industria química, participando en procesos de hidrogenación o como agente reductor en procesos redox. A continuación se citan algunos de los más importantes:
 - **Industria del refino:** Los procesos de hidrogenación en refinería tienen como objetivo principal la obtención de fracciones ligeras de crudo a partir de fracciones pesadas, aumentando su contenido en hidrógeno y disminuyendo su peso molecular. De forma simultánea pueden eliminarse

elementos indeseables como azufre, nitrógeno y metales, con objeto de cumplir la normativa en la formulación de los distintos productos de la refinería.

- **Síntesis inorgánica:** El hidrógeno es imprescindible en procesos de importancia comercial como por ejemplo la producción de ácido clorhídrico, peróxido de hidrógeno, hidroxilaminas, etc. Sin embargo, destaca de forma sobresaliente la síntesis de amoníaco, para la cual es imprescindible el uso de H_2 , junto con el N_2 , en la formación de dicha molécula, que posteriormente se empleará en la obtención de sales de amonio para fertilizantes, ácido nítrico, nitratos, etc.
 - **Síntesis orgánica:** En química orgánica el hidrógeno participa en un gran número de procesos de hidrogenación o reducción para la obtención de productos químicos e intermedios. Destaca la utilización del denominado gas de síntesis, una mezcla formada principalmente por CO y H_2 , para la obtención de otros muchos productos químicos, principalmente metanol, pero también oxoalcoholes, isocianatos, ácido acético, acetatos, combustibles sintéticos, metano, etileno, etc.
 - **Otros:** El hidrógeno también es materia prima o interviene en los procesos de producción de productos químicos de uso cotidiano como pueden ser detergentes, materiales poliméricos, productos intermedios del sector textil, etc.
-
- **Industria electrónica:** El hidrógeno se usa para la fabricación de ciertos componentes electrónicos. Por ejemplo, para producir semiconductores dopados se depositan en una matriz de silicio cantidades traza de elementos (Si, As, Ge, etc.) en forma de hidruros, mezclados con una corriente de hidrógeno de elevada pureza.
 - **Industria metalúrgica:** El hidrógeno se utiliza en este sector industrial para conseguir atmósferas antioxidantes, necesarias en ciertos procesos, o para

tratamientos térmicos. Se emplea como agente reductor para la producción de hierro (reducción directa del mineral) y en procesos de producción de otros metales no-férricos (como cobre, níquel, cobalto, molibdeno, uranio, etc.). También es habitual añadir diferentes proporciones de hidrógeno a las corrientes gaseosas empleadas en diferentes procesos de corte y soldadura, tratamientos superficiales (atomización) y tratamientos en atmósferas especiales (templado, sinterización, fusión, flotación de vidrio, etc.).

- Otras: En la industria del vidrio se utiliza para el pulido térmico del vidrio, dando lugar a un acabado superficial excepcional. En la industria agroalimentaria el hidrógeno es utilizado para la modificación de propiedades físico-químicas, tales como, punto de fusión, estabilidad química y disminución del color y olor, en las grasas, aceites y ácidos grasos.

1.2.3.2 Aplicaciones energéticas

Como se mencionó con anterioridad, la relevancia que el hidrógeno ha adquirido durante los últimos años viene dada por su utilización como combustible [26,27]. El hidrógeno puede quemarse directamente para la generación de electricidad mediante turbinas de gas y ciclos combinados, o utilizarse como combustible tanto de motores de combustión interna como en pilas de combustible. Las principales ventajas de este compuesto se centran en las elevadas eficacias que pueden alcanzarse y en que el único producto de su combustión es vapor de agua, sin generar NO_x , si se controla la temperatura para inhibir la reacción entre el nitrógeno y el oxígeno atmosféricos, ni CO_2 , evitando la contribución al calentamiento global.

En relación con la utilización del hidrógeno como combustible, hay tres aplicaciones posibles:

- Combustión directa: La combustión del hidrógeno con oxígeno puro conduce a la formación de vapor de agua puro: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$, obteniéndose una temperatura de los gases superior a 3000°C en la zona de la llama. Sin embargo, esto conlleva problemas con los materiales de los equipos empleados y la generación de NO_x . Para solventar estos inconvenientes, puede recurrirse a la

inyección de agua en la corriente de hidrógeno, lo que permite ajustar la temperatura del vapor al valor deseado; o bien al empleo de catalizadores basados en platino, consiguiendo que la reacción tenga lugar a temperaturas desde ambiente hasta 500°C. Los gases de combustión producidos pueden llevarse directamente a una turbina de gas o a un ciclo combinado de turbina de vapor/turbina de gas para la generación de electricidad.

- **Combustible en motores:** Esta aplicación se emplea tradicionalmente en la industria aeroespacial. El hidrógeno se utiliza como combustible de vehículos espaciales (además de servir como suministro de energía para los ordenadores y sistemas de soporte en el espacio), obteniendo agua como “subproducto”. Así, los programas espaciales son los mayores consumidores de hidrógeno líquido, habiendo adquirido gran experiencia en su manejo, que puede ser la base de futuros desarrollos en otros campos. Sin embargo, esta opción es también aplicable a vehículos de transporte por carretera. De hecho, las investigaciones actuales se están centrando tanto en motores de combustión externa (motores Stirling) como interna, para vehículos de transporte terrestre, aéreo y marítimo. El uso de hidrógeno en motores de combustión interna es un campo que está recibiendo cada vez más interés, siendo un 20% más eficaces que los que emplean gasolina, debido a las características del hidrógeno (elevada difusividad, amplio intervalo de inflamabilidad y alta temperatura de auto-ignición).
- **Pilas de combustible:** La revolución energética que supone la Economía del Hidrógeno se basa en el uso de este gas por medio de las llamadas pilas de combustible, en las que se combina, por vía electroquímica, con el oxígeno para la producción de una corriente eléctrica. Junto con la utilización de motores eléctricos y las baterías de nueva generación serán los sustitutos de los actuales motores de combustión interna y las instalaciones de combustión locales para el abastecimiento de necesidades tanto estacionarias (domésticas e industriales) como móviles (vehículos y transporte).

Las pilas de combustible (Figura 1.7) son sistemas electroquímicos en los que la energía de una reacción química se convierte directamente en electricidad. Una pila de combustible consiste en un ánodo en el que se inyecta el combustible (comúnmente hidrógeno) y un cátodo en el que se introduce un oxidante (normalmente aire u oxígeno).

Los dos electrodos de una pila de combustible están separados por un electrolito conductor de iones. Los reactivos se transforman electroquímicamente, de acuerdo con las semirreacciones del ánodo y del cátodo, respectivamente:



siendo la reacción global:

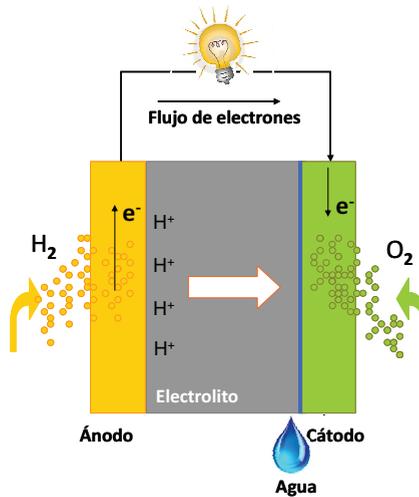


Figura 1.7 Esquema de funcionamiento de una pila de combustible de hidrógeno-oxígeno.

Se genera de esta forma una corriente eléctrica entre ambos electrodos que, a diferencia de lo que ocurre en una pila o batería convencional, no se

agota con el tiempo de funcionamiento ni necesita ser recargada, sino que se prolonga mientras continúe el suministro de los reactivos. Así pues, se transforma la energía química, almacenada en el enlace H-H de la molécula H₂, en energía eléctrica y vapor de agua. Esta transformación utiliza directamente la energía libre disponible en el combustible a su temperatura de operación y no está limitada por el ciclo de Carnot, alcanzando rendimientos superiores a los obtenidos en los procesos convencionales [28].

Las pilas de combustible pueden ofrecer la respuesta a diversos requerimientos energéticos. La eficacia de estos dispositivos no depende del tamaño, como sucede en otros sistemas energéticos. Este hecho permite su aplicación en sistemas de energía miniaturizados y portátiles. Su eficacia es potencialmente superior a cualquier otro sistema, haciéndolas particularmente atractivas para aplicaciones estáticas de alta o baja energía. Además, las pilas de combustible suponen actualmente una esperanza real dentro del mercado del transporte.

1.3 Referencias

- [1] World Energy Outlook 2010. International Energy Agency (IAE), 2010, París.
- [2] International Energy Outlook 2011. Independent Statistics & Analysis U.S. Energy Information Administration. International Energy Agency (IAE) (2011) Washington. www.eia.gov/ieo.
- [3] La Energía en España 2009. Secretaría de Estado de Energía. Ministerio de Industria, Turismo y Comercio (2010) Madrid.
- [4] Green paper: A European Strategy for Sustainable, Competitive and Secure Energy. European Commission. Office for Official Publications of the European Communities, COM 105 final (2006) Bruselas.
- [5] Green paper: Towards a European Strategy for the Security of Energy Supply. European Commission. Office for Official Publications of the European Communities, COM (2000) 769 final, (2001) Luxemburgo.
- [6] Third Assessment report: Climate Change 2001. Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press (2001) New York, U.S.A.
- [7] M. Momirlan, T.N.Veziroglu. The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet. International Journal of Hydrogen Energy 30 (2005) 795-802.

- [8] M.K. Hubbert. Nuclear Energy and the Fossil Fuels. Drilling and Production Practice. American Petroleum Institute (1956).
- [9] White paper: European transport policy for 2010: time to decide. Office for Official Publications of the European Communities, COM (2001) 370 final, (2002) Luxemburgo.
- [10] Séptimo Programa Marco (2007-2013): Construir la Europa del conocimiento. <http://europa.eu/scadplus/leg/es/lvb/i23022.htm>
- [11] Sexto Programa Marco (2000-2006): Desarrollo sostenible, cambio global y ecosistemas. <http://europa.eu/scadplus/leg/es/lvb/i23018.htm>
- [12] A. Haryanto, S. Fernando, N. Murali, S. Adhikari. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review. *Energy & Fuels* 19 (2005) 2098-2106.
- [13] S.Z. Baykara. Hydrogen as fuel: a critical technology?. *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 545-553.
- [14] J.O'M. Bockris. The origin of ideas on a Hydrogen Economy and its solution to the decay of the environment. *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (2002) 731-740.
- [15] C.J. Winter. Into the hydrogen energy economy-milestones. *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 681-685.
- [16] J.J. Brey, R. Brey, A.F. Carazo, I. Contreras, A.G. Hernández-Díaz, V. Gallardo. Designing a gradual transition to a hydrogen economy in Spain. *Journal of Power Sources* 159 (2006) 1231-1240.
- [17] K. Owen, T. Coley. *Automotive Fuels Reference Book*. Society of Automotive Engineers, Inc. 1990.
- [18] F. Scott. Making the best of biomass: hydrogen for fuel cells. *Environmental Health Perspectives* 111 (2003) A38-41.
- [19] A. Arenas, J.I. Linares. Nuevos desarrollos en automoción y transporte (I/IV) 1ª parte. "Introducción". *Anales de Mecánica y Electricidad*, 2003.
- [20] B.C.R. Ewan, R.W.K. Allen. A figure of merit assessment of the routes to hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (2005) 809-819.
- [21] L.F. Brown. A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles. *International Journal of Hydrogen Energy* 26 (2001) 381-397.
- [22] M.F. Fernández, A.M. Alcaraz. Gasificación integrada a ciclos integrados. *Boletín IIE*, vol. 25, núm. 5, septiembre-octubre 2001, pp. 283-288.
- [23] M.J. Prins, K.J. Ptasiński, F.J.J.G. Janssen. From coal to biomass gasification: Comparison of thermodynamic efficiency. *Energy* 32 (2007) 1248-1259.
- [24] M. Aguer Hortal, A.L. Miranda Barreras. *El hidrógeno-fundamento de un futuro equilibrado*. Ed. Díaz de Santos. 2007, Madrid.

- [25] S. Kasahara and K. Onuki. Thermochemical Decomposition of Water, en Nuclear Hydrogen Production Handbook (Green Chemistry and Chemical Engineering). Ed. Xing L. Yan, Ryutaro Hino. CRC Press. (2011).
- [26] M.A. Laborde, M.C. Abello, P. Aguirre, N. Amadeo, J. Bussi, H. Corti, E. González Suárez, M.A. Gutiérrez Ortiz, V. Kajarov, A. Rodríguez. Producción y purificación de hidrógeno a partir de bioetanol y su aplicación en pilas de combustible. CYTED Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, Argentina, 2006.
- [27] J.R. Rostrup-Nielsen, T. Rostrup-Nielsen. Large-scale hydrogen production. CATTECH 6 (2002) 150-159.
- [28] J. Larminie, A. Dicks. Fuel cell systems explained. Ed. John Wiley & Sons, Inglaterra, 2003, pp. 1-24.

Capítulo 2. ELECTRÓLISIS DEL AGUA

2.1 Introducción

Actualmente, la producción de hidrógeno se lleva a cabo predominantemente mediante el procesado de combustibles fósiles. La práctica de esta técnica, aparte de contribuir al agotamiento de los combustibles fósiles, conlleva como subproducto la emisión de CO₂, cuyos efectos nocivos contra el planeta ya han sido mencionados en el capítulo anterior. En este capítulo se presenta la electrólisis del agua como alternativa a una producción de hidrógeno sin emisión de gases de efecto invernadero.

La historia de la electrólisis del agua comienza en los tiempos de la primera revolución industrial cuando, en el año 1800, Nicholson y Carlisle descubrieron la posibilidad de romper electrolíticamente la molécula de agua. Esos experimentos iniciales fueron realizados en disoluciones ácidas pero, al ser llevados a la escala industrial, se optó por disoluciones alcalinas debido a los problemas de estabilidad y costo de los materiales utilizados. En 1902 ya existían más de 400 electrolizadores industriales en operación y en 1939 fue instalada una planta con capacidad para

producir 10000 Nm³H₂/h. Poco tiempo después (1948), fue construido por Zdansky/Lonza el primer electrolizador industrial que operaba a altas presiones [1,2].

En la década de los 60 aparecieron los electrolizadores con membranas de intercambio protónico (tales como la Nafion® de DuPont y otras membranas semejantes) y comenzaron a desarrollarse los óxidos cerámicos conductores de O²⁻ para electrólisis a altas temperaturas. La crisis del petróleo de 1973 motivó los esfuerzos en el desarrollo de este tipo de tecnología, no obstante, se fueron abandonando cuando la OPEP reanudó la exportación de este combustible [1,2]. La concienciación emergente actual sobre seguridad energética y el mantenimiento de nuestro ecosistema global ha reavivado la búsqueda de procesos eficientes, económicos y prácticos para la producción de hidrógeno a gran escala.

La electrólisis del agua consiste en la ruptura de la molécula de agua, mediante el aporte de una corriente eléctrica, para generar hidrógeno y oxígeno. La celda unidad básica para la electrólisis del agua consiste en un ánodo, un cátodo, un separador o diafragma, una fuente de alimentación, y un electrolito, como muestra la Fig. 2.1. Los componentes más importantes de las celdas de electrólisis son los electrodos.

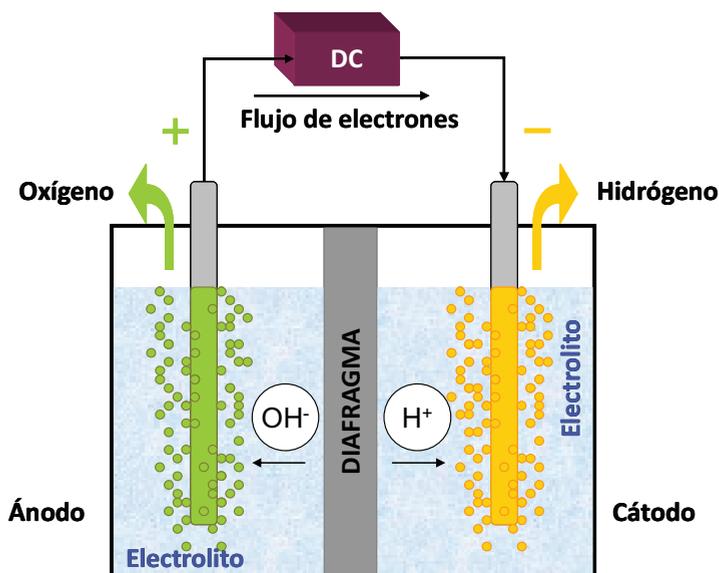


Figura 2.1 Esquema de un sistema típico de electrólisis del agua.

En medio alcalino tienen lugar las siguientes semi-reacciones:



mientras que en medio ácido se producen las semi-reacciones:



siendo la reacción química global de la electrólisis del agua en ambos casos:



2.2 Principales Tipos de Electrolizadores

Los componentes básicos de un electrolizador, ver Figura 2.1, son comunes para todos los sistemas de electrólisis. Sin embargo, dependiendo del electrolito utilizado, los electrolizadores pueden clasificarse principalmente en: electrolizadores alcalinos, electrolizadores de membrana de intercambio protónico (tipo PEM, del inglés *Proton Exchange Membrane*) y electrolizadores de óxido sólido.

2.2.1 Electrolizadores Alcalinos

La electrólisis alcalina del agua es una tecnología muy madura que se presenta como el estándar actual para la electrólisis a gran escala. El electrolito empleado es una disolución acuosa de una base fuerte como el NaOH o el KOH. Este tipo de electrolito es apropiado porque presenta una gran conductividad iónica, no sufre descomposición química al voltaje de operación, por tanto, no afecta a la eficiencia de la electrólisis, y soporta las variaciones de pH que resultan de cambios en la concentración protónica sobre los electrodos durante el proceso. La conductividad de la disolución de KOH es máxima cuando la concentración se encuentra en torno al 28% en peso de KOH, por esta razón los electrolizadores alcalinos trabajan a concentraciones en el rango de 25-30% en peso [3]. Además, la conductividad del electrolito aumenta con la temperatura, alcanzando un máximo a los 150°C [4]. No

obstante, a esas temperaturas el electrolito se encuentra en estado de vapor, por lo que la temperatura habitual de trabajo de los electrolizadores alcalinos comerciales es de 80-90°C. Durante el proceso, la concentración del electrolito se mantiene por adición de agua pura a medida que se necesita, dependiendo de la velocidad de producción de hidrógeno.

Para evitar el contacto entre el hidrógeno y el oxígeno producidos en el cátodo y en el ánodo según las semi-reacciones (2.1) y (2.2), respectivamente, se emplea un separador/diafragma poroso que permite el flujo de electrolito. El separador debe tener un tamaño de poro inferior al del diámetro de las burbujas de gas más pequeñas (10 μm en el caso de las burbujas de hidrógeno) y debe presentar una porosidad mayor al 50%, con la finalidad de mantener la resistencia eléctrica en valores relativamente bajos. Los separadores empleados comúnmente son de asbestos ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Actualmente, su uso está prohibido por los problemas de salud asociados al manejo de este compuesto, por tanto, se emplean materiales poliméricos como el politetrafluoroetileno (PTFE); óxidos cerámicos como el NiO; y cermets como el Ni-BaTiO₃. Los electrodos empleados son de níquel o níquel aleado con algún catalizador, como el platino, iridio y/o rodio [3,5,6]. En los puntos 2.7 y 2.8 del presente capítulo y a lo largo del Capítulo 5 se realiza una revisión de los materiales empleados como cátodos en la electrólisis alcalina del agua, conocida la relevancia de los mismos en la presente Tesis Doctoral.

Los electrolizadores alcalinos consisten en varias celdas unidad que pueden estar dispuestas, básicamente, en dos configuraciones (ver Figura 2.2): monopolar o tipo tanque, y bipolar o de filtro prensa. La configuración más típica es la primera (Fig. 2.2.a), donde cada electrodo presenta una única polaridad, estando conectados de forma paralela los electrodos de la misma polaridad. Ánodos y cátodos se encuentran conectados alternadamente, con los electrodos y separadores inmersos en un tanque que contiene al electrolito. Los electrolizadores monopolares se construyen de forma más sencilla y presentan un coste relativamente bajo. Sin embargo, son más voluminosos y no pueden operar a altas temperaturas o presiones, por lo que su temperatura normal de operación se encuentra entre los 60 y 90°C (temperaturas más altas dan lugar a una evaporación del electrolito rápida) y la presión es cercana a la

atmosférica [3]. Las conexiones eléctricas son relativamente largas, lo que origina pérdidas energéticas indeseadas. En los electrolizadores alcalinos bipolares (Fig. 2.2.b), o de filtro prensa, las celdas se conectan en serie, consistiendo cada celda en un diafragma comprimido por ambos lados por dos electrodos. Un separador sólido, conductor de la corriente eléctrica, une a los electrodos de las celdas adyacentes y sirve como partición entre la cavidad del hidrógeno de una celda y la cavidad del oxígeno de la otra. Por tanto, el electrodo a un lado del plato separador actúa como cátodo de una celda, mientras que en el otro lado actúa como ánodo de la celda adyacente. Los electrolizadores avanzados presentan una geometría de “espacio-nulo” (zero-gap) [7], con el ánodo y el cátodo directamente formados sobre los lados opuestos del diafragma poroso. Este tipo de electrolizador es muy compacto, y permite trabajar a temperaturas y presiones más altas (típicamente 150°C y presiones de hasta 30 bares [8]). Consecuentemente, los electrolizadores de filtro prensa pueden trabajar a voltajes menores obteniéndose densidades de corriente más altas. Sin embargo, tanto la construcción de este tipo de sistemas como su mantenimiento son muy complicados, siendo las altas temperaturas un obstáculo para la producción de hidrógeno a gran escala.

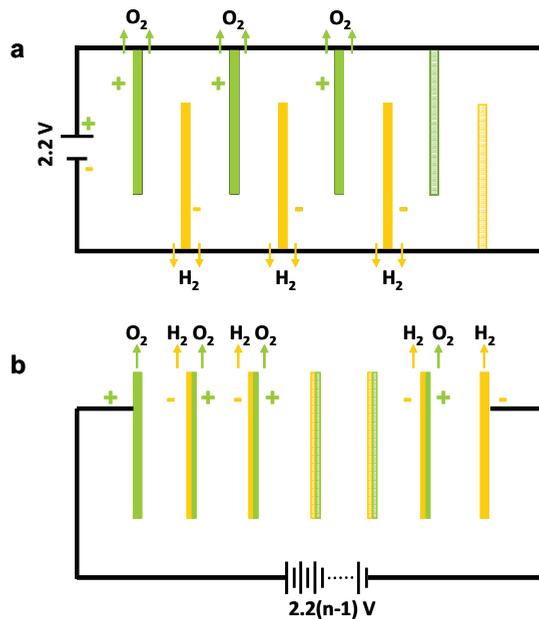


Figura 2.2 Esquema de la configuración a. monopolar y b. bipolar de los electrolizadores.

Los electrolizadores alcalinos permiten obtener hidrógeno de una pureza nominal del 99.8%. Las celdas convencionales operan a voltajes de 1.8-2.2 V, con densidades de corriente por debajo de 0.4 A cm^{-2} ; los electrolizadores avanzados trabajan a voltajes relativamente bajos, sobre 1.6 V, y densidades de corriente más elevadas, de hasta 2 A cm^{-2} [3,5]. Los electrolizadores monopolares presentan eficiencias del 60-80%, mientras que los electrolizadores “zero-gap” pueden trabajar al 90% de eficiencia. Por otra parte, las velocidades de producción de hidrógeno habituales varían desde 0.01 a $10 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$, mientras que las unidades empleadas a gran escala pueden alcanzar los $100 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$. Sin embargo, para una producción de hidrógeno a gran escala mediante esta tecnología son necesarios unos requisitos eléctricos muy elevados. Además, dentro del contexto de energía global es fundamental reducir la emisión de CO_2 , por lo que las necesidades eléctricas de esta tecnología deberían ser abastecidas por energías renovables, como la eólica o la solar.

2.2.2 Electrolizadores de Membrana de Intercambio Protónico (tipo PEM)

El desarrollo de los electrolizadores tipo PEM viene ligado a la invención de las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEM) [9-11]. En los años 50, investigadores de General Electric Corporation (GE) desarrollaron celdas de combustible empleando un electrolito de poliestireno sulfonado [10,11]. En 1966 se desarrollaron celdas de combustible que empleaban membranas muy superiores, las Nafion® de DuPont, para proyectos espaciales de la NASA. En 1973 GE desarrolló los electrolizadores tipo PEM, empleando la tecnología de membranas de intercambio protónico inicialmente utilizada para la generación de oxígeno en submarinos nucleares [11]. Los electrolizadores tipo PEM se han consolidado como una tecnología bien aceptada y viable industrialmente. Son electrolizadores compactos y limpios. En comparación con los alcalinos, los tipo PEM pueden operar a voltajes de celda más bajos, densidades de corriente más altas, así como temperaturas y presiones superiores. Las eficiencias de estos sistemas pueden alcanzar casi el 100%, pero normalmente trabajan en un rango del 80-90% [3,12,13]. Una de las principales ventajas de la tecnología PEM es que puede generar hidrógeno de extremada pureza (>99.999%).

Los electrolizadores tipo PEM tienen una configuración similar a la bipolar de filtro prensa de los electrolizadores alcalinos, pero una membrana polimérica perfluorada conductora de protones, como la Nafion, que presenta cadenas terminadas en grupos de intercambio iónico sulfonados, sirve simultáneamente de electrolito y separador [12]. El agua ultra-pura que circula a través de la celda se disocia en oxígeno e hidrógeno, siguiendo las reacciones (2.3) y (2.4), respectivamente, gracias a la ayuda de electrocatalizadores ubicados sobre la superficie de la membrana. El espesor de ésta es normalmente de 150-300 μm , y es impermeable al agua y a los gases. La membrana posee una baja conductividad iónica pero una elevada conductividad de protones cuando está saturada con agua. Los grupos ácido sulfónico (HSO_3^-) incorporados en la membrana se hidratan cuando están en contacto con agua y, entonces, se disocian ($\text{SO}_3^-_{\text{ac}} + \text{H}^+_{\text{ac}}$) facilitando la conducción protónica [14]. Por tanto, la membrana es muy ácida, por lo que se requieren materiales resistentes a este medio, empleándose metales muy nobles, como platino, iridio, rutenio, rodio, o sus óxidos o aleaciones como materiales de electrodo [9,12].

2.2.3 Electrolizadores de Óxido Sólido

Los electrolizadores de óxido sólido se empezaron a desarrollar a principios de los años 70 [1]. Operan a temperaturas muy altas, cercanas a los 1000°C , explotando al máximo el efecto ventajoso de las altas temperaturas sobre las cinéticas y los parámetros termodinámicos de control de la electrólisis del agua, para generar hidrógeno a partir de vapor de agua. Las celdas de óxido sólido trabajan a potenciales más bajos (entre 0.95 y 1.33 V) que los requeridos para los otros tipos de electrolizadores. El electrolito en este tipo de celdas son cerámicas sólidas, que son buenas conductoras del ión (O^{2-}) [15]. La temperatura de operación se decide por la conductividad iónica del electrolito. La alimentación gaseosa, mezcla de agua con hidrógeno, se hace pasar por el compartimento catódico. En este compartimento, la reacción que tiene lugar es:



Como el electrolito es impermeable al hidrógeno gaseoso, los iones O^{2-} migran a través del electrolito hacia el ánodo bajo la acción del campo eléctrico, donde forman el oxígeno gaseoso según la reacción:



Los electrolizadores de óxido sólido pueden fabricarse con geometrías planas o tubulares [16,17], siendo mínimos tanto el voltaje como las pérdidas de corriente en la disposición plana. En ambos casos el electrolito se encuentra apresado entre electrodos porosos. Las celdas se conectan de forma bipolar, empleando elementos que sirven simultáneamente de conductores eléctricos y de distribuidores de corriente.

A pesar de que se han probado muchos tipos de electrolitos para las celdas de óxido sólido, el más empleado actualmente es el electrolito de zirconio estabilizado con itrio [18]. Habitualmente se utilizan materiales cermets como el Ni-ZrO₂ y Pt-ZrO₂ como materiales de electrodo, empleándose perovskitas conductoras (LaNiO₃ y LaCoO₃) como ánodos [19].

La tecnología de las celdas de óxido sólido todavía se encuentra en estado de desarrollo. Es necesario actuar sobre los bajos tiempos de vida de los materiales empleados en su construcción, así como la mezcla de fases adyacentes y otros problemas de ingeniería relacionados con el sellado de gases y el control térmico, para que esta tecnología pueda comercializarse satisfactoriamente [8]. Sin embargo, esta tecnología presenta ventajas únicas que la hacen muy atractiva con respecto a las otras [20]. Comparado con los otros tipos de electrolizadores, el consumo de energía eléctrica es inferior. Si se compara con los electrolizadores alcalinos avanzados, las celdas de óxido sólido requieren al menos un 10% menos de energía. La eficiencia de la electrólisis a altas temperaturas puede ser prácticamente del 100% [3].

2.2.4 Comparación de los distintos tipos de electrolizadores

La Tabla 2.1 presenta un resumen de las características de los electrolizadores más importantes empleados en la actualidad, destacando las principales ventajas e inconvenientes del uso de cada una de las tecnologías.

Tabla 2.1 Comparación de las principales tecnologías de Electrólisis del Agua

| Electrolizador | Alcalino | Tipo PEM | Óxido Sólido |
|-----------------------|---|--|--|
| Electrolito | NaOH o KOH | Polímero | Cerámica |
| Portador carga | OH ⁻ | H ⁺ | O ²⁻ |
| Temperatura | 80°C | 80°C | 1000°C |
| Ventajas | <ul style="list-style-type: none"> - Tecnología madura - Gran durabilidad de los electrolizadores - Producción de H₂ a gran escala | <ul style="list-style-type: none"> - H₂ de mayor pureza - Menores costes energéticos - Puede trabajar a altas presiones | <ul style="list-style-type: none"> - Menor consumo de energía eléctrica |
| Inconvenientes | <ul style="list-style-type: none"> - Electrolito es una sustancia corrosiva - No puede trabajar a altas presiones - Alto coste de electrodos - Altos costes energéticos | <ul style="list-style-type: none"> - Electrolito más caro - Electrolito ácido, lo que encarece los materiales - Tecnología en vías de desarrollo, solo empleada a baja escala | <ul style="list-style-type: none"> - Fase inicial de desarrollo - Las altas temperaturas requieren materiales muy estables |

De la Tabla 2.1 puede deducirse que la electrólisis alcalina, la más empleada en la actualidad, permite obtener hidrógeno a gran escala, siendo su principal problema los elevados costes de los materiales electródicos y de operación. Por tanto, los esfuerzos en investigación y desarrollo deben focalizarse en la búsqueda de materiales económicos con gran actividad catalítica para la reacción de evolución de hidrógeno, es decir, bajos sobrepotenciales. En este propósito se sitúa la presente Tesis Doctoral, con el objetivo final de lograr una tecnología competitiva, que permita obtener hidrógeno a partir de agua y energía renovable, tal y como apuntan las teorías de la Economía del Hidrógeno.

2.3. Fundamentos de la Electrólisis del Agua

2.3.1 Circuito eléctrico análogo a las celdas de electrólisis del agua

Para que la reacción electroquímica de electrólisis del agua se produzca es necesario superar una serie de barreras energéticas, mediante aporte de energía eléctrica. Estas barreras incluyen: resistencias eléctricas del circuito, energías de activación de las reacciones electroquímicas que tienen lugar sobre las superficies de

los electrodos, resistencias debidas a la presencia de burbujas de gas sobre la superficie de los electrodos, formadas como consecuencia de la reacción, y resistencias a la transferencia iónica en la disolución electrolítica. Es importante analizar dichas barreras en términos termodinámicos, cinéticos y de fenómenos de transporte, a fin de determinar el potencial de operación de una celda de electrólisis.

La Figura 2.3 muestra las barreras energéticas, en términos de resistencias eléctricas, presentes en un sistema típico de electrólisis del agua. La resistencia R_1 es la resistencia del circuito eléctrico externo, incluyendo el cableado y las conexiones al ánodo. $R_{\text{Ánodo}}$ está relacionada con la energía necesaria para que se produzca la semi-reacción de oxidación del agua sobre la superficie del ánodo. R_{b,O_2} es la resistencia debida al recubrimiento parcial del ánodo provocado por las burbujas de oxígeno, que impiden el contacto entre el ánodo y el electrolito. Las resistencias del electrolito y de la membrana están anotadas como R_s y R_m , respectivamente. De forma análoga, R_{b,H_2} se genera por el bloqueo del cátodo por las burbujas de hidrógeno generadas, mientras que $R_{\text{Cátodo}}$ es la resistencia causada por las exigencias energéticas de la semi-reacción de evolución de hidrógeno (REH), siendo R_1' la resistencia eléctrica del cableado y las conexiones al cátodo. Por tanto, la resistencia total puede representarse mediante la ecuación (2.8).

$$R_{\text{Total}} = R_1 + R_{\text{Ánodo}} + R_{b,O_2} + R_s + R_m + R_{b,H_2} + R_{\text{Cátodo}} + R_1' \quad (2.8)$$

Las resistencias presentes en sistemas electroquímicos pueden clasificarse en tres categorías: resistencias eléctricas, resistencias de transporte y resistencias de reacción.

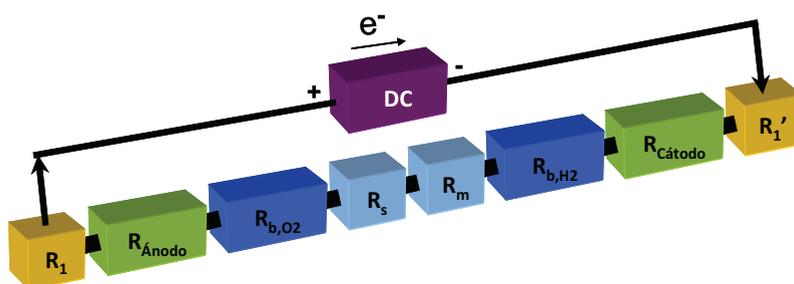


Figura 2.3 Circuito eléctrico análogo a las resistencias presentes en los sistemas de electrólisis del agua.

► **Resistencias eléctricas**

Las resistencias eléctricas pueden calcularse empleando la ley de Ohm [21], o mediante la ecuación física $R=L/(\kappa A)$, donde L , κ y A son la longitud, la conductividad específica y el área de la sección transversal del conductor, respectivamente. R_1 y R_1' pertenecen a esta categoría y normalmente se consideran en una resistencia global del circuito externo, R_{cir} .

► **Resistencias relacionadas con el transporte**

Este tipo de resistencias físicas son típicas del proceso de electrólisis, tales como las burbujas de gas que cubren la superficie de los electrodos y están presentes en la disolución electrolítica, resistencias a la transferencia iónica en el electrolito y resistencias debidas a las membranas empleadas para separar el H_2 y el O_2 . R_{b,O_2} , R_s , R_m y R_{b,H_2} se consideran resistencias de transporte.

Tanto las resistencias eléctricas como las de transporte generan calor, de acuerdo con las leyes de Joule [21] y de fenómenos de transporte [22], y, por tanto, disminuyen la eficiencia del sistema de electrólisis. La pérdida de energía debida a estas resistencias, que pueden agruparse en el término R_{celda} , se conoce como pérdida o caída óhmica [23]. Todas estas resistencias están asociadas al diseño del electrolizador. Existen un gran número de estudios en la literatura científica centrados en la búsqueda de un diseño óptimo de celda de electrólisis, en el que las resistencias eléctricas y de transporte se vean minimizadas.

► **Resistencias debidas a las reacciones electroquímicas**

Las resistencias de reacción se deben a los potenciales necesarios para superar las energías de activación de las reacciones de formación de hidrógeno y oxígeno sobre las superficies catódicas y anódicas, afectando directamente al potencial de celda global necesario. Estas barreras energéticas son inherentes de las reacciones, y determinan las cinéticas de las reacciones electroquímicas [24].

Las resistencias de reacción dependen de la actividad superficial de los electrodos empleados. R_{Anodo} y $R_{Cátodo}$ son resistencias de reacción.

Claramente, las estrategias llevadas a cabo en cualquier esfuerzo que se realice para mejorar la eficiencia energética de la electrólisis del agua y, por tanto, del comportamiento del sistema, deben contemplar el entendimiento de este tipo de resistencias, que no responden a problemas de diseño, y son punto de estudio de la presente Tesis Doctoral.

2.4. Aspectos Termodinámicos

2.4.1. Voltaje de celda teórico

El agua es una de las sustancias de la naturaleza más estable, siendo una operación costosa, no espontánea, su ruptura para la producción de hidrógeno y oxígeno moleculares. La reacción neta de electrólisis del agua puede expresarse del siguiente modo:



Por tanto, la energía teórica requerida para la producción electrolítica de hidrógeno, $\Delta H(T)$, a una temperatura T (en K) es la suma de la demanda de energía térmica, $Q_e(T)$, y la demanda de energía eléctrica, $\Delta G(T)$, esto es:

$$\Delta H(T) = Q_e(T) + \Delta G(T) \quad (2.10)$$

donde $Q_e(T) = T\Delta S(T)$ (siendo S la entropía) y $\Delta G(T)$ es la variación de la energía libre de Gibbs de la reacción.

En una celda electrolítica la energía eléctrica se suministra aplicando una diferencia de potencial entre dos electrodos inmersos en un electrolito. La conversión de la energía eléctrica en energía química tiene lugar en la interfase electrodo-electrolito a través de reacciones de transferencia de carga. La diferencia de potencial U aplicada entre los electrodos puede emplearse para realizar un trabajo eléctrico máximo nFU , donde n es el número de moles de electrones transferidos en la reacción, y F (96485 C eq^{-1}) es la constante de Faraday. Si E_{rev} es el potencial mínimo necesario para llevar a cabo la reacción de electrólisis del agua, la cantidad máxima de trabajo

útil que puede obtenerse del sistema llevando a cabo la reacción en sentido opuesto será:

$$\Delta G = -nFE_{rev} \quad (2.11)$$

Entonces, E_{rev} se corresponde con el trabajo reversible y, consecuentemente, recibe el nombre de potencial reversible termodinámico. En condiciones estándar (denotado por el superíndice "°"), es decir, a 1 bar de presión y a una temperatura de referencia de 25°C (298 K) y donde las concentraciones de reactivos y productos son 1 M para líquidos y 1 bar para gases, la reacción global de electrólisis del agua presenta una variación de energía libre de Gibbs igual a 273.2 kJ mol⁻¹ [25]. Por tanto, empleando la expresión (2.11):

$$E_{rev}^{\circ} = \frac{-\Delta G^{\circ}}{nF} = -1.229 \text{ V} \quad (2.12)$$

El valor del potencial E_{rev} , puede obtenerse también como la suma de la contribución de potencial de la semi-reacción de reducción en el cátodo y de la semi-reacción de oxidación que tiene lugar en el ánodo [26]:

$$E_{rev} = E_{RED,cátodo} - E_{RED,ánodo} \quad (2.13)$$

En condiciones estándar, $E_{RED,cátodo}^{\circ} = 0.000 \text{ V}$ y $E_{RED,ánodo}^{\circ} = 1.229 \text{ V}$, lo que confirma el resultado obtenido en la expresión (2.12). De acuerdo con la expresión (2.11), la reacción al potencial E_{rev} es endotérmica y, por tanto, en condiciones isotérmicas, la energía calorífica Q_e debe ser absorbida del medio alrededor del sistema para producir el incremento de entropía asociada a la disociación del agua. Si el valor absoluto del potencial de operación de la celda electrolítica (E_{celda}) es superior al $|E_{rev}|$ el calor necesario se genera debido a pérdidas en la celda.

Cuando se suministra a la celda de electrólisis una energía exactamente igual a la entalpía de disociación del agua ($\Delta H^{\circ} = 285.8 \text{ kJ mol}^{-1}$) el sistema ni adsorbe ni emite calor [25]. El voltaje que se corresponde con estas condiciones adiabáticas recibe el nombre de potencial termoneutral [27,28], E_{tn} , y, en condiciones estándar puede determinarse con la expresión:

$$E_{tn}^{\circ} = -\frac{\Delta H^{\circ}}{nF} = -1.482 \text{ V} \quad (2.14)$$

Si se trabaja a un potencial de celda igual al termoneutral, el proceso de electrólisis genera suficiente calor como para compensar el término entrópico ($T\Delta S$). Si el voltaje aplicado en la celda es menor que el termoneutral (en valor absoluto), entonces la reacción de electrólisis es endotérmica y se produce adecuadamente. Sin embargo, si el voltaje de celda es mayor que el termoneutral (en valor absoluto) la reacción que se produce es exotérmica, y existe una pérdida de calor. Por tanto, el potencial termoneutral es un límite termodinámico superior para la electrólisis, que no debe superarse.

Por otra parte, para que la reacción de electrólisis del agua tenga lugar a una velocidad adecuada es necesario aplicar un sobrepotencial, η , de forma que se superen las barreras energéticas de activación, los gradientes de concentración y la formación de las burbujas. Además, tal y como se ha comentado en el punto 2.3.1, es esencial un aporte adicional de energía para conducir los procesos de migración iónica y vencer la resistencia de la membrana y del circuito eléctrico. Esta energía extra causa una caída de potencial en la celda, IR_{celda} (donde I es la intensidad a través de la celda y R_{celda} es la suma de las resistencias eléctricas y de transporte de la celda, función de las propiedades del electrolito, la forma de los electrodos y el diseño de celda). El potencial de celda, E_{celda} , puede escribirse de la siguiente forma:

$$E_{celda} = E_{rev} + \sum \eta + IR_{celda} \quad (2.15)$$

y está en torno a 1.8-2.0 V a densidades de corriente de entre 1000-3000 A m⁻² en la electrólisis del agua industrial [29].

El sobrepotencial total es la suma de los sobrepotenciales o barreras energéticas de las reacciones de evolución de hidrógeno y oxígeno, la diferencia de concentración del electrolito y la formación de burbujas. Si el efecto de las burbujas de gas y la diferencia de concentración se desprecia, la suma de sobrepotencial puede calcularse empleando la ecuación:

$$\sum \eta = |\eta_{ánodo}(j)| + |\eta_{cátodo}(j)| \quad (2.16)$$

donde j es la densidad de corriente (intensidad dividida entre el área superficial del electrodo) a la cual opera la celda de electrólisis.

Tanto los sobrepotenciales como las pérdidas óhmicas aumentan con la densidad de corriente, afectando a la eficiencia del proceso, puesto que la energía eléctrica se degrada en calor, debiéndose tener en cuenta en cualquier consideración de balance de energía. La Figura 2.4 muestra cómo afecta la aportación de cada término a la expresión del voltaje de celda [2].

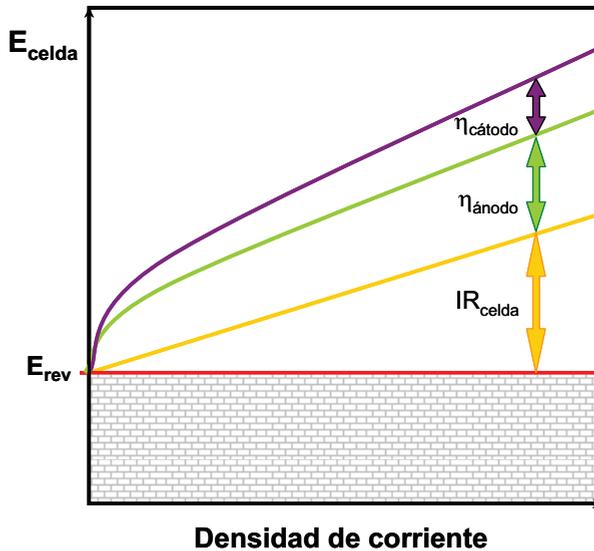


Figura 2.4 Potencial de celda de la producción de hidrógeno mediante electrólisis en función de la densidad de corriente. Todos los potenciales se presentan en valor absoluto.

El potencial de operación de la celda de electrólisis se elige en función de la temperatura y la presión de trabajo. Por ejemplo, el valor absoluto del potencial termodinámico reversible (E_{rev}) disminuye con el aumento de temperatura según la relación [8,27]:

$$|E_{\text{rev},T}|(T/K) = 1.518 - 1.542 \cdot 10^{-3} \cdot T + 9.523 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \ln T + 9.840 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \quad (2.17)$$

Además, los sobrepotenciales disminuyen considerablemente a elevadas temperaturas debido al aumento de la conductividad del electrolito y al incremento de la actividad de los electrodos. La reducción del potencial reversible y de los sobrepotenciales con la

temperatura permite operar a potenciales de celda inferiores y, por tanto, se mejora la eficiencia de la electrólisis, disminuyendo el consumo energético.

2.4.2. Eficiencia del proceso de electrólisis

La eficiencia del proceso de electrólisis del agua se define como el cociente entre el contenido energético del hidrógeno (la energía que puede recuperarse por la recombinación del hidrógeno y el oxígeno para producir agua) y la energía eléctrica suministrada al electrolizador [7,30]. En términos de voltaje, la eficiencia puede expresarse como:

$$\varepsilon = \frac{E_{tn}}{E_{celda}} \quad (2.18)$$

Idealmente, una celda operando a E_{tn} puede producir hidrógeno a una eficiencia térmica del 100%. La energía adicional necesaria para llevar a cabo la reacción no debe obligatoriamente suministrarse en forma de energía eléctrica, sino que un voltaje tan bajo como $|E_{rev}|$ puede emplearse en la electrólisis del agua si el sistema absorbe calor de sus alrededores. Esta operación recibe el nombre de operación alotérmica. La eficiencia se encuentra sobre el 120% cuando el voltaje de operación es E_{rev} [5]. Esto quiere decir que el hidrógeno producido en estas condiciones de operación presenta un contenido energético un 20% mayor que el aporte de energía eléctrica empleado para su obtención. Cuando una celda de electrólisis opera a un potencial igual al termoneutral, $E_{celda} = E_{tn}$, el calor generado dentro de la celda debido a las pérdidas suministra la energía adicional necesaria para conducir la reacción de electrólisis del agua, en un proceso llamado operación autotérmica [5]. Las celdas deben operar a bajos voltajes y altas densidades de corriente para lograr altas eficiencias y altas velocidades de producción de hidrógeno. Normalmente, las eficiencias conseguidas varían entre el 50 y el 90% [3].

Cuando se considera el efecto de la temperatura, en lugar de emplear el potencial E_{tn} para el cálculo de la eficiencia es más preciso utilizar el poder calorífico superior, E_{HHV} , del inglés *High Heating Value*, que se corresponde con el contenido calorífico del producto de gases seco con respecto al agua líquida a 25°C [27]:

$$\varepsilon = \frac{E_{HHV}}{E_{celda}} \quad (2.19)$$

Atendiendo a su definición, el potencial E_{HHV} puede calcularse mediante la expresión:

$$E_{HHV} = E_{tn} - \frac{(H(T) - H(25^\circ C))_{H_2O(l)}}{nF} \quad (2.20)$$

donde el término $(H(T) - H(25^\circ C))_{H_2O(l)}$ es la diferencia de entalpía de formación del agua líquida a la temperatura T y $25^\circ C$, respectivamente. Sustituyendo valores, extraídos de tablas termodinámicas [28], y reagrupando términos, la dependencia del E_{HHV} con la temperatura a 1 bar de presión viene dada por la expresión [4,27]:

$$|E_{HHV,T}^0| (T/K) = 1.415 + 2.205 \cdot 10^{-4} \cdot T + 1.0 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \quad (2.21)$$

$|E_{HHV,T}^0|$ aumenta ligeramente con la temperatura.

En la Fig. 2.5 se representa el gráfico del valor absoluto del potencial de celda, E_{celda} , en función de la temperatura, donde se señalan 3 zonas delimitadas por las líneas del potencial reversible, $|E_{rev}|$, y del potencial termoneutral, $|E_{tn}|$ [31,32]. En la ZONA 1, a potenciales por debajo del potencial reversible, la electrólisis no tiene lugar, puesto que es termodinámicamente desfavorable. En la ZONA 2, limitada por las líneas de potenciales, tiene lugar la electrólisis del agua mediante un proceso endotérmico, es decir, el sistema absorbe calor y la producción de hidrógeno ocurre a expensas de la energía eléctrica suministrada y de la energía térmica (calor) que toma el sistema del ambiente. Por último, en la zona definida por el potencial termoneutral (ZONA 3) la electrólisis del agua tiene lugar de forma exotérmica. En este caso, la energía eléctrica suministrada se emplea tanto en la producción de hidrógeno como en la generación de energía térmica, disminuyendo la eficiencia del proceso. Por tanto, la electrólisis del agua llevada a cabo de manera eficiente debe producirse a un potencial que esté dentro de la ZONA 2 del gráfico de la Figura 2.5.

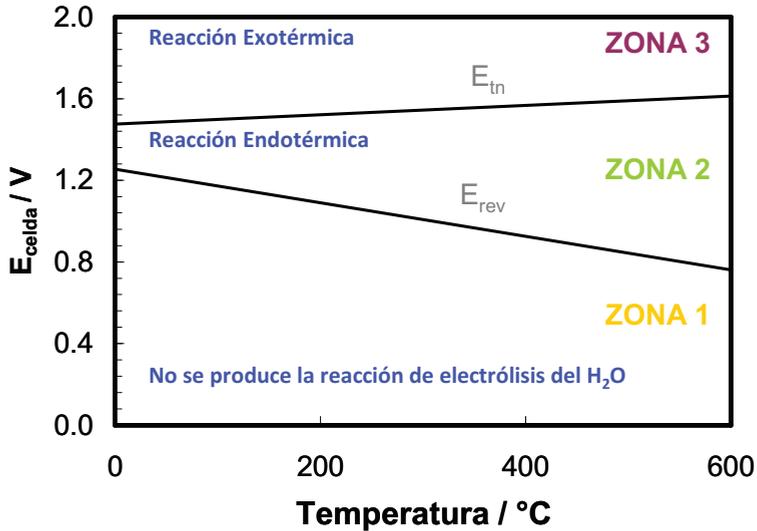


Figura 2.5 Potencial de Celda para la producción de hidrógeno mediante electrólisis del agua en función de la temperatura a 1 bar de presión. Todos los potenciales se presentan en valor absoluto.

2.5. Aspectos Cinéticos

La velocidad de las reacciones electródicas, caracterizada por la densidad de corriente, depende de varios factores:

- la naturaleza y el pretratamiento de las superficies electródicas;
- la disolución electrolítica adyacente al electrodo, puesto que bajo el efecto de la carga del electrodo los iones de la disolución adyacentes al mismo forman capas conocidas como *dobles capas* [21], por ejemplo, en el cátodo, la capa de cargas formada por los iones hidróxido y potasio;
- el potencial de electrodo, caracterizado por el sobrepotencial de reacción.

El estudio de las cinéticas de electrodo se basa en establecer la relación macroscópica entre la densidad de corriente, el sobrepotencial superficial y la composición de la solución electrolítica adyacente al electrodo [33].

La Figura 2.6.a muestra un ejemplo de la doble capa electroquímica que se desarrolla entre el metal y el seno del electrolito. La capa más próxima a la superficie

del electrodo está relativamente ordenada, y recibe el nombre de capa interna de Helmholtz (CIH). La otra, menos ordenada, recibe el nombre de capa externa de Helmholtz (CEH). Los iones solvatados en el electrolito se acercan al electrodo solamente hasta la CEH. Si los iones interaccionan específicamente con el metal, entonces pueden penetrar en la CIH. Los iones acumulados forman dos capas móviles de moléculas en disolución y especies adsorbidas. Las cargas eléctricas sobre las superficies de los electrodos están en equilibrio eléctrico con las contra-cargas iónicas situadas en las proximidades del electrodo. La Figura 2.6.b muestra la distribución de potencial en función de la distancia desde la superficie del electrodo. Puede observarse claramente que existe una diferencia de potencial considerable entre la superficie del electrodo y el seno de la disolución, debida a la existencia de la doble capa [25].

El fenómeno de formación de la doble capa es un proceso no farádico [25], que se rige por el carácter capacitivo de las reacciones electródicas. Esta propiedad capacitiva de las superficies electródicas debe tenerse en consideración en la determinación de las cinéticas.

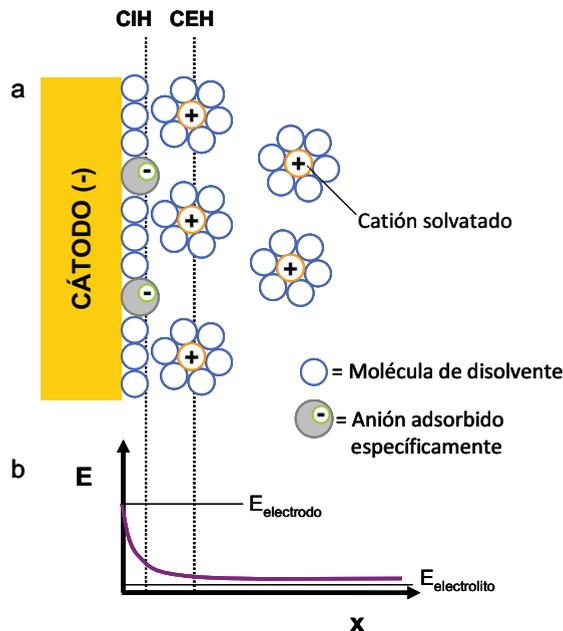


Figura 2.6 Ilustración esquemática de a. doble capa electroquímica y, b. distribución del potencial en las proximidades del electrodo.

De acuerdo con la ley de Faraday, el número de moles de especies electrolizadas viene dado por la ecuación:

$$N = \frac{Q_t}{nF} \quad (2.22)$$

donde Q_t es la carga total en culombios transferida durante la reacción. La velocidad de la electrólisis puede escribirse como:

$$R \left(\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right) = \frac{dN}{dt} = \frac{d \left(\frac{Q_t}{nF} \right)}{dt} = \frac{1}{nF} \frac{dQ_t}{dt} = \frac{I}{nF} \quad (2.23)$$

donde I es la intensidad de corriente Farádica [24]. Es necesario tener en cuenta el área superficial de electrodo (A_e), porque es en la interfase superficie de electrodo-electrolito donde tiene lugar la reacción. Por tanto, la velocidad de electrólisis puede escribirse como:

$$r \left(\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2 \text{s}} \right) = \frac{I}{nFA_e} = \frac{j}{nF} \quad (2.24)$$

donde j es la densidad de corriente.

El coeficiente cinético, k , de una reacción química puede expresarse de forma general mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.25)$$

donde E_a es la energía de activación, kJ mol^{-1} , A es el factor de frecuencia, R es la constante de los gases ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), y T es la temperatura de reacción. El factor de frecuencia A es función de la frecuencia de colisiones moleculares y de la probabilidad de que las moléculas colisionen en una orientación favorable. La energía de activación E_a es una barrera de energía potencial que representa el mínimo de energía requerido para que la reacción tenga lugar. Como se verá más adelante, un catalizador puede incrementar la velocidad de reacción aumentando la probabilidad de que se produzcan colisiones favorables y/o disminuyendo la energía de activación. Aunque la ecuación está simplificada, revela la relación entre la energía de activación y el coeficiente cinético.

El modelo semi-clásico de Butler-Volmer [24] describe cómo las barreras energéticas de la reacción afectan a la relación entre la densidad de corriente, j , con respecto al potencial de trabajo de electrodo (E) próximo al potencial de equilibrio (E_{rev}):

$$j = j_{cátodo} - j_{ánodo} = nFk^0 \left(C_0(0,t)e^{-\beta f(E-E_{rev})} - C_R(0,t)e^{(1-\beta)f(E-E_{rev})} \right) \quad (2.26)$$

siendo k^0 la constante de velocidad estándar, β el factor de simetría, que varía entre 0 y 1, f es el cociente nF/RT , t y 0 entre paréntesis, son el tiempo específico al cual se aplica la intensidad y la distancia desde el electrodo, respectivamente. La ecuación (2.26) es válida para reacciones de transferencia de electrones en una sola etapa, cuando el acceso del reactivo desde y hacia los electrodos en la disolución está garantizado por difusión, de modo que la velocidad de la reacción está controlada por la transferencia de carga eléctrica en la interfase, y no por el transporte de materia. En la ecuación (2.26), la diferencia $E-E_{rev}$ puede escribirse como el sobrepotencial del electrodo de trabajo, η . La ecuación de Butler-Volmer puede simplificarse entonces a:

$$j = j_0 \left(e^{-\beta f\eta} - e^{(1-\beta)f\eta} \right) \quad (2.27)$$

donde j_0 es conocida como densidad de corriente de intercambio [34], que se obtiene en condiciones de equilibrio, donde $j_{ánodo} = j_{cátodo} = j_0$. En el caso de reacciones electroquímicas en multi-etapa, que ocurren en varios pasos y envuelven intermedios de reacción, la ecuación de Butler-Volmer puede escribirse de la siguiente forma:

$$j = j_0 \left(e^{-\alpha f\eta} - e^{(1-\alpha)f\eta} \right) \quad (2.28)$$

siendo α el coeficiente de transferencia de carga, relacionado con la etapa determinante de la velocidad de la reacción (rds) a partir de la expresión:

$$\alpha = \frac{\gamma}{\nu} + r\beta \quad (2.29)$$

donde γ es el número de etapas de transferencia de electrones previas a la rds , ν recibe el nombre de número estequiométrico, que son las veces que debe producirse la rds para que la reacción global se produzca, y r es un parámetro que vale 1, si la rds es una reacción electroquímica, y 0 si la rds es una reacción química. Por tanto, en el

caso de reacciones monoelectrónicas ($n=1$) en una sola etapa, $\alpha = \beta$, y la expresión (2.28) coincide con la (2.27).

En ausencia de influencia de transferencia de masa y a sobrepotenciales elevados, se pueden realizar simplificaciones en la reacción de Butler-Volmer. Por ejemplo, a altos sobrepotenciales negativos $-\alpha f \eta \gg (1-\alpha) f \eta$, la relación entre j y el sobrepotencial puede escribirse para la reacción catódica como:

$$\eta = a - b \log j \quad (2.30)$$

ecuación conocida como ecuación de Tafel [36], donde:

$$a = \frac{2.303RT}{\alpha F} \log j_0 \quad (2.31)$$

y b , la pendiente de Tafel:

$$b = \frac{2.303RT}{\alpha F} \quad (2.32)$$

Por tanto, representando el logaritmo de la densidad de corriente en función del sobrepotencial, es posible obtener la pendiente de Tafel, b , y la densidad de corriente de intercambio, j_0 , parámetros fundamentales en la caracterización electroquímica de los catalizadores para la reacción de evolución de hidrógeno. El mismo razonamiento de ecuaciones puede llevarse a cabo para altos sobrepotenciales positivos, llegando a expresiones equivalentes, en caso de que se quieran estudiar los fenómenos que tienen lugar a potenciales anódicos.

2.6 Reacción de Evolución de Hidrógeno (REH)

A pesar de que la REH ha recibido una atención especial desde los inicios del siglo XX, no existe una información completa en cuanto a la cinética y al mecanismo por el cual ocurre sobre diversos materiales. Uno de los puntos básicos es la comprensión de la dependencia del recubrimiento superficial de los intermedios de reacción, θ , con el sobrepotencial, así como la dependencia de éste con las propiedades del material utilizado. Es relativamente complicado acceder de forma experimental a esta información, pues puede darse la adsorción de más de una especie intermediaria, (especies parcialmente reducidas) como por ejemplo especies

adsorbidas a potenciales más positivos que el potencial reversible o termodinámico (under-potential deposition), que pueden no participar en la reacción. También, dependiendo del material, pueden ocurrir otros procesos secundarios que enmascaren el resultado experimental. En este último caso se puede dar como ejemplo la formación o reducción de óxidos en la superficie del electrodo. Obviamente, el estudio de la reacción de evolución de hidrógeno se centrará, en esta revisión, en el medio alcalino, que es el empleado en los electrolizadores tratados en la presente Tesis Doctoral.

Es generalmente aceptado que la REH en disolución alcalina puede describirse como la electro-reducción del agua, que da lugar a la formación de átomos de hidrógeno adsorbidos (reacción de Volmer (2.33)), seguida de dos etapas paralelas competitivas de desorción, una electroquímica (reacción de Heyrovsky (2.34)), y la otra química (reacción de Tafel (2.35))[36].



La existencia de átomos de hidrógeno adsorbidos sobre la superficie hace posible rutas de reacción alternativas. Generalmente, se consideran como las rutas más importantes, a partir de las cuales tiene lugar la REH, los mecanismos de Volmer-Heyrovsky y Volmer-Tafel. El mecanismo de Volmer-Heyrovsky tiene lugar a partir de dos etapas simultáneas o paralelas. En un primer momento, cuando se aplica la corriente mediante la fuente de alimentación, la superficie metálica se encuentra desprovista de átomos de H adsorbidos. Las moléculas de agua se descargan sobre los sitios activos vacíos del metal, y esta reacción (2.33) disminuye a medida que el grado de recubrimiento de H, θ_H , aumenta y, por tanto la fracción de sitios libres, $(1-\theta_H)$, disminuye. Cuando el θ_H es suficientemente elevado, el número de colisiones de moléculas de H_2O sobre los intermedios de adsorción MH_{ads} son significativas, produciéndose la desorción electroquímica (2.34). Normalmente, en el estado estacionario θ_H tendrá un valor elevado (aproximadamente del 0.9). Esto significa que

la mayoría de la superficie electródica llega a estar ocupada por la reacción electroquímica de desorción. La reacción de descarga sobre la pequeña área disponible del metal empleado como electrodo tendrá lugar en paralelo a la reacción de descarga (en el estado estacionario), y se producirán a la misma velocidad de reacción. En el mecanismo de Volmer-Tafel las reacciones se llevan a cabo de forma consecutiva, produciéndose la reacción de combinación (2.35) a una velocidad proporcional a θ_H^2 . Tras un periodo de relajación, la velocidad de descarga sobre la superficie disponible (que va disminuyendo) se iguala a la velocidad de recombinación de H y desorción como H₂, alcanzándose el estado estacionario de la REH.

A continuación, se presenta el desarrollo teórico que permite estimar la etapa determinante de la velocidad (*rds*) del proceso de evolución de hidrógeno, conociendo el valor de la pendiente de Tafel, *b*, y el grado de recubrimiento, θ_H [36-38]. Para ello, es necesario realizar las siguientes suposiciones [36,37]:

- La adsorción del H tiene lugar de acuerdo a la isoterma de Langmuir.
- El coeficiente de simetría se considera $\beta_1 = \beta_2 = 0.5$, donde los subíndices 1 y 2 indican las reacciones de Volmer y Heyrovsky, respectivamente.
- Las concentraciones de todas las especies electroactivas en el electrolito se mantienen constantes, incluyéndose dentro de los coeficientes cinéticos.

► **Caso 1. La reacción de Volmer es *rds*.**

La formación del átomo de hidrógeno adsorbido como primera etapa es común en ambos mecanismos. Por esta razón, cuando la reacción de Volmer es *rds*, no podemos asegurar de manera cierta el mecanismo global de la REH. La velocidad de la etapa de Volmer y, por tanto, de la secuencia global suponiendo que es *rds*, puede escribirse como:

$$r_1 = k_1(1-\theta_H)e^{\frac{-\beta_1 F \eta}{RT}} \quad (2.36)$$

Como se observa, la velocidad de reacción r_1 depende de la fracción de superficie libre de átomos de H adsorbidos y, por tanto, disponible para la reacción. Si las etapas siguientes (Heyrovsky o Tafel) son siempre más rápidas comparadas con la de

Volmer, θ_H debe ser pequeño y $(1 - \theta_H) \rightarrow 1$. De este modo, la densidad de corriente, j , para este mecanismo puede escribirse:

$$j = j_1 = F k_1 e^{\frac{-\beta_1 F \eta}{RT}} \quad (2.37)$$

Aplicando logaritmos y expresando en función del sobrepotencial:

$$\eta = \frac{2.303 R T}{\beta_1 F} \log F k_1 - \underbrace{\frac{2.303 R T}{\beta_1 F}}_b \log j \quad (2.38)$$

Por tanto, para una temperatura de 25°C, sustituyendo valores en la pendiente de Tafel definida en la ecuación (2.38), se tiene que:

$$b = \frac{2.303 R T}{\beta_1 F} = \frac{2.303 \cdot 8.314 \cdot (273.15+25)}{\beta_1 \cdot 96485} = \frac{1}{\beta_1} 0.059 \underset{\beta_1=0.5}{=} 0.118 \text{ V dec}^{-1} \quad (2.39)$$

y, comparando la b de la expresión (2.32) con la de la expresión (2.39), o sustituyendo valores en la ecuación (2.29), se obtiene:

$$\alpha = 0.5 \quad (2.40)$$

En resumen, si la reacción de Volmer es *rds* (lo que implica $\theta_H \ll 1$) la pendiente de Tafel tiene un valor de 118 mV dec⁻¹ (a 25°C) y el coeficiente de transferencia es igual al de simetría, con un valor de 0.5.

► **Caso 2. La reacción de Heyrovsky es *rds*.**

Si la reacción de Heyrovsky es la determinante del proceso, la velocidad de la reacción vendrá dada por la ecuación:

$$r_2 = k_2 \theta_H e^{\frac{-\beta_2 F \eta}{RT}} \quad (2.41)$$

que expresada en función de la densidad de corriente es:

$$j = j_2 = 2F k_2 \theta_H e^{\frac{-\beta_2 F \eta}{RT}} \quad (2.42)$$

Suponiendo que la desorción electroquímica es *rds*, puede considerarse que la reacción de Volmer se encuentra en pseudo-equilibrio, puesto que el mayor

sobrepotencial necesario para llevar a cabo la secuencia global se atribuye a la reacción de Heyrovsky. Por tanto,

$$r_1 = r_{-1} \Rightarrow k_1 (1 - \theta_H) e^{-\frac{\beta_1 F \eta}{RT}} = k_{-1} \theta_H e^{\frac{(1 - \beta_1) F \eta}{RT}} \quad (2.43)$$

Desarrollando la expresión (2.43), es posible determinar el grado de recubrimiento, θ_H :

$$\frac{\theta_H}{(1 - \theta_H)} = K e^{-\frac{F \eta}{RT}} \quad (2.44)$$

$$\theta_H = \frac{K e^{-\frac{F \eta}{RT}}}{1 + K e^{-\frac{F \eta}{RT}}} \quad (2.45)$$

donde K representa el cociente de las constantes de velocidad directa e inversa de la reacción de Volmer. La densidad de corriente del proceso puede escribirse:

$$j = j_2 = 2F k_2 \frac{K e^{-\frac{F \eta}{RT}} e^{-\frac{\beta_2 F \eta}{RT}}}{1 + K e^{-\frac{F \eta}{RT}}} \quad (2.46)$$

La ecuación (2.46) puede simplificarse para los siguientes casos:

➔ **Caso 2.1.** $\theta_H \ll 1$

En este supuesto, el término $(1 - \theta_H)$ de la expresión (2.44) tiende a 1 y, entonces, puede escribirse que:

$$\theta_H = K e^{-\frac{F \eta}{RT}} \quad (2.47)$$

Sustituyendo la ecuación (2.47) en la (2.42) se tiene:

$$j = j_2 = 2F k_2 K e^{-\frac{(\beta_2 + 1) F \eta}{RT}} = C e^{-\frac{(\beta_2 + 1) F \eta}{RT}} \quad (2.48)$$

siendo C una constante a una temperatura determinada en el electrolito considerado.

Aplicando logaritmos sobre la expresión (2.48) se obtiene:

$$\eta = \frac{2.303 RT}{(\beta_2 + 1) F} \log C - \underbrace{\frac{2.303 RT}{(\beta_2 + 1) F}}_b \log j \quad (2.49)$$

de donde puede calcularse la pendiente de Tafel, que a 25°C valdrá:

$$b = \frac{2.303 RT}{(\beta_2+1) F} = \frac{2.303 \cdot 8.314 \cdot (273.15+25)}{(\beta_2+1) 96485} = \frac{1}{(\beta_2+1)} 0.059 \underset{\beta_2=0.5}{=} 0.039 \text{ V dec}^{-1} \quad (2.50)$$

tomando el coeficiente de transferencia un valor de:

$$\alpha = 1.5 \quad (2.51)$$

→ **Caso 2.2.** $\theta_H \rightarrow 1$

A altos valores del grado de recubrimiento las colisiones de las moléculas H₂O sobre los intermedios de adsorción MH_{ads} llegan a ser significativas. En este caso, la reacción de descarga (Vomer) tiene lugar siempre en modo directo, y es igual, en el estado estacionario, a la velocidad de la reacción de desorción (Heyrovsky), es decir, las reacciones están acopladas [38]:

$$r_1 = r_2 \Rightarrow k_1(1-\theta_H) e^{\frac{-\beta_1 F \eta}{RT}} = k_2 \theta_H e^{\frac{-\beta_2 F \eta}{RT}} \quad (2.52)$$

Puesto que se parte de la hipótesis $\beta_1 = \beta_2$, es posible afirmar que θ_H es independiente del potencial, y la expresión de la velocidad de reacción, en función de la densidad de corriente, puede escribirse:

$$j = j_2 = 2F k_2 \frac{k_1}{k_2 + k_1} e^{\frac{-\beta_2 F \eta}{RT}} = D e^{\frac{-\beta_2 F \eta}{RT}} \quad (2.53)$$

Aplicando logaritmos y expresando en función del sobrepotencial:

$$\eta = \frac{2.303 RT}{\beta_2 F} \log D - \underbrace{\frac{2.303 RT}{\beta_2 F}}_b \log j \quad (2.54)$$

Por tanto, para una temperatura de 25°C, sustituyendo valores en la pendiente de Tafel definida en la ecuación (2.54), se tiene que:

$$b = \frac{2.303 RT}{\beta_2 F} = \frac{2.303 \cdot 8.314 \cdot (273.15+25)}{\beta_2 96485} = \frac{1}{\beta_2} 0.059 \underset{\beta_2=0.5}{=} 0.118 \text{ V dec}^{-1} \quad (2.55)$$

y, comparando la b de la expresión (2.32) con la de la expresión (2.55):

$$\alpha = 0.5 \quad (2.56)$$

En resumen, si la reacción de Heyrovsky es rds , en caso de que $\theta_H \ll 1$, la pendiente de Tafel tiene un valor de 39 mV dec^{-1} (a 25°C) y el coeficiente de transferencia de carga, α , toma un valor de 1.5. Sin embargo, cuando $\theta_H \rightarrow 1$, la pendiente de Tafel vale 118 mV dec^{-1} (a 25°C) y $\alpha = 0.5$.

► **Caso 3. La reacción de Tafel es rds .**

En este supuesto, la reacción de recombinación presenta una constante química pequeña, comparada con la de la reacción de descarga sobre la superficie del electrodo. La velocidad global del proceso coincidirá con la de la etapa de Tafel:

$$r_3 = k_3 \theta_H^2 \quad (2.57)$$

que, en función de la densidad de corriente es:

$$j = j_3 = 2 F k_3 \theta_H^2 \quad (2.58)$$

El grado de adsorción irá creciendo, puesto que el producto $k_3 \theta_H^2$ es relativamente bajo, y es posible que no alcance la velocidad de la reacción de evolución de hidrógeno hasta que $\theta_H > 0.01$ (aunque < 0.5) [38]. Al igual que en el caso 2.1, la reacción de Volmer se encuentra en pseudo-equilibrio. Por tanto, sustituyendo la ecuación (2.45) en la (2.58) se tiene que:

$$j = 2 F k_3 \left(\frac{K e^{\frac{-F\eta}{RT}}}{1 + K e^{\frac{-F\eta}{RT}}} \right)^2 \quad (2.59)$$

Esta expresión puede simplificarse para grados de adsorción bajos, del mismo modo que se realizó en el caso de Heyrovsky como rds .

➔ **Caso 3.1.** $\theta_H \ll 1$

En este supuesto, la ecuación (2.44) puede simplificarse a la (2.47) y, sustituyendo esta última en la expresión de la velocidad (2.58), se tiene:

$$j = 2 F k_3 K^2 e^{\frac{-2F\eta}{RT}} = G e^{\frac{-2F\eta}{RT}} \quad (2.60)$$

siendo G una constante a una temperatura dada en el electrolito considerado. Aplicando logaritmos sobre la expresión (2.60) se obtiene:

$$\eta = \frac{2.303 R T}{2 F} \log G - \underbrace{\frac{2.303 R T}{2 F}}_b \log j \quad (2.61)$$

y, por tanto, a 25°C:

$$b = \frac{2.303 R T}{2 F} = \frac{2.303 \cdot 8.314 \cdot (273.15+25)}{2 \cdot 96485} = \frac{1}{2} 0.059 = 0.030 \text{ V dec}^{-1} \quad (2.62)$$

$$\alpha = 2 \quad (2.63)$$

En resumen, si la reacción de Tafel es *rds*, en caso de que $\theta_H \ll 1$, la pendiente de Tafel tiene un valor de 30 mV dec⁻¹ (a 25°C) y el coeficiente de transferencia de carga $\alpha = 2$.

El cuadro de la Tabla 2.2 recoge, a modo de resumen, los mecanismos en que puede llevarse a cabo la reacción de evolución de hidrógeno, asignando las etapas que controlan la velocidad del proceso en función de: el grado de recubrimiento, θ_H ; la pendiente de Tafel, b ; y el coeficiente de transferencia de carga, α .

Tabla 2.2 Mecanismos intermediarios de la Reacción de Evolución de Hidrógeno (los valores de las pendientes de Tafel se muestran calculados a 25 y 80°C, respectivamente)

| REACTIVO | | H ₂ O | | | |
|----------|------|--|--|--|--|
| Etapa | Mec. | (a) Volmer-Tafel | <i>b</i> , si <i>rds</i> mV dec ⁻¹ | (b) Volmer-Heyrovsky | <i>b</i> , si <i>rds</i> mV dec ⁻¹ |
| (i) | | H ₂ O+M+e ⁻ → MH _{ads} +OH ⁻ | 118-140 $\alpha = \beta_1 = 0.5$ | H ₂ O+M+e ⁻ → MH _{ads} +OH ⁻ | 118-140 $\alpha = \beta_2 = 0.5$ |
| (ii) | | MH _{ads} +MH _{ads} → H ₂ +2M | $\theta_H \rightarrow 0$ 30-35 $\alpha = 2$ | H ₂ O+MH _{ads} +e ⁻ → H ₂ +M+OH ⁻ | $\theta_H \rightarrow 0$ 40-47 $\alpha = 1 + \beta_2 = 1.5$ $\theta_H \rightarrow 1$ 118-140 $\alpha = \beta_2 = 0.5$ |
| PRODUCTO | | H ₂ + $\frac{1}{2}$ O ₂ | | | |

Por tanto, si la pendiente de Tafel obtenida presenta un valor aproximado de 120 mV dec^{-1} , es imposible distinguir la etapa limitante del proceso mediante el estudio de las curvas de polarización de estado estacionario [39]. Será necesario estudiar el grado de recubrimiento θ_H , lo que puede hacerse mediante el análisis de la respuesta de espectroscopía de impedancia electroquímica del sistema, para poder asignar la etapa controladora.

2.7 Electrocatálisis de la REH. Métodos para reducir el Sobrepotencial de Electrodo

Como se ha descrito en el punto 2.4.1 del presente capítulo, el voltaje aplicado en una celda de electrólisis puede describirse con la expresión:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{rev}} + \sum \eta + IR_{\text{celda}} \quad (2.15)$$

La electrocatálisis afecta exclusivamente al término del sobrepotencial, η , que depende del material de electrodo. Actuando sobre este parámetro es posible mejorar la velocidad del proceso electroquímico y reducir el voltaje de operación de la celda para reducir los costes de operación.

El concepto de electrocatálisis se refiere a la participación efectiva de la superficie del electrodo en el mecanismo del proceso global de transferencia de carga. En estos términos, un material será más “catalítico” para una cierta reacción cuanto menor sea el sobrepotencial necesario para conseguir un valor dado de la densidad de corriente. Pero como la densidad de corriente es determinada por la razón entre la corriente que circula (I) y el área geométrica de la superficie (A_e), los cambios morfológicos en esa superficie que alteren el área “real” o electroquímica del material resultarán en cambios en el valor de la densidad de corriente ($j = I/A_e$) y, con eso, en el valor medido del sobrepotencial. Esta última característica de los procesos electródicos se usa por sus muchas ventajas en el desarrollo de materiales “catalíticos”, especialmente para la REH. Así, además de buscar materiales que intrínsecamente facilitan la transferencia de carga debido a una cinética de reacción más rápida (*actividad catalítica intrínseca*), se buscan también configuraciones superficiales que

aumenten el área “real” de los mismos y, con eso, conseguir un efecto equivalente desde punto de vista práctico (*actividad catalítica aparente*)[40].

El aumento del área superficial de electrodo es uno de los métodos más empleados y con mejores resultados para reducir el sobrepotencial de las reacciones catódicas. La reducción del potencial de celda relacionada con el incremento del área de electrodo tiene un efecto decisivo, pero solo puede considerarse como efecto electrocatalítico si va acompañado de una variación de los sitios activos superficiales. Por tanto, deben considerarse dos factores principales para la evaluación de los materiales de electrodo: los factores geométricos y los factores electrónicos.

2.7.1 Actividad Electrocatalítica Intrínseca para la REH

La reacción de evolución de hidrógeno (REH) es la única reacción para la que se ha desarrollado una teoría de electrocatálisis completa [41]. Esto es debido principalmente al número limitado de etapas involucradas y a la formación de un único tipo de intermediario posible. La actividad electrocatalítica para la REH puede correlacionarse con el calor de adsorción del intermediario de reacción (MH_{ads}) sobre la superficie del electrodo [41]. La representación del calor de adsorción del hidrógeno (E_{M-H}) en función de la densidad de corriente de intercambio, j_0 , da lugar a la conocida curva de “volcano” (Trasatti y col. [40]), que se muestra en la Figura 2.7, y que es una guía para predecir la actividad catalítica de un material, ya que dichas predicciones han sido confirmadas experimentalmente [40]. De acuerdo con la Figura 2.7, en la zona inicial de la curva, a bajos E_{M-H} , el grado de recubrimiento $\theta_H \rightarrow 0$, por tanto, la reacción es lenta, estando limitada por el paso de Volmer. A medida que aumenta la energía de enlace E_{M-H} , θ_H también se incrementará y, del mismo modo, la velocidad de producción de hidrógeno por unidad de superficie. Este incremento continúa a medida que nos movemos por las series de catalizadores, siempre que se aumente la E_{M-H} (incrementando el parámetro θ_H en el estado estacionario). Sin embargo, a medida que θ_H aumenta, la superficie libre disponible para la adsorción disminuye. Además, el enlace de adsorción que debe romperse en el paso de Heyrovsky o Tafel es más fuerte, lo que hace que este paso sea más lento y determine la velocidad del proceso. En resumen, desde el punto de vista cualitativo, a medida que la fuerza de enlace del

catalizador aumenta, la velocidad de la reacción se incrementará, hasta que se alcanza un máximo, a partir del cual decrece (por esto recibe el nombre de representación de “volcano”).

La curva de volcano se basa en el comportamiento de metales simples, siendo el calor de adsorción el principal factor que parece ser responsable del cambio en la actividad entre un metal y otro. Sin embargo, es difícil identificar las propiedades de los metales que originan la magnitud del calor de adsorción. Se han propuesto un gran número de correlaciones para explicar este fenómeno, basándose generalmente en las distintas propiedades electrónicas y estructurales. Generalmente, la actividad catalítica de un metal depende del grupo de la Tabla Periódica de los Elementos al que pertenece. En particular, los orbitales *d* característicos de los metales de transición son importantes para la quimisorción. En catalizadores de metales de transición, los electrones desapareados de los orbitales *d* se acoplan con los orbitales desapareados *s* o *p* del adsorbato; para la REH, el hidrógeno es fuertemente adsorbido mediante la formación de pares de electrones. Los elementos del Grupo VIII, poseen un amplio porcentaje de electrones apareados del orbital *d* y calores de adsorción medios, presentando las actividades electrocatalíticas más altas, particularmente el grupo de metales del platino (Pt, Rh, Ir, Pd), y los metales de transición (Ni, Co, Fe, Mo).

La mejora de la actividad de los cátodos (o proceso de activación) presenta dos objetivos: reemplazar a los materiales activos pero muy caros (como por ejemplo Ru, Ir, Pt) por materiales más baratos, e incrementar la actividad de los materiales más baratos para intentar aproximar sus propiedades electrocatalíticas a las obtenidas para los más caros. Atendiendo a la curva de volcano esto es muy poco probable para un metal puro. Por tanto, la activación de los metales puros solo puede alcanzarse modificando su estructura superficial, cambiando su entalpía de adsorción de hidrógeno y/o produciendo diferentes mecanismos para que tenga lugar la REH.

Los materiales compuestos intentan aprovechar los efectos sinérgicos que se describen como efectos causados por la influencia recíproca entre dos o más componentes, de forma que el material resultante excede la actividad en comparación con la obtenida para sus constituyentes en estado puro [42]. Este efecto normalmente involucra interacciones electrónicas íntimas entre varios componentes dando lugar a

cambios en las estructuras electrónicas. Se ha propuesto que un metal desprovisto de parte de sus electrones de valencia puede comportarse como un elemento que se encuentra a la izquierda de su posición en la tabla periódica [43].

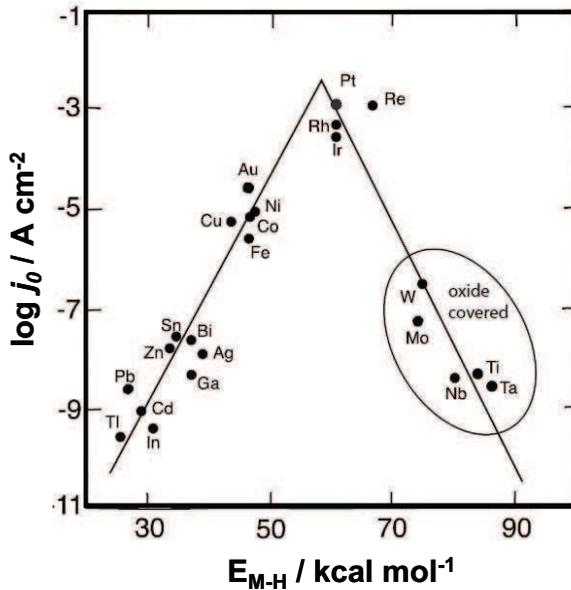


Figura 2.7 Curva de volcano para la generación de hidrógeno sobre metales.

2.8 Cátodos empleados en la REH

La presente Tesis Doctoral se centra en el desarrollo de electrodos, concretamente de cátodos, para su aplicación en sistemas de electrólisis alcalina del agua, por lo que el principal objetivo es incrementar la actividad catalítica para la reacción de evolución de hidrógeno. No obstante, además de buenas propiedades catalíticas, todo material empleado como electrodo debe poseer unas características fundamentales para su correcto empleo en el sistema en que se va a implementar. Principalmente, estas características adicionales son: estabilidad en el medio y las condiciones de operación, durabilidad y, particularmente para esta aplicación y los propósitos que se pretenden, bajo coste. Como se ha comprobado mediante la curva de volcano de la Figura 2.7, los mejores materiales para la reacción de evolución de hidrógeno son los metales nobles: Pt, Rh o Ru. Obviamente, estos materiales no pueden ser empleados directamente como metales sólidos en procesos industriales

debido a su elevado coste. Por esta razón, gradualmente se han desarrollado e introducido nuevos materiales de electrodo activos.

Como metal base, el Ni presenta las ventajas de ser un metal estable, razonablemente activo desde el punto de vista eléctrico y relativamente barato. Una de las formas de obtener cátodos de Ni con elevada actividad es a través de la adición de metales de transición, lo que puede perfectamente realizarse por un proceso de electrodeposición. Mediante esta técnica también es posible mejorar la actividad catalítica aparente de los electrodos (incrementando el área electroquímicamente activa). Estas dos estrategias serán empleadas en el desarrollo experimental del presente trabajo.

En la literatura científica de la reacción de evolución de hidrógeno es posible encontrar un gran número de trabajos basados en el desarrollo de materiales empleados como cátodos. En la presente Tesis, las referencias y antecedentes que han inspirado el desarrollo experimental de los distintos electrodos se muestran a modo de introducción dentro de los puntos de los capítulos relacionados con cada tipo de electrodo, a fin de facilitar el seguimiento del trabajo de investigación.

2.8.1 Parámetros empleados en la Evaluación de la Actividad Catalítica de los electrodos

En general, los electrodos pueden ser caracterizados por los parámetros que se derivan del estudio de Tafel: densidad de corriente de intercambio, j_0 ; pendiente de Tafel, b ; energía de activación, E_a . Un buen catalizador es el que posee altas densidades de corriente, y bajas pendientes de Tafel y energías de activación. Sin embargo, existen varios problemas con la caracterización a partir de estos parámetros. En primer lugar, la densidad de corriente de intercambio normalmente está referida a la superficie geométrica del electrodo y no a la superficie electroquímicamente activa real. Esto imposibilita la comparación de la actividad catalítica intrínseca con otros catalizadores. Por tanto, la determinación de la rugosidad superficial, referida a la superficie real de electrodo activa para la reacción, es de vital importancia en catálisis. Por otra parte, mecanismos de reacción complejos y el uso de electrodos porosos puede originar representaciones de Tafel no lineales, lo que también afecta al

parámetro j_0 , que se obtiene por extrapolación. Por estas razones, existe otro parámetro experimental para caracterizar un electrodo determinado en las condiciones de trabajo: el sobrepotencial a una densidad de corriente aparente específica, por ejemplo, η_{100} , η_{250} o η_{500} , que se corresponden con el sobrepotencial a una densidad de corriente aparente (con respecto al área superficial geométrica) de 100, 250 y 500 mA cm⁻², respectivamente.

Por último, es necesario caracterizar a los electrodos en condiciones que simulan la electrólisis alcalina industrial, con experiencias de larga duración, a fin de evaluar la estabilidad, durabilidad y posible envenenamiento de los electrodos.

2.9 Referencias

- [1] W. Kreuter, H. Hofmann. Electrolysis: the important energy transformer in a world of sustainable energy. *International Journal of Hydrogen Energy* 23 (1998) 661-666.
- [2] K. Zeng, D. Zhang. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science* 36 (2010) 307-326.
- [3] S. Dutta. Technology assessment of advanced electrolytic hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 15 (1990) 379-386.
- [4] J. Divisek. Water electrolysis in a low and medium temperature regime, en *Electrochemical hydrogen technologies - Electrochemical production and combustion of hydrogen*. Ed. H. Wendt. Elsevier (1990) New York, 137-212.
- [5] H. Wendt, G. Imarisio (1988) Nine years of research and development on advanced water electrolysis. A review of research program of the commission of the European communities. *Journal of Applied Electrochemistry* 18 (1988) 1-14.
- [6] V.M. Rosa, M.B.F. Santos, E.P. da Silva. New materials for water electrolysis diaphragms. *International Journal of Hydrogen Energy* 20 (1995) 697-700.
- [7] O. Ulleberg. Modeling of advanced alkaline electrolyzers: a system simulation approach. *International Journal of Hydrogen Energy* 28 (2003) 21-33.
- [8] R.L. LeRoy. Industrial water electrolysis: Present and future. *International Journal of Hydrogen Energy* 8 (1983) 401-417.
- [9] F. Barbir. PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. *Solar Energy* 78 (2005) 661-669.
- [10] <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/pem/pemmain.htm>
- [11] http://www.chemsoc.org/chembytes/ezine/2000/kings_ton_jun00.htm

- [12] S.D. Han, K.B. Park, R. Rana, K.C. Singh. Developments of water electrolysis technology by solid polymer electrolyte. *Indian Journal of Chemistry* 41A (2002) 245–253.
- [13] T. Hijikata. Research and development of international clean energy network using hydrogen energy (WE-NET). *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (2002) 115–129.
- [14] S.J. Paddison. Proton conduction mechanism at low degrees of hydration in sulfonic acid-based polymer electrolyte membranes. *Annual Review of Materials Research* 33 (2003) 289–319.
- [15] W. Donitz, E. Erdle, R. Streicher. High temperature electrochemical technology for hydrogen production and power generation, en *Electrochemical hydrogen technologies - Electrochemical production and combustion of hydrogen*. Ed. H. Wendt. Elsevier (1990) New York, 213-259.
- [16] J.S. Herring, J.E.O. Brien, C.M. Stoots, G.L. Hawkes, J.J. Hartvigse, M. Shagham. Progress in high temperature electrolysis for hydrogen production using planar SOFC technology. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 440–450
- [17] R. Hino, K. Haga, H. Aita, K. Sekita. R&D on hydrogen production by high temperature electrolysis of steam. *Nuclear Engineering and Design* 233 (2004) 363–375.
- [18] V.V. Kharton, F.M.B Marques, A. Atkinson. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review. *Solid State Ionics* 174 (2004) 135–149.
- [19] H.S. Hong, U.S. Chae, S.T Choo, K.S. Lee. Microstructure and electrical conductivity of Ni/YSZ and NiO/YSZ composites for high temperature electrolysis prepared by mechanical alloying. *Journal of Power Sources* 149 (2006) 84-89.
- [20] V. Utgikar, T. Thiesen. Life cycle assessment of high temperature electrolysis for hydrogen production via nuclear energy. *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 939–944.
- [21] K.B. Oldham, J.C. Myland. *Fundamentals of electrochemical science*. 1ª Edición, Academic Press (1993) San Diego.
- [22] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot. *Transport phenomena*. 2ª Edición, John Wiley & Sons (2007) New York.
- [23] C. Belmont, H. Girault. Coplanar interdigitated band electrodes for synthesis Part I: Ohmic loss evaluation. *Journal of Applied Electrochemistry* 24 (1994) 475–480.
- [24] A.J. Bard, L.R. Faulkner. *Electrochemical methods fundamentals and applications*. 2ª Edición, John Wiley & Sons (2001) New York.
- [25] S. Kim, N. Koratkar, T. Karabacak, T.M. Lu. Water electrolysis activated by Ru nanorod array electrodes. *Applied Physical Letters* 88 (2006) 2631061-2631063.
- [26] H. Wendt, G. Kreysa. *Electrochemical engineering*. 1ª Edición, Springer-Verlag (1999) Berlin, Heidelberg.

- [27] R.L. LeRoy, C.T. Bowen, D.J. LeRoy. The thermodynamics of aqueous water electrolysis. *Journal of the Electrochemical Society* 127 (1980) 1954–1962.
- [28] JANAF Thermochemical tables QD511.D614 (1971).
- [29] K. Kinoshita. *Electrochemical oxygen technology*. 1ª Edición, John Wiley & Sons (1992) New York.
- [30] E.M. Dickson, J.W. Ryan, M.H. Smulyan. *The hydrogen energy economy: a realistic appraisal of prospects and impacts*. Praeger (1977) New York.
- [31] J.O.M. Bockris, B.E. Conway, E. Yeager, R.E. White. *Comprehensive treatise of electrochemistry*. Plenum Press (1981) New York.
- [32] R.P. Viswanath. A patent for generation of electrolytic hydrogen by a cost effective and cheaper route. *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 1191–1194.
- [33] J.S. Newman. *Electrochemical systems*. Prentice Hall (1991) New Jersey.
- [34] P.H. Rieger, *Electrochemistry*. 1ª Edición, Prentice-Hall (1987) New Jersey.
- [35] R.M. Abouatallah, D.W. Kirk, S.J. Thorpe, J.W. Graydon. Reactivation of nickel cathodes by dissolved vanadium species during hydrogen evolution in alkaline media. *Electrochimica Acta* 47 (2001) 613–621.
- [36] J.O.M. Bockris, A.K.N. Reddy. *Modern Aspects of Electrochemistry*. Vol. 2. Plenum Press (1970) New York.
- [37] Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental methods in electrochemistry*. Wiley (1985) New York.
- [38] J.O.M. Bockris, A.K.N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco. *Modern Electrochemistry. Fundamentals of Electrodeics*. Vol. 2A. Kluwer Academic Publishers (2000) New York.
- [39] A. Lasia, A. Rami. Kinetics of hydrogen evolution on Nickel electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 294 (1990) 123-141.
- [40] S. Trasatti. *Electrocatalysis of Hydrogen Evolution: Progress in Cathode Activation*, en *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, VCH (1993) Milan.
- [41] M.F. Kibria, M. SH. Mridha, A.H. Khan. Electrochemical Studies of a Nickel Electrode for the Hydrogen Evolution Reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* 20 (1995) 435-440.
- [42] A.K. Huq , A.J. Rosenberg. Electrochemical behaviour of nickel compounds: 1. The hydrogen evolution reaction on NiSi, NiAs, NiSB, NiS, NiTe₂, and their constituent elements. *Journal of the Electrochemical Society* 111 (1964) 270-278.
- [43] G.C. Bond, P.A. Sermon. Gold catalysts for olefin hydrogenation transmutation of catalytic properties. *Gold Bulletin* 6 (1973) 102-105.

Capítulo 3. OBJETIVOS

3.1. Objetivos

El término *Economía del Hidrógeno* responde a una visión de futuro donde este gas, generado de forma limpia y económica, serviría para alimentar el grueso de las necesidades energéticas de la sociedad. Esta propuesta reduciría la dependencia actual sobre los combustibles fósiles, ya que el hidrógeno podría ser generado a partir de otras fuentes primarias como las renovables o la nuclear. Igualmente se disminuiría la contaminación atmosférica y la emisión de gases de efecto invernadero, puesto que el único residuo generado por una pila de combustible es agua.

En este sentido, la Tesis Doctoral tiene como objetivo fundamental la mejora de la **eficiencia energética y el abaratamiento de costes** (tanto de instalación como de operación) **de la electrólisis alcalina del agua como vía para la producción de hidrógeno**. El presente objetivo se alcanzará mediante la consecución de una serie de hitos parciales que se enumeran a continuación y en base a los cuales se desarrollará la metodología del trabajo de investigación:

1. **Desarrollo de nuevos materiales de electrodo:** Los electrodos son los componentes claves del electrolizador. El primer objetivo es el desarrollo de nuevos materiales de electrodo, que deben presentar bajos costes de producción, durabilidad y excelentes propiedades electrocatalíticas. La mejora de las propiedades electrocatalíticas de un electrodo puede lograrse mediante el incremento del área superficial real (electrodos porosos) y/o mejorando el carácter catalítico intrínseco (aleaciones catalíticas). El desarrollo de estos materiales es posible mediante la deposición electrolítica de sales de metales nobles, que a la vez es un proceso muy económico. De esta forma es posible reducir los costes fijos del electrolizador alcalino y mejorar la eficiencia energética del proceso.
2. **Caracterización de los electrodos desarrollados:** Se determinará la composición y la estructura superficial de los electrodos, y se caracterizarán electroquímicamente. Se evaluará la actividad catalítica de los materiales desarrollados y el mecanismo en que la reacción de evolución de hidrógeno tiene lugar sobre los mismos, asociando la respuesta electroquímica a la morfología y la composición superficial. Este punto del estudio presenta un elevado interés científico, ya que permite valorar la calidad y durabilidad de los electrodos desarrollados tras periodos de operación en condiciones que simulan las del electrolizador alcalino.
3. **Comparación de resultados:** Se realizará un estudio comparativo de los mejores electrodos desarrollados y de los electrodos comerciales de níquel. De esta forma se evaluará el porcentaje de mejora logrado.
4. **Determinación de Rendimientos Energéticos:** Por último, se determinará la eficiencia energética de los mejores electrodos desarrollados, a partir de las experiencias que simulan las condiciones de operación normal de los electrolizadores alcalinos, comparándose los resultados con los obtenidos para el electrodo de níquel liso comercial.

El diagrama de bloques de la Figura 3.1 muestra cómo está estructurada la presente Tesis Doctoral:

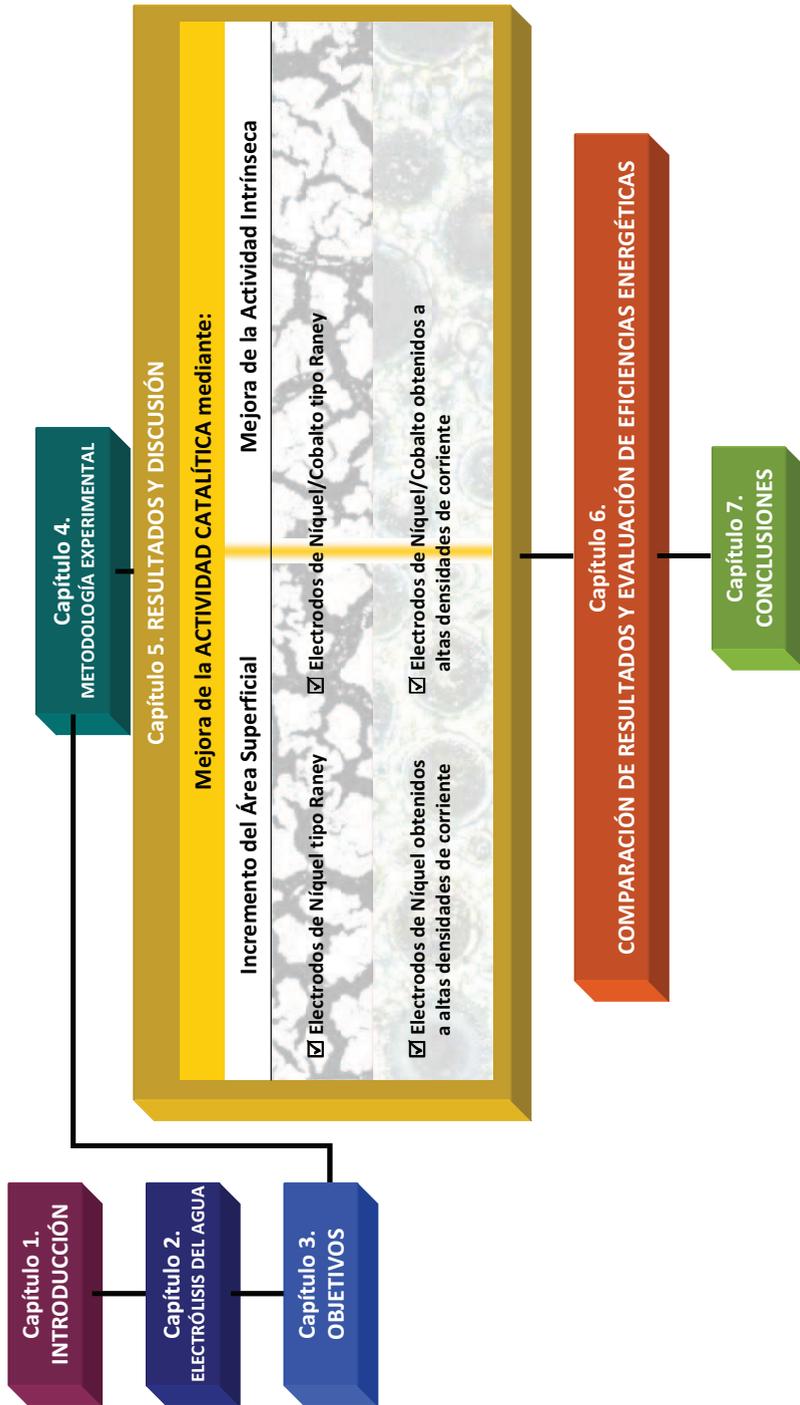


Figura 3.1 Diagrama de bloques de estructuración de la Tesis Doctoral.

Capítulo **4**. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 Electrodeposición

La principal técnica que se ha empleado para la obtención de los distintos electrocatalizadores ha sido la electrodeposición a partir de baños de sales metálicas. Las condiciones de operación y la metodología empleada en la obtención de los distintos electrocatalizadores se han ubicado al principio del desarrollo de los resultados de cada uno de los electrodos, para facilitar el seguimiento de este trabajo. El material empleado como sustrato sobre el que se han depositado los electrocatalizadores es el acero inoxidable AISI 304. En este punto de la memoria se presentan sus principales características, así como el protocolo experimental de pretratamiento del mismo para garantizar un depósito adherente, que será común en la fabricación de todos los electrocatalizadores desarrollados en la presente Tesis Doctoral.

4.1.1 Principios de la Electrodeposición

La electrodeposición es un proceso sumamente importante, puesto que permite mejorar las propiedades superficiales de materiales baratos y/o fácilmente disponibles mediante el recubrimiento con capas de metales superiores. De este modo, es posible mejorar las propiedades de un material para una determinada aplicación que, en origen, sería prohibitiva [1].

La electrodeposición se produce haciendo pasar una corriente eléctrica entre un electrodo de trabajo y otro auxiliar, separados por un electrolito provisto de sales del metal que se desea electrodepositar, provocando sobre el primer electrodo una reacción de oxidación o de reducción que lleva consigo la formación sobre el mismo de un depósito insoluble en el electrolito. Este proceso transcurre conforme tiene lugar la transferencia de electrones entre el electrodo-sustrato y la fase disolución adyacente.

En la electrodeposición se establece un control sobre los electrones que circulan entre los electrodos, bien regulando el potencial, bien regulando la intensidad de corriente que se hace circular. Las características propias de la electrodeposición se refieren a continuación [2]:

- La síntesis electroquímica tiene lugar en las zonas próximas al electrodo de trabajo, dentro de la doble capa eléctrica, la cual posee un alto gradiente de potencial de 10 V cm^{-1} . Las reacciones que transcurren bajo estas condiciones dan lugar a productos difíciles de obtener en una síntesis química tradicional.
- Los productos son depositados sobre el electrodo en forma de láminas delgadas o recubrimiento.
- Se trata de una técnica que permite la síntesis a bajas temperaturas, limitada sólo por el punto de ebullición del electrolito.
- Permite un control de la cinética del proceso a través de la corriente que circula en la celda y un control de la termodinámica por imposición del potencial aplicado.

- Permite la síntesis de productos con características morfológicas y estructurales no obtenidos a través de otras técnicas.
- La composición del material puede ser controlada variando la composición del baño electrolítico.
- Se trata de una técnica de fácil desarrollo, barata y disponible, permitiendo la obtención de productos de alta pureza.

El éxito de una reacción de electrodeposición depende de la elección adecuada de los parámetros de reacción. Entre estos parámetros se encuentra el tipo de electrodo (inerte o reactivo), el electrolito, la temperatura, el pH, la concentración y la composición de la solución electrolítica, y el tipo de la celda (de un compartimento o varios). Elegidos los parámetros de la reacción, existen básicamente dos formas de proceder a la hora de realizar la electrodeposición: la síntesis galvanostática y la potencioestática, dependiendo de cuál de las dos variables relacionadas, intensidad y potencial, se fije (la otra tomará el valor que determine el propio sistema). En una síntesis galvanostática se impone la circulación de una intensidad de corriente determinada, lo que significa controlar la velocidad de reacción y, por lo tanto, preferentemente, el espesor del depósito. Por otro lado, la síntesis potencioestática permite conseguir un producto de una única fase, seleccionando el potencial al cual se da la reacción de dicha fase.

Uno de los parámetros más importantes a tener en cuenta a la hora de realizar un recubrimiento electrolítico sobre un determinado sustrato es la adherencia. La adherencia es una propiedad macroscópica fundamental en un sistema recubrimiento-sustrato [3]. La adherencia se refiere al enlace (químico o físico) entre dos materiales adyacentes, y se relaciona con la fuerza necesaria para efectuar su separación completa. Depende de 3 factores: el enlace a través de la región interfacial, tipo de región interfacial (incluyendo la cantidad y distribución de los esfuerzos intrínsecos) y mecanismos de fractura que resultan de la falla [4]. La adhesión es una característica importante, ya que la permanencia del recubrimiento sobre el metal base es un requisito básico para todos los usos de un electrodepósito. La Tabla 4.1 presenta una clasificación de los materiales empleados como sustratos, realizada por Dini y col.[2],

en función de la facilidad de obtención de un recubrimiento adherente sobre los mismos. Los materiales clasificados en la sección “Fácilmente Electrodepositados” son sustratos excelentes sobre los cuales es posible obtener capas adherentes simplemente mediante la limpieza rutinaria y el decapado en medio ácido previos al proceso de electrodeposición. Por otro lado, existen materiales que son difíciles de recubrir con electrodepósitos adherentes. La principal razón de que algunos materiales no permitan un recubrimiento adherente es la presencia de una capa de óxido natural que se forma rápidamente de manera espontánea cuando estas superficies entran en contacto con el aire. Por tanto, aunque el proceso de decapado ácido elimina esta capa de óxido, dicha capa se forma antes de que el material se introduzca en el baño de electrodeposición. Se ha desarrollado una amplia variedad de técnicas para preparar los sustratos “difíciles de electrodepositar” para su recubrimiento [2]. Dichos tratamientos incluyen el decapado en ácidos concentrados, desbastado mecánico, ataque con recubrimientos intermedios, oxidaciones anódicas, calentamiento tras la electrodeposición, ataques químicos en plasma/gas y deposición física en fase vapor empleando energía aumentada (recubrimiento iónico) [2].

Tabla 4.1 Clasificación de materiales en función de la dificultad para obtener un recubrimiento adherente [2]

| Fácilmente Electrodepositados | Requieren Tratamiento Especial | Muy difícilmente Electrodepositados |
|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
| Acero | Acero inoxidable | Titanio |
| Cobre | Berilio | Molibdeno |
| Bronce | Aluminio | Tungsteno |
| | Magnesio | Niobio |
| | Plástico | Tantalio |
| | | Vidrio |

4.1.2 Dispositivos experimentales

Para la realización de la síntesis de nuevos materiales mediante electrodeposición se han empleado dos tipos de celdas electroquímicas termostataadas, que se muestran en la Figura 4.1. La diferencia entre ambas estriba fundamentalmente en la posición de la superficie del electrodo de trabajo, sobre la que tiene lugar la electrodeposición.

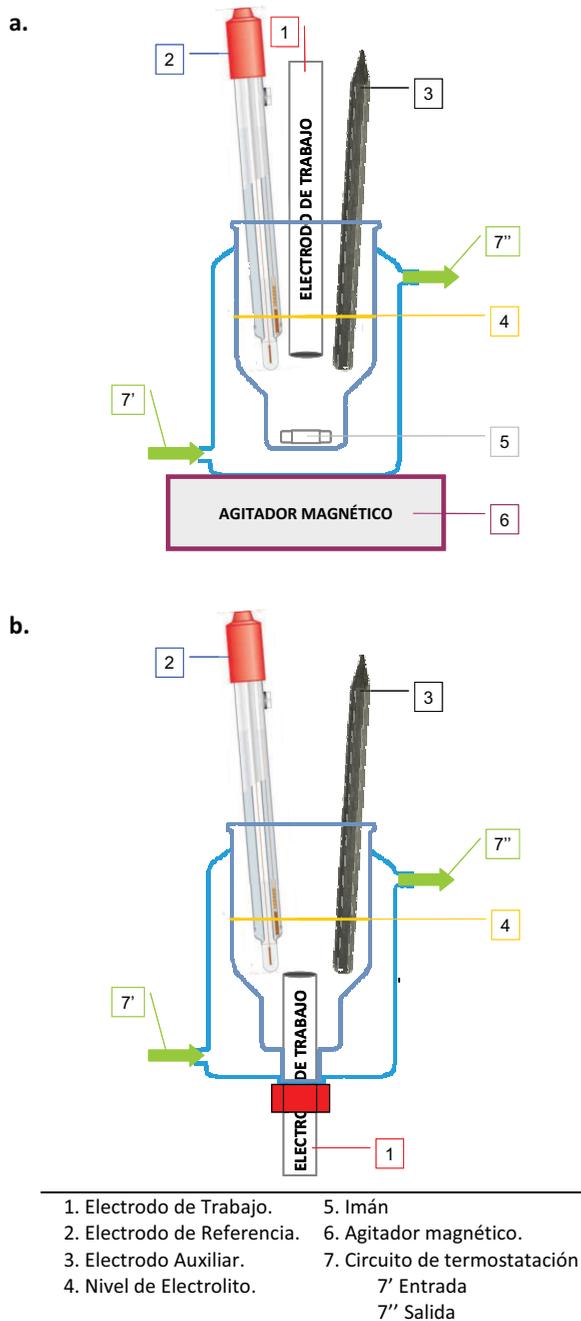


Figura 4.1 Esquema de las celdas electroquímicas y disposición de electrodos empleados en el desarrollo de los electrocatalizadores. **a.** Superficie del electrodo de trabajo en horizontal “boca-abajo”; **b.** Superficie del electrodo de trabajo en horizontal “boca-arriba”.

En la celda de la Figura 4.1.a la superficie del electrodo de trabajo se dispone en horizontal “boca-abajo”, siendo necesaria la agitación vigorosa del electrolito para evitar la acumulación de burbujas gaseosas en la superficie del electrodo, que imposibilitaría la correcta ejecución de la electrodeposición y/o de cualquier etapa electroquímica del pretratamiento. Por otra parte, en la celda de la Figura 4.1.b el electrodo de trabajo se introduce por la parte de debajo de la celda, fijándose mediante un tapón roscado, de forma que la superficie del electrodo queda en horizontal “boca-arriba”. Para esta celda no se requiere el sistema de agitación, ya que se emplea cuando es necesario que la generación de burbujas fluya libremente, debido a que éstas participan en el proceso de síntesis de materiales porosos.

El potencióstato-galvanostato que se ha utilizado en el proceso de electrodeposición es el AUTOLAB PGSTAT 302N, en su configuración clásica de tres electrodos. Como electrodo de referencia se ha empleado un electrodo comercial de Ag/AgCl, que emplea como electrolito una disolución de KCl 3M. El contra-electrodo empleado depende del proceso y/o la etapa, y será especificado en cada caso.

4.1.3 Material Sustrato: Acero inoxidable AISI 304

El material empleado como sustrato sobre el que se desarrollan los electrocatalizadores es el acero inoxidable AISI 304, uno de los aceros inoxidables de la serie 300 más versátil y de los más usados. La aleación 304 es un acero inoxidable austenítico de uso general, con una estructura cúbica centrada en las caras. Tiene excelentes propiedades para el conformado y el soldado. La resistencia a la corrosión es excelente, excediendo al tipo 302 por su menor contenido en carbono, en una amplia variedad de ambientes corrosivos. Asimismo, presenta un buen comportamiento en servicio intermitente hasta los 870°C y en servicio continuo hasta los 925°C. La composición típica del acero inoxidable AISI 304 se muestra en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Composición química del acero inoxidable AISI 304

| Componente | C | Mn | Si | Cr | Ni | P | S |
|------------|-----------|------|------|-----------|----------|-------|------|
| % en peso | 0.08 mín. | 2.00 | 1.00 | 18.0-20.0 | 8.0-10.5 | 0.045 | 0.03 |

Las probetas de cada uno de los sustratos sobre los que se lleva a cabo la electrodeposición (electrodos de trabajo) son barras macizas de 8 mm de diámetro (Figura 4.2). Para la realización de cada uno de los ensayos electroquímicos, los electrodos se recubren con teflón, dejando un área de trabajo de 0.5 cm^2 en contacto con la disolución. La Figura 4.3 muestra una imagen del electrodo de trabajo.

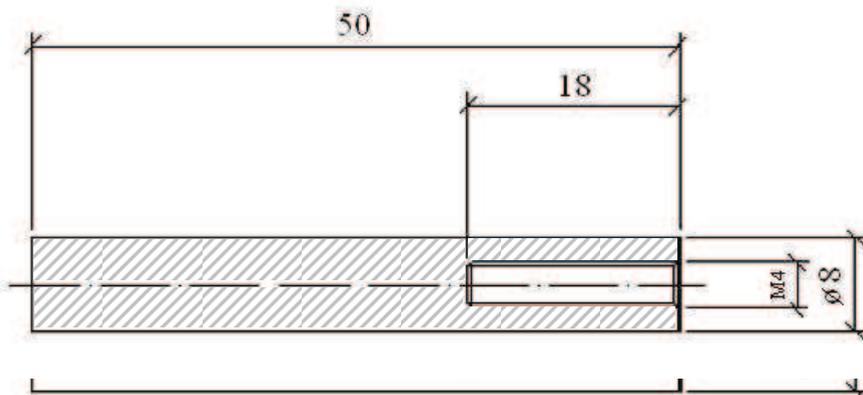


Figura 4.2 Sección del material sustrato y esquema de las dimensiones (medidas en mm).



Figura 4.3 Imagen del material sustrato acero inoxidable AISI 304 (electrodo de trabajo).

De acuerdo con la clasificación realizada en la Tabla 4.1, el acero inoxidable es un material difícil de electrodepositar con recubrimientos adherentes si no se efectúa un pretratamiento especial del mismo. Esto es debido a la formación espontánea de la capa de óxido de cromo que inhibe la adherencia en gran medida. Con la finalidad de conseguir un depósito adherente, fundamental para la aplicación de los materiales sintetizados, se desarrolló un proceso de pretratamiento, con el que se obtuvieron

excelentes adherencias de los recubrimientos. El protocolo de pretratamiento desarrollado, que se aplica sobre el material sustrato de forma previa a todas las electrodeposiciones de la presente Tesis Doctoral se detalla en el siguiente punto.

4.1.4 Pretratamiento del acero inoxidable AISI 304 sobre el que se desarrollan los electrocatalizadores

El diagrama de la Figura 4.4 recoge las etapas que se llevan a cabo sobre el material sustrato (AISI 304), previas al proceso de electrodeposición de la capa electrocatalítica, para garantizar una adherencia adecuada y durabilidad de los depósitos. A continuación, se explica el modo de ejecución de cada una de las etapas, así como el objetivo que se cumple con cada una de ellas:

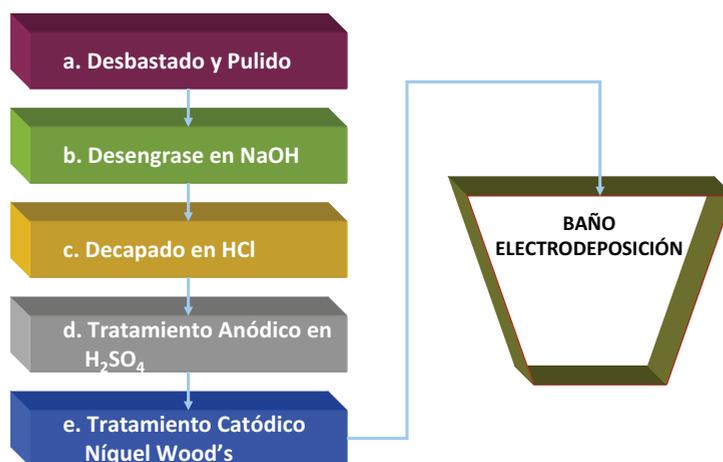


Figura 4.4 Pretratamiento del sustrato AISI 304 sobre el que se desarrollan los electrocatalizadores.

- a. Desbastado y Pulido:** Es la primera operación a la que se somete la superficie del sustrato. El material se somete a un esmerilado húmedo con lija de papel esmeril de carburo de silicio, SiC, grado 200 para eliminar los defectos más groseros, como son poros, capas de depósitos anteriores (puesto que los materiales empleados como sustratos se reutilizan), etc., seguido de sucesivos desbastados húmedos con lijas de SiC de grados mayores (500, 1000, 2400) para eliminar las rayas profundas que ha dejado la lija anterior. A continuación, se pule el material con papel esmeril de SiC

grado 4000, con lo que se consigue una superficie brillante, de aspecto espejo. Al pasar de una lija a la siguiente de menor tamaño de grano el electrodo de trabajo se lava con agua, a fin de eliminar las partículas que hayan podido quedar de la etapa anterior, y se gira 90°, de forma que las rayas de la etapa anterior sean eliminadas. Estas operaciones de preparación superficial de los electrodos se han realizado en una pulidora-desbastadora de plato giratorio Struers LaboPol-21 que trabaja a una velocidad de 300 r.p.m. El objetivo principal es obtener una superficie con unas características adecuadas de tersura, convenientemente preparada para las etapas posteriores. Tras este procedimiento se lava la superficie del electrodo con etanol y con agua destilada, con la finalidad de arrastrar las partículas que queden en la superficie del material tras el pulido.

- b. Desengrase en NaOH:** Las piezas pulidas se sumergen en una disolución de NaOH al 25% en peso a 90 °C durante 1 minuto. El objetivo de este paso es garantizar que no queden restos de grasa y/o aceites (que puede provenir de la manipulación de los materiales o del estado de suministro) adherida a la superficie del metal a recubrir. La presencia de sustancias oleosas dificulta e impide la activación de la superficie del sustrato, generando serios problemas de adherencia.
- c. Decapado en HCl:** La mayor parte de los metales, especialmente aquellos de base férrea, debido a la acción de los gases que los rodean (oxígeno, anhídrido carbónico, vapor de agua, cloro, anhídrido sulfuroso, etc.), se recubren de una capa de óxido u otro compuesto químico insoluble (carbonato, cloruro, sulfuro, etc.), difícil de eliminar mediante las operaciones citadas. Mediante la etapa de decapado se consigue obtener una superficie desprovista de óxidos. Además, el tratamiento proporciona una mayor área superficial al sustrato, lo que supone un aumento del número de puntos sobre los que se dará el entrelazado mecánico del depósito [5]. La etapa consiste en sumergir el material en una disolución de HCl concentrada (al 18% en peso) a temperatura ambiente, durante 1 minuto.

d. Tratamiento Anódico en H₂SO₄: El material sustrato se somete a un tratamiento anódico a una densidad de corriente de 1080 A m⁻² durante 3 minutos, en una disolución de H₂SO₄ al 70% en peso. Esta etapa electroquímica tiene lugar en celdas verticales donde la superficie del electrodo se posiciona en horizontal “boca-abajo” (celda de la Figura 4.1.a). Como electrodo auxiliar o contra-electrodo se emplea una barra de grafito, que queda protegida catódicamente. Se ha comprobado experimentalmente un incremento de la adherencia de más del 200% de la capa de níquel del tratamiento siguiente (el de “Níquel Wood’s”) sobre aceros inoxidables previamente tratados anódicamente en estas condiciones [2].

e. Tratamiento catódico “Níquel Wood’s”: El objetivo de este tratamiento es la formación de una película delgada de níquel muy adherente sobre el sustrato, que sirve como base de nucleación para las siguientes capas metálicas electrodepositadas. Este procedimiento se realiza en la celda de la Figura 4.1.a, donde el material sustrato actúa como cátodo. Como electrodo auxiliar se emplea una espuma de níquel de elevada área superficial, producida por INCOFOAMTM (0.17 cm de espesor y 50 poros por pulgada lineal). El electrolito está formado por una disolución de 240 g L⁻¹ de NiCl₂ y 125 mL L⁻¹ de HCl. El tratamiento catódico se lleva a cabo a temperatura ambiente a una densidad de corriente de 269 A m⁻²[6].

Entre cada una de las etapas el sustrato se lava con agua destilada, con la finalidad de no contaminar el baño siguiente. El cambio de etapa debe realizarse lo más rápido posible, evitando al máximo el contacto de la superficie del electrodo con el aire, para evitar la aparición de la capa de óxido. El sustrato tratado mediante este procedimiento queda correctamente acondicionado para la electrodeposición del catalizador mediante las estrategias que se describen en el Capítulo 5.

4.2 Técnicas empleadas en la caracterización de los electrodos desarrollados

Una vez preparados los electrodos tiene lugar la caracterización de los mismos, tanto superficial como electroquímica. El protocolo seguido con este propósito se muestra en el diagrama de bloques de la Figura 4.5.

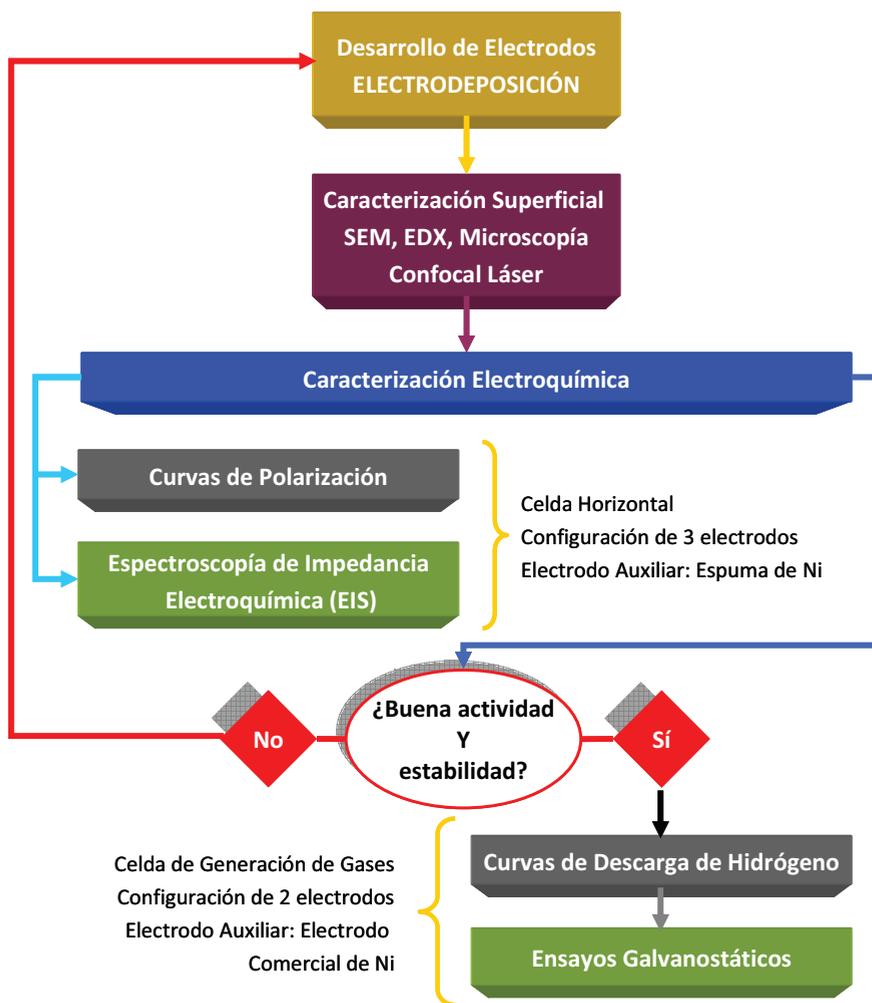


Figura 4.5 Esquema de procedimiento experimental empleado en la caracterización de los electrodos.

Como se observa, el primer paso llevado a cabo es el estudio morfológico y de composición de la superficie, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM),

espectrometría de energías dispersivas de rayos-X (EDX) y microscopía confocal láser de barrido. Tras éste primer estudio, el electrodo se somete a la caracterización electroquímica a distintas temperaturas en disolución de KOH al 30% en peso, que es el electrolito más usualmente empleado en la electrólisis alcalina del agua industrial [7]. En primer lugar, se realizan curvas de polarización de estado estacionario y espectroscopía de impedancia electroquímica. Este estudio permite, de forma rápida, evaluar la actividad catalítica aparente e intrínseca de los electrodos desarrollados y la estabilidad inicial de los mismos en las condiciones de operación. Si los resultados de la caracterización preliminar no son satisfactorios, el estudio electroquímico no se continúa. A partir de este punto, se replantearán las condiciones y metodologías llevadas a cabo en el proceso de obtención de los electrodepositos, con la finalidad de aproximar los resultados a los valores óptimos de actividad y estabilidad. De entre los distintos tipos de electrodos desarrollados, se escogerán los mejores para completar la caracterización electroquímica mediante curvas de descarga de hidrógeno y ensayos galvanostáticos. Los test galvanostáticos son ensayos de larga duración que simulan las condiciones de operación en que tiene lugar la electrólisis alcalina industrial.

A continuación se detalla el fundamento de las técnicas empleadas, así como las condiciones experimentales llevadas a cabo para la caracterización de los electrodos.

4.3 Técnicas de Análisis de Superficies empleadas en la caracterización de los electrodos desarrollados

4.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la visualización y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos de forma no destructiva. Las señales que genera dan fundamentalmente información morfológica del material analizado: textura superficial, morfología de los granos, aproximación, en algunos materiales, de la orientación de los granos, rugosidad y porosidad de la superficie del material. No obstante, muchos de estos dispositivos presentan sensores de microanálisis de rayos X (EDX) acoplados, siendo posible

realizar un análisis semicuantitativo de la estequiometría de la capa, es decir, podemos obtener información acerca de la composición química del material.

4.3.1.1 Principios básicos de la técnica

El funcionamiento del SEM se basa en el bombardeo de una superficie mediante electrones a gran velocidad, que se generan mediante un filamento de wolframio sometido a un alto voltaje y a una temperatura elevada. Un ánodo cargado situado enfrente arranca los electrones del cátodo de wolframio aumentando su velocidad. El haz de electrones se colima utilizando diferentes lentes y bobinas magnéticas hasta hacer incidir el haz de electrones en la muestra que se encuentra bajo vacío. El vacío se realiza para dar una mayor estabilidad al haz de electrones, debido a que son absorbidos por la atmósfera, y para evitar ionizaciones de gases. Los electrones que interactúan con la muestra se recogen en diferentes sensores dependiendo del análisis a realizar.

4.3.1.2 Dispositivo experimental empleado y condiciones experimentales aplicadas

El microscopio electrónico de barrido (SEM) empleado en la caracterización superficial de los electrodos desarrollados es el Scanning JEOL JSM-3600. Este microscopio electrónico de alta resolución emplea en el cañón de electrones un filamento caliente de wolframio doblado en forma de “v” para mejorar la emisión de los electrones. Las condiciones de análisis empleadas han sido de 20 kV de potencia y 15 A.

4.3.2 Microscopía Confocal

El principio de funcionamiento de un microscopio confocal se basa en eliminar el velo que, en una imagen de microscopía óptica normal, producen las regiones que se encuentran fuera del plano de foco. Para esto, la luz que incide sobre la muestra se hace pasar por un pequeño agujero o ranura, enfocándose en el plano de la imagen de un objetivo de gran apertura numérica. De esta manera, la luz que es reflejada por el punto que se encuentra en el plano focal del objetivo, regresa al mismo y es reenfocada y transmitida a su vez por un pequeño agujero o ranura sin ninguna

pérdida. En cambio, la luz dispersada o emitida por los puntos que se encuentran fuera del plano de la imagen es atenuada o bloqueada completamente. De esta manera, se obtiene una imagen de alto contraste y definición de un punto en el plano focal, sin que haya una contribución significativa de las regiones que se encuentran fuera de foco. Debido a que las aperturas tanto de la iluminación como del retorno de la imagen tienen un foco común, este tipo de microscopios reciben el nombre de "microscopio confocal". Puede resumirse su función diciendo que la microscopía confocal se basa en mejorar la relación entre la señal y el ruido de la imagen.

4.3.2.1 Principios básicos de la técnica

La luz procedente de la fuente de iluminación atraviesa un primer diafragma, es reflejada mediante un espejo dicróico y se enfoca en un punto del espécimen mediante la lente de un objetivo. La señal emitida por el punto iluminado (fluorescencia o luz reflejada) vuelve por el mismo camino óptico, pasa a través del espejo dicróico y es enfocada en un detector, un segundo diafragma o pinhole es colocado delante del detector para eliminar las señales procedentes de la zona fuera de foco (Figura 4.6).

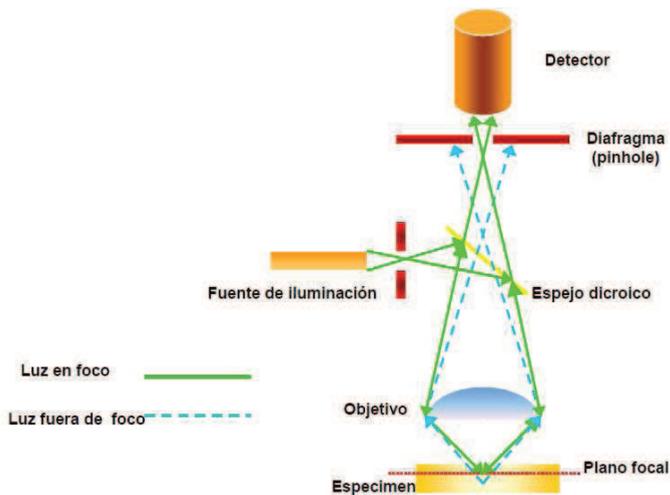


Figura 4.6 Esquema del principio de funcionamiento de la microscopía confocal. La luz procedente de los puntos fuera del plano focal es eliminada por el diafragma o pinhole.

El principio del funcionamiento del Microscopio Confocal se basa en la existencia de dos diafragmas (pinhole), uno entre la fuente de luz y el objetivo y el otro

entre el objetivo y el detector. Ambos pinhole deben de estar perfectamente alineados de forma que el segundo de ellos únicamente deje llegar al detector la luz procedente del plano focal. La utilización de un láser como fuente de luz permite focalizar la iluminación en una región muy pequeña de la muestra y con una gran intensidad. Dado que sólo se ilumina una pequeña zona de la muestra (punto), para poder visualizarla se necesita un sistema de barrido que permita muestrear todos los puntos y un sistema de formación de la imagen donde se recoja la información de cada uno de estos puntos. El sistema de barrido puede ser de dos tipos: que el haz del láser se desplace por la muestra (beam scanning) o que sea ésta la que se desplace, mientras el haz permanece inmóvil (stage scanning) [8]. El primer tipo es el más comúnmente empleado, tiene la ventaja de una mayor velocidad de barrido y por tanto de formación de la imagen. Además, el espécimen no necesita ser movido durante el muestreo por lo que no necesita ser fijado. El campo de barrido coincide con el campo de observación del objetivo permitiendo que la zona de estudio pueda ser localizada utilizando microscopía de fluorescencia convencional. La técnica de desplazamiento de la muestra (stage scanning) presenta como principal ventaja el permitir la observación de una zona tan grande como se desee sin tener que ceñirse al campo visual del objetivo. Debido a que el haz permanece estacionario se tiene una iluminación axial constante. La luz reflejada o fluorescencia emitida por la muestra es recogida en un fotomultiplicador donde se transforma en una señal de vídeo que se digitaliza y almacena en un ordenador, visualizándose a través de un monitor. La mayoría de los sistemas cuentan con varios fotomultiplicadores y un sistema óptico que permite recoger en cada uno de ellos diferentes longitudes de onda.

Este tipo de microscopio confocal en el que el haz del láser barre la muestra es denominado Confocal Laser Scanning Microscopy (CLSM). Debido a que el láser necesita un tiempo para barrer la imagen, ésta no puede ser visualizada de manera instantánea en el monitor. El método de trabajo del microscopio confocal es por epiluminación, es decir con muestras que al incidir la luz sobre ellas reflejan toda o parte de la luz incidente (microscopía de reflexión), o emiten luz en una longitud de onda superior (microscopía de fluorescencia). El primer caso se suele utilizar con

muestras opacas, principalmente en estudios de materiales, mientras que la fluorescencia se utiliza principalmente con muestras biológicas.

4.3.2.2 Ventajas de la microscopía confocal

Las principales ventajas de la microscopía confocal frente a la microscopía óptica tradicional son las siguientes:

- Mayor resolución y mayor contraste, debido a que se elimina la luz procedente de las zonas fuera de foco.
- Posibilidad de realizar secciones ópticas. Variando el plano de enfoque el sistema es capaz de tomar imágenes a diferente profundidad. Lo que permite obtener información tridimensional de la muestra.
- Análisis de imágenes. Al obtenerse la imagen de modo electrónico es posible digitalizarla y aplicar sobre ella toda una serie de técnicas de análisis de imágenes como: realce de imágenes, para mejorar su calidad, combinación de imágenes para comparar cambios en el tiempo, medida de intensidades, medidas morfométricas, etc.
- Reconstrucción 3D. A partir de las secciones ópticas es posible aplicar técnicas de reconstrucción 3D que nos permitan visualizar las estructuras.

4.3.1.2 Dispositivo experimental empleado

El microscopio confocal empleado en la caracterización superficial de los electrodos desarrollados es el microscopio confocal láser de barrido OLYMPUS LEXT OLS3100-USS. Este dispositivo comporta una serie de ventajas adicionales como son:

- Posibilidad de obtener imágenes perpendiculares al plano XY tomando la misma línea a diferentes profundidades.
- Fijar el láser sobre un punto o una pequeña zona de la muestra y tomar imágenes a diferentes tiempos para observar los efectos del láser sobre esa zona.
- Aumentar la resolución mediante zoom del área a barrer tomando mayor número de puntos en áreas más pequeñas.

4.4 Técnicas Electroquímicas, Dispositivos y Materiales empleados para la caracterización de los electrodos desarrollados

4.4.1 Dispositivos Experimentales

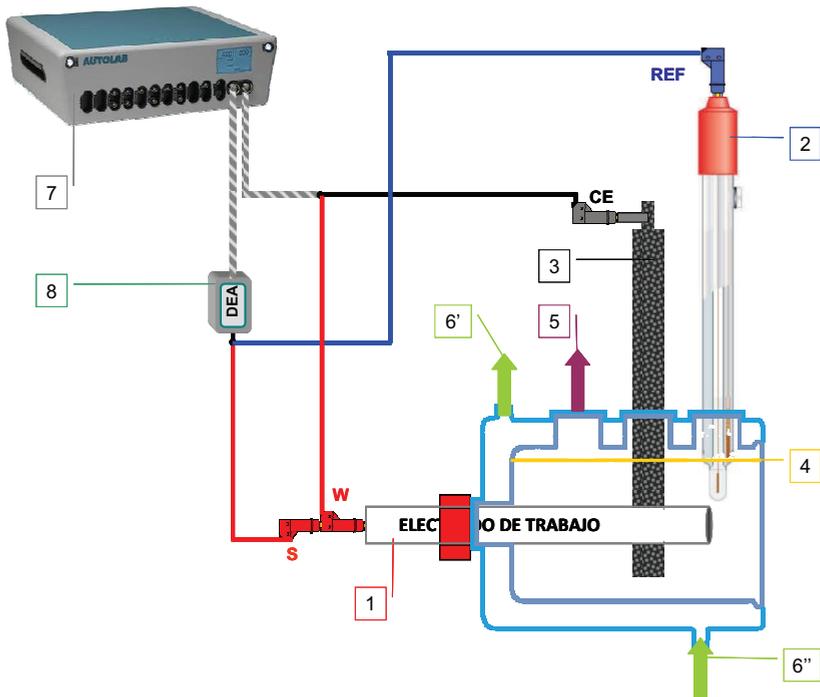
Para la caracterización electroquímica de los materiales desarrollados se ha empleado un potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N. Este potenciostato está equipado con un analizador de frecuencias, por lo que es posible realizar ensayos electroquímicos de corriente alterna. Se trabaja con la configuración de tres electrodos (trabajo-auxiliar-referencia) o con la de dos electrodos (trabajo-auxiliar) en función del tipo de experiencia. Como electrodo de referencia se emplea un electrodo comercial de Ag/AgCl (3M KCl). El electrodo auxiliar (o contra-electrodo) será especificado en cada caso. Los ensayos electroquímicos se llevan a cabo en dos tipos de celdas electroquímicas diferentes, según las exigencias de cada una de las técnicas que se aplican. En ambos casos la superficie del electrodo de trabajo queda dispuesta en vertical, por lo que las burbujas de gas generadas pueden fluir libremente, sin permanecer bloqueando la superficie activa del electrodo. A continuación, se presentan las celdas empleadas, así como un esquema de las conexiones eléctricas utilizadas en cada una de las experiencias:

- **Celda electroquímica horizontal (Patente P-200002526 [9]):** Este tipo de celda se emplea para la caracterización inicial de los electrodos desarrollados. En ella se lleva a cabo el registro de las curvas de polarización de estado estacionario y el estudio de espectroscopía de impedancia electroquímica (ver esquema de la Figura 4.5). Mediante este dispositivo se consumen bajos volúmenes de electrolito. La disposición del electrodo de trabajo permite reducir al mínimo la caída óhmica existente entre éste y el electrodo de referencia, sin necesidad de emplear capilares Luggin. Asimismo, es posible emplear contra-electrodos de elevada área superficial, como espumas de níquel, necesarios para la correcta ejecución de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica. La Figura 4.7 muestra un esquema de la celda horizontal, con la disposición de electrodos y conexiones eléctricas empleadas.

a.



b.



1. Electrodo de Trabajo.

2. Electrodo de Referencia.

3. Electrodo Auxiliar (Espuma de Níquel).

4. Nivel de Electrolito.

5. Salida de gases.

6. Circuito de termostatación:

6' Entrada.

6'' Salida.

7. Potenciostato/Galvanostato.

8. Amplificador diferencial.

Figura 4.7 Celda electroquímica horizontal P-200002526: a. Fotografía, y b. Esquema de la disposición de electrodos y conexiones eléctricas.

I Celda electroquímica de generación de gases (Patente P-200803389 [10]):

Esta celda electroquímica, patentada por el grupo IEC de la Universitat Politècnica de València con la denominación “Celda electroquímica de generación de gases para el análisis de procesos electroquímicos”, consiste fundamentalmente en un voltámetro de Hoffmann termostatado, con las siguientes características:

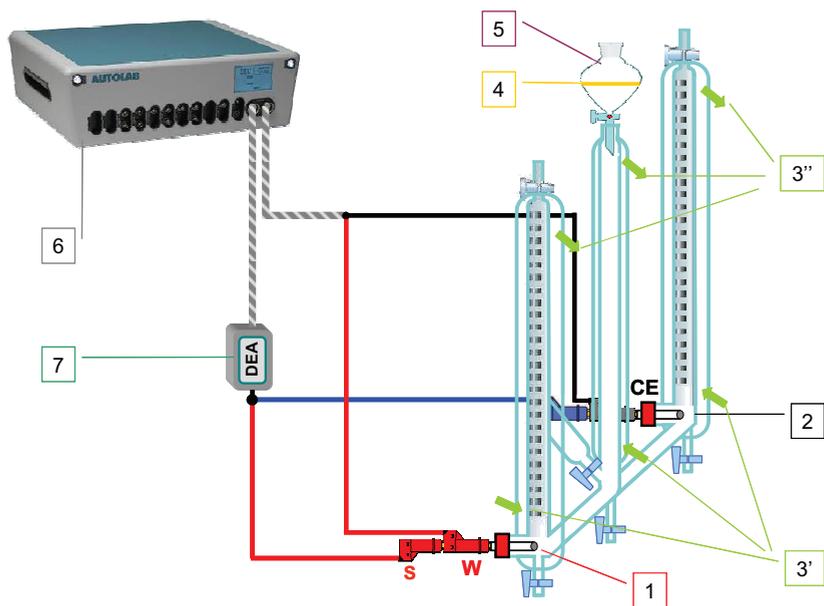
- Es posible una configuración de tres electrodos, aunque en el desarrollo de la presente Tesis Doctoral se ha utilizado con su configuración típica de dos electrodos.
- Permite medir el volumen de los gases generados tanto en ánodo como en cátodo.
- Permite controlar la temperatura de la celda mediante una camisa termostatada.
- Es posible visualizar en tiempo real la superficie de los electrodos sobre los que se realizan los ensayos electroquímicos.

La Figura 4.8 presenta una fotografía de la celda electroquímica (a) y un esquema de la celda con cada una de sus partes, así como las conexiones empleadas (b).

a.



b.



- | | |
|---|--------------------------------|
| 1. Electrodo de Trabajo. | 4. Nivel de Electrolyto. |
| 2. Electrodo Auxiliar (Níquel comercial). | 5. Acumulador de electrolyto. |
| 3. Circuito de termostatación: | 6. Potenciostato/Galvanostato. |
| 3' Entrada. | 7. Amplificador diferencial. |
| 3'' Salida. | |

Figura 4.8 Celda electroquímica de generación de gases P-200803389: a. Fotografía, y b. Esquema de la disposición de electrodos y conexiones eléctricas.

4.4.2 Disolución de Trabajo

La electrólisis alcalina del agua a escala industrial tiene lugar habitualmente en disoluciones de KOH a concentraciones que van del 28 al 35% en peso [7]. Por tanto, la caracterización electroquímica de los electrodos desarrollados en este trabajo se ha llevado a cabo en disolución de KOH al 30% en peso.

La disolución de trabajo se preparó a partir de lentejas de KOH (PANREAC 85% de riqueza mínima, PA-ACS-ISO). Se empleó disolución fresca, recién preparada y desaireada durante 15 minutos mediante burbujeo con una corriente de nitrógeno, para cada una de las experiencias. De este modo, se evita el fenómeno de carbonatación de este tipo de disoluciones básicas, que disminuiría la conductividad del electrolito y, por tanto, afectaría a la eficiencia energética del proceso.

El gráfico de la Figura 4.9 representa la evolución de la densidad másica y la presión de vapor de la disolución de KOH al 30% en peso en función de la temperatura.

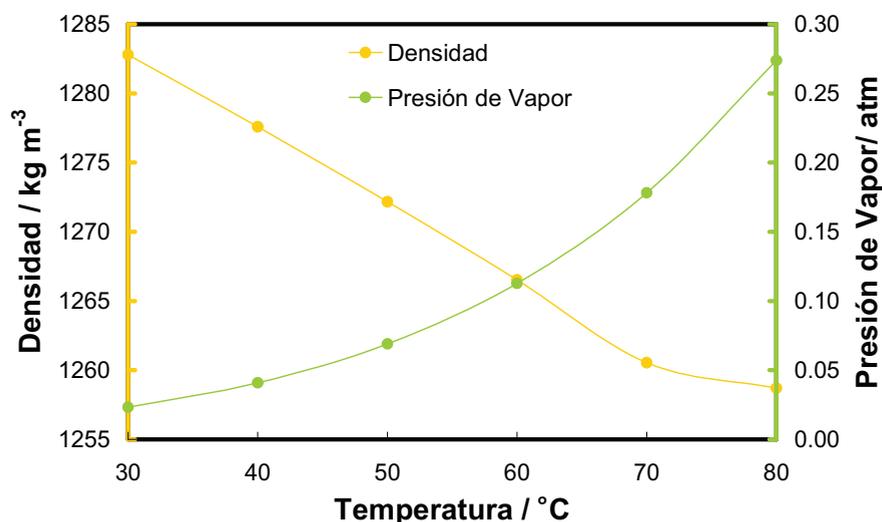


Figura 4.9 Evolución de la densidad másica y la presión de vapor con la temperatura para una disolución de KOH al 30% en peso.

El conocimiento de estas propiedades es necesario para la determinación del número de moles de hidrógeno que se producen, como se explicará en el punto 4.4.6 del presente capítulo. Los datos de las densidades másicas han sido extraídos de la

referencia [11], mientras que los valores de presión de vapor, p_v , se calculan a partir de la expresión [12]:

$$\ln p_v = 0.01621 - 0.1380 m + 0.1933 m^2 + 1.024 \ln p_v^* \quad (4.1)$$

donde m es un parámetro relacionado con la concentración de la disolución de KOH ($m = 7.64$ para disolución de KOH al 30% en peso), y p_v^* , es la presión de vapor del agua pura, que puede calcularse con un error inferior al 1% dentro del rango de temperaturas de 25-250°C [13], con la ecuación:

$$\ln p_v^* = 37.04 - \frac{6276}{T} - 3.416 \ln T \quad (4.2)$$

siendo T la temperatura en K.

4.4.3 Curvas de Polarización de Estado Estacionario

La técnica de curvas de polarización de estado estacionario permite obtener las representaciones de Tafel que, como se ha comentado en el punto 2.5 del Capítulo 2, constituyen una herramienta muy poderosa para la determinación de los parámetros cinéticos y los mecanismos en que la reacción de evolución de hidrógeno tiene lugar.

4.4.3.1 Principios básicos de la técnica

La técnica consiste en realizar un barrido potenciodinámico a una velocidad muy baja, de forma que la densidad de corriente que se registra pueda considerarse la correspondiente al estado estacionario en esas condiciones de potencial. El potencial se aplica con respecto al electrodo de referencia, ubicado en las proximidades del electrodo de trabajo. Puesto que en el desarrollo de este trabajo se estudia exclusivamente la región de evolución de hidrógeno, el barrido de potencial se limita a la zona catódica.

El gráfico de la Figura 4.10 muestra un ejemplo típico de curva de polarización de estado estacionario catódica. Se emplea la representación semilogarítmica a fin de identificar más fácilmente el potencial reversible o de equilibrio (E_{rev}), que se corresponde con el punto de inflexión que limita las zonas catódica y anódica.

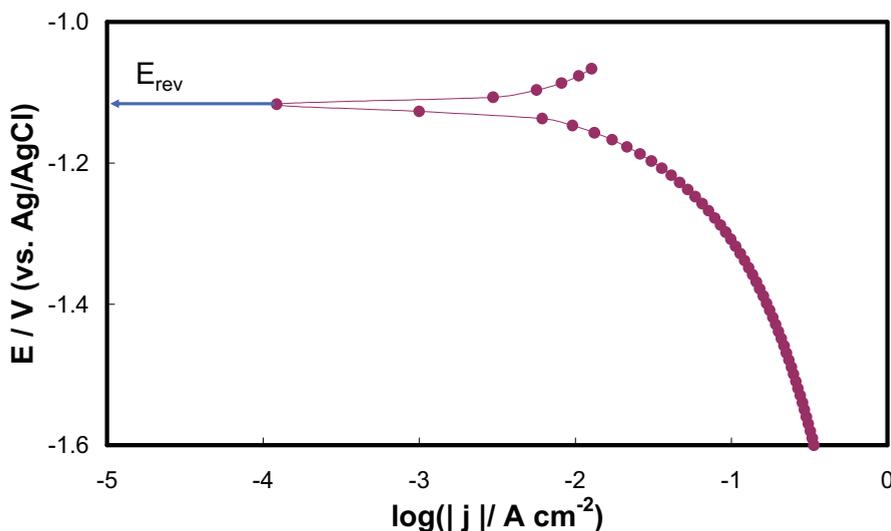


Figura 4.10 Ejemplo de curva de polarización de estado estacionario.

Para obtener la representación de Tafel, que es con la que se trabaja para comparar la actividad catalítica de los electrodos, es necesario corregir el potencial en cada punto con el potencial reversible:

$$\eta_{corr} = E - E_{rev} \tag{4.3}$$

Del mismo modo, es necesario corregir el sobrepotencial η_{corr} con respecto a la caída óhmica existente entre el electrodo de trabajo y el de referencia, que es proporcional a la resistencia de la disolución entre ambos electrodos, R_s :

$$\eta = \eta_{corr} - jR_s \tag{4.4}$$

donde j es la densidad de corriente estacionaria al sobrepotencial η_{corr} . De este modo, se obtiene un gráfico como el de la Figura 4.11. A partir del mismo, es posible calcular tanto la pendiente de Tafel, b , mediante ajuste lineal de la representación obtenida, como la densidad de corriente de intercambio, j_0 , y el coeficiente de transferencia de carga, α , a partir de la aplicación de las ecuaciones (2.31) y (2.32), desarrolladas en el Capítulo 2 de la presente Tesis Doctoral.

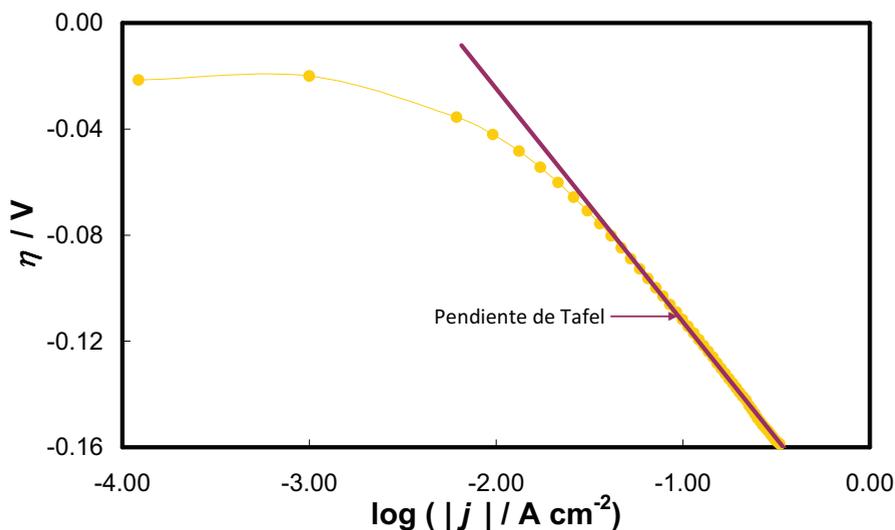


Figura 4.11 Representación de Tafel de la curva de polarización de estado estacionario de la Fig. 4.10.

4.4.3.2 Desarrollo Experimental

La obtención de las curvas de polarización de estado estacionario sobre los electrodos desarrollados se lleva a cabo en la celda electroquímica horizontal (Patente P-200002526), empleando una configuración típica de tres electrodos. El electrodo de referencia es un electrodo comercial de Ag/AgCl (3M KCl), mientras que el electrodo auxiliar utilizado es una espuma de níquel de elevada área superficial (INCOFOAMTM, 0.17 cm de espesor y 50 poros por pulgada lineal). Previamente al registro de las curvas de polarización, los electrodos se someten a un tratamiento potencioestático catódico durante el tiempo suficiente para partir de condiciones superficiales semejantes y obtener curvas reproducibles. El barrido se realiza desde el potencial catódico al que se somete el electrodo (-1.6 V vs Ag/AgCl) hasta sobrepasar el potencial de equilibrio a una velocidad de 1 mV s^{-1} . Esta velocidad de barrido, ampliamente empleada en la literatura científica, se supone suficientemente lenta como para alcanzar las condiciones estacionarias en cada punto.

El cuadro de la Tabla 4.3 resume las condiciones experimentales utilizadas para el registro de las curvas de polarización de estado estacionario.

Tabla 4.3 Condiciones experimentales empleadas en la caracterización de los electrodos mediante curvas de polarización de estado estacionario

| Parámetros | Características | | |
|--------------------------|---|----------------------|-------------------|
| Tipo de Ensayo | Barrido Potenciodinámico | | |
| Dispositivo experimental | Celda electroquímica horizontal | | |
| | Configuración de 3 electrodos Electrodo Auxiliar: Espuma de Ni | | |
| Condiciones | Pretratamiento | E (vs Ag/AgCl) | -1.6 V |
| | Potenciostático | Tiempo | 300 s |
| | $E_{inicial}$ (vs Ag/AgCl) | | -1.6 V |
| | E_{final} (vs Ag/AgCl) | | $E_{rev} + 0.05V$ |
| | Velocidad de barrido | 1 mV s ⁻¹ | |
| Electrolito | Disolución de KOH al 30% en peso | | |
| Temperaturas | 30, 40, 50, 60, 70 y 80°C | | |

4.4.4 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) constituye una poderosa herramienta para la caracterización de numerosas propiedades eléctricas de los materiales y de sus interfases. Uno de los mayores atractivos de esta técnica es la posibilidad de distinguir entre distintos procesos que tienen lugar, de forma simultánea y/o consecutiva, en un sistema.

En particular, la espectroscopía de impedancia electroquímica es un método que puede utilizarse para estudiar los distintos procesos físicos y químicos que tienen lugar en la interfase entre un electrodo y un electrolito. Tiene la ventaja de ser una técnica no destructiva (cuando se realiza a potencial de circuito abierto, OCP), que además se puede implementar in-situ, permitiéndonos obtener respuestas directas del sistema que estamos estudiando. A través de este tipo de análisis electroquímico se puede obtener información sobre la cinética y los mecanismos de formación de capas de materiales. Esta técnica tiene numerosas aplicaciones, que van desde el estudio del transporte de masa, velocidades medias de difusión, corrosión, propiedades eléctricas, hasta defectos microestructurales.

4.4.4.1 Principios básicos de la técnica

Cuando un sistema se encuentra en un estado estacionario y es perturbado, por ejemplo, con una señal de corriente alterna, tenderá a relajarse a un nuevo estado estacionario. El tiempo necesario para que tenga lugar esa relajación se denomina constante de tiempo (τ). El análisis de estos procesos de relajación proporciona información acerca del sistema. Los procesos rápidos, es decir, con τ bajos, tienen lugar a frecuencias elevadas. En cambio, los procesos lentos, con τ altos, tendrán lugar a frecuencias bajas. Cada proceso, por tanto, se relaciona con una frecuencia característica:

$$f = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (4.5)$$

Las medidas de impedancia implican la aplicación de pequeñas perturbaciones, bien de potencial, bien de intensidad, y el análisis de la respuesta del sistema. Si las medidas se llevan a cabo en modo potencioestático, la señal de perturbación en corriente alterna será un potencial y la respuesta registrada, una corriente. Consideremos una señal de perturbación sinusoidal:

$$E(t) = E_0 + \Delta E \text{sen}(\omega t) \quad (4.6)$$

Si el sistema es lineal, la respuesta será una corriente sinusoidal pura:

$$I(t) = I_0 + \Delta I \text{sen}(\omega t - \psi) \quad (4.7)$$

donde E_0 e I_0 son, respectivamente, el potencial (voltios) y la intensidad (amperios) correspondientes al estado estacionario (corriente continua); ω es la frecuencia angular de la señal en radianes ($\omega = 2\pi f$) y ψ es el ángulo de desfase entre el potencial de perturbación y la corriente de respuesta (Figura 4.12). Como se observa, la respuesta debe ser puramente sinusoidal, pero en la mayoría de los casos no se da esta circunstancia. Teniendo en cuenta la naturaleza no lineal de los procesos electroquímicos, es posible mantener un comportamiento lineal si se utiliza una señal de perturbación con una amplitud ΔE suficientemente pequeña.

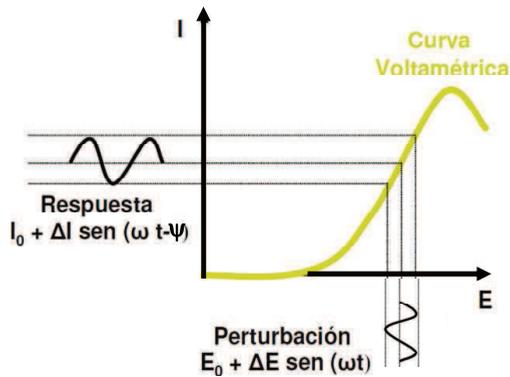


Figura 4.12 Curva I-E de respuesta a una perturbación sinusoidal.

Considerando únicamente la parte alterna, las dos ecuaciones anteriores se transforman en el plano complejo a:

$$E(t) = \Delta E e^{i\omega t} \quad (4.8)$$

$$I(t) = \Delta I e^{i(\omega t - \psi)} \quad (4.9)$$

A partir de estas ecuaciones, la impedancia Z (Ω) se define como la relación existente entre el potencial aplicado y la intensidad de respuesta:

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} e^{i\psi} = |Z|(\cos\psi - i\sin\psi) = Z' + iZ'' \quad (4.10)$$

En el plano complejo, la impedancia se representa con un vector de módulo $|Z|$ y de ángulo ψ formado por el vector y el eje real, tal y como se muestra en la Figura 4.13. Esta representación de un número complejo en un plano recibe el nombre de "diagrama de Argand". Z' es la parte real de la impedancia y hace referencia a su componente resistiva, mientras que Z'' es la parte imaginaria y representa su componente capacitiva o inductiva.

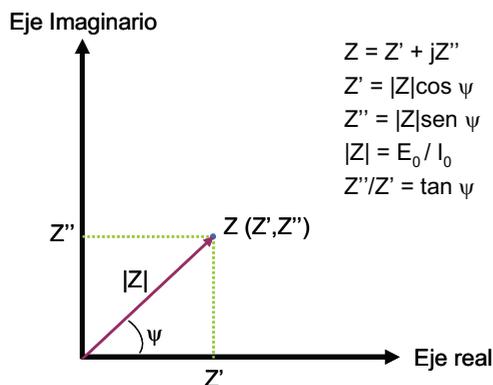


Figura 4.13 Representación en el plano complejo de la impedancia (diagrama de Argand).

Cuando en el análisis por EIS se presentan ángulos de desfase negativos, se suele emplear la admitancia Y , inversa de la impedancia, la cual está relacionada con la conductividad de la muestra mediante un factor geométrico (espesor de la muestra dividido entre el área).

4.4.4.2 Representaciones gráficas

La impedancia de un sistema se puede representar a través de los diagramas de Nyquist y de los diagramas de Bode.

a. Diagramas de Nyquist:

Esta es la forma más usual de representar gráficamente un diagrama de impedancia. Las gráficas de Nyquist consisten en representar la parte de la impedancia imaginaria en negativo, $-Z''$ (convención utilizada en electroquímica [14]), frente a la parte real de la impedancia, Z' (ver Figura 4.14.a).

De esta forma, podemos obtener información útil sin necesidad de realizar ningún ajuste de los datos experimentales y es posible determinar de forma sencilla la resistencia del electrolito, R_s , la resistencia de transferencia de carga o resistencia de Faraday, R_{ct} , y otros parámetros electroquímicos, como se observa en la Fig. 4.14.a.

b. Diagramas de Bode (fase):

Corresponde al diagrama donde se representa el ángulo de desfase entre la parte real y la parte imaginaria de la impedancia, ψ , frente al logaritmo de la

frecuencia de excitación (ver Fig.4.14.b). Con esta representación, los posibles máximos que pudieran aparecer tienen especial interés por su relación con el número de posibles fenómenos que tienen lugar, y si éstos tienen un carácter “difusivo”, ya que en este caso a baja frecuencia la gráfica tendería a 45°.

c. *Diagramas Bode (módulo):*

En estos diagramas se representan el módulo de la impedancia $|Z|$ frente el logaritmo de la frecuencia (Fig.4.14.b). Esta forma no es muy utilizada en electroquímica ya que es difícil interpretar fácilmente los fenómenos que tienen lugar.

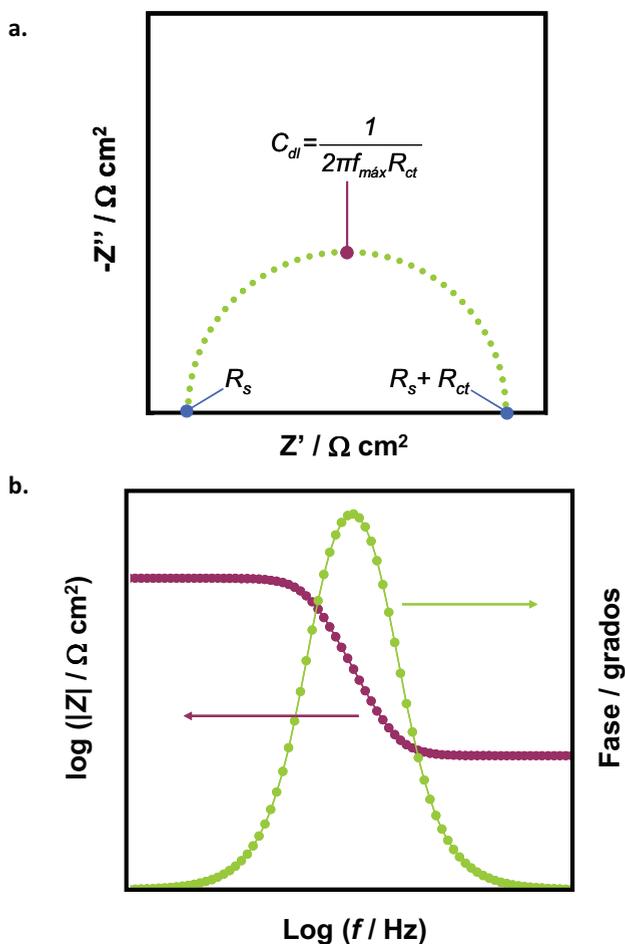


Figura 4.14 Representación de espectro de impedancia: **a.** Diagrama de Nyquist; **b.** Diagramas de Bode.

La utilización de las distintas formas de representar los datos de impedancia, pretende averiguar de forma intuitiva la respuesta del sistema. En una primera aproximación, se vincula el número de semicírculos o máximos que aparecen en estas representaciones con los distintos procesos químicos y con las posibles características estructurales y físicas del sistema en estudio. Así, por ejemplo, en el caso de que estemos trabajando con diagramas de Nyquist, la respuesta del sistema a altas frecuencias nos permite obtener información de la doble capa, mientras que para frecuencias bajas, vamos penetrando cada vez más en los procesos que hay hacia el interior de la misma [15].

4.4.4.3 Interpretación de la respuesta de impedancia

Existen dos posibles métodos de interpretación de la respuesta de impedancia de un sistema. El primero, y más usual, extraído de la ingeniería eléctrica y ampliamente descrito por Boukamp [16] y Macdonald [17], emplea circuitos eléctricos equivalentes. Este método consiste en construir, mediante el uso de elementos eléctricos como condensadores, resistencias e inductancias, un circuito que ajuste su respuesta de impedancia a la obtenida del sistema experimental. El segundo método, tal vez más consistente, implica establecer las posibles reacciones que se generan, las concentraciones de reactivos, productos, y los electrones que han sido utilizados en los procesos a través de ecuaciones diferenciales. La resolución por algún método de la ecuación diferencial nos permite obtener todos los parámetros del sistema. Cada uno de estos métodos presenta ventajas y desventajas. El primero posee la gran ventaja de modelar siempre la información de impedancia, encontrando un circuito equivalente que se ajuste al espectro original. Así, la interpretación de los datos a través de circuitos equivalentes no está exenta de ambigüedad, ya que puede haber varios circuitos que presenten el mismo espectro de impedancia. Por tanto, no basta con que el circuito equivalente se ajuste a la curva, sino que, además, debe cumplir con la característica fundamental de tener un significado físico-químico aceptable. El segundo método, por el contrario, no presenta ambigüedad, ya que implica resolver las ecuaciones dinámicas de los procesos que se están produciendo en la interfase disolución-electrodo. Pero para resolver las ecuaciones diferenciales no sólo necesitamos las condiciones iniciales, sino que además necesitamos saber cuántos

procesos se están produciendo y algunas características de los mismos, como el número de electrones transferidos por proceso. Estas restricciones limitan esta técnica y la hacen bastante inoperante a la hora de resolver las ecuaciones diferenciales acopladas que presenta el sistema, ya que serán necesarios métodos numéricos muy específicos para resolver cada problema. La reacción de evolución de hidrógeno ha sido completamente estudiada mediante el desarrollo de ecuaciones relacionadas con los fenómenos que tienen lugar. Uno de los trabajos más aceptados y seguidos es el desarrollado por Conway y colaboradores [18,19]. A partir del mismo, es posible obtener distintos circuitos equivalentes según sea la respuesta de impedancia del material estudiado para la REH. En este trabajo se ajustará la respuesta de impedancia a estos circuitos eléctricos equivalentes, siempre y cuando dicha respuesta y, por tanto, la evolución de los parámetros del circuito, presente una correspondencia coherente con el fenómeno físico al que representan. Consecuentemente, se trabajará con una combinación de ambos métodos a la hora de interpretar los resultados de la impedancia.

4.4.4.4 Elementos constituyentes de los Circuitos Eléctricos

Los elementos que conforman los distintos circuitos eléctricos equivalentes son, generalmente: las resistencias (R), los condensadores (C), los inductores (L) y otros elementos distribuidos denominados elementos de fase constante (CPE) o de difusión relativa de dicho circuito. Dentro del circuito, estos elementos pueden tener una cierta interpretación química y física, o más bien electroquímica, que se explica a continuación:

■ **Condensador (C):** este es uno de los elementos más fáciles de ser interpretado, ya que es fácil imaginar que en la interfase electrodo-electrolito se acumularán cargas, en forma similar a lo que sucede en las paredes de un condensador de placas paralelas. La doble capa es fácilmente interpretable por este elemento, pero cuando se trata de un elemento en el interior de un circuito equivalente, éste puede estar asociado a otro elemento formando pequeños sub-circuitos como el RC (circuito eléctrico formado por una resistencia en paralelo con una capacitancia), indicando con ello la adsorción

de una especie intermediaria producto de un proceso de relajación farádica [20]. Actualmente este elemento no suele ser utilizado en un circuito equivalente ya que es generalmente sustituido por otro más adecuado llamado elemento de fase constante (CPE) que tiene en cuenta, entre otras cosas, la rugosidad de la superficie.

■ **Resistencia (R):** este elemento se corresponde con la resistividad que presenta un compuesto o disolución al paso de carga por ellos. En un circuito equivalente siempre se encontrará como la resistencia de la disolución electrolítica, o formando parte de un sub-circuito como el RC. En el último caso, esta resistencia corresponderá a una resistencia de transferencia de carga o resistencia farádica.

■ **Inductancia (L):** este elemento no tiene ninguna interpretación física real, ya que es imposible imaginar una pequeña bobina en la interfase electrodo-electrolito. Pero para bajas frecuencias el semicírculo inductivo que se genera es atribuible a la relajación de la concentración superficial de especies intermediarias. Típicamente se encontrará asociado a un sub-circuito RL, siendo también para este caso R la correspondiente resistencia de transferencia de carga asociada al proceso inductivo de desorción.

■ **Elementos de difusión relativa:** en este grupo se encuentran aquellos elementos que se han obtenido de la interpretación y extensión de las condiciones de contorno para la resolución de la ecuación diferencial de la segunda ley de Fick. Entre ellos se encuentra uno de los elementos de difusión más conocidos que es la impedancia de Warburg, la cual corresponde a la solución de la segunda ecuación de Fick en una dimensión, con condiciones infinitas de resolución [14]. La forma general de su impedancia es:

$$W = \frac{1}{(Y_0 \sqrt{j\omega})} \quad (4.11)$$

donde Y_0 es el parámetro de ajuste que contiene los coeficientes de difusión [21,22] y otros parámetros que dependen de las características electroquímicas del sistema.

■ **Elemento de fase constante (CPE):** El CPE es un elemento empírico que tiene en cuenta la no-idealidad de los elementos capacitivos debida a heterogeneidades superficiales, que resultan de la rugosidad superficial, impurezas, dislocaciones y/o límites de grano [23,24]. Su forma general de impedancia es:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\phi} \quad (4.12)$$

donde Q es el parámetro de capacitancia (en $\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^\phi$) y $\phi \leq 1$ es un parámetro que indica la rotación del gráfico del plano complejo de la impedancia.

La Figura 4.15 muestra la simbología empleada para la representación de los distintos elementos enunciados, constituyentes de los circuitos eléctricos equivalentes.

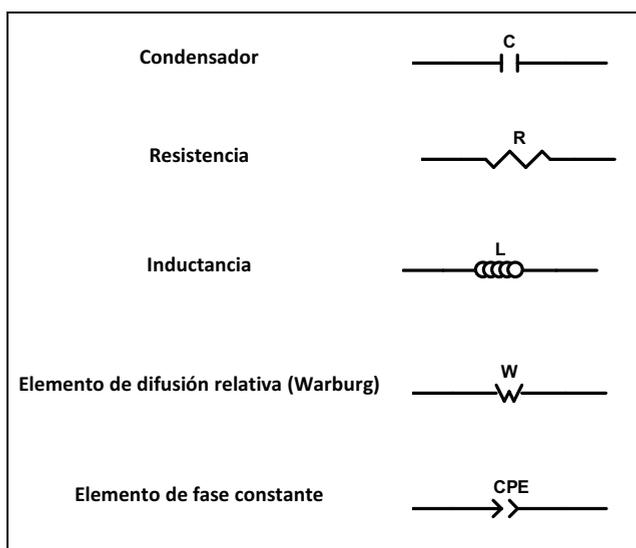


Figura 4.15 Elementos constituyentes de los circuitos eléctricos equivalentes.

4.4.4.5 Desarrollo Experimental

Tras la ejecución de la curva de polarización de estado estacionario a una temperatura dada, y la identificación de las distintas zonas de la misma, se realiza la caracterización EIS del electrodo a esa misma temperatura. Por tanto, se emplean los mismos dispositivos experimentales que para las curvas de polarización, comentados

en el punto 4.4.3.2. El registro de impedancia se realiza en modo potencioestático, a distintos sobrepotenciales catódicos de la curva de polarización previamente obtenida. De este modo, es posible identificar la respuesta de impedancia del sistema al potencial reversible (E_{rev}), a potenciales catódicos donde no se observa evolución de hidrógeno, a potenciales catódicos donde la evolución de hidrógeno es lenta, y a aquellos potenciales donde es muy vigorosa, dificultando la correcta obtención de los espectros. La Tabla 4.4 presenta un resumen de las condiciones de operación empleadas para la obtención de la respuesta de impedancia de los electrodos desarrollados.

Tabla 4.4 Condiciones experimentales empleadas en la caracterización de los electrodos mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

| Parámetros | Características | |
|--------------------------|--|------------------------|
| Tipo de Ensayo | EIS potencioestática | |
| Dispositivo experimental | Celda electroquímica horizontal. Configuración de 3 electrodos. Electrodo Auxiliar: Espuma de Ni | |
| Condiciones | Pretratamiento | Al potencial de la EIS |
| | Potencioestático | Tiempo 300 s |
| | Rango de Frecuencias | 10 kHz-3 mHz |
| | Nº de Frecuencias por década | 10 |
| | Amplitud señal (pico-pico) | 10 mV |
| Potencial | E_{rev} y distintos potenciales catódicos | |
| Electrolito | Disolución de KOH al 30% en peso. | |
| Temperaturas | 30, 50, y 80°C | |

El análisis de la respuesta de impedancia, y el ajuste por mínimos cuadrados no lineales complejos (CNLS) de la misma a los distintos circuitos eléctricos equivalentes, se llevó a cabo mediante el paquete de software Zview 3.0®.

4.4.5 Curvas de Descarga de Hidrógeno

Al igual que las curvas de polarización de estado estacionario, las curvas de descarga de hidrógeno consisten en barridos potenciodinámicos, en este caso hacia potenciales catódicos. La principal diferencia es que, en lugar de registrar el potencial de referencia, próximo a la superficie del electrodo, se registra el potencial de celda

(diferencia entre ánodo y cátodo). Mediante este tipo de experiencia es posible determinar el potencial de descarga de hidrógeno, E_{H_2} , que es a partir del cual se produce la evolución de gases sobre las superficies de los electrodos. La Figura 4.16 muestra un ejemplo típico de curva de descarga de hidrógeno. Como se observa, el potencial E_{H_2} se obtiene, de acuerdo con las referencias [25,26], en la intersección de la extrapolación lineal de la zona de la curva a los potenciales más catódicos (entre -2 y -3 V) con el eje de abscisas. Si al valor obtenido se le descuenta el potencial de equilibrio o termodinámico de la electrólisis del agua a la temperatura de trabajo, ecuación (4.13), se obtiene el sobrepotencial de descarga de hidrógeno, η_{H_2} , que por definición es el mínimo potencial “extra” que hay que aplicar al sistema para que se produzca la reacción de evolución de hidrógeno.

$$\eta_{H_2} = E_{H_2} - E_{rev} \quad (4.13)$$

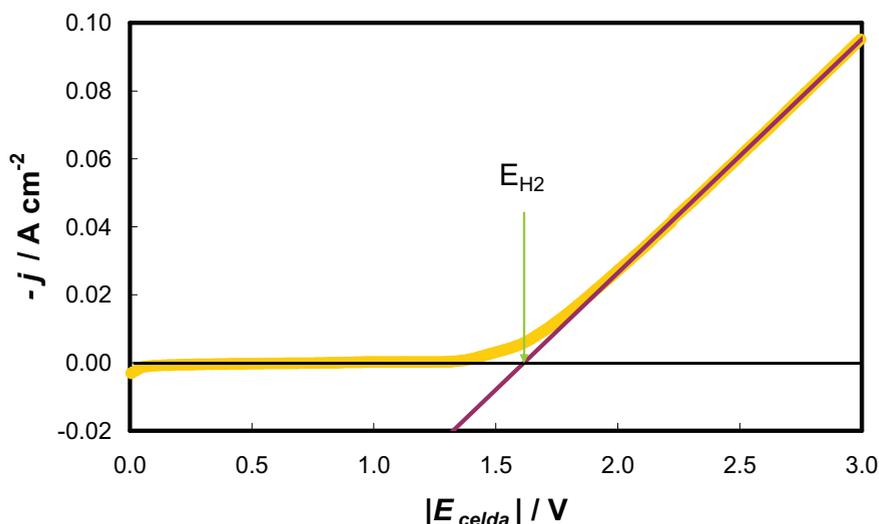


Figura 4.16 Ejemplo de Curva de Descarga de Hidrógeno. Determinación del potencial de descarga E_{H_2} .

Gracias a esta técnica, es posible determinar la eficiencia máxima del proceso de evolución de hidrógeno, sustituyendo el valor obtenido del potencial mínimo de descarga de hidrógeno (E_{H_2}) como voltaje de celda (E_{celda}) en la ecuación (2.19).

4.4.5.1 Desarrollo Experimental

Las experiencias de curvas de descarga de hidrógeno se llevan a cabo en la celda electroquímica de generación de gases P-200803389, con la configuración de dos electrodos (cátodo-trabajo; ánodo-auxiliar), empleando como electrodo auxiliar cilindros de níquel comercial, cubiertos de cinta de teflón, de forma que presenten la misma área geométrica que los electrodos de trabajo, con su superficie previamente pulida hasta una lija de tamaño de grano 4000 (aspecto espejo). El barrido potenciodinámico se efectúa desde $E_{celda} = 0$ V hasta $E_{celda} = -3$ V, a una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} . Las curvas se obtienen a 30, 40, 50, 60, 70 y 80°C , como paso previo a la ejecución de los tests galvanostáticos a esas temperaturas. La Tabla 4.5 resume las condiciones en que se lleva a cabo este tipo de experiencias.

Tabla 4.5 Condiciones experimentales empleadas en la caracterización de los electrodos mediante curvas de descarga de hidrógeno

| Parámetros | Características |
|--------------------------|--|
| Tipo de Ensayo | Barrido Potenciodinámico |
| Dispositivo experimental | Celda de generación de gases. Configuración de 2 electrodos. Electrodo Auxiliar: Ni comercial (0.5 cm^2) |
| Condiciones | E_{celda} inicial 0 V E_{celda} final -3 V Velocidad de barrido 10 mV s^{-1} |
| Electrolito | Disolución de KOH al 30% en peso. |
| Temperaturas | 30, 40, 50, 60, 70 y 80°C |

4.4.6 Ensayos galvanostáticos

Este tipo de ensayo se implementa para evaluar el comportamiento de los electrodos en condiciones que simulan las de la electrólisis industrial. Consiste en imponer una densidad de corriente durante un periodo determinado, registrando el potencial de celda (ánodo-cátodo) que se obtiene. Al mismo tiempo, como se ha comentado, la celda electroquímica de generación de gases P-200803389 permite registrar el volumen de hidrógeno generado, por lo que es posible determinar tanto el consumo energético por mol de hidrógeno producido (Q_{H_2}) como el rendimiento energético del proceso.

Los requerimientos energéticos del proceso de evolución electrolítica de hidrógeno pueden calcularse mediante la ecuación:

$$Q_{H_2} = \frac{I \cdot E_{celda} \cdot t}{n_{H_2}} \quad (4.14)$$

donde I es la intensidad absoluta aplicada, E_{celda} es el potencial de celda, t es el tiempo de aplicación del galvanostático y n_{H_2} es el número de moles de hidrógeno. El número de moles de hidrógeno puede calcularse considerando la ecuación de gas perfecto:

$$n_{H_2} = \frac{P_{H_2} \cdot V_g}{R \cdot T} \quad (4.15)$$

donde R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura, y la presión de hidrógeno P_{H_2} se determina de acuerdo con la expresión:

$$P_{H_2} = P_{atm} + \rho(T)gh - P_v(T) \quad (4.16)$$

siendo P_{atm} la presión atmosférica; g la aceleración gravitacional; h la diferencia de alturas entre los niveles de líquido del compartimento catódico y central; y $\rho(T)$ y $P_v(T)$ son la densidad y la presión de vapor de la disolución de KOH al 30% en peso, respectivamente, en función de la temperatura (ver Figura 4.9). El uso de la $P_v(T)$ permite corregir el volumen medido en el compartimento catódico del voltámetro, V_g , con respecto al agua que se evapora del electrolito.

El rendimiento farádico, ξ , se determina a partir de la relación entre los moles reales de hidrógeno obtenidos, mediante la ecuación (4.15), y los moles teóricos a las condiciones de operación, mediante la expresión:

$$\xi (\%) = \frac{n_{H_2}}{n_t} \cdot 100 \quad (4.17)$$

Los moles teóricos, n_t , se calculan mediante la Ley de Faraday:

$$n_t = \frac{I \cdot t}{F \cdot n_e} \quad (4.18)$$

siendo n_e los electrones intercambiados en la reacción de evolución de hidrógeno, que en este caso son 2.

Del mismo modo que se efectúa para las curvas de descarga de hidrógeno, es posible determinar el rendimiento energético en cada punto aplicando la ecuación (2.19):

$$\varepsilon = \frac{E_{HHV}}{E_{celda}} \quad (2.19)$$

que expresada en términos de energía es:

$$\varepsilon = \frac{nFE_{HHV}}{Q_{H_2}} \quad (4.19)$$

Mediante los valores obtenidos será posible comparar los distintos electrodos obtenidos en la misma geometría de celda, a las mismas condiciones de operación.

4.4.6.1 Desarrollo Experimental

Los tests galvanostáticos se llevan a cabo tras el registro de la curva de descarga a una determinada temperatura, en la misma configuración de celda y condiciones. Se realizan 3 ensayos galvanostáticos para cada temperatura, a distintas densidades de corriente catódicas, de 1 hora de duración. La Tabla 4.6 recopila las condiciones en que se caracterizan los electrodos desarrollados mediante los ensayos galvanostáticos.

Tabla 4.6 Condiciones experimentales empleadas en la caracterización de los electrodos mediante ensayos galvanostáticos

| Parámetros | Características |
|--------------------------|--|
| Tipo de Ensayo | Galvanostático |
| Dispositivo experimental | Celda de generación de gases. Configuración de 2 electrodos. Electrodo Auxiliar: Ni comercial (0.5 cm ²) |
| Condiciones | Densidades de corriente aplicadas: 20 mA cm ⁻² , 50 mA cm ⁻² , 100 mA cm ⁻² Duración: 60 min |
| Electrolito | Disolución de KOH al 30% en peso. |
| Temperaturas | 30, 40, 50, 60, 70 y 80°C |

4.5 Referencias

- [1] U. Landau. Plating-New Prospects for an Old Art, en *Electrochemistry in Industry, New Directions*. Ed. U. Landau, E. Yeager y D. Kortan. Plenum Press (1982) New York.
- [2] J.W. Dini. *Electrodeposition, The Materials Science of Coating and Substances*. Noyes Publications (1993) New Jersey.
- [3] D. Davies, J. A. Whittaker. *Methods of Testing the Adhesion of Metal Coatings*. *Metallurgical Reviews* 112-12 (1967) 15.
- [4] D. M. Mattox. Thin Film Adhesion and Adhesive Failure-A Perspective, en *Adhesion Measurement of Thin Films, Thick Films, and Bulk Coatings, ASTM STP 640*. Ed. K.L. Mittal. American Society for Testing and Materials (1978) 54.
- [5] J. W. Dini, J. R. Helms. *Nickel-Plated Uranium: Bond Strength*. *Plating* 61 (1974) 53.
- [6] D. Wood. A Simple Method of Plating Nickel on Stainless Steel. *Metal Industry* 36 (1938) 330.
- [7] S. Dutta. Technology assessment of advanced electrolytic hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 15 (1990) 379–386.
- [8] S.J. Wright, V.E. Centezzone, S.A. Stricker, P.J. DeVries, S.W. Paddock, G. Schaten. *Introduction to Confocal Microscopy and Three-Dimensional Reconstruction, en Cell Biological Applications of Confocal Microscopy*. Ed. M. Matsumoto. Academic Press, Inc (1993).
- [9] J.García-Antón, A.Igual-Muñoz, J.L.Guiñón, V.Pérez-Herranz. *Horizontal Electrochemical Cell for Electro-Optical Analysis of Electrochemical Processes*. Patente P-200002526 (2000) España.
- [10] J. García-Antón, E. Blasco-Tamarit, D.M. García-García, V. Guiñón-Pina, R. Leiva-García, V. Pérez-Herranz. *Celda electroquímica de generación de gases para el análisis de procesos electroquímicos*. Patente P-200803389 (2008) España.
- [11] <http://www.ashtachemicals.com>
- [12] A. Roy, S. Watson, D. Infield. Comparison of electrical energy efficiency of atmospheric and high-pressure electrolyzers. *International Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 1964-1979.
- [13] R.L. LeRoy, C.T. Bowen, D.J. LeRoy. The thermodynamics of aqueous water electrolysis. *Journal of the Electrochemical Society* 127 (1980) 1954–1962.
- [14] C. Gabrielli. Technical Report Number 004, en *Identification of Electrochemical process by Frequency response Analysis*. Ed. Schumberger (1984).
- [15] A.M. Kauffman. *Electronics, en Understanding Electrochemical Cells*. Ed. Schlumberger (1985).
- [16] B.A. Boukamp. A package for impedance/admittance data analysis. *Solid State Ionics* 18 (1986) 136-140.

- [17] J.R. Macdonald, L.D. Potter. A flexible procedure for analyzing impedance spectroscopy results: Description and illustrations. *Solid State Ionics* 24 (1987) 61-79.
- [18] D.A. Harrington, B.E. Conway. AC impedance of faradic reactions involving electrosorbed intermediates-I. Kinetic Theory. *Electrochimica Acta* 32 (1987) 1703-1712.
- [19] L. Bai, D.A. Harrington, B.E. Conway. Behavior of overpotential-Deposited species in faradic reactions-II. AC Impedance Measurements on H₂ evolution kinetics at activated and unactivated Pt cathodes. *Electrochimica Acta* 32 (1987) 1713-1731.
- [20] D. Schumann, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 17 (1968) 45.
- [21] I.D. Raistrick, R.A. Huggins. The transient electrical response of electrochemical systems containing insertion reaction electrodes. *Solid State Ionics* 7 (1982) 213-218.
- [22] A. Honders, G.H.J. Broers. Bounded diffusion in solid solution electrode powder compacts. Part I. The interfacial impedance of a solid solution electrode (MxSSE) in contact with a m⁺-ion conducting electrolyte. *Solid State Ionics* 15 (1985) 173-183.
- [23] L. Chen, A. Lasia. Study of the kinetics of hydrogen evolution reaction on nickel-zinc alloy electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* 138 (1991) 3321.
- [24] L. Chen, A. Lasia. Study of the Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Nickel-Zinc Powder Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* 139 (1992) 3214.
- [25] B. Yazici, G. Tatli, H. Galip, M. Erbil. Investigation of suitable cathodes for the production of hydrogen gas by electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 20 (1995) 957-965.
- [26] G. Karda's, B. Yazici, M. Erbil. Effect of some primary alcohols on hydrogen yield on platinum cathode in chloride solution. *International Journal of Hydrogen Energy* 28 (2003) 1213-1218.

Capítulo **5**. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Electrodo de Níquel Raney

5.1.1 Introducción

El primer material tipo Raney fue desarrollado en 1926 por el ingeniero estadounidense Murray Raney, como catalizador alternativo para la hidrogenación industrial de algunos aceites vegetales [1]. Aunque esta fue su aplicación original, y hoy en día se sigue empleando para esos propósitos, en los últimos años el uso de materiales tipo Raney como catalizadores para la reacción de evolución de hidrógeno (REH) ha tomado un especial protagonismo. Los materiales tipo Raney se obtienen a partir de la extracción selectiva de metales muy activos, como el aluminio o el zinc, desde aleaciones o materiales compuestos. La extracción se realiza mediante un ataque alcalino, proceso denominado activación, que origina pérdidas de volumen y la formación de poros y grietas que dan lugar a superficies altamente porosas. Por tanto, el principal objetivo de este tipo de materiales es incrementar el área superficial real.

La aleación tipo Raney más antigua conocida es la Níquel-Raney compuesta por un 50% en peso de Ni y un 50% en peso de Al [1-3]. El Níquel-Raney original es un polvo no muy apropiado para la electrólisis del agua, aunque su actividad en esta forma sí ha sido estudiada [4]. En la literatura científica existe una amplia variedad de técnicas de preparación de este tipo de materiales, que han sido probados como electrodos para la producción de hidrógeno en condiciones alcalinas, ofreciendo excelentes resultados. De entre las distintas técnicas empleadas se destacan las siguientes:

- Atomización térmica de arcos de alambres de Ni y Al [5-7].
- Prensado de polvos Ni-Raney y Ni, seguido de un tratamiento térmico a temperaturas mayores de 700°C [8,9].
- Electrodeposición de polvo Ni-Raney con Ni (el polvo se suspende en el baño de electrodeposición de Ni) [10-12].
- Electrodeposición de aleaciones Ni-Zn [13-16].

La selección del Zn como componente de la aleación presenta principalmente la ventaja de que puede codepositarse electroquímicamente con el Ni, siendo el coste de producción de esta técnica más bajo, con respecto a las otras que emplean polvos Ni-Raney, altas temperaturas y/o altas presiones. Debido a que el objetivo de la presente Tesis Doctoral es potenciar el uso de una tecnología económicamente competitiva para la producción de hidrógeno, la técnica empleada para conseguir este tipo de materiales ha sido la deposición galvánica a partir de baños de sales metálicas. Mediante esta técnica es posible conseguir las aleaciones metálicas de una forma barata, siendo posible aplicar los recubrimientos deseados sobre una gran cantidad de sustratos.

En el presente punto se desarrolla el proceso de obtención de electrodos tipo Raney sobre los sustratos de acero inoxidable AISI 304, con la finalidad de conseguir estructuras altamente rugosas que serán caracterizadas electroquímicamente para su uso en la REH. El estudio de este tipo de electrodos se estructura de acuerdo con las distintas formas de obtención y/o elementos de aleación empleados en:

- Electrodo NiR, que son los electrodos Níquel Raney preparados mediante electrodeposición a partir de baños de níquel y zinc (5.1.2).
- Electrodo NiR2, en los que el recubrimiento se lleva a cabo en baños de níquel, y el metal más activo (Zn) se añade de forma gradual una vez iniciado el proceso de electrodeposición (5.1.3).
- Electrodo NiCoR, en los que se electrodeposita simultáneamente níquel, cobalto y el metal menos noble (Zn) (5.1.4).

5.1.2 Electrodo Níquel-Raney (NiR)

5.1.2.1 Síntesis de los electrodos NiR

La obtención de los electrodos Níquel-Raney (NiR) se realizó mediante electrodeposición sobre los sustratos de acero inoxidable AISI 304, previamente tratados de acuerdo con el protocolo que se describe en el apartado 4.1.4 del *Capítulo 4: Metodología Experimental*, resumido en la Figura 4.4. Este procedimiento se llevó a cabo en la celda termostataada de un compartimento de la Figura 4.1.a, empleando como contra-electrodo una barra de grafito de gran área superficial y como electrodo de referencia un electrodo comercial de Ag/AgCl (3 M KCl). El electrodo de trabajo a electrodepositar se dispuso por la parte superior de la celda, con la superficie electródica en posición horizontal boca-abajo. La generación de burbujas durante el proceso de electrodeposición, que pueden bloquear la superficie activa del electrodo imposibilitando el recubrimiento, se evitó mediante agitación magnética.

Para la electrodeposición se empleó un baño de níquel Watts compuesto de: NiSO₄, que es la principal fuente de iones Ni²⁺ en la disolución; NiCl₂, que incrementa la conductividad del electrolito y la uniformidad de la distribución de espesores del recubrimiento; y H₃BO₃, que actúa como sustancia tampón y permite mantener el pH en torno a 4.5 [17]. Además, se adicionó una cantidad de zinc al baño inicial (en forma de ZnCl₂), metal más activo que abandona preferentemente la superficie del electrodo durante el ataque alcalino. Todos los reactivos empleados fueron de grado reactivo (J.T. Baker), no siendo necesarias purificaciones adicionales. Se empleó agua destilada

para la preparación del electrolito. La Tabla 5.1 recoge tanto la composición del baño como las condiciones de operación utilizadas en el proceso de electrodeposición de electrodos NiR.

Tabla 5.1 Condiciones de operación empleadas en el desarrollo de los electrodos NiR

| Composición Baño Base | | g L⁻¹ |
|---------------------------------------|--|-------------------------|
| NiSO ₄ 6(H ₂ O) | | 330 |
| NiCl ₂ 6(H ₂ O) | | 45 |
| H ₃ BO ₃ | | 37 |
| ZnCl ₂ | | 20 |

| Condiciones de Operación | |
|---|-----|
| Temperatura / °C | 50 |
| Densidad de Corriente / mA cm⁻² | 50 |
| Tiempo / min | 30 |
| pH | 4.5 |

Como resultado del proceso de electrodeposición se obtiene una superficie visualmente homogénea, como la que se muestra en la Figura 5.1.a. El espesor del recubrimiento obtenido en estas condiciones es de aproximadamente 60 μm, determinado de forma visual con la ayuda del microscopio confocal láser de barrido. Una vez sintetizados los depósitos se someten al proceso de activación en medio alcalino, que tiene lugar en disolución 6 M de NaOH a 50°C durante 48 horas en agitación vigorosa.

5.1.2.2 Caracterización Superficial de los electrodos NiR

Tras sumergir los electrodos en medio alcalino (proceso de activación) se produce una evolución de hidrógeno intensiva debido a la disolución selectiva espontánea del zinc, según la reacción [18]:



La Tabla 5.2 muestra la composición superficial del electrodo NiR, obtenida mediante el análisis de espectrometría de dispersión de Rayos X (EDX).

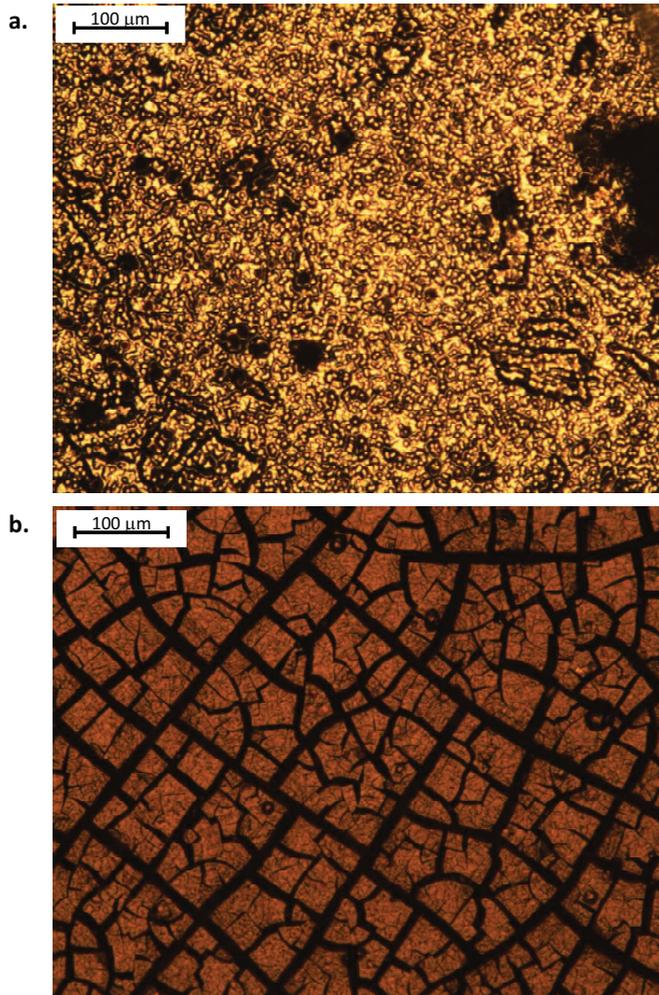


Figura 5.1 Micrografía de la superficie del electrodo NiR: **a.** antes del ataque alcalino, **b.** tras el ataque alcalino.

Tabla 5.2 Composición del electrodepósito NiR

| % atómico | Ni | Zn |
|---------------------------|------|------|
| Antes del ataque alcalino | 18.3 | 81.7 |
| Tras el ataque alcalino | 59.6 | 40.4 |

Como puede observarse, aproximadamente la mitad del zinc superficial es extraído mediante el ataque alcalino. No obstante, todavía existe un porcentaje elevado de zinc residual en el depósito (40% atómico). Según la clasificación de

A. Brenner [19] la electrodeposición de aleaciones Ni-Zn es una codeposición anómala, donde el Zn, que es el metal menos noble, se deposita preferentemente. Por otro lado, de acuerdo con el diagrama de especiación del zinc [20], el zinc está presente en forma de $Zn(OH)_4^{2-}$ al valor de pH al que tiene lugar tanto el ataque alcalino como la caracterización para la reacción de evolución de hidrógeno. Además, previamente al análisis mediante EDX, los electrodos son intensamente lavados con agua ligeramente ácida (pH 5), para garantizar la eliminación de cualquier hidróxido de zinc remanente en la superficie del electrodo. Por tanto, puede concluirse que el zinc presente en el depósito se encuentra ocluido bajo una capa de níquel.

La Figura 5.1.b muestra el aspecto superficial del depósito tras el ataque alcalino. La disolución del zinc genera un elevado número de grietas distribuidas de forma homogénea por toda el área del electrodo. Este tipo de estructura agrietada caracteriza a los materiales del tipo Raney obtenidos mediante electrodeposición. Un detalle de la profundidad de las grietas puede observarse en la micrografía de la Figura 5.2, obtenida mediante el microscopio confocal láser de barrido.

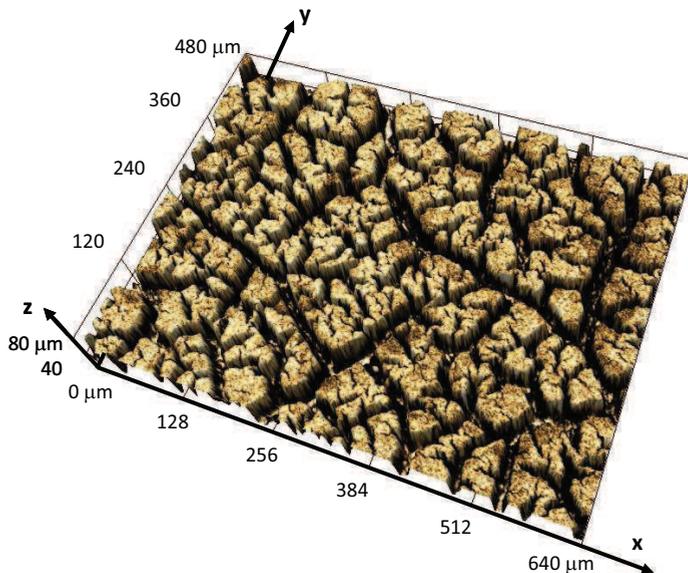


Figura 5.2 Micrografía tridimensional del electrodo NiR tras el ataque alcalino, obtenida mediante el microscopio confocal láser de barrido.

La estructura provista de grietas presenta una mayor área superficial, lo que se traduce en un mayor número de centros activos donde puede llevarse a cabo la reacción de evolución del hidrógeno. Cabe mencionar que las grietas producidas no acceden al material base (AISI 304), gracias a la fina capa de níquel lisa depositada en el pretratamiento (tratamiento catódico de Níquel Wood's), que además confiere una estabilidad extra al depósito y mejora la actividad del mismo [21].

5.1.2.3 Caracterización Electroquímica de los electrodos NiR

5.1.2.3.a Estudio de las curvas de polarización de estado estacionario de los electrodos NiR

Los primeros ensayos que se realizan para evaluar la actividad catalítica de los electrodos desarrollados son las curvas de polarización de estado estacionario a distintas temperaturas. Con este tipo de experiencia es posible determinar, de forma rápida, la actividad inicial de los electrodos, lo que permite discriminar la necesidad o no de la continuidad del estudio electroquímico con los electrodos que se sintetizan. En el gráfico interior de la Figura 5.3 se observa la curva de polarización (rama catódica) del electrodo NiR, obtenida a 30°C en disolución de KOH al 30% en peso. La curva representa la densidad de corriente obtenida (referida al área geométrica del electrodo, 0.5 cm², y en escala logarítmica) en función del potencial aplicado, que se registra con respecto a una referencia, el electrodo de Ag/AgCl (3 M KCl). Como se ha comentado en el apartado de descripción de la técnica (punto 4.4.3 del Capítulo 4), para poder realizar un estudio comparativo del comportamiento electroquímico de un determinado electrodo a varias temperaturas, o de varios electrodos a una misma temperatura, es necesario corregir las curvas de polarización con respecto al potencial reversible o de equilibrio (que es el que define las regiones anódicas y catódicas del comportamiento del electrodo) y con respecto a la caída óhmica, proporcional a la resistencia R_s , existente entre la punta del electrodo de referencia y la superficie del electrodo de trabajo (determinada mediante las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica).

En la Figura 5.3 se observan los pasos realizados para corregir las curvas de polarización de estado estacionario del electrodo NiR a 30°C en disolución de KOH al 30% en peso, y obtener la representación de Tafel, $\log j$ vs. η , que permite evaluar la actividad catalítica de los electrodos.

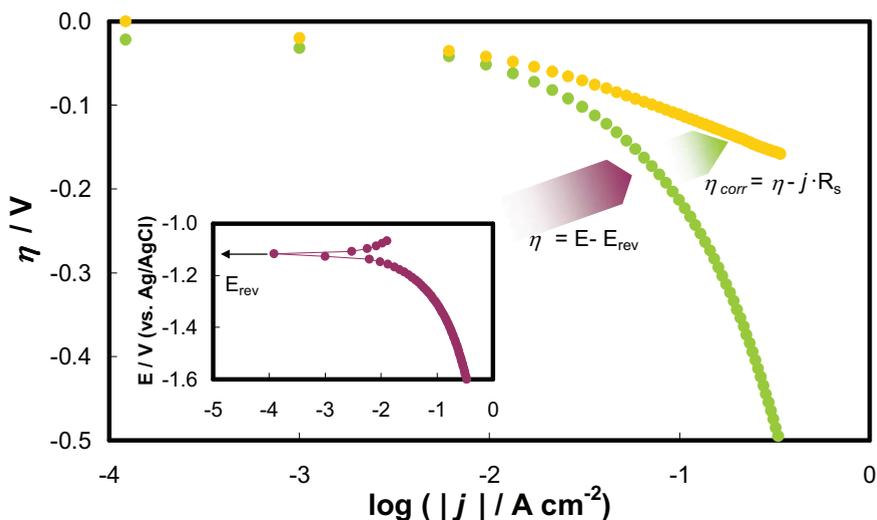


Figura 5.3 Curva de polarización de estado estacionario registrada sobre el electrodo NiR en KOH al 30% en peso a 30°C. Obtención de la representación de Tafel.

La Figura 5.4 muestra las curvas de Tafel de la rama catódica del electrodo NiR en disolución de KOH al 30% en peso a distintas temperaturas. Puede observarse que la actividad catalítica mejora al incrementarse la temperatura, es decir, para un mismo valor de sobrepotencial se obtienen densidades de corriente más altas a mayor temperatura. Esto responde exclusivamente a un aumento de la actividad catalítica del electrodo con la temperatura, puesto que la mejora atribuible al incremento de conductividad del electrolito ha sido descontada con la corrección óhmica. Las representaciones de Tafel de la Figura 5.4 muestran una tendencia lineal, lo que indica que la reacción de evolución de hidrógeno (REH) sobre el electrodo NiR está controlada esencialmente por la cinética del proceso, y está descrita por la ecuación de Tafel (2.30) [22-24]. Por tanto, ajustando la zona de altos sobrepotenciales, donde tiene lugar la evolución del hidrógeno, a una regresión lineal (ver Fig. 5.5) y aplicando

las ecuaciones (2.31) y (2.32), es posible determinar los parámetros electroquímicos característicos del proceso (pendiente de Tafel, b ; densidad de corriente de intercambio, j_0 ; y coeficiente de transferencia de carga, α) que se recogen en la Tabla 5.3. Asimismo, la Tabla 5.3 incluye los valores de sobrepotencial a una densidad de corriente fija de -100 mA cm^{-2} , η_{100} , para las distintas temperaturas de trabajo. Del estudio del parámetro η_{100} se deriva que, a mayor temperatura, la cantidad de energía (sobrepotencial) que debe ser invertida para producir una cantidad de hidrógeno fija (densidad de corriente) disminuye, lo que se debe a un aumento de la actividad del electrodo con la temperatura.

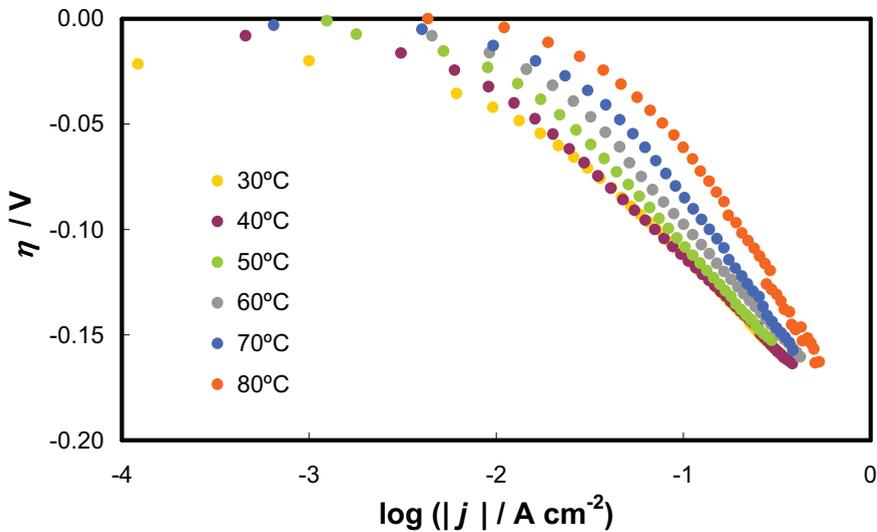


Figura 5.4 Representación de Tafel de las curvas de polarización de estado estacionario registradas sobre el electrodo NiR en KOH al 30% en peso a distintas temperaturas.

Como se ha comentado en el apartado 2.6 del Capítulo 2 de la presente memoria, el mecanismo en que tiene lugar la REH puede estimarse si se conoce la pendiente de Tafel [22,25]. Atendiendo a los valores de las pendientes de Tafel de la Tabla 5.3, que varían entre aproximadamente 80 y 140 mV dec^{-1} para 30 y 80°C , respectivamente, y los valores de los coeficientes de transferencia de carga, próximos a 0.5, puede afirmarse, según lo expuesto en la Tabla 2.2 y la literatura científica sobre la REH en metales de transición, que el mecanismo en que se produce la reacción de

evolución de hidrógeno es el de Volmer-Heyrovsky [26]. No obstante, puesto que las pendientes de Tafel son próximas a 120 mV dec^{-1} no es posible establecer la etapa determinante de la velocidad del proceso, ya que depende del grado de recubrimiento de la monocapa de hidrógeno sobre la superficie electródica, θ_H [27]. El análisis conjunto de las medidas de corriente continua (curvas de polarización) y las medidas de corriente alterna (espectroscopia de impedancia electroquímica) permitirá determinar el paso limitante del proceso (*rds*).

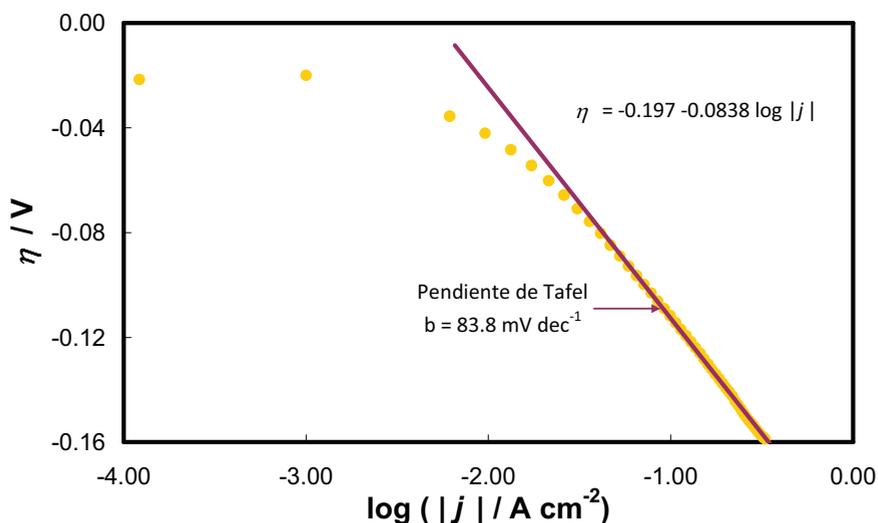


Figura 5.5 Curva de polarización de Tafel registrada sobre el electrodo NiR en KOH al 30% en peso a 30°C . Cálculo de las pendientes de Tafel, b .

Tabla 5.3 Parámetros cinéticos obtenidos del estudio de las curvas de polarización para el electrodo NiR en KOH al 30% en peso

| Parámetro | Temperatura / $^\circ\text{C}$ | | | | | |
|----------------------------|--------------------------------|------|------|-------|-------|-------|
| | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| $b / \text{mV dec}^{-1}$ | 83.8 | 85.0 | 97.3 | 101.9 | 124.2 | 131.3 |
| α | 0.72 | 0.73 | 0.66 | 0.65 | 0.55 | 0.53 |
| $j_0 / \text{mA cm}^{-2}$ | 4.5 | 4.6 | 7.9 | 11.1 | 22.0 | 35.0 |
| $ \eta_{100} / \text{mV}$ | 111 | 111 | 108 | 97 | 85 | 62 |

Tal y como se ha comentado en el Capítulo 2, la ecuación de Arrhenius relaciona el coeficiente cinético de la reacción con la energía de activación mediante la expresión:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.25)$$

Como la densidad de corriente obtenida en la reacción electroquímica es proporcional al coeficiente cinético, es posible determinar la energía de activación del proceso a partir de la representación semilogarítmica de la densidad de corriente en función de la inversa de la temperatura, de acuerdo con la ecuación:

$$\log j = A' - \frac{E_a}{2.303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5.2)$$

donde A' es un término constante en las condiciones de operación del proceso.

Generalmente, la energía de activación aparente, calculada en el potencial de equilibrio ($\eta = 0$ V, es decir, a partir de las densidades de corriente de intercambio, j_0) para cualquier reacción, se considera un parámetro muy importante en electrocatálisis, que permite evaluar la actividad catalítica de los electrodos en un mismo electrolito [28]. Cuanto menor sea la energía de activación menor será el sobrepotencial necesario a aplicar para que la reacción tenga lugar. La representación tipo Arrhenius del electrodo NiR en disolución de KOH al 30% en peso se muestra en la Figura 5.6.

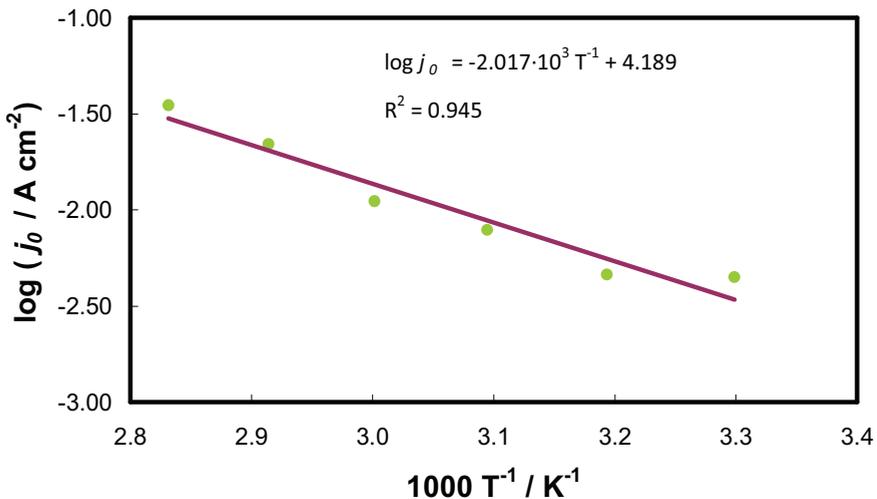


Figura 5.6 Representación de Arrhenius para el electrodo NiR en KOH al 30% en peso.

De la regresión lineal de la figura se deduce que:

$$-2.017 = \frac{-E_o}{2.303R} \Rightarrow E_o = 38.6 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (5.3)$$

El valor de E_o obtenido es muy próximo a los habitualmente postulados cuando la REH ocurre a través del mecanismo de Volmer-Heyrovsky, siendo la desorción electroquímica la etapa *rds* [15,25,29,30]: por ejemplo, Giz y col. [15] reportaron un valor de 39 kJ mol^{-1} sobre electrodos NiZn, mientras que Correia y col. [30] obtuvieron valores ligeramente superiores (56 kJ mol^{-1}) sobre ultramicroelectrodos de Ni. Por tanto, la REH en el electrodo NiR está controlada probablemente por el paso de Heyrovsky, lo que deberá corroborarse con las medidas de impedancia electroquímica.

5.1.2.3.b Estudio de las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica de los electrodos NiR

La Figura 5.7 muestra los espectros de impedancia registrados sobre el electrodo NiR en disolución de KOH al 30% en peso, a 80°C y distintos sobrepotenciales catódicos. Como se observa en el diagrama de Nyquist (Fig.5.7.a), la respuesta de impedancia está caracterizada por dos semicírculos deformados capacitivos, lo que se traduce en el diagrama de Bode de fases (Fig.5.7.b) en 2 máximos. Por tanto, el sistema en estas condiciones está definido por dos constantes de tiempo, una a altas frecuencias (τ_1), y la otra a bajas frecuencias (τ_2). Como puede comprobarse en la ampliación del diagrama de Nyquist de la Figura 5.7.a, el valor de R_s (utilizado en la corrección de la caída óhmica de las curvas de polarización) aumenta ligeramente con el sobrepotencial catódico, como consecuencia de la generación de burbujas de hidrógeno. La Figura 5.7 permite estudiar el efecto del sobrepotencial aplicado sobre la respuesta de impedancia. Se observa que los dos semicírculos disminuyen su diámetro al incrementar el sobrepotencial catódico, siendo el efecto más notorio a bajos sobrepotenciales catódicos. Esto indica que ambos semicírculos están relacionados con procesos cinéticos [7].

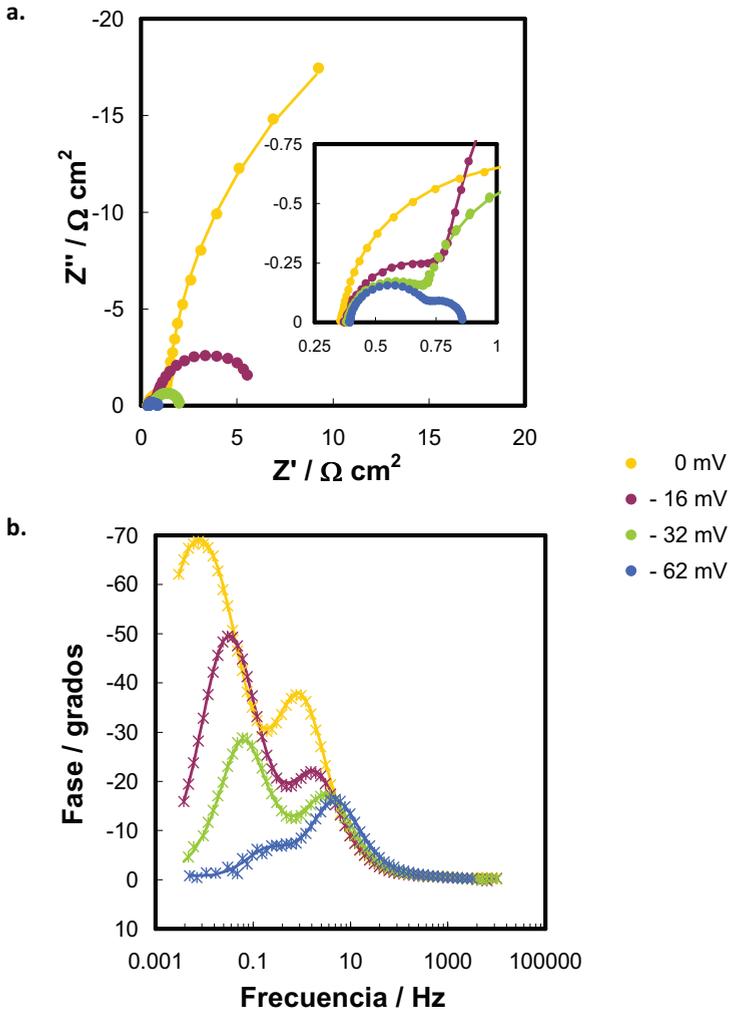


Figura 5.7 Registros de impedancia obtenidos sobre el electrodo NiR en KOH al 30% en peso a 80°C. Efecto del sobrepotencial. **a.** Representación de Nyquist; **b.** Representación de Bode (Fases). Símbolos: datos experimentales. Líneas: datos del modelo.

La Figura 5.8 muestra el efecto de la temperatura sobre el espectro de impedancia registrado sobre el electrodo NiR en disolución de KOH al 30% en peso, a un sobrepotencial de -37 ± 4 mV, donde la reacción de evolución de hidrógeno tiene lugar a una velocidad moderada. Puede observarse que los dos semicírculos que constituyen el registro de impedancia a 30 y 50°C en el plano de Nyquist (Fig. 5.8.a) están fuertemente superpuestos, mientras que en el caso de 80°C se presentan

claramente diferenciados. Este efecto es más notable en el diagrama de Bode de fases de la Figura 5.8.b, donde para 30 y 50°C aparece un solo máximo, mientras que en el caso de 80°C aparecen dos máximos. Por otra parte, la resistencia de la disolución, R_s , disminuye considerablemente con la temperatura, como consecuencia de la mayor conductividad del electrolito. Como ocurría para el caso del incremento del sobrepotencial catódico, al aumentar la temperatura los diámetros de los semicírculos deformados de altas y bajas frecuencias disminuyen, indicando que ambos están relacionados con la cinética de la reacción [7].

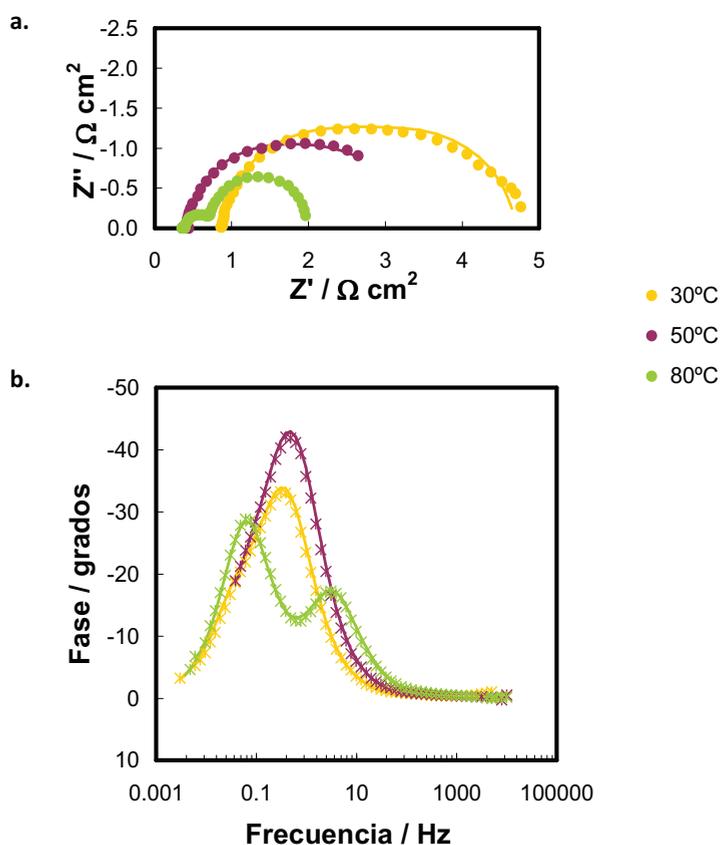


Figura 5.8 Registros de impedancia obtenidos sobre el electrodo NiR en KOH al 30% en peso a $\eta = -37 \pm 4$ mV. Efecto de la temperatura. **a.** Representación de Nyquist; **b.** Representación de Bode (Fases). Símbolos: datos experimentales. Líneas: datos del modelo.

Por último, la Figura 5.9 representa los espectros de impedancia del electrodo NiR a distintas temperaturas a los sobrepotenciales catódicos más altos aplicados (-68 ± 5 mV). A estos valores de sobrepotencial, la REH es muy vigorosa y las burbujas de hidrógeno causan mucha interferencia en las medidas, por lo que no pueden registrarse buenos espectros de impedancia. Además, la Figura 5.9 muestra que a las temperaturas de trabajo más bajas solo aparece una constante de tiempo, es decir, un único semicírculo deformado en el plano complejo. Este comportamiento también ha sido evidenciado por Choquette y col. [11,12], y Okido y col. [31].

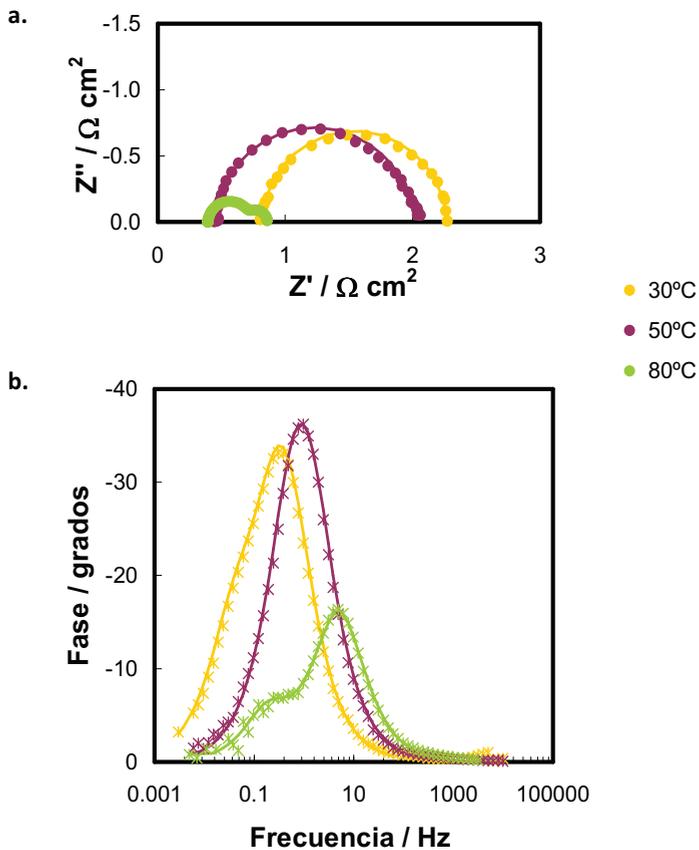


Figura 5.9 Registros de impedancia obtenidos sobre el electrodo NiR en KOH al 30% en peso a $\eta = -68 \pm 5$ mV. Efecto de la temperatura. **a.** Representación de Nyquist; **b.** Representación de Bode (Fases). Símbolos: datos experimentales. Líneas: datos del modelo.

Tal y como se ha comentado, el esquema físico de la interfase electrodo/electrolito y los procesos que ocurren en la superficie del electrodo pueden estimarse mediante el estudio de la respuesta de impedancia a altas y bajas frecuencias. D.A. Harrington y B.E. Conway desarrollaron un tratamiento de la respuesta de impedancia a partir del análisis teórico de los mecanismos de reacción [32,33], como extensión al tratamiento realizado por R.D. Armstrong para el caso de 2 etapas [34]. Asumiendo que la difusión de las especies participantes en la reacción no sea una etapa determinante del proceso y en el caso de que exista un único intermedio adsorbido, la impedancia farádica de la REH puede describirse con la ecuación:

$$\frac{1}{Z_f} = A + \frac{B}{j\omega + C} \quad (5.4)$$

donde:

$$A = \frac{1}{R_{ct}} = -F \left(\frac{\partial r_F}{\partial \eta} \right)_{\theta_H} \quad (5.5)$$

$$B = -\frac{F^2}{\sigma_1} \left(\frac{\partial r_F}{\partial \theta_H} \right)_{\eta} \left(\frac{\partial r_{ad}}{\partial \eta} \right)_{\theta_H} \quad (5.6)$$

$$C = -\frac{F}{\sigma_1} \left(\frac{\partial r_{ad}}{\partial \theta_H} \right)_{\eta} \quad (5.7)$$

$$r_F = r_1 + r_2 \quad (5.8)$$

$$r_{ad} = r_1 - r_2 \quad (5.9)$$

siendo r_F la contribución farádica a la impedancia, r_{ad} la velocidad neta de producción de especies adsorbidas, σ_1 la carga necesaria para producir una monocapa de hidrógeno adsorbido, y R_{ct} la resistencia a la transferencia de carga total o farádica. Es posible que la adsorción del intermedio altere la carga de la doble capa eléctrica (de forma adicional a la contribución farádica) provocando una dependencia del grado de recubrimiento. Sin embargo, se asume que este efecto es muy pequeño y, por tanto, se hace la simplificación que concierne a la adición de las corrientes de carga farádicas y de la doble capa, esto es que la admitancia de la doble capa se adiciona a la inversa de la impedancia farádica, quedando la impedancia total como:

$$Z = \frac{1}{\frac{1}{Z_f} + j\omega C_{dl}} \quad (5.10)$$

En el caso de sistemas capacitivos, que presenten dos semicírculos en la parte negativa del eje imaginario en su representación en el plano complejo, como los obtenidos para la REH sobre el electrodo de NiR, la ecuación puede escribirse:

$$Z = \frac{1}{\frac{1}{R_{ct} + \frac{1}{\frac{1}{R_p} + j\omega C_p}} + j\omega C_{dl}} \quad (5.11)$$

donde C_p es la pseudo-capacitancia de adsorción, que se combina con R_p para modelar correctamente el desfase del esquema de reacción. Como se ha comentado, sobre electrodos sólidos, la capacitancia de la doble capa suele sustituirse por un elemento de fase constante (CPE), siendo posible estimar la capacitancia promedio de la doble capa a partir de la ecuación propuesta por G.C. Brug y colaboradores [35]:

$$Q = C_{dl}^{\phi} \left(R_s^{-1} + R_{ct}^{-1} \right)^{1-\phi} \quad (5.12)$$

El esquema del circuito eléctrico de Armstrong expresado en la ecuación (5.11), pero modificado por el elemento de fase constante, se presenta en la Figura 5.10. A lo largo de la presente Tesis, se hará referencia a este circuito mediante las siglas 2TP (dos constantes de tiempo en paralelo). En resumen, el circuito 2TP predice la formación de dos semicírculos capacitivos en el diagrama de Nyquist, dependientes del sobrepotencial aplicado. El primer semicírculo está relacionado con la transferencia de carga de la reacción electroquímica, mientras que el segundo semicírculo se asocia a la adsorción electroquímica de H sobre la superficie del electrodo [7,24,36,37].

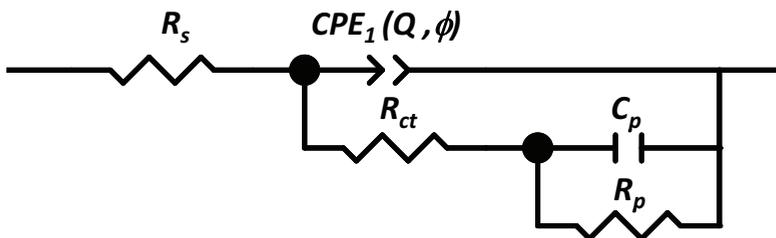


Figura 5.10 Circuito eléctrico equivalente de dos constantes de tiempo en paralelo (2TP).

Como se ha comentado para la Figura 5.9, a los sobrepotenciales más altos aplicados puede producirse la desaparición del semicírculo relacionado con la adsorción de hidrógeno, lo que indica que no hay respuesta de la pseudo-capacitancia C_p . Esto se debe a que el grado de recubrimiento, θ_H , sobre este rango de potenciales permanece constante o varía muy poco, estando facilitado el proceso de adsorción, por lo que la transferencia de carga domina en la respuesta de impedancia a medida que el sobrepotencial aumenta. Por tanto, en estas condiciones puede afirmarse que el paso de Heyrovsky controla la velocidad de la reacción [33,38,39]. Cuando solo aparece un semicírculo deformado en la respuesta de impedancia, el circuito eléctrico equivalente empleado para el ajuste es el circuito eléctrico de Randless, modificado con el elemento de fase constante (CPE), que se presenta en la Figura 5.11 [7,27]. A este circuito lo denominaremos en lo siguiente con las siglas 1T, es decir, una constante de tiempo. A altas temperaturas (80°C) vuelven a aparecer dos semicírculos, lo que se debe a que la adsorción del intermedio (MH_{ads}) disminuye al aumentar la temperatura, haciéndose comparable a la transferencia de carga [40].

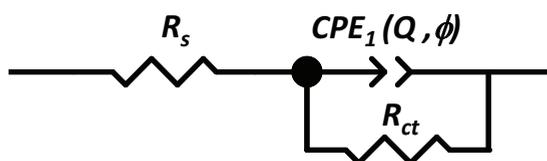


Figura 5.11 Circuito eléctrico equivalente de una constante de tiempo (1T).

Del estudio de los registros de impedancia se deriva que las dos constantes de tiempo del sistema están relacionadas con procesos cinéticos. Por tanto, el circuito

eléctrico equivalente 2TP es apropiado para modelar y describir la respuesta AC de los recubrimientos NiR, siempre y cuando el ajuste entre el modelo y los datos experimentales sea idóneo y, además, la evolución de los parámetros del circuito con el sobrepotencial aplicado y la temperatura presenten un comportamiento coherente con el sentido físico del fenómeno que representan. En la representación de los espectros de impedancia de las Figuras 5.7-5.9 se ha incluido la respuesta de los modelos 2TP y 1T (según cada caso) obtenida a partir del ajuste por mínimos cuadrados no lineales complejos (CNLS), cuyos parámetros se muestran en la Tabla 5.4. Como puede comprobarse, los modelos reproducen correctamente la respuesta experimental obtenida. El valor de las constantes de tiempo τ_1 y τ_2 mostradas en la Tabla 5.4 se ha calculado, para cada sistema capacitivo, de acuerdo con la expresión:

$$\tau_i = C_i \cdot R_i \quad (5.13)$$

En primer lugar, el parámetro χ^2 , relacionado con la bondad del ajuste, se encuentra por debajo de 10^{-3} en la mayoría de los casos, lo que indica que la respuesta de impedancia obtenida se ajusta correctamente a la modelada mediante los circuitos eléctricos equivalentes. Los valores más altos obtenidos del parámetro χ^2 son los correspondientes a los sobrepotenciales catódicos más altos, debido a la dificultad en el registro del espectro como consecuencia del carácter vigoroso de la REH en estas condiciones. El resto de parámetros de la Tabla 5.4 aportan información muy importante con respecto a la actividad electrocatalítica de los depósitos NiR a diferentes temperaturas para la REH. Los parámetros más relevantes de la Tabla 5.4 han sido representados en la Figura 5.12 en función del sobrepotencial catódico (en valor absoluto), a fin de concluir de una forma más rápida y visual respecto a su comportamiento y el fenómeno que representan. En el gráfico de la Figura 5.12.a se presenta la evolución de los parámetros constituyentes del elemento de fase constante con el sobrepotencial catódico. Como se observa, el parámetro de capacitancia disminuye a medida que aumenta el sobrepotencial catódico, puesto que se favorece la reacción electroquímica, mientras que, por otra parte, el parámetro ϕ se aproxima a la unidad conforme el sobrepotencial catódico aumenta, lo que puede

deberse a la disminución de la rugosidad superficial debido al efecto “alisador” (de bloqueo de poros) derivado del fenómeno de formación de burbujas.

Tabla 5.4 Parámetros del circuito eléctrico equivalente obtenidos a partir del ajuste CNLS de los datos experimentales de la respuesta de impedancia del electrodo NiR en KOH al 30% en peso

| Parámetros η / V | 30°C | | | |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | 0 | -0.023 | -0.039 | -0.068 |
| χ^2 | $9.54 \cdot 10^{-4}$ | $2.70 \cdot 10^{-4}$ | $2.95 \cdot 10^{-4}$ | $1.73 \cdot 10^{-3}$ |
| $R_s / \Omega \text{ cm}^2$ | 0.85 | 0.87 | 0.88 | 0.82 |
| $R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$ | 3.13 | 2.89 | 2.60 | 1.45 |
| $Q_1 / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\phi$ | 0.628 | 0.470 | 0.374 | 0.233 |
| ϕ_1 | 0.87 | 0.92 | 0.94 | 0.97 |
| $C_{dl} / F \text{ cm}^{-2}$ | 0.552 | 0.426 | 0.344 | 0.219 |
| $R_p / \Omega \text{ cm}^2$ | 130.2 | 26.8 | 1.1 | - |
| $C_p / F \text{ cm}^{-2}$ | 2.07 | 2.53 | 4.00 | - |
| f_r | 27611 | 21308 | 17182 | 10935 |
| τ_1 / s | 1.73 | 1.23 | 0.89 | 0.32 |
| τ_2 / s | 269.1 | 67.7 | 4.3 | - |
| η / V | 50°C | | | |
| | 0 | -0.020 | -0.039 | -0.073 |
| χ^2 | $8.69 \cdot 10^{-4}$ | $1.34 \cdot 10^{-4}$ | $9.62 \cdot 10^{-4}$ | $1.27 \cdot 10^{-3}$ |
| $R_s / \Omega \text{ cm}^2$ | 0.42 | 0.43 | 0.42 | 0.45 |
| $R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$ | 4.42 | 2.10 | 1.96 | 1.57 |
| $Q_1 / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\phi$ | 0.456 | 0.346 | 0.324 | 0.249 |
| ϕ_1 | 0.93 | 0.94 | 0.94 | 0.94 |
| $C_{dl} / F \text{ cm}^{-2}$ | 0.399 | 0.305 | 0.282 | 0.215 |
| $R_p / \Omega \text{ cm}^2$ | 56.9 | 11.1 | 0.8 | - |
| $C_p / F \text{ cm}^{-2}$ | 2.28 | 2.55 | 3.02 | - |
| f_r | 19938 | 15260 | 14123 | 10730 |
| τ_1 / s | 1.76 | 0.64 | 0.55 | 0.34 |
| τ_2 / s | 129.6 | 28.2 | 2.4 | - |
| η / V | 80°C | | | |
| | 0 | -0.016 | -0.032 | -0.062 |
| χ^2 | $5.72 \cdot 10^{-4}$ | $1.95 \cdot 10^{-4}$ | $2.47 \cdot 10^{-4}$ | $1.05 \cdot 10^{-3}$ |
| $R_s / \Omega \text{ cm}^2$ | 0.36 | 0.38 | 0.39 | 0.40 |
| $R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$ | 1.42 | 0.55 | 0.37 | 0.32 |
| $Q_1 / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\phi$ | 0.340 | 0.309 | 0.220 | 0.144 |
| ϕ_1 | 0.93 | 0.93 | 0.95 | 0.99 |
| $C_{dl} / F \text{ cm}^{-2}$ | 0.288 | 0.252 | 0.187 | 0.137 |
| $R_p / \Omega \text{ cm}^2$ | 44.8 | 5.2 | 1.2 | 0.1 |
| $C_p / F \text{ cm}^{-2}$ | 2.07 | 2.26 | 3.15 | 6.51 |
| f_r | 14416 | 12620 | 9370 | 6867 |
| τ_1 / s | 0.41 | 0.14 | 0.07 | 0.04 |
| τ_2 / s | 92.6 | 11.7 | 3.9 | 0.9 |

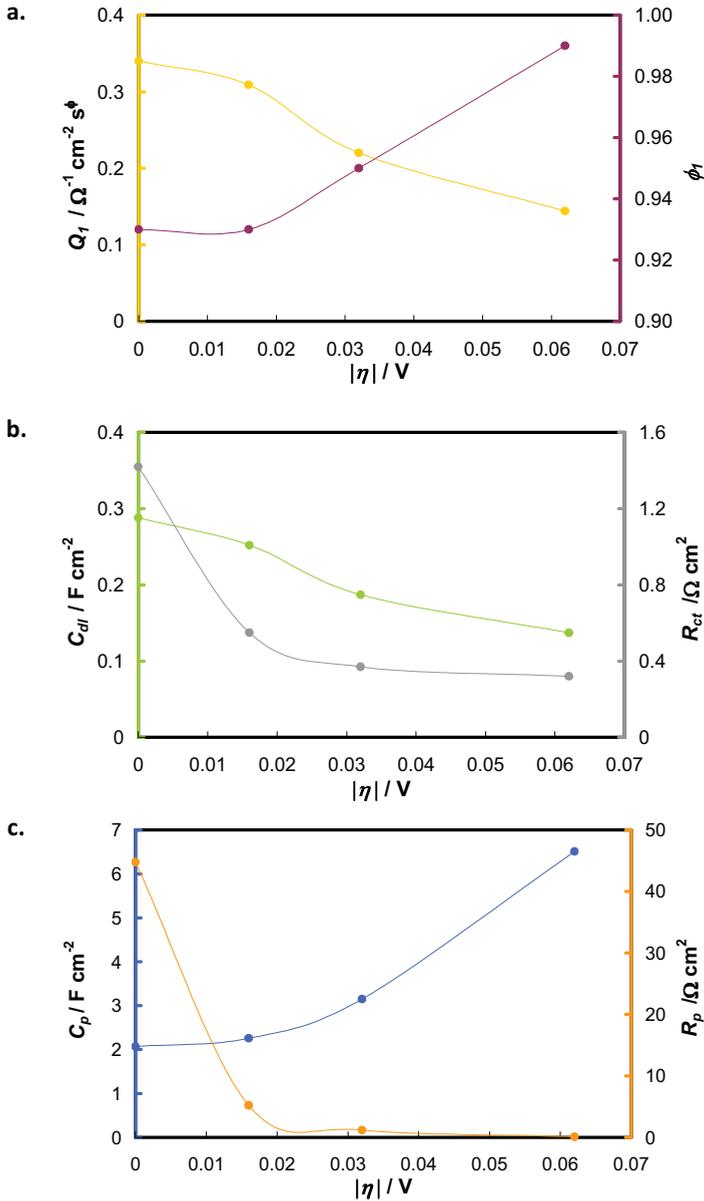


Figura 5.12 Evolución de los distintos parámetros del circuito eléctrico equivalente 2TS con el sobrepotencial catódico aplicado para el electrodo NiR en KOH al 30% en peso y 80°C: **a.** Q_1 y ϕ_1 ; **b.** C_{dl} y R_{ct} ; y **c.** C_p y R_p .

El gráfico de la Figura 5.12.b ofrece la evolución de la capacitancia de la doble capa eléctrica, C_{dl} , determinada con los valores de los parámetros del gráfico de la

Figura 5.12.a, aplicando la ecuación (5.12); y la resistencia a la transferencia de carga R_{ct} con el sobrepotencial. Como se observa, ambos parámetros decrecen con el sobrepotencial catódico: la C_{dl} como consecuencia de una disminución de la superficie electroquímicamente activa, lo que se produce por la oclusión de los poros originada por el burbujeo intensivo de hidrógeno a los potenciales más catódicos [5,41-43]; y la R_{ct} como consecuencia de la mejora en las cinéticas de la REH, evidenciada en las curvas de polarización de estado estacionario. Este comportamiento es típico del fenómeno de transferencia de carga de la REH [7,24,36,37], por lo que queda correctamente justificada la asociación del primer semicírculo (de altas frecuencias) con la transferencia de carga de la reacción, caracterizada por la capacitancia de la doble capa C_{dl} y la resistencia R_{ct} . Si se comparan los valores de C_{dl} de la Tabla 5.4, con la C_{dl} de un electrodo policristalino de níquel ($20 \mu\text{F cm}^{-2}$ [13,44]), se concluye que los valores obtenidos para el electrodo NiR son muy superiores, indicando un incremento de la superficie activa del electrodo y, por tanto, de la actividad catalítica aparente. Por último, en la Figura 5.12.c se observa cómo con el aumento del sobrepotencial catódico, la capacitancia C_p aumenta mientras que la resistencia R_p disminuye rápidamente, lo que representa el comportamiento típico de los fenómenos de adsorción de los intermedios de reacción en la superficie metálica [7,24,36,37], por lo que el semicírculo obtenido a bajas frecuencias está relacionado con los fenómenos de adsorción de hidrógeno.

La constante de tiempo τ_1 , ($C_{dl} \times R_{ct}$), está relacionada con la velocidad de relajación del cátodo ante cambios en el potencial aplicado [45]. Esta constante de tiempo se asocia a las cinéticas de la REH y, de acuerdo con la Tabla 5.4, su valor disminuye con el incremento del sobrepotencial catódico. Este parámetro se emplea en la comparación de la actividad catalítica de los distintos electrodos en las mismas condiciones de trabajo. Los electrodos con τ_1 inferiores manifiestan mejor actividad catalítica.

Además de proporcionar información sobre las cinéticas de la REH, la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica permite determinar el área superficial real o factor de rugosidad, f_r , en términos de superficie electroquímicamente activa, de los recubrimientos electrocatalíticos. Este parámetro es de gran importancia en

catálisis, porque conociendo el área superficial real es posible concluir acerca de la actividad catalítica intrínseca del material. Considerando un valor de $20 \mu\text{F cm}^{-2}$ para la capacitancia de la doble capa de un electrodo de níquel liso [13,44], la rugosidad superficial puede estimarse comparando la capacitancia de la doble capa relacionada con la transferencia de carga de los electrodos porosos y lisos [46]:

$$f_r = \frac{C_{dl}(\text{poroso})}{C_{dl}(\text{liso})} \quad (5.14)$$

La Figura 5.13 representa la evolución de la rugosidad superficial con el sobrepotencial catódico aplicado y la temperatura, presentados en la Tabla 5.4. Atendiendo a que la definición de rugosidad superficial se corresponde con la superficie electroquímicamente activa, la disminución observada con el sobrepotencial se debe al efecto de la generación de burbujas, que permanecen en la superficie del electrodo bloqueando los sitios activos para la reacción de evolución del hidrógeno. A medida que aumentamos el sobrepotencial catódico, la reacción se hace más vigorosa, registrándose los menores valores de rugosidad superficial [5,41-43]. Del gráfico de la Fig. 5.13 se deduce que la rugosidad superficial disminuye con el aumento de la temperatura, como consecuencia de un incremento de la actividad catalítica con este parámetro, que provoca una mayor generación de burbujas para sobrepotenciales del mismo orden. A las condiciones en que tiene lugar la electrólisis alcalina del agua de forma industrial, es decir, a 80°C y los sobrepotenciales catódicos más altos, los valores de rugosidad superficial obtenidos son de aproximadamente 7000, encontrándose en el mismo orden de magnitud que lo obtenidos para electrodos de Ni porosos por otros autores [12,47-50].

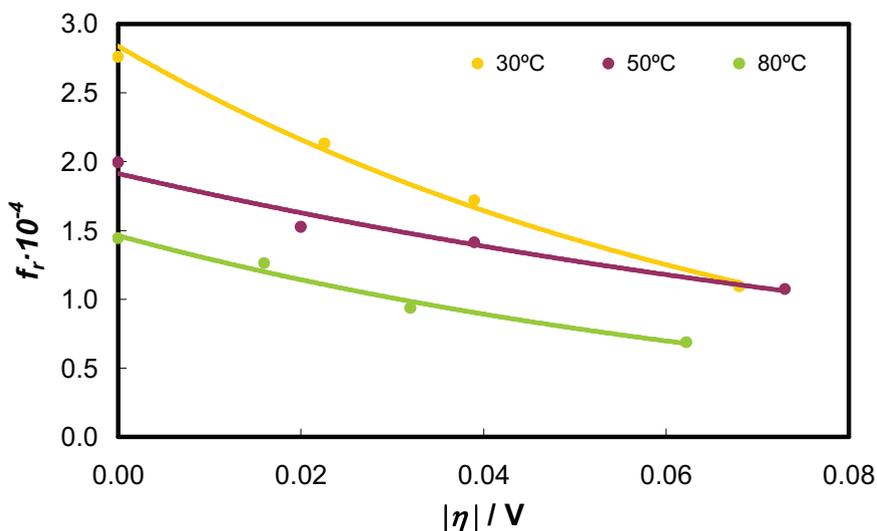


Figura 5.13 Evolución del factor de rugosidad, f_r , con el sobrepotencial catódico aplicado para el electrodo NiR en KOH al 30% en peso y distintas temperaturas.

5.1.2.3.c Mecanismo de la REH sobre los electrodos NiR

Del estudio conjunto de los resultados obtenidos a partir de las curvas de polarización de estado estacionario y la técnica EIS, puede estimarse que la reacción de evolución de hidrógeno sobre los electrodos NiR en disolución de KOH al 30% en peso tiene lugar a través del mecanismo de Volmer-Heyrovsky, siendo la etapa determinante de la velocidad del proceso la desorción electroquímica (Heyrovsky). En este supuesto, la densidad de corriente de la reacción puede expresarse mediante la ecuación (2.46):

$$j = j_2 = 2F k_2 \frac{K e^{\frac{-F\eta}{RT}}}{1 + K e^{\frac{-F\eta}{RT}}} e^{\frac{-\beta_2 F \eta}{RT}} \quad (2.46)$$

Reorganizando los términos de la ecuación (2.46), es posible obtener la ecuación (5.15):

$$\underbrace{\frac{e^{\frac{-(1+\beta_2) F \eta}{RT}}}{j}}_A = \frac{1}{2F k_2} \underbrace{e^{\frac{-F\eta}{RT}}}_B + \frac{1}{2F k_2 K} \quad (5.15)$$

Aplicando esta ecuación a los datos experimentales obtenidos a partir de las curvas de polarización de estado estacionario (en la forma A vs B), debe obtenerse una línea recta de pendiente $1/2Fk_2$ y ordenada $1/2Fk_2K$, si los datos experimentales se comportan de acuerdo al modelo de reacción supuesto (Heyrovsky) [51]. La Figura 5.14 presenta los resultados obtenidos a partir de la aplicación de la ecuación (5.15) sobre los datos experimentales registrados en disolución de KOH al 30% en peso para el electrodo NiR. Como puede comprobarse, existe una excelente linealidad sobre prácticamente todo el rango de potenciales, excepto, por razones lógicas, a sobrepotenciales próximos a 0 V, y a sobrepotenciales muy elevados debido a la evolución vigorosa de hidrógeno que dificulta la correcta adquisición de los datos experimentales. Por tanto, podría afirmarse que la REH sobre los electrodos NiR está controlada principalmente por la etapa de desorción electroquímica, siendo la descarga de la molécula de agua sobre la superficie electródica muy rápida.

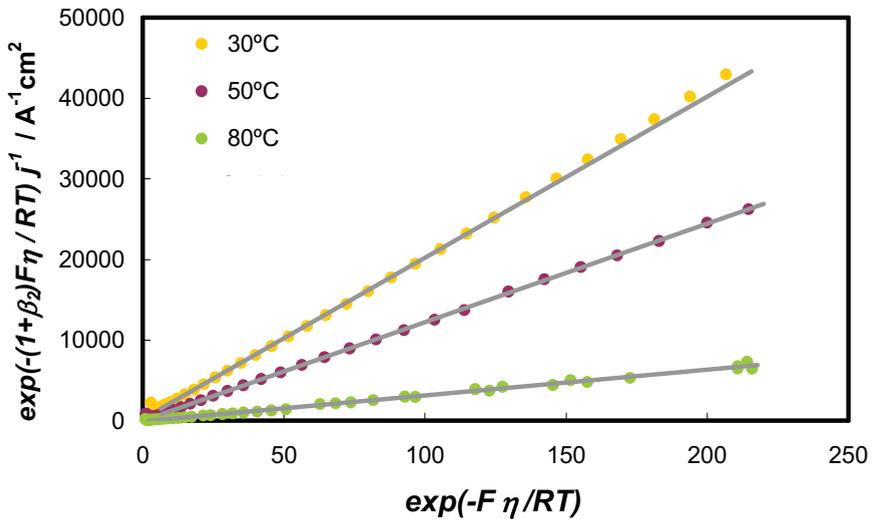


Figura 5.14 Representación y ajuste lineal de la ecuación (5.15), modelo de Heyrovsky, para el electrodo NiR en KOH al 30% en peso y distintas temperaturas.

La Tabla 5.5 muestra los parámetros cinéticos de la REH derivados de este análisis. Los valores obtenidos para el coeficiente cinético de la reacción directa de Heyrovsky, k_2 , son del mismo orden de magnitud que los obtenidos por otros autores sobre electrodos de base Ni en medio alcalino, donde la desorción electroquímica es la

determinante de la velocidad del proceso [11,39,40,52]. El parámetro k_2 aumenta con la temperatura, indicando que la desorción del hidrógeno se lleva a cabo más rápidamente a las temperaturas más altas. Este hecho confirma el incremento de la actividad catalítica con la temperatura observado en las curvas de polarización de estado estacionario. Aplicando la ley de Arrhenius a los coeficientes cinéticos k_2 obtenidos, se ha determinado una energía de activación de 38.2 kJ mol^{-1} , similar a la calculada a partir de las densidades de corriente de intercambio, j_0 , lo que confirma que es la reacción de Heyrovsky la que controla el mecanismo de la REH.

Tabla 5.5 Parámetros cinéticos obtenidos para el electrodo NiR en KOH al 30% en peso a partir de la consideración de la etapa de Heyrovsky como *rds*

| Temperatura °C | $K = k_2/k_{-1}$ | $k_2 \cdot 10^8$ $\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ |
|-------------------|------------------|---|
| 30 | 0.90 | 2.59 |
| 40 | 1.09 | 3.31 |
| 50 | 1.60 | 4.28 |
| 60 | 1.32 | 8.79 |
| 70 | 1.12 | 12.05 |
| 80 | 1.16 | 19.04 |

Por lo que respecta al parámetro K , que relaciona los coeficientes cinéticos directo e inverso de la reacción de Volmer, se observa que aumenta con la temperatura hasta los 50°C , disminuyendo después a las temperaturas más altas. Esto indica que la adsorción electroquímica del intermedio MH_{ads} sobre la superficie del electrodo disminuye a las temperaturas más altas, confirmando las conclusiones extraídas del estudio de la respuesta de impedancia. Conocido el parámetro K , es posible determinar el grado de recubrimiento, θ_H , para cada valor de sobrepotencial mediante la expresión (2.45), obtenida considerando que la reacción de Volmer se encuentra en pseudo-equilibrio en el caso de que Heyrovsky sea la etapa más lenta. La Figura 5.15 presenta la evolución del grado de recubrimiento en función del sobrepotencial para el electrodo NiR en disolución de KOH al 30% en peso y distintas temperaturas. Como se observa, el parámetro θ_H es mayor a todos los sobrepotenciales a la temperatura de 50°C , como consecuencia de las conclusiones extraídas a partir del estudio del parámetro K de la Tabla 5.5. Este fenómeno es más evidente en el gráfico de la Figura 5.16, en el que se ha representado el grado de

adsorción de hidrógeno a un sobrepotencial de -50 mV , $\theta_H|_{50}$, a todas las temperaturas de operación. Como puede observarse, se alcanza un máximo absoluto a la temperatura de 50°C , a partir del cual el parámetro θ_H disminuye con la temperatura, lo que indica que a altas temperaturas la reacción de Volmer está ligeramente desfavorecida.

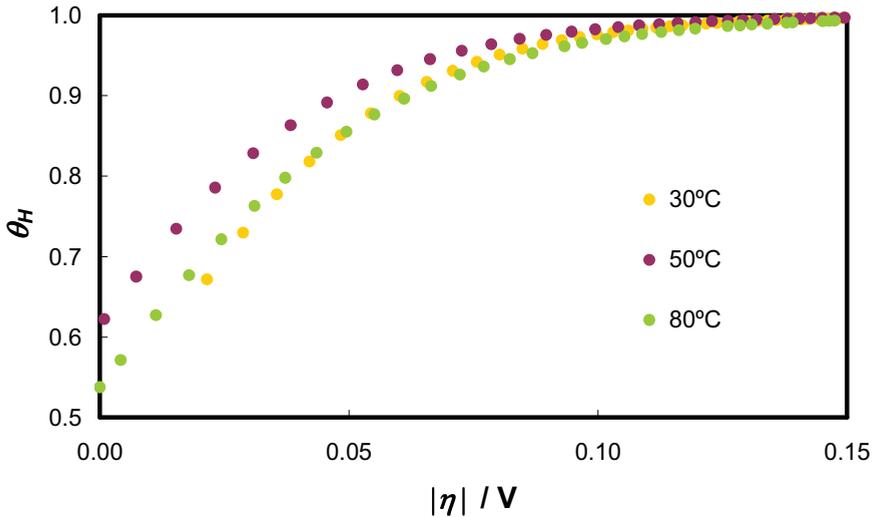


Figura 5.15 Evolución del grado de recubrimiento de hidrógeno, θ_H , en función del sobrepotencial catódico para el electrodo NiR en KOH al 30 % en peso y distintas temperaturas.

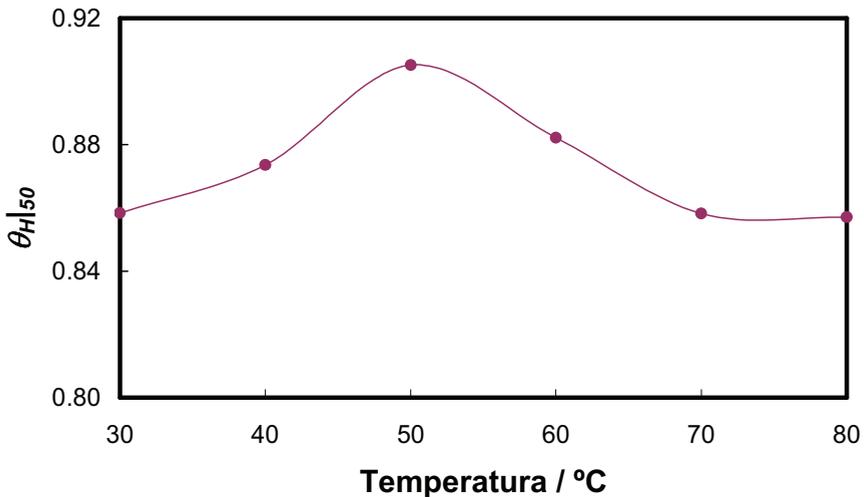


Figura 5.16 Efecto de la temperatura sobre el grado de recubrimiento de hidrógeno para un sobrepotencial de -50 mV , $\theta_H|_{50}$, para el electrodo NiR en KOH al 30% en peso.

La Figura 5.17 muestra la representación de Tafel de las curvas de polarización obtenidas sobre el electrodo NiR en KOH al 30% en peso y distintas temperaturas. Se incluye en la representación el ajuste obtenido mediante la suposición de la etapa de Heyrovsky como determinante de la velocidad de la reacción. Los datos a altos sobrepotenciales catódicos no han sido incluidos puesto que presentan una gran dispersión, como consecuencia de la generación vigorosa de burbujas de hidrógeno. A bajos sobrepotenciales catódicos, el modelo no reproduce bien el comportamiento de las curvas η vs j , puesto que $\theta_H \rightarrow 0$ y es la etapa de Volmer la que limita el proceso. Sin embargo, en prácticamente toda la curva el modelo supuesto se ajusta correctamente a los datos experimentales, lo que confirma que la REH sobre el electrodo NiR tienen lugar a través del mecanismo de Volmer-Heyrovsky, siendo la etapa de Heyrovsky la que determina la velocidad del proceso.

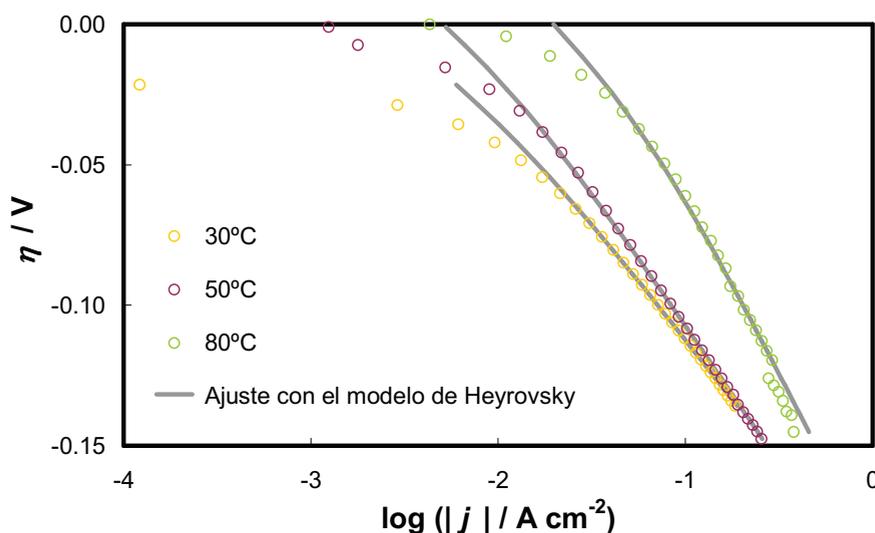


Figura 5.17 Representación de Tafel de las curvas de polarización de estado estacionario registradas sobre el electrodo NiR en KOH al 30% en peso a distintas temperaturas. Ajuste mediante el modelo de Heyrovsky.

5.1.3 Electrodo Níquel-Raney con adición gradual del Zn (NiR2)

5.1.3.1 Síntesis de los electrodos NiR2

A pesar de que el contenido residual de zinc de los electrodos NiR se encuentra ocluido bajo una capa de níquel, tras electrólisis prolongadas el efecto mecánico del burbujeo vigoroso puede ocasionar roturas en la capa de níquel, que dejen libre el acceso del electrolito al zinc presente provocando pérdidas de material y, por tanto, afectando a la durabilidad de los electrodepositos. Con la finalidad de reducir el contenido de zinc ocluido y conociendo que éste se electrodeposita preferentemente en las condiciones en que tiene lugar la síntesis de los recubrimientos [19], se desarrollaron nuevos electrodos Níquel-Raney en los cuales el metal activo (Zn) se adicionó de forma gradual durante el proceso de electrodeposición, tras formar una capa previa de Níquel de un espesor mayor (electrodos NiR2). En la obtención de este tipo de electrodos tipo Raney se emplearon los mismos dispositivos experimentales que para el caso de los electrodos NiR. Las condiciones de operación y el procedimiento de electrodeposición se resumen en la Tabla 5.6.

Tabla 5.6 Condiciones de operación empleadas en el desarrollo de los electrodos NiR2

| Composición Baño Base | | g L ⁻¹ |
|---|--|-------------------|
| NiSO ₄ 6(H ₂ O) | | 330 |
| NiCl ₂ 6(H ₂ O) | | 45 |
| H ₃ BO ₃ | | 37 |
| Condiciones de Operación | | |
| Temperatura / °C | | 50 |
| Densidad de Corriente / mA cm ⁻² | | 50 |
| pH | | 4.5 |
| Procedimiento | | |

1. Electrodeposición en baño Base durante 22 min.
2. Electrodeposición con adición gradual de ZnCl₂ (a partir de disolución 200 g L⁻¹) a 0.26 mL min⁻¹ durante 38 min.

En primer lugar, se electrodepositó galvanostáticamente una capa de níquel a 50 mA cm⁻² y 50°C durante 22 minutos, a partir de un baño modificado de Watts sin zinc. Transcurrido este tiempo, se adicionó al baño de electrodeposición zinc de forma

gradual, gota a gota a partir de una disolución de 200 g L^{-1} de ZnCl_2 , aproximadamente a un caudal de 0.26 mL min^{-1} , manteniendo las mismas condiciones de operación y sin interrumpir la corriente aplicada, hasta completar los 60 minutos de electrodeposición. Los electrodos obtenidos mediante esta técnica son comparables con los NiR, puesto que presentan la misma carga de deposición y el mismo contenido en Zn final en el baño. Tras el proceso de electrodeposición se realizó el ataque alcalino del mismo modo que para el caso del electrodo NiR.

5.1.3.2 Caracterización Superficial de los electrodos NiR2

La Tabla 5.7 presenta la composición superficial del electrodo NiR2 tras el ataque alcalino. Como puede comprobarse, mediante la adición gradual del zinc durante el proceso se consigue reducir el contenido de zinc residual en aproximadamente un 30%.

Tabla 5.7 Composición del electrodepósito NiR2

| % atómico tras el ataque alcalino | Ni | Zn |
|--------------------------------------|------|------|
| | 71.5 | 28.5 |

Esta estrategia de electrodeposición también afecta a la morfología superficial de los electrodos obtenidos, como se observa en las imágenes de la Figura 5.18, en la que se comparan las micrografías superficiales de los electrodos NiR2 (Fig. 5.18.a) y NiR (Fig. 5.18.b). De la Figura 5.18 se deduce claramente que la adición gradual del zinc durante el procedimiento de electrodeposición provoca que las grietas que se originan tras el ataque alcalino sean más delgadas y presenten una profundidad inferior. Esto resulta lógico debido a que el zinc no penetra hasta la totalidad del espesor del depósito, como ocurría para el caso de los electrodos NiR. En los puntos siguientes se evaluará cómo afecta esta modificación superficial, morfológica y de composición química, a la actividad del electrodo para la REH.

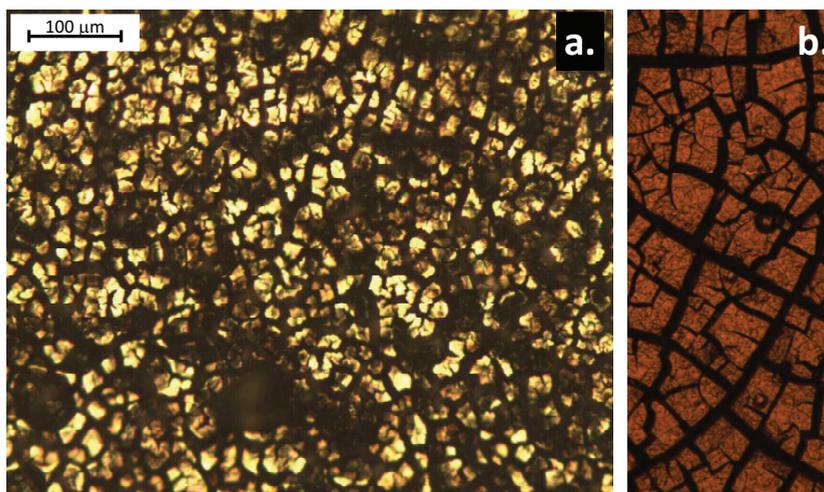


Figura 5.18 Comparación de las micrografías superficiales de los electrodos: a. NiR2 y b. NiR, tras el ataque alcalino.

5.1.3.3 Caracterización Electroquímica de los electrodos NiR2

5.1.3.3.a Estudio de las curvas de polarización de estado estacionario de los electrodos NiR2

La Figura 5.19 compara las curvas de polarización obtenidas en disolución de KOH al 30% en peso sobre los electrodos NiR y NiR2 a distintas temperaturas. En la zona de sobrepotenciales bajos y moderados el electrodo que presenta un comportamiento catalítico ligeramente superior es el NiR, puesto que se alcanzan densidades de corriente superiores para un mismo valor de sobrepotencial aplicado. Sin embargo, esta mejora se difumina en la zona de altos sobrepotenciales catódicos, donde la REH tiene lugar de forma muy vigorosa. Por tanto, las diferencias registradas son muy pequeñas. Para determinar cual es el electrodo que presenta una mejor actividad catalítica para la REH será necesario realizar un estudio comparativo más exhaustivo a partir de los parámetros cinéticos que se derivan de las curvas de polarización de estado estacionario, y que se recopilan en la Tabla 5.8. En esta tabla se observa que para el electrodo NiR2 las pendientes de Tafel varían entre 79 y 117 mV dec^{-1} , y los coeficientes de transferencia de carga están próximos a 0.5. Aunque las pendientes de Tafel son ligeramente inferiores a las teóricas, es posible

afirmar que la REH sobre los electrodos NiR2 tiene lugar a través del mecanismo de Volmer-Heyrovsky [26], al igual que para el caso del electrodo NiR.

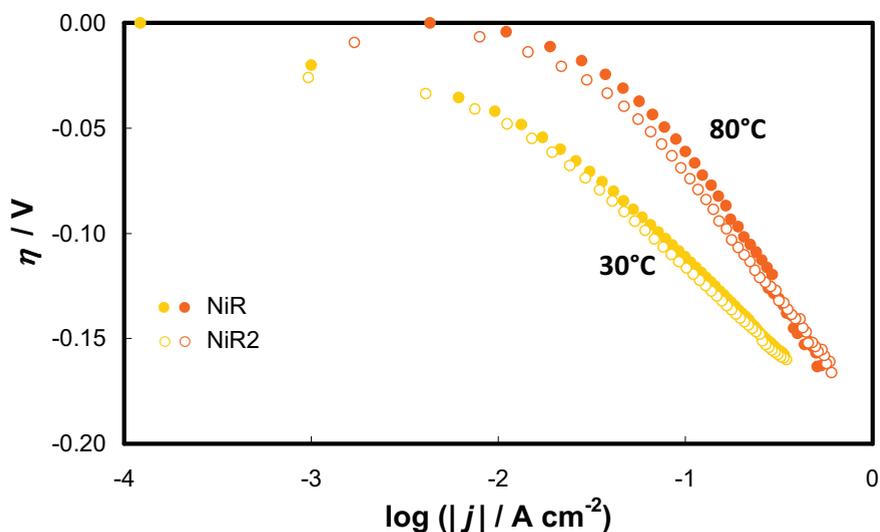


Figura 5.19 Representación de Tafel de las curvas de polarización de estado estacionario registradas sobre los electrodos NiR y NiR2 en KOH al 30% en peso a distintas temperaturas.

Tabla 5.8 Parámetros cinéticos obtenidos del estudio de las curvas de polarización para el electrodo NiR2 en KOH al 30% en peso

| Parámetro | Temperatura / °C | | | | | |
|----------------------------|------------------|------|------|------|-------|-------|
| | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| $b / \text{mV dec}^{-1}$ | 79.2 | 80.3 | 83.6 | 93.5 | 101.7 | 116.6 |
| α | 0.76 | 0.77 | 0.77 | 0.71 | 0.67 | 0.60 |
| $j_0 / \text{mA cm}^{-2}$ | 3.38 | 4.16 | 6.24 | 8.97 | 16.23 | 23.89 |
| $ \eta_{100} / \text{mV}$ | 116 | 112 | 109 | 99 | 87 | 71 |

La Tabla 5.8 presenta también los valores de densidad de corriente de intercambio, j_0 , y el sobrepotencial a -100 mA cm^{-2} , η_{100} . Su evolución en función de la temperatura es la esperada, indicando en ambos casos un aumento de la actividad con este parámetro. La Figura 5.20 presenta de forma comparada los valores del parámetro η_{100} para los electrodos NiR y NiR2. Como se observa, el electrodo NiR2 manifiesta valores ligeramente más altos (en valor absoluto) del parámetro η_{100} , lo que indica que su comportamiento catalítico es peor y, por tanto, se requiere un mayor aporte energético para la producción de una misma cantidad de hidrógeno.

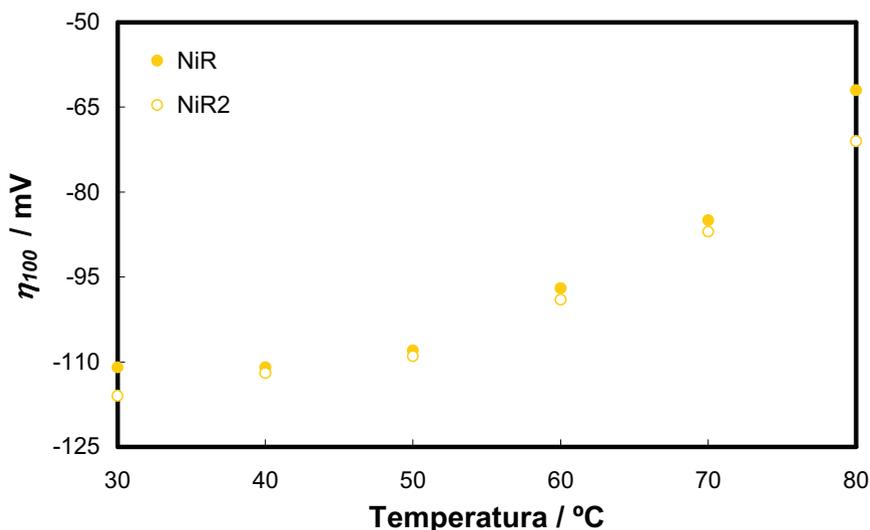


Figura 5.20 Comparación del sobrepotencial a una corriente de -100 mA cm^{-2} , η_{100} , para los electrodos NiR y NiR2 en KOH al 30% en peso a distintas temperaturas.

Las mismas conclusiones se derivan del estudio de las densidades de corriente de intercambio, ver Figura 5.21, registrándose los mayores valores de j_0 a todas las temperaturas para el electrodo NiR. De la Figura 5.21, en la que se ha realizado la representación tipo Arrhenius para ambos electrodos, se obtiene que el electrodo NiR2 presenta una energía de activación muy parecida a la obtenida para el electrodo NiR, aunque ligeramente inferior (36.0 kJ mol^{-1} frente a 38.6 kJ mol^{-1} , respectivamente). El valor de E_a obtenido sugiere, del mismo modo que para el electrodo NiR, que la etapa determinante de la velocidad del proceso es la de Heyrovsky [15,25,29,30]. El menor valor de E_a del electrodo NiR2 indica que el aporte energético necesario para llevar a cabo la reacción sobre este electrodo es inferior al necesario cuando se trabaja con el electrodo NiR. Este resultado puede parecer en un principio contradictorio con respecto a lo concluido a partir de las densidades de corriente de intercambio y el η_{100} . Sin embargo, se debe tener en cuenta que los parámetros j_0 y η_{100} están influenciados por la superficie electroquímicamente activa que participa en la reacción, mientras que la energía de activación responde exclusivamente a la composición del metal empleado. Por tanto, es posible que el electrodo NiR2 presente una mejor actividad catalítica intrínseca, lo que habrá que confirmar mediante la determinación de la superficie real activa del electrodo.

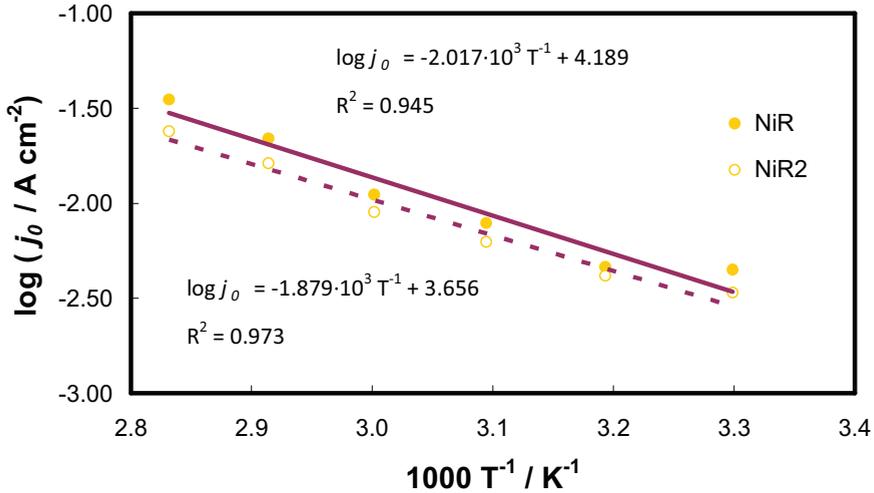


Figura 5.21 Comparación de la representación de Arrhenius para los electrodos NiR y NiR2 en KOH al 30% en peso.

5.1.3.3.b Estudio de las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica de los electrodos NiR2

La Figura 5.22 muestra el espectro de impedancia del electrodo NiR2 en disolución de KOH al 30% en peso a distintos sobrepotenciales catódicos y 50°C (Fig. 5.22.a), y a distintas temperaturas y un sobrepotencial de -20 ± 4 mV (Fig. 5.20.b). Como se observa en la Figura 5.22.a, al aumentar el sobrepotencial catódico los diámetros de los semicírculos deformados capacitivos del diagrama de Nyquist disminuyen, indicando que ambos están relacionados con las cinéticas del proceso de evolución de hidrógeno [7]. Este hecho también se confirma con el estudio del efecto de la temperatura, en la Figura 5.22.b, dado que ambos semicírculos deformados capacitivos disminuyen con el incremento de la temperatura. Por tanto, de forma análoga al estudio de impedancia realizado sobre el electrodo NiR, es posible emplear el circuito eléctrico equivalente de dos constantes de tiempo en paralelo, (2TP, ver Figura 5.10), para modelar la respuesta de impedancia del electrodo NiR2 en disolución de KOH al 30% en peso. Para las impedancias obtenidas a los sobrepotenciales catódicos más altos, donde solo se registra una constante de tiempo, se ha empleado el circuito 1T (Fig. 5.11). Como se ha comentado anteriormente, el circuito eléctrico equivalente 2TP relaciona los fenómenos a altas frecuencias con la

transferencia de carga de la reacción de evolución del hidrógeno, mientras que los fenómenos a bajas frecuencias se asocian a la adsorción del intermedio MH_{ads} sobre la superficie electródica [7,24,36,37].

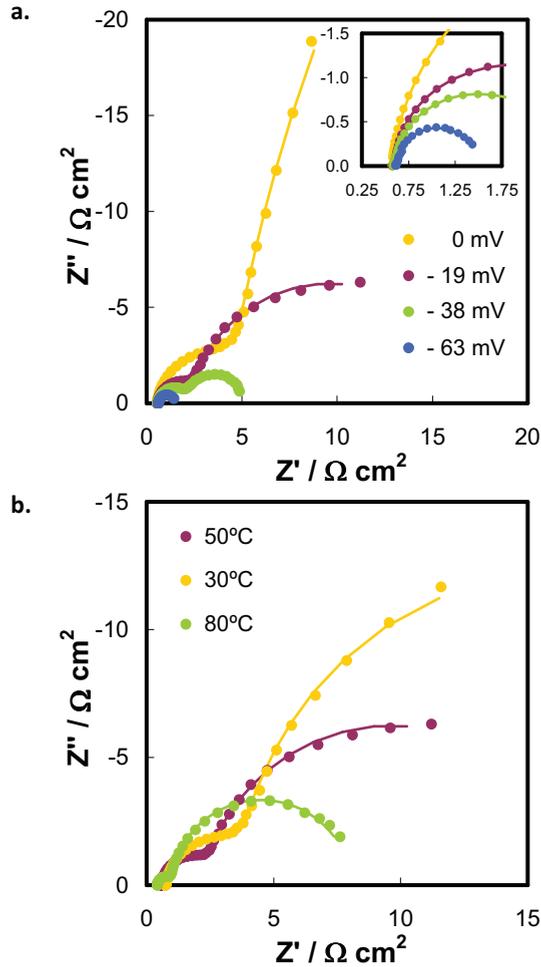


Figura 5.22 Representación de Nyquist de los registros de impedancia obtenidos sobre el electrodo NiR2 en KOH al 30% en peso: **a.** Distintos sobrepotenciales y 50°C (Efecto del sobrepotencial) y **b.** Distintas temperaturas y $\eta = -20 \pm 4$ mV. (Efecto de la temperatura). Símbolos: datos experimentales. Líneas: datos del modelo.

La Tabla 5.9 muestra los valores de los distintos parámetros de los circuitos eléctricos equivalentes 2TP y 1T, obtenidos mediante el ajuste CNLS de los datos experimentales.

Tabla 5.9 Parámetros del circuito eléctrico equivalente obtenidos a partir del ajuste CNLS de los datos experimentales de la respuesta de impedancia del electrodo NiR2 en KOH al 30% en peso

| Parámetros | 30°C | | | |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | 0 | -0.024 | -0.043 | -0.075 |
| η / V | | | | |
| χ^2 | $5.54 \cdot 10^{-4}$ | $2.79 \cdot 10^{-4}$ | $2.53 \cdot 10^{-4}$ | $6.71 \cdot 10^{-4}$ |
| $R_s / \Omega \text{ cm}^2$ | 0.76 | 0.77 | 0.80 | 0.81 |
| $R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$ | 4.85 | 4.24 | 3.29 | 1.36 |
| $Q_1 / \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^\phi$ | 0.499 | 0.372 | 0.258 | 0.165 |
| ϕ_1 | 0.89 | 0.92 | 0.93 | 0.92 |
| $C_{dl} / F \text{ cm}^{-2}$ | 0.435 | 0.329 | 0.227 | 0.135 |
| $R_p / \Omega \text{ cm}^2$ | 95.0 | 23.0 | 4.7 | - |
| $C_p / F \text{ cm}^{-2}$ | 2.27 | 2.77 | 3.94 | - |
| f_r | 21752 | 16431 | 11363 | 6736 |
| τ_1 / s | 2.11 | 1.39 | 0.75 | 0.18 |
| τ_2 / s | 215.4 | 63.5 | 18.4 | - |

| η / V | 50°C | | | |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | 0 | -0.019 | -0.038 | -0.072 |
| χ^2 | $3.11 \cdot 10^{-4}$ | $5.12 \cdot 10^{-4}$ | $1.81 \cdot 10^{-4}$ | $1.41 \cdot 10^{-3}$ |
| $R_s / \Omega \text{ cm}^2$ | 0.56 | 0.59 | 0.60 | 0.62 |
| $R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$ | 6.12 | 2.50 | 1.75 | 0.94 |
| $Q_1 / \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^\phi$ | 0.343 | 0.311 | 0.227 | 0.144 |
| ϕ_1 | 0.93 | 0.95 | 0.95 | 0.94 |
| $C_{dl} / F \text{ cm}^{-2}$ | 0.300 | 0.279 | 0.203 | 0.119 |
| $R_p / \Omega \text{ cm}^2$ | 87.1 | 11.6 | 2.7 | - |
| $C_p / F \text{ cm}^{-2}$ | 2.27 | 2.73 | 3.58 | - |
| f_r | 15000 | 13958 | 10142 | 5966 |
| τ_1 / s | 1.84 | 0.70 | 0.36 | 0.11 |
| τ_2 / s | 197.5 | 31.6 | 9.7 | - |

| η / V | 80°C | | | |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | 0 | -0.017 | -0.033 | -0.063 |
| χ^2 | $8.44 \cdot 10^{-4}$ | $5.96 \cdot 10^{-4}$ | $2.25 \cdot 10^{-4}$ | $1.45 \cdot 10^{-3}$ |
| $R_s / \Omega \text{ cm}^2$ | 0.42 | 0.42 | 0.43 | 0.44 |
| $R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$ | 1.87 | 0.76 | 0.47 | 0.37 |
| $Q_1 / \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ s}^\phi$ | 0.262 | 0.249 | 0.196 | 0.114 |
| ϕ_1 | 0.93 | 0.91 | 0.93 | 0.96 |
| $C_{dl} / F \text{ cm}^{-2}$ | 0.216 | 0.193 | 0.153 | 0.098 |
| $R_p / \Omega \text{ cm}^2$ | 44.5 | 6.7 | 1.5 | 0.2 |
| $C_p / F \text{ cm}^{-2}$ | 1.75 | 1.83 | 2.48 | 4.33 |
| f_r | 10810 | 9639 | 7643 | 4884 |
| τ_1 / s | 0.40 | 0.15 | 0.07 | 0.04 |
| τ_2 / s | 77.8 | 12.2 | 3.8 | 0.8 |

Atendiendo al parámetro χ^2 puede afirmarse que los circuitos eléctricos equivalentes empleados modelan correctamente la respuesta experimental registrada. Este hecho se corrobora en las representaciones de la Figura 5.22, en las que la

respuesta del modelo (líneas) reproduce perfectamente los espectros experimentales (símbolos). Para identificar y confirmar los parámetros del circuito con dichos fenómenos físicos es necesario estudiar la evolución de los mismos con el sobrepotencial catódico empleado, del mismo modo que se ha realizado para el electrodo NiR. En la Figura 5.23 se compara la evolución con el sobrepotencial de los principales parámetros del circuito eléctrico equivalente 2TP para los electrodos NiR y NiR2 a 80°C. Al resto de temperaturas de ensayo la evolución de los distintos parámetros con el sobrepotencial es del mismo tipo. En primer lugar, la Fig. 5.23.a representa la evolución de los parámetros del elemento de fase constante CPE_1 . Como se observa, el electrodo NiR2 se comporta de manera análoga al NiR. La capacitancia C_{dl} y la resistencia R_{ct} , representadas en la Figura 5.23.b, disminuyen con el sobrepotencial catódico aplicado. Tal y como se ha comentado, este comportamiento es típico del fenómeno de transferencia de carga sobre la superficie del electrodo. El electrodo NiR2 presenta valores ligeramente inferiores de C_{dl} y superiores de R_{ct} comparado con el NiR, lo que indica que la transferencia de carga sobre este electrodo se encuentra más desfavorecida y, por tanto, su actividad catalítica es inferior. Por otra parte, la Figura 5.23.c muestra que, mientras la capacitancia C_p aumenta con el sobrepotencial, la resistencia R_p disminuye de manera rápida. Este tipo de evolución de los parámetros C_p - R_p es del mismo orden para ambos electrodos y está asociada a los fenómenos de adsorción del intermedio MH_{ads} sobre la superficie del electrodo [7,24,36,37]. Por tanto, es posible afirmar que el circuito eléctrico equivalente 2TP permite modelar de forma correcta los espectros EIS obtenidos sobre el electrodo NiR2. La similitud del comportamiento de la respuesta de impedancia en ambos electrodos tipo Raney indica que la reacción de evolución de hidrógeno tiene lugar a través del mismo mecanismo, puesto que son materiales muy parecidos en cuanto a composición y morfología superficial. Por tanto, es posible extrapolar para el electrodo NiR2 todas las conclusiones extraídas en el estudio del electrodo NiR. Las constantes de tiempo τ_1 , asociadas al semicírculo relacionado con la transferencia de carga, son del mismo orden de magnitud para ambos electrodos, lo que indica que las actividades catalíticas son similares, tal y como se deduce del estudio mediante curvas de polarización.

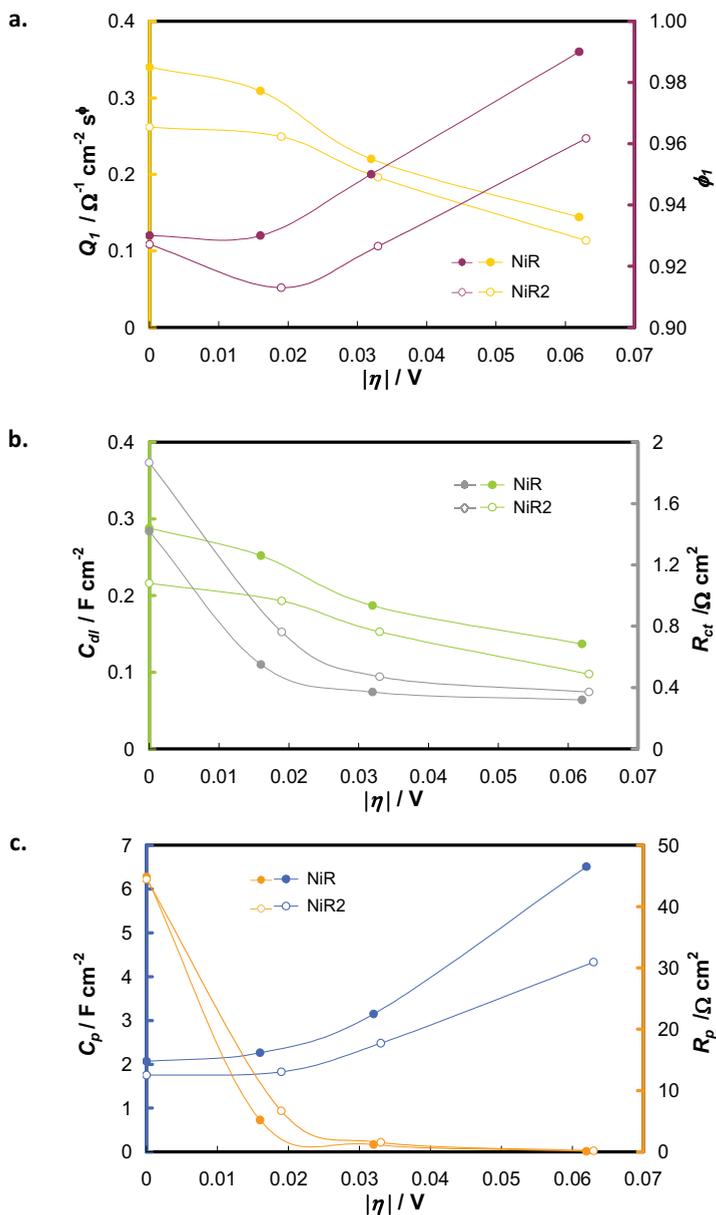


Figura 5.23 Evolución de los distintos parámetros del circuito eléctrico equivalente 2TS con el sobrepotencial catódico aplicado para los electrodos NiR y NiR2 en KOH al 30% en peso y 80°C: **a.** Q_t y ϕ_1 ; **b.** C_{dl} y R_{ct} ; y **c.** C_p y R_p .

La Figura 5.24 presenta los factores de rugosidad de los electrodos NiR y NiR2, determinados de acuerdo con la expresión (5.14). Como se observa, el electrodo NiR2

presenta el mismo comportamiento que el electrodo NiR, es decir, la rugosidad superficial disminuye a medida que aumenta el sobrepotencial catódico debido a la intensificación del burbujeo, que provoca el bloqueo de la estructura porosa. Además, también para este caso, incrementos en la temperatura provocan la disminución de la rugosidad superficial, como consecuencia de la disminución de la resistencia a la transferencia de carga. De la Figura 5.24 también se deduce que el electrodo NiR2 presenta una rugosidad superficial inferior, lo que se debe a su estructura de grietas menos profundas y estrechas, originada por una menor inmersión del zinc dentro de la matriz de níquel.

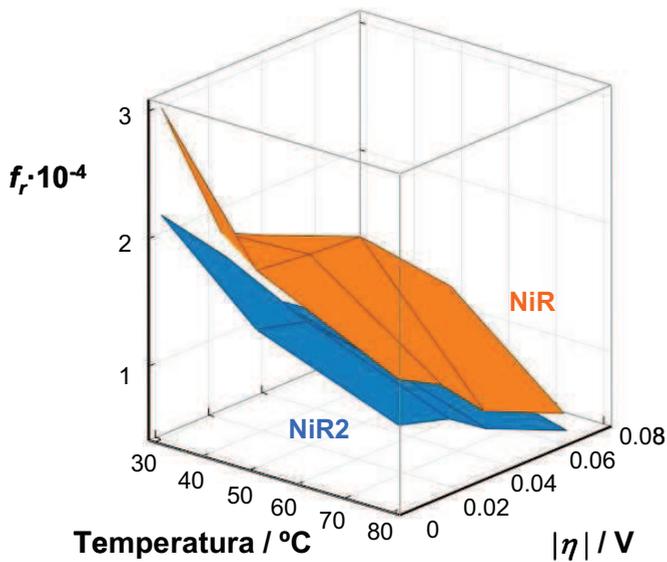


Figura 5.24 Evolución de la rugosidad superficial con el sobrepotencial catódico aplicado para el electrodo NiR y NiR2 en KOH al 30% en peso a distintas temperaturas.

Del presente estudio puede concluirse que la actividad catalítica aparente del electrodo NiR2 es inferior a la del NiR, lo que responde exclusivamente a una disminución de la superficie de electrodo electroquímicamente activa (menor f_r). El valor inferior de energía de activación del electrodo NiR2 sugiere una mejora en la actividad catalítica intrínseca de este material. En efecto, si se corrigen las densidades de corriente de intercambio obtenidas con respecto al área electroquímica real, es decir, $j_0 \cdot f_r^{-1}$, se obtiene que el electrodo NiR2 presenta una densidad de corriente de intercambio corregida mayor que la del electrodo NiR (a 50°C , $4.2 \cdot 10^{-4} \text{ mA cm}^{-2}$ frente

a $3.9 \cdot 10^{-4} \text{ mA cm}^{-2}$, respectivamente). Esta mejora en la actividad catalítica intrínseca del electrocatalizador NiR2 puede deberse a su mayor contenido en níquel, que es el material más noble y, por tanto, manifiesta una mayor actividad catalítica para la REH.

5.1.3.3.c Mecanismo de la REH sobre los electrodos NiR2

De los resultados obtenidos a partir de las curvas de polarización de estado estacionario y del registro de impedancia electroquímica se ha deducido que la REH sobre los electrodos NiR2 tiene lugar a través del mecanismo de Volmer-Heyrovsky, siendo la etapa de Heyrovsky la que controla la REH en prácticamente todo el rango de sobrepotenciales. Procediendo de forma análoga a lo realizado para el electrodo NiR en el punto 5.1.2.3.c del presente trabajo, aplicando la ecuación (5.15) a los datos experimentales del electrodo NiR2 se ha obtenido la representación de la Figura 5.25. La linealidad de la representación obtenida en la Figura 5.25 confirma que el mecanismo de reacción supuesto es adecuado. A partir del ajuste lineal de la representación de la Figura 5.25 se han determinado los parámetros cinéticos que se recopilan en la Tabla 5.10.

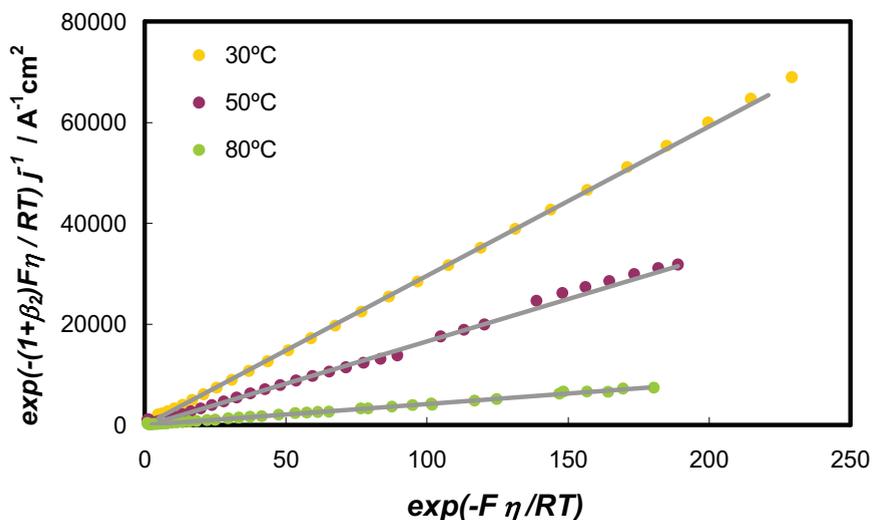


Figura 5.25 Representación y ajuste lineal de la ecuación (5.15), modelo de Heyrovsky, para el electrodo NiR2 en KOH al 30% en peso y distintas temperaturas.

Del estudio de la Tabla 5.10 es posible concluir acerca del efecto de la temperatura sobre la REH. Como ocurría para el caso del electrodo NiR, el coeficiente cinético de la

etapa limitante de la velocidad del proceso, k_2 , aumenta con la temperatura, mientras que la electro-reducción de las moléculas de H_2O sobre la superficie del electrodo se dificulta a las temperaturas más altas. Si se determina la energía de activación, E_a , a partir de los coeficientes cinéticos k_2 , se obtiene un valor de 34.0 kJ mol^{-1} , próximo al determinado mediante los valores de j_0 , lo que confirma la suposición de mecanismo realizada.

Tabla 5.10 Parámetros cinéticos obtenidos para el electrodo NiR2 en KOH al 30% en peso a partir de la consideración de la etapa de Heyrovsky como *rds*

| Temperatura °C | $K = k_1/k_{-1}$ | $k_2 \cdot 10^8$ $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ |
|-------------------|------------------|--|
| 30 | 1.10 | 1.74 |
| 40 | 1.14 | 2.27 |
| 50 | 2.15 | 3.23 |
| 60 | 1.95 | 4.71 |
| 70 | 1.47 | 7.39 |
| 80 | 1.18 | 12.69 |

Si se comparan los resultados de la Tabla 5.5 (obtenidos para el electrodo NiR) con los de la Tabla 5.10, resulta especialmente interesante el hecho de que el parámetro K es ligeramente superior a todas las temperaturas para el electrodo NiR2. Puesto que el parámetro K representa la relación de coeficientes cinéticos de la reacción de Volmer, el efecto del área superficial real se anula en este término. Por tanto, puede afirmarse que la reacción de Volmer está favorecida en los electrodos NiR2, lo que concuerda con el menor valor de energía de activación determinado para este electrodo que supone una mejora de la actividad catalítica intrínseca. Este hecho se observa más fácilmente en la representación de la Figura 5.26, en la que se compara el grado de recubrimiento a un sobrepotencial de -50 mV , $\theta_{H/50}$, para los electrodos NiR y NiR2 a las distintas temperaturas de operación. Como se observa, el parámetro $\theta_{H/50}$ es en todos los casos ligeramente mayor para el electrodo NiR2, indicando que el pseudo-equilibrio de la reacción de Volmer está desplazado hacia la producción de la especie adsorbida como consecuencia de una desorción más rápida. El gráfico de la Figura 5.27 representa las curvas de Tafel del electrodo NiR2 en disolución de KOH al

30% en peso y distintas temperaturas, junto con los resultados obtenidos mediante el modelo de Heyrovsky. Como puede comprobarse el modelo se ajusta correctamente a los datos experimentales, confirmándose la hipótesis del mecanismo de reacción realizada.

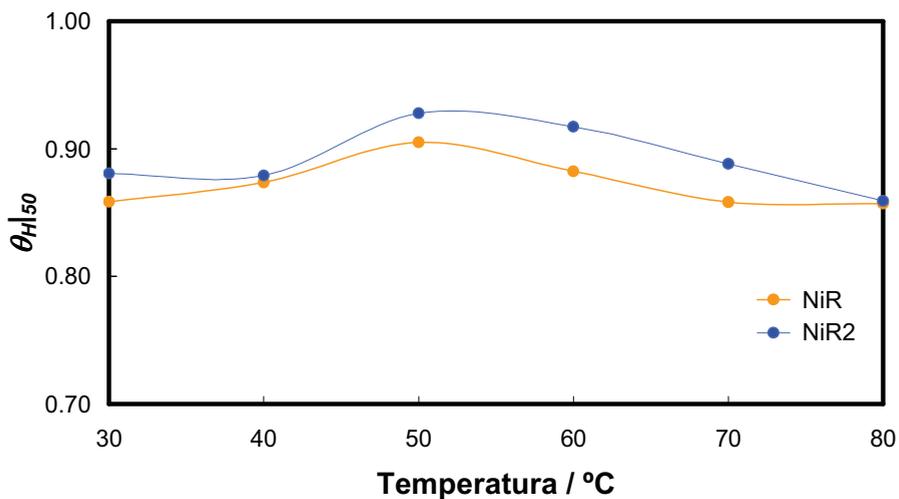


Figura 5.26 Efecto de la temperatura sobre el grado de recubrimiento de hidrógeno para un sobrepotencial de -50 mV, $\theta_{H/50}$, para los electrodos NiR y NiR2 en KOH al 30% en peso.

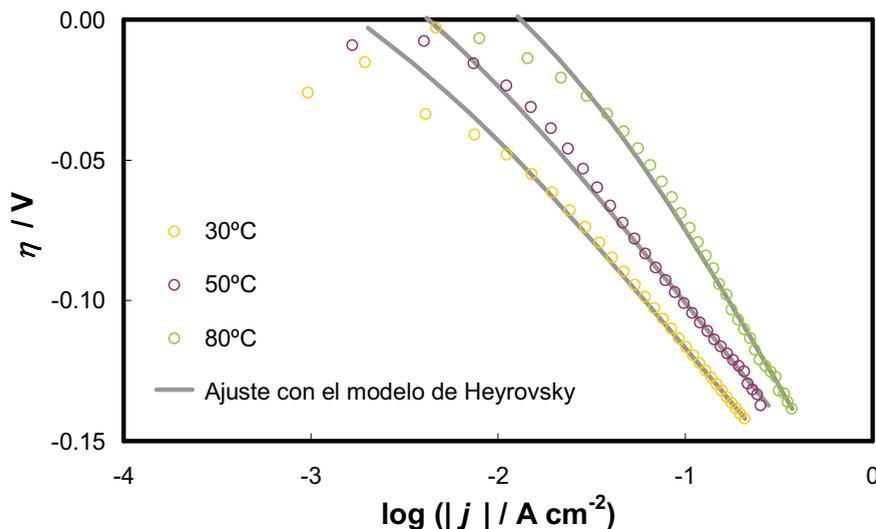


Figura 5.27 Representación de Tafel de las curvas de polarización de estado estacionario registradas sobre el electrodo NiR2 en KOH al 30% en peso a distintas temperaturas. Ajuste mediante el modelo de Heyrovsky.

5.1.4 Electroodos NiCo-Raney (NiCoR)

5.1.4.1 Introducción

Como se ha comentado, la actividad catalítica intrínseca para la reacción de evolución de hidrógeno puede incrementarse mediante la modificación de la composición superficial de los metales electródicos mediante aleación [38]. Esta mejora se ha logrado en materiales de base Ni a partir de la formación de aleaciones como, por ejemplo: NiCo [15,40,47,53-55]; LaNi₅/NiS [56]; NiMo [6,24,50]; NiW[24,57,58]; NiFe[24,36,39,59]. Todos estos materiales presentaron actividades catalíticas superiores a la del Ni puro. De entre los diferentes metales de aleación, el Co es particularmente interesante debido a sus propiedades magnéticas y electroquímicas, que han propiciado su uso en otros campos de la ciencia. Atendiendo a la excelente estabilidad y actividad hacia la REH evidenciada en las referencias bibliográficas [40,47,53-55], se optó por incorporar el Co en los depósitos de Ni tipo Raney (NiR), entre las distintas posibilidades de aleación del Ni.

5.1.4.2 Síntesis de los electrodos NiCoR

Los electrodos NiCoR se sintetizaron mediante electrodeposición galvanostática en las mismas condiciones en que se llevó a cabo la fabricación de los electrodos NiR, pero añadiendo al baño de electrodeposición distintas cantidades de CoSO₄·7(H₂O). La Tabla 5.11 muestra las condiciones de operación empleadas para la obtención de cada uno de los electrodos de níquel-cobalto, así como la nomenclatura que será utilizada en el análisis.

Tabla 5.11 Condiciones de operación empleadas en el desarrollo de los electrodos NiCoR

| Composición Baño Base | | g L ⁻¹ |
|---------------------------------------|--|-------------------|
| NiSO ₄ 6(H ₂ O) | | 330 |
| NiCl ₂ 6(H ₂ O) | | 45 |
| H ₃ BO ₃ | | 37 |
| ZnCl ₂ | | 20 |

| Contenido de Cobalto en Baño Base | | |
|-----------------------------------|---|-------------|
| Electrodo | g L ⁻¹ CoSO ₄ 7(H ₂ O) | Ni/Co ratio |
| NiCoR1 | 2.0 | 42.4 |
| NiCoR2 | 23.85 | 3.6 |
| NiCoR3 | 47.7 | 1.8 |
| NiCoR4 | 71.6 | 1.2 |
| NiCoR5 | 95.4 | 0.9 |
| NiCoR6 | 190.8 | 0.4 |

| Condiciones de Operación | |
|---|-----|
| Temperatura / °C | 50 |
| Densidad de Corriente / mA cm ⁻² | 50 |
| Tiempo / min | 60 |
| pH | 4.5 |

5.1.4.3 Caracterización Superficial de los electrodos NiCoR

Tras el proceso de síntesis se procedió al estudio de los electrodos mediante técnicas de análisis de superficies, de forma análoga a lo realizado para los otros electrodos tipo Raney. Las superficies electródicas logradas se caracterizaron mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido (SEM), y la composición superficial se determinó mediante análisis de energías dispersivas de rayos X (EDX). La Figura 5.28 muestra las micrografías superficiales de los electrodos NiCoR sintetizados de acuerdo con las condiciones de la Tabla 5.11. Como puede observarse, a medida que aumenta el contenido de cobalto en el baño, el porcentaje de grietas de la superficie va disminuyendo, quedando solo las grietas más gruesas. Del mismo modo, el aumento de la concentración de cobalto en el baño provoca la formación de granos globulares, que dominan la morfología estructural a ratios Ni/Co inferiores a la unidad.

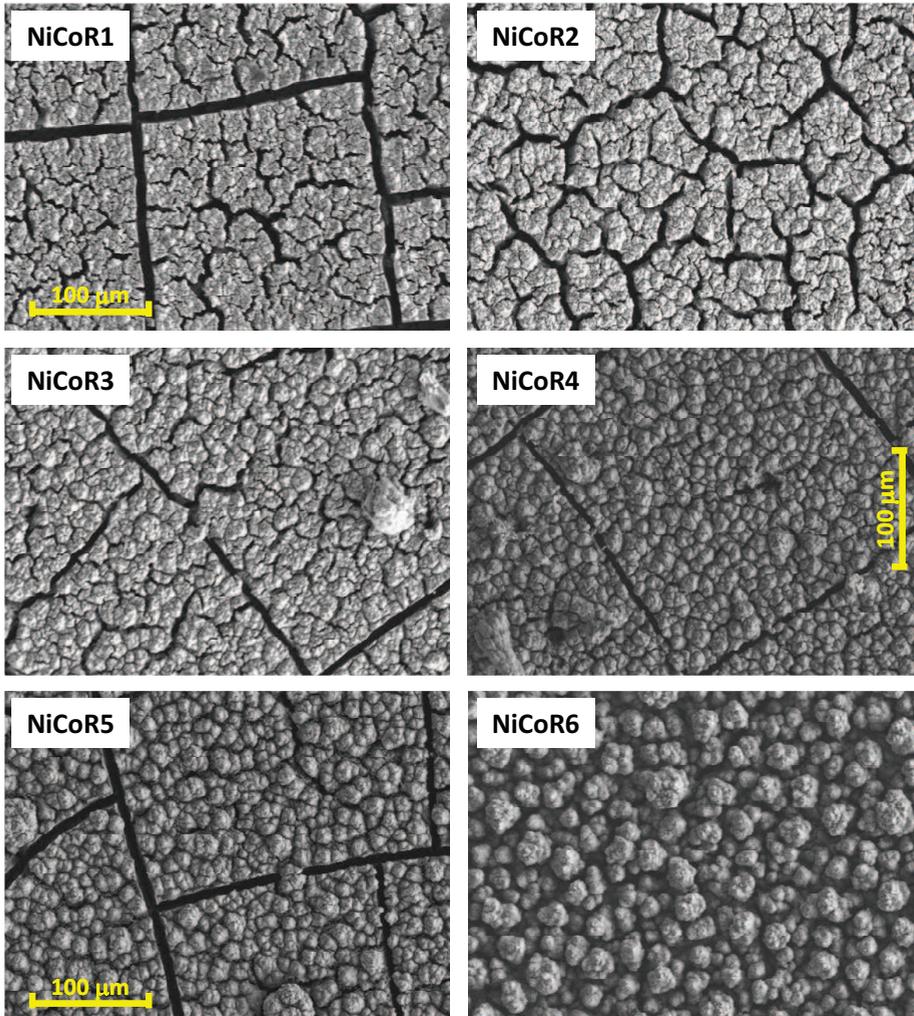


Figura 5.28 Micrografías superficiales de los electrodos NiCoR tras el ataque alcalino.

La Tabla 5.12 muestra las composiciones superficiales de los electrodepósitos desarrollados, obtenidas mediante el análisis EDX. Como se observa, a medida que aumenta la concentración de Co en el baño, el contenido de este elemento en el depósito también se incrementa. Sin embargo, el ratio Ni/Co en el depósito siempre es considerablemente superior al del baño de electrodeposición. Consecuentemente, todos los electrodos obtenidos presentan un mayor contenido en Ni que en Co ($\text{Ni/Co} > 1$). Intentos por lograr materiales tipo Raney más ricos en Co, mediante adición de mayores concentraciones de la sal de Co a los baños de electrodeposición,

dieron lugar a estructuras débiles, que se desprendían fácilmente de la superficie del material sustrato pretratado. Esto puede ser debido a la alta concentración de los baños empleados, que incrementa la viscosidad del electrolito, afectando a la correcta distribución de las especies iónicas sobre la superficie del sustrato. Por tanto, el máximo porcentaje de Co obtenido en condiciones de adherencia adecuadas es el correspondiente al electrodo NiCoR6. Al igual que para el resto de depósitos tipo Raney, el zinc residual que se cuantifica en el análisis EDX se corresponde con el ocluido bajo una capa de Ni o NiCo. Como se deduce de la Tabla 5.12, el porcentaje de zinc remanente es del mismo orden que el obtenido para los electrodos NiR. Esto se explica debido a que, al igual que ocurría para la deposición Ni-Zn, la deposición Co-Zn también se clasifica como anómala, siendo el material menos noble, el Zn, el que se deposita preferentemente [19]. No obstante, a medida que disminuye el ratio Ni/Co en el baño, el porcentaje de zinc en la superficie se reduce ligeramente, como consecuencia de las altas concentraciones de iones Co presentes en el baño.

Tabla 5.12 Composición superficial de los electrodepósitos NiCoR

| Electrodo | Ni/Co ratio (baño) | % atómico | | | Ni/Co ratio (depósito) |
|-----------|--------------------|-----------|------|------|------------------------|
| | | Ni | Co | Zn | |
| NiCoR1 | 42.4 | 56.1 | 1.9 | 42.0 | 29.5 |
| NiCoR2 | 3.6 | 56.5 | 2.7 | 40.8 | 20.9 |
| NiCoR3 | 1.8 | 54.4 | 3.3 | 42.3 | 16.5 |
| NiCoR4 | 1.2 | 55.8 | 6.0 | 38.2 | 9.3 |
| NiCoR5 | 0.9 | 54.5 | 10.5 | 35.0 | 5.2 |
| NiCoR6 | 0.4 | 50.7 | 21.5 | 27.8 | 2.4 |

5.1.4.4 Caracterización Electroquímica de los electrodos NiCoR

5.1.4.4.a Estudio de las curvas de polarización de estado estacionario de los electrodos NiCoR

El estudio electroquímico se realizó sobre los electrodos NiCoR2, NiCoR4 y NiCoR6, con la finalidad de abarcar todo el rango de composiciones de cobalto obtenidas, asumiéndose que el resto de materiales manifestará comportamientos

intermedios dentro del rango estudiado. La Figura 5.29 presenta las curvas de polarización de estado estacionario de tres de los electrodos NiCoR seleccionados, obtenidas en disolución de KOH al 30% en peso y 50°C. A modo de comparación se presenta la curva obtenida en las mismas condiciones para el electrodo NiR. Como se observa, el electrodo NiCoR6 presenta la actividad catalítica aparente más baja, puesto que para un mismo valor de sobrepotencial, reporta densidades de corriente inferiores. Por otra parte, parece claro que a bajos sobrepotenciales catódicos el mejor electrodo es el de NiR, tendencia que no se observa de forma clara a los sobrepotenciales más catódicos, donde el burbujeo de hidrógeno vigoroso enmascara el registro correcto de los datos.

La Tabla 5.13 muestra los parámetros cinéticos obtenidos a partir de las curvas de polarización de estado estacionario para los electrodos NiCoR seleccionados. Como se observa en la misma, los valores de las pendientes de Tafel y de los coeficientes de transferencia de carga se aproximan a los teóricos cuando la reacción de evolución de hidrógeno se lleva a cabo a partir del mecanismo de Volmer seguido de la desorción electroquímica (Heyrovsky), es decir, son próximos a 120 mV dec^{-1} y 0.5, respectivamente, al igual que ocurría para el resto de electrodos tipo Raney.

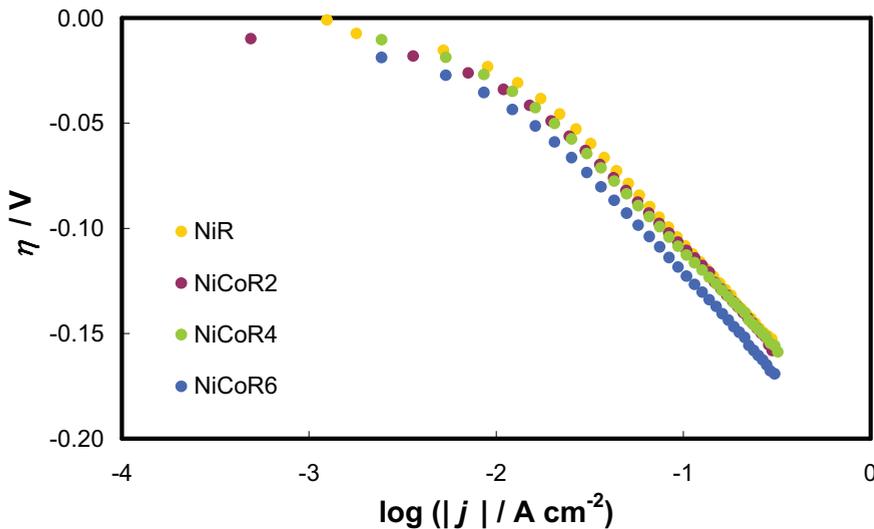


Figura 5.29 Representación de Tafel de las curvas de polarización de estado estacionario registradas sobre los electrodos NiR y NiCoR en KOH al 30% en peso a 50°C.

Tabla 5.13 Parámetros cinéticos obtenidos del estudio de las curvas de polarización sobre los electrodos NiCoR en KOH al 30% en peso

| Electrodo NiCoR2 | Temperatura / °C | | | | | |
|----------------------------|------------------|------|------|------|-------|-------|
| | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| $b / \text{mV dec}^{-1}$ | 75.1 | 76.8 | 95.1 | 92 | 112.1 | 112.1 |
| α | 0.80 | 0.81 | 0.67 | 0.72 | 0.61 | 0.62 |
| $j_0 / \text{mA cm}^{-2}$ | 2.9 | 3.5 | 6.9 | 11.2 | 20.6 | 24.3 |
| $ \eta_{100} / \text{mV}$ | 117 | 112 | 109 | 102 | 88 | 68 |
| NiCoR4 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| $b / \text{mV dec}^{-1}$ | 72.1 | 75.9 | 90.8 | 99.4 | 99.4 | 112.7 |
| α | 0.83 | 0.82 | 0.71 | 0.66 | 0.68 | 0.62 |
| $j_0 / \text{mA cm}^{-2}$ | 2.5 | 3.1 | 6.0 | 9.68 | 12.4 | 20.2 |
| $ \eta_{100} / \text{mV}$ | 115 | 115 | 111 | 107 | 90 | 80 |
| NiCoR6 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| $b / \text{mV dec}^{-1}$ | 76.7 | 87.6 | 92.5 | 95.2 | 95.8 | 101.1 |
| α | 0.78 | 0.71 | 0.69 | 0.69 | 0.71 | 0.69 |
| $j_0 / \text{mA cm}^{-2}$ | 2.3 | 4.0 | 4.9 | 6.8 | 9.2 | 13.8 |
| $ \eta_{100} / \text{mV}$ | 127 | 125 | 121 | 111 | 99 | 87 |

Para facilitar el estudio comparativo de los resultados obtenidos se ha representado, por un lado, el parámetro η_{100} (Figura 5.30) y, por otro, la densidad de corriente de intercambio, j_0 , (Figura 5.31) para los electrodos NiCoR seleccionados a las distintas temperaturas de trabajo. En ambas representaciones se han incluido los resultados obtenidos con el electrodo NiR, a fin de comparar los resultados. De la Figura 5.30 se deduce que, a medida que aumenta el contenido en Co en el depósito, el sobrepotencial necesario para alcanzar una densidad de corriente de -100 mA cm^{-2} aumenta, disminuyendo, por tanto, la actividad catalítica aparente de los electrodos y postulándose como mejor electrocatalizador el NiR, desprovisto de Co. Del estudio de las densidades de corriente de intercambio de la Figura 5.31 se obtiene que este parámetro disminuye a medida que aumenta el contenido en Co, lo que se traduce en una disminución de la actividad catalítica aparente de la aleación NiCoR. Los valores más elevados de densidad de corriente de intercambio se registran para el electrodo NiR, siendo las diferencias con respecto a los electrodos NiCoR más grandes a las temperaturas más altas.

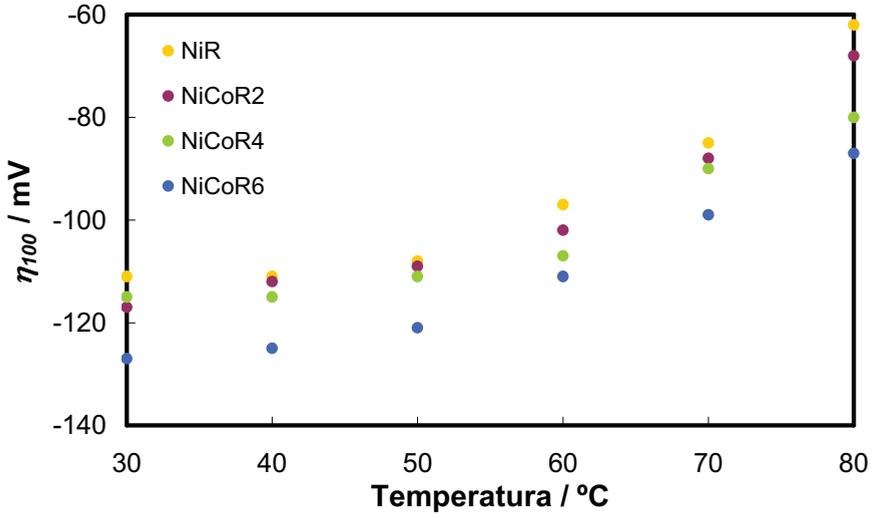


Figura 5.30 Comparación del sobrepotencial a una corriente de -100 mA cm^{-2} , η_{100} , para los electrodos NiR y NiCoR en KOH al 30% en peso a distintas temperaturas.

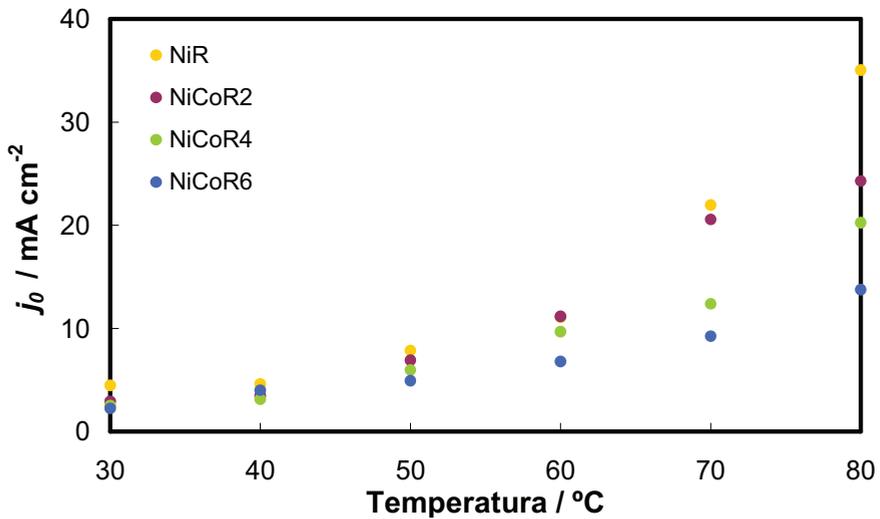


Figura 5.31 Comparación de las densidades de corriente de intercambio, j_0 , para los electrodos NiR y NiCoR en KOH al 30% en peso a distintas temperaturas.

A partir de los valores de densidad de corriente de intercambio obtenidos se calcularon, mediante la representación tipo Arrhenius, las energías de activación de los distintos electrodos desarrollados. La Tabla 5.14 presenta las rectas del ajuste de los

valores de $\log j_0$ vs T^{-1} , así como los coeficientes de regresión correspondientes y las energías de activación calculadas a partir de la expresión (5.2).

Tabla 5.14 Energías de Activación de los electrodo NiR y NiCoR en KOH al 30% en peso

| Electrodo | | $E_a / \text{kJ mol}^{-1}$ |
|-----------|---|----------------------------|
| NiR | $\log j_0 = -2.017 \cdot 10^3 \cdot T^{-1} + 4.189; R^2 = 0.945$ | 38.6 |
| NiCoR2 | $\log j_0 = -2.178 \cdot 10^3 \cdot T^{-1} + 4.588; R^2 = 0.974$ | 41.7 |
| NiCoR4 | $\log j_0 = -1.998 \cdot 10^3 \cdot T^{-1} + 3.948; R^2 = 0.984$ | 38.3 |
| NiCoR6 | $\log j_0 = -1.5811 \cdot 10^3 \cdot T^{-1} + 2.595; R^2 = 0.987$ | 30.3 |

Como se observa en la Tabla 5.14 las energías de activación obtenidas se encuentran próximas a las postuladas en la literatura científica cuando Heyrovsky es *rd*s [15,25,29,30]. La energía de activación más baja obtenida es la que presenta el electrodo NiCoR6, en contraposición a los peores valores de j_0 y η_{100} determinados sobre este electrodo. La Figura 5.32, que representa la evolución de la energía de activación con el contenido en Co superficial del depósito NiCoR, muestra que la energía de activación se reduce a partir de un contenido en Co superior al 5% atómico. Este fenómeno puede deberse a una mejora de la actividad catalítica intrínseca de estos materiales como consecuencia del sinergismo entre las propiedades del Ni y del Co, evidenciada en las referencias bibliográficas [53,55]. Contenidos en Co iguales o inferiores al 5% atómico manifiestan energías de activación ligeramente más elevadas. Esto puede deberse a que el efecto sinérgico no se produce en estos rangos de composición, y el cobalto superficial presenta una actividad catalítica intrínseca para la REH ligeramente inferior a la del níquel. A pesar del efecto positivo de las aleaciones NiCoR4 y NiCoR6 sobre la actividad catalítica intrínseca, las actividades aparentes registradas para estos materiales son inferiores a las del electrodo NiR, desprovisto de Co. Este hecho puede deberse a que la presencia de Co durante el proceso de electrodeposición afecta a la superficie activa final del electrodo. Efectivamente, en las micrografías de la Figura 5.28 se ha registrado una alteración de la morfología superficial. No obstante, es necesario recurrir al estudio de espectroscopía de impedancia electroquímica para concluir acerca de la actividad catalítica intrínseca y aparente de las aleaciones NiCoR sintetizadas.

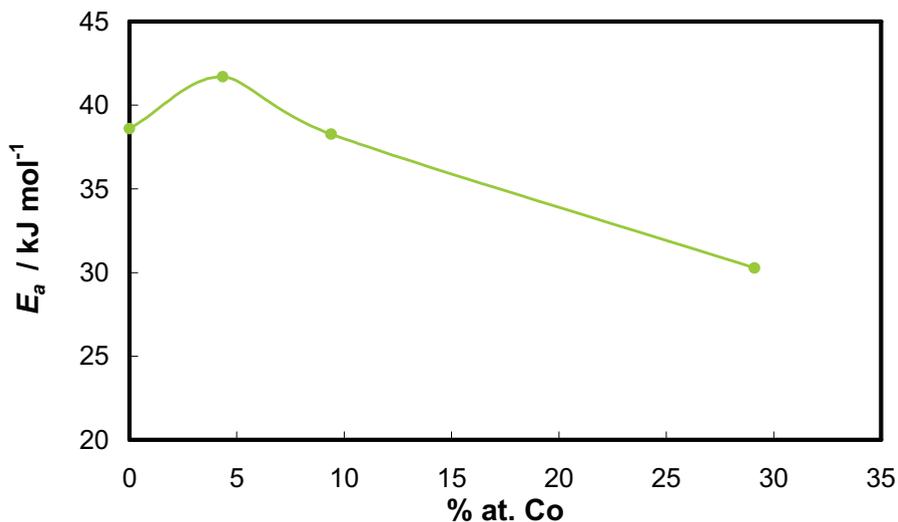


Figura 5.32 Evolución de la energía de activación de los electrodos NiCoR en KOH al 30% en peso en función del contenido en Co.

5.1.4.4.b Estudio de las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica de los electrodos NiCoR

A continuación, se muestra el estudio de impedancia realizado sobre los distintos electrodos NiCoR. En la Figura 5.33 se representan los diagramas de Nyquist obtenidos sobre los electrodos NiCoR seleccionados en disolución de KOH al 30% en peso, en las mismas condiciones de operación. Como se observa, la respuesta de impedancia se caracteriza por dos semicírculos deformados, esto es, dos constantes de tiempo. Todos los electrodos manifiestan comportamientos muy similares entre sí. La Figura 5.34 muestra la evolución de la respuesta de los diagramas de Nyquist en disolución de KOH al 30% en peso sobre el electrodo NiCoR6, que es el de mayor contenido en Co y que posee la morfología superficial más distinta, en función del sobrepotencial aplicado (Fig. 5.34.a) y de la temperatura (Fig. 5.34.b). Como puede observarse, el diámetro de ambos semicírculos deformados capacitivos disminuye con el sobrepotencial catódico aplicado y con la temperatura, indicando que ambos semicírculos están relacionados con las cinéticas de la REH [7], al igual que sucedía para los electrodos NiR, NiR2 y el resto de electrodos NiCoR. Por tanto, el ajuste experimental de la respuesta de impedancia puede llevarse a cabo empleando el

circuito eléctrico equivalente de dos constantes de tiempo en paralelo (2TP), con la finalidad de asignar los fenómenos observados a altas y bajas frecuencias a procesos físicos reales.

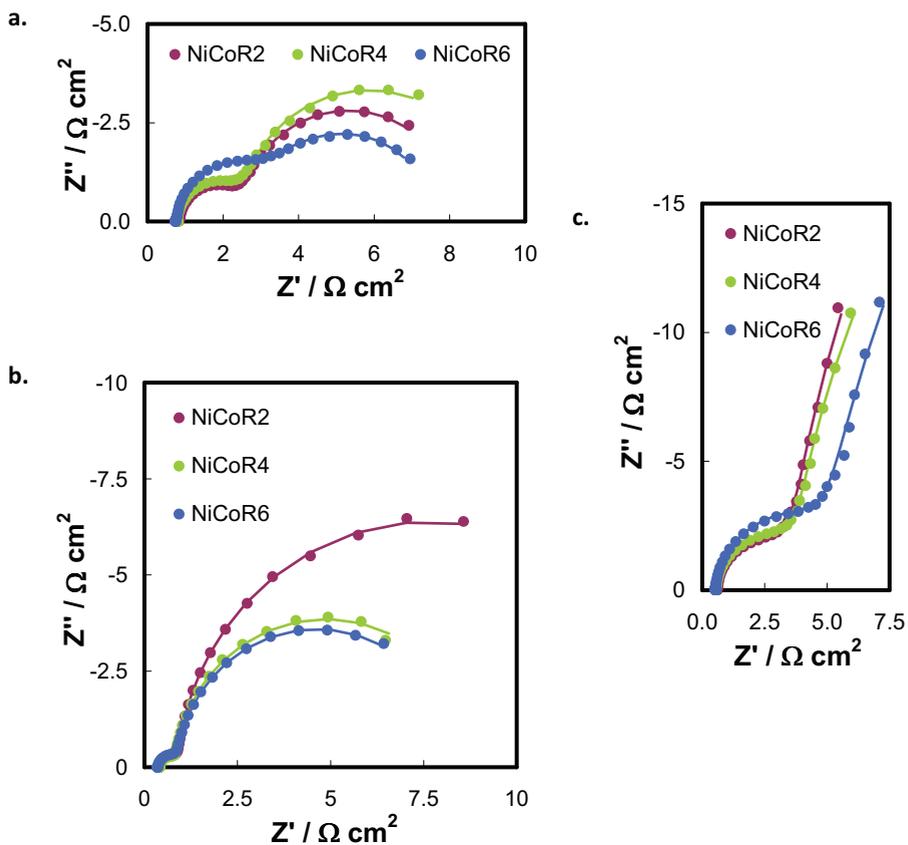


Figura 5.33 Representación de Nyquist de los registros de impedancia obtenidos sobre los distintos electrodos NiCoR en KOH al 30% en peso: **a.** $\eta = -40 \pm 1 \text{ mV}$ y 30°C ; **b.** $\eta = -20 \pm 4 \text{ mV}$ y 80°C ; y **c.** $\eta = 0 \text{ mV}$ y 50°C . Símbolos: datos experimentales. Líneas: datos del modelo.

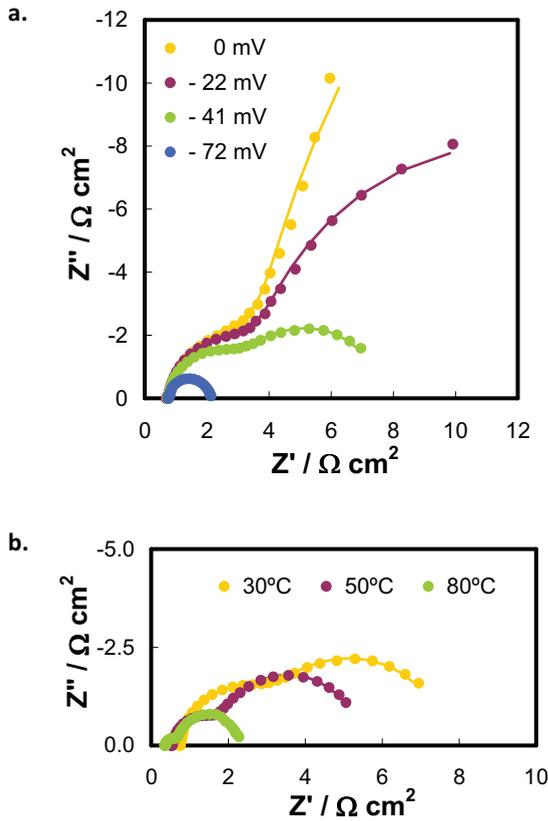


Figura 5.34 Representación de Nyquist de los registros de impedancia obtenidos sobre el electrodo NiCoR6 en KOH al 30% en peso: **a.** Distintos sobrepotenciales y 30°C (Efecto del sobrepotencial) y **b.** Distintas temperaturas y $\eta = -38 \pm 4 \text{ mV}$ (Efecto de la temperatura). Símbolos: datos experimentales. Líneas: datos del modelo.

La Tabla 5.15 recoge los valores de los parámetros del circuito eléctrico equivalente sobre uno de los electrodos caracterizados, el NiCoR6, puesto que las principales conclusiones son perfectamente extrapolables para el resto de los electrodos NiCoR, ya que se obtienen valores muy parecidos tras el ajuste CNLS de la respuesta experimental con el software Zview®.

Tabla 5.15 Parámetros del circuito eléctrico equivalente obtenidos a partir del ajuste CNLS de los datos experimentales de la respuesta de impedancia sobre el electrodo NiCoR6 en KOH al 30% en peso

| Parámetros η/V | 30°C | | | |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | 0 | -0.022 | -0.041 | -0.072 |
| χ^2 | $3.86 \cdot 10^{-4}$ | $2.23 \cdot 10^{-4}$ | $1.56 \cdot 10^{-4}$ | $1.18 \cdot 10^{-3}$ |
| $R_s / \Omega \text{ cm}^2$ | 0.77 | 0.75 | 0.76 | 0.77 |
| $R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$ | 4.95 | 4.34 | 3.25 | 1.35 |
| $Q_1 / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\phi$ | 0.555 | 0.378 | 0.288 | 0.206 |
| ϕ_1 | 0.91 | 0.93 | 0.95 | 0.95 |
| $C_{dl} / \text{F cm}^{-2}$ | 0.506 | 0.340 | 0.264 | 0.183 |
| $R_p / \Omega \text{ cm}^2$ | 40.6 | 14.6 | 3.4 | - |
| $C_p / \text{F cm}^{-2}$ | 2.52 | 2.36 | 2.77 | - |
| τ_2 / s | 0.39 | 0.26 | 0.20 | 0.14 |
| τ_2 / s | 102.1 | 34.4 | 9.5 | - |
| η/V | 50°C | | | |
| | 0 | -0.020 | -0.040 | -0.072 |
| χ^2 | $2.55 \cdot 10^{-4}$ | $1.60 \cdot 10^{-4}$ | $1.43 \cdot 10^{-4}$ | $1.65 \cdot 10^{-3}$ |
| $R_s / \Omega \text{ cm}^2$ | 0.53 | 0.53 | 0.55 | 0.54 |
| $R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$ | 6.35 | 2.86 | 1.61 | 0.94 |
| $Q_1 / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\phi$ | 0.371 | 0.321 | 0.260 | 0.202 |
| ϕ_1 | 0.95 | 0.95 | 0.95 | 0.89 |
| $C_{dl} / \text{F cm}^{-2}$ | 0.339 | 0.292 | 0.230 | 0.146 |
| $R_p / \Omega \text{ cm}^2$ | 55.1 | 16.3 | 3.2 | - |
| $C_p / \text{F cm}^{-2}$ | 2.54 | 2.14 | 2.27 | - |
| τ_2 / s | 0.18 | 0.15 | 0.13 | 0.08 |
| τ_2 / s | 140.0 | 35.0 | 7.3 | - |
| η/V | 80°C | | | |
| | 0 | -0.017 | -0.033 | -0.062 |
| χ^2 | $8.83 \cdot 10^{-4}$ | $2.69 \cdot 10^{-4}$ | $4.39 \cdot 10^{-4}$ | $6.56 \cdot 10^{-4}$ |
| $R_s / \Omega \text{ cm}^2$ | 0.36 | 0.36 | 0.37 | 0.37 |
| $R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$ | 1.64 | 0.77 | 0.41 | 0.36 |
| $Q_1 / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\phi$ | 0.341 | 0.313 | 0.233 | 0.227 |
| ϕ_1 | 0.93 | 0.90 | 0.93 | 0.84 |
| $C_{dl} / \text{F cm}^{-2}$ | 0.289 | 0.235 | 0.185 | 0.126 |
| $C_p / \text{F cm}^{-2}$ | 2.12 | 1.63 | 1.85 | 19.31 |
| $R_p / \Omega \text{ cm}^2$ | 30.6 | 7.1 | 1.5 | 0.05 |
| τ_2 / s | 0.10 | 0.08 | 0.07 | 0.05 |
| τ_2 / s | 64.9 | 11.6 | 2.8 | 0.97 |

Como se observa en los gráficos de las Figuras 5.33 y 5.34, el circuito eléctrico equivalente empleado (líneas) reproduce correctamente la respuesta experimental (símbolos). Del mismo modo, los valores del parámetro χ^2 son inferiores a 10^{-3} en prácticamente todos los casos. Al igual que para los casos anteriores, se ha estudiado

la evolución de los distintos parámetros con el sobrepotencial catódico aplicado y la temperatura. De la Tabla 5.15 se deduce que la capacitancia de la doble capa, C_{dl} , y la resistencia, R_{ct} , disminuyen con el sobrepotencial catódico aplicado. Este comportamiento está relacionado con la transferencia de carga de la REH [7,24,36,37]. A los sobrepotenciales catódicos más altos aplicados a 30 y 50°C se observa que no hay respuesta de los fenómenos de adsorción, lo que indica que la reacción está controlada por la desorción electroquímica, siendo la etapa de Heyrovsky la controlante de la velocidad del proceso [33,38,39]. Por otra parte, la capacitancia C_p y la resistencia R_p poseen tendencias inversamente proporcionales, es decir, mientras que la C_p aumenta con el sobrepotencial, la R_p disminuye rápidamente, comportamiento típico de los fenómenos de adsorción del intermedio MH_{ads} sobre la superficie electródica [7,24,36,37]. Este comportamiento es especialmente evidente a la temperatura de 80°C, puesto que vuelve a aparecer un segundo semicírculo al sobrepotencial más alto aplicado, como consecuencia de la menor adsorción que tiene lugar a altas temperaturas [40]. Por tanto, el circuito eléctrico equivalente 2TP modela correctamente la respuesta de impedancia de los electrodos NiCoR.

Como se ha realizado para los casos anteriores, el factor de rugosidad superficial del electrodo se ha estimado a partir de la comparación de la capacitancia de la doble capa eléctrica del electrodo rugoso con la de un electrodo liso. La capacitancia de la doble capa depende de la composición del metal según la expresión [60]:

$$C_{dl} = \sum_i \theta_{Mi} \cdot C_{dlMi} \quad (5.16)$$

donde θ_{Mi} es el porcentaje de superficie ocupado por el metal M_i , de capacitancia de la doble capa eléctrica C_{dlMi} . En el caso que nos ocupa, puesto que el níquel y el cobalto presentan radios atómicos muy parecidos, los porcentajes de superficie ocupada pueden aproximarse a los porcentajes atómicos de cada uno de los metales en la superficie del electrodo, obtenidos mediante el análisis EDX. Por otra parte, se ha tomado un valor de $20 \mu\text{F cm}^{-2}$ para la C_{dlNi} , mientras que la capacitancia de la doble capa de un electrodo liso policristalino de Co en medio alcalino, C_{dlCo} , presenta un valor de $135 \mu\text{F cm}^{-2}$ [61].

La Tabla 5.16 recoge los valores de los factores de rugosidad determinados para los electrodos NiCoR, a las distintas condiciones de operación. Al igual que para el resto de electrodos tipo Raney caracterizados, la rugosidad superficial disminuye con el sobrepotencial catódico aplicado y con la temperatura. La presencia de cobalto provoca una disminución de la rugosidad superficial, lo que podía intuirse en el estudio de las micrografías superficiales de la Figura 5.28.

Tabla 5.16 Factores de rugosidad de los electrodos NiCoR en KOH al 30% en peso

| NiCoR2 | | | | | |
|---------------|----------|-------|--------|--------|--------|
| 30°C | η/V | 0 | -0.023 | -0.044 | -0.074 |
| | f_r | 19112 | 13751 | 9063 | 6262 |
| 50°C | η/V | 0 | -0.022 | -0.041 | -0.076 |
| | f_r | 12525 | 11617 | 8598 | 5514 |
| 80°C | η/V | 0 | -0.018 | -0.034 | -0.063 |
| | f_r | 10020 | 9167 | 7176 | 5251 |
| NiCoR4 | | | | | |
| 30°C | η/V | 0 | -0.023 | -0.045 | -0.076 |
| | f_r | 15053 | 11452 | 7566 | 5313 |
| 50°C | η/V | 0 | -0.021 | -0.041 | -0.076 |
| | f_r | 10029 | 9142 | 6929 | 4561 |
| 80°C | η/V | 0 | -0.021 | -0.038 | -0.068 |
| | f_r | 8232 | 7084 | 5271 | 4462 |
| NiCoR6 | | | | | |
| 30°C | η/V | 0 | -0.022 | -0.041 | -0.072 |
| | f_r | 9483 | 6380 | 4943 | 3425 |
| 50°C | η/V | 0 | -0.020 | -0.040 | -0.074 |
| | f_r | 6359 | 5472 | 4303 | 2728 |
| 80°C | η/V | 0 | -0.017 | -0.033 | -0.062 |
| | f_r | 5413 | 4412 | 3472 | 2357 |

El paso de la morfología superficial de grietas gruesas y finas a una estructura de granos globulares, provoca la disminución de la superficie electroquímicamente activa. Este efecto se observa más claramente en el gráfico tridimensional de las rugosidades superficiales de la Figura 5.35. La Figura 5.35 también presenta los datos obtenidos para el electrodo NiR convencional, en las mismas condiciones de operación. Como se muestra, los valores de rugosidad obtenidos para el electrodo NiR (sin cobalto) son los más grandes. Esto explica que el electrodo NiR presente la actividad catalítica aparente para la REH más elevada.

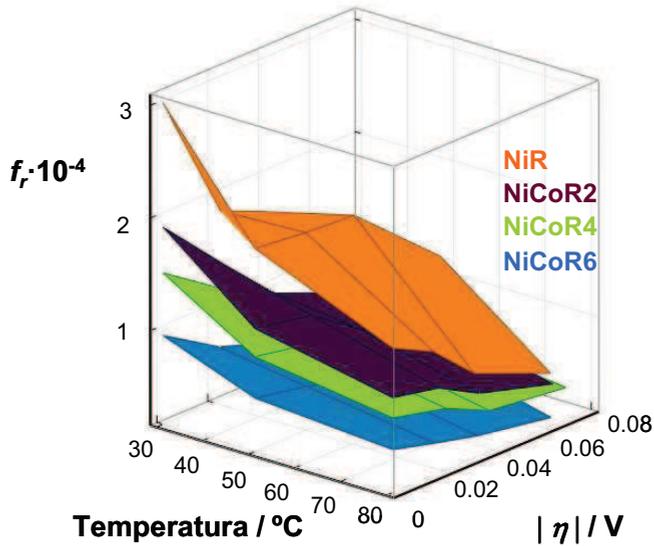


Figura 5.35 Representación tridimensional de la rugosidad superficial de los electrodos NiR y NiCoR en KOH al 30% en peso.

Conocida la rugosidad superficial de los electrodos, es posible determinar la su actividad catalítica intrínseca. La Tabla 5.17 presenta los valores de la densidad de corriente de intercambio corregidos con respecto al factor de rugosidad determinado para cada electrodo.

Tabla 5.17 Densidad de corriente de intercambio corregida con el factor de rugosidad para los distintos electrodos tipo Raney desarrollados, en KOH al 30% en peso.

| Electrodo | Densidad de corriente de intercambio corregida ($j_0 \cdot f_r^{-1} / \mu\text{A cm}^{-2}$) | | |
|-----------|---|------|------|
| | 30°C | 50°C | 80°C |
| NiR | 0.16 | 0.40 | 2.43 |
| NiCoR2 | 0.15 | 0.55 | 2.42 |
| NiCoR4 | 0.17 | 0.60 | 2.46 |
| NiCoR6 | 0.24 | 0.77 | 2.54 |

Como se observa en la Tabla 5.17, a bajas composiciones de Co en el electrodo (inferiores al 5% atómico) este elemento no contribuye a la mejora de la actividad catalítica, y se obtienen densidades de corriente de intercambio inferiores y/o del mismo orden que las registradas para el electrodo NiR. Por el contrario, a cargas de Co

mayores del 5% atómico, la actividad catalítica intrínseca del material mejora, alcanzándose los valores más altos de densidad de corriente de intercambio para el electrodo NiCoR6, con un 29% atómico de Co. Este hecho se debe al mencionado sinergismo entre las propiedades catalíticas del Ni y del Co [53,55], que se alcanza en este tipo de materiales a composiciones de Co mayores del 5%.

5.1.4.4.c Mecanismo de la REH sobre los electrodos NiCoR

Del estudio electroquímico se ha concluido que la reacción de evolución de hidrógeno sobre los electrodos NiCoR tiene lugar a través del mecanismo de Volmer-Heyrovsky. Los valores de energía de activación obtenidos y la evolución de la respuesta de impedancia con el sobrepotencial catódico aplicado apuntan a la desorción electroquímica como etapa determinante del proceso sobre este tipo de electrodos. En efecto, al aplicar la ecuación (5.15), derivada de la suposición del mecanismo Volmer-Heyrovsky, con la desorción electroquímica como *rds*, sobre los datos de las curvas de Tafel de los electrodos NiCoR, se han obtenido representaciones lineales. A partir del ajuste lineal de mínimos cuadrados se han calculado los coeficientes cinéticos recogidos en la Tabla 5.18. Para todos los electrodos la temperatura presenta el mismo efecto que el comentado para los electrodos NiR y NiR2. De la Tabla 5.18 se deduce que a mayor carga de Co en el electrodo, menor es el valor del parámetro k_2 . Esto supone una velocidad de reacción más lenta y, por tanto, una peor actividad catalítica aparente (puesto que el coeficiente cinético k_2 está influenciado por el área superficial real), lo que confirma los resultados obtenidos a partir de las curvas de polarización de estado estacionario. Sin embargo, atendiendo al valor del parámetro K que, como se ha comentado, es independiente del área real del electrodo, los valores más altos se obtienen para los electrodos con un mayor contenido en Co. Este fenómeno se observa más claramente en el gráfico de la Figura 5.36, en el que se representa el grado de adsorción a un sobrepotencial de -50 mV, $\theta_H|_{50}$, a todas las temperaturas, para todos los electrodos estudiados. Claramente, a mayores concentraciones de Co en el electrodo, el parámetro $\theta_H|_{50}$ está más próximo a la unidad. Esto puede ser debido a que la presencia de Co en la superficie del electrodo, a partir de un determinado porcentaje (superior al 5% atómico), favorece el proceso de desorción electroquímica (Heyrovsky) desplazando el

pseudo-equilibrio de la reacción de Volmer hacia la formación de la especie adsorbida (MH_{ads}), mejorando la actividad catalítica intrínseca del material. Esta conclusión confirma los menores valores de E_a y los mayores valores de $j_0 f_r^{-1}$ obtenidos conforme se aumenta la carga de Co en los electrodos. Por último, si se observan los valores de E_a obtenidos a partir de los coeficientes cinéticos k_2 , incluidos en la Tabla 5.18, éstos son muy próximos a los que se han calculado con las j_0 , lo que vuelve a corroborar que el paso de Heyrovsky es el que limita la REH en todos los casos.

Tabla 5.18 Parámetros cinéticos obtenidos para los electrodos NiCoR en KOH al 30% en peso, a partir de la consideración de la etapa de Heyrovsky como *rd*s

| Electrodo | Temperatura / °C | | | | | | E_a kJ mol ⁻¹ |
|---|------------------|------|------|------|------|-------|-------------------------------|
| | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | |
| NiCoR2 | | | | | | | |
| $K = k_2/k_{-1}$ | 0.83 | 1.01 | 1.52 | 1.30 | 1.01 | 0.93 | 39.2 |
| $k_2 \cdot 10^8 / \text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ | 1.95 | 2.22 | 3.75 | 5.94 | 9.56 | 13.47 | |
| NiCoR4 | | | | | | | |
| $K = k_2/k_{-1}$ | 1.19 | 1.21 | 2.50 | 1.70 | 1.61 | 1.33 | 33.6 |
| $k_2 \cdot 10^8 / \text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ | 1.84 | 2.20 | 3.09 | 4.72 | 6.67 | 10.61 | |
| NiCoR6 | | | | | | | |
| $K = k_2/k_{-1}$ | 1.62 | 1.76 | 3.23 | 2.21 | 1.99 | 1.75 | 30.5 |
| $k_2 \cdot 10^8 / \text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ | 1.19 | 1.80 | 2.59 | 3.62 | 6.63 | 7.30 | |

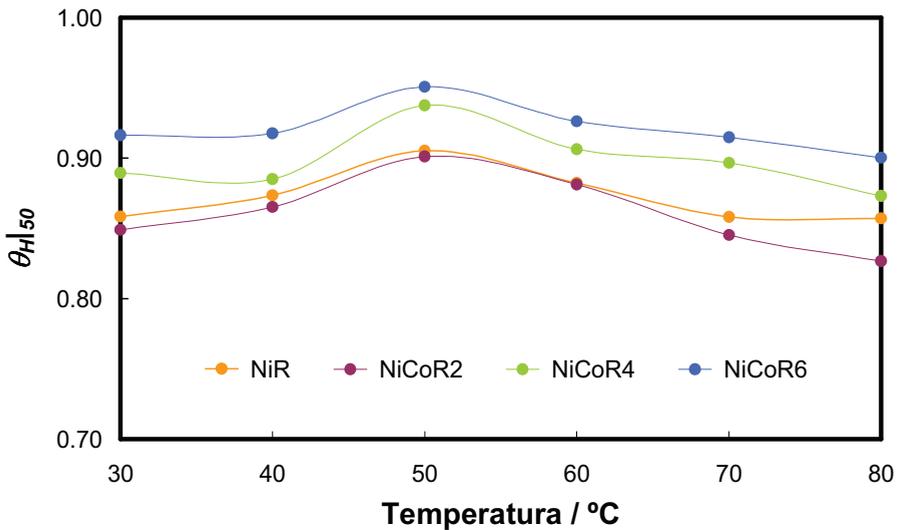


Figura 5.36 Efecto de la temperatura sobre el grado de recubrimiento de hidrógeno para un sobrepotencial de -50 mV, $\theta_H/50$, para los electrodos NiR y NiCoR en KOH al 30% en peso.

5.1.5 Conclusiones

Del estudio superficial y electroquímico (mediante curvas de polarización de estado estacionario y espectroscopía de impedancia electroquímica) de los electrodos base níquel tipo Raney desarrollados, pueden extraerse las siguientes conclusiones:

■ Conclusiones generales:

Los electrodos de Ni tipo Raney se caracterizan por una morfología superficial provista de grietas, de distintos espesores, que incrementan considerablemente el área superficial real.

Tras el proceso de activación (ataque alcalino), todavía existe un alto porcentaje de zinc residual en la superficie del depósito, que se encuentra ocluido bajo una capa de Ni y/o de NiCo.

El incremento del área superficial supone una mejora de la actividad catalítica aparente de los depósitos, con respecto al electrodo de Ni puro liso de igual área geométrica.

La reacción de evolución de hidrógeno sobre los electrodos de Ni tipo Raney tiene lugar a partir del mecanismo de Volmer-Heyrovsky, siendo la desorción electroquímica (etapa de Heyrovsky) la que determina la velocidad del proceso (*rds*).

Mediante el estudio de las curvas de polarización de estado estacionario y la respuesta de impedancia es posible evaluar la actividad catalítica de los electrodos, tanto aparente como intrínseca, determinando el factor de rugosidad, f_r .

■ Efecto de la adición gradual zinc durante el proceso de electrodeposición (NiR2)

Es posible reducir el contenido residual de zinc (del 40.4 al 28.5% atómico) adicionando la sal de $ZnCl_2$ de forma gradual durante el proceso de electrodeposición (electrodos NiR2), en lugar de inicialmente (electrodos NiR).

En comparación con los electrodos NiR, los electrodos NiR2 presentan un área superficial provista de grietas más delgadas y menos profundas y, consecuentemente, una menor área electroquímicamente activa (menor factor de rugosidad, f_r). Este

fenómeno es responsable de que los electrodos NiR2 manifiesten una menor actividad catalítica aparente.

Los electrodos NiR2 presentan una menor energía de activación que los electrodos NiR, por lo que la reacción de desorción del intermedio MH_{ads} (Heyrovsky), determinante de la velocidad del proceso, está favorecida, lo que puede deberse a su mayor contenido en Ni. Por tanto, los electrodos NiR2 presentan una mayor actividad catalítica intrínseca que los electrodos NiR.

I Efecto de la incorporación de cobalto en los electrodos tipo Raney (NiCoR)

Al incrementar la concentración de cobalto en el baño de electrodeposición aumenta el porcentaje atómico de cobalto en la superficie del electrodo, a un ratio Ni/Co considerablemente superior.

Se produce una modificación de la morfología superficial de los electrodos al aumentar la concentración de Co en el baño. El electrodo pasa de una morfología tipo Raney caracterizada por grietas, a una morfología completamente globular (sin grietas).

Del estudio de curvas de polarización de estado estacionario sobre los electrodos NiCoR se deduce que, a medida que aumenta el contenido en Co en el depósito, la actividad catalítica aparente, evaluada en términos de densidad de corriente de intercambio, j_0 , y sobrepotencial a -100 mA cm^{-2} , η_{100} , disminuye. Sin embargo, a partir de un porcentaje atómico en Co del 5%, el aumento de este metal en la superficie del electrodo disminuye la energía de activación, E_a , favoreciendo la REH.

El análisis del registro de impedancia indica que el factor de rugosidad disminuye a medida que aumenta el contenido en Co.

Del estudio conjunto de las curvas de polarización y la técnica EIS se concluye que la presencia de Co, a porcentajes atómicos superiores al 5%, produce un incremento de la actividad catalítica intrínseca del material, como consecuencia del sinergismo entre las propiedades catalíticas del Ni y del Co. Este último fenómeno ha sido confirmado mediante el estudio de la constante $K (= k_1/k_{-1})$, que aumenta con el contenido en Co, debido a un desplazamiento del pseudo-equilibrio de la reacción de Volmer como consecuencia de una desorción más rápida del intermedio MH_{ads} .

5.2 Electrodos de base Níquel obtenidos a alta densidad de corriente

5.2.1 Introducción

Como se ha comprobado, los electrodos Ni-Raney incrementan en 5 órdenes de magnitud el área superficial, en forma de grietas y cavidades. Sin embargo, el tamaño y disposición de las estructuras porosas generadas hace que solo se emplee alrededor del 25% del área total disponible durante la evolución vigorosa de hidrógeno, debido a la fuerte variación de la concentración del hidrógeno disuelto en el interior del poro durante la reacción. En este contexto es donde tienen un mayor interés los materiales macroporosos, cuya superficie electródica es más accesible, aunque posean un menor factor de rugosidad. Por tanto, el siguiente propósito de la Tesis ha sido la búsqueda de estructuras macroporosas, lo que se ha conseguido a partir de un proceso de electrodeposición basado en los trabajos realizados por C.A. Marozzi y A.C. Chialvo [62], consistente en la deposición electrolítica en baños de níquel a altas densidades de corriente. Como novedad al trabajo realizado por estos autores, los electrodos se han desarrollado sobre los sustratos de acero inoxidable AISI 304, logrando excelentes adherencias y, además, se ha operado con distintas orientaciones de la superficie electródica a recubrir durante el proceso de electrodeposición, que han dado lugar a distintas geometrías de macroporo. Por último, se han focalizado los esfuerzos de la investigación en la mejora de la actividad catalítica intrínseca de los electrodos mediante la adición de cobalto.

Por tanto, el estudio puede estructurarse en los siguientes puntos:

- Electrodo NiAdc, obtenidos a alta densidad de corriente con la superficie electródica en horizontal “boca-abajo” durante el proceso de electrodeposición (5.2.2).
- Electrodo NiAdc2, obtenidos a alta densidad de corriente con la superficie electródica en horizontal “boca-arriba” durante el proceso de electrodeposición (5.2.3).

- Electrodo NiCoAdc, obtenidos a alta densidad de corriente con la superficie electródica en horizontal “boca-arriba” durante el proceso de electrodeposición, a partir de baños de níquel y cobalto (5.2.4).

5.2.2 Electrodo de Níquel puro obtenidos a alta densidad de corriente NiAdc

5.2.2.1 Síntesis de los electrodos NiAdc

La capa electrocatalítica de los electrodos NiAdc se genera de forma galvanostática (a altas densidades de corriente) sobre los sustratos de acero inoxidable AISI 304 previamente acondicionados mediante el pretratamiento expuesto en la Figura 4.4. El baño de electrodeposición empleado (50 mL) está constituido por NiCl_2 , que es la fuente de níquel, y NH_4Cl . La presencia del ión amonio en disoluciones ácidas mejora considerablemente las propiedades mecánicas de los electrodepósitos de níquel [62].

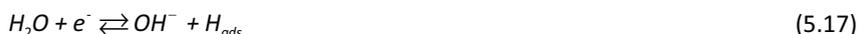
El primer depósito desarrollado mediante esta estrategia de electrodeposición se llevó a cabo en la celda experimental de la Figura 4.1.a, en la que la superficie del material a electrodepositar permanece en horizontal “boca-abajo”. Como contra-electrodo se empleó un electrodo de platino comercial de gran área superficial, mientras que el electrodo de referencia utilizado es el de Ag/AgCl (3 M KCl). La densidad de corriente aplicada para la generación de estos materiales es de 1000 mA cm^{-2} (20 veces superior a la requerida para la síntesis de electrodos Ni-Raney), razón por la cual se ha decidido denominar al proceso de electrodeposición como de “alta densidad de corriente”. A esta densidad de corriente tiene lugar la generación de hidrógeno. Para evitar el colapso de la superficie por las burbujas gaseosas, que impediría el depósito de níquel sobre la misma, se mantuvo el baño agitado de forma vigorosa mediante agitación magnética. Este material recibe la nomenclatura NiAdc en el presente estudio. La Tabla 5.19 presenta, de forma resumida, las condiciones de operación empleadas en la síntesis del electrodo NiAdc.

Tabla 5.19 Condiciones de operación empleadas en el desarrollo de los electrodos NiAdc

| Composición Baño Base | | g L ⁻¹ |
|---|--|-------------------|
| NiCl ₂ 6(H ₂ O) | | 48 |
| NH ₄ Cl | | 170 |
| Condiciones de Operación | | |
| Temperatura / °C | | 25 |
| Densidad de Corriente / mA cm ⁻² | | 1000 |
| Tiempo / min | | 60 |
| pH | | 4.5 |

5.2.2.2 Caracterización Superficial de los electrodos NiAdc

La Figura 5.37 muestra la morfología superficial de los electrodos NiAdc a dos aumentos diferentes, de forma que es posible distinguir entre la microestructura (Fig. 5.37.a) y la macroestructura (Fig. 5.37.b) generadas mediante este proceso de síntesis. Por lo que respecta a la microestructura, en la Figura 5.37.a se observa que está constituida por grupos de micro-dendritas empaquetadas, muy próximas unas de otras, con una dimensión lateral típica de 2-5 μm, dando lugar a poros de formas irregulares y anchos variables. Por otra parte, la Figura 5.37.b muestra la macroestructura lograda, constituida por poros de diámetro homogéneo (150±25 μm) distribuidos por toda la superficie. A la alta densidad de corriente en que tiene lugar la electrodeposición y al pH del electrolito, debería tener lugar predominantemente la reacción de descarga del agua:



Esta reacción competiría con la reacción de deposición del níquel, dificultando el recubrimiento del sustrato. Sin embargo, se ha comprobado que a altas concentraciones de los cationes NH₄⁺, puede tener lugar la descarga del ión amonio según la reacción [63,64]:



Mientras que el hidrógeno adsorbido produce hidrógeno molecular, el amoníaco alcanza una concentración significativa en el plano de reacción, siendo su

concentración en el seno de la disolución despreciable. Por tanto, puede darse la formación de compuestos complejos como el $\text{Ni}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ ($2 \leq n \leq 6$) [17]. Consecuentemente, la reacción (5.17) no puede competir con la (5.18), permitiéndose, por tanto, la formación de electrodepositos de níquel a altas densidades de corriente.

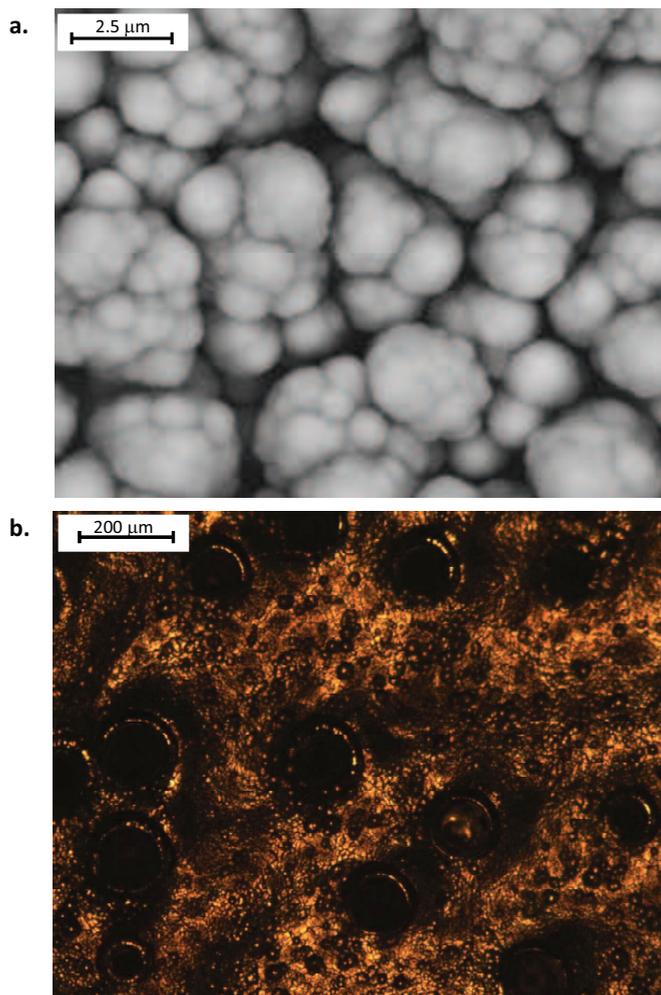


Figura 5.37 Micrografía superficial del electrodo NiAdc obtenida mediante microscopía SEM:
a. microestructura, **b.** macroestructura.

La macroporosidad del electrodo NiAdc se origina por la nucleación aleatoria del hidrógeno disuelto, que produce burbujas ligadas a la superficie del electrodo. A

pesar de que el proceso de electrodeposición se da con agitación vigorosa del electrolito, existe todavía un elevado porcentaje de burbujas que no se consigue eliminar de la superficie del electrodo. Por tanto, la electrodeposición tiene lugar en las zonas que no ocupan las burbujas de gas, generándose, de este modo, las cavidades, como muestra la Figura 5.38.

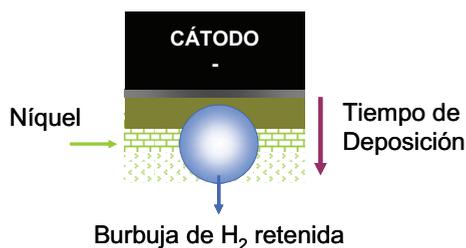


Figura 5.38 Esquema del proceso de generación de macroporos.

Del estudio de la composición superficial del electrodo mediante análisis por energías dispersivas de Rayos-X (EDX) se concluye que, efectivamente, los electrodos obtenidos mediante este procedimiento presentan una capa superficial de níquel puro. La ausencia de los picos característicos del acero inoxidable AISI 304 empleado como sustrato indican que el recubrimiento se ha efectuado de forma homogénea por toda la superficie.

Es importante mencionar en este punto que las capas logradas mediante este procedimiento presentan una excelente adherencia al sustrato, resultando muy costosa su eliminación para la generación de nuevos materiales incluso con la lija de grano más grueso, siendo necesario ejercer presiones elevadas durante el proceso de desbastado.

5.2.2.3 Caracterización Electroquímica de los electrodos NiAdc

5.2.2.3.a Estudio de las curvas de polarización de estado estacionario de los electrodos NiAdc

La Figura 5.39 presenta las curvas de Tafel obtenidas a partir del estudio de polarización de los electrodos NiAdc en disolución de KOH al 30% en peso a distintas

temperaturas. La tendencia lineal de las curvas, corregidas con respecto al potencial de equilibrio y la caída óhmica, indica que la REH sobre este tipo de electrodo está controlada, esencialmente, por la cinética del proceso [22-24]. Como se comprueba en la Figura 5.39, el aumento de la temperatura favorece la reacción, como consecuencia del aumento de la actividad catalítica de los electrodos, tal y como se ha comentado para los electrodos de níquel tipo Raney. La Tabla 5.20 recoge los parámetros cinéticos derivados del estudio de las representaciones de Tafel de la Figura 5.39. De la Tabla 5.20 se obtiene que, puesto que las pendientes de Tafel varían entre 100 y 130 mV dec⁻¹ para las distintas temperaturas, y los coeficientes de transferencia de carga están próximos a 0.5, atendiendo a la clasificación de la Tabla 2.2, es posible afirmar que la REH sobre los electrodos NiAdc tiene lugar a través del mecanismo de Volmer-Heyrovsky [26]. Será necesario recurrir a los estudios de corriente alterna a fin de establecer la etapa determinante de la velocidad del proceso.

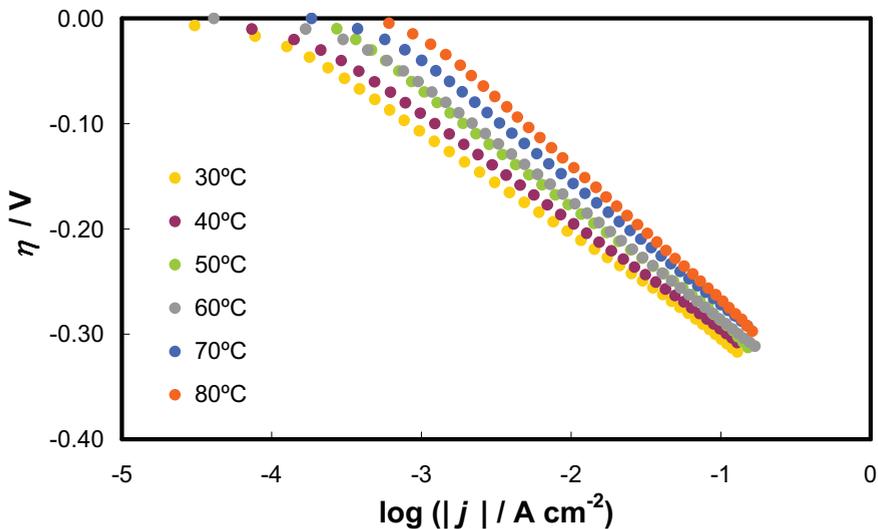


Figura 5.39 Representación de Tafel de las curvas de polarización de estado estacionario registradas sobre el electrodo NiAdc en KOH al 30% en peso a distintas temperaturas.

Tabla 5.20 Parámetros cinéticos obtenidos del estudio de las curvas de polarización para el electrodo NiAdc en KOH al 30% en peso

| Parámetro | Temperatura / °C | | | | | |
|----------------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| $b / \text{mV dec}^{-1}$ | 99.7 | 106.2 | 110.7 | 114.0 | 116.5 | 129.5 |
| α | 0.60 | 0.58 | 0.58 | 0.58 | 0.58 | 0.54 |
| $j_0 / \text{mA cm}^{-2}$ | 0.09 | 0.16 | 0.25 | 0.30 | 0.47 | 0.84 |
| $ \eta_{100} / \text{mV}$ | 304 | 296 | 287 | 285 | 272 | 266 |

La Tabla 5.20 muestra cómo afecta la temperatura a la densidad de corriente de intercambio, j_0 , y al sobrepotencial a una densidad de corriente de -100 mA cm^{-2} , η_{100} . De forma análoga a lo que sucedía para el caso de los electrodos tipo Raney, al aumentar la temperatura aumenta j_0 y disminuye η_{100} , como consecuencia de la mejor actividad catalítica de los depósitos. En la Figura 5.40 se observa la representación tipo Arrhenius que permite determinar la energía de activación necesaria para llevar a cabo la REH sobre los electrodos NiAdc. De la regresión lineal de los valores experimentales, cuya ecuación se incluye en la Fig. 5.40, se ha calculado un valor de E_a de 37.6 kJ mol^{-1} , muy próximo a los valores obtenidos para los electrodos NiR y NiR2, lo que sugiere que la desorción electroquímica (reacción de Heyrovsky) es la etapa determinante de la velocidad de la reacción [15,25,29,30].

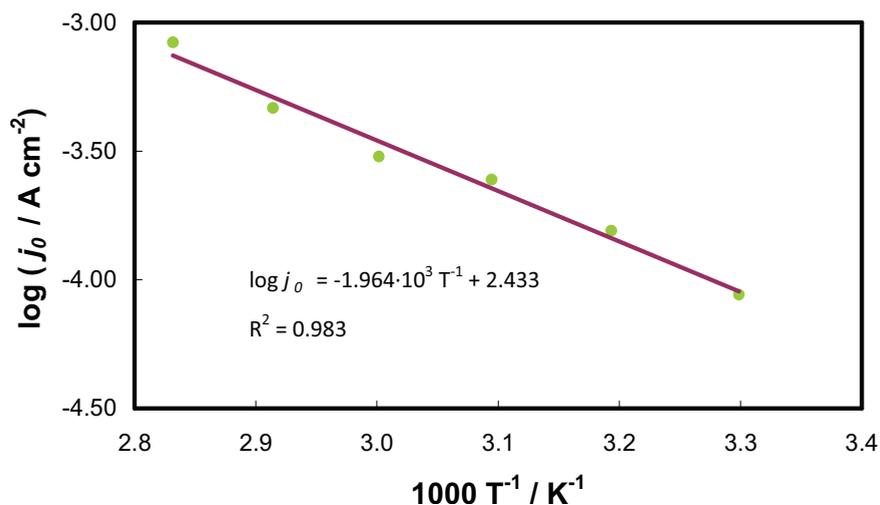


Figura 5.40 Representación de Arrhenius para el electrodo NiAdc en KOH al 30% en peso.

5.2.2.3.b Estudio de las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica de los electrodos NiAdc

Tras la obtención de la correspondiente curva de polarización de estado estacionario se registró la respuesta de impedancia del electrodo NiAdc a distintos sobrepotenciales catódicos y temperaturas, a fin de completar la caracterización electroquímica de este material. La Figura 5.41 muestra el registro de impedancia obtenido en distintas zonas de sobrepotencial de la curva de polarización catódica para el electrodo NiAdc en disolución de KOH al 30% en peso a 50°C. Como se observa, la respuesta presenta dos semicírculos claramente diferenciados, por tanto, el sistema estará definido por dos constantes de tiempo, una a altas frecuencias (τ_1) y la otra a bajas frecuencias (τ_2). A partir de la ampliación del diagrama de Nyquist (Fig. 5.41.a), y del diagrama de Bode (Fig. 5.41.b) es posible afirmar que, para los sobrepotenciales catódicos más bajos, el diámetro del semicírculo asociado a la zona de altas frecuencias permanece constante con el sobrepotencial.

Al sobrepotencial más catódico aplicado (-268 mV), donde la REH tiene lugar de forma muy vigorosa, el semicírculo deformado capacitivo de bajas frecuencias desaparece, registrándose, en cambio, un semicírculo inductivo. El semicírculo inductivo de bajas frecuencias para la reacción de evolución de hidrógeno fue propuesto originariamente por Conway y colaboradores en el desarrollo de la respuesta de impedancia a partir del análisis teórico de los mecanismos de reacción [32,33] y, posteriormente, observado de forma experimental por otros autores para materiales como Ni-Zn [65] y Ni-P [66] en medio alcalino. En los trabajos referenciados se observó que estos sistemas presentaban una absorción de hidrógeno significativa, así como la formación de capas de hidruros superficiales. Por tanto, la razón por la que se observa el semicírculo inductivo puede deberse a la formación de hidruros a estos valores de sobrepotencial [32,43,65].

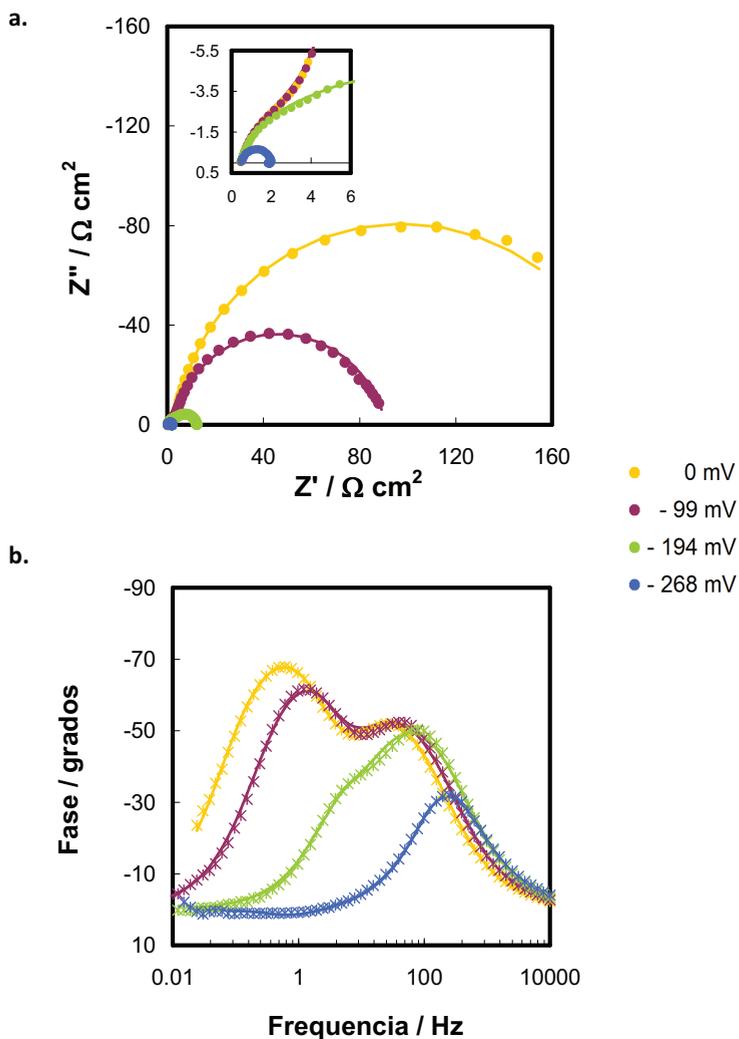


Figura 5.41 Registros de impedancia obtenidos para el electrodo NiAdc en KOH al 30% en peso a 50°C. Efecto del sobrepotencial. **a.** Representación de Nyquist; **b.** Representación de Bode (Fases). Símbolos: datos experimentales. Líneas: datos del modelo.

La Figura 5.42 presenta el efecto de la temperatura sobre la respuesta de impedancia a un sobrepotencial de -193 ± 2 mV para el electrodo NiAdc en disolución de KOH al 30% en peso. En el diagrama de Nyquist (Fig. 5.42.a) se observa claramente que la respuesta está caracterizada por dos semicírculos, siendo el primero de ellos

prácticamente independiente de la temperatura (teniendo en cuenta la disminución de la resistencia de la disolución).

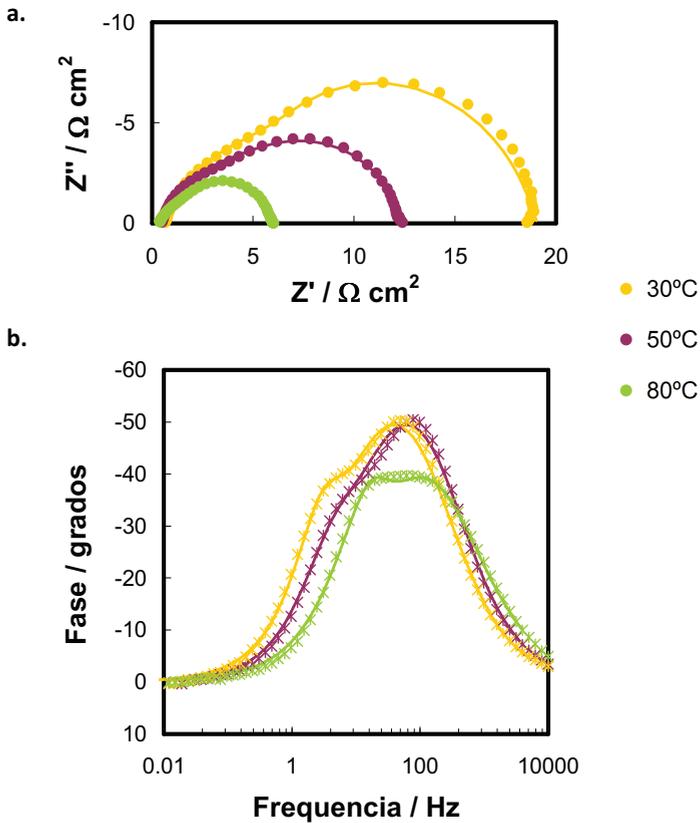


Figura 5.42 Registros de impedancia obtenidos para el electrodo NiAdc en KOH al 30% en peso a $\eta = -193 \pm 2$ mV. Efecto de la temperatura. **a.** Representación de Nyquist; **b.** Representación de Bode. Símbolos: datos experimentales. Líneas: datos del modelo.

A partir del estudio de los diagramas de Nyquist y Bode es posible afirmar que la constante de tiempo asociada a los fenómenos de altas frecuencias no depende de la cinética del proceso. Por tanto, aunque el ajuste experimental del espectro con el circuito eléctrico equivalente 2TP podría ofrecer buenos resultados, debido a que se constituye por elementos eléctricos que, como se ha comprobado, reproducen este tipo de comportamiento, carece de sentido físico real el uso del circuito 2TP para explicar esta situación. El modelado de la respuesta de impedancia sobre electrodos

porosos ha sido un tema muy desarrollado, debido a la importancia de estos materiales en electrocatálisis. Keyser y colaboradores [67] estudiaron la respuesta de impedancia sobre materiales con diferentes geometrías de poro en ausencia de reacción farádica. El gráfico de la Figura 5.43 muestra el diagrama de Nyquist que resume el comportamiento a altas frecuencias, asociado a la porosidad del material, sobre las geometrías de poro más comunes.

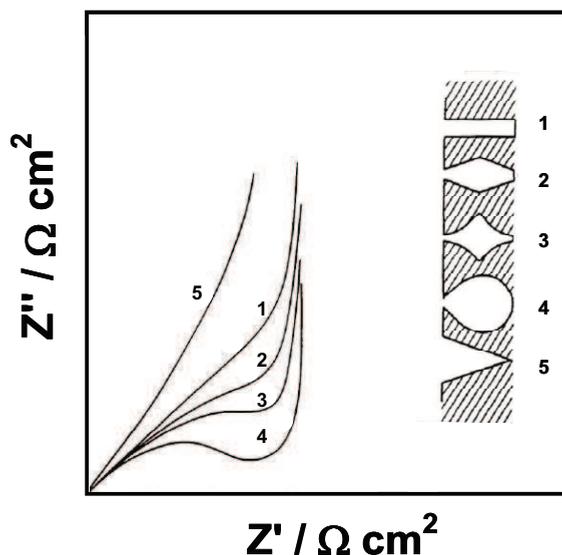


Figura 5.43 Representación de Nyquist del espectro de impedancia a altas frecuencias registrado sobre electrodos porosos de distinta geometría de poro [67].

Los electrodos con poros cilíndricos (1) manifiestan una línea de 45° a altas frecuencias en su representación del plano complejo, mientras que los electrodos constituidos por poros en forma de cuña (5) presentan un comportamiento lineal con pendientes mayores de 45° . Cuando los electrodos tienen las formas (2), (3) ó (4) la impedancia del plano complejo a altas frecuencias tiene forma de semicírculo parcial o completamente desarrollado. Aunque el estudio de Kreyser está realizado en ausencia de reacción electroquímica (solo caída óhmica), este tipo de respuesta de los poros a altas frecuencias del registro de impedancia ha sido experimentalmente evidenciada y modelada sobre electrodos porosos sometidos a la REH [68,69]. Atendiendo a los espectros de impedancia de las Figs. 41-42, la geometría de poros en forma de pera (4) podría ser la constituyente de la macroestructura superficial de los electrodos NiAdc.

La obtención de este tipo de poros sería coherente con la estrategia de electrodeposición empleada, es decir, las burbujas de hidrógeno que no se consiguen eliminar mediante agitación son recubiertas por el depósito hasta cubrir las prácticamente por completo (ver Figura 5.38), dando lugar al poro en forma de pera. Este tipo de respuesta ha sido modelada mediante el circuito eléctrico equivalente de dos elementos R-CPE en serie, es decir, dos constantes de tiempo en serie (2TS), propuesto por Lasia y colaboradores [69], que se muestra en la Figura 5.44.

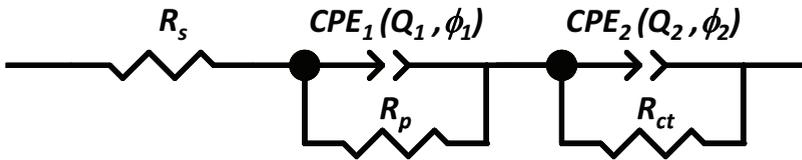


Figura 5.44 Circuito eléctrico equivalente de dos constantes de tiempo en serie (2TS).

El circuito eléctrico equivalente 2TS relaciona el elemento R-CPE de altas frecuencias con la porosidad del electrodo, mientras que el elemento R-CPE de bajas frecuencias está asociado a las cinéticas de la reacción de evolución de hidrógeno. La respuesta de impedancia experimental a los sobrepotenciales menos catódicos de las Figuras 5.41-5.42 ha sido modelada correctamente con el circuito eléctrico equivalente 2TS.

Como se ha comentado, los sobrepotenciales más catódicos presentan un semicírculo capacitivo seguido de un semicírculo inductivo. Como se observa en la Figura 5.45.a, en la que se muestra el diagrama de Nyquist del electrodo NiAdc a los sobrepotenciales más catódicos aplicados (-268 ± 3 mV) en disolución de KOH al 30% en peso y distintas temperaturas, el diámetro del semicírculo deformado capacitivo, aunque aparece a altas frecuencias, difiere mucho del registrado al resto de sobrepotenciales, y se modifica considerablemente con la temperatura. A estos sobrepotenciales donde se registra la impedancia, la evolución de hidrógeno es tan elevada que puede producirse el bloqueo de los macroporos. Este fenómeno puede verse facilitado de acuerdo con la geometría de poro en forma de pera que domina la macroestructura superficial. Este tipo de poro, más cerrado en la parte superior,

dificulta en gran medida el flujo de salida de las burbujas de hidrógeno generadas en su interior y, del mismo modo, impide la entrada del electrolito, lo que hace que se disminuya considerablemente gran parte de la superficie activa. Por tanto, al registrar la impedancia en esta región de potencial, el electrolito no tiene acceso al interior del poro, por lo que la respuesta de impedancia no muestra el semicírculo deformado de altas frecuencias independiente del potencial y la temperatura.

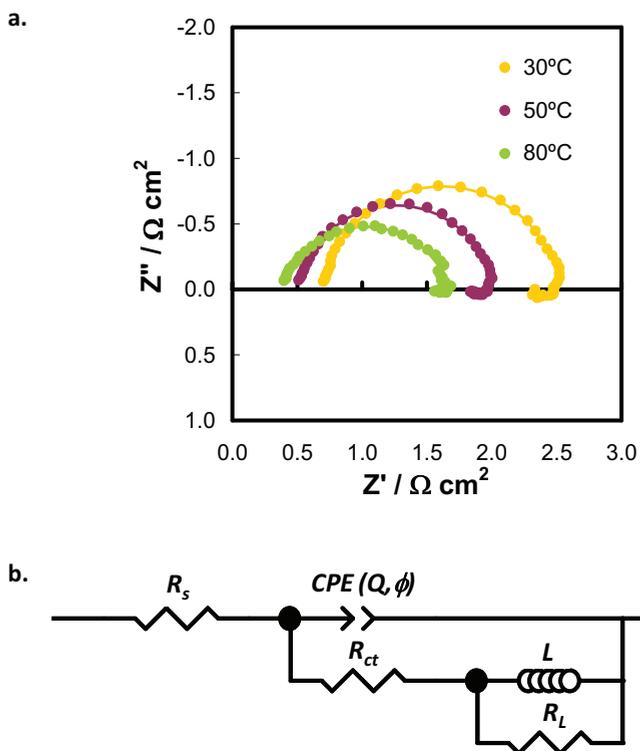


Figura 5.45.a Representación de Nyquist de los registros de impedancia obtenidos para el electrodo NiAdc en KOH al 30% en peso a $\eta = -268 \pm 3$ mV. Efecto de la temperatura. **b.** Circuito eléctrico equivalente de dos constantes de tiempo en paralelo capacitancia-inductancia (2TPCI).

El circuito eléctrico equivalente empleado para modelar el comportamiento a los sobrepotenciales más catódicos se muestra en la Figura 5.45.b. Este circuito, constituido por dos constantes de tiempo en paralelo (capacitancia+inductancia) y que

denominaremos 2TPCI en lo siguiente, fue planteado por Harrington y Conway [32,33] siguiendo el desarrollo teórico de la REH y responde a una impedancia farádica:

$$Z_f = \frac{1}{R_{ct} + \left(\frac{1}{R_L} + \frac{1}{j\omega L} \right)^{-1}} \quad (5.19)$$

donde R_L es la resistencia asociada al proceso inductivo L , siendo la expresión de la impedancia total (cambiando el elemento de fase constante por la capacitancia de la doble capa, que puede determinarse mediante la ecuación de Brug (5.12)):

$$Z = \frac{1}{\frac{1}{R_{ct} + \left(\frac{1}{R_L} + \frac{1}{j\omega L} \right)^{-1}} + j\omega C_{dl}} \quad (5.20)$$

La Tabla 5.21 muestra los parámetros de los circuitos eléctricos equivalentes empleados en cada caso, es decir, el circuito 2TS para los sobrepotenciales más bajos en módulo y el 2TPCI para los más altos, obtenidos mediante el ajuste CNLS de la respuesta experimental. Puesto que los fenómenos que acontecen a altas y bajas frecuencias no se corresponden en todos los casos con el mismo fenómeno físico, en la Tabla 5.21 se ha realizado un cambio de nomenclatura de las constantes de tiempo, siendo τ_p la constante de tiempo relacionada con la porosidad del electrodo ($= R_p \times C_p$), τ_{ct} la asociada a la transferencia de carga ($= R_{ct} \times C_{dl}$) y τ_L la definida para el proceso inductivo a los sobrepotenciales más catódicos ($= L / R_L$). Por otra parte, al contrario que sucedía en el caso de los electrodos de Ni tipo Raney, la transferencia de carga se asocia al semicírculo de bajas frecuencias (salvo para los sobrepotenciales más catódicos aplicados, en los que no hay respuesta del poro, y la respuesta de la reacción aparece a frecuencias más altas). En este caso, la capacitancia de la doble capa C_{dl} se calcula a partir de los elementos constituyentes del elemento de fase constante CPE_2 , adaptando la ecuación de Brug, mediante la expresión:

$$C_{dl} = \left(\frac{Q_2}{\left((R_s + R_p)^{-1} + R_{ct}^{-1} \right)^{1-\phi_2}} \right)^{1/\phi_2} \quad (5.21)$$

Tabla 5.21 Parámetros del circuito eléctrico equivalente obtenidos a partir del ajuste CNLS de los datos experimentales de la respuesta de impedancia del electrodo NiAdc en KOH al 30% en peso

| Parámetros | | 30°C | | | |
|--|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| η / V | | 0* | -0.099* | -0.195* | -0.270 [#] |
| χ^2 | | $9.45 \cdot 10^{-4}$ | $7.69 \cdot 10^{-4}$ | $3.24 \cdot 10^{-4}$ | $1.06 \cdot 10^{-3}$ |
| $R_s / \Omega \text{ cm}^2$ | | 0.66 | 0.66 | 0.66 | 0.70 |
| $R_p / \Omega \text{ cm}^2$ | | 4.61 | 5.55 | 6.41 | - |
| $Q_1 / \text{m}\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\phi$ | | 9.51 | 6.07 | 3.89 | - |
| ϕ_1 | | 0.82 | 0.83 | 0.83 | - |
| $C_p / \text{mF cm}^{-2}$ | | 2.99 | 1.91 | 1.13 | - |
| $R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$ | | 362.0 | 187.5 | 11.7 | 1.6 |
| $Q_2 / \text{m}\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\phi$ | | 14.4 | 10.8 | 7.9 | 1.7 |
| ϕ_2 | | 0.92 | 0.95 | 0.99 | 0.9 |
| $C_{dl} / \text{mF cm}^{-2}$ | | 11.5 | 9.3 | 7.6 | 0.79 |
| f_r | | 575 | 468 | 382 | 39 |
| $R_L / \Omega \text{ cm}^2$ | | - | - | - | 0.20 |
| $L / \text{H cm}^2$ | | - | - | - | 0.036 |
| τ_p / s | | $4.4 \cdot 10^{-2}$ | $3.4 \cdot 10^{-2}$ | $2.5 \cdot 10^{-2}$ | - |
| τ_{ct} / s | | $4.1 \cdot 10^0$ | $1.7 \cdot 10^0$ | $8.9 \cdot 10^{-2}$ | $1.3 \cdot 10^{-3}$ |
| τ_L / s | | - | - | - | 0.18 |
| Parámetros | | 50°C | | | |
| η / V | | 0* | -0.099* | -0.194* | -0.268 [#] |
| χ^2 | | $6.00 \cdot 10^{-4}$ | $4.85 \cdot 10^{-4}$ | $4.47 \cdot 10^{-4}$ | $1.56 \cdot 10^{-3}$ |
| $R_s / \Omega \text{ cm}^2$ | | 0.48 | 0.46 | 0.49 | 0.51 |
| $R_p / \Omega \text{ cm}^2$ | | 3.41 | 3.80 | 3.76 | - |
| $Q_1 / \text{m}\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\phi$ | | 8.65 | 6.68 | 3.59 | - |
| ϕ_1 | | 0.83 | 0.82 | 0.86 | - |
| $C_p / \text{mF cm}^{-2}$ | | 2.69 | 1.80 | 1.20 | - |
| $R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$ | | 184.0 | 80.0 | 8.0 | 1.4 |
| $Q_2 / \text{m}\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\phi$ | | 12.9 | 8.8 | 8.2 | 1.8 |
| ϕ_2 | | 0.92 | 0.95 | 0.94 | 0.90 |
| $C_{dl} / \text{mF cm}^{-2}$ | | 9.9 | 7.4 | 6.4 | 0.78 |
| f_r | | 496 | 369 | 322 | 39 |
| $R_L / \Omega \text{ cm}^2$ | | - | - | - | 0.13 |
| $L / \text{H cm}^2$ | | - | - | - | 0.020 |
| τ_p / s | | $3.0 \cdot 10^{-2}$ | $2.6 \cdot 10^{-2}$ | $1.4 \cdot 10^{-2}$ | - |
| τ_{ct} / s | | $1.8 \cdot 10^0$ | $6.0 \cdot 10^{-1}$ | $5.1 \cdot 10^{-2}$ | $1.1 \cdot 10^{-3}$ |
| τ_L / s | | - | - | - | 0.15 |

Circuito eléctrico equivalente empleado: * 2TS; [#] 2TPCI

Tabla 5.21 (Continuación) Parámetros del circuito eléctrico equivalente obtenidos a partir del ajuste CNLS de los datos experimentales de la respuesta de impedancia del electrodo NiAdc de KOH al 30% en peso.

| Parámetros η / V | 80°C | | | |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | 0* | -0.098* | -0.191* | -0.265# |
| χ^2 | $5.86 \cdot 10^{-4}$ | $2.19 \cdot 10^{-4}$ | $1.26 \cdot 10^{-4}$ | $2.34 \cdot 10^{-3}$ |
| $R_s / \Omega \text{ cm}^2$ | 0.36 | 0.37 | 0.36 | 0.37 |
| $R_p / \Omega \text{ cm}^2$ | 1.14 | 1.25 | 1.38 | - |
| $Q_1 / \text{m}\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\phi$ | 10.26 | 9.69 | 8.16 | - |
| ϕ_1 | 0.76 | 0.76 | 0.75 | - |
| $C_p / \text{mF cm}^{-2}$ | 2.01 | 1.44 | 1.06 | - |
| $R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$ | 53.6 | 26.5 | 4.2 | 1.2 |
| $Q_2 / \text{m}\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\phi$ | 10.9 | 8.1 | 6.9 | 3.9 |
| ϕ_2 | 0.92 | 0.94 | 0.94 | 0.81 |
| $C_{dl} / \text{mF cm}^{-2}$ | 7.5 | 6.1 | 5.1 | 0.76 |
| f_r | 380 | 306 | 254 | 38 |
| $R_L / \Omega \text{ cm}^2$ | - | - | - | 0.07 |
| $L / \text{H cm}^2$ | - | - | - | 0.018 |
| τ_p / s | $1.4 \cdot 10^{-2}$ | $1.2 \cdot 10^{-2}$ | $1.1 \cdot 10^{-2}$ | - |
| τ_{ct} / s | $4.0 \cdot 10^{-1}$ | $1.6 \cdot 10^{-1}$ | $2.1 \cdot 10^{-2}$ | $0.9 \cdot 10^{-3}$ |
| τ_L / s | - | - | - | 0.26 |

Circuito eléctrico equivalente empleado: * 2TS; # 2TPCI

En primer lugar, atendiendo a los valores del parámetro de ajuste χ^2 obtenidos, puede afirmarse que los circuitos eléctricos equivalentes seleccionados modelan correctamente la respuesta experimental. A continuación, al igual que para los electrodos tipo Raney, se procede a estudiar la evolución de los distintos parámetros con el sobrepotencial aplicado, a fin de conocer si los fenómenos físicos que tienen lugar en la interfase responden a los estimados a la hora de escoger el circuito eléctrico equivalente. Para facilitar el estudio, la Figura 5.46 presenta de forma gráfica la evolución de los distintos parámetros del circuito eléctrico equivalente con el sobrepotencial.

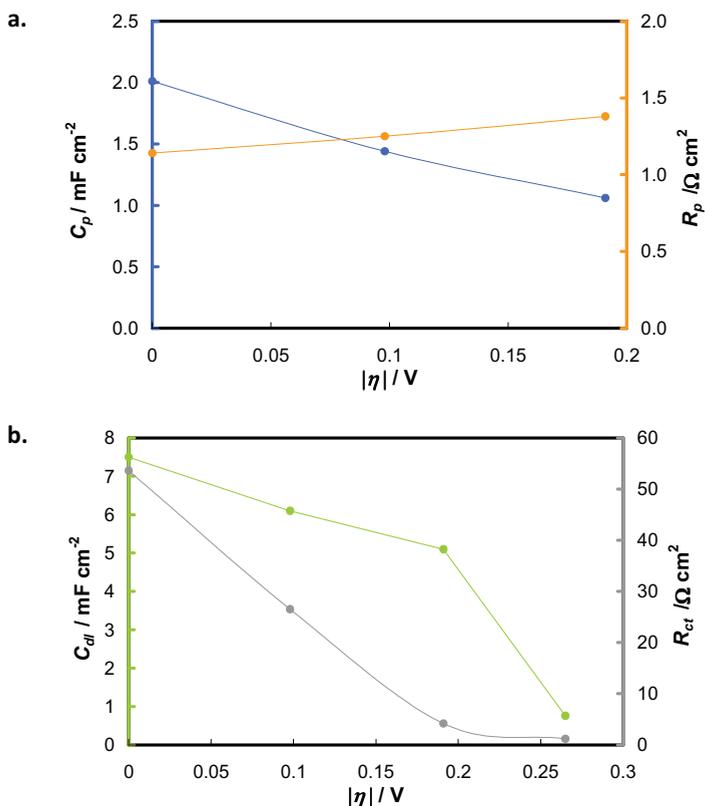


Figura 5.46 Evolución de los distintos parámetros de los circuitos eléctricos equivalentes 2TS y 2TPCI con el sobrepotencial catódico aplicado para el electrodo NiAdc en KOH al 30% en peso y 80°C: **a.** C_p y R_p ; **b.** C_{dl} y R_{ct} .

Por lo que respecta al semicírculo capacitivo de altas frecuencias, caracterizado por la capacitancia C_p , determinada a partir de los parámetros constituyentes del elemento de fase constante CPE_1 , aplicando la ecuación (5.12), y la resistencia R_p , se observa que, mientras que la capacitancia C_p disminuye, la resistencia R_p aumenta ligeramente. Además, en la Tabla 5.21 se observa que la constante de tiempo τ_p , asociada a estos parámetros, varía muy poco, permaneciendo en el mismo orden de magnitud para todos los sobrepotenciales y todas las temperaturas. Este comportamiento está asociado a la respuesta de los poros [9]. La Figura 5.46.b muestra que tanto la C_{dl} como la R_{ct} disminuyen con el sobrepotencial aplicado, respondiendo de forma coherente con respecto al fenómeno físico de transferencia de

carga. Por tanto, puede afirmarse que el circuito eléctrico equivalente 2TS modela correctamente la respuesta de corriente alterna del electrodo NiAdc en disolución de KOH al 30% en peso, a sobrepotenciales catódicos bajos y moderados. El hecho de que no se haya registrado en el estudio de impedancia una respuesta del fenómeno de adsorción del intermedio MH_{ads} sobre la superficie electródica, indica que el grado de recubrimiento θ_H permanece constante con el sobrepotencial, no compitiendo con la respuesta de la transferencia de carga. Por lo que respecta a los sobrepotenciales catódicos más altos, tanto el valor de la inductancia L como la resistencia asociada R_L disminuyen con el incremento de la temperatura.

A partir del estudio de EIS, puede estimarse el factor de rugosidad, f_r , en términos de superficie electródica activa, a cada sobrepotencial y temperatura, mediante el cociente entre la capacitancia de la doble capa del electrodo rugoso y del liso (en este caso, $20 \mu F cm^{-2}$), según la ecuación (5.14). El gráfico de la Figura 5.47 muestra la evolución del factor de rugosidad en función del sobrepotencial catódico y la temperatura. Como se observa, la rugosidad disminuye de forma moderada con el sobrepotencial catódico hasta que, al mayor sobrepotencial catódico, da un salto más acusado, disminuyendo su valor en un orden de magnitud. A este sobrepotencial, el valor de rugosidad se hace independiente de la temperatura. Los resultados obtenidos pueden justificarse atendiendo a la geometría de poro, es decir, a determinados valores de sobrepotencial, la evolución de hidrógeno vigorosa bloquea los poros en forma de pera, que no vuelven a participar en la reacción puesto que se encuentra impedido el acceso del electrolito al interior del poro. Por tanto, puede concluirse que esta geometría de poro, aunque incrementa considerablemente el área superficial del electrodo, no es idónea para el propósito de generación de hidrógeno, puesto que se colapsa completamente con las burbujas formadas, como consecuencia de la disminución de la apertura del poro en la parte más superficial.

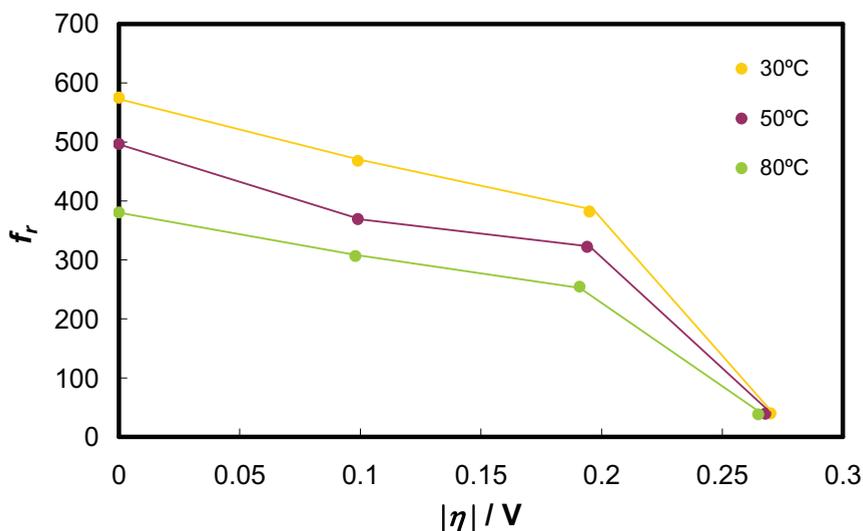


Figura 5.47 Evolución de la rugosidad superficial con el sobrepotencial catódico aplicado para el electrodo NiAdc en KOH al 30% en peso a distintas temperaturas.

5.2.2.3.c Mecanismo de la REH sobre los electrodos NiAdc

El estudio de las curvas de polarización de estado estacionario sobre los electrodos NiAdc apunta a que la REH tiene lugar a partir del mecanismo de Volmer-Heryrovsky. Atendiendo al valor de energía de activación obtenido y al registro de impedancia, en los que la adsorción de H sobre la superficie electródica no compete con la transferencia de carga en los espectros, se sugiere la etapa de Heyrovsky como determinante de la velocidad del proceso. En este supuesto, aplicando la ecuación (5.15) sobre los datos experimentales del electrodo NiAdc, se ha obtenido la representación lineal de la Figura 5.48, que confirma que la REH sobre este electrodo se lleva a cabo a partir del mecanismo propuesto. Mediante el ajuste lineal de las representaciones de la Figura 5.48 a todas las temperaturas se han calculado los parámetros cinéticos tabulados en la Tabla 5.22. Del estudio de los datos de la Tabla 5.22 pueden extraerse las mismas conclusiones que para el caso de los electrodos Ni-Raney, con respecto al efecto de la temperatura, es decir, la temperatura favorece el proceso de desorción electroquímica produciéndose un aumento del coeficiente cinético k_2 , y mejora la reacción de descarga de agua

(aumenta la constante de equilibrio, K) hasta un cierto valor de temperatura (de 50°C) a partir del cual, la adsorción electroquímica se ve desfavorecida. Si se calcula la energía de activación, E_a , a partir del coeficiente cinético de la etapa *rd*s (k_2), aplicando Arrhenius, se obtiene un valor de 37.1 kJ mol⁻¹, prácticamente coincidente con el determinado a partir de las densidades de corriente de intercambio, lo que confirma el mecanismo de reacción asignado.

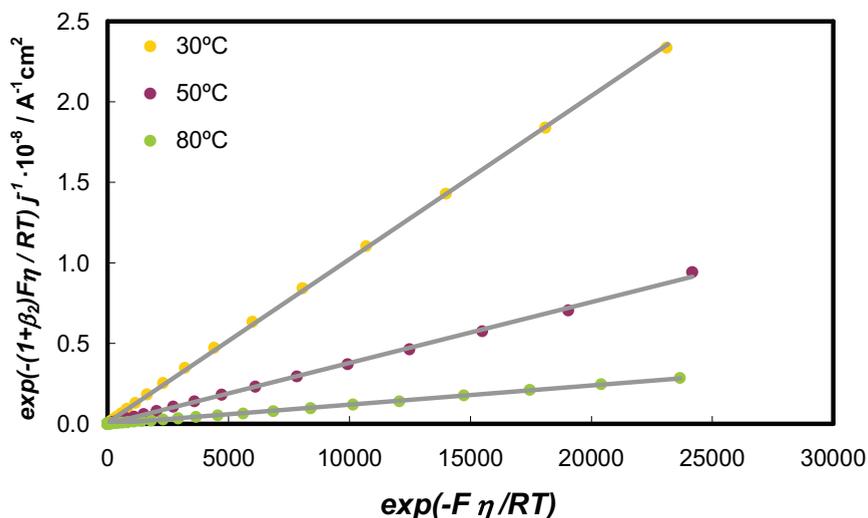


Figura 5.48 Representación y ajuste lineal de la ecuación (5.15), modelo de Heyrovsky, para el electrodo NiAdc en KOH al 30% en peso y distintas temperaturas.

Tabla 5.22 Parámetros cinéticos obtenidos para el electrodo NiAdc en KOH al 30% en peso a partir de la consideración de la etapa de Heyrovsky como *rd*s

| Temperatura °C | $K = k_2/k_{-1}$ | $k_2 \cdot 10^{10}$ mol cm ⁻² s ⁻¹ |
|-------------------|------------------|---|
| 30 | 0.70 | 5.01 |
| 40 | 0.73 | 7.75 |
| 50 | 1.26 | 12.61 |
| 60 | 1.23 | 15.78 |
| 70 | 1.15 | 24.77 |
| 80 | 1.02 | 44.57 |

Si se sustituyen los coeficientes cinéticos de la Tabla 5.22 en la ecuación desarrollada del pseudo-equilibrio de la reacción de Volmer (2.45), puede obtenerse la evolución del parámetro θ_H con el sobrepotencial, como se muestra en la Figura 5.49.

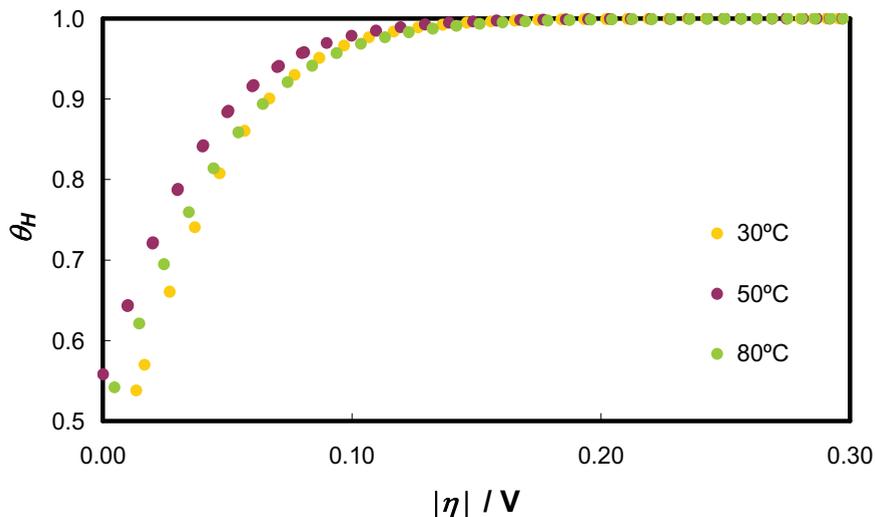


Figura 5.49 Evolución del grado de recubrimiento de hidrógeno, θ_H , del electrodo NiAdc en disolución de KOH al 30% en peso, en función del sobrepotencial catódico.

En la Figura 5.49 se observa que el grado de recubrimiento igual a la unidad se alcanza a sobrepotenciales catódicos más bajos a 50°C. Del mismo modo, la Figura 5.50 presenta el efecto de la temperatura sobre el parámetro θ_H para un sobrepotencial catódico de -50 mV, $\theta_{H/50}$. Como puede observarse, existe un máximo absoluto a la temperatura de 50°C, lo que indica que temperaturas mayores a ésta no favorecen el desplazamiento del pseudo-equilibrio hacia la formación de la especie adsorbida. Sin embargo, la mejora del coeficiente cinético k_2 con la temperatura provoca un incremento directo de la velocidad del proceso (puesto que nos encontramos bajo la suposición de Heyrovsky como etapa controlante de la reacción) y, por tanto, aumenta la actividad catalítica del electrodo, como se deriva del estudio de los parámetros j_0 y η_{100} . Por último, la Figura 5.51 muestra las curvas de Tafel del modelo (líneas), obtenidas asumiendo la reacción de Heyrovsky como *rds*, y los datos experimentales (símbolos). La correcta correspondencia entre el modelo y la evidencia experimental

permite afirmar que la etapa determinante de la velocidad de la REH sobre los electrodos NiAdc es la desorción electroquímica.

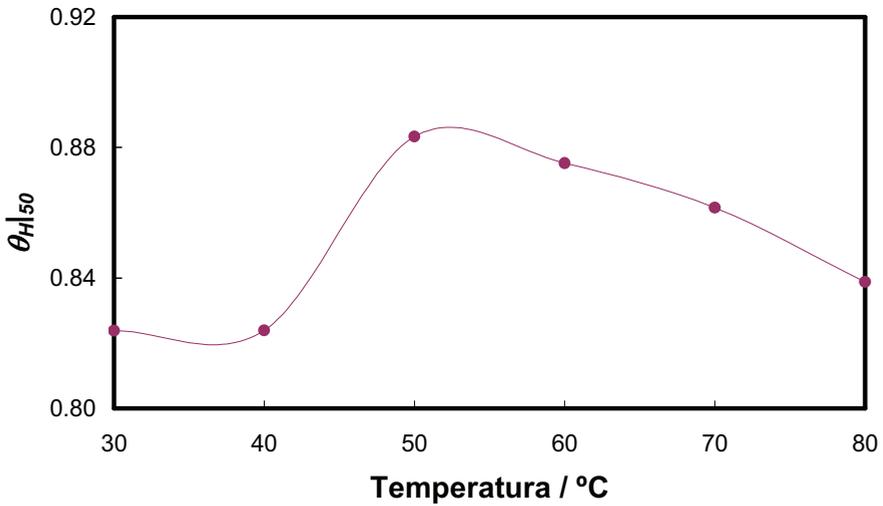


Figura 5.50 Efecto de la temperatura sobre el grado de recubrimiento de hidrógeno para un sobrepotencial de -50 mV, $\theta_{H/50}$, del electrodo NiAdc en disolución de KOH al 30% en peso.

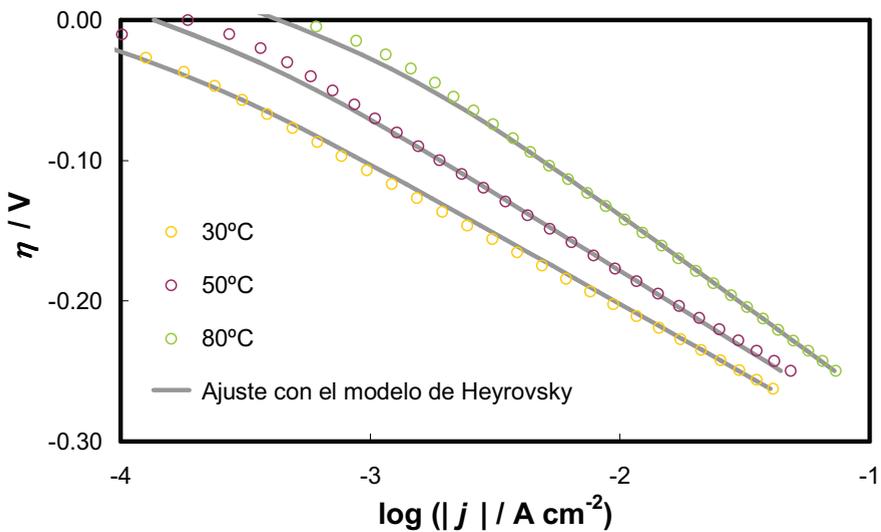


Figura 5.51 Representación de Tafel de las curvas de polarización de estado estacionario registradas sobre el electrodo NiAdc en KOH al 30% en peso a distintas temperaturas. Ajuste mediante el modelo de Heyrovsky.

5.2.3 Electroodos de Níquel puro obtenidos a alta densidad de corriente NiAdc2

5.2.3.1 Síntesis de los electrodos NiAdc2

Del estudio de los principales resultados obtenidos hasta el momento se concluye que la presencia de macroporos resulta favorable para la reacción de evolución de hidrógeno, siempre y cuando la geometría de los mismos permita el flujo de salida de las burbujas de hidrógeno que se generan en su interior. En este punto, se consideró el desarrollo de los electrodos NiAdc2, que se obtienen en las mismas condiciones de operación enunciadas en la Tabla 5.19 pero, en este caso, disponiendo la superficie del electrodo a recubrir en horizontal “boca-arriba”, mediante el uso de la celda electroquímica de la Figura 4.1.b. De esta forma, las burbujas generadas actúan como una plantilla dinámica sobre la cual tiene lugar la deposición. Cuando las burbujas adquieren un determinado tamaño abandonan la superficie del electrodo, disminuyendo así la generación de poros cerrados en la parte superior, e incrementando, en cambio, el número de poros con geometrías abiertas. Del mismo modo, esta técnica permite aumentar el número de burbujas que permanecen en la superficie del electrodo y, por tanto, el número de poros. La Figura 5.52 muestra un esquema del proceso de deposición con plantilla dinámica de hidrógeno. Como se observa, el depósito crece rodeando las burbujas, generando la estructura tridimensional.

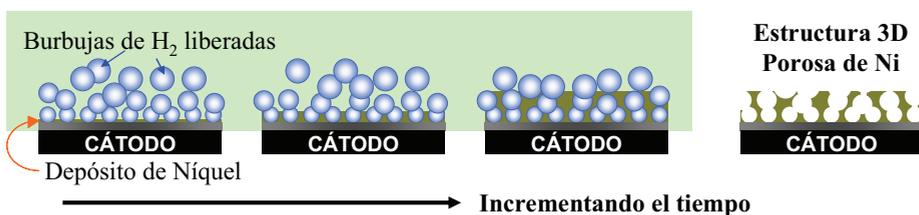


Figura 5.52 Esquema del proceso de síntesis de estructuras porosas mediante electrodeposición sobre plantillas dinámicas de hidrógeno.

5.2.3.2 Caracterización Superficial de los electrodos NiAdc2

La microestructura de los electrodos NiAdc2 está constituida por grupos de dendritas de las mismas dimensiones y características que las mostradas en la Figura 5.37.a para el electrodo NiAdc. Sin embargo, como se observa en la Figura 5.53, con respecto al electrodo NiAdc, la macroestructura de los electrodos NiAdc2 está caracterizada por la presencia de un mayor número de poros, con una mayor variabilidad de diámetros, que responden al momento en que la burbuja abandona la superficie (poros más grandes) y/o al estado en que se encuentra el recubrimiento de las burbujas incipientes cuando concluye la electrodeposición (poros más pequeños). La micrografía tridimensional de la Figura 5.53.b, obtenida mediante el microscopio confocal láser de barrido, muestra un detalle de la profundidad de los macroporos, de en torno a los 200 μm . Cabe destacar que con las herramientas de análisis de superficie disponibles no es posible estimar directamente la forma interna de los poros. Por ejemplo, el microscopio confocal, que es el más sofisticado de los empleados, traduce en imagen la señal del láser que incide con la superficie de la muestra, no permitiendo la permeación del mismo a través del material, por lo que, en caso de tener poros en forma de pera, el láser mostraría una señal de poros en forma cilíndrica y/o cónica. Para analizar de forma visual más exhaustiva la geometría de los poros sería necesario seccionarlos transversalmente, lo que no se ha conseguido en la práctica debido a las pequeñas dimensiones de los muestras electrodepositadas.

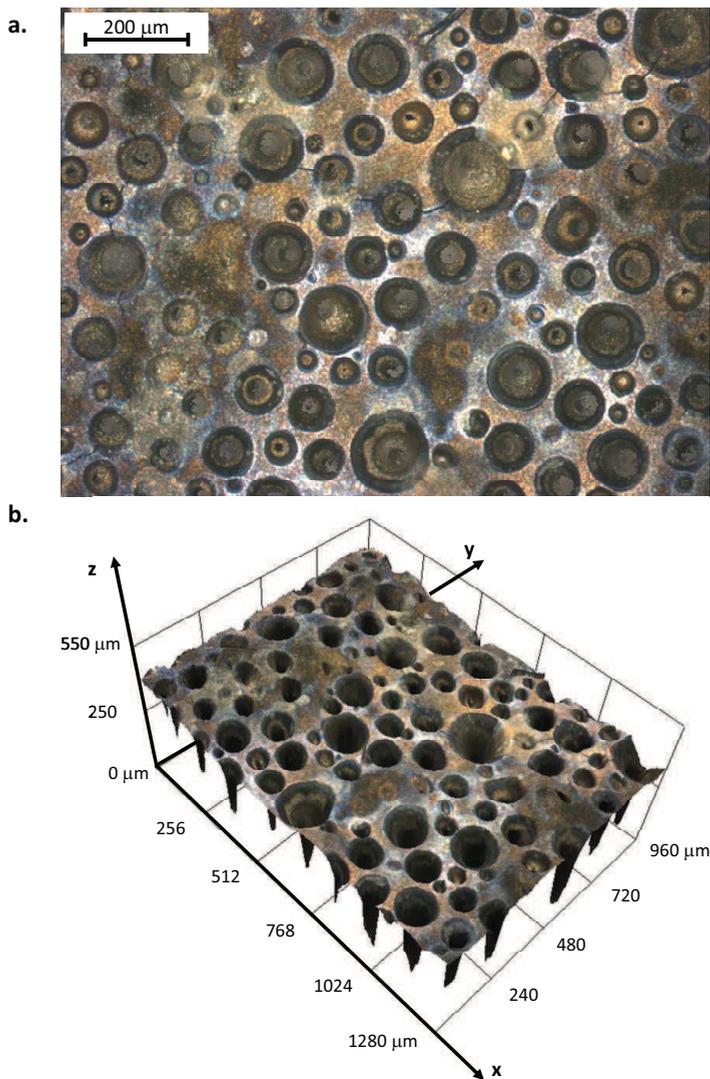


Figura 5.53 Micrografía del electrodo NiAdc2 obtenida mediante el microscopio láser confocal de barrido: **a.** bidimensional; **b.** tridimensional.

5.2.3.3 Caracterización Electroquímica de los electrodos NiAdc2

5.2.3.3.a Estudio de las curvas de polarización de estado estacionario de los electrodos NiAdc2

La Figura 5.54 muestra las representaciones de Tafel obtenidas a partir del estudio de las curvas de polarización registradas en disolución de KOH al 30% en peso

a distintas temperaturas para los electrodos NiAdc y NiAdc2. La principal conclusión que se extrae de la Figura 5.54 es que el electrodo NiAdc2 presenta una mejor actividad catalítica aparente para la reacción de evolución de hidrógeno, alcanzándose valores más elevados de densidades de corriente para un mismo sobrepotencial aplicado. Por otra parte, puesto que la zona lineal de las curvas es prácticamente paralela para todos los casos, las pendientes de Tafel son semejantes y, por tanto, la REH sobre los electrodos NiAdc2 se llevará a cabo a partir del mismo mecanismo que en el caso del electrodo NiAdc, es decir, Volmer-Heyrovsky. Para concluir de una forma más cuantitativa sobre el comportamiento de estos electrodos, la Tabla 5.23 recoge los parámetros cinéticos derivados del estudio voltamétrico lineal sobre el electrodo NiAdc2.

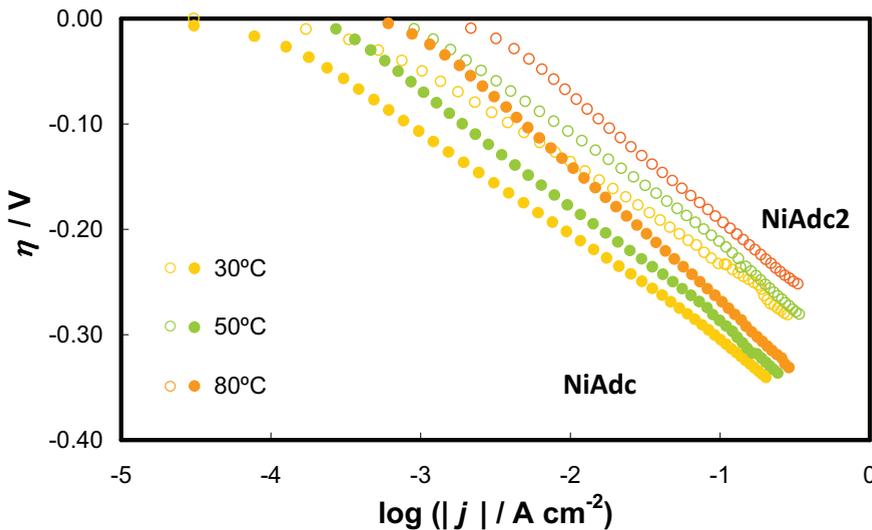


Figura 5.54 Representación de Tafel de las curvas de polarización de estado estacionario registradas sobre los electrodos NiAdc y NiAdc2 en KOH al 30% en peso a distintas temperaturas.

Como se observa en la Tabla 5.23, las pendientes de Tafel, próximas a los 120 mV dec^{-1} , apuntan a que la REH, tal y como se afirmaba, tiene lugar mediante el mecanismo de Volmer-Heyrovsky. De la Tabla 5.23 es posible concluir que, por un lado,

la densidad de corriente de intercambio, j_0 , aumenta con la temperatura, mientras que, por otro lado, el sobrepotencial a una densidad de corriente de -100 mA cm^{-2} , η_{100} , disminuye al aumentar la temperatura. Este comportamiento indica un aumento de la actividad catalítica del material para la REH con la temperatura.

Tabla 5.23 Parámetros cinéticos obtenidos del estudio de las curvas de polarización para el electrodo NiAdc2 en KOH al 30% en peso

| Parámetro | Temperatura / °C | | | | | |
|----------------------------|------------------|------|-------|-------|-------|-------|
| | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| $b / \text{mV dec}^{-1}$ | 95.4 | 98.1 | 110.8 | 115.1 | 119.5 | 124.3 |
| α | 0.63 | 0.63 | 0.58 | 0.57 | 0.57 | 0.56 |
| $j_0 / \text{mA cm}^{-2}$ | 0.37 | 0.53 | 1.10 | 1.47 | 1.82 | 2.92 |
| $ \eta_{100} / \text{mV}$ | 233 | 223 | 212 | 208 | 205 | 192 |

Para facilitar el estudio comparativo de los electrodos sintetizados a partir de las mismas condiciones de operación pero modificando la disposición en la celda electroquímica de la superficie del electrodo de trabajo, las Figuras 5.55 y 5.56 representan el parámetro η_{100} , y la j_0 , respectivamente, en función de la temperatura para los electrodos NiAdc y NiAdc2. De la Figura 5.55 se concluye que mediante el electrodo NiAdc2 se reduce en aproximadamente 70 mV el sobrepotencial necesario para la obtención de una densidad de corriente de -100 mA cm^{-2} . Esto implica una disminución directa del consumo energético en la producción de una cantidad fija de hidrógeno. La Figura 5.56, obtenida empleando la representación tipo Arrhenius, muestra, en primer lugar, que las densidades de corriente de intercambio de los electrodos NiAdc2 son un orden de magnitud mayores que las obtenidas con el electrodo NiAdc y, en segundo lugar, que la energía de activación de ambos electrodos es prácticamente la misma (37.6 vs 36.6 kJ mol^{-1}), siendo las rectas de la representación de Arrhenius prácticamente paralelas. Por tanto, del estudio realizado a partir de la técnica de corriente continua, puede afirmarse que el electrodo NiAdc2 presenta una mayor actividad catalítica, que debe ser atribuida exclusivamente a un incremento de la superficie real activa, puesto que en ambos casos se trata de electrodos de níquel puro. Esta afirmación deberá corroborarse a partir de los valores de rugosidad superficial que pueden determinarse a partir de la técnica EIS.

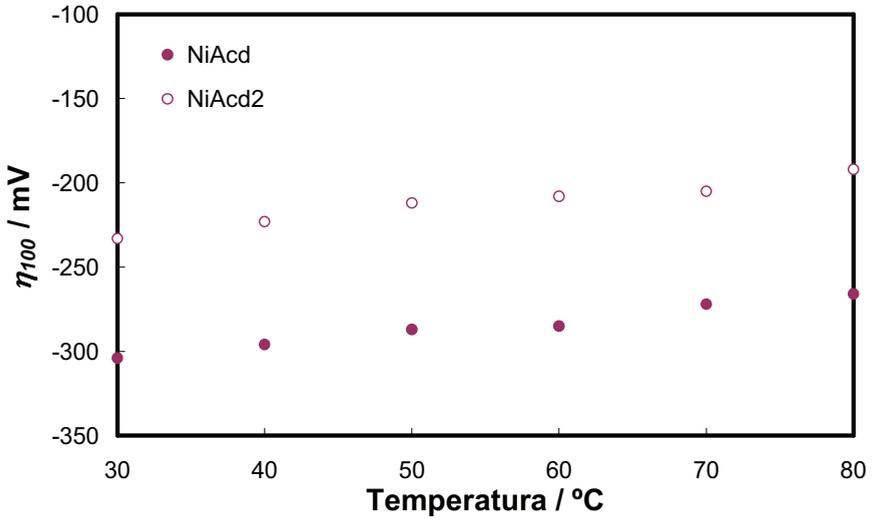


Figura 5.55 Comparación del sobrepotencial a una corriente de -100 mA cm^{-2} , η_{100} , para los electrodos NiAcD y NiAcD2 en KOH al 30% en peso a distintas temperaturas.

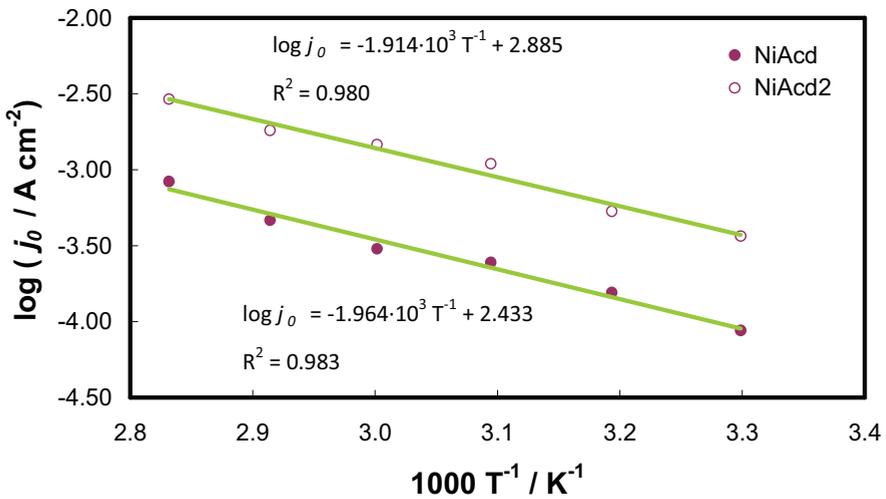


Figura 5.56 Comparación de la representación de Arrhenius para los electrodos NiAcD y NiAcD2 en KOH al 30% en peso.

5.2.3.3.b Estudio de las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica de los electrodos NiAdc2

Las Figuras 5.57 y 5.58 presentan el registro de espectros de impedancia obtenidos sobre el electrodo NiAdc2 en disolución de KOH al 30% en peso, a 30°C y distintos sobrepotenciales catódicos; y a 0 mV y distintas temperaturas, respectivamente.

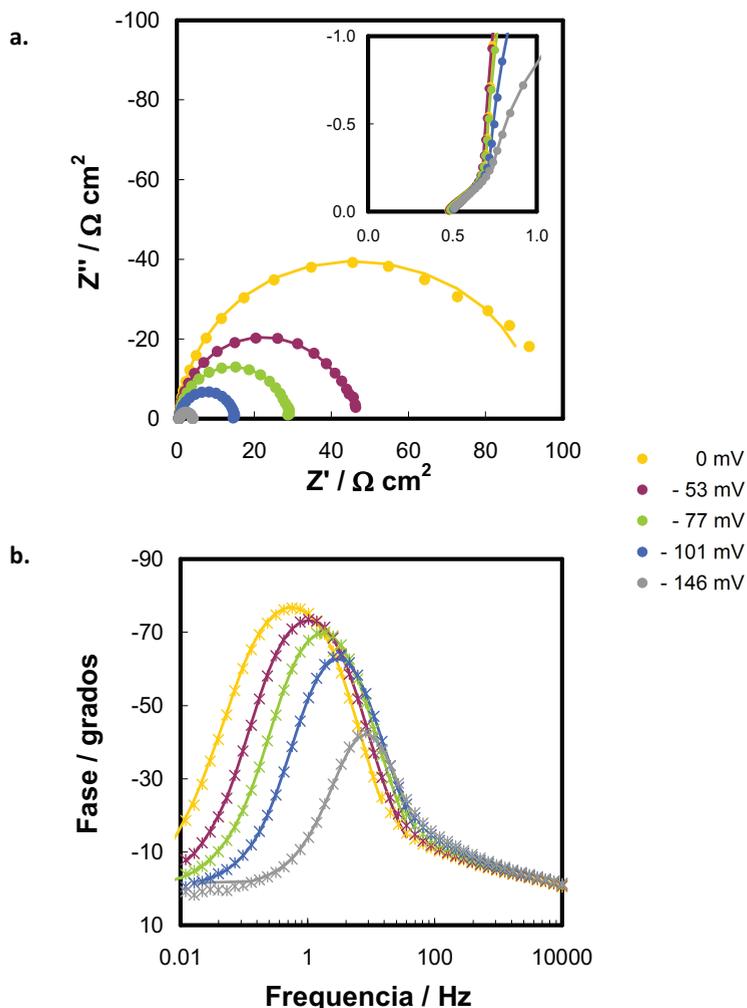


Figura 5.57 Registros de impedancia obtenidos para el electrodo NiAdc2 en KOH al 30% en peso a 30°C. Efecto del sobrepotencial. **a.** Representación de Nyquist; **b.** Representación de Bode (Fases). Símbolos: datos experimentales. Líneas: datos del modelo.

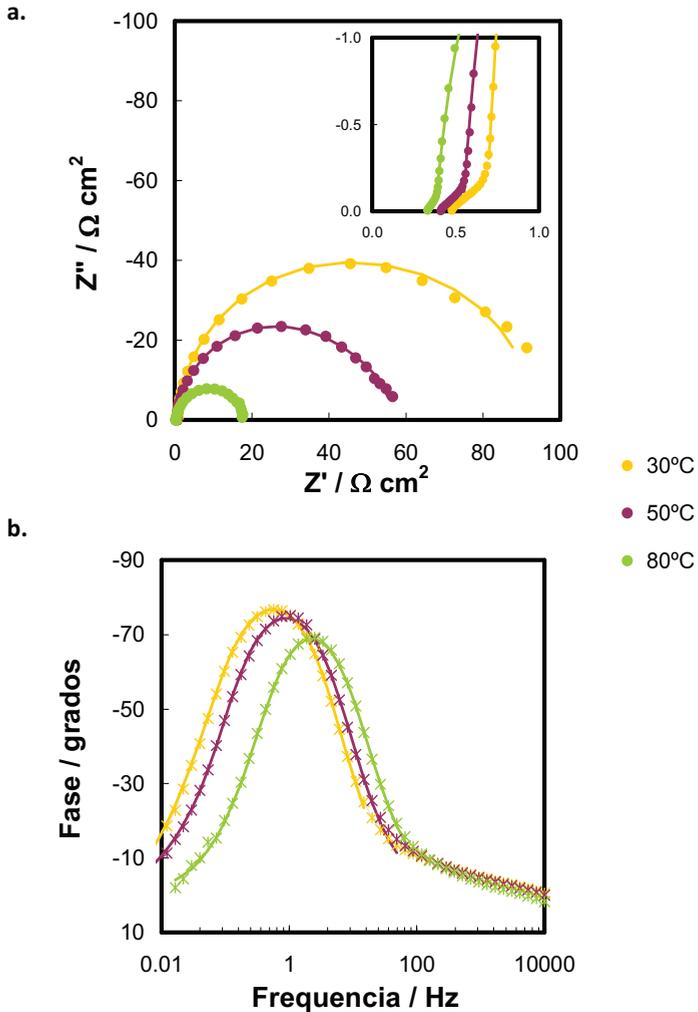


Figura 5.58 Registros de impedancia obtenidos para el electrodo NiAdc2 en KOH al 30% en peso a $\eta = 0$ mV. Efecto de la temperatura. **a.** Representación de Nyquist; **b.** Representación de Bode (Fases). Símbolos: datos experimentales. Líneas: datos del modelo.

Como se muestra en el diagrama de Nyquist de la Figura 5.57.a, existen dos zonas claramente diferenciadas. A altas frecuencias se define una zona lineal, independiente del sobrepotencial aplicado, mientras que a bajas frecuencias aparece un semicírculo deformado dependiente del potencial. Por otra parte, del diagrama de Bode de las fases (Fig. 5.57.b) se observa que a los sobrepotenciales menos catódicos el pico que define la constante de tiempo del sistema no es muy agudo, lo que puede

deberse a dos contribuciones de la respuesta del sistema (dos constantes de tiempo) fuertemente superpuestas. Este efecto se observa claramente en el diagrama de Bode de las fases de la Figura 5.58.b, en el que se ha representado el efecto de la temperatura a un sobrepotencial de 0 mV. La Figura 5.58.a, que presenta el efecto de la temperatura sobre el diagrama de Nyquist, muestra cómo el tramo lineal de altas frecuencias se desplaza como consecuencia de la disminución de la resistencia de la disolución con la temperatura, y se recorta, es decir, abarca un menor rango de frecuencias, pero permanece con la misma pendiente.

Tras el estudio descriptivo de la respuesta de impedancia es posible afirmar que el tramo lineal de altas frecuencias está relacionado con la porosidad del electrodo. Atendiendo al estudio de H. Keyser y colaboradores [67], realizado en ausencia de reacción farádica, los tramos lineales en los espectros del plano complejo a altas frecuencias se corresponden con geometrías de poro cilíndricas o en forma de cuña. En efecto, en el gráfico de la Figura 5.59 se ha superpuesto la representación de la Figura 5.43 con la zona de altas frecuencias de uno de los espectros experimentales registrados (el de 0 mV a 30°C).

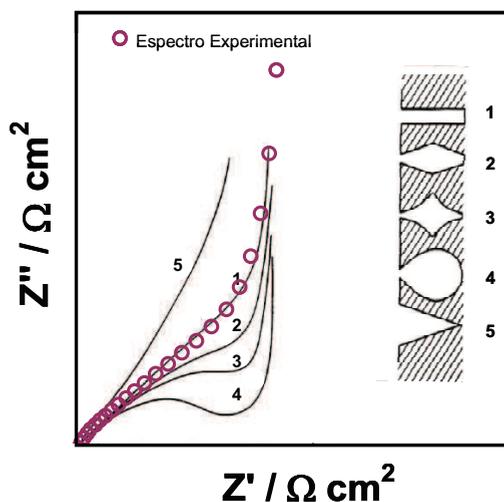


Figura 5.59 Asignación de la geometría de poro mediante comparación de los espectros experimentales a altas frecuencias con los espectros obtenidos por H. Keyser y col. [66].

El espectro experimental se adapta perfectamente a la línea de 45° que indica una geometría de poro de tipo cilíndrico. El tramo lineal de 45° en la respuesta de

impedancia a altas frecuencias fue también desarrollado y modelado por de Levie [68] sobre electrodos porosos cilíndricos de longitud finita y semi-infinita, bajo la presencia de reacción electroquímica, que es el caso que nos ocupa. Atendiendo al estudio de de Levie, los espectros de impedancia mostrados en las Figuras 5.57 y 5.58 se corresponden con una geometría de poros cilíndricos de longitud finita. Este tipo de geometría se corresponde con la esperada de acuerdo con la estrategia de electrodeposición empleada, lo que aporta coherencia tanto a los resultados de EIS obtenidos como al proceso de desarrollo de materiales utilizado. En este caso no tiene sentido el uso del circuito equivalente 2TS para el ajuste de la respuesta experimental, porque la zona invariable con el sobrepotencial no se aproxima a un semicírculo deformado capacitivo. Por tanto, para simplificar la modelización de los espectros EIS se han empleado dos circuitos eléctricos equivalentes, el 1T (de una sola constante de tiempo) y el 2TP (de dos constantes de tiempo en paralelo), en función del que presentaba un mejor ajuste, sin considerar el tramo lineal relacionado con la respuesta de los poros, estudiando, de manera exclusiva, los fenómenos cinéticos. La Figura 5.60 presenta un ejemplo de los espectros registrados a un sobrepotencial de 0 mV. En esta figura se ha realizado el ajuste de la respuesta experimental mediante el análisis CNLS empleando los circuitos eléctricos equivalentes 1T y 2TP.

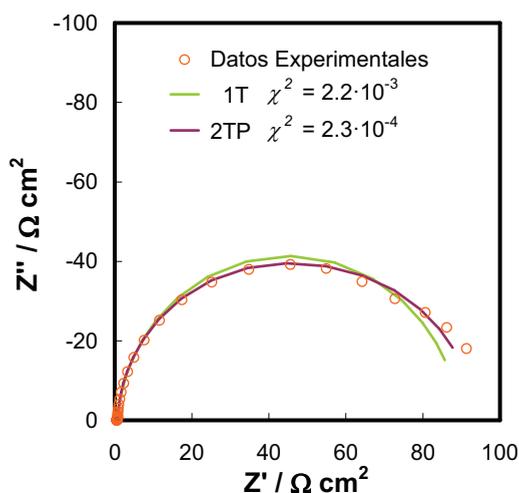


Figura 5.60 Representación de Nyquist del registro de impedancia obtenido sobre el electrodo NiAdc2 a 0 mV y 30°C en KOH al 30% en peso. Ajuste de la respuesta de impedancia con distintos circuitos eléctricos equivalentes.

Tal y como se observaba en los diagramas de Bode de las Figuras 5.57.b y 5.58.b, la meseta que aparece en estas representaciones se corresponde con dos fenómenos físicos distintos fuertemente superpuestos. Por esta razón, el ajuste de estos sistemas con el modelo 2TP a determinadas condiciones de operación mejora considerablemente la bondad del ajuste obtenido, como se observa en la Figura 5.60. Por tanto, el circuito que mejor aproxima la respuesta experimental es el de dos constante de tiempo en paralelo (2TP), en el que el primer semicírculo está relacionado con las cinéticas de la REH mientras que el segundo se relaciona con la adsorción del intermedio de reacción sobre la superficie electródica.

La Tabla 5.24 presenta los valores de los distintos parámetros del circuito eléctrico equivalente obtenidos con el software de impedancia Zview®. A los sobrepotenciales catódicos más altos, para los casos de 30 y 50°C, el segundo semicírculo desaparece, siendo posible obtener un buen ajuste con el circuito 1T. Este fenómeno es debido a que no hay respuesta de la pseudo-capacitancia de adsorción y la transferencia de carga pasa a dominar la respuesta de impedancia. A estos valores de sobrepotencial es posible afirmar que la etapa controlante del proceso es la desorción electroquímica. Por otra parte, a 80°C y los sobrepotenciales más catódicos se ha vuelto a registrar en los espectros de impedancia la constante de tiempo asociada a los fenómenos de adsorción, como consecuencia de la disminución de la adsorción electroquímica del intermedio MH_{ads} a altas temperaturas [40], tal y como ocurría para los electrodos de níquel tipo Raney.

Tabla 5.24 Parámetros del circuito eléctrico equivalente obtenidos a partir del ajuste CNLS de los datos experimentales de la respuesta de impedancia del electrodo NiAdc2 en KOH al 30% en peso

| Parámetros | | 30°C | | | | |
|--|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| η / V | | 0 | -0.053 | -0.077 | -0.101 | -0.146 |
| χ^2 | | $2.32 \cdot 10^{-4}$ | $6.05 \cdot 10^{-5}$ | $5.51 \cdot 10^{-5}$ | $1.82 \cdot 10^{-5}$ | $8.89 \cdot 10^{-5}$ |
| $R_s / \Omega \text{ cm}^2$ | | 0.69 | 0.68 | 0.69 | 0.71 | 0.72 |
| $R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$ | | 78.1 | 42.9 | 26.8 | 13.9 | 3.3 |
| $Q_1 / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\phi$ | | 0.040 | 0.030 | 0.023 | 0.018 | 0.015 |
| ϕ_1 | | 0.97 | 0.98 | 0.98 | 0.98 | 0.98 |
| $C_{dl} / F \text{ cm}^{-2}$ | | 0.036 | 0.027 | 0.020 | 0.016 | 0.012 |
| $R_p / \Omega \text{ cm}^2$ | | 13.1 | 2.8 | 1.7 | 0.4 | - |
| $C_p / F \text{ cm}^{-2}$ | | 0.49 | 0.84 | 1.46 | 1.97 | - |
| f_r | | 1789 | 1338 | 995 | 789 | 624 |
| τ_1 / s | | 2.80 | 1.11 | 0.53 | 0.22 | 0.04 |
| τ_2 / s | | 6.44 | 2.35 | 2.42 | 0.79 | - |
| | | 50°C | | | | |
| η / V | | 0 | -0.032 | -0.057 | -0.081 | -0.127 |
| χ^2 | | $2.06 \cdot 10^{-4}$ | $1.53 \cdot 10^{-4}$ | $9.87 \cdot 10^{-5}$ | $8.87 \cdot 10^{-5}$ | $2.38 \cdot 10^{-4}$ |
| $R_s / \Omega \text{ cm}^2$ | | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.56 | 0.58 |
| $R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$ | | 48.4 | 29.4 | 19.1 | 10.8 | 3.6 |
| $Q_1 / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\phi$ | | 0.037 | 0.028 | 0.024 | 0.019 | 0.016 |
| ϕ_1 | | 0.96 | 0.96 | 0.97 | 0.91 | 0.97 |
| $C_{dl} / F \text{ cm}^{-2}$ | | 0.031 | 0.024 | 0.021 | 0.015 | 0.012 |
| $R_p / \Omega \text{ cm}^2$ | | 6.375 | 2.357 | 1.13 | - | - |
| $C_p / F \text{ cm}^{-2}$ | | 0.818 | 1.346 | 2.101 | - | - |
| f_r | | 1551 | 1187 | 1040 | 733 | 621 |
| τ_1 / s | | 1.50 | 0.70 | 0.40 | 0.16 | 0.04 |
| τ_2 / s | | 5.21 | 3.17 | 2.37 | - | - |
| | | 80°C | | | | |
| η / V | | 0 | -0.041 | -0.065 | -0.088 | -0.132 |
| χ^2 | | $1.91 \cdot 10^{-4}$ | $6.49 \cdot 10^{-4}$ | $6.48 \cdot 10^{-5}$ | $1.40 \cdot 10^{-4}$ | $1.46 \cdot 10^{-4}$ |
| $R_s / \Omega \text{ cm}^2$ | | 0.38 | 0.42 | 0.43 | 0.42 | 0.42 |
| $R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$ | | 16.5 | 10.6 | 7.0 | 5.0 | 1.5 |
| $Q_1 / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\phi$ | | 0.032 | 0.027 | 0.021 | 0.019 | 0.016 |
| ϕ_1 | | 0.96 | 0.98 | 0.97 | 0.97 | 0.97 |
| $C_{dl} / F \text{ cm}^{-2}$ | | 0.025 | 0.023 | 0.017 | 0.015 | 0.012 |
| $R_p / \Omega \text{ cm}^2$ | | 1.270 | 0.911 | 0.587 | 0.346 | 0.013 |
| $C_p / F \text{ cm}^{-2}$ | | 1.271 | 2.173 | 4.637 | 6.181 | 8.728 |
| f_r | | 1241 | 1135 | 857 | 752 | 605 |
| τ_1 / s | | 0.409 | 0.240 | 0.119 | 0.075 | 0.018 |
| τ_2 / s | | 1.61 | 1.98 | 2.72 | 2.14 | 0.11 |

A partir de los datos de la Tabla 5.24 es posible estudiar el efecto del sobrepotencial y la temperatura sobre los distintos parámetros de los circuitos

eléctricos equivalentes. La capacitancia de la doble capa eléctrica, C_{dl} , determinada a partir de los parámetros del elemento de fase constante CPE(Q_1, ϕ_1), disminuye con el sobrepotencial catódico aplicado, lo que se explica por el efecto del burbujeo, que provoca una disminución de la superficie electroquímicamente activa [5,41-43]. Al mismo tiempo, la resistencia a la transferencia de carga, R_{ct} , disminuye rápidamente con el sobrepotencial, como consecuencia de que las cinéticas de la REH están favorecidas. Esta evolución indica que el primer semicírculo está relacionado con la transferencia de carga de la reacción [7,24,36,37]. Por otro lado, mientras que la resistencia R_p disminuye con el sobrepotencial aplicado, la pseudo-capacitancia de adsorción, C_p , aumenta. Este comportamiento es típico del fenómeno de adsorción de intermedios de reacción sobre superficies electródicas, por lo que la segunda constante de tiempo estará asociada a la adsorción del intermedio MH_{ads} y, consecuentemente, la respuesta de impedancia del electrodo NiAdc2 queda correctamente modelada a partir del circuito eléctrico equivalente 2TP [7,24,36,37].

Una vez parametrizada la respuesta experimental, es posible determinar el factor de rugosidad a partir de la capacitancia asociada a la doble capa eléctrica, donde tiene lugar la transferencia de electrones de la REH. La Figura 5.61 compara los valores de rugosidad superficial, en términos de superficie real activa, de los electrodos de níquel puro NiAdc y NiAdc2. Como se observa, el f_r del electrodo NiAdc2 disminuye de forma moderada con el sobrepotencial, como consecuencia del bloqueo de poros debido a la intensificación de la producción de hidrógeno [5,41-43], y con la temperatura, debido a un aumento de la actividad catalítica. No obstante, al contrario de lo que sucedía para el electrodo NiAdc, los poros no se bloquean completamente, siendo la geometría de poros cilíndricos favorable para los materiales que se emplean en la generación de hidrógeno, ya que permite el flujo saliente de burbujas y el flujo entrante del electrolito. De la Figura 5.61 también puede concluirse que la mejora en la actividad catalítica de los electrodos NiAdc2 con respecto a los electrodos NiAdc responde exclusivamente a un incremento considerable de la superficie real activa.

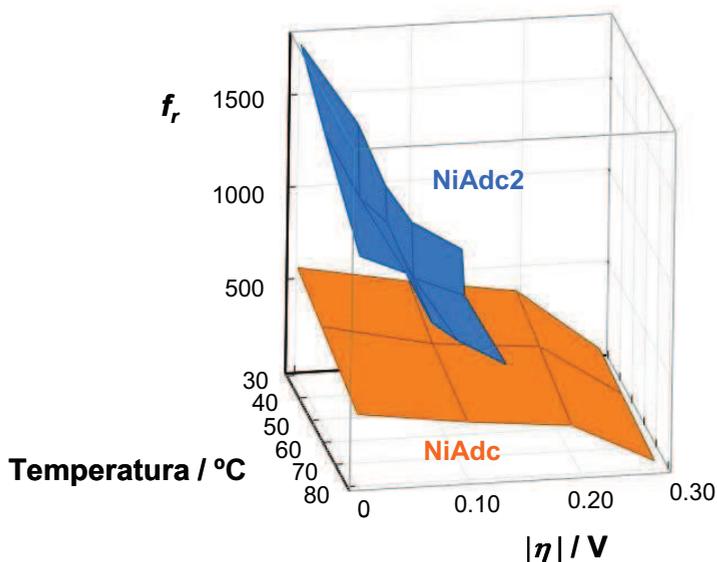


Figura 5.61 Evolución de la rugosidad superficial con el sobrepotencial catódico aplicado para el electrodo NiAdc y NiAdc2 en disolución de KOH al 30% en peso a distintas temperaturas.

5.2.3.3.c Mecanismo de la REH sobre los electrodos NiAdc2

La similitud de composición y geometrías superficiales de los electrodos NiAdc y NiAdc2, y los estudios de corriente continua y alterna sobre los electrodos NiAdc2 en disolución de KOH al 30% en peso, apuntan al mecanismo de Volmer-Heyrovsky, con la desorción electroquímica como *rds*, como responsable de la REH sobre este tipo de electrodos. Por tanto, la aplicación de la ecuación (5.15) sobre los datos experimentales del electrodo NiAdc2 da lugar a una representación lineal que ha permitido la determinación de los parámetros cinéticos, K y k_2 , presentados en la Tabla 5.25. La energía de activación calculada a partir de los valores de k_2 , es de 35.2 kJ mol^{-1} , muy próxima a la previamente determinada con los valores de j_0 , lo que corrobora que Heyrovsky determina la velocidad del proceso. Comparando los datos de la Tabla 5.25 con los obtenidos para el electrodo NiAdc (Tabla 5.22), es posible concluir que el parámetro K evoluciona de forma análoga con la temperatura y se mantiene en el mismo orden de magnitud, lo que responde principalmente a una misma composición superficial. Este hecho se observa más claramente en la

representación de la Figura 5.62, en la que se ha graficado el parámetro $\theta_H/50$ en función de la temperatura para ambos electrodos. Como se comprueba, del mismo modo que para los casos anteriores, se ha obtenido un máximo a la temperatura de 50°C para los dos electrodos, a partir del cual la adsorción electroquímica está desfavorecida.

Tabla 5.25 Parámetros cinéticos obtenidos para el electrodo NiAdc2 en KOH al 30% en peso a partir de la consideración de la etapa de Heyrovsky como *rds*

| Temperatura °C | $K = k_2/k_{-1}$ | $k_2 \cdot 10^9$ mol cm ⁻² s ⁻¹ |
|-------------------|------------------|--|
| 30 | 0.55 | 1.99 |
| 40 | 0.78 | 2.97 |
| 50 | 1.28 | 6.19 |
| 60 | 1.02 | 6.67 |
| 70 | 0.95 | 9.93 |
| 80 | 0.88 | 15.03 |

La Figura 5.62 representa también la evolución del parámetro cinético k_2 con la temperatura para los electrodos NiAdc y NiAdc2. El coeficiente k_2 es mayor en todos los casos para el electrodo NiAdc2. Puesto que la velocidad de la reacción es directamente proporcional a este coeficiente, en el supuesto de Heyrovsky como etapa controlante de la velocidad del proceso, queda justificada la mejora de la actividad catalítica de este material con respecto al NiAdc. Además, del análisis de los parámetros cinéticos del proceso puede concluirse de nuevo que la mejora en la actividad catalítica aparente del electrodo NiAdc2 responde exclusivamente a un aumento de la superficie electroquímicamente activa.

Por último, la Figura 5.63 compara las representaciones de Tafel experimentales (símbolos) con las representaciones obtenidas a partir del modelo de Heyrovsky (líneas). La bondad de la reproducción de los datos experimentales con los del modelo confirma la hipótesis de que la desorción electroquímica es la etapa determinante de la velocidad de la REH sobre el electrodo NiAdc2.

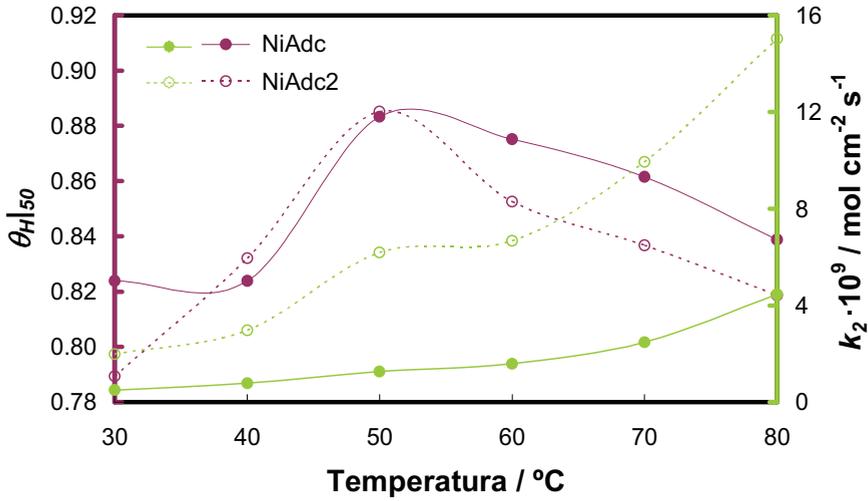


Figura 5.62 Efecto de la temperatura sobre el grado de recubrimiento de hidrógeno para un sobrepotencial de -50 mV, $\theta_{H|50}$, y sobre el coeficiente cinético k_2 , para los electrodos NiAdc y NiAdc2 en disolución de KOH al 30% en peso.

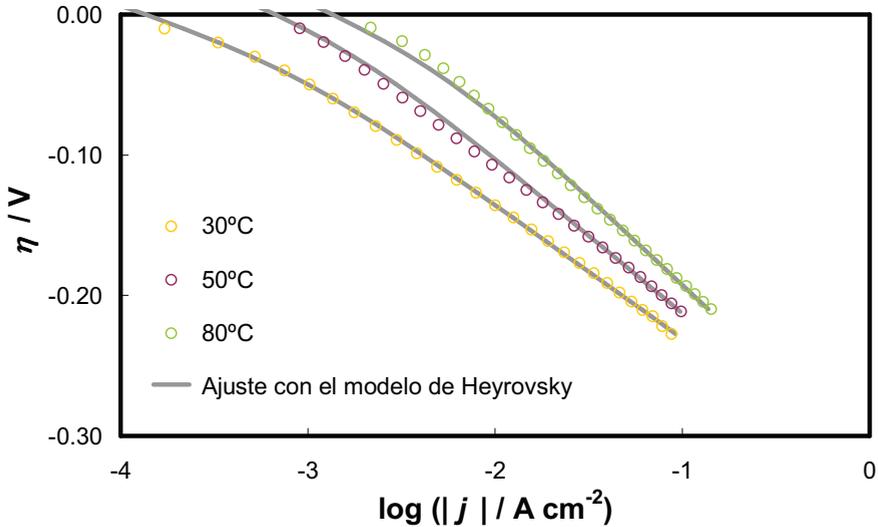


Figura 5.63 Representación de Tafel de las curvas de polarización de estado estacionario registradas sobre el electrodo NiAdc2 en KOH al 30% en peso a distintas temperaturas. Ajuste mediante el modelo de Heyrovsky.

5.2.4 Electrodo Níquel-Cobalto obtenidos a alta densidad de corriente (NiCoAdc)

Con la finalidad de combinar el efecto del incremento de la superficie real activa con la mejora de la actividad catalítica intrínseca, producida por el sinergismo entre las propiedades del níquel y el cobalto, se emplearon una gran variedad de baños de electrodeposición, condiciones de operación y estrategias de electrodeposición, que a continuación se exponen.

Los primeros intentos por lograr una mejora en la actividad catalítica intrínseca de las estructuras porosas sintetizadas a altas densidades de corriente consistieron en depositar, sobre las plantillas de Níquel poroso obtenidas bajo las mismas condiciones que el electrodo NiAdc2, una capa de Ni-Co. El baño de electrodeposición y las condiciones de operación en que se llevó a cabo el recubrimiento Ni-Co, fueron extraídos del trabajo de investigación realizado por C. Lupi y col. [53], en las condiciones en que se consiguieron mejores resultados para la REH. La Tabla 5.26 muestra la composición del baño de electrodeposición, así como el resto de las condiciones de operación en que se realizó el recubrimiento. El dispositivo experimental empleado para este fin es igual al utilizado en la obtención de las plantillas NiAdc2.

Tabla 5.26 Condiciones de operación empleadas en el desarrollo de los recubrimientos Ni-Co sobre las plantillas NiAdc2

| Composición Baño Base | g L ⁻¹ |
|---------------------------------------|-------------------|
| NiSO ₄ 6(H ₂ O) | 170 |
| CoSO ₄ 6(H ₂ O) | 22 |
| H ₃ BO ₃ | 20 |

| Condiciones de Operación | |
|---|-----|
| Temperatura / °C | 60 |
| Densidad de Corriente / mA cm ⁻² | 30 |
| pH | 4.2 |

Para el primer electrodo desarrollado mediante esta técnica se empleó un tiempo de electrodeposición del recubrimiento Ni-Co de 5 horas (NiCoAdc1), de acuerdo con el protocolo experimental seguido en el estudio de C. Lupi y

colaboradores [53]. El electrodo obtenido a partir de estas condiciones presenta la morfología superficial de la Figura 5.64, obtenida mediante microscopía SEM.

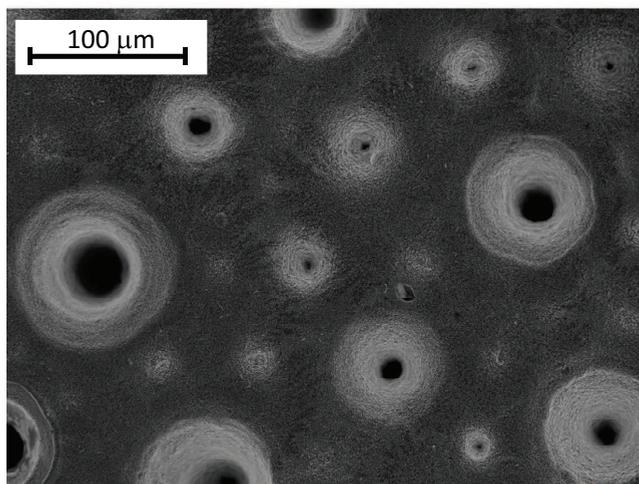


Figura 5.64 Micrografía del electrodo NiCoAdc1 obtenida mediante microscopía SEM.

Como se observa, el proceso de electrodeposición a bajas densidades de corriente (30 mA cm^{-2}) tiene un efecto alisador de la superficie: los microporos desaparecen y los macroporos se rellenan, reduciéndose el número y el diámetro de los mismos. Por tanto, mediante esta estrategia de electrodeposición la superficie real activa se ve considerablemente afectada y, por tanto, se reduce la actividad catalítica aparente de los electrodos. Por otra parte, mediante este proceso es posible incrementar el contenido en Co de los depósitos sin problemas de adherencia. De hecho, la composición superficial del electrodo NiCoAdc1, determinada mediante análisis EDX, es de un 62.5% atómico en cobalto.

Con la finalidad de obtener un electrodo con alto contenido superficial de Co afectando lo menos posible a la rugosidad superficial obtenida se sintetizaron electrodos en las mismas condiciones de la Tabla 5.26, durante tiempos de electrodeposición de 1, 2, 3 y 4 horas. En todos los casos el porcentaje atómico de cobalto en las aleaciones se mantuvo entre el 55.2 y 62.5 %, aumentando con el tiempo de deposición. Sin embargo, la rugosidad superficial se vio considerablemente disminuida en todos los casos, afectando notoriamente a la actividad catalítica para la

REH. La Figura 5.65 muestra la micrografía obtenida mediante el microscopio confocal láser de barrido del electrodo obtenido tras dos horas de electrodeposición en el baño Ni-Co (electrodo NiCoAdc2). Aunque el diámetro de macroporo obtenido es mayor que el de los electrodos NiCoAdc1, tras 2 horas de electrodeposición a baja densidad de corriente la morfología superficial del material base aparece muy afectada.

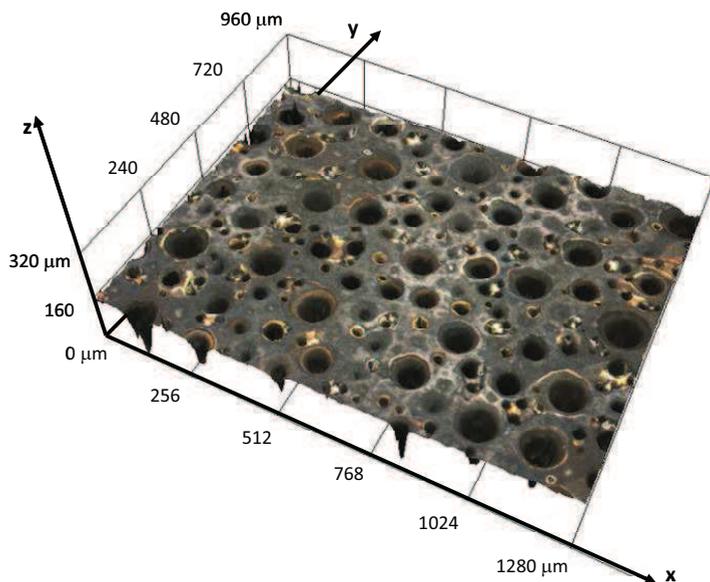


Figura 5.65 Micrografía tridimensional del electrodo NiCoAdc2 obtenida mediante microscopía confocal láser de barrido.

La Figura 5.66 recoge las representaciones de Tafel de los electrodos NiAdc, NiAdc2 y NiCoAdc2, obtenidas en disolución de KOH al 30% en peso a distintas temperaturas. Como se comprueba, los electrodos NiCoAdc2 presentan las actividades catalíticas aparentes más bajas, siendo incluso inferiores a las obtenidas con el electrodo NiAdc. Por tanto, este material carece de interés para el propósito de la presente Tesis Doctoral, aunque su actividad catalítica intrínseca se haya incrementado por el efecto sinérgico de los materiales aliados.

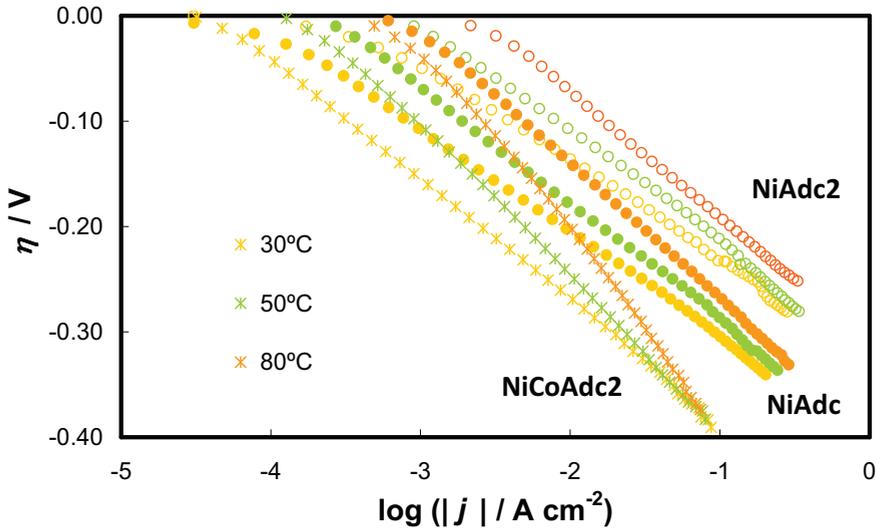


Figura 5.66 Representación de Tafel de las curvas de polarización de estado estacionario registradas sobre los electrodos NiAdc, NiAdc2 y NiCoAdc2 en KOH al 30% en peso a distintas temperaturas.

Atendiendo a los resultados obtenidos, la siguiente estrategia de electrodeposición empleada en el desarrollo experimental fue la deposición a altas densidades de corriente a partir de baños compuestos por NiCl_2 , NH_4Cl y CoCl_2 . De esta forma, la aleación se genera sobre la plantilla dinámica de burbujas de hidrógeno, manteniéndose la porosidad de los electrodos. En el primer intento por lograr la mejora de la actividad catalítica intrínseca de los materiales se adicionaron distintas cantidades de la sal de cobalto, CoCl_2 , de forma inicial al baño de electrodeposición. La Tabla 5.27 muestra las composiciones de los baños, las condiciones de operación utilizadas y la nomenclatura empleada.

Tabla 5.27 Condiciones de operación empleadas en el desarrollo de los electrodos NiCoAdc

| Composición Baño Base | | g L ⁻¹ |
|---|--|-------------------|
| NiCl ₂ 6(H ₂ O) | | 48 |
| NH ₄ Cl | | 170 |
| Contenido de Cobalto en Baño Base | | |
| Electrodo | g L ⁻¹ CoCl ₂ 6 (H ₂ O) | Ni/Co ratio |
| NiCoAdc3 | 40 | 1.2 |
| NiCoAdc4 | 20 | 2.4 |
| NiCoAdc5 | 10 | 4.8 |
| Condiciones de Operación | | |
| Temperatura / °C | | 25 |
| Densidad de Corriente / mA cm ⁻² | | 1000 |
| Tiempo / min | | 60 |
| pH | | 4.5 |

La Tabla 5.28 presenta la composición de los electrodos desarrollados con las condiciones experimentales de la Tabla 5.27, obtenida mediante análisis EDX. Como se observa, no se ha incluido la composición del electrodo NiCoAdc3, obtenido a partir del baño más concentrado en Co. Este hecho es debido a que el electrodo fabricado en estas condiciones manifestó serios problemas de adherencia, del mismo modo que ocurría para el caso de los electrodos NiCoR a los ratios Ni/Co más bajos. Por lo que respecta al resto de electrodos, la Tabla 5.28 muestra que, de acuerdo con lo esperado, menores ratios Ni/Co en el baño dan lugar a aleaciones más ricas en cobalto.

Tabla 5.28 Composición de los electrodepositos NiCoAdc, en % atómico

| Electrodo | Ni | Co |
|-----------|------|------|
| NiCoAdc4 | 28.8 | 71.2 |
| NiCoAdc5 | 56.3 | 43.7 |

La Figura 5.67 presenta un ejemplo de la micrografía superficial obtenida mediante esta técnica (NiCoAdc5), y se compara con la micrografía del electrodo NiAdc2. Como se observa, la macroestructura superficial obtenida al añadir cobalto inicialmente al baño de electrodeposición y aplicando una densidad de corriente elevada (de 1000 mA cm⁻²) es similar a la obtenida en las mismas condiciones en baños

desprovistos de Co. Sin embargo, la Figura 5.67 permite intuir una microestructura más rugosa del electrodo NiCoAdc5, con respecto al NiAdc2. Esto puede ser debido a que en los últimos instantes de deposición del electrodo NiAdc2, el Ni del baño está prácticamente agotado (puesto que no se aporta) y la reacción que tiene lugar principalmente es la reducción del medio, lo que no ocurre cuando el baño inicial está más concentrado por la presencia de la sal de cobalto.

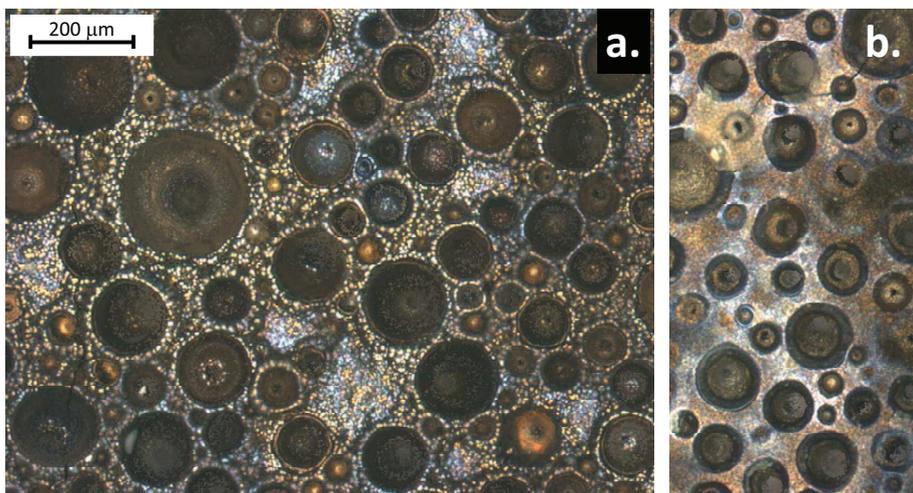


Figura 5.67 Comparación de las micrografías superficiales de los electrodos:

a. NiCoAdc5 y b. NiAdc2.

Del estudio realizado por Lupi y colaboradores en todo el rango de composición de la aleación Ni-Co, se concluye que los menores sobrepotenciales para la reacción de evolución de hidrógeno se logran en el caso de concentraciones de Co entre el 41 y el 64% en peso (aproximadamente del mismo porcentaje atómico) [53]. El electrodo NiCoAdc4 excede el rango de composición propuesto por estos autores. La presencia de cobalto en un porcentaje tan elevado va en detrimento de las propiedades catalíticas del material, puesto que el cobalto presenta una menor actividad catalítica para la REH, en comparación con el níquel. Por tanto, se optó por caracterizar al electrodo NiCoAdc5 para la reacción de evolución de hidrógeno, mediante el protocolo experimental desarrollado.

La Figura 5.68 compara las representaciones de Tafel obtenidas en disolución de KOH al 30% en peso a distintas temperaturas sobre los electrodos NiAdc2 y NiCoAdc5. Como puede comprobarse, aunque el electrodo NiCoAdc5 presenta un comportamiento catalítico ligeramente inferior, las curvas a las mismas temperaturas son prácticamente coincidentes, presentando pendientes de Tafel similares, lo que implica que la REH en ambos electrodos tiene lugar a través del mismo mecanismo de reacción. Por tanto, es posible afirmar que, puesto que a simple vista la morfología superficial de la Figura 5.67 hace pensar que el área superficial es del mismo orden de magnitud para ambos electrodos, no se ha logrado una mejora de la actividad catalítica intrínseca del material mediante la aleación con cobalto. Este hecho está corroborado por la energía de activación determinada para el electrodo NiCoAdc5, 37.8 kJ mol^{-1} , próxima a la obtenida para el electrodo de níquel puro NiAdc2.

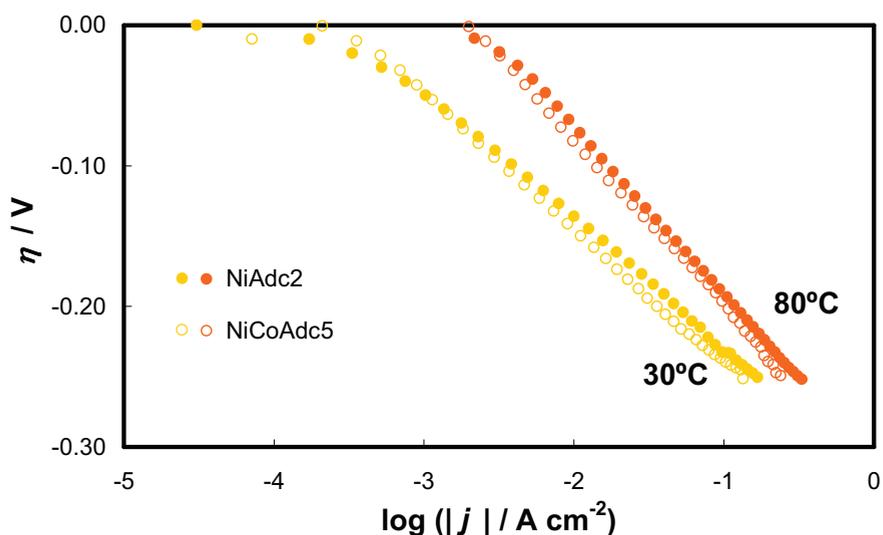


Figura 5.68 Representación de Tafel de las curvas de polarización de estado estacionario registradas sobre los electrodos NiAdc2 y NiCoAdc5 en KOH al 30% en peso a distintas temperaturas.

La Figura 5.69 presenta el gráfico del plano complejo (Fig. 5.69.a) y el diagrama de Bode de las fases (Fig. 5.69.b) obtenidos sobre el electrodo NiCoAdc5 en disolución de KOH al 30% en peso a distintos sobrepotenciales catódicos y 50°C.

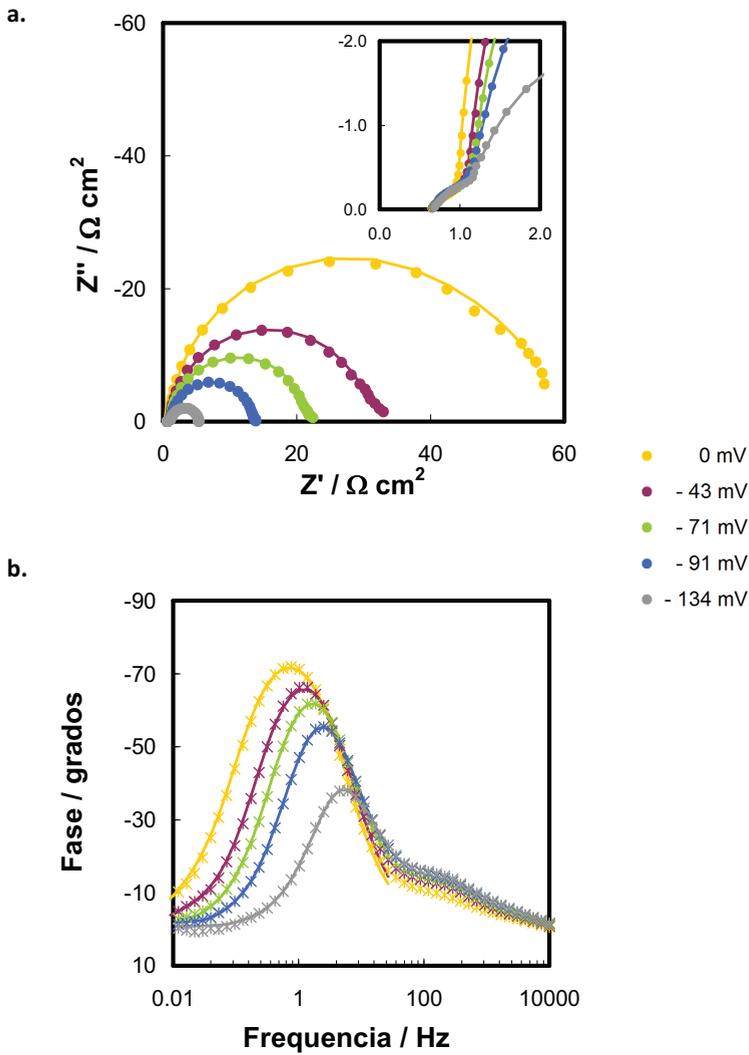


Figura 5.69 Registros de impedancia obtenidos para el electrodo NiCoAdc5 en disolución de KOH al 30% en peso a 50°C. Efecto del sobrepotencial. **a.** Representación de Nyquist; **b.** Representación de Bode (Fases). Símbolos: datos experimentales. Líneas: datos del modelo.

Al igual que en el caso del electrodo NiAdc2, la respuesta de impedancia registrada se caracteriza por una zona lineal a altas frecuencias, con una pendiente de 45° en el diagrama de Nyquist, relacionada con los poros superficiales de geometría

cilíndrica; seguida de dos semicírculos fuertemente solapados, relacionados con la transferencia de carga producida en la REH y la adsorción del intermedio MH_{ads} , respectivamente. Por tanto, realizando el ajuste de la respuesta experimental con el modelo de dos constantes de tiempo en paralelo (2TP), y con el modelo de una constante de tiempo (1T) según cada caso, sin considerar la zona lineal de altas frecuencias, se han obtenido los parámetros de la Tabla 5.29, que evolucionan con el sobrepotencial catódico aplicado de la forma esperada de acuerdo con el fenómeno físico representado por los mismos.

Tabla 5.29 Parámetros del circuito eléctrico equivalente obtenidos a partir del ajuste CNLS de los datos experimentales de la respuesta de impedancia del electrodo NiCoAdc5 en KOH al 30% en peso

| Parámetros | 30°C | | | | |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | 0 | -0.061 | -0.094 | -0.112 | |
| η/V | | | | | |
| χ^2 | $6.56 \cdot 10^{-4}$ | $5.68 \cdot 10^{-4}$ | $3.98 \cdot 10^{-4}$ | $4.08 \cdot 10^{-4}$ | |
| $R_s / \Omega \text{ cm}^2$ | 1.17 | 1.28 | 1.36 | 1.44 | |
| $R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$ | 16.5 | 15.3 | 12.9 | 7.9 | |
| $Q_1 / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\phi$ | 0.044 | 0.029 | 0.024 | 0.021 | |
| ϕ_1 | 0.95 | 0.96 | 0.96 | 0.95 | |
| $C_{dl} / \text{F cm}^{-2}$ | 0.035 | 0.023 | 0.021 | 0.015 | |
| $R_p / \Omega \text{ cm}^2$ | 0.47 | 0.27 | - | - | |
| $C_p / \text{F cm}^{-2}$ | 5.32 | 7.81 | - | - | |
| τ_1 / s | 0.57 | 0.35 | 0.27 | 0.12 | |
| τ_2 / s | 2.50 | 2.10 | - | - | |
| Parámetros | 50°C | | | | |
| | 0 | -0.043 | -0.071 | -0.091 | -0.134 |
| η/V | | | | | |
| χ^2 | $4.86 \cdot 10^{-4}$ | $4.47 \cdot 10^{-4}$ | $3.62 \cdot 10^{-4}$ | $4.59 \cdot 10^{-4}$ | $5.43 \cdot 10^{-4}$ |
| $R_s / \Omega \text{ cm}^2$ | 0.97 | 1.09 | 1.13 | 1.14 | 1.15 |
| $R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$ | 50.5 | 29.2 | 20.2 | 12.5 | 4.2 |
| $Q_1 / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\phi$ | 0.033 | 0.025 | 0.022 | 0.019 | 0.017 |
| ϕ_1 | 0.97 | 0.97 | 0.97 | 0.97 | 0.96 |
| $C_{dl} / \text{F cm}^{-2}$ | 0.029 | 0.021 | 0.018 | 0.015 | 0.012 |
| $R_p / \Omega \text{ cm}^2$ | 5.36 | 1.91 | 0.66 | 0.18 | - |
| $C_p / \text{F cm}^{-2}$ | 1.0 | 3.8 | 12.3 | 36.8 | - |
| τ_1 / s | 1.47 | 0.63 | 0.36 | 0.19 | 0.05 |
| τ_2 / s | 5.12 | 7.19 | 8.16 | 6.52 | - |
| Parámetros | 80°C | | | | |
| | 0 | -0.041 | -0.065 | -0.088 | -0.130 |
| η/V | | | | | |
| χ^2 | $2.65 \cdot 10^{-4}$ | $1.42 \cdot 10^{-4}$ | $1.50 \cdot 10^{-4}$ | $6.55 \cdot 10^{-4}$ | $1.15 \cdot 10^{-4}$ |
| $R_s / \Omega \text{ cm}^2$ | 0.65 | 0.72 | 0.73 | 0.75 | 0.74 |
| $R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$ | 23.4 | 13.7 | 9.4 | 5.7 | 2.1 |
| $Q_1 / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\phi$ | 0.027 | 0.025 | 0.021 | 0.018 | 0.016 |
| ϕ_1 | 0.97 | 0.98 | 0.98 | 0.99 | 0.98 |
| $C_{dl} / \text{F cm}^{-2}$ | 0.024 | 0.021 | 0.018 | 0.017 | 0.013 |
| $R_p / \Omega \text{ cm}^2$ | 0.252 | 0.672 | 0.272 | 0.126 | - |
| $C_p / \text{F cm}^{-2}$ | 0.016 | 3.848 | 8.802 | 4.076 | - |
| τ_1 / s | 0.56 | 0.29 | 0.17 | 0.10 | 0.03 |
| τ_2 / s | 0.004 | 2.586 | 2.394 | 0.515 | - |

El gráfico de la Figura 5.70 representa conjuntamente los valores de la capacitancia de la doble capa, C_{dl} , a distintos sobrepotenciales y temperaturas, para los electrodos NiAdc2 y NiCoAdc5. Los valores prácticamente se superponen en todo el rango de sobrepotenciales. Operando del mismo modo que para el resto de casos, el

factor de rugosidad superficial, f_r , puede obtenerse a partir del cociente de los datos del gráfico de la Figura 5.70 entre el valor de la capacitancia de la doble capa para un electrodo liso. Como se ha comentado, los electrodos de Ni puro y Co puro policristalinos lisos presentan una C_{dl} de $20 \mu\text{F cm}^{-2}$ [13,44] y $135 \mu\text{F cm}^{-2}$ [60], respectivamente, mientras que la C_{dl} para una aleación NiCo debe calcularse conociendo la fracción superficial ocupada por cada metal, y para el electrodo NiCoAdc5 vale:

$$C_{dl, NiCo_liso} = \theta_{Ni} \cdot C_{dl, Ni} + \theta_{Co} \cdot C_{dl, Co} = 0.563 \cdot 20 + 0.437 \cdot 135 = 70.26 \mu\text{F cm}^{-2} \quad (5.21)$$

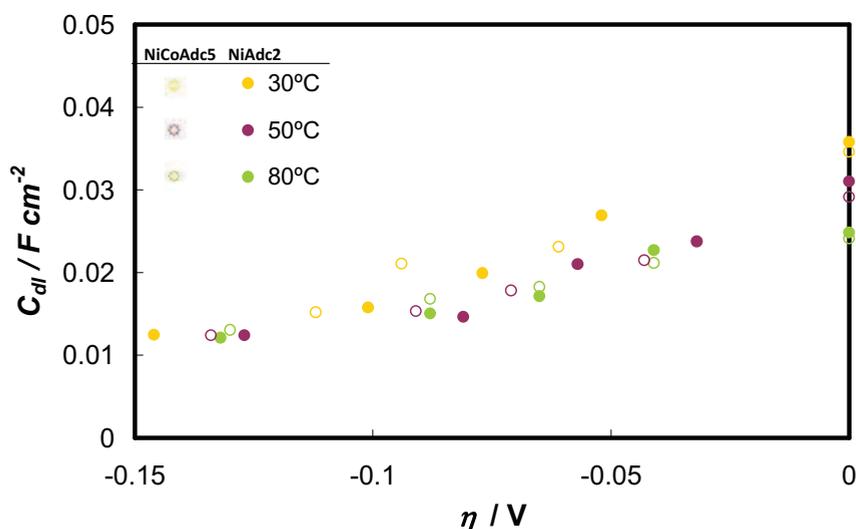


Figura 5.70 Evolución de la capacitancia de la doble capa eléctrica, C_{dl} , con el sobrepotencial y la temperatura para los electrodos NiAdc2 y NiCoAdc5 en disolución de KOH al 30% en peso.

Por tanto, el f_r para electrodo NiCoAdc5 variaría entre 570 y 200, aproximadamente un 32% inferior al obtenido para el electrodo NiAdc2, lo cual no es consistente con la similitud de las morfologías superficiales obtenidas. Por tanto, atendiendo tanto a los resultados obtenidos a partir de las curvas de polarización como a los ensayos de corriente alterna, es posible concluir que el contenido en cobalto del electrodo ha quedado ocluido bajo capas de níquel, y ha sido detectado mediante el análisis EDX debido a la penetración de los rayos X. Este hecho se debe a que la codeposición Ni-Co es anómala, siendo el Co, metal termodinámicamente

menos noble, el que se deposita preferentemente, tal y como ocurría en las aleaciones Ni-Zn y Co-Zn [19]. Como dicho metal está presente en el baño desde el momento inicial, se deposita antes que el Ni, cuya deposición se intensifica una vez el cobalto se ha consumido. Este fenómeno explica que no se haya producido ningún efecto sinérgico entre las propiedades de ambos metales constituyentes del electrodo NiCoAdc5, que contribuya a la mejora de la actividad catalítica intrínseca del mismo y que, por tanto, los electrodos NiAdc2 y NiCoAdc5 sean superficialmente semejantes, tanto morfológica como electroquímicamente para la REH.

De acuerdo con los resultados parciales obtenidos, el siguiente paso en el desarrollo de electrodos porosos Ni-Co a altas densidades de corriente consistió en efectuar las adiciones de la sal de cobalto al baño de electrodeposición una vez iniciado el proceso. Se empleó una cantidad de 10 g L^{-1} de $\text{CoCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ en todas las electrodeposiciones, debido a que, como se comprobó para el electrodo NiCoAdc5, proporciona una cantidad de cobalto en la aleación dentro del rango de mejora de la actividad catalítica intrínseca propuesto por C.Lupi y col. [53]. La sal de cobalto, diluida en el menor volumen de agua destilada posible ($\sim 1 \text{ mL}$), se inyectó al baño a dos tiempos diferentes durante el proceso de electrodeposición. La Tabla 5.30 presenta las condiciones de operación utilizadas para este propósito, así como la nomenclatura asignada.

Tabla 5.30 Condiciones de operación empleadas en el desarrollo de los electrodos NiCoAdc

| Composición Baño Base | | g L^{-1} |
|--|---|-------------------------------------|
| NiCl ₂ 6(H ₂ O) | | 48 |
| NH ₄ Cl | | 170 |
| Adición de 10 g L^{-1} de $\text{CoCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ | | |
| Electrodo | Tiempo de adición (min respecto al inicio) | |
| NiCoAdc6 | 30 | |
| NiCoAdc7 | 45 | |
| Condiciones de Operación | | |
| Temperatura / °C | | 25 |
| Densidad de Corriente / mA cm ⁻² | | 1000 |
| Tiempo Total / min | | 60 |
| pH | | 4.5 |

La Figura 5.71 presenta las morfologías superficiales obtenidas para los distintos electrodos sintetizados de acuerdo con el proceso de electrodeposición de la Tabla 5.30. Como puede comprobarse, la morfología superficial característica de este tipo de proceso de electrodeposición se mantiene con las adiciones de cobalto, independientemente del momento en que se produzcan.

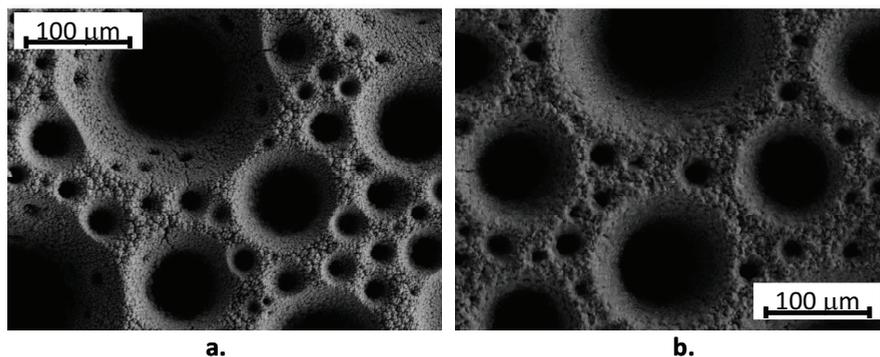


Figura 5.71 Micrografías superficiales de los electrodos: a. NiCoAdc6 y b. NiCoAdc7.

La Tabla 5.31 presenta la composición química de los electrodos obtenidos mediante este procedimiento. Como se comprueba, el cobalto se electrodeposita prácticamente por completo en el caso de los electrodos NiCoAdc6 y NiCoAdc7, puesto que se ha alcanzado un porcentaje atómico similar al reportado para el electrodo NiCoAdc5, obtenido con la misma concentración de sal de cobalto adicionada inicialmente. Adiciones a tiempos posteriores a los 45 minutos dieron lugar a electrodos de la misma morfología superficial, con concentraciones de cobalto inferiores (por ejemplo, adicionando cobalto a los 55 minutos, el porcentaje atómico de cobalto en el electrodo obtenido fue de un 23%). Por tanto, se requiere un tiempo mínimo de 15 minutos para que todo el cobalto sea depositado, lo que coincide con el número de moles teóricos determinados de acuerdo con la ley de Faraday, asumiendo una eficiencia del 100% y una deposición preferencial del cobalto.

Tabla 5.31 Composición de los electrodepositos NiCoAdc, en % atómico

| Electrodo | Ni | Co |
|-----------|------|------|
| NiCoAdc6 | 56.9 | 43.1 |
| NiCoAdc7 | 57.5 | 42.5 |

Los materiales desarrollados se caracterizaron electroquímicamente mediante curvas de polarización y espectroscopía de impedancia electroquímica, con el fin de determinar si el procedimiento llevado a cabo permite la obtención de materiales con actividades catalíticas intrínsecas superiores. La Figura 5.72 muestra la representación de Tafel de las curvas de polarización de estado estacionario registradas sobre los electrodos NiCoAdc, obtenidos a partir de la adición de cobalto a distintos tiempos durante el proceso de electrodeposición a altas densidades de corriente. En la representación de la Figura 5.72 se han incluido las curvas obtenidas sobre el electrodo NiAdc2, a fin de comparar los resultados.

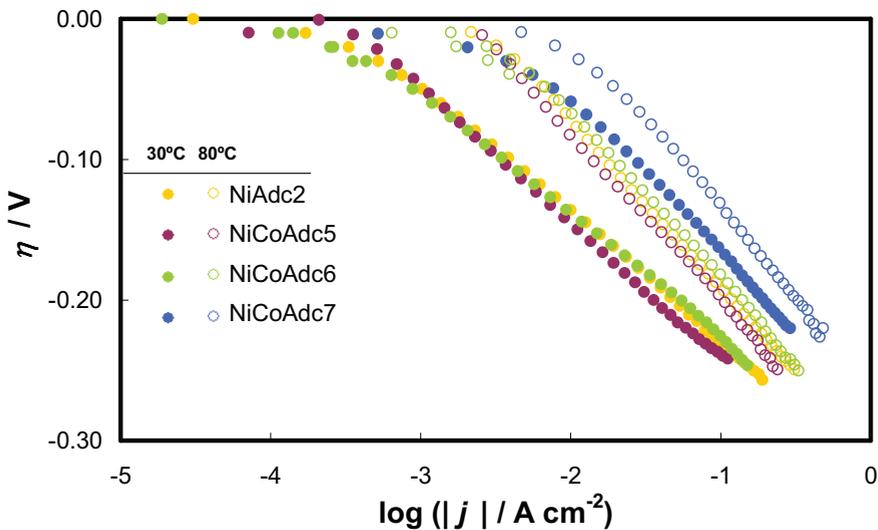


Figura 5.72 Representación de Tafel de las curvas de polarización de estado estacionario registradas sobre los electrodos NiAdc2 y NiCoAdc en KOH al 30% en peso a distintas temperaturas.

Como se observa en la Figura 5.72, las curvas de los electrodos NiAdc2, NiCoAdc5 y NiCoAdc6 prácticamente se superponen, lo que indica que el cobalto existente en los depósitos NiCoAdc5 y NiCoAdc6 no participa en la mejora de la actividad catalítica intrínseca y aparente del material. Sin embargo, en el caso del electrodo NiCoAdc7 se ha registrado una mejora considerable de la actividad aparente, es decir, para un mismo valor de sobrepotencial la densidad de corriente obtenida es

mucho mayor. Esto indica que, puesto que la morfología superficial es semejante, las condiciones de electrodeposición del electrodo NiCoAdc7 han permitido obtener una mejora de la actividad catalítica intrínseca del material, lo que deberá corroborarse con el análisis completo de los datos de las curvas de polarización y con los resultados de la técnica EIS.

La Tabla 5.32 presenta los parámetros cinéticos obtenidos a partir de las curvas de polarización registradas sobre los distintos electrodos NiCoAdc. Las pendientes obtenidas en todos los casos se encuentran en torno a los 120 mV dec^{-1} , y los coeficientes de transferencia de carga están próximos al valor de 0.5, lo que indica que, del mismo modo que para el resto de los electrodos desarrollados, la REH sobre este tipo de material tiene lugar a través del mecanismo de Volmer-Heyrovsky. La Tabla 5.32 recoge también los valores del sobrepotencial a una densidad de corriente de -100 mA cm^{-2} , η_{100} , representados en el gráfico de la Figura 5.73 para facilitar la interpretación de los resultados.

Tabla 5.32 Parámetros cinéticos obtenidos del estudio de las curvas de polarización sobre los electrodos NiCoAdc en KOH al 30% en peso

| Electrodo NiCoAdc5 | Temperatura / °C | | | | | |
|----------------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| $b / \text{mV dec}^{-1}$ | 94.3 | 101.3 | 110.5 | 123.3 | 128.4 | 130.5 |
| α | 0.63 | 0.61 | 0.58 | 0.54 | 0.53 | 0.54 |
| $j_0 / \text{mA cm}^{-2}$ | 0.41 | 0.54 | 1.17 | 1.61 | 2.64 | 2.86 |
| $ \eta_{100} / \text{mV}$ | 227 | 222 | 216 | 217 | 201 | 201 |
| NiCoAdc6 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| $b / \text{mV dec}^{-1}$ | 86.9 | 91.9 | 98.2 | 104.7 | 111.7 | 122.2 |
| α | 0.69 | 0.68 | 0.65 | 0.63 | 0.61 | 0.57 |
| $j_0 / \text{mA cm}^{-2}$ | 0.28 | 0.39 | 0.67 | 1.05 | 1.87 | 3.08 |
| $ \eta_{100} / \text{mV}$ | 226 | 218 | 212 | 207 | 189 | 182 |
| NiCoAdc7 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| $b / \text{mV dec}^{-1}$ | 117.7 | 120.9 | 125.2 | 127 | 130.4 | 135.6 |
| α | 0.51 | 0.51 | 0.51 | 0.52 | 0.52 | 0.52 |
| $j_0 / \text{mA cm}^{-2}$ | 3.91 | 4.89 | 6.86 | 6.95 | 8.73 | 10.52 |
| $ \eta_{100} / \text{mV}$ | 170 | 172 | 157 | 154 | 151 | 142 |

La Figura 5.73 muestra cómo el sobrepotencial η_{100} disminuye (en valor absoluto) con la temperatura, como consecuencia de un aumento de la actividad catalítica del material con este parámetro. Como se intuía en las curvas de la

Figura 5.72, el mejor electrocatalizador es el NiCoAdc7, que presenta una disminución del sobrepotencial η_{100} de unos 50 mV, por lo que el consumo energético necesario para producir una cantidad fija de hidrógeno será considerablemente inferior, con respecto al resto de electrodos NiCoAdc y NiAdc2. Del comportamiento del resto de electrodos NiCoAdc solo puede extraerse la conclusión de que el electrodo NiCoAdc5 presenta el peor comportamiento catalítico. No obstante, su evolución con la temperatura está muy próxima a la de los otros materiales.

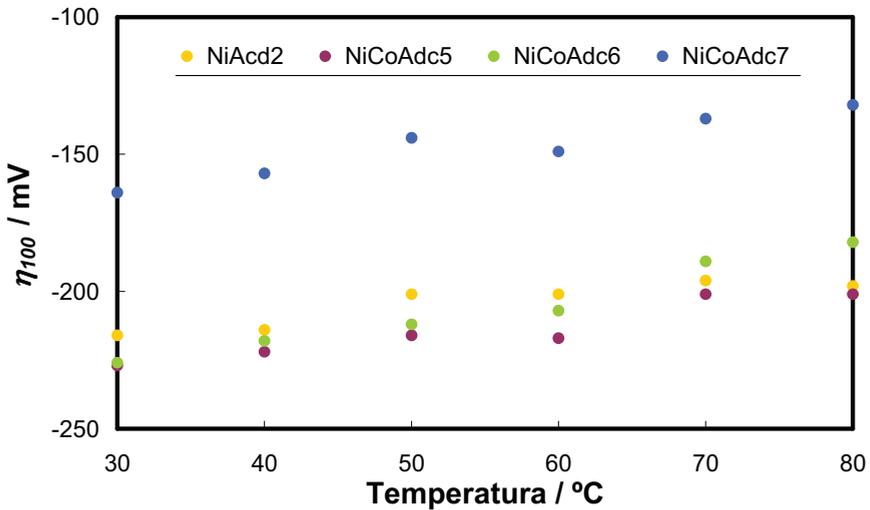


Figura 5.73 Comparación del sobrepotencial a una corriente de -100 mA cm^{-2} , η_{100} , para los electrodos NiAdc2 y NiCoAdc en KOH al 30% en peso a distintas temperaturas.

La Figura 5.74 muestra las densidades de corriente de intercambio, en representación tipo Arrhenius, para todos los electrodos NiCoAdc caracterizados. Como puede observarse, las j_0 más altas se han obtenido para el electrodo NiCoAdc7, lo que resulta coherente con la mejora de la actividad catalítica aparente reportada en los gráficos anteriores. Por otra parte, de la Figura 5.74 puede concluirse que las pendientes de la regresión lineal, relacionadas con la energía de activación, prácticamente coinciden en todos los casos salvo para el electrodo NiCoAdc7, que presenta una pendiente considerablemente inferior. La Tabla 5.33 presenta el ajuste lineal y el coeficiente de regresión de los datos de la Figura 5.74 para cada electrodo,

así como el valor de la energía de activación obtenido a partir de la pendiente, mediante identificación con la ecuación (5.2). Como se observa, el electrodo NiCoAdc6 presenta una E_a muy próxima a la obtenida para los electrodos NiAdc2 y NiCoAdc5 (cuya capa más superficial es de níquel puro). Por tanto, puede afirmarse que no se ha producido una mejora de la actividad catalítica intrínseca por adición del segundo elemento de aleación para el electrodo NiCoAdc6. Esto puede ser debido a que, al igual que sucedía con el electrodo NiCoAdc5, el cobalto depositado queda enmascarado bajo una capa de níquel. Por otra parte, el electrodo NiCoAdc7 presenta la energía de activación más baja, lo que se corresponde con una mejora de la actividad catalítica intrínseca, siendo las condiciones de síntesis de este material las más apropiadas para obtener cobalto superficial.

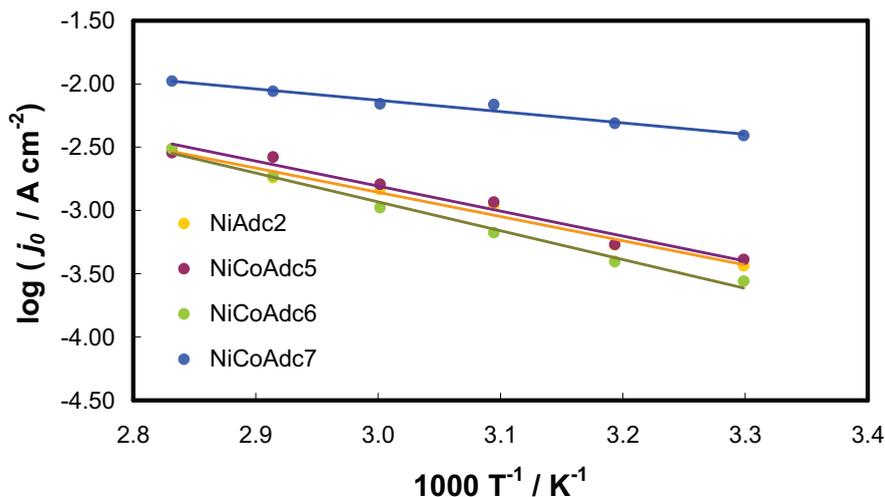


Figura 5.74 Comparación de la representación de Arrhenius para los electrodos NiAdc2 y NiCoAdc en KOH al 30% en peso.

Tabla 5.33 Energías de Activación de los electrodos NiAdc2 y NiCoAdc en disolución de KOH al 30% en peso

| Electrodo | $\log j_0$ | $E_a / \text{kJ mol}^{-1}$ |
|-----------|---|----------------------------|
| NiAdc2 | $\log j_0 = -1.914 \cdot 10^3 \cdot T^{-1} + 2.885; R^2 = 0.980$ | 36.7 |
| NiCoAdc5 | $\log j_0 = -1.975 \cdot 10^3 \cdot T^{-1} + 3.119; R^2 = 0.970$ | 37.8 |
| NiCoAdc6 | $\log j_0 = -2.275 \cdot 10^3 \cdot T^{-1} + 3.891; R^2 = 0.990$ | 38.1 |
| NiCoAdc7 | $\log j_0 = -0.8931 \cdot 10^3 \cdot T^{-1} + 0.550; R^2 = 0.972$ | 17.1 |

Con la finalidad de evaluar y cuantificar la mejora de la actividad catalítica intrínseca de los materiales desarrollados se procedió al estudio de espectroscopía de impedancia electroquímica. La Figura 5.75 muestra el diagrama de Nyquist de los distintos electrodos NiCoAdc seleccionados, obtenidos en disolución de KOH al 30% en peso, al sobrepotencial de equilibrio (0 mV) y 50°C. Como se observa, la zona de altas frecuencias representada en la ampliación de la Figura 5.75 manifiesta el comportamiento de la zona porosa del material, que se corresponde con una geometría de poro cilíndrica en todos los casos. Por otra parte, la Figura 5.75 permite comparar visualmente los valores de resistencia farádica totales, que son del mismo orden de magnitud para los electrodos NiCoAdc5 y NiCoAdc6 y mucho inferiores para electrodo NiCoAdc7, como consecuencia de su mayor actividad catalítica para la REH en medio alcalino.

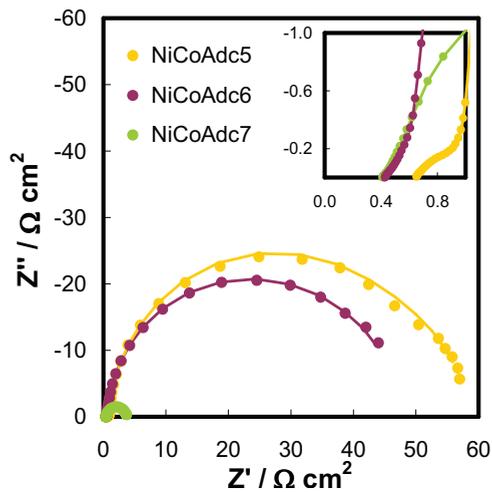


Figura 5.75 Comparación de los diagramas de Nyquist de los registros de impedancia obtenidos para los distintos electrodos NiCoAdc en KOH al 30% a 0 mV y 50°C. Símbolos: datos experimentales. Líneas: datos del modelo.

El electrodo NiCoAdc6 presenta una respuesta de impedancia análoga a la previamente estudiada para el electrodo NiCoAdc5, obteniéndose valores similares de los parámetros del circuito. A continuación, se presenta el estudio de impedancia realizado sobre el electrodo NiCoAdc7, que es el que presenta un mejor comportamiento para la REH. La Figura 5.76 presenta los diagramas de Nyquist del

registro de impedancia sobre el electrodo NiCoAdc7 en disolución de KOH al 30% en peso, en función del sobrepotencial aplicado a 50°C (Fig. 5.76.a) y en función de la temperatura a 0 mV (Fig. 5.76.b).

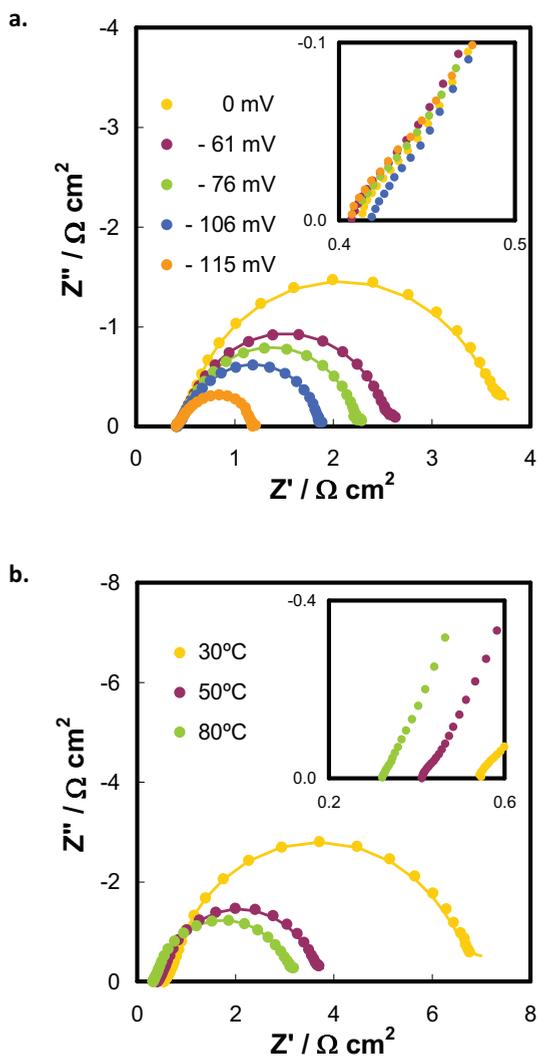


Figura 5.76 Diagrama de Nyquist de los registros de impedancia obtenidos para el electrodo NiCoAdc7 en KOH al 30%: **a.** a 50°C, efecto del sobrepotencial; **b.** a 0 mV, efecto de la temperatura. Símbolos: datos experimentales. Líneas: datos del modelo.

Como se observa en la Figura 5.76, la respuesta de impedancia se caracteriza por la zona a altas frecuencias, independiente del potencial y la temperatura, relacionada con la porosidad del electrodo de trabajo, y la zona de frecuencias intermedias y bajas, en la que se observa, o bien un semicírculo deformado o dos semicírculos fuertemente superpuestos. A medida que aumenta el potencial catódico, el diámetro del semicírculo de frecuencias intermedias y bajas disminuye, como consecuencia del incremento de la transferencia de carga. Este fenómeno también se produce al incrementar la temperatura (Fig. 5.76.b), como consecuencia del aumento en la actividad catalítica intrínseca del material con este parámetro.

La Tabla 5.34 presenta los parámetros del modelo obtenidos mediante el ajuste CNLS de los datos experimentales. Se ha empleado para todos los casos el circuito eléctrico equivalente que ofrecía un menor valor del parámetro χ^2 , bien el circuito 2TP o bien el 1T, siempre y cuando se mantuviera la coherencia entre el fenómeno observado y el circuito utilizado. Como se ha comentado anteriormente, el circuito eléctrico equivalente 2TP relaciona el semicírculo de frecuencias más altas con la transferencia de carga de la reacción, mientras que el semicírculo de las frecuencias más bajas está asociado al fenómeno de adsorción del intermedio MH_{ads} sobre la superficie electródica. A medida que aumenta el sobrepotencial catódico, el proceso de adsorción está favorecido y la transferencia de carga domina la respuesta de impedancia, que puede aproximarse mediante el circuito 1T, tal y como se comprueba tanto en la Figura 5.76 como en la Tabla 5.34. La Tabla 5.34 muestra que la capacitancia de la doble capa, C_{dl} , y la resistencia a la transferencia de carga, R_{ct} , disminuyen con el sobrepotencial catódico. Este comportamiento está asociado a la cinética de la reacción. Del mismo modo, ambos parámetros disminuyen con la temperatura, como consecuencia de la mejora de la actividad catalítica intrínseca. A la temperatura de 50°C no se ha registrado la respuesta del fenómeno de adsorción a ningún sobrepotencial, lo que indica que a esta temperatura está favorecida la reacción directa de Volmer. Por último, la constante de tiempo τ_1 , relacionada con la velocidad de relajación del electrodo, registrada sobre los electrodos NiCoAdc7 es la más baja de todos los materiales ensayados, indicando que este material reacciona más rápidamente ante cambios de potencial.

Tabla 5.34 Parámetros del circuito eléctrico equivalente obtenidos a partir del ajuste CNLS de los datos experimentales de la respuesta de impedancia del electrodo NiCoAdc7 en KOH al 30% en peso

| Parámetros | 30°C | | | | |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | 0 | -0.053 | -0.077 | -0.101 | -0.146 |
| η / V | | | | | |
| χ^2 | $1.16 \cdot 10^{-3}$ | $7.31 \cdot 10^{-4}$ | $3.55 \cdot 10^{-4}$ | $2.91 \cdot 10^{-4}$ | $1.38 \cdot 10^{-3}$ |
| $R_s / \Omega \text{ cm}^2$ | 0.69 | 0.69 | 0.65 | 0.67 | 0.64 |
| $R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$ | 5.95 | 3.47 | 2.54 | 1.79 | 0.81 |
| $Q_1 / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\phi$ | 0.068 | 0.050 | 0.042 | 0.037 | 0.030 |
| ϕ_1 | 0.93 | 0.94 | 0.93 | 0.94 | 0.95 |
| $C_{dl} / F \text{ cm}^{-2}$ | 0.065 | 0.0499 | 0.040 | 0.035 | 0.029 |
| $R_p / \Omega \text{ cm}^2$ | 0.22 | 0.06 | - | - | - |
| $C_p / F \text{ cm}^{-2}$ | 0.18 | 0.19 | - | - | - |
| f_r | 947 | 705 | 587 | 511 | 417 |
| τ_1 / s | 0.39 | 0.17 | 0.10 | 0.06 | 0.02 |
| τ_2 / s | 0.04 | 0.01 | - | - | - |

| Parámetros | 50°C | | | | |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | 0 | -0.053 | -0.077 | -0.101 | -0.146 |
| η / V | | | | | |
| χ^2 | $1.53 \cdot 10^{-3}$ | $7.31 \cdot 10^{-4}$ | $3.55 \cdot 10^{-4}$ | $2.91 \cdot 10^{-4}$ | $1.38 \cdot 10^{-3}$ |
| $R_s / \Omega \text{ cm}^2$ | 0.50 | 0.69 | 0.65 | 0.67 | 0.64 |
| $R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$ | 3.25 | 3.47 | 2.54 | 1.79 | 0.81 |
| $Q_1 / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\phi$ | 0.061 | 0.050 | 0.042 | 0.037 | 0.030 |
| ϕ_1 | 0.92 | 0.94 | 0.93 | 0.94 | 0.95 |
| $C_{dl} / F \text{ cm}^{-2}$ | 0.057 | 0.0499 | 0.040 | 0.035 | 0.029 |
| $R_p / \Omega \text{ cm}^2$ | - | 0.06 | - | - | - |
| $C_p / F \text{ cm}^{-2}$ | - | 0.19 | - | - | - |
| f_r | 821 | 705 | 587 | 511 | 417 |
| τ_1 / s | 0.18 | 0.168 | 0.10 | 0.06 | 0.02 |
| τ_2 / s | - | 0.01 | - | - | - |

| Parámetros | 80°C | | | | |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | 0 | -0.032 | -0.057 | -0.081 | -0.127 |
| η / V | | | | | |
| χ^2 | $1.63 \cdot 10^{-3}$ | $6.90 \cdot 10^{-4}$ | $4.63 \cdot 10^{-4}$ | $3.08 \cdot 10^{-4}$ | $2.07 \cdot 10^{-4}$ |
| $R_s / \Omega \text{ cm}^2$ | 0.36 | 0.49 | 0.49 | 0.49 | 0.48 |
| $R_{ct} / \Omega \text{ cm}^2$ | 2.70 | 2.09 | 1.76 | 1.38 | 0.70 |
| $Q_1 / \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\phi$ | 0.049 | 0.045 | 0.037 | 0.032 | 0.026 |
| ϕ_1 | 0.90 | 0.92 | 0.92 | 0.92 | 0.93 |
| $C_{dl} / F \text{ cm}^{-2}$ | 0.043 | 0.045 | 0.037 | 0.032 | 0.026 |
| $R_p / \Omega \text{ cm}^2$ | 0.071 | - | - | - | - |
| $C_p / F \text{ cm}^{-2}$ | 0.085 | - | - | - | - |
| f_r | 620 | 601 | 495 | 431 | 344 |
| τ_1 / s | 0.12 | 0.09 | 0.06 | 0.04 | 0.02 |
| τ_2 / s | 0.013 | - | - | - | - |

La Figura 5.77 representa conjuntamente las capacitancias de la doble capa eléctrica de todos los electrodos NiCoAdc. Como se observa, el electrodo NiCoAdc7

presenta los valores de C_{dl} más altos, mientras que para el caso de los electrodos NiCoAdc5 y NiCoAdc6 son prácticamente coincidentes. Atendiendo a las Figuras 5.67 y 5.77, la C_{dl} obtenida para el electrodo NiCoAdc6 es similar a la del electrodo NiAdc2. Por tanto, es posible concluir que el cobalto que se electrodeposita solo queda superficialmente contribuyendo a la mejora de la actividad catalítica intrínseca, en el caso de los electrodos NiCoAdc7, quedando ocluido por capas de níquel para el resto de electrodos NiCoAdc.

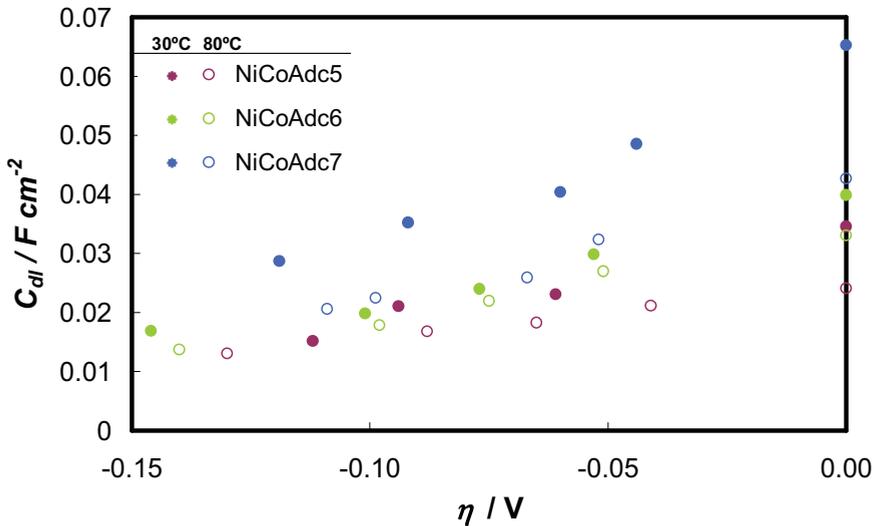


Figura 5.77 Evolución de la capacitancia de la doble capa eléctrica, C_{dl} , con el sobrepotencial y la temperatura, para los electrodos NiCoAdc en KOH al 30% en peso.

Por otra parte, la Figura 5.78 representa los factores de rugosidad, f_r , de los electrodos NiCoAdc, determinados a partir de la expresión (5.14). Para los electrodos NiCoAdc5 y NiCoAdc6 se ha empleado en el cálculo la C_{dl} de los electrodos de níquel liso ($20 \mu\text{F cm}^{-2}$), mientras que para el electrodo NiCoAdc7, puesto que posee cobalto superficial, se ha utilizado la C_{dl} ponderada de acuerdo con el porcentaje de superficie ocupada por cada metal. Como se observa en la Figura 5.78, los factores de rugosidad de los electrodos NiCoAdc5 y NiCoAdc6 son coincidentes. Si se observa el gráfico de la Figura 5.61, puede comprobarse que los factores de rugosidad del electrodo NiAdc2 son muy semejantes a los determinados para los electrodos NiCoAdc5 y NiCoAdc6. Por

lo que respecta al electrodo NiCoAdc7, el factor de rugosidad determinado es inferior al del resto de electrodos. Esto puede deberse a que el cobalto determinado mediante la técnica de espectrometría de rayos X no se corresponde estrictamente con el superficial, midiéndose también parte del ocluido bajo el níquel. Por tanto, al realizar la ponderación de las capacitancias del níquel y cobalto, necesaria para calcular el denominador que debe aplicarse en el cálculo de la rugosidad superficial, se está obteniendo un valor mayor.

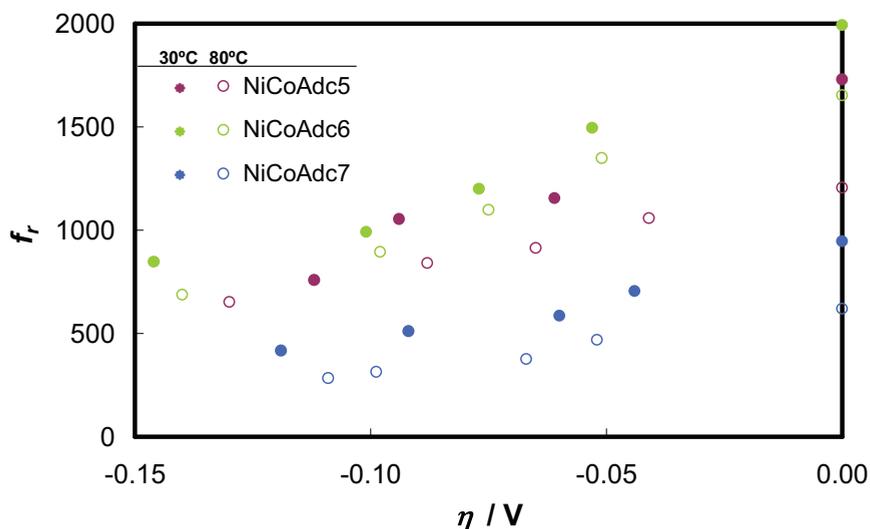


Figura 5.78 Evolución del factor de rugosidad, f_r , con el sobrepotencial y la temperatura, para los electrodos NiCoAdc en KOH al 30% en peso.

Por último, se ha llevado a cabo la modelización de las curvas de polarización del electrodo NiCoAdc7, que es el que presenta una mejor actividad catalítica, tanto intrínseca como aparente. Para ello se ha empleado el mismo procedimiento llevado a cabo para el resto de electrodos. Del estudio de las pendientes de Tafel se ha concluido que la presencia de cobalto no modifica el mecanismo de reacción, teniendo lugar la REH mediante el mecanismo de Volmer-Heyrovsky. La respuesta de impedancia apunta a que la adsorción del intermedio MH_{ads} sobre la superficie electródica no compite con la transferencia de carga de la reacción, salvo a sobrepotenciales muy próximos al potencial de equilibrio. Por tanto, puede suponerse

que la etapa determinante de la velocidad de la reacción es la de Heyrovsky. Empleando la ecuación reagrupada de la velocidad de reacción en este caso, (5.15), considerando el pseudo-equilibrio de la reacción de Volmer, se ha obtenido el gráfico de la Figura 5.79. La excelente linealidad obtenida indica que la REH tiene lugar a partir del mecanismo supuesto. A partir del ajuste de la zona lineal de la representación de la Figura 5.79, es posible determinar los parámetros K y k_2 , que se muestran en la Tabla 5.35. El valor de E_a obtenido a partir de k_2 es de 17.0 kJ mol^{-1} , coincidente con el obtenido a partir de las j_0 , lo que corrobora la elección de Heyrovsky como *rd*s.

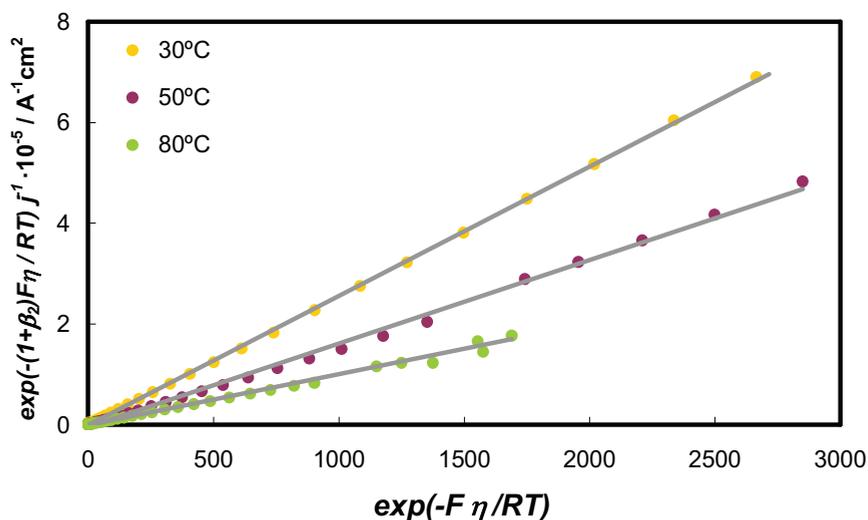


Figura 5.79 Representación y ajuste lineal de la ecuación (5.15), modelo de Heyrovsky, para el electrodo NiCoAdc7 en KOH al 30% en peso y distintas temperaturas.

Tabla 5.35 Parámetros cinéticos obtenidos para el electrodo NiCoAdc7 en KOH al 30% en peso a partir de la consideración de la etapa de Heyrovsky como *rd*s

| Temperatura °C | $K = k_2/k_{-1}$ | $k_2 \cdot 10^8$ $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ |
|-------------------|------------------|--|
| 30 | 1.49 | 2.07 |
| 40 | 2.27 | 2.64 |
| 50 | 3.53 | 3.64 |
| 60 | 2.66 | 4.08 |
| 70 | 2.22 | 4.53 |
| 80 | 1.87 | 5.40 |

Como se observa en la Tabla 5.35, el coeficiente cinético k_2 aumenta con la temperatura, lo que supone un aumento de la actividad catalítica con este parámetro. Por lo que respecta a la constante de equilibrio K , ésta alcanza un máximo a la temperatura de 50°C, disminuyendo ligeramente a las temperaturas más altas. Este comportamiento es análogo al del resto de electrodos, e indica que temperaturas muy altas no favorecen el proceso de adsorción, como se deriva del estudio de espectroscopía de impedancia electroquímica. Este hecho se observa más claramente en la representación de la Figura 5.80, en la que se muestra el efecto de la temperatura sobre el grado de recubrimiento obtenido a un sobrepotencial de -50 mV, $\theta_H/50$. Como se observa, existe un máximo en la representación del parámetro $\theta_H/50$ a los 50°C, a partir del cual el grado de recubrimiento disminuye. Del mismo modo, la gráfica de la Figura 5.80 compara el parámetro $\theta_H/50$ determinado para los electrodos NiAdc2 y NiCoAdc7. La principal conclusión que puede extraerse es que la presencia de cobalto en la matriz de níquel del electrodo NiCoAdc7 favorece el proceso de desorción electroquímica, desplazando el pseudo-equilibrio de la reacción de Volmer hacia la formación de la especie adsorbida, lo que explica los mayores valores de $\theta_H/50$ obtenidos con respecto al electrodo NiAdc2. En efecto, la Figura 5.80 que representa también la evolución del coeficiente cinético k_2 con la temperatura para los electrodos NiAdc2 y NiCoAdc7, muestra que los valores de k_2 son más elevados en el caso del electrodo NiCoAdc7. A rugosidades superficiales prácticamente del mismo orden, este hecho indica que se ha logrado una mejora en la actividad catalítica intrínseca del electrodo aleado, con respecto al electrodo de Ni puro, como consecuencia del sinergismo entre las propiedades del níquel y del cobalto, que favorece el proceso de desorción de Heyrovsky.

Por último, la Figura 5.81 representa el ajuste de la respuesta experimental obtenido. Como se observa, el modelo propuesto reproduce correctamente las curvas de polarización experimentales, por lo que puede afirmarse que la etapa controlante de la REH para este electrodo es la de Herovsky.

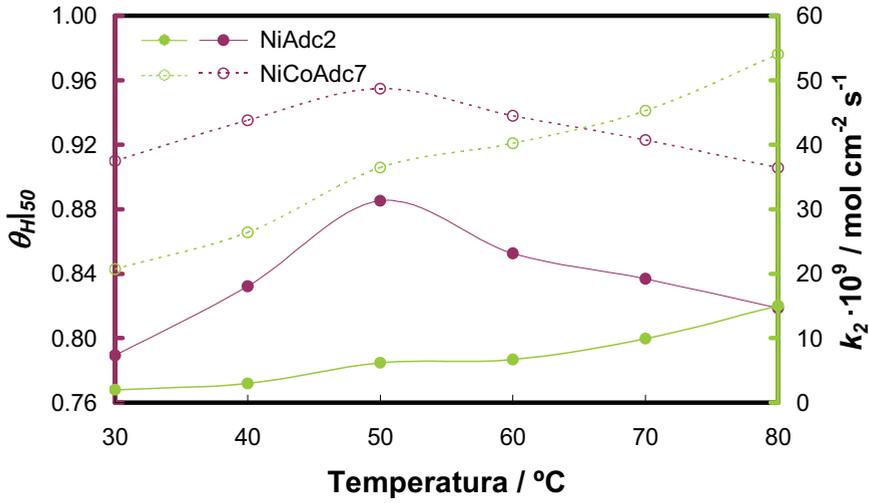


Figura 5.80 Efecto de la temperatura sobre el grado de recubrimiento de hidrógeno para un sobrepotencial de -50 mV, $\theta_{H|50}$, y sobre el coeficiente cinético k_2 , para los electrodos NiAde2 y NiCoAde7 en KOH al 30% en peso.

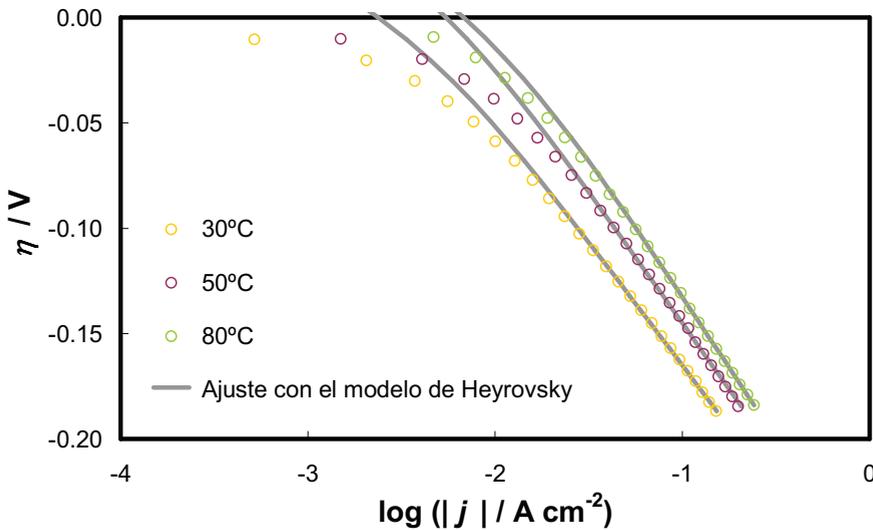


Figura 5.81 Representación de Tafel de las curvas de polarización de estado estacionario registradas sobre el electrodo NiCoAde7 en KOH al 30% en peso a distintas temperaturas. Ajuste mediante el modelo de Heyrovsky.

5.2.5 Conclusiones

A continuación, se presentan las principales conclusiones obtenidas del desarrollo y caracterización de los materiales electródicos de base níquel, obtenidos mediante deposición galvánica a altas densidades de corriente:

■ Conclusiones generales:

Los electrodos de Ni obtenidos a alta densidad de corriente se caracterizan por una morfología microporosa de dendritas, y macroporosa con poros en forma de pera o cilíndricos, dependiendo si durante el proceso de electrodeposición la superficie a recubrir se encuentra en horizontal “boca-abajo” o en horizontal “boca-arriba”, respectivamente.

Mediante el estudio de las curvas de polarización de estado estacionario y la respuesta de impedancia es posible evaluar la actividad catalítica de los electrodos, tanto aparente como intrínseca, determinando el factor de rugosidad, f_r .

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica permite conocer la geometría de poro de los electrodos desarrollados, a partir del comportamiento a altas frecuencias.

La geometría de poro en forma de pera, más cerrada en la parte superior, no es conveniente para la reacción de evolución de hidrógeno, puesto que dificulta el flujo de salida de las burbujas de hidrógeno generadas y la entrada del electrolito, disminuyendo, por tanto, la superficie electroquímicamente activa del material. Este fenómeno no es tan acusado sobre geometrías de poros cilíndricas.

El incremento del área superficial supone una mejora de la actividad catalítica aparente de los depósitos, con respecto al electrodo de Ni puro liso de igual área geométrica.

La reacción de evolución de hidrógeno sobre los electrodos de NiAdc, NiAdc₂ y NiCoAdc tiene lugar a partir del mecanismo de Volmer-Heyrovsky, siendo la desorción electroquímica (etapa de Heyrovsky) la que determina la velocidad del proceso.

El porcentaje de la superficie total de los electrodos NiAdc₂ empleado durante la aplicación de los sobrepotenciales más catódicos (el burbujeo más vigoroso) es de

un 30-35%, aproximadamente un 10% superior al empleado en el caso de los electrodos NiR.

■ Efecto de la incorporación de cobalto en los electrodos de Ni obtenidos a alta densidad de corriente (NiCoAdc)

La codeposición de aleaciones Ni-Co a bajas densidades de corriente (30 mA cm^{-2}) sobre plantillas de Ni obtenidas mediante deposición galvánica a altas densidades de corriente (electrodos NiAdc2), provoca una disminución considerable de la superficie electrodo activa, como consecuencia de la distribución de corriente. Estos electrodos presentan bajas actividades catalíticas para la REH, aunque la composición Ni-Co se encuentre en el rango de sinergismo de las propiedades de ambos materiales aleantes.

La codeposición de aleaciones Ni-Co a altas densidades de corriente permite la obtención de estructuras macroporosas, con rugosidades superficiales del mismo orden que las logradas para los electrodos NiAdc2 (desprovistos de cobalto).

Durante el proceso de codeposición de aleaciones Ni-Co a altas densidades de corriente el cobalto se electrodeposita preferentemente, pudiendo quedar ocluido bajo capas de níquel.

Para conseguir que el cobalto quede en la superficie del electrodo, cuando se electrodeposita a altas densidades de corriente, es necesario que la adición de la sal de cobalto al baño de electrodeposición se produzca en los instantes finales del proceso (a partir de los últimos 15 minutos).

El electrodo NiCoAdc7, obtenido al añadir 10 g L^{-1} de $\text{CoCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ a los últimos 15 minutos del proceso de electrodeposición, manifiesta una actividad catalítica aparente e intrínseca considerablemente superior a la obtenida para el resto de electrodos NiAdc y NiCoAdc. Esto es debido al sinergismo entre las propiedades catalíticas del níquel y del cobalto, en las condiciones de composición superficiales de este material, que favorece la desorción electroquímica del intermedio MH_{ads} .

5.3 Referencias

- [1] M. Raney, Patente 1628191. US (1927).
- [2] W. Vielstich. Die Abscheidungsspannung von Wasserstoff bei Elektrolyse wäßriger Lösungen mit Raney-Metallelektroden. *Chemie Ingenieur Technik* 2 (1961) 75.
- [3] P. Fouilloux. The nature of raney nickel, its adsorbed hydrogen and its catalytic activity for hydrogenation reactions (review). *Applied Catalysis* 8 (1983) 1.
- [4] O.S. Abramzon, S.F. Chernyshov, A.G. Pshechnnikov. *Soviet Electrochemistry* 12 (1976) 1520.
- [5] A. Kellenberger, N. Vaszilcsin, W. Brandl, N. Duteanu. Kinetics of hydrogen evolution reaction on skeleton nickel and nickel-titanium electrodes obtained by thermal arc spraying technique. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 3258-3265.
- [6] D. Miousse, A. Lasia, V. Borck. Hydrogen evolution reaction on Ni-Al-Mo and Ni-Al electrodes prepared by low pressure plasma spraying. *Journal of Applied Electrochemistry* 25 (1995) 592.
- [7] L. Birry, A. Lasia. Studies of the hydrogen evolution reaction on Raney nickel-molybdenum electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 34 (2004) 735-749.
- [8] P. Los, A. Rami, A. Lasia. Hydrogen Evolution Reaction on Ni-Al Electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 23 (1993) 135-140.
- [9] C. Hitz, A. Lasia. Experimental study and modeling of impedance of the her on porous Ni electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 500 (2001) 213-222.
- [10] Y. Choquette, H. Menard, L. Brossard. Hydrogen discharge on a Raney nickel composite-coated electrode. *International Journal of Hydrogen Energy* 14 (1989) 637.
- [11] Y. Choquette, L. Brossard, A. Lasia, H. Menard. Investigation of Hydrogen Evolution on Raney-Nickel Composite-Coated Electrodes. *Electrochimica Acta* 35 (1990) 1251-1256.
- [12] Y. Choquette, L. Brossard, A. Lasia, H. Menard. Study of the Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Raney-Nickel Composite-Coated Electrode by Ac Impedance Technique. *Journal of the Electrochemical Society* 137 (1990) 1723-1730.
- [13] L.L. Chen, A. Lasia. Study of the Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Nickel-Zinc Alloy Electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* 138 (1991) 3321-3328.
- [14] J. Balej, J. Divisek, H. Schmitz, J. Mergel. Preparation and Properties of Raney-Nickel Electrodes on Ni-Zn Base for H₂ and O₂ Evolution from Alkaline-Solutions .1. Electrodeposition of Ni-Zn Alloys from Chloride Solutions. *Journal of Applied Electrochemistry* 22 (1992) 705-710.

- [15] M.J. Giz, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, E.R Gonzalez. High Area Ni-Zn and Ni-Co-Zn Codeposits As Hydrogen Electrodes in Alkaline-Solutions. *Journal of Applied Electrochemistry* 22 (1992) 973-977.
- [16] G. Sheela, M. Pushpavanam, S. Pushpavanam. Zinc-nickel alloy electrodeposits for water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (2002) 627-633.
- [17] G. Bari. Nickel Plating, en *ASM Handbook Vol. 5. Surface Engineering*, ASM International, Materials Park, OH 44073 (1994) 201.
- [18] J.Balej, J. Divisek, H.Schmitz, J.Mergel. Preparation and properties of Raney nickel electrodes on Ni-Zn base for H₂ and O₂ evolution from alkaline Solutions. Part II: Leaching (activation) of the Ni-Zn electrodeposits in concentrated KOH Solutions and H₂ and O₂ overvoltage on activated Ni-Zn Raney electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 22 (1992) 711-716.
- [19] A. Brenner. *Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice*. Vol. 2. Academic Press Inc. (1963) New York.
- [20] C.F. Baes, R.E. Messmer. *The Hydrolysis of Cations*. Krieger Publishing Co. (1976) Florida.
- [21] F.C. Crnkovic, S.A.S. Machado, L.A. Avaca. Electrochemical and morphological studies of electrodeposited Ni-Fe-Mo-Zn alloys tailored for water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 29 (2004) 249-254.
- [22] Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental methods in electrochemistry*, Wiley (1985) New York.
- [23] M.A. Domínguez-Crespo, A.M. Torres-Huerta, B. Brachetti-Sibajab, A. Flores-Vela. Electrochemical performance of Ni-RE (RE = rare earth) as electrode material for hydrogen evolution reaction in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 135-151.
- [24] E. Navarro-Flores, Z.W. Chong, S. Omanovic. Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry* 226 (2005) 179-197.
- [25] J.O.M. Bokris, A.K.N. Reddy. *Modern Aspects of Electrochemistry*. Vol. 2. Plenum Press (1970) New York.
- [26] A. Lasia. Hydrogen Evolution, en Vielstich W, Lamm A, Gasteiger HA, editors. *Handbook of fuel cells-Fundamentals, Technology and Applications*, John Wiley and Sons Ltd (2003) 416-440.
- [27] A. Lasia, A. Rami. Kinetics of hydrogen evolution on Nickel electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 294 (1990) 123-141.
- [28] S. Trasatti. Electrocatalysis: understanding the success of DSA. *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2377-2385.
- [29] O. Savadogo, E. Ndzebet. Influence of SiW₁₂O₄₀⁴⁻ on the electrocatalytic behaviour of Pt-Co alloy supported on carbon for water electrolysis in 3 M KOH aqueous *International Journal of Hydrogen Energy* 26 (2001) 213-218.

- [30] A.N. Correia, S.A.S. Machado. Hydrogen evolution on electrodeposited Ni and Hg ultramicroelectrodes. *Electrochimica Acta* 43 (1998) 367-373.
- [31] M. Okido, J.K. Depo, G.A. Capuano. The Mechanism of Hydrogen Evolution Reaction on A Modified Raney-Nickel Composite-Coated Electrode by Ac Impedance. *Journal of the Electrochemical Society* 140 (1993) 127-133.
- [32] D.A. Harrington, B.E. Conway. AC impedance of faradic reactions involving electrosorbed intermediates-I. Kinetic Theory. *Electrochimica Acta* 32 (1987) 1703-1712.
- [33] L. Bai, D.A. Harrington, B.E. Conway. Behavior of overpotential-deposited species in faradic reactions-II. AC impedance measurements on H₂ evolution kinetics at activated and unactivated Pt cathodes. *Electrochimica Acta* 32 (1987) 1713-1731.
- [34] R.D. Armstrong, M. Henderson. Impedance plane display of a reaction with an adsorbed intermediate. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 39 (1972) 81-90.
- [35] G.J. Brug, A.L.G. Vandeneeden, M. Sluytersrehabach, J.H. Sluyters. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 176 (1984) 275-295.
- [36] R. Simpraga, G. Tremiliosi-Filho, S.Y. Qian, B.E. Conway. In situ determination of the 'real area factor' in H₂ evolution electrocatalysis at porous Ni-Fe composite electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 424 (1997) 141-151.
- [37] E.B. Castro, M.J. Giz, E.R. Gonzalez, J.R. Vilche. An electrochemical impedance study on the kinetics and mechanism of the hydrogen evolution reaction on nickel molybdenite electrodes. *Electrochimica Acta* 42 (1997) 951-959.
- [38] A. Lasia. Impedance of porous electrodes, en *Modern aspects of electrochemistry*. Ed. B.E. Conway, R.E. White. Kluwer Academy/Plenum Publishers vol. 35 (2002) 1-49.
- [39] N.A. Assunção, M.J. Giz, G. Tremiliosi-Filho, E.R. Gonzalez. A study of the hydrogen evolution reaction on a Ni/NiFeS electrodeposited coating. *Journal of the Electrochemical Society* 144 (1997) 2794-2800.
- [40] M.J. Giz, G. Tremiliosi-Filho, E.R. Gonzalez. Mechanistic study of the hydrogen evolution reaction on Ni-Co-Zn electrodes. *Electrochimica Acta* 39 (1994) 1775-1779.
- [41] S. Rausch, H. Wendt. Morphology and Utilization of Smooth Hydrogen-Evolving Raney Nickel Cathode Coatings and Porous Sintered-Nickel Cathodes. *Journal of the Electrochemical Society* 143 (1996) 2852-2862.
- [42] B. Pierozynski, L. Smoczynski. Kinetics of hydrogen evolution reaction at Nickel-Coated carbon fiber materials in 0.5 M H₂SO₄ and 0.1 M NaOH solutions. *Journal of the Electrochemical Society* 156 (2009) B1045-B1050.
- [43] V. Ganesh, V. Lakshminarayanan. Preparation of high surface area nickel electrodeposit using a liquid crystal template technique. *Electrochimica Acta* 49 (2004) 3561-3572.

- [44] A. Rami, A. Lasia. Kinetics of hydrogen evolution on Ni-Al Alloy electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 22 (1992) 376-382.
- [45] M.P. Marceta Kaninski, V.M. Nikolic, G.S. Tasic, Z.Lj. Rakocevic. Electrocatalytic activation of Ni electrode for hydrogen production by electrodeposition of Co and V species. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 703-709.
- [46] S. Trasatti, O.A. Petrii. Real surface-area measurements in electrochemistry. *Pure and Applied Chemistry* 63 (1991) 711-734.
- [47] R. Solmaz, A. Döner, I. Sahin, A.O. Yüce, G. Kardas, B. Yazici, M. Erbil. The stability of NiCoZn electrocatalyst for hydrogen evolution activity in alkaline solution during long-term electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 7910-7918.
- [48] T. Borucinski, S. Rausch, H. Wendt. Raney-Nickel Activated H₂-Cathodes .2. Correlation of Morphology and Effective Catalytic Activity of Raney-Nickel Coated Cathodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 22 (1992) 1031-1038.
- [49] R.K. Shervedani, A. Lasia. Evaluation of the surface roughness of microporous Ni-Zn-P electrodes by in situ methods. *Journal of Applied Electrochemistry* 29 (1999) 979-986.
- [50] N.V. Krstajic, V.D. Jovic, L. Gajic-Krstajic, B.M. Jovic, A.L. Antozzi, G.N. Martelli. Electrodeposition of Ni-Mo alloy coatings and their characterization as cathodes for hydrogen evolution in sodium hydroxide solution. *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 3676-3687.
- [51] B.E. Conway, D.M. Novak. Electrocatalytic effect of the oxide film at Pt anodes on Cl⁻ recombination kinetics in chlorine evolution. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 99 (1979) 133-156.
- [52] L.F.P. Dick, M.B. Lisboa, E.B. Castro. An electrochemical impedance study of hydrogen evolution and absorption on Sn-modified steel electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 32 (2002) 883-889.
- [53] C. Lupi, A. Dell'Era, M. Pasquali. Nickel-cobalt electrodeposited alloys for hydrogen evolution in alkaline media. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 2101-2106.
- [54] S.A.S. Machado, J. Tiengo, P.D.L. Neto, L.A. Avaca. A novel procedure in the galvanic deposition of Zn alloys for the preparation of large area Ni and Ni-Co surfaces. *Journal of Applied Electrochemistry* 26 (1996) 431-437.
- [55] A.N. Correia, S.A.S. Machado, L.A. Avaca. Studies of the hydrogen evolution reaction on smooth Co and electrodeposited Ni-Co ultramicroelectrodes. *Electrochemistry Communications* 1 (1999) 600-604.
- [56] Q. Han, J. Chen, K. Liu, X. Wei. A study on the composite LaNi₅/Ni-S alloy film used as HER cathode in alkaline medium. *Journal of Alloys and Compounds* 468 (2009) 333-337.

- [57] R. Rashkov. Synthesis and characterization of novel electrodeposited catalytic materials for hydrogen evolution reaction. *Bulgarian Chemical Communications* 40 (2008) 211-218.
- [58] R. Rashkov, M. Arnaudova, G. Avdeev, A. Zielonka A, Jannakoudakis P, Jannakoudakis A, Theodoridou E. NiW/TiO_x composite layers as cathode material for hydrogen evolution reaction. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 (2009) 2095-2100.
- [59] R. Solmaz, G. Kardas. Electrochemical deposition and characterization of NiFe coatings as electrocatalytic materials for alkaline water electrolysis. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 3726-3734.
- [60] L. Vázquez-Gómez, S. Cattarin, P. Guerriero, M. Musiani. Influence of deposition current density on the composition and properties of electrodeposited Ni + RuO₂ and Ni + IrO₂ composites. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 634 (2009) 42-48.
- [61] A. Jukic, J. Piljac, M. Metikoš-Hukovic. Electrocatalytic behavior of the Co₃₃Zr₆₇ metallic glass for hydrogen evolution. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 166 (2001) 293-302.
- [62] C.A. Marozzi, A.C. Chialvo. Development of electrode morphologies of interest in electrocatalysis. Part 1: Electrodeposited porous nickel electrodes. *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2111-2120.
- [63] T.N. Andersen, B.S. Dandapani, J.M. Berry. Hydrogen evolution studies in neutral media. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 357 (1993) 77-89.
- [64] I.V. Garnali, V.V. Stender. *Zhurnal Prikladnoi Khimii* 35 (1962) 127.
- [65] A.C.D. Angelo, A. Lasia. Surface effects in the hydrogen evolution reaction on Ni-Zn Alloy electrodes in alkaline-solutions. *Journal of the Electrochemical Society* 142 (1995) 3313-3319.
- [66] I. Paseka. Hydrogen evolution reaction on amorphous Ni-P and Ni-S electrodes and the internal stress in a layer of these electrodes. *Electrochimica Acta* 47 (2001) 921-931.
- [67] H. Keyser, K.D. Beccu, M.A. Gutjahr. Estimation of the pore structure of porous electrodes by impedance measurements. *Electrochimica Acta* 21 (1976) 539-543.
- [68] R. de Levie. *Electrochemical Responses of Porous and Rough Electrodes*, en *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. Vol. 6. Ed. P. Delahay, C.W. Tobias. Interscience, New York (1967) 329-397.
- [69] L.L. Chen, A. Lasia. Study of the kinetics of hydrogen evolution reaction on Nickel-Zinc powder electrodes. *Journal of the Electrochemical Society* 139 (1992) 3214-3219.

Capítulo 6. COMPARACIÓN DE RESULTADOS Y EVALUACIÓN DE EFICIENCIAS ENERGÉTICAS

6.1 Introducción

Las principales características que debe poseer un material de electrodo son: alta superficie específica (porosidad), buenas propiedades catalíticas intrínsecas, y durabilidad/estabilidad en las condiciones de operación, todo esto a un bajo coste de producción. En la Tesis Doctoral se han desarrollado electrodos de base níquel con elevada porosidad superficial, a un coste de producción muy bajo, ya que han sido sintetizados por electrodeposición a partir de baños de sales metálicas. Del mismo modo, se ha logrado incrementar la actividad catalítica intrínseca de los electrodos mediante la codeposición de níquel y cobalto, fenómeno que se produce por el sinergismo entre las propiedades del níquel y el cobalto. Los resultados obtenidos mediante curvas de polarización y espectroscopía de impedancia electroquímica apuntan a que los electrodos desarrollados son excelentes candidatos para su uso como cátodos en los sistemas de electrólisis alcalina. Sin embargo, es necesario recurrir a ensayos que simulen las condiciones normales de operación de los

electrolizadores para poder postular a los materiales sintetizados como alternativas firmes frente a los electrodos empleados actualmente.

Los electrodos que han ofrecido mejores resultados en el estudio electroquímico preliminar, tanto de actividad como de estabilidad, son, por un lado, el electrodo de níquel tipo Raney (NiR), obtenido por electrodeposición a una densidad de corriente moderada (50 mA cm^{-2}) a partir de baños de níquel tipo Watts inicialmente provistos de ZnCl_2 ; y, por otro lado, el electrodo NiCoAdc7, con un 42.5% atómico de cobalto, obtenido sobre plantillas dinámicas de burbujas gaseosas producidas a densidades de corriente elevadas (1000 mA cm^{-2}). De acuerdo con el esquema del procedimiento experimental de la Figura 4.5, el presente capítulo muestra la caracterización de estos electrodos mediante curvas de descarga de hidrógeno y tests galvanostáticos de larga duración. Para ello se ha empleado el voltámetro de Hoffmann termostatado (celda electroquímica de generación de gases P-200803389) de la Figura 4.8, lo que ha permitido determinar tanto el número de moles de H_2 generados como el consumo energético por mol de H_2 producido y, por tanto, las eficiencias farádicas y energéticas. De este modo, el siguiente capítulo puede estructurarse en los siguientes puntos:

- Comparación de resultados del estudio electroquímico preliminar, curvas de polarización y espectroscopía de impedancia electroquímica (6.2).
- Caracterización de los electrodos mediante curvas de descarga de hidrógeno (6.3).
- Caracterización de los electrodos mediante ensayos galvanostáticos (6.4).
- Eficiencias energéticas de los electrodos caracterizados (6.5).

Cabe destacar que en todos los puntos del desarrollo del presente capítulo se han incluido los resultados obtenidos sobre un electrodo policristalino de níquel comercial de la misma área geométrica que los sintetizados experimentalmente, a fin de realizar un estudio comparativo más completo.

6.2 Comparación de resultados del estudio electroquímico preliminar

Una forma rápida de determinar la actividad catalítica aparente de los electrodos para la reacción de evolución de hidrógeno es la obtención de las curvas de polarización catódicas de estado estacionario. La Figura 6.1 muestra las representaciones de Tafel de los electrodos NiR y NiCoAdc7 en disolución de KOH al 30% en peso y distintas temperaturas, derivadas de este estudio. Con el fin de comparar los resultados obtenidos se ha incluido la curva registrada sobre un electrodo de níquel liso policristalino comercial en las mismas condiciones de operación.

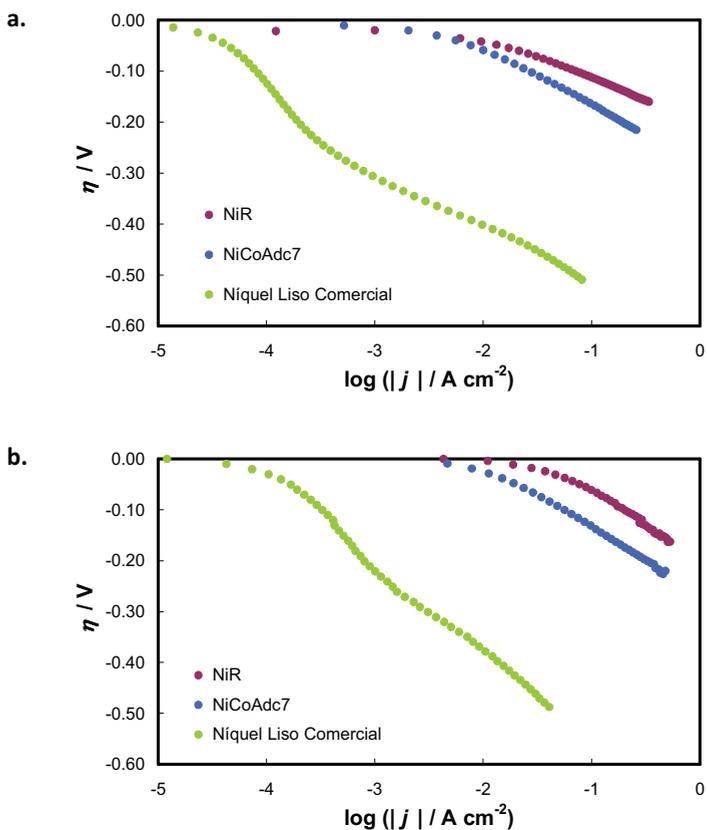


Figura 6.1 Representación de Tafel de las curvas de polarización de estado estacionario registradas sobre los electrodos NiR, NiCoAdc7 y níquel liso comercial en KOH al 30% en peso a **a.** 30°C y **b.** 80°C.

Como se observa en la Figura 6.1, el electrodo que manifiesta un mejor comportamiento para la REH es el NiR, seguido muy de cerca por el electrodo NiCoAdc7. Como se ha comentado anteriormente, la REH se produce por el mismo mecanismo para ambos electrodos, es decir, Volmer-Heyrovsky, con la desorción electroquímica como la etapa controlante de la velocidad del proceso. Por lo que respecta al electrodo de níquel liso comercial se observa que, para un mismo valor de sobrepotencial, la densidad de corriente que se alcanza es considerablemente inferior a la registrada para los electrodos desarrollados. Además, en la representación de Tafel pueden diferenciarse claramente dos pendientes. A los sobrepotenciales más catódicos la pendiente presenta valores próximos a los registrados para los electrodos desarrollados, lo que supondría el mismo mecanismo de reacción en estas condiciones de operación; mientras que a bajos sobrepotenciales catódicos las pendientes obtenidas son mayores de 120 mV dec^{-1} . La existencia de dos regiones de Tafel es común en la literatura científica sobre electrodos de base níquel [1-7]. Las altas pendientes registradas a bajos sobrepotenciales pueden indicar la presencia de óxidos sobre la superficie del electrodo de níquel liso [4,8].

Los resultados de la comparación realizada a partir de la Figura 6.1 se hacen más evidentes en la representación de la Figura 6.2, donde se ha registrado la evolución del sobrepotencial a una densidad de corriente de -100 mA cm^{-2} , η_{100} , a todas las temperaturas de trabajo para los tres electrodos caracterizados. Como muestra la Figura 6.2, para todos los casos el parámetro η_{100} disminuye con el incremento de temperatura, como consecuencia de un aumento de la actividad de los electrodos con este parámetro. Por otra parte, el electrodo NiR es el que presenta los menores valores absolutos del parámetro η_{100} , entre 30 y 70 mV inferiores a los determinados para el electrodo NiCoAdc7, y aproximadamente 400 mV inferiores al valor obtenido para el electrodo de níquel liso. Atendiendo a la revisión bibliográfica de la reacción de evolución de hidrógeno sobre distintos materiales realizada por A. Lasia [9], los valores del parámetro η_{100} obtenidos para los electrodos desarrollados revelan una actividad catalítica superior y/o del mismo orden de magnitud que la reportada por otros autores sobre materiales Ni-Raney, NiMo, NiLa, Ni/MoS₂, NiP, etc, caracterizados en condiciones de operación similares.

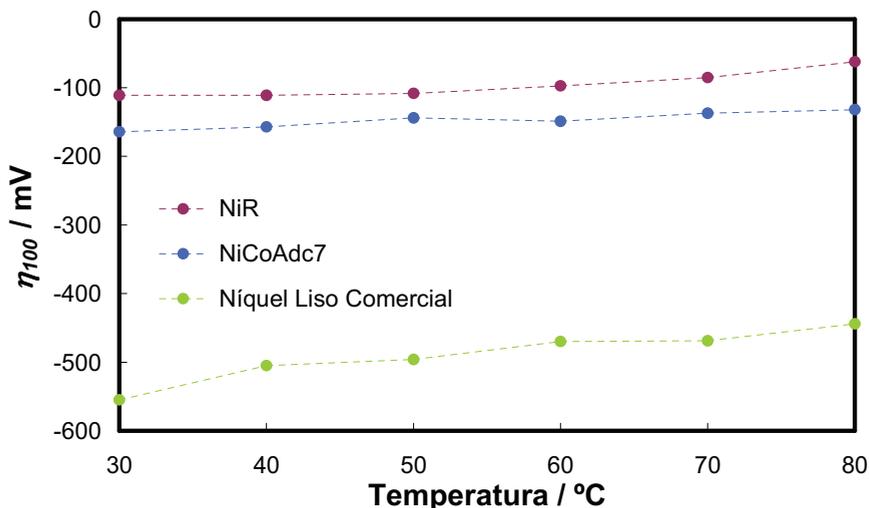


Figura 6.2 Comparación del sobrepotencial a una corriente de 100 mA cm^{-2} , η_{100} , para los electrodos NiR, NiCoAdc7 y níquel liso comercial en KOH al 30% en peso a distintas temperaturas.

La Figura 6.3 muestra la representación tipo Arrhenius de las densidades de corriente de intercambio, j_0 , obtenidas a partir de las representaciones de Tafel para cada temperatura. Como puede observarse, las j_0 determinadas para el electrodo de níquel liso comercial son 4 órdenes de magnitud inferiores a las de los electrodos desarrollados, lo que justifica la inferior actividad catalítica aparente registrada. Por lo que respecta al estudio comparativo de los electrodos NiR y NiCoAdc7, en la Figura 6.3 se observa que a temperaturas bajas, las j_0 son prácticamente coincidentes para ambos electrodos. A medida que aumenta la temperatura, el electrodo NiR manifiesta j_0 ligeramente superiores. Del mismo modo que se ha realizado anteriormente, de la representación de la Figura 6.3 puede estimarse la energía de activación, E_a . Como se muestra en la Figura 6.3, los electrodos NiR y níquel liso presentan pendientes paralelas, lo que indica que las E_a son similares (38.6 frente a 44.0 kJ mol^{-1} , respectivamente). Sin embargo, la pendiente del electrodo NiCoAdc7 es considerablemente inferior y, por tanto, su E_a es menor (17.1 kJ mol^{-1}), lo que indica que la desorción del intermedio MH_{ads} de la superficie electródica (la reacción de Heyrovsky) requiere de un menor aporte energético para este electrodo.

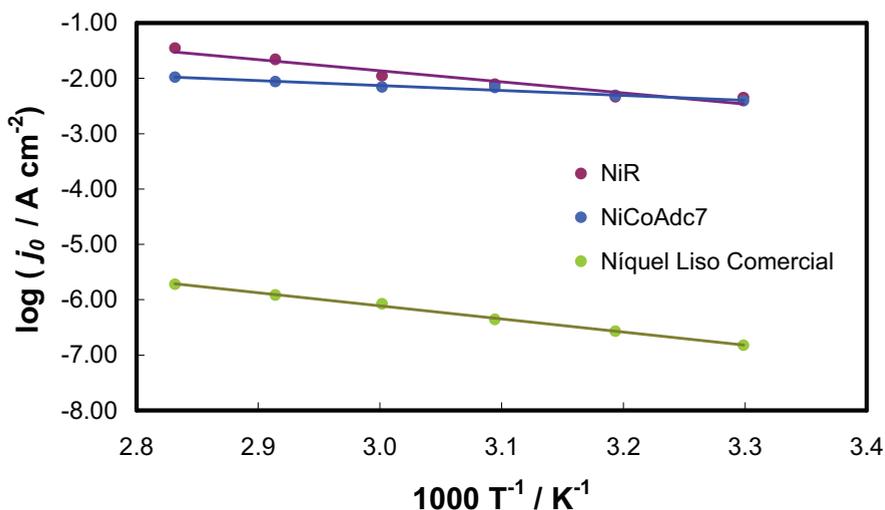


Figura 6.3 Comparación de la representación de Arrhenius para los electrodos NiR, NiCoAdc7 y Níquel liso comercial en KOH al 30% en peso.

Por lo que respecta al estudio de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) las conclusiones más interesantes para este apartado son las referentes a los factores de rugosidad determinados para cada material. Mientras que en las condiciones de operación más agresivas, es decir, 80°C y el sobrepotencial catódico más elevado, el electrodo NiR presenta un f_r de aproximadamente 7000, el del electrodo NiCoAdc7, provisto de macroporos, es de 350. Todo este estudio lleva a la conclusión de que el electrodo NiR presenta una mejor actividad catalítica aparente que el electrodo NiCoAdc7 como consecuencia de su mayor área superficial. Sin embargo, las diferencias entre ambos no son proporcionales a la discrepancia de áreas estimada, debido a la mejora de la actividad catalítica intrínseca del electrodo NiCoAdc7. Este hecho puede corroborarse al observar los datos de los parámetros cinéticos de ambos electrodos, calculados asumiendo la etapa de Heyrovsky como limitante de la velocidad del proceso, que se presentan en la Figura 6.4. Como se observa, el coeficiente cinético k_2 es prácticamente coincidente a las temperaturas más bajas para ambos electrodos. A medida que aumenta la temperatura, el electrodo NiR presenta un coeficiente cinético considerablemente superior, pero siempre en el mismo orden de magnitud. Por lo que respecta al grado de adsorción a un sobrepotencial de -50 mV, $\theta_H|_{50}$, puede observarse que es superior a todas las

Capítulo 6. Comparación de Resultados y Evaluación de Eficiencias Energéticas

temperaturas para el electrodo NiCoAdc7, lo que responde a la actuación del cobalto superficial de este material. Es en este punto donde presenta un mayor interés la caracterización electroquímica realizada en el presente capítulo, en la que se simulan las condiciones de operación normales de los electrolizadores alcalinos, a fin de conocer cual es el mejor electrodo.

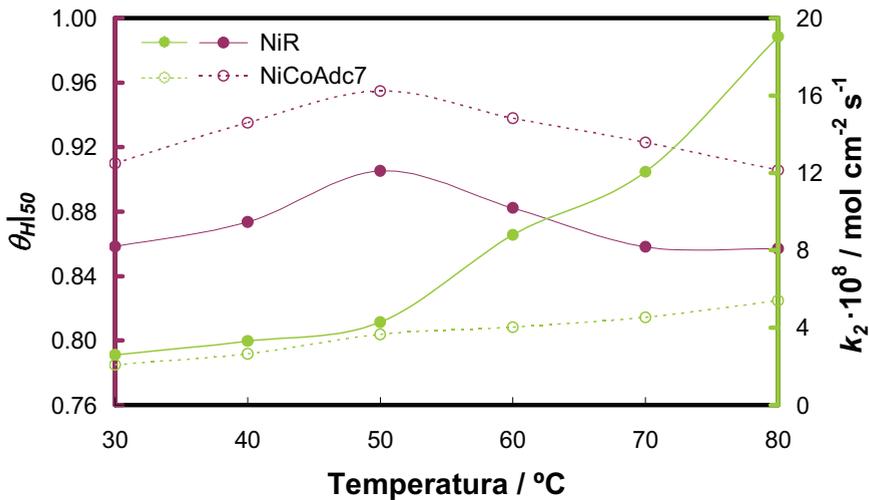


Figura 6.4 Efecto de la temperatura sobre el grado de recubrimiento de hidrógeno para un sobrepotencial de -50 mV, $\theta_{H/50}$, y sobre el coeficiente cinético k_2 , para los electrodos NiR y NiCoAdc7 en KOH al 30% en peso.

6.3 Caracterización de los electrodos mediante curvas de descarga de hidrógeno

Las curvas de descarga de hidrógeno tienen como objetivo detectar el valor del potencial de celda al cual se produce la evolución de los gases (hidrógeno en el cátodo y oxígeno en el ánodo). A partir de este valor, E_{H_2} , es posible obtener el sobrepotencial de hidrógeno, η_{H_2} , que es el sobrepotencial en exceso al potencial termodinámico, E_{rev} , necesario para superar las pérdidas en la celda:

$$\eta_{H_2} = E_{H_2} - E_{rev} \tag{4.13}$$

La Figura 6.5 presenta las curvas de descarga de hidrógeno obtenidas sobre el electrodo NiR en disolución de KOH al 30% en peso y distintas temperaturas. En la misma figura puede observarse el procedimiento empleado para la obtención del potencial de descarga, E_{H_2} , que se corresponde con el valor de la intersección de la prolongación de la zona lineal de las curvas (entre los 2 y 3 V) con el eje de abscisas [10]. Como se muestra en la Figura 6.5, tras la descarga de los gases se produce un incremento rápido de la densidad de corriente con el potencial de celda, debido a la evolución del hidrógeno en el cátodo y del oxígeno en el ánodo. Asimismo, la descarga de hidrógeno empieza a valores más bajos a medida que la temperatura aumenta. Esto es debido a un incremento de la conductividad del electrolito y al aumento de la actividad catalítica de los materiales de electrodo con este parámetro. El comportamiento descrito será común para todos los electrodos caracterizados.

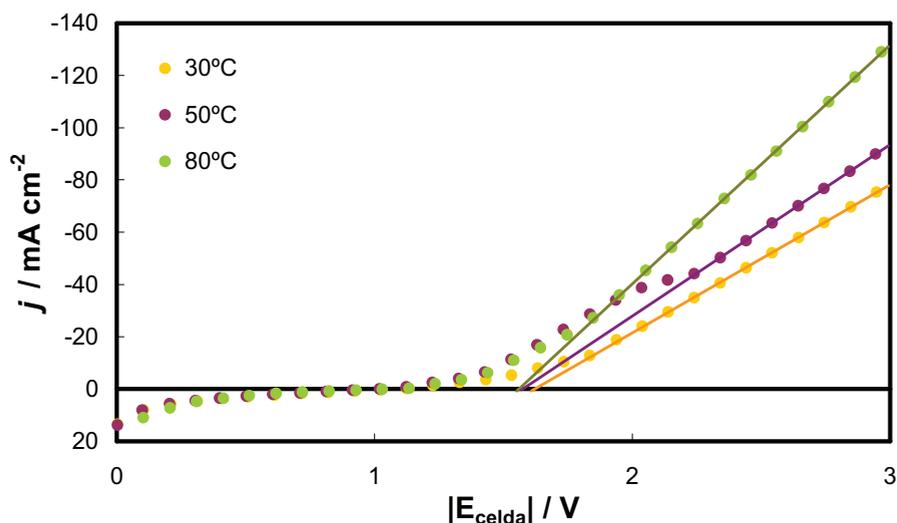


Figura 6.5 Curvas de descarga de hidrógeno registradas sobre el electrodo NiR en KOH al 30% en peso y distintas temperaturas.

En la Figura 6.6 se comparan las curvas de descarga para los electrodos NiR, NiCoAdc7 y níquel liso comercial, a dos temperaturas distintas. Como puede observarse en el caso de 30°C (Fig.6.6.a), la descarga de gases se produce a potenciales más bajos para el electrodo NiR, y además, la intensidad que atraviesa la disolución es

Capítulo 6. Comparación de Resultados y Evaluación de Eficiencias Energéticas

más elevada cuando se emplea este electrodo como cátodo. A 80°C (Fig.6.6.b), la descarga de gases se inicia a valores de potencial muy próximos entre sí para los electrodos NiR y NiCoAdc7, pero es el primero el que registra valores de intensidades más elevados.

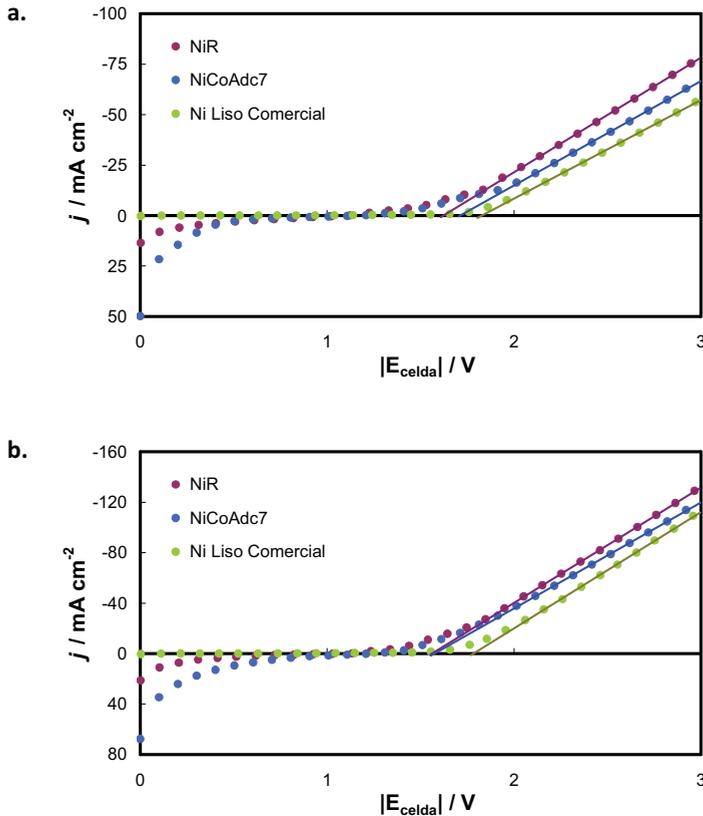


Figura 6.6 Comparación de las curvas de descarga de hidrógeno registradas sobre los electrodos NiR, NiCoAdc7 y níquel liso comercial en disolución de KOH al 30% en peso a **a.** 30°C y **b.** 80°C.

La Tabla 6.1 presenta de forma resumida los valores de potencial de descarga, E_{H_2} , y sobrepotencial de hidrógeno, η_{H_2} , obtenidos para todos los electrodos a todas las temperaturas de trabajo. Como se comprueba, los potenciales E_{H_2} disminuyen rápidamente con la temperatura, como consecuencia del aumento de la conductividad del electrolito y la mayor actividad catalítica de los electrodos, mientras que los

sobrepotenciales η_{H_2} disminuyen en menor grado, puesto que el potencial reversible E_{rev} también decrece con la temperatura según la ecuación (2.17).

Tabla 6.1 Potenciales y sobrepotenciales de descarga de hidrógeno

| Electrodo | Temperatura / °C | | | | | |
|--------------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| Ni Liso Comercial | | | | | | |
| E_{H_2} / V | 1.830 | 1.820 | 1.810 | 1.801 | 1.794 | 1.780 |
| η_{H_2} / V | 0.605 | 0.604 | 0.602 | 0.602 | 0.603 | 0.597 |
| NiR | | | | | | |
| E_{H_2} / V | 1.620 | 1.600 | 1.581 | 1.570 | 1.560 | 1.551 |
| η_{H_2} / V | 0.395 | 0.384 | 0.373 | 0.370 | 0.369 | 0.368 |
| NiCoAdc7 | | | | | | |
| E_{H_2} / V | 1.711 | 1.701 | 1.686 | 1.665 | 1.630 | 1.574 |
| η_{H_2} / V | 0.486 | 0.485 | 0.478 | 0.466 | 0.439 | 0.383 |

En la Figura 6.7 se han representado los sobrepotenciales η_{H_2} para todos los electrodos a las temperaturas de trabajo.

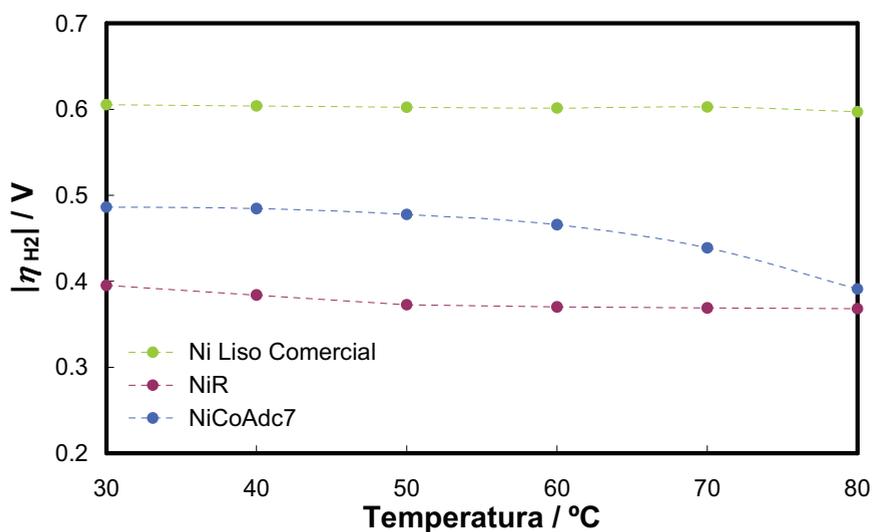


Figura 6.7 Comparación del sobrepotencial de hidrógeno, η_{H_2} , para los electrodos NiR, NiCoAdc7 y níquel liso comercial en disolución de KOH al 30% en peso a distintas temperaturas.

Como se observa, los sobrepotenciales η_{H_2} obtenidos para los electrodos sintetizados son considerablemente inferiores (más de 100 mV) a los registrados para el electrodo de Ni liso comercial. Esta reducción puede atribuirse al menor sobrepotencial catódico asociado a las cinéticas de reacción de los electrodos

fabricados. El sobrepotencial η_{H_2} más bajo se registra para el depósito NiR, siendo su diferencia con respecto al electrodo NiCoAdc7 menor conforme aumenta la temperatura. Esto puede deberse a que la reacción directa de Heyrovsky está mucho más favorecida para el electrodo NiCoAdc7 en estas condiciones de temperatura, como consecuencia de la acción del cobalto superficial, tal y como se apunta en la Figura 6.4.

6.4 Caracterización de los electrodos mediante ensayos galvanostáticos

Los ensayos galvanostáticos son los que permiten evaluar de forma más fidedigna el comportamiento de los electrodos en condiciones de operación normales de los sistemas de electrólisis alcalina. El dispositivo experimental empleado, la celda electroquímica P-200803389 de la Figura 4.8, permite la correcta ejecución de este tipo de experiencias, pudiéndose medir los volúmenes de hidrógeno producidos. Como se ha comentado en la sección experimental de la presente Tesis Doctoral (Capítulo 4), se realizan tests galvanostáticos de 1 hora de duración a 3 densidades de corriente distintas (20, 50 y 100 mA cm⁻²), y a todas las temperaturas de trabajo (30, 40, 50, 60, 70 y 80°C), registrándose el potencial de celda ánodo-cátodo derivado. En primer lugar, se comentará el comportamiento típico de los electrodos ante este tipo de experiencias, que será común para todos los cátodos caracterizados.

La Figura 6.8 representa el efecto de la temperatura sobre el potencial de celda, E_{celda} , obtenido en disolución de KOH al 30% en peso a una densidad de corriente de 50 mA cm⁻², empleando como electrodo de trabajo el depósito NiR. A pesar de las pequeñas oscilaciones de potencial, el potencial E_{celda} registrado puede considerarse estable. Como se observa, E_{celda} disminuye con la temperatura, como consecuencia del incremento de la conductividad del electrolito y la mayor actividad de los electrodos con este parámetro. Con el aumento de la densidad de corriente aplicada se consigue el efecto inverso sobre el potencial de celda, tal y como se muestra en la Figura 6.9 para el electrodo NiR en disolución de KOH al 30% en peso y 60°C. Esto es debido fundamentalmente al incremento directo del ratio de producción de hidrógeno con la densidad de corriente.

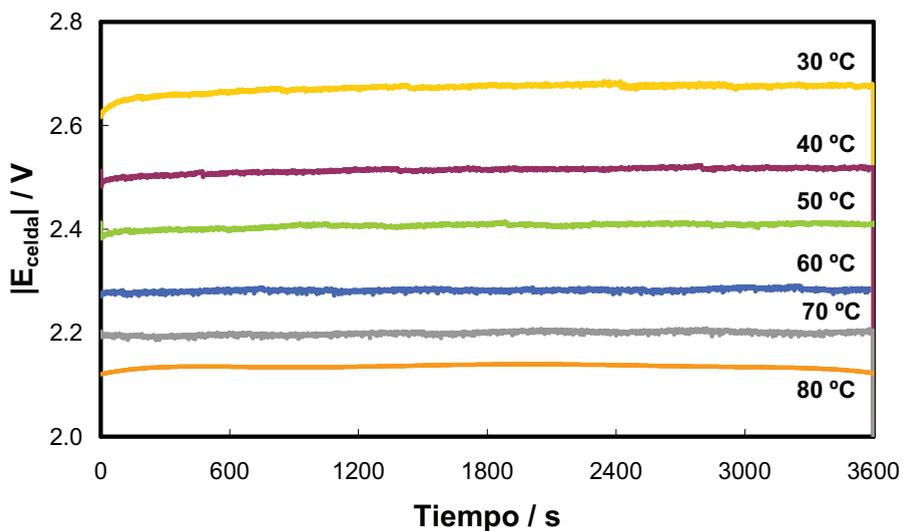


Figura 6.8 Efecto de la temperatura sobre el potencial de celda, E_{celda} , para el electrodo NiR en KOH al 30% en peso y 50 mA cm^{-2} .

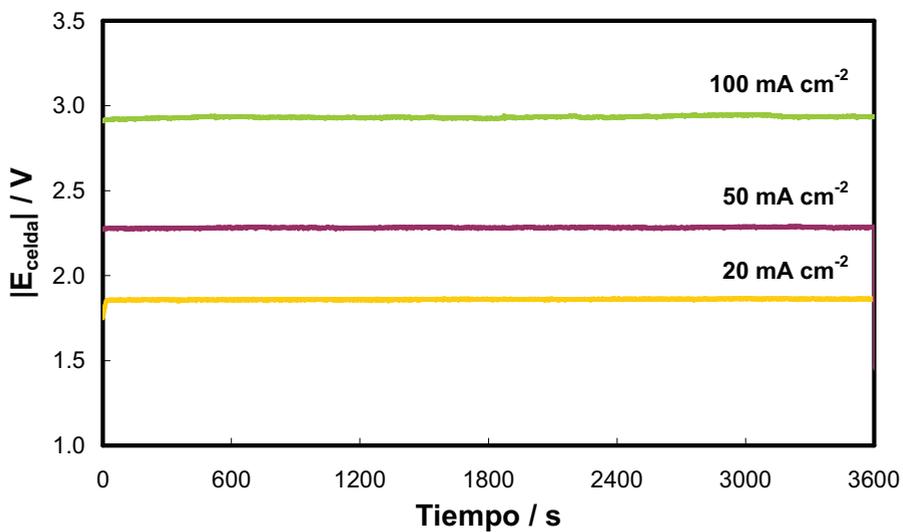


Figura 6.9 Efecto de la densidad de corriente aplicada sobre el potencial de celda, E_{celda} , para el electrodo NiR en KOH al 30% en peso y 60°C .

Capítulo 6. Comparación de Resultados y Evaluación de Eficiencias Energéticas

El número de moles de H_2 producidos, n_{H_2} , puede determinarse a partir del volumen de gas registrado al final de cada experiencia galvanostática, V_g , aplicando la ecuación (4.15):

$$n_{H_2} = \frac{P_{H_2} \cdot V_g}{R \cdot T} \quad (4.15)$$

donde P_{H_2} es la presión parcial del hidrógeno, determinada a partir de la expresión (4.16). La Figura 6.10 muestra el efecto de la temperatura sobre la producción de hidrógeno en las condiciones reportadas en la Figura 6.8. Como se observa, el número de moles de H_2 producidos permanece prácticamente constante con la temperatura, puesto que este parámetro solo afecta al consumo energético necesario. Por otra parte, la densidad de corriente afecta directamente a la producción de hidrógeno, como se presenta en el diagrama de barras de la Figura 6.11, en el que se observa un aumento proporcional del número de moles de H_2 con la densidad de corriente a una temperatura de $60^\circ C$. Cabe destacar en este punto que los rendimientos farádicos, ξ , determinados mediante la expresión (4.17), son prácticamente del 100% en todas las condiciones de operación y para todos los electrodos.

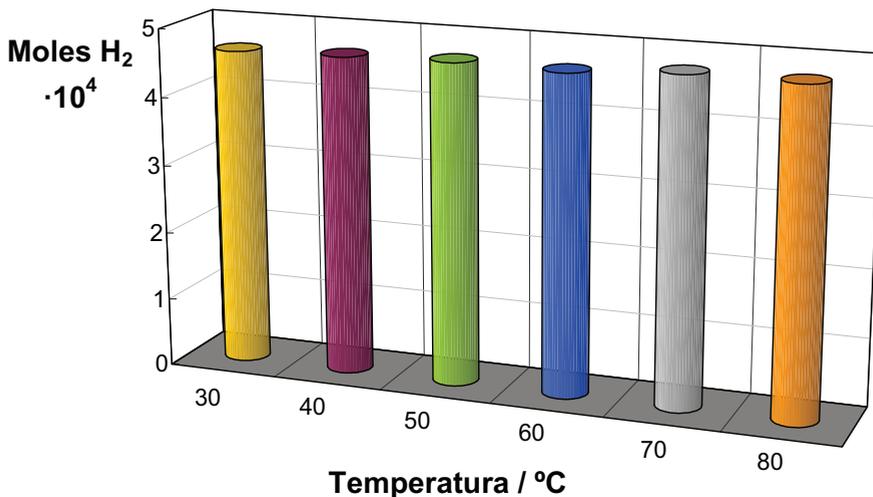


Figura 6.10 Efecto de la temperatura sobre la producción de H_2 para el electrodo NiR en KOH al 30% en peso y 50 mA cm^{-2} .

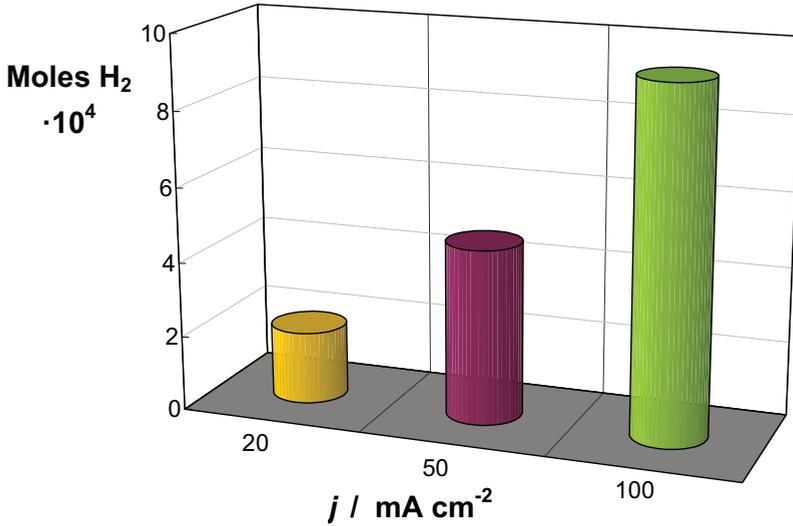


Figura 6.11 Efecto de la densidad de corriente sobre la producción de H_2 para el electrodo NiR en KOH al 30% en peso y 60°C .

A partir de los datos obtenidos es posible determinar el consumo energético de la producción de hidrógeno electrolítica, Q_{H_2} , mediante aplicación de la ecuación (4.14):

$$Q_{\text{H}_2} = \frac{I \cdot E_{\text{celda}} \cdot t}{n_{\text{H}_2}} \quad (4.14)$$

El gráfico de la Figura 6.12 presenta el diagrama tridimensional del consumo energético por mol de H_2 producido, Q_{H_2} , obtenido a las distintas condiciones de operación testadas sobre el electrodo NiR en disolución de KOH al 30% en peso. Como se observa en la Figura 6.12, el consumo energético más elevado se obtiene a bajas temperaturas y altas densidades de corriente, mientras que las menores exigencias energéticas para la producción de hidrógeno se dan en las condiciones opuestas. Esta respuesta deriva directamente de las conclusiones extraídas a partir del estudio del potencial de celda realizado, puesto que la producción de hidrógeno está directamente asociada a la densidad de corriente aplicada. Por tanto, las temperaturas elevadas disminuyen los costes energéticos de la producción de hidrógeno. Por esta razón, los electrolizadores alcalinos industriales trabajan a altas temperaturas (80°C) y las últimas

Capítulo 6. Comparación de Resultados y Evaluación de Eficiencias Energéticas

tendencias tecnológicas de los sistemas de electrólisis tienden a la explotación de esta situación, que es termodinámicamente más favorable. Sin embargo, deben tenerse en cuenta los costes asociados al uso de altas temperaturas (energéticos y de materiales) y adoptar una solución de compromiso.

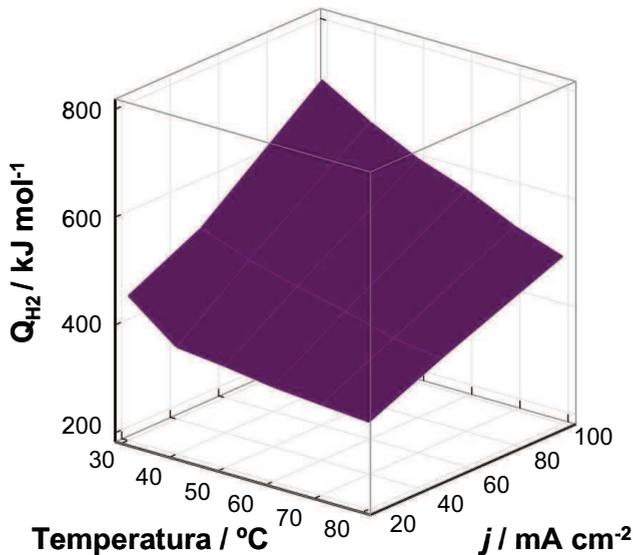


Figura 6.12 Diagrama tridimensional del consumo energético por mol de H_2 producido, Q_{H_2} , para el electrodo NiR en KOH al 30% en peso.

Tras la explicación del comportamiento típico de los electrodos en la caracterización mediante ensayos galvanostáticos, el siguiente paso del estudio es la comparación de los resultados obtenidos con los distintos electrodos. Con esta finalidad, la Figura 6.13 presenta el registro del potencial de celda sobre los electrodos NiR, NiCoAdc7 y níquel liso comercial en distintas condiciones de operación. El potencial de celda más alto corresponde, en ambos casos, al del electrodo de níquel liso comercial. Por otra parte, el electrodo NiR manifiesta el menor potencial de celda, muy próximo al registrado para el electrodo NiCoAdc7. Las densidades de corriente más bajas (20 mA cm^{-2}) son las primeras que se registran para cada temperatura de operación, estando el electrodo a potencial de circuito abierto mientras que el termostato alcanza la temperatura deseada. Esta situación puede provocar la

desactivación del electrodo, que retarda la evolución de hidrógeno, disminuyendo ligeramente el rendimiento farádico, y la estabilización del potencial de celda, tal y como se observa en la Figura 6.13.a, obtenida a 20 mA cm^{-2} y 40°C , en el tramo inicial del potencial de celda del electrodo de níquel liso comercial. Como se muestra, este fenómeno es prácticamente despreciable para los electrodos desarrollados. Además, durante la aplicación de las baterías de tests galvanostáticos no se registraron pérdidas de la actividad catalítica y/o aumentos del potencial de celda inesperados, lo que consolida la estabilidad de los electrodos desarrollados.

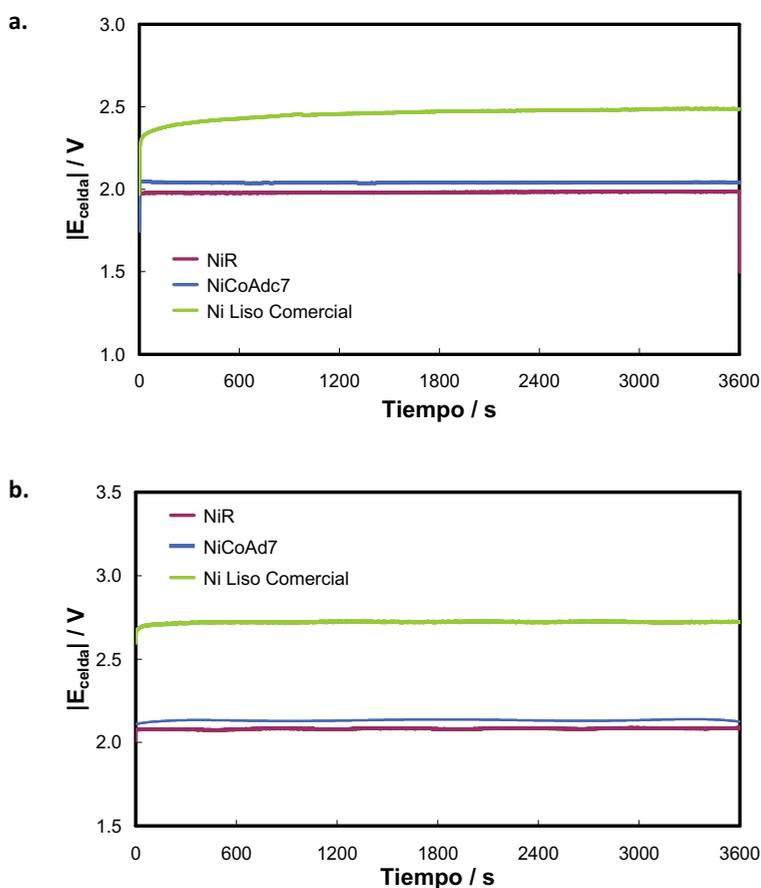


Figura 6.13 Potencial de celda, E_{celda} , para los electrodos NiR, NiCoAdc7 y níquel liso comercial en KOH al 30% en peso **a.** 20 mA cm^{-2} y 40°C ; **b.** 50 mA cm^{-2} y 80°C .

Capítulo 6. Comparación de Resultados y Evaluación de Eficiencias Energéticas

La Figura 6.14 presenta el número de moles de H_2 producidos a distintas densidades de corriente para los electrodos caracterizados a $80^\circ C$. Como se comprueba, el número de moles de H_2 generados es prácticamente coincidente para todos los electrodos, variando únicamente con la densidad de corriente aplicada, como se ha comentado anteriormente.

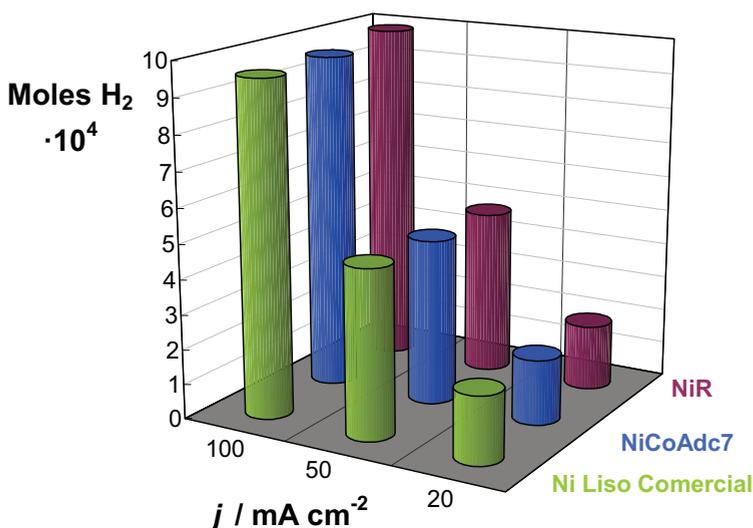


Figura 6.14 Comparación de la producción de H_2 para los electrodos NiR, NiCoAdc7 y níquel liso comercial en KOH al 30% en peso y $80^\circ C$.

Procediendo de manera análoga a lo realizado para el electrodo NiR, el siguiente paso es la comparación de los distintos electrodos en términos de consumo energético para la producción de 1 mol de H_2 . La Figura 6.15 representa el consumo energético Q_{H_2} de los electrodos caracterizados a todas las temperaturas de operación y todas las densidades de corriente. Como se ha comentado anteriormente, el consumo energético disminuye con la temperatura y es inferior para las densidades de corriente más bajas. El electrodo de níquel liso presenta los mayores consumos energéticos, como consecuencia de su menor actividad catalítica. En el caso de los materiales desarrollados, el electrodo NiR se postula como el mejor cátodo para la electrólisis alcalina del agua. Sin embargo, a las temperaturas de operación más altas, que son las que se emplean en la industria, el comportamiento de ambos electrodos

sintetizados tiende a aproximarse. Este hecho se observa más claramente en los diagramas tridimensionales de la Figura 6.16.

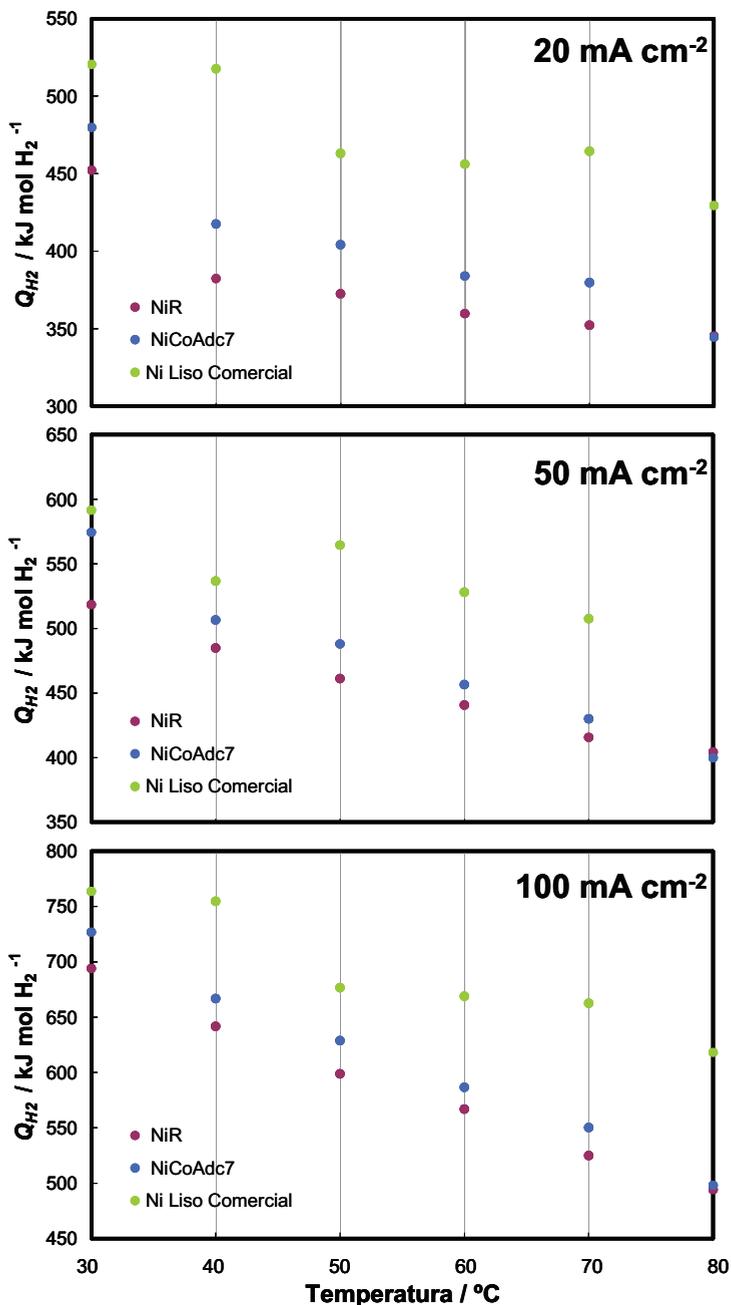


Figura 6.15 Comparación del consumo energético por mol de H₂ producido, Q_{H_2} , para los electrodo NiR, NiCoAdc7 y níquel liso comercial en KOH al 30% en peso.

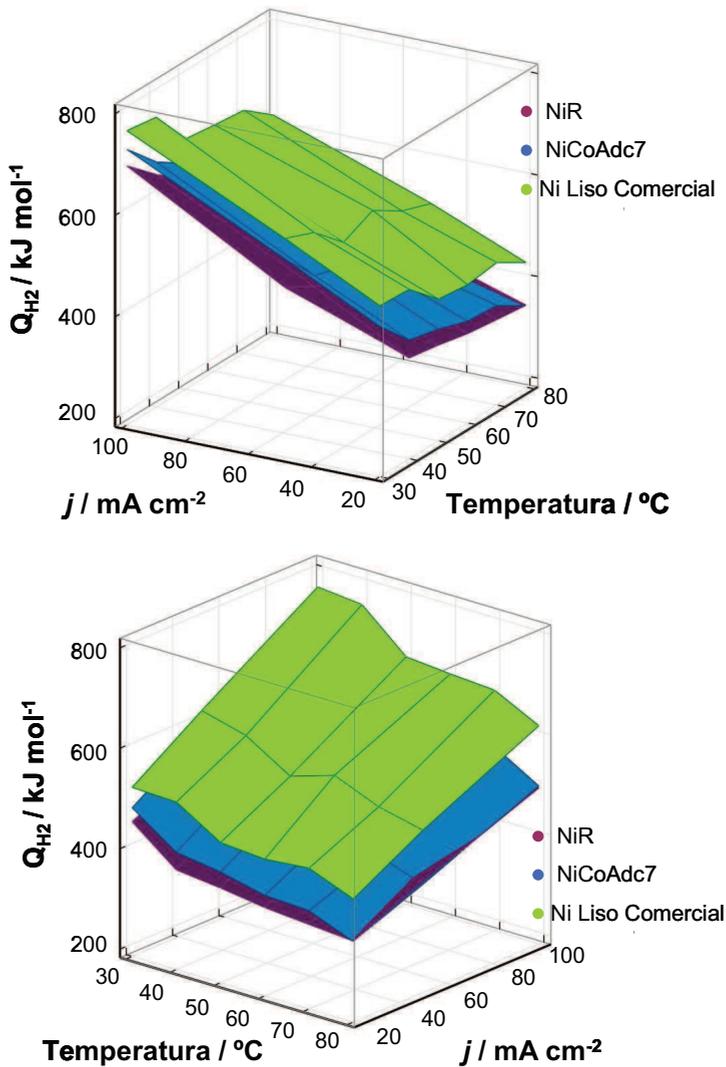


Figura 6.16 Diagrama tridimensional desde dos ángulos distintos del consumo energético por mol de H₂ producido, Q_{H_2} , para los electrodos NiR, NiCoAdc7 y níquel liso comercial en KOH al 30% en peso.

La representación 3D del electrodo de níquel liso comercial queda por encima de las obtenidas para los electrodos NiR y NiCoAdc7, lo que indica que el electrodo liso es el peor cátodo. Por lo que respecta a los electrodos desarrollados, es a las temperaturas más altas donde el comportamiento de ambos electrodos es

prácticamente coincidente, lo que puede deberse a un incremento del sinergismo catalítico de los materiales aleados constituyentes del electrodo NiCoAdc7 durante la electrólisis prolongada en estas condiciones de operación.

6.5 Eficiencia Energética de los electrodos caracterizados

La eficiencia energética, ε , puede calcularse a partir de la expresión [11]:

$$\varepsilon = \frac{E_{HHV}}{E_{celda}} \quad (2.19)$$

donde E_{HHV} es el potencial asociado al poder calorífico superior del H_2 (producto de gases secos con respecto al agua líquida a 25°C). Para determinar la máxima eficiencia energética del proceso de evolución de hidrógeno, $\varepsilon|_{max}$, debe emplearse el potencial de descarga de hidrógeno, E_{H_2} , que es el mínimo necesario para que la reacción tenga lugar, como el potencial de celda, E_{celda} , en la ecuación (2.19). La Figura 6.17 presenta las máximas eficiencias energéticas para todos los electrodos desarrollados, obtenidas empleando la ecuación (2.19) con los datos de E_{H_2} , derivados de las curvas de descarga de hidrógeno que recoge la Tabla 6.1. Como puede observarse, las eficiencias energéticas más elevadas se obtienen a las temperaturas más altas, como consecuencia del aumento de la movilidad de las especies del electrolito y la mayor actividad catalítica de los cátodos testados. Además, el electrodo NiR es el que presenta las eficiencias más elevadas (mayores del 90% a todas las temperaturas), como consecuencia de su mayor actividad catalítica, que se atribuyen a su mayor superficie real activa. Por lo que respecta al electrodo NiCoAdc7, a las temperaturas de operación más elevadas presenta eficiencias energéticas próximas a las del electrodo NiR, atribuibles a la mejora de la reacción directa de Heyrovsky evidenciada anteriormente. Cabe mencionar que los electrodos NiR y NiCoAdc7 mejoran la máxima eficiencia energética del proceso de electrólisis, comparado con el electrodo de níquel liso comercial, en un 13-15% y 7-13%, respectivamente.

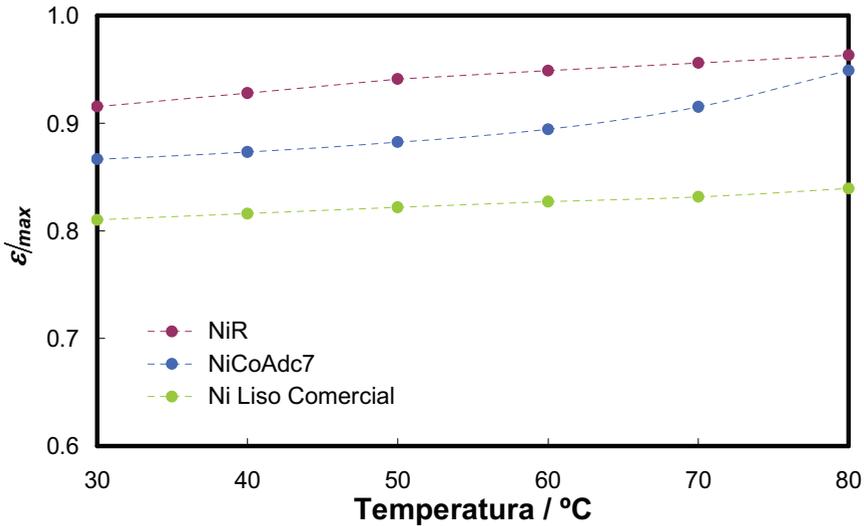


Figura 6.17 Máxima eficiencia energética, $\varepsilon_{/max}$, en función de la temperatura para los electrodos NiR, NiCoAdc7 y níquel liso comercial en KOH al 30% en peso.

La eficiencia energética también puede calcularse para cada uno de los puntos del diagrama 3D de consumo energético de la Figura 6.16, aplicando la ecuación (4.19):

$$\varepsilon = \frac{nFE_{HHV}}{Q_{H_2}} \quad (4.19)$$

De este modo, es posible construir el gráfico 3D de la Figura 6.18, en el que se representa la eficiencia energética para cada temperatura y densidad de corriente de trabajo. Como puede comprobarse, la eficiencia del proceso de electrólisis es inversamente proporcional al potencial de celda [12]. Por tanto, a medida que el potencial de celda aumenta, se produce una ligera disminución de la eficiencia al incrementar la producción de H_2 . De la Figura 6.18 puede concluirse que el cátodo más eficiente desde el punto de vista energético es el NiR. No obstante, a las temperaturas de trabajo más elevadas los electrodos desarrollados presentan eficiencias energéticas coincidentes. Tanto los valores de eficiencia determinados a partir de las curvas de descarga, como los calculados a partir de los tests galvanostáticos no pueden compararse con los publicados en la literatura científica para otros sistemas de

electrólisis, puesto que son válidos exclusivamente para la geometría de celda utilizada. Sin embargo, puede concluirse que el uso de los electrodos desarrollados produce un ahorro energético por unidad de masa de hidrógeno generado, en las condiciones más próximas a la electrólisis industrial (80°C y 100 mA cm⁻²), del 25%, comparado con los resultados obtenidos con los electrodos de níquel liso comerciales.

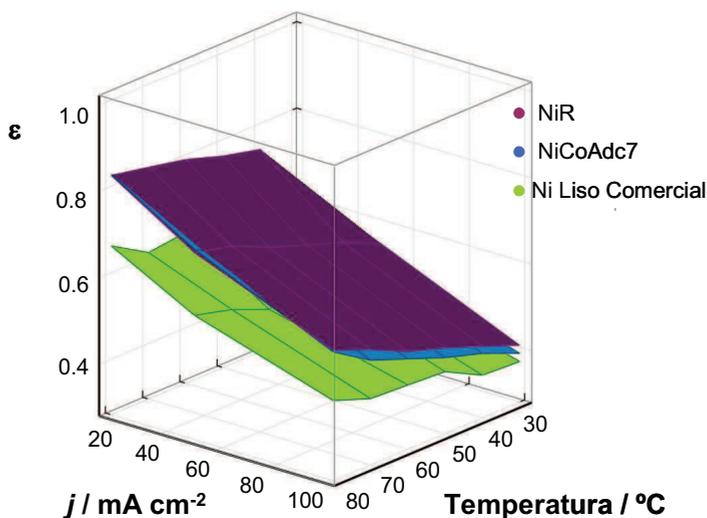
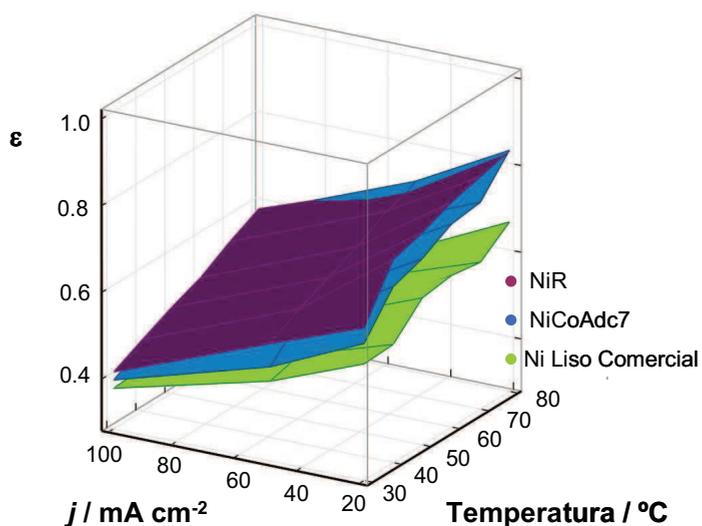


Figura 6.18 Diagrama tridimensional desde dos ángulos distintos de la eficiencia energética, ϵ , para los electrodos NiR, NiCoAdc7 y níquel liso comercial en KOH al 30% en peso.

6.6 Conclusiones

Los electrodos sintetizados que presentan una mejor actividad catalítica aparente para la reacción de evolución de hidrógeno son: el electrodo NiR, que posee una superficie provista de grietas de distintas dimensiones; y el electrodo NiCoAdc7, con un 42.5% atómico de cobalto y una superficie macroporosa de poros cilíndricos. Ambos electrodos presentan una actividad catalítica aparente considerablemente superior a la determinada para el electrodo de níquel liso comercial en las mismas condiciones. Del estudio de curvas de polarización de estado estacionario puede concluirse que el electrodo NiR presenta mejores propiedades catalíticas que el electrodo NiCoAdc7, como consecuencia de su mayor área superficial activa en las condiciones de operación. Por otra parte, en el electrodo NiCoAdc7 se ha logrado combinar el efecto del área superficial con la mejora de la actividad catalítica intrínseca del material, como consecuencia del sinergismo entre las propiedades del níquel y del cobalto.

De la caracterización mediante curvas de descarga de hidrógeno y ensayos galvanostáticos derivan las siguientes conclusiones:

- Los electrodos desarrollados presentan sobrepotenciales de hidrógeno, η_{H_2} , que son los mínimos necesarios para que la reacción tenga lugar, inferiores a los determinados para el electrodo de níquel liso comercial.
- El electrodo NiR es el que presenta un menor potencial de descarga, E_{H_2} , y, por tanto, un menor sobrepotencial η_{H_2} . A las temperaturas de trabajo más elevadas, el comportamiento del electrodo NiCoAdc7 se aproxima al del electrodo NiR, lo que puede atribuirse a que la reacción directa de Heyrovsky está favorecida para este electrodo, como consecuencia de la presencia de cobalto.
- A partir de los tests galvanostáticos es posible determinar el consumo energético por mol de hidrógeno producido, Q_{H_2} , para cada uno de los electrodos. Las mayores exigencias energéticas se dan para el electrodo de

níquel liso comercial. Por lo que respecta a los electrodos desarrollados, el electrodo NiR se postula como el mejor a temperaturas bajas y moderadas, siendo su comportamiento prácticamente coincidente al del electrodo NiCoAdc7 a la temperatura de operación más alta (80°C). Este fenómeno es debido a una mejora de la actividad catalítica intrínseca del electrodo NiCoAdc7 en los tests de larga duración en estas condiciones de operación.

Por lo que respecta a la determinación de eficiencias energéticas es posible concluir que:

- Las eficiencias energéticas máximas, ε/\max , determinadas a partir de las curvas de descarga de hidrógeno, más elevadas son las correspondientes al electrodo NiR, que están por encima del 90%. El comportamiento del electrodo NiCoAdc7 se aproxima al del electrodo NiR a las temperaturas más elevadas, alcanzando una ε/\max del 95% (con respecto al 96% del electrodo NiR).
- Las eficiencias energéticas, ε , calculadas a partir de los tests galvanostáticos, indican que el electrodo NiR es el más apropiado para la electrólisis alcalina a temperaturas bajas y moderadas. Sin embargo, a las condiciones en que tiene lugar la electrólisis alcalina industrial (80°C y 100 mA cm⁻²), se obtienen prácticamente los mismos valores de eficiencia energética para los electrodos sintetizados NiR y NiCoAdc7.
- El uso de los electrodos NiR o NiCoAdc7 como cátodos en los sistemas de electrólisis en las condiciones más agresivas testadas hacen posible un ahorro energético del 25%, si se comparan con los resultados obtenidos para los electrodo de níquel liso comerciales.

6.7 Referencias

- [1] A. Lasia, A. Rami. Kinetics of hydrogen evolution on Nickel electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 294 (1990) 123-141.
- [2] A. Rami, A. Lasia. Kinetics of hydrogen evolution on Ni-Al Alloy electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 22 (1992) 376-382.
- [3] A. Metikos-Hukovic, Z. Grubac, N. Radic, A. Tonejc. Sputter deposited nanocrystalline Ni and Ni-W films as catalysts for hydrogen evolution. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry* 249 (2006) 172-180.
- [4] M.A. Domínguez-Crespo, E. Ramírez-Meneses, V. Montiel-Palma, A.M.T. Huerta, H.D. Rosales. Synthesis and electrochemical characterization of stabilized nickel nanoparticles. *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 6696-6703.
- [5] A. Kawashima, E. Akiyama, H. Habazaki, K. Hashimoto. Characterization of sputter-deposited Ni-Mo and Ni-W alloy electrocatalysts for hydrogen evolution in alkaline solution. *Materials Science and Engineering: A* 226-228 (1997) 905-909.
- [6] N. Krstajic, S. Trasatti. Cathodic behaviour of RuO₂-doped Ni/Co₃O₄ electrodes in alkaline solutions: hydrogen evolution. *Journal of Applied Electrochemistry* 28 (1998) 1291-1297.
- [7] C.A. Marozzi, A.C. Chialvo. Development of electrode morphologies of interest in electrocatalysis. Part 2: Hydrogen evolution reaction on macroporous nickel electrodes. *Electrochimica Acta* 46 (2001) 861-866.
- [8] E. Navarro-Flores, Z.W. Chong, S. Omanovic. Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry* 226 (2005) 179-197.
- [9] A. Lasia. Hydrogen Evolution Reaction, en *Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications*. Ed. W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm. John Wiley & Sons, Ltd vol. 2 (2003) 416-440.
- [10] B. Yazici, G. Tatli, H. Galip, M. Erbil. Investigation of suitable cathodes for the production of hydrogen gas by electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* 20 (1995) 957-965.
- [11] R.L. LeRoy, C.T. Bowen, D.J. LeRoy. The thermodynamics of aqueous water electrolysis. *Journal of the Electrochemical Society* 127 (1980) 1954-1962.
- [12] S.A. Sherif, F. Barbir, T.N. Veziroglu. Wind energy and the hydrogen economy-review of the technology. *Solar Energy* 78 (2005) 647-660.

Capítulo 7. CONCLUSIONES / CONCLUSIONS

7.1. Conclusiones

En la búsqueda de una *Economía del Hidrógeno*, que paliaría los problemas asociados al consumo de combustibles fósiles, la electrólisis del agua se postula como la tecnología medioambientalmente más atractiva para la producción de este gas a gran escala. El principal inconveniente de la electrólisis del agua son los altos costes energéticos (de instalación y operación). Ante esta problemática, el estudio realizado en la presente Tesis Doctoral ha permitido extraer las conclusiones que se enuncian en los siguientes puntos:

7.1.1 Síntesis de Electroodos

- Se han sintetizado materiales de electrodo de base Níquel mediante deposición galvánica a partir de baños de sales metálicas, sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304. Para esta finalidad, se ha desarrollado y aplicado un proceso de pretratamiento de los sustratos de acero inoxidable

AISI 304 que ha garantizado una adherencia y estabilidad adecuadas de las capas depositadas.

- Los electrodos desarrollados presentan estructuras superficiales porosas como consecuencia de las distintas estrategias de síntesis de materiales empleadas. Por un lado, se han desarrollado materiales tipo Raney, en los que el Ni se codeposita con un material menos noble (Zinc), que se extrae selectivamente mediante un ataque alcalino, obteniéndose una estructura provista de grietas y cavidades distribuidas por toda la superficie electródica. Por otra parte, se han obtenido materiales macroporosos por electrodeposición a altas densidades de corriente, creciendo el depósito de forma simultánea al burbujeo vigoroso de hidrógeno, que actúa de plantilla dinámica.
- Ha sido posible la incorporación de Cobalto sobre las estructuras porosas de Níquel mediante codeposición.
- Los electrodos desarrollados se han caracterizado superficialmente mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía confocal láser de barrido, y análisis de energías dispersivas de Rayos X (EDX), lo que ha permitido evaluar la morfología superficial y la composición química.

7.1.1.1 Electrodo tipo Raney

- Tras el proceso de activación de los materiales tipo Raney existe un alto porcentaje de Zn residual ocluido bajo capas de Ni y/o Ni-Co
- El porcentaje de Zn residual en el depósito se ha reducido en un 30% mediante la adición del Zn de forma gradual durante el proceso de electrodeposición, en lugar de inicialmente. Este procedimiento de deposición da lugar a un material caracterizado por grietas superficiales más delgadas y menos profundas, como consecuencia de una menor penetración del Zn en la matriz de Ni.

- La codeposición de Ni-Co mediante la estrategia Raney ha proporcionado aleaciones Ni-Co de un porcentaje atómico máximo en Co del 30%. Intentos por obtener materiales más ricos en Co, a partir de baños más concentrados en este metal, han generado estructuras débiles y poco adherentes, no interesantes para la aplicación deseada.
- Se produce un cambio progresivo de morfología superficial (de grietas a globular) a medida que los electrodos se fabrican a partir de concentraciones de Co en el baño de electrodeposición más elevadas. El electrodo más rico en Co logrado (30% atómico) manifiesta una morfología superficial completamente globular (sin grietas), mientras que los materiales con porcentajes de Co inferiores presentan morfologías intermedias (grietas-glóbulos).

7.1.1.2 Electrodo obtenidos a altas densidades de corriente

- Los electrodos obtenidos a alta densidad de corriente presentan una microestructura de dendritas y una macroestructura de poros definida por el tamaño de las burbujas que coexisten durante la deposición metálica.
- Los electrodos obtenidos con la superficie de sustrato a recubrir en posición horizontal “boca-abajo” durante el proceso de electrodeposición presentan un bajo porcentaje de macroporos de tamaños homogéneos ($150 \pm 25 \mu\text{m}$).
- Los electrodos obtenidos con la superficie de sustrato a recubrir en posición horizontal “boca-arriba” durante el proceso de electrodeposición presentan un mayor porcentaje de poros de diámetros variables.
- La codeposición Ni-Co a bajas densidades de corriente sobre las matrices de Ni macroporosas (logradas a altas densidades de

corriente) provoca una disminución considerable del área superficial, como consecuencia del efecto alisador de la distribución de corriente.

- La codeposición Ni-Co a altas densidades de corriente no modifica considerablemente la morfología superficial macroporosa lograda.

7.1.2 Conclusiones del Estudio de Curvas de Polarización de Estado Estacionario y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

- Los electrodos desarrollados se han caracterizado electroquímicamente a partir de curvas de polarización de estado estacionario y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en disolución de KOH al 30% en peso a temperaturas entre 30 y 80°C.
- El análisis conjunto de las curvas de polarización de estado estacionario y los registros de impedancia electroquímica permite evaluar y diferenciar las actividades catalíticas aparentes e intrínsecas de los materiales desarrollados. Mediante EIS es posible calcular el factor de rugosidad, f_r , de los materiales sintetizados, en términos de superficie electroquímicamente activa, en las distintas condiciones de operación testadas. Asimismo, mediante el estudio conjunto de ambas técnicas es posible determinar el mecanismo a partir del cual tiene lugar la reacción de evolución de hidrógeno (REH) sobre los cátodos fabricados.
- Los electrodos desarrollados presentan una actividad catalítica aparente superior a la del electrodo de Ni liso comercial, como consecuencia, principalmente, del incremento del área superficial real.
- La actividad catalítica de los electrodos aumenta con el incremento de la temperatura, como consecuencia de un aumento de la actividad catalítica intrínseca de los materiales con este parámetro.

- La reacción de evolución de hidrógeno (REH) sobre todos los electrodos desarrollados se produce a partir del mecanismo de Volmer-Heyrovsky, siendo la desorción electroquímica del intermedio MH_{ads} (reacción de Heyrovsky) la determinante de la velocidad del proceso (*rds*). Asumiendo este mecanismo de reacción se han determinado los coeficientes cinéticos K y k_2 , a partir de los cuales se han reproducido correctamente las curvas de polarización de estado estacionario, corregidas respecto a la caída óhmica y el potencial reversible (representación de Tafel), de cada uno de los electrodos en disolución de KOH al 30% en peso y distintas temperaturas.
- La reacción de Volmer y, por tanto, el grado de recubrimiento de hidrógeno, θ_H , se favorecen al incrementar la temperatura hasta los 50°C, valor de temperatura a partir del cual la adsorción electroquímica compite con la reacción de transferencia de carga, como confirma el registro de espectroscopía de impedancia electroquímica.
- La presencia de Co superficial, en un porcentaje atómico superior al 5%, incrementa la actividad catalítica intrínseca de los materiales desarrollados, debido al sinergismo entre las propiedades del Ni y del Co. En concreto, la reacción de electro-reducción de la molécula de agua (Volmer), que origina el intermedio de reacción MH_{ads} , se ve favorecida por la presencia de Co superficial en los rangos de composición obtenidos (del 5% al 42.5% atómico), como consecuencia del desplazamiento del pseudo-equilibrio originado por una desorción más rápida.

7.1.2.1 Electrodo tipo Raney

- Los electrodos obtenidos con adición gradual del Zn durante el proceso de electrodeposición (NiR2) presentan una actividad catalítica aparente inferior con respecto al electrodo obtenido a partir del baño con Zn inicial (NiR), atendiendo a los valores del sobrepotencial a una densidad de corriente de -100 mA cm^{-2} , η_{100} , la densidad de corriente de intercambio, j_0 , y al coeficiente cinético k_2 . Este fenómeno se debe a la

menor superficie electroquímica activa, factor de rugosidad, f_r , de los electrodos NiR2 con respecto a los NiR, como consecuencia de la morfología con grietas más delgadas y menos profundas.

- El valor inferior de energía de activación, E_a , y el valor superior del parámetro K del electrodo NiR2 con respecto al NiR indica una mayor actividad catalítica intrínseca del primero, lo que puede deberse a su mayor contenido en Ni.
- A medida que aumenta el porcentaje de Co en la superficie de los electrodos Ni-Co tipo Raney se registran valores inferiores de los parámetros j_0 , k_2 , y f_r , y valores superiores del parámetro η_{100} . Este hecho indica que estos materiales presentan actividades catalíticas aparentes inferiores a las registradas para el electrodo NiR (desprovisto de Co).
- Los electrodos con mayor contenido en Co presentan energías de activación, E_a , inferiores y valores del parámetro K superiores, indicando una mejora en la actividad catalítica intrínseca. De hecho, si se corrige la j_0 con respecto al factor de rugosidad, determinado mediante EIS, se obtienen densidades de corriente de intercambio más elevadas para los electrodos más ricos en Co a partir de una composición mayor al 5% atómico.
- La presencia de Co en los electrodos obtenidos mediante la estrategia Raney mejora la actividad catalítica intrínseca del material, pero no llega a compensar la disminución de la rugosidad superficial generada como consecuencia del cambio de morfología superficial (de grietas a globular), registrándose, por tanto, valores inferiores de actividad catalítica aparente sobre estos materiales.

7.1.2.2 Electroodos obtenidos a altas densidades de corriente

- A partir de las curvas de polarización de estado estacionario puede concluirse que los electrodos obtenidos con la superficie electródica a recubrir en horizontal “boca-abajo” durante el proceso de electrodeposición (NiAdc) presentan actividades catalíticas aparentes inferiores a las obtenidas sobre electrodos obtenidos con la superficie electródica en horizontal “boca-arriba” (NiAdc2).
- Los macroporos de los electrodos NiAdc responden a una geometría de poro en forma de pera, mientras que los electrodos NiAdc2 presentan una geometría cilíndrica, como se deduce del estudio EIS a altas frecuencias.
- La geometría de poro en forma de pera de los electrodos NiAdc no es conveniente para los procesos de evolución de gases. Esta geometría, más cerrada en la parte superior, impide el flujo de salida de las burbujas formadas y el flujo de entrada del electrolito en las condiciones en que se produce el burbujeo vigoroso de hidrógeno, lo que hace que se registren valores muy bajos del factor de rugosidad (~35).
- La geometría de macroporos cilíndricos del electrodo NiAdc2 es idónea para la aplicación estudiada, puesto que no se produce el bloqueo total de los macroporos como consecuencia de la evolución vigorosa de hidrógeno en las condiciones más extremas.
- Los electrodos Ni-Co obtenidos por electrodeposición a bajas densidades de corriente sobre matrices macroporosas NiAdc2 (con contenidos en Co del orden del 60% atómico) presentan actividades catalíticas aparentes muy bajas, inferiores a las registradas para el electrodo NiAdc, como consecuencia de la considerable disminución de la superficie real activa.

- La electrodeposición Ni-Co es anómala, depositándose de forma preferente el Co. Este fenómeno es el responsable de que los electrodos obtenidos a partir de baños constituidos inicialmente por sales de Ni y Co a altas densidades de corriente (en las mismas condiciones de operación empleadas para el electrodo NiAdc2) no presenten mejoras en la actividad catalítica intrínseca, puesto que el Co queda ocluido bajo una capa de Ni.
- El electrodo Ni-Co con un porcentaje atómico superficial en Co del 42.5%, obtenido a alta densidad de corriente adicionando la sal de Co al baño de electrodeposición en los instantes finales de la misma (últimos 15 minutos) (NiCoAdc7), manifiesta la mayor actividad catalítica intrínseca de todos los materiales desarrollados, es decir, la menor energía de activación, E_a , y los mayores valores del parámetro K , sin sacrificar la elevada área superficial de este tipo de materiales. Por tanto, su actividad catalítica aparente es la mayor de todos los sintetizados mediante esta estrategia, presentando los mayores valores de j_0 y k_2 , y los menores valores del parámetro η_{100} .

7.1.3 Conclusiones del Estudio de Eficiencias Energéticas

Los electrodos NiR y NiCoAdc7 se caracterizaron mediante curvas de descarga de hidrógeno y ensayos galvanostáticos en condiciones que simulan la electrólisis alcalina industrial, con la finalidad de determinar el ahorro energético que supondría el uso de estos materiales como cátodos. En este estudio se incluyeron los resultados obtenidos empleando electrodos de níquel liso comerciales, a fin de comparar los resultados. Del estudio preliminar puede concluirse que:

- Tanto el electrodo NiR como el electrodo NiCoAdc7 manifiestan un comportamiento catalítico para la REH considerablemente superior al registrado para el electrodo de Ni liso comercial.
- El electrodo NiR presenta una mayor área superficial real. Su factor de rugosidad, f_r , es de aproximadamente 7000, en las condiciones en que tiene

lugar la electrólisis alcalina industrial (80°C y los sobrepotenciales más catódicos), con respecto a un f_r de aproximadamente 350, evaluado para el electrodo NiCoAdc7. Como consecuencia, el electrodo NiR es el que presenta una mayor actividad catalítica aparente (con un valor del parámetro η_{100} entre 30 y 70 mV inferior).

- El electrodo NiCoAdc7 manifiesta la mayor actividad catalítica intrínseca de todos los electrodos estudiados, como consecuencia del sinergismo entre el Ni y el Co en el rango de composición de este material, con una energía de activación un 50% inferior y un grado de recubrimiento a un sobrepotencial de -50 mV, $\theta_H|_{50}$, considerablemente superior a todas las temperaturas.

A partir del estudio de curvas de descarga y ensayos galvanostáticos puede afirmarse que:

- El electrodo NiR es el que presenta un menor potencial de descarga, E_{H_2} , y, por tanto, un menor sobrepotencial η_{H_2} . Sin embargo, a las temperaturas de operación más elevadas el comportamiento registrado para el electrodo NiCoAdc7 se aproxima al del NiR. Este fenómeno también se evidencia en el estudio mediante tests galvanostáticos, registrándose valores de consumos energéticos por mol de H_2 producido, Q_{H_2} , muy similares para ambos electrodos a las temperaturas más altas. Esto puede deberse a que la reacción de Heyrovsky está favorecida sobre el electrodo NiCoAdc7 (como consecuencia de la presencia de Co) pudiendo ser este fenómeno más significativo para el proceso global a las temperaturas más altas.
- Las mayores exigencias energéticas se dan para el electrodo de níquel liso comercial.

Por lo que respecta a la determinación de eficiencias energéticas es posible concluir que:

- Las eficiencias energéticas máximas, $\varepsilon|_{max}$, más altas han sido registradas para el electrodo NiR (>90%). El comportamiento del electrodo NiCoAdc7 se

aproxima al del electrodo NiR a las temperaturas más elevadas, alcanzando una $\varepsilon/\varepsilon_{max}$ del 95% (con respecto al 96% del electrodo NiR).

- Las eficiencias energéticas, ε , determinadas a partir de los valores Q_{H_2} determinados, postulan al electrodo NiR como el más apropiado para la electrólisis alcalina a temperaturas bajas y moderadas. Sin embargo, a las condiciones en que tiene lugar la electrólisis alcalina industrial (80°C y 100 mA cm⁻²), se obtienen prácticamente los mismos valores de eficiencia energética para los electrodos sintetizados NiR y NiCoAdc7.
- Se ha estimado que el empleo de los electrodos sintetizados (NiR o NiCoAdc7) como cátodos en los sistemas de electrólisis posibilitan un ahorro energético del 25% en las condiciones en que se lleva a cabo la electrólisis alcalina industrial, en comparación con los electrodos de níquel liso comerciales.

7.2. Conclusions

Hydrogen Economy is seen as a potential solution to the dual global crises of climate change and dwindling oil reserves. On this context, water electrolysis is postulated as the most environmentally attractive technology for high-scale hydrogen production. The main problem of water electrolysis is the high energetic costs (of installation and operation). According to this problem, the study carried out in the present Doctoral Thesis has permitted to obtain the following conclusions:

7.2.1 Synthesis of Electrodes

- Nickel based electrode materials have been synthesized on AISI 304 stainless steel substrates, by means of galvanic electrodeposition from metallic salt baths. With this purpose, a pre-treatment process has been developed and applied on the AISI 304 stainless steel substrates. The pre-treatment has successfully guaranteed a proper adhesion and stability of the deposited layers.

- The developed electrodes present porous surface structures as a consequence of the different strategies of synthesis used. On the one hand, Raney type materials have been developed, in which Ni is co-deposited with a less noble material (zinc), which is selectively extracted by an alkaline leaching, obtaining a structure characterized by cracks and cavities distributed along the whole electrodic surface. On the other hand, macroporous materials have been obtained by means of electrodeposition at very high current densities, that produces a vigorous gas bubbling which acts as a dynamic template during the metallic deposition.
- The incorporation of Cobalt on the porous Nickel structures has been possible by means of codeposition.
- The developed electrodes have been superficially characterized by means of Scanning Electron Microscopy (SEM), Scanning Confocal Laser Microscopy, and X-Ray energy dispersive analysis (EDX); in order to evaluate the superficial morphology and the chemical composition.

7.2.1.1 Type Raney Electrodes

- After the activation process of type Raney materials, there is still a high residual Zn content occluded down to a Ni and/or Ni-Co layer.
- It has been possible to reduce the residual Zn content in a 30%, by means of the addition of Zn gradually to the bath during the electrodeposition process, instead of initially. With this procedure a material characterized by thinner and less deep superficial cracks has been obtained, due to a lower Zn penetration in the Ni matrix.
- The use of the Raney strategy to obtain Ni-Co codeposits provides Ni-Co alloys of a maximum atomic percentage in Co of 30%. Attempts carried out to obtain Co-richest materials, from more concentrated baths, generated weak and low adherent structures, which are not interesting for this application.

- A progressive superficial morphology change (from cracked to globular) has been registered as the electrodes were fabricated from more Co concentrated baths. The Co-richest electrode obtained (30 at.%) manifests a completely globular superficial morphology (without cracks), whereas the materials with a lower Co content are characterized by intermediate morphologies (crack-globule).

7.2.1.2 High current density Electrodes

- The electrodes obtained at high current densities are characterized by a dendrite microstructure, and a porous macrostructure defined by means of the size of gas bubbles coexisting during the metallic deposition.
- The electrodes obtained with the substrate surface to be coated in horizontal “face-down” position during the electrodeposition process manifest a lower macropore percentage of homogeneous pore diameters ($150 \pm 25 \mu\text{m}$).
- The electrodes obtained with the substrate surface to be coated in horizontal “face-up” position during the electrodeposition process manifest a higher macropore percentage of more variable pore diameters.
- Ni-Co codeposition at low current densities on macroporous Ni matrixes (obtained at high current densities) considerably diminishes the superficial area, as a consequence of the smoothing effect (porous filling) of the current distribution.
- Ni-Co codeposition at high current densities does not considerably alter the macroporous superficial morphology obtained.

7.2.2 Conclusions from the Study of Steady-State Polarization Curves and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

- The developed electrodes have been electrochemically characterized by steady-state polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in KOH 30 wt.% solution at different temperatures ranging between 30 and 80°C.
- From the study of both steady-state polarization curves and EIS it has been possible to evaluate and differentiate the apparent and intrinsic catalytic activities of the developed materials. EIS permits us to calculate the roughness factor of the synthesized materials, in terms of electrochemically active surface area, at the different tested operating conditions. Moreover, by means of these electrochemical tests it is possible to determine the mechanism at which hydrogen evolution reaction (HER) takes place on the fabricated cathodes.
- The developed electrodes present an apparent catalytic activity higher than that reported for the smooth commercial Ni electrode, which is mainly attributed to the increase in the real surface area.
- The electrode catalytic activity increases with temperature due to an improvement in the intrinsic catalytic properties of materials with this parameter.
- Hydrogen evolution reaction (HER) on all the developed materials takes place by the Volmer-Heyrovsky mechanism, being the electrochemical desorption of the intermediate MH_{ads} (Heyrovsky reaction) the rate determining step (*rds*) of the process. Assuming this mechanism the kinetic coefficients K and k_2 have been determined, from which the steady-state polarization curves, corrected with respect to the ohmic drop and the reversible potential (Tafel plot), of each electrode in

30 wt.% KOH solution at different temperatures, have been correctly reproduced.

- The Volmer reaction and the surface coverage of adsorbed hydrogen, θ_H , are favored with temperature up to 50°C, temperature value from which the electrochemical H adsorption competes with the charge transfer reaction, as it is confirmed by EIS.
- The presence of Co in the electrode surface, in an percentage higher than 5 at.%, increases the intrinsic catalytic activity of the developed materials as a consequence of the synergism between the properties of Ni and of Co. Water electro-reduction reaction (Volmer), that forms the reaction intermediate MH_{ads} , is favored by the presence of superficial Co in the obtained composition range (from 5 to 42.5 Co at.%), as a consequence of the displacement of the pseudo-equilibrium due to a faster desorption.

7.2.2.1 Type Raney Electrodes

- The electrodes obtained by means of the gradual addition of Zn during the electrodeposition process (NiR2) manifest an apparent catalytic activity lower than that reported for the electrodes obtained with the Zn initially added to the electrodeposition bath (NiR), according to the values of overpotential at a current density of -100 mA cm^{-2} , η_{100} , the exchange current densities, j_0 , and the kinetic coefficients k_2 . This phenomenon is due to the lower electrochemically active surface area, roughness factor, f_r , of the NiR2 electrodes with respect to the NiR electrodes, as a consequence of its morphology characterized by thinner and less deep cracks.
- Both the lower value of the activation energy, E_a , and the higher values of the parameter K of the NiR2 electrode with respect to the NiR electrode, indicate a higher intrinsic catalytic activity of the former, which can be attributed to its higher Ni content.

- As the Co content in the electrode surface of Ni-Co Raney type electrodes (NiCoR) increases lower values of the parameters j_0 , and k_2 , and higher values of the parameter η_{100} are registered. This fact indicates that NiCoR electrodes manifest a lower apparent catalytic activity than that reported for the NiR electrode (without Co).
- The electrodes with higher Co contents present lower activation energy values and higher K values, indicating an improvement in the intrinsic catalytic activity. In fact, if j_0 is corrected with respect to the roughness factor, determined by EIS, an increase in the exchange current density is observed as the Co content increases (at Co contents higher than 5 at.%).
- The presence of Co in the electrodes obtained by means of the Raney strategy improves the intrinsic catalytic activity of these materials, although it does not compensate the decrease in the superficial roughness derived from the change in the superficial morphology (from cracked to globular). Therefore, NiCoR electrodes report lower values of apparent catalytic activity.

7.2.2.2 High current density Electrodes

- From the steady-state polarization curves it can be concluded that the electrodes obtained with the electrodic surface in horizontal "face-down" during the electrodeposition process (NiAdc) manifest apparent catalytic activities lower than that reported for the electrodes obtained with the electrodic surface in horizontal "face-up" (NiAdc2).
- NiAdc macropores have a pear-shape pore geometry, whereas NiAdc2 macropores manifest cylindrical pore geometry, as it is derived from the high-frequency EIS study.
- Pear-shape porous geometry of NiAdc electrodes is not convenient for gas evolution processes. This geometry, closed in the external side,

avoids the proper flux of the bubbles and the electrolyte in the conditions at which hydrogen is vigorously produced; consequently, very low values of the roughness factor (~ 35) have been recorded.

- The cylindrical macropore geometry of the NiAdc2 electrode is ideal for the studied application, since the total macropore blockage does not take place as a consequence of the vigorous hydrogen evolution in the most extreme conditions.
- Ni-Co electrodes obtained by electrodeposition at low current densities on NiAdc2 macroporous Ni matrixes (with Co contents of about 60 at.%) present very low apparent catalytic activities, lower than that reported for the NiAdc electrode, due to a considerable decrease in the real active surface area.
- Ni-Co electrodeposition is anomalous, and Co is preferentially deposited. Consequently, the intrinsic catalytic activity of the electrodes obtained from baths initially constituted by Ni and Co salts at high current densities (in the same conditions of that used for the NiAdc2 electrode) is not improved, due to the fact that Co is occluded down to a Ni layer.
- The Ni-Co electrode with a Co content of 42.5 at.%, obtained at a high current density by adding the Co salt to the electrodeposition bath in the last 15 min (NiCoAdc7), presents the highest intrinsic catalytic activity of all the developed materials, i.e., the lower E_a and the higher K values, without sacrificing the high superficial area of this kind of materials. Therefore, its apparent catalytic activity is the highest of all the electrodes obtained by this strategy, manifesting the higher values of j_0 , k_2 and the lowest values of η_{100} .

7.2.3 Conclusions concerning the Energy Efficiency study

NiR and NiCoAdc7 electrodes were characterized by means of hydrogen discharge curves and galvanostatic tests in conditions simulating the industrial alkaline

water electrolysis, with the aim of determining the energy savings that the use of these materials as cathodes would suppose. In this study the results obtained by using smooth commercial nickel electrodes were included, in order to compare the results. From the preliminary study it can be concluded that:

- Both NiR and NiCoAdc7 electrodes manifest a catalytic behavior for HER considerably higher than that reported for the smooth commercial Ni electrode.
- NiR electrode presents a higher superficial real area. Its roughness factor, f_r , is about 7000 in conditions at which industrial alkaline water electrolysis takes place (i.e. 80°C and the most cathodic overpotential), with respect to a f_r of approximately 350, assessed for the NiCoAdc7 electrode. Therefore, the NiR electrode presents the highest apparent catalytic activity (with a η_{100} value between 30 and 70 mV lower).
- NiCoAdc7 electrode manifests the highest intrinsic catalytic activity, as a consequence of the synergism between Ni and Co in the composition range of this material, with an activation energy 50% lower and a surface coverage of adsorbed H at an overpotential of -50 mV, $\theta_{H|50}$, considerably lower at all the temperatures.

From the hydrogen discharge curves and the galvanostatic tests studies it can be affirmed that:

- NiR electrode manifests the lower discharge potentials, E_{H_2} , and, therefore, the lower overpotentials η_{H_2} . Nevertheless, at the highest operating temperatures the behavior reported for the NiCoAdc7 electrode is close to that of the NiR electrode. This phenomenon is also evidenced in the study carried out with the galvanostatic tests, reporting energy consumptions per mole of H₂ produced, Q_{H_2} , very similar for both electrodes at the highest temperatures. This can be due to the fact that the Heyrovsky reaction is favored on the NiCoAdc7 electrode (because of the Co content) and this

phenomenon could be more significant to the global process at the highest temperatures.

- The highest energy requirements were reported for the smooth commercial Ni electrode.

Attending to the energy efficiency determination it can be concluded that:

- The highest maximum energy efficiencies, ε_{max} , have been reported for the NiR electrode (>90%). The behavior of the NiCoAdc7 electrode is close to the NiR electrode at the highest temperatures, reaching a ε_{max} of 95% (with respect to 96% of the NiR electrode).
- Energy efficiencies, ε , determined from the Q_{H_2} values, postulate the NiR electrode as the most appropriate for alkaline water electrolysis at low and moderate temperatures. On the other hand, in conditions at which industrial alkaline water electrolysis takes place (80°C and 100 mA cm⁻²), practically the same energy efficiency has been obtained for both synthesized electrodes NiR and NiCoAdc7.
- It has been reported that the use of the developed electrodes (NiR or NiCoAdc7) as cathodes in electrolysis systems makes possible an energy saving of about 25% in conditions at which industrial alkaline water electrolysis is carried out, in comparison with the smooth commercial Ni electrodes.

RESUMEN

El término “*Economía del Hidrógeno*” responde a una visión de futuro donde este gas, generado de forma limpia y económica, serviría para alimentar el grueso de las necesidades energéticas de la sociedad. Esta propuesta reduciría la dependencia actual sobre los combustibles fósiles, ya que el hidrógeno podría ser producido a partir de otras fuentes primarias como las renovables o la nuclear. Igualmente se disminuiría la contaminación atmosférica y la emisión de gases de efecto invernadero, puesto que el único residuo generado en la combustión del hidrógeno en una pila de combustible es agua.

En este contexto, la presente Tesis Doctoral pretende contribuir a la mejora de la eficiencia energética y el abaratamiento de costes (tanto de instalación como de operación) de la electrólisis alcalina del agua como vía para la producción de hidrógeno. Este objetivo se ha alcanzado mediante el desarrollo de nuevos materiales de electrodo (cátodos), componentes clave de los electrolizadores.

Las principales características que debe poseer un material de electrodo son: alta superficie específica (porosidad), buenas propiedades catalíticas intrínsecas, y durabilidad/estabilidad en las condiciones de operación, todo esto a un bajo coste de producción. Con la finalidad de lograr un material que reúna todas las propiedades enunciadas, en la Tesis Doctoral se han sintetizado materiales porosos de base Níquel por electrodeposición sobre sustratos de acero inoxidable. Para este propósito ha sido necesario el desarrollo de un pre-tratamiento de los sustratos, que ha garantizado la correcta adherencia de las capas depositadas. Los materiales electródicos se han fabricado de acuerdo a distintas estrategias de electrodeposición: por un lado, materiales tipo Raney, caracterizados por grietas superficiales; por otro lado, materiales macroporosos obtenidos sobre plantillas dinámicas gaseosas (generadas mediante aplicación de densidades de corriente elevadas). Siguiendo estos procedimientos, se han realizado codeposiciones Níquel-Cobalto que, a determinados rangos de composición, mejoran la actividad catalítica intrínseca de los electrodos porosos debido al sinergismo entre las propiedades del Níquel y del Cobalto.

Los electrodos desarrollados han sido caracterizados de forma preliminar mediante curvas de polarización de estado estacionario y espectroscopía de

impedancia electroquímica (EIS). La técnica EIS ha permitido la determinación de la rugosidad superficial de los cátodos fabricados, parámetro fundamental en electrocatálisis. A partir del estudio de los resultados obtenidos con ambas técnicas ha sido posible evaluar la actividad catalítica intrínseca y aparente de los materiales, así como el mecanismo de reacción. Sobre todos los materiales, la reacción de evolución de hidrógeno (REH) ha tenido lugar mediante el mecanismo de Volmer-Heyrovsky, siendo la desorción electroquímica la etapa determinante de la velocidad del proceso.

Los mejores materiales de electrodo han sido caracterizados a partir de curvas de descarga de hidrógeno y tests galvanostáticos. El uso de electrodos Níquel Raney y Ni-Co obtenido a alta densidad de corriente (con un 42.5% atómico de Co superficial) como cátodos permite reducir el coste energético de la producción de hidrógeno en más de un 25%, en las condiciones en que tiene lugar la electrólisis alcalina industrial (80°C y a los sobrepotenciales catódicos más altos), en comparación con los cátodos de Níquel liso comerciales.

RESUM

El terme “*Economia de l’Hidrogen*” respon a una visió de futur on aquest gas, generat de forma neta i econòmica, serviria per alimentar la major part de les necessitats energètiques de la societat. Aquesta proposta reduiria la dependència actual dels combustibles fòssils, perquè l’hidrogen es podria generar a partir d’altres fonts primàries com les energies renovables o la nuclear. Igualment es disminuiria la contaminació atmosfèrica i l’emissió de gasos d’efecte hivernacle, ja que l’únic residu produït en la combustió de l’hidrogen en una pila de combustible és aigua.

En aquest context, la present Tesi Doctoral pretén contribuir a la millora de l’eficiència energètica i l’abaratiment de costos (tant d’instal·lació com d’operació) de l’electròlisi alcalina de l’aigua com a via per a la producció d’hidrogen. Aquest objectiu s’ha aconseguit gràcies al desenvolupament de nous materials d’elèctrode (càtodes), components clau dels electrolitzadors.

Les principals característiques que ha de tindre un material d’elèctrode són: elevada superfície específica (porositat), bones propietats catalítiques intrínseques, i durabilitat/estabilitat a les condicions d’operació, tot açò a un preu de producció baix. Amb la finalitat d’aconseguir un material amb totes aquestes propietats, en aquesta Tesi Doctoral s’han sintetitzat materials porosos de base Níquel per electrodeposició sobre substrats d’acer inoxidable. Amb aquest propòsit ha sigut necessari el desenvolupament d’un pretractament dels substrats, que ha garantit la correcta adherència de les capes dipositades. Els materials electrodoms s’han fabricat d’acord a diferents estratègies d’electrodeposició: per una banda, materials de la classe Raney, caracteritzats per esclatxes superficials; per l’altra, materials macroporosos, obtinguts sobre plantilles dinàmiques gasoses (generades per l’aplicació de densitats de corrent elevades). Amb el seguiment d’aquests procediments, s’han realitzat co-deposicions Níquel-Cobalt que, a determinats rangs de composició, milloren l’activitat catalítica intrínseca dels elèctrodes porosos com a conseqüència del sinergisme entre les propietats del Níquel y del Cobalt.

Els elèctrodes desenvolupats han sigut caracteritzats de forma preliminar mitjançant corbes de polarització d’estat estacionari i espectroscòpia d’impedància electroquímica (EIS). La tècnica EIS ha permès la determinació de la rugositat

superficial dels càtodes fabricats, paràmetre fonamental en electrocatàlisi. A partir de l'estudi dels resultats obtinguts amb les dos tècniques ha sigut possible avaluar l'activitat catalítica intrínseca i aparent dels materials, a més del mecanisme de reacció. Sobre tots els elèctrodes, la reacció d'evolució d'hidrogen (REH) es produeix mitjançant el mecanisme de Volmer-Heyrovsky, sent la desorció electroquímica l'etapa determinant de la velocitat del procés.

Els millors materials d'elèctrode han sigut caracteritzats a partir de corbes de descàrrega d'hidrogen i tests galvanostatics. L'ús dels elèctrodes Níquel Raney i dels electrodes Ni-Co obtinguts a elevades densitats de corrent (amb un 42.5% atòmic de Co superficial) com càtodes permeten reduir el cost energètic de la producció d'hidrogen en més d'un 25%, sota les condicions en les que es produeix l'electròlisi alcalina industrial (80°C i als sobrepotencials catòdics més alts), en comparació amb els càtodes de Níquel llisos comercials.

ABSTRACT

The term “*Hydrogen Economy*” refers to a forward-looking approach where this gas, synthesized in a clean and economic way, would feed the major part of society energy requirements. This proposal would reduce the present fossil fuel dependence, because hydrogen could be generated from other primary energy sources such as renewable or nuclear. Moreover, both air pollution and greenhouse effect gases emission would decrease, due to the fact that the only product generated by the hydrogen combustion in a fuel cell is water.

On this context, the present Doctoral Thesis tries to contribute to the energy efficiency improvement and the cost reduction (both installation and operating costs) of alkaline water electrolysis for hydrogen production. This objective has been achieved by means of the development of new electrode materials (cathodes), key components of electrolyzers.

The most important properties of electrode materials are: large surface area (porosity), strong intrinsic catalytic activity, stability/durability of performance, and low cost. In the present Doctoral Thesis Nickel based porous electrodes have been synthesized by electrodeposition on stainless steel substrates, in order to obtain a material which combines the properties pointed out. The development of a pre-treatment process of the substrates has been necessary to guarantee a good adhesion of the deposited layers. Electrode materials have been fabricated following different electrodeposition strategies: on the one hand, type Raney materials, characterized by a cracked surface; on the other hand, macroporous materials obtained on gaseous dynamic templates (generated by the application of very high current densities). Following these procedures, Nickel-Cobalt co-depositions have been carried out. These alloys improve, in determined composition ranges, the intrinsic catalytic activity as a consequence of the synergism between the properties of Nickel and Cobalt.

The developed electrodes have been preliminary characterized by steady-state polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). EIS permits us to determine the roughness factor of the fabricated cathodes, a key parameter in electrocatalysis. From the obtained results, it has been possible to evaluate the intrinsic and apparent catalytic activities, and the reaction mechanism. Hydrogen

evolution reaction (HER) takes place on all the developed electrodes by means of the Volmer-Heyrovsky mechanism, being the electrochemical desorption the rate determining step.

The best electrode materials have been characterized by hydrogen discharge curves and galvanostatic tests. The use of Raney Ni electrodes and Ni-Co electrodes obtained at a high current density (with 42.5 at.% in superficial Co) as cathodes reduces the energetic costs of hydrogen production in a percentage higher than 25%, in the same conditions at which industrial alkaline water electrolysis takes place (i.e. 80°C and the highest overpotentials), in comparison with the smooth commercial Ni cathodes.

