

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA



PROGRAMA OFICIAL DE POSGRADO  
**INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL**

**TESIS DOCTORAL**

---

Desarrollo y caracterización de nuevos  
materiales de cátodo basados en  
aleaciones de níquel para la reacción de  
evolución de hidrógeno en medio alcalino

---

**Cristina González Buch**

**Directores:**

Dr. D. Valentín Pérez Herranz

Dr. D. José García Antón

Valencia, Julio de 2016



# Agradecimientos

---

Es difícil entender la importancia de los agradecimientos de una tesis doctoral hasta que no se ha terminado. Pero este es el final de una etapa, que a pesar de ser larga y dura en algunos momentos, me gustaría que no acabase. Por eso, en este punto, me veo en la obligación de agradecer, a todos los que habéis compartido esta etapa de mi vida, vuestra paciencia y apoyo en todo momento.

En primer lugar quiero agradecer a mis directores de tesis, Dr. D. Valentín Pérez Herranz y Dr. D. José García Antón, por confiar en mí para iniciar este proyecto y por guiarme hasta el último momento en el desarrollo de esta tesis.

Gracias a la Generalitat Valenciana y al Ministerio de Economía y Competitividad por la financiación recibida mediante los proyectos PROMETEO 2010/023 y CTQ2012-37450-C02-01, que me han permitido desarrollar la investigación en la Universitat Politècnica de València.

Gracias a todo el personal del grupo de investigación de Ingeniería Electroquímica y Corrosión (IEC) del Instituto de Seguridad Industrial, Radiofísica y Medio Ambiental (ISIRYM), especialmente a Emma, por su apoyo tanto en lo profesional como en lo personal en los momentos más difíciles vividos durante esta etapa.

A los compañeros con los empecé y he compartido esta experiencia: Isaac, Ramón, César, Virginia, Jordi y Carlos. Junto con todo lo que he aprendido, vosotros sois, sin duda, lo mejor que me llevo de esta etapa. Muchas gracias por aguantarme día a día, por todos los momentos que hemos compartido y por los que nos quedan por compartir. Gracias también a todos los que a lo largo de estos años habéis ido pasando por este barracón, dejando grandes recuerdos.

Gracias a mis amigos, los "pans&fuet", especialmente a Patricia, Inma y Rubén. Me siento muy afortunada de teneros en mi vida porque siempre sabéis cuando os necesito. Espero que nuestra amistad no cambie nunca, aún nos queda mucho "odrígeno" por crear.

A mi segunda familia, la de la falla. Ser fallera es una de las cosas que me definen y es porque he encontrado en vosotros el cariño y apoyo que da una gran familia, así que muchas gracias a todos, especialmente, por supuesto, a mis "malmets", por mostrar interés e intentar entender esto que hago.

Por último, aunque son los más importantes, quiero dar las gracias a mi familia. A mis primas, sobrinas, sobrino, tías y tíos porque estáis ahí, SIEMPRE. A mis padres, porque todo lo que hago es para que os sintáis la mitad de orgullosos de mí de lo que yo lo estoy de vosotros. A mi hermano, por contagiarme sólo una pequeña parte de su espíritu competitivo y de superación y ponerme el listón tan alto. Y a mi tata, porque no hay palabras para expresar lo importante que eres en mi vida y sin ti no habría sido capaz de llegar hasta aquí. Este trabajo también es vuestro. Os quiero.

¡Muchas Gracias a todos!

Cristina

### Artículos en revistas internacionales

- ◆ Development of Ni-Mo, Ni-W and Ni-Co macroporous materials for hydrogen evolution reaction. C. González-Buch, I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, J. García-Antón, V. Pérez-Herranz. **Chemical Engineering Transactions** 32 (2013) 865-870.
- ◆ Energy efficiency improvement of alkaline water electrolysis by using 3D Ni cathodes fabricated via a double-template electrochemical process. I. Herraiz-Cardona, C. González-Buch, E. Ortega, J. García-Antón, V. Pérez-Herranz. **Chemical Engineering Transactions** 32 (2013) 451-456.
- ◆ Synthesis and characterization of macroporous Ni, Co and Ni-Co electrocatalytic deposits for hydrogen evolution reaction in alkaline media. C. González-Buch, I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, J. García-Antón, V. Pérez-Herranz. **International Journal of Hydrogen Energy** 38 (2013) 10157-10169.
- ◆ Co-modification of Ni-based type Raney electrodeposits for hydrogen evolution reaction in alkaline media. I. Herraiz-Cardona, C. González-Buch, C. Valero-Vidal, E. Ortega, V. Pérez-Herranz. **Journal of Power Sources** 240 (2013) 698-704.
- ◆ Synthesis and characterization of Au-modified macroporous Ni electrocatalysts for alkaline water electrolysis. C. González-Buch, I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, S. Mestre, V. Pérez-Herranz. **International Journal of Hydrogen Energy** 41 (2016) 764-772.
- ◆ Study of the Catalytic Activity of 3D Macroporous Ni and NiMo Cathodes for Hydrogen Production by Alkaline Water Electrolysis. C. González-Buch, I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, J. García-Antón, V. Pérez-Herranz. **Journal of Applied Electrochemistry** 46 (2016) 791-803.

### Participación en congresos

- ◆ Co-modified Ni-Raney electrodeposits for hydrogen evolution reaction. (Póster) I. Herraiz-Cardona, C. González-Buch, E. Ortega, V. Pérez-Herranz. **Echems 8<sup>th</sup>**, Bertinoro (Italia), Junio 2012.

## PUBLICACIONES RELACIONADAS CON LA TESIS

- ✦ Ni-Co electrocatalytic deposits for hydrogen evolution reaction (*Póster*) C. González-Buch, I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, J. García-Antón, V. Pérez-Herranz. **63<sup>rd</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry**, Praga (República Checa), Agosto 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 2012.
- ✦ Development of Ni-Mo, Ni-W and Ni-Co macroporous materials for hydrogen evolution reaction. (*Póster y Artículo*) C. González-Buch, I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, J. García-Antón, V. Pérez-Herranz. **11th International Conference on Chemical & Process Engineering (ICheaP-11)**, Milán (Italia), Junio 2013.
- ✦ Energy efficiency improvement of alkaline water electrolysis by using 3D Ni cathodes fabricated via a double-template electrochemical process. (*Póster*) I. Herraiz-Cardona, C. González-Buch, E. Ortega, J. García-Antón, V. Pérez-Herranz. **11th International Conference on Chemical & Process Engineering (ICheaP-11)**, Milán (Italia), Junio 2013.
- ✦ Activation of macroporous Ni electrodes with Ag and AgS nanoparticles for hydrogen production (*Póster*) C. González-Buch, E. Ortega, G. González, I. Pedre, M.G. Sánchez-Loredo, V. Pérez-Herranz. **15th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry. Interfacial Electrochemistry at Atomic, Molecular and Nanoscale Domains**, Niagara Falls (Canadá), Abril 2014.
- ✦ Electrochemical characterization of Ni-based electrodes for alkaline water electrolysis (*Póster*). C. González-Buch, I. Herraiz-Cardona, E. Ortega, J. García-Antón, V. Pérez-Herranz, M.C. Martí-Calatayud. **65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE 2014). Ubiquitous Electrochemistry**, Lausanne (Suiza), Septiembre 2014.
- ✦ Porous Ni electrodes modified with Au nanoparticles for hydrogen production (*Póster y Artículo*). V. Pérez-Herranz, C. González-Buch, E. Ortega, S. Mestre. **ICCCE 2015: 6th International Conference on Chemistry and Chemical Engineering**, París (Francia), Agosto 2015.

## Capítulo 1: Introducción

<b>1.1. El sistema energético actual</b> .....	<b>1</b>
1.1.1. Consumo mundial de energía .....	2
1.1.2. Problemática del sistema energético actual .....	5
1.1.2.1. Problemas de contaminación .....	6
1.1.2.2. Agotamiento de los combustibles fósiles .....	9
1.1.2.3. Problemas socio-económicos .....	10
1.1.3. Legislación y políticas energéticas y medioambientales.....	11
<b>1.2. El hidrógeno como alternativa energética</b> .....	<b>13</b>
<b>1.3. Métodos de producción de hidrógeno</b> .....	<b>16</b>
1.3.1. A partir de combustible fósiles .....	18
1.3.1.1. <i>Reformado</i> .....	18
1.3.1.2. Oxidación parcial .....	20
1.3.1.3. <i>Reformado autotérmico</i> .....	20
1.3.1.4. <i>Gasificación del carbón</i> .....	21
1.3.2. A partir de fuentes de energía renovables.....	22
1.3.2.1. Electrólisis .....	22
1.3.2.2. <i>Ciclo azufre-yodo</i> .....	22
1.3.2.3. <i>Descomposición térmica directa del agua (termólisis)</i> .....	23
1.3.2.4. <i>Ciclos termoquímicos</i> .....	24
1.3.2.5. <i>Fermentación bioquímica</i> .....	24
1.3.2.6. <i>Fotocatálisis y fotoelectrólisis</i> .....	25
1.3.2.7. <i>A partir de biomasa</i> .....	26
1.3.3. Comparación de las técnicas .....	27
<b>1.4. Aplicaciones del hidrógeno</b> .....	<b>29</b>
1.4.1. Usos convencionales del hidrógeno .....	30
1.4.2. Usos energéticos del hidrógeno .....	32
<b>1.5. Almacenamiento</b> .....	<b>35</b>
<b>1.6. Seguridad</b> .....	<b>37</b>
<b>1.7. Conclusiones</b> .....	<b>38</b>
<b>1.8. Referencias</b> .....	<b>40</b>

## Capítulo 2: Electrólisis del agua

<b>2.1. Introducción</b> .....	<b>43</b>
<b>2.2. Analogía eléctrica de las celdas de electrólisis</b> .....	<b>46</b>
<b>2.3. Aspectos termodinámicos</b> .....	<b>47</b>
2.3.1. Potencial de celda teórico .....	48
2.3.2. Eficiencia de la celda.....	51
<b>2.4. Aspectos cinéticos</b> .....	<b>52</b>
<b>2.5. Reacción de evolución de hidrógeno (REH)</b> .....	<b>56</b>
2.5.1. Determinación de la etapa controlante de la velocidad ( <i>rds</i> ) de la REH.....	57
2.5.1.1. <i>Reacción de Volmer rds</i> .....	58
2.5.1.2. <i>Reacción de Heyrovsky rds</i> .....	59
2.5.1.3. <i>Reacción de Tafel rds</i> .....	61
<b>2.6. Electrocatálisis de la REH. Métodos para reducir el sobrepotencial de electrodo</b> .....	<b>62</b>
2.6.1. Aumento del área superficial.....	63
2.6.2. Materiales de cátodo para la REH.....	64
<b>2.7. Parámetros empleados en la evaluación de la actividad catalítica de los electrodos</b> .....	<b>66</b>
<b>2.8. Tendencias futuras en la electrólisis del agua</b> .....	<b>67</b>
2.8.1. Electrodos .....	67
2.8.2. Electrolizadores.....	68
2.8.3. Electrolito y aditivos.....	68
2.8.4. Tratamiento de las burbujas .....	69
<b>2.9. Conclusiones</b> .....	<b>69</b>
<b>2.10. Referencias</b> .....	<b>70</b>

## Capítulo 3: Objetivos

<b>3.1. Objetivos</b> .....	<b>77</b>
-----------------------------	-----------

## Capítulo 4: Metodología Experimental

<b>4.1. Preparación de los electrodos</b> .....	<b>81</b>
4.1.1. Material de sustrato .....	81
4.1.2. Pretratamiento del sustrato .....	84
4.1.3. Principios de la electrodeposición .....	86
<b>4.2. Caracterización de los electrodos</b> .....	<b>95</b>
4.2.1. Caracterización superficial .....	95
4.2.1.1. <i>Microscopía electrónica de barrido, SEM y FESEM</i> .....	95
4.2.1.2. <i>Microscopía láser confocal</i> .....	98
4.2.2. Caracterización electroquímica. Técnicas .....	101
4.2.2.1. <i>Disolución de trabajo</i> .....	101
4.2.2.2. <i>Curvas de polarización de estado estacionario</i> .....	102
4.2.2.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) .....	107
4.2.2.4. <i>Curvas de descarga de hidrógeno</i> .....	114
4.2.2.5. <i>Ensayos galvanostáticos</i> .....	117
<b>4.3. Referencias</b> .....	<b>118</b>

## Capítulo 5: Resultados y Discusión

<b>5.1. Electrodos obtenidos mediante plantilla dinámica con electrodeposición o co-electrodeposición directa</b> .....	<b>123</b>
5.1.1. Introducción .....	123
5.1.2. Electrodo de níquel .....	124
5.1.2.1. <i>Síntesis del electrodo</i> .....	124
5.1.2.2. <i>Caracterización superficial</i> .....	125
5.1.2.3. <i>Caracterización electroquímica</i> .....	127
5.1.2.3.a. <i>Curvas de polarización de estado estacionario</i> .....	127
5.1.2.3.b. Espectroscopía de impedancia electroquímica .....	132
5.1.3. Electrodos basados en aleaciones de níquel .....	149
5.1.3.1. <i>Electrodos Ni-Co</i> .....	149
5.1.3.1.a. <i>Caracterización superficial</i> .....	150
5.1.3.1.b. Caracterización electroquímica .....	154
5.1.3.2. <i>Electrodos Ni-Mo</i> .....	174
5.1.3.2.a. <i>Caracterización superficial</i> .....	175
5.1.3.2.b. Caracterización electroquímica .....	177

## ÍNDICE

5.1.4. Conclusiones.....	180
5.1.4.1. <i>Obtención de los electrodos</i> .....	180
5.1.4.2. <i>Caracterización electroquímica</i> .....	181
<b>5.2. Electrodos obtenidos mediante doble plantilla electroquímica .....</b>	<b>182</b>
5.2.1. Introducción .....	182
5.2.2. Obtención de la plantilla. Influencia del tiempo de deposición de Cu.....	183
5.2.3. Efecto de aditivos en el baño de electrodeposición .....	190
5.2.3.1. <i>HCl</i> .....	190
5.2.3.2. <i>Amonio</i> .....	197
5.2.4. Electrodo de níquel .....	200
5.2.5. Electrodos Ni-Mo .....	208
5.2.5.1. <i>Caracterización superficial</i> .....	209
5.2.5.2. <i>Caracterización electroquímica</i> .....	211
5.2.5.2.a. <i>Curvas de polarización de estado estacionario</i> .....	211
5.2.5.2.b. <i>Espectroscopía de impedancia electroquímica</i> .....	216
5.2.6. Conclusiones.....	226
5.2.6.1. <i>Obtención de los electrodos</i> .....	226
5.2.6.2. <i>Caracterización electroquímica</i> .....	227
<b>5.3. Referencias.....</b>	<b>227</b>

## Capítulo 6: Comparación de Resultados y Evaluación de Eficiencias Energéticas

<b>6.1. Introducción.....</b>	<b>235</b>
<b>6.2. Comparación de la caracterización electroquímica .....</b>	<b>236</b>
<b>6.3. Caracterización de los electrodos mediante curvas de descarga de hidrógeno .....</b>	<b>243</b>
<b>6.4. Caracterización de los electrodos mediante ensayos galvanostáticos.....</b>	<b>247</b>
<b>6.5. Eficiencia energética de los electrodos caracterizados .....</b>	<b>256</b>
<b>6.6. Conclusiones.....</b>	<b>258</b>
<b>6.7. Referencias.....</b>	<b>260</b>

## Capítulo 7: Conclusiones

<b>7.1. Introducción</b> .....	<b>263</b>
<b>7.2. Obtención de los electrodos</b> .....	<b>264</b>
7.2.1. Electrodos obtenidos mediante plantilla dinámica con electrodeposición o co-electrodeposición directa .....	264
7.2.2. Electrodos obtenidos mediante doble plantilla electroquímica .....	265
<b>7.3. Caracterización electroquímica</b> .....	<b>266</b>
7.3.1. Electrodos obtenidos mediante plantilla dinámica con electrodeposición o co-electrodeposición directa .....	266
7.3.2. Electrodos obtenidos mediante doble plantilla electroquímica .....	267
<b>7.4. Comparación y evaluación de eficiencias energéticas</b> .....	<b>268</b>
<b>Resumen</b> .....	<b>271</b>
<b>Resum</b> .....	<b>273</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>275</b>



# ***INTRODUCCIÓN***

### **1.1. El sistema energético actual**

La energía es actualmente uno de los principales temas de debate y discusión a todos los niveles de la sociedad. El agua, la comida y la energía son fundamentales para el bienestar de la sociedad y sin una energía económica, sostenible y segura la mayoría de la civilización decaería [1].

A lo largo del siglo XX, el paradigma energético dominante se centró en producir energía, en cantidad abundante y de buena calidad. El efecto de su producción a gran escala no fue motivo de preocupación ambiental hasta finales de la década de los ochenta. Es evidente que sin fuentes energéticas abundantes no hubiera sido posible sostener el ritmo de crecimiento económico mundial y alcanzar el grado de calidad de vida actual. Sin duda ese paradigma fue, en su momento, acertado. Gran parte de los avances logrados internacionalmente en el cuidado de la salud, en la medicina, en las comunicaciones, en la producción de alimentos, entre otros beneficios, se deben al uso extensivo de las fuentes energéticas basadas principalmente en los llamados recursos fósiles: carbón, petróleo y gas natural [2,3], que abarcan el 86.3 % de la producción de energía primaria mundial [4].

Sin embargo, en la actualidad estos recursos se encuentran en el punto de mira por ser los principales responsables de las emisiones de dióxido de carbono, gas que contribuye a aumentar el efecto invernadero y amenaza a la estabilidad del clima del planeta. No obstante, es difícil creer que las principales naciones del mundo los reemplacen de forma inmediata, ni que sea posible continuar con el ritmo de demanda energética mundial bajo las mismas pautas de consumo de energía que rigieron el siglo pasado. Por ello, es necesario un cambio de paradigma. En especial cuando se sabe que el consumo energético mundial seguirá aumentando sin cesar, tanto por el crecimiento socioeconómico de las naciones como por el mayor consumo *per cápita* de la población mundial.

### 1.1.1. Consumo mundial de energía

Durante los años 2008-2013, se ha producido un importante ajuste económico en las economías de los países desarrollados y, de modo especial, en los países de la Unión Europea, como consecuencia de la crisis económica y de la incertidumbre financiera mundial, lo que ha influido en el consumo de energía primaria mundial, que decayó en 2008 para después continuar creciendo de forma más lenta, como puede observarse en la Figura 1.1. Sin embargo, actualmente, los principales organismos nacionales e internacionales pronostican la consolidación y aceleración del crecimiento de la economía europea en los próximos años, impulsada por la recuperación de la confianza y la mejora de las condiciones financieras [5].

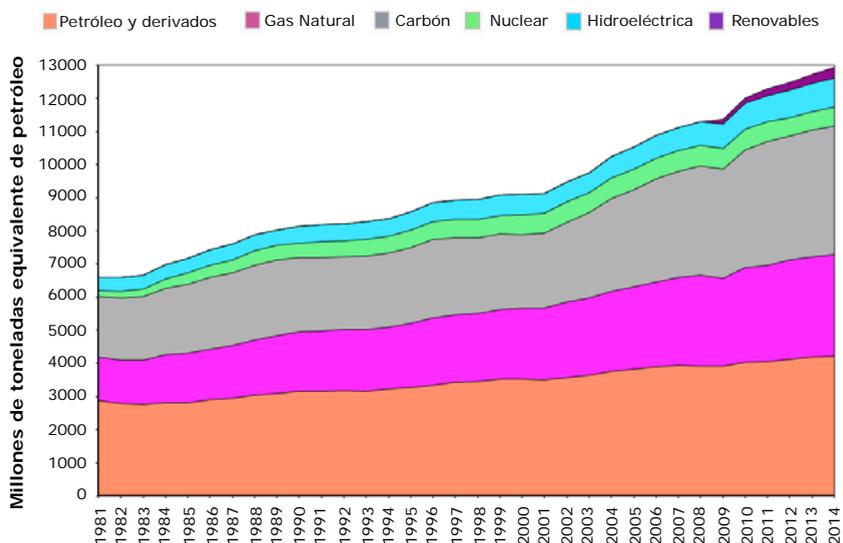
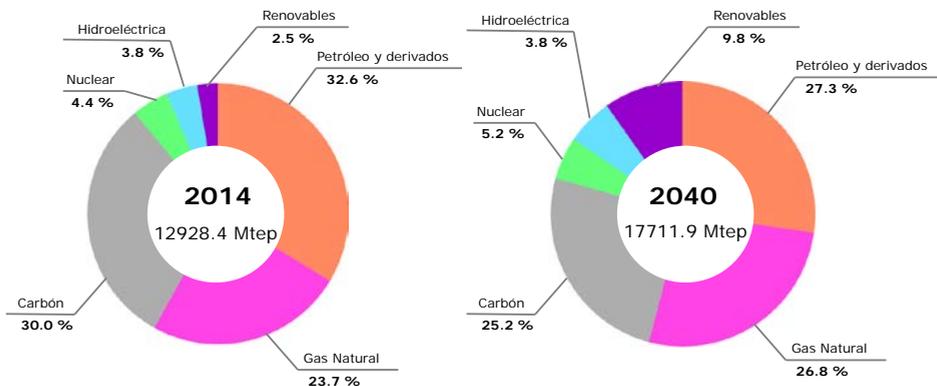


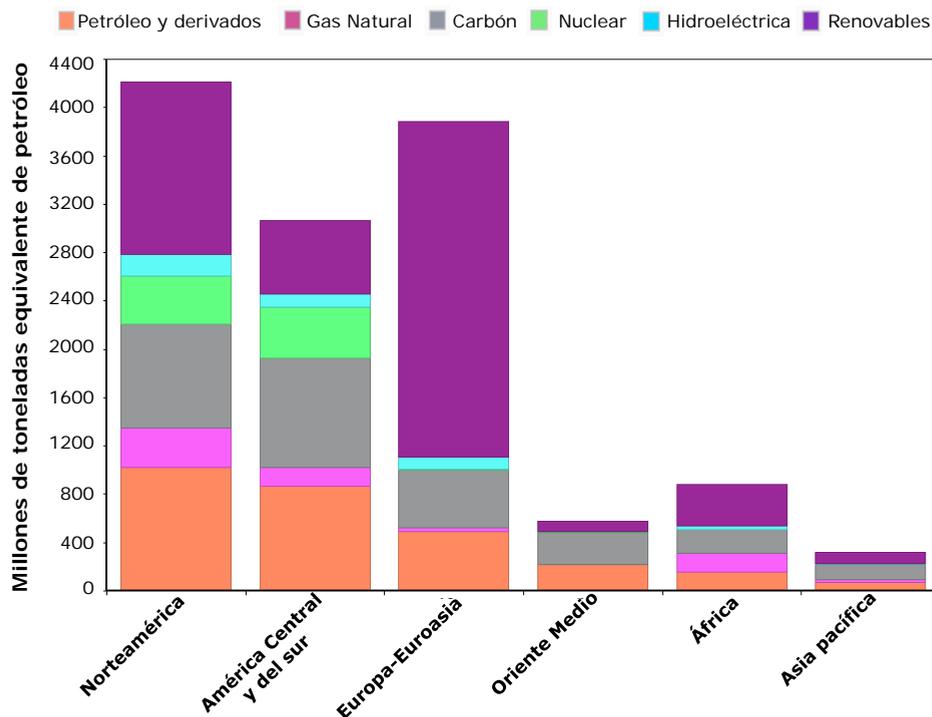
Figura 1.1. Evolución del consumo de energía primaria mundial (1981-2014).

El consumo mundial de fuentes primarias de energía se situó en 2014 en 12928.4 millones de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep) [4]. En el *International Energy Outlook 2014* [6] se estima que el consumo mundial de energía va a crecer un 37 % hasta 2040 (Figura 1.2). El crecimiento de la demanda mundial disminuirá notablemente, desde más de un 2 % anual durante las dos últimas décadas, hasta un 1 % anual después de 2025. Esto es el resultado tanto de los efectos de los precios como de las políticas, y de un cambio estructural de la economía mundial hacia los servicios y los sectores industriales más ligeros. La distribución mundial de la demanda de energía, que actualmente se encuentra tal y como se muestra en la Figura 1.3, va a cambiar más profundamente, con un uso de energía básicamente estable en gran parte de Europa, Japón, Corea y Norteamérica, y un consumo creciente concentrado en el resto de Asia (el 60 % del total mundial), África, Oriente Medio y América Latina. A principios de la década de 2030 se alcanzará un hito, cuando China se convierta en el país más consumidor de petróleo y se cruce en el camino con Estados Unidos, donde el consumo de petróleo retrocederá hasta niveles no registrados durante décadas. Pero, para entonces, los motores de crecimiento de la demanda energética mundial serán la India, el Sudeste Asiático, Oriente Medio y el África Subsahariana.

El consumo energético de los países no pertenecientes a la OCDE alcanza el 56 % del total, superando desde 2008 al de los miembros de la OCDE, debido a los fuertes crecimientos económicos de aquellos países, que son los determinantes del aumento de la demanda energética mundial y de los precios de la energía.

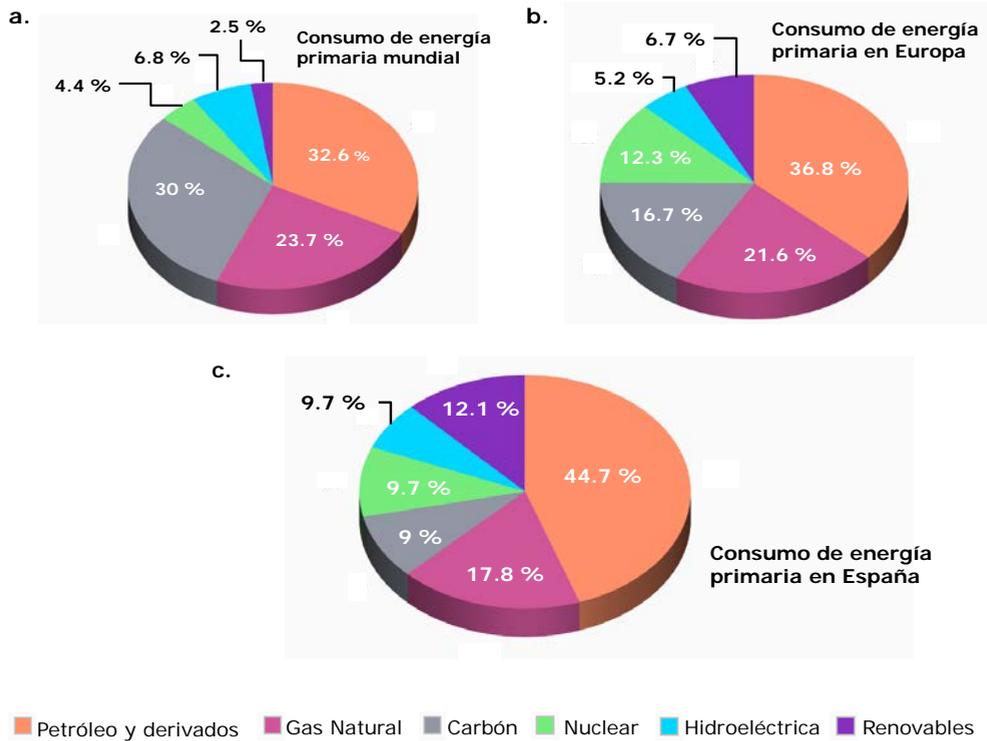


**Figura 1.2.** Perspectivas de crecimiento de la demanda mundial de energía primaria.



**Figura 1.3.** Distribución del consumo de energía primaria por zonas y fuente.

En la actualidad, la energía primaria mundial proviene fundamentalmente de los recursos fósiles. La Figura 1.4 muestra la distribución del consumo de fuentes de energía primaria a nivel mundial, europeo y español. El petróleo continúa siendo el combustible dominante en el mundo (32.6 %). Por otro lado, las fuentes de energía renovables y la hidroeléctrica han alcanzado records en su uso para la producción de energía con un 2.5 y un 6.8 % respectivamente. Como se puede observar el porcentaje total de consumo de energía proveniente de recursos fósiles en Europa es ligeramente inferior al porcentaje mundial, siendo aún menor en el caso concreto de España, donde el porcentaje de energía proveniente de fuentes renovables es considerablemente mayor.



**Figura 1.4.** Distribución de consumo de las fuentes de energía primaria: **a.** mundial, **b.** en Europa y **c.** en España [4].

### 1.1.2. Problemática del sistema energético actual

La dependencia respecto al uso de combustibles fósiles ha generado principalmente dos tipos de preocupaciones: por un lado, los impactos ambientales asociados a la quema de dichos combustibles y, en especial, sus efectos en el cambio climático. Por otro lado, la limitación de reservas y su futuro agotamiento. Las dos preocupaciones han dominado en diferentes momentos históricos. En las últimas dos décadas ha dominado la preocupación por los impactos ambientales de la quema masiva de combustibles fósiles, mientras que en los años 1970s y primeros 1980s dominó en el debate público la preocupación por la limitación y el futuro agotamiento de las reservas. En cualquier caso, las emisiones de CO<sub>2</sub> y el uso masivo de unos recursos no renovables y muy limitados son dos caras de la misma moneda y se han de analizar conjuntamente [7].

El sistema energético actual presenta varios problemas, que además se van acentuando con el tiempo. A modo de resumen, a continuación se describen brevemente estos problemas, que se podrían clasificar en problemas de contaminación, político-económicos y de sostenibilidad [2,8,9].

### **1.1.2.1. Problemas de contaminación**

Las sociedades humanas generan un importante impacto en el medio ambiente, como resultado de sus actividades. La agricultura, la ganadería y la pesca, la minería, la industria o los servicios son los responsables de lo que la mayoría de las veces se traduce en un grave deterioro. En este sentido cabe señalar que la producción y el consumo de energía generan efectos que se manifiestan en forma de calentamiento global, contaminación atmosférica, lluvia ácida, contaminación radiactiva o vertidos de hidrocarburos, entre otros, dando lugar a graves afecciones medioambientales.

En cuanto a la contaminación atmosférica, el mayor impacto, y el que más preocupa globalmente, es el causado por la emisión a la atmósfera de los gases producidos en la combustión, de la madera y sobre todo de los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas). Como resultado de la combustión de estos combustibles se generan fundamentalmente:

- ◆ Gases de efecto invernadero: dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ).
- ◆ Monóxido de carbono:  $\text{CO}$ .
- ◆ Gases precursores de la lluvia ácida: dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ) y óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ).
- ◆ Vapor de agua.
- ◆ Partículas, incluyendo en ocasiones metales pesados.
- ◆ Compuestos orgánicos.

Además de estos contaminantes, que podemos denominar primarios, en la atmósfera se producen reacciones químicas que generan nuevos agentes contaminantes, denominados secundarios, que inciden muy negativamente en el medio ambiente originando problemas como la lluvia ácida y el smog foto-químico [9].

La lluvia ácida se produce cuando el radical  $\text{OH}^\cdot$  presente en la atmósfera reacciona con los óxidos de azufre y nitrógeno generados en la combustión de combustibles, precipitando en forma de ácidos (sulfúrico y nítrico) e incrementando la acidificación del agua en general. Este fenómeno daña la vegetación, acelera la contaminación de la tierra y del agua y corroe los edificios, las estructuras metálicas y los vehículos, causando cuantiosos daños. La lluvia ácida es la responsable de un serio declive de los bosques de Europa Central y de la acidificación y consecuente desaparición de la vida en muchos lagos de Escandinavia. Igualmente ha afectado a extensas áreas de Norteamérica y Japón [10].

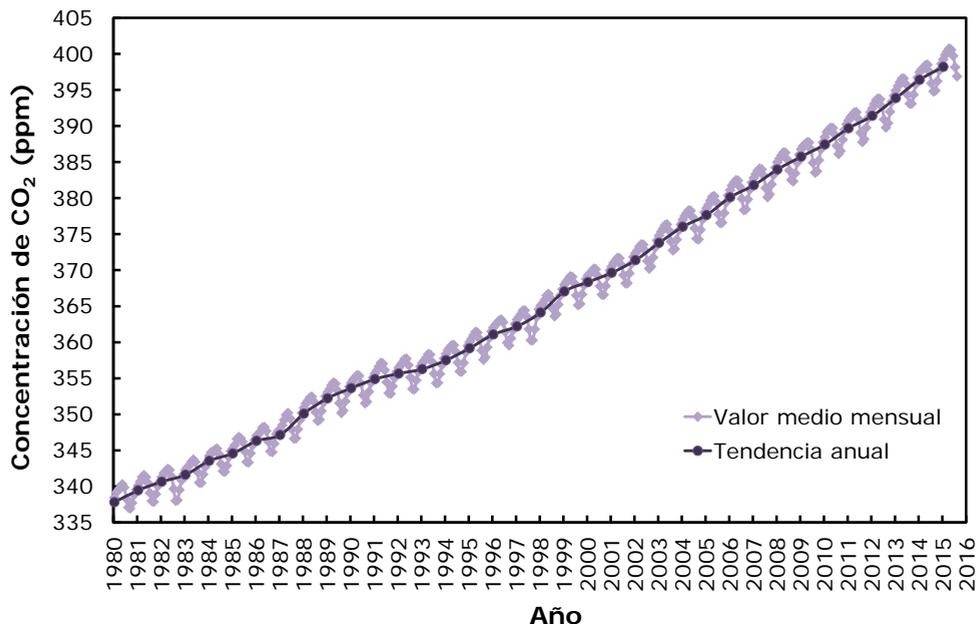
Otro fenómeno típico de las grandes urbes, generado por las emisiones contaminantes del tráfico urbano y los efectos de las radiaciones solares es el smog fotoquímico. Las ciudades que gozan de un clima soleado y sufren una elevada densidad de tráfico, como Los Ángeles o Madrid, se ven especialmente afectadas. Este fenómeno se origina a partir de los óxidos de nitrógeno, procedentes fundamentalmente de los tubos de escape, y los

hidrocarburos presentes en el aire. Estos, una vez en la atmósfera, reaccionan gracias a la energía de la luz solar, dando lugar al llamado smog fotoquímico. Su componente más dañino es el ozono troposférico  $O_3$ , que lejos de resultar beneficioso como el estratosférico, que a gran altura nos defiende de las radiaciones ultravioleta, provoca irritaciones en las mucosas, en los ojos y en el sistema respiratorio y daña seriamente a la vegetación. Otro contaminante secundario que también se genera en este tipo de reacciones es el nitrato de peroxiacetilo (PAN).

Sin embargo, el impacto medioambiental sobre el que se presta una mayor atención en la actualidad es el calentamiento global. A un nivel planetario, se estima que un tercio de la radiación solar que incide sobre la Tierra es reflejada al espacio, el resto penetra y es absorbida por el aire, el agua, la tierra y las plantas, convertida en energía térmica y emitida en forma de radiaciones infrarrojas que se devuelven a la atmósfera. Los gases como el dióxido de carbono ( $CO_2$ ), el metano ( $CH_4$ ), el óxido nitroso ( $N_2O$ ) y los CFC juegan un papel análogo al de los cristales de un invernadero, permitiendo el paso de las radiaciones solares, pero cerrándose a las radiaciones infrarrojas, originando así un calentamiento de la atmósfera terrestre. El vapor de agua  $H_2O$  es también un gas de efecto invernadero, pero al estar en la atmósfera en proporciones muy variables no se conoce con exactitud su contribución total en el proceso.

Este efecto, totalmente natural, lejos de ser perjudicial, es el que permite la existencia de la vida en la Tierra al elevar la temperatura, que de otra forma sería del orden de  $33\text{ }^\circ\text{C}$  más baja. De esta forma los gases de efecto invernadero, que se encuentran de forma natural en la atmósfera ( $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2O$  y  $H_2O$ ), se convierten en los reguladores del clima, influyendo en éste según sus concentraciones.

Dentro de este esquema hay que tener en cuenta que el nivel de  $CO_2$  que se encuentra presente en la atmósfera de forma natural es producto del equilibrio entre las emisiones naturales y las cantidades de este gas que se fijan por lo que se conoce como sumideros de  $CO_2$ : la cubierta vegetal y los océanos. Sin embargo el impacto de la industrialización, en los últimos doscientos años, ha venido a trastocar este equilibrio: el consumo de combustibles fósiles, que libera grandes cantidades de  $CO_2$  inmovilizadas en eras geológicas pasadas, es el principal responsable de que las concentraciones de este gas hayan pasado de 280 ppm, en la etapa preindustrial, a las más 400 ppm detectadas en el mes de marzo de 2015. Como se observa en el gráfico de la evolución de la concentración de  $CO_2$  en la atmósfera de la Figura 1.5, más de la mitad de dicho aumento se ha producido desde 1980 a la actualidad [11].



**Figura 1.5.** Evolución de la concentración mundial de CO<sub>2</sub> en la atmósfera desde 1980 a la actualidad.

La comunidad científica cree que de no tomarse las medidas adecuadas y continuar creciendo al ritmo actual el consumo de combustibles fósiles y la deforestación, las concentraciones se duplicarán entre 2030 y 2050 [10].

Según el informe de 2014 del Panel Intergubernamental de Cambio Climático (IPCC) [12], la temperatura global del planeta ha aumentado 0.85 °C entre 1880 y 2012. Las predicciones del IPCC para el año 2100 estiman que la temperatura global ascenderá entre 2.6 °C y 4.8 °C, si no se aplica ninguna restricción a la emisión de gases de efecto invernadero (GEI).

Para terminar hay que decir que los científicos estiman que los mecanismos que se han puesto en marcha al alterar la composición atmosférica por la actividad antropogénica son muy difíciles de detener y aunque se logre estabilizar la proporción de dióxido de carbono en la atmósfera, dada la gran inercia del sistema climático la temperatura del planeta seguirá aumentando y con ella el nivel del mar durante siglos. Lo que sí que será posible, sin embargo, es influir en esta evolución y hacer que los daños sean menores. El IPPC considera que, a fin de limitar este aumento de temperatura a 2 °C, el objetivo acordado internacionalmente para evitar las repercusiones más graves y extendidas del cambio climático, el mundo no podrá emitir más de unas 1000 gigatoneladas de CO<sub>2</sub> de 2014 en adelante. Puesto que las emisiones no van a bajar de repente a cero una vez alcanzado este punto, está claro que el objetivo de los 2 °C requiere acciones urgentes para reconducir el sistema energético por una vía más segura.

### **1.1.2.2. Agotamiento de los combustibles fósiles**

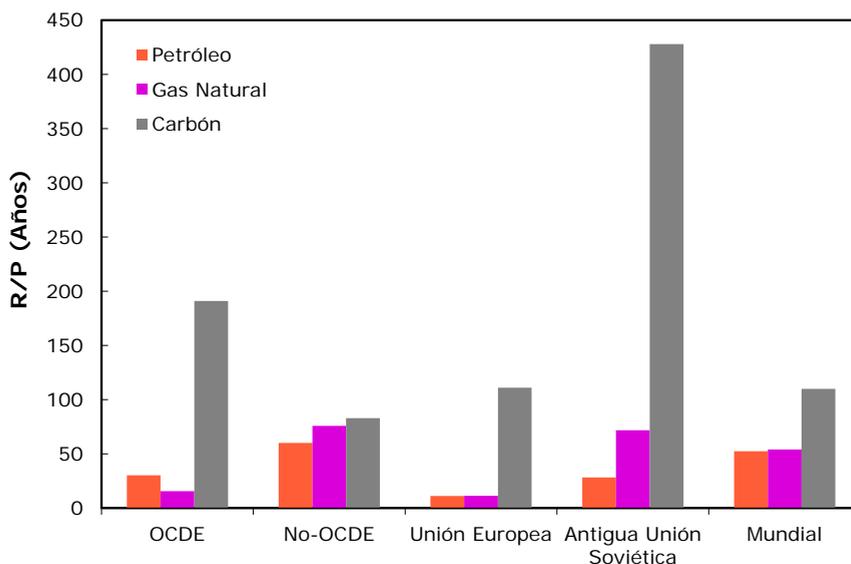
Las reservas de combustibles fósiles son finitas. El ritmo de consumo de energía es tal que en un año la humanidad consume lo que la naturaleza tarda un millón de años en producir, por lo que se produce un agotamiento de las reservas. Un sistema energético basado en el uso de combustibles fósiles no es, pues, sostenible.

Para determinar el nivel de agotamiento de los combustibles fósiles es necesario hacer un análisis por separado de cada uno de los combustibles. El carbón, a pesar de los más de dos siglos desde que comenzó su utilización en el siglo XVIII, sigue siendo abundante y sus yacimientos no están concentrados geográficamente, por lo que no existe, ni se vislumbra a corto o medio plazo, problemas de suministro. De hecho, si se mantuviesen los actuales niveles de explotación, habría carbón para más de un siglo.

El gas natural, aunque ha sido el combustible fósil que se ha comenzado a utilizar más recientemente (su consumo se generaliza en EE.UU. solo a partir de los años 50 y en Europa a partir de los 70), el nivel tecnológico ya alcanzado durante el siglo XX ha propiciado una evolución exponencial de su utilización, con lo que su ratio reservas/producción es de 54.1 años, pudiendo considerarse, por tanto, más escaso que el carbón. Además, al contrario que éste, sí que se haya concentrado geográficamente en Oriente Medio y la antigua Unión Soviética, como se puede observar en la Figura 1.6.

Por último, el petróleo viene utilizándose en la era moderna de forma significativa aproximadamente desde 1850, aunque no fue hasta la llegada del motor de combustión interna en las últimas décadas del siglo XIX cuando comenzó a despegar su consumo [13]. La intensa explotación a la que ha sido sometido este recurso ha reducido su ratio reservas/producción hasta alrededor de 52.5 años, lo que le convierte en el combustible fósil más escaso, concentrándose más de la mitad de las reservas probadas en Oriente Medio y cerca de un 10 % adicional en la antigua Unión Soviética.

En consecuencia, en caso de producirse problemas en el suministro de combustibles fósiles, lo más normal es que se limitasen al crudo y el gas natural, los más escasos. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el mecanismo de precios que funciona en las economías de mercado limita la posibilidad de agotamiento de un determinado combustible, así como su impacto, al menos por tres vías: el primer lugar, la escasez de un determinado bien eleva su precio, y esta elevación, a su vez, disminuye el consumo, reequilibrando oferta y demanda; en segundo lugar, un precio elevado de los hidrocarburos permitiría la explotación de petróleo y gas natural no convencional, a pesar de su mayor coste respecto a las técnicas tradicionales; finalmente, los precios elevados de los hidrocarburos incentivan la I+D en fuentes de energía alternativas, y la sustitución de los combustibles fósiles tradicionales por estas nuevas fuentes de energía disminuiría la presión sobre la oferta y los precios del crudo y el gas.



**Figura 1.6.** Relación de reservas-producción (R/P) de los combustibles fósiles a final de 2014 diferenciando entre los países pertenecientes a OCDE y los que no.

### 1.1.2.3. Problemas socio-económicos

Los problemas políticos y económicos tienen que ver con la concentración de las reservas y con la naturaleza centralizada del sistema de producción y distribución de energía. El petróleo se produce en un pequeño número de países, sobre todo de Oriente Medio, por tanto, los países desarrollados son vulnerables a los problemas asociados con el suministro de petróleo. Así, ha habido una serie de crisis políticas y económicas relacionadas con el suministro de crudo: Suez (1956), crisis del petróleo (1973), guerra del Golfo (1991) y guerra de Irak (2004) [14]. Si al enorme desequilibrio entre países ricos y pobres añadimos que los recursos energéticos, tanto fósiles como tecnológicos, están concentrados en unos pocos lugares de la tierra, se observa que el actual sistema energético plantea un escenario poco tranquilizador para el equilibrio social y político mundial. Además, las nuevas incertidumbres derivadas de la “primavera árabe”, son incentivos para migrar hacia fuentes de energía menos expuestas en general al riesgo geopolítico [13].

Estos riesgos hacen el sistema insostenible, y se hace necesario y urgente buscar una alternativa. En todo caso la solución no vendrá de una forma brusca, puesto que la historia ha demostrado que los cambios en la estructura energética se producen con largas constantes de tiempo. Se producirá, por tanto, un constante incremento en la diversificación energética, ya iniciada en la década de los setenta, donde las energías renovables se irán convirtiendo en una alternativa cada vez con mayor peso.

### 1.1.3. Legislación y políticas energéticas y medioambientales

La sociedad del siglo XXI se halla frente a un nuevo paradigma energético: incrementar la producción de energía con mínimas alteraciones al ambiente. Es mucho lo que hay que hacer en este sentido, desde el cambio de tecnologías hasta incorporar nuevas pautas de consumo. Y esto sólo es posible a través de la colaboración y compromiso internacional y la participación de la sociedad en su conjunto.

Actualmente, en el ámbito internacional, existen tres ejes de cambio que parece serán decisivos y pueden liderar la agenda de los gobiernos en la presente década:

1. En primer lugar, se están produciendo nuevos desarrollos en el sector del petróleo debido a las nuevas tecnologías emergentes que son competitivas en las situaciones de mercado con elevados precios de crudo. Las nuevas formas de extracción de petróleo se están desarrollando especialmente en EEUU mediante técnicas para producir la liberación de petróleo ligero en las formaciones compactas o de aguas profundas, siguiendo los pasos del gas no-convencional y de la conversión de este en líquidos. Este hecho implicará que, al menos en los próximos 10 años, el papel de la OPEP en los suministros se reduzca y que Brasil se convierta en uno de los principales exportadores gracias a sus descubrimientos off-shore, triplicando su producción de petróleo hasta los 6 millones de barriles diarios en 2035 y cubriendo sus necesidades en 2030.
2. En segundo lugar, se está analizando en detalle el impacto de las diferencias de precios de la energía en la recuperación económica y la competitividad industrial de los países. Actualmente, las diferencias son notables tanto en el precio del gas en Europa, que es tres veces superior al de los EEUU, como también en el precio de la electricidad europea, que es dos veces superior al precio comercializado en los EEUU. Los estudios señalan que estas diferencias seguirán siendo amplias hasta el año 2035, lo que podría condicionar las decisiones de inversión de las empresas multinacionales, especialmente de aquellas industrias más intensivas en energía. Por dicho motivo, se espera que existan ganancias en la posición de exportaciones de EEUU en los sectores productivos más intensivos energéticamente. Y, como consecuencia de ello, Europa podrán sufrir fuertes descensos en cerca de un tercio de su actual cuota de mercado en sectores de bienes de alto contenido en energía (cemento, acero, sector cerámico, papel, petroquímico,...).
3. En tercer lugar, está adquiriendo relevancia el desarrollo de mercados más competitivos por medio de medidas de eficiencia energética. Los nuevos desarrollos en la extracción de combustibles fósiles (gas y petróleo no-convencionales) permitirán incorporar nueva oferta en la necesaria búsqueda del equilibrio con la creciente demanda cuyo centro de gravedad se desplaza

decididamente a las economías emergentes (con China, India y Oriente Medio absorbiendo un tercio del uso mundial de la energía en 2035). Sin embargo, no será posible abordar ese equilibrio entre oferta y demanda de forma sostenida, ni se logrará aliviar el impacto de los altos precios sobre la economía y la competitividad, especialmente en los países con mayor dependencia energética, si no se apuesta más decididamente por mercados más eficientes, competitivos e interconectados y si no se refuerzan las medidas de eficiencia energética, con 2/3 de su potencial todavía por explotar.

Como se ha comentado en el apartado anterior, una de las mayores preocupaciones en la actualidad respecto al impacto de la energía sobre el medio ambiente es el calentamiento global. Por eso, con la finalidad, entre otras cosas, de reforzar la conciencia pública, a escala mundial, de los problemas relacionados con el cambio climático fue adoptada en Río de Janeiro en junio de 1992, la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC). El objetivo principal de la CMNUCC es lograr la estabilización de las concentraciones de GEI en la atmósfera a un nivel que impida interferencias antropogénicas peligrosas en el sistema climático y en un plazo suficiente para permitir que los ecosistemas se adapten naturalmente al cambio climático.

En 1997, los gobiernos acordaron incorporar una adición al tratado, conocida con el nombre de Protocolo de Kyoto, que cuenta con medidas más enérgicas (y jurídicamente vinculantes) y por el cual los países industrializados y de economías en transición se comprometieron a limitar las emisiones de los seis gases de efecto invernadero (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, HFC<sub>s</sub>, PFC<sub>s</sub> y SF<sub>6</sub>) entre 1990 y el período 2008-2012. Entre los compromisos más relevantes de reducción de emisiones se pueden citar: la Unión Europea -8 %, Estados Unidos -7 %, Japón -6 %, Rusia 0 %, Australia +8 %, etc.

La Conferencia de las Partes (COP) es el "órgano supremo" de la Convención, es decir su máxima autoridad con capacidad de decisión. Es una asociación de todos los países que son Partes en la Convención. La COP se encarga de mantener los esfuerzos internacionales por resolver los problemas del cambio climático, para ello se reúne todos los años desde 1995.

La última COP realizada, la vigésimo primera, tuvo lugar en París (Francia) en diciembre de 2015. Como resultado de esta conferencia, los 195 países participantes lograron por consenso un pacto global, el "Acuerdo de París", para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y para mantener así el calentamiento global por debajo de 2 °C. Sin embargo, este documento no será vinculante para sus estados miembros hasta que 55 países que produzcan más del 55 % de los gases de efecto invernadero del mundo hayan ratificado el acuerdo, aunque hay dudas sobre su ratificación por algunos países relevantes, como los EE.UU. Cada país que ratifique el acuerdo establecerá un objetivo de reducción de emisiones, la cantidad será voluntaria, pero sí que habrá un mecanismo que forzará a cada país a cumplir los objetivos marcados.

A nivel Europeo, el Consejo de la Unión Europea aprobó en abril de 2009 un paquete de medidas legislativas sobre energía y cambio climático. Además de proponer para el año 2020 la reducción del consumo de energía hasta un 20 % por debajo de los niveles previstos y de obtener en dicho año un 20 % de su energía de fuentes renovables, la Unión Europea ha adoptado como objetivo reducir las emisiones de gases de efecto invernadero del conjunto de la Unión Europea en el año 2020 un 20 % con respecto a los niveles de 1990, que se ha aumentado a un 40 % para el 2030 en la última COP.

El Sistema de Comercio de Emisiones de la UE (EU ETS) es un elemento fundamental de la política de la Unión Europea que puso en marcha en 2005 para combatir el cambio climático y su herramienta clave para reducir las emisiones industriales de gases de efecto invernadero de manera rentable. Es el primer y mayor plan internacional para el comercio de derechos de emisión de GEI, cubriendo unas 11000 instalaciones en 30 países [15].

En España, la Ley 13/2010, regula el régimen de comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero, incorporando las directrices que la Directiva 2009/29/CE contempla de cara al periodo 2013-2020.

## **1.2. El hidrógeno como alternativa energética**

El hidrógeno es el elemento más simple, ligero y abundante en el universo, se encuentra formando parte del 90 % de la materia. En su estado normal es un gas inodoro, incoloro, insípido y no tóxico. Es altamente inflamable, su contenido de energía por unidad de masa es cerca de tres veces superior al de la gasolina. Sin embargo, su densidad energética por unidad de volumen es baja, debido a su ligereza.

El hidrógeno está considerado por muchos como la futura solución al problema energético actual. Es uno de los candidatos más prometedores para ser el "combustible del futuro" [2,16–18].

El desarrollo compatible con el respeto al medioambiente está demandando por un lado, la mejor utilización de los recursos existentes (aumento de la eficiencia energética) y, por otro, la utilización de productos energéticos no contaminantes. El gran atractivo del hidrógeno consiste en que ofrece, a largo plazo, la posibilidad de establecer un escenario de ciclo energético cerrado intrínsecamente limpio. Se trata de tomar agua de la naturaleza, separarla en sus componentes (oxígeno e hidrógeno) mediante electricidad de origen renovable, almacenar el hidrógeno, transportarlo, distribuirlo y, finalmente, utilizarlo siguiendo procesos térmicos convencionales (motores de combustión interna o turbinas), o electroquímicos novedosos (pilas de combustible), devolviendo a la naturaleza la misma cantidad de agua que previamente habíamos tomado de ella. En la conversión térmica del hidrógeno con el aire se emitirían óxidos de nitrógeno (aunque en una proporción muy inferior a los emitidos con los combustibles fósiles), mientras que en la utilización con pilas de combustible las emisiones serían nulas [16].

Aunque el hidrógeno no es una fuente de energía o un combustible como tal, sino que es como la electricidad, una forma intermedia de energía, lo que se denomina un “vector energético” [1,2,19,20]. Además, como la electricidad, se puede producir a partir de una gran variedad de fuentes de energía, se entrega a los usuarios finales y ellos lo convierten en energía útil de forma limpia y eficiente. El principal problema del hidrógeno frente a la electricidad es que ésta ya tiene toda su infraestructura implantada, mientras que la infraestructura del hidrógeno es prácticamente inexistente [20–22].

El uso energético del hidrógeno puede aplicarse prácticamente en todos los campos en los que hoy en día se utilizan los combustibles fósiles. Por tanto los beneficios del hidrógeno son que es un combustible limpio, versátil y eficiente [2,18,21,23]. Además el hidrógeno tiene una serie de propiedades que lo convierten en un vector energético ideal [18,20,21,24]:

- ❖ Puede producirse a partir de la electricidad y convertirse en electricidad con relativamente elevadas eficiencias.
- ❖ La materia prima para su producción es el agua, que está disponible en grandes cantidades. El hidrógeno es un combustible completamente renovable, ya que como producto derivado de su utilización (tanto de su combustión como de su combinación electroquímica) es agua pura o vapor de agua.
- ❖ Se puede almacenar en forma gaseosa (más conveniente para su almacenamiento a gran escala), en forma líquida (más conveniente para su transporte), o en forma de metal o de híbrido (más conveniente para los vehículos o para otros requerimientos de almacenaje a relativamente pequeña escala).
- ❖ Se puede transportar incluso a largas distancia a través de tuberías o de tanques (en algunos casos de forma más eficiente y económica que la electricidad).

- ❖ Se puede transformar en otras formas de energía por muchas vías y de forma más eficiente que cualquier otro combustible, ya que, además de la combustión tradicional a la que se someten el resto de combustibles, el hidrógeno se puede convertir a través de la combustión catalítica, conversión electroquímica e hidruración.
- ❖ El hidrógeno es un vector energético compatible con el medio ambiente, ya que su producción a partir de la electricidad o directamente de la energía solar, su almacenamiento, transporte y su uso final no producen ningún contaminante (excepto pequeñas cantidades de  $\text{NO}_x$  si el hidrógeno se quema con aire a elevadas temperaturas), gases de efecto invernadero, o cualquier otra sustancia dañina para el medio ambiente. Además el hidrógeno en sí mismo no es tóxico.
- ❖ Su interés como combustible se basa esencialmente en su reacción altamente exotérmica con el oxígeno para convertirse en agua, siendo el cambio de entalpía de esta reacción de  $-242 \text{ kJ/mol}$ . Esto hace del hidrógeno el combustible con mayor capacidad de almacenamiento de energía por unidad de masa, siendo el valor teórico de  $120 \text{ MJ/Kg}$ , que es aproximadamente el triple del gas natural.
- ❖ El hidrógeno es un combustible relativamente seguro si se maneja adecuadamente. Swain y col. [25] sugieren que el hidrógeno es al menos tan seguro como el resto de combustibles que se utilizan en la actualidad (gasolina, gas natural o propano).

El sistema energético en el cual el hidrógeno tiene un papel predominante se suele denominar "Economía del Hidrógeno". La Economía del Hidrógeno es una visión de futuro en la cual el hidrógeno reemplazaría a los combustibles fósiles [20,23]. Los objetivos principales de esta idea son reducir la dependencia de las fuentes de energía no-renovables y eliminar las emisiones dañinas para el medio ambiente [9,16,26]. En la Figura 1.7 se muestra como sería un sistema energético global en el que el hidrógeno se produciría a partir de las fuentes de energía disponibles y se utilizarían en todos los sectores en los que en la actualidad se utilizan los combustibles fósiles: transporte, doméstico, comercial e industrial. Además, parte del hidrógeno producido se puede utilizar en pilas de combustibles para generar electricidad [9,21,24].

En el ciclo del hidrógeno, éste jugará el papel de intermediario entre las energías renovables (solar, eólica, biomasa, etc.) y la central térmica. La posibilidad de almacenar hidrógeno de manera relativamente fácil vendría a suplir una de las principales limitaciones de la energía solar y eólica (o de la energía eléctrica).

La Economía del Hidrógeno requiere técnicas para la producción, almacenamiento, distribución y utilización del hidrógeno. La mayoría de esas técnicas están ya desarrolladas, pero no están en el nivel necesario para poder competir con las tecnologías energéticas disponibles [27].

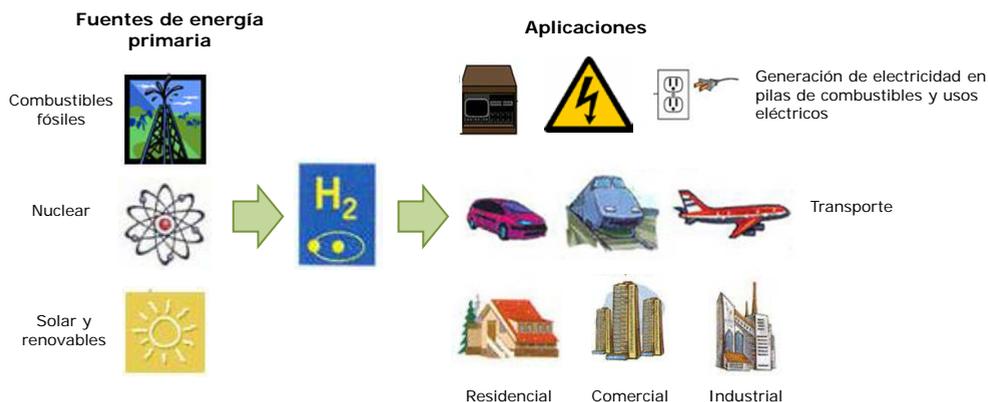
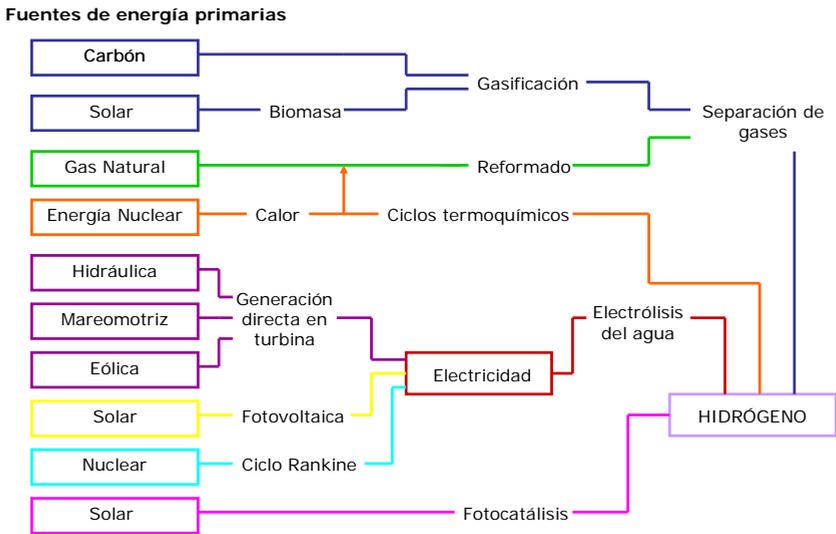


Figura 1.7. Sistema energético basado en hidrógeno.

### 1.3. Métodos de producción de hidrógeno

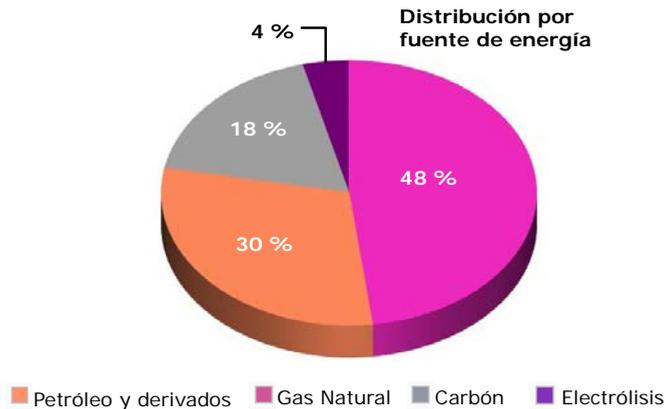
El hidrógeno es el elemento más abundante en la naturaleza, sin embargo, en la Tierra, raramente se encuentra en estado libre. Se presenta en compuestos orgánicos, unido al carbono, o formando agua, unido al oxígeno. Es decir, a diferencia del carbón o el petróleo, no es un recurso natural y no se puede extraer directamente de la naturaleza mediante trabajos de minería o extracción, como en el caso de los combustibles fósiles en general [16]. Sólo es posible encontrar hidrógeno en pequeñas cantidades mezclado con el gas natural. Por tanto, es necesario producirlo a partir de otras materias primas.

Las fuentes de hidrógeno son los hidrocarburos ( $C_xH_y$ ) y el agua ( $H_2O$ ). Para obtener el hidrógeno de alguna de estas materias primas es necesaria una fuente de energía primaria. Una de las principales ventajas del hidrógeno es que se puede producir a partir de una amplia variedad de fuentes de energía primaria (nuclear, renovable o fósil) y mediante diversas tecnologías de producción como se muestra en la Figura 1.8 [28]. Los métodos de producción de hidrógeno se podrían dividir, básicamente, en dos grupos en función del tipo de energía primaria utilizada: el de los combustibles fósiles y el de las energías renovables. Estos procesos se describirán brevemente en los siguientes apartados 1.3.1 y 1.3.2.



**Figura 1.8.** Rutas para la obtención de hidrógeno a partir de las distintas fuentes de energía primaria.

En la actualidad el 96 % de los 550 billones de Nm<sup>3</sup> de hidrógeno producidos al año está basado en los combustibles fósiles [26,28], siendo el 95 % de la producción “cautiva”, es decir, se produce para consumo propio en las industrias que lo demandan. Alrededor del 48 % de la producción del hidrógeno en la actualidad está basado en el reformado de metano mediante vapor (SMR), el 30 % procede del reformado de petróleo/nafta en refineries e industrias químicas, un 18 % procede de procesos de gasificación de carbón, un 3.9 % de la electrólisis del agua y un 0.1 % de otras fuentes. En la Figura 1.9 se pueden ver la distribución de la producción de hidrógeno en función de la fuente de obtención [16,18].



**Figura 1.9.** Distribución de la producción de hidrógeno en función de la fuente de energía de obtención.

Afortunadamente, el hidrógeno puede obtenerse a partir de múltiples materias primas, siguiendo toda una variedad de tecnologías de proceso (química, electrolítica, biológica, fotolítica, termoquímica), en las que se puede utilizar diversas fuentes de energía primaria. Cada tecnología se encuentra en un grado de desarrollo y cada una ofrece oportunidades únicas, beneficios y desafíos. La elección de una u otra materia prima, técnica de producción y fuente de energía dependerá de la disponibilidad del recurso, de la madurez de la tecnología de proceso, del tipo de demanda y aplicación del mercado, de la política energética y de los costes para la obtención de hidrógeno.

### **1.3.1. A partir de combustibles fósiles**

El hidrógeno puede venir directamente de los combustibles fósiles o puede ser separado del agua utilizando la energía de estos combustibles [29].

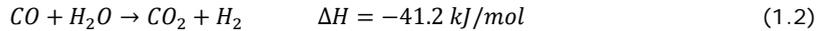
Los sistemas de producción de hidrógeno basados en los combustibles fósiles son las tecnologías más antiguas y más baratas [29]. Por esto, en la actualidad, la producción de hidrógeno a partir de este tipo de combustibles es la forma más común de obtención, tanto para su uso en la industria química como subproducto en refinerías. De hecho, el método más utilizado actualmente para la producción del hidrógeno es el reformado de gas natural con vapor [30,31].

El hidrógeno para uso energético podría obtenerse con elevadas eficiencias y bajos costes a partir de gas natural, petróleo o carbón. Pero estas técnicas no son las adecuadas porque tienen dos de los aspectos que se desean eliminar con la Economía del Hidrógeno: emisiones de CO<sub>2</sub> y la no utilización de energía renovables. Sin embargo, el uso de estas técnicas es necesario durante un tiempo de transición hacia la Economía del Hidrógeno para llevar la oferta de hidrógeno al mercado de un modo competitivo.

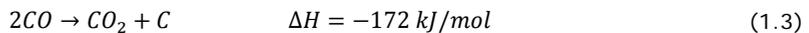
#### **1.3.1.1. Reformado**

El reformado con vapor del gas natural (metano) ("steam methane reforming", SMR) es uno de los métodos más efectivos de producción de hidrógeno. Existen grandes reformadores de vapor con una capacidad de 100000 m<sup>3</sup>/h de hidrógeno y con una eficiencia en torno al 70-80 % [31]. El coste de producción, que es el más económico de entre todas las técnicas de producción de hidrógeno, está en torno a 0.80 €/Kg H<sub>2</sub> [26,29].

El proceso se divide en tres etapas. En primer lugar, el metano se reforma catalíticamente a elevada temperatura y presión produciendo un gas de síntesis formado por una mezcla de  $H_2$  y  $CO$  (Reacción (1.1)). A continuación se produce la reacción catalítica (1.2) entre el  $CO$  y  $H_2O$  para producir más  $H_2$ . Este hidrógeno producido se purifica mediante un proceso de adsorción.



La reacción de reformado se suele llevar a cabo a temperaturas entre 500 y 950 °C y presiones de 3 a 25 MPa, ya que la reacción (1.1) es endotérmica (aunque se pueden iniciar a temperaturas de 350 °C). Además se utiliza níquel como catalizador. La corriente de vapor de agua se introduce en exceso para aumentar la conversión y para evitar el craqueo térmico, reacción (1.3).



Además el exceso de vapor de agua promueve la segunda reacción del proceso y por tanto aumenta la conversión del gas de síntesis a hidrógeno. Esta segunda reacción se lleva a cabo a temperaturas más bajas que la reacción de reformado y en varias etapas, cada una a menor temperatura. Como catalizadores se utilizan hierro, en la etapas con mayor temperatura (350 °C), y cobre, para las etapas con temperaturas menores (205 °C).

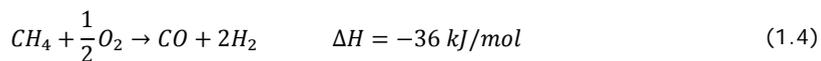
La tercera etapa, la purificación, se suele realizar mediante adsorción a presión ("pressure swing adsoption", PSA) para eliminar el agua, metano,  $CO_2$ ,  $N_2$  y  $CO$ , produciendo hidrógeno con una pureza de hasta el 99.99 %. Como alternativa, se puede realizar la separación mediante absorción química con aminas, seguida de una metanación para eliminar las impurezas de  $CO$  y  $CO_2$ . Una vez se ha purificado el hidrógeno, el gas del proceso se puede tratar para secuestrar el  $CO_2$  y así evitar las emisiones.

Además de la elevada eficiencia, la economía favorable y la probada tecnología, el SMR alimentado de gas natural tiene una infraestructura ya establecida, con tuberías para el transporte del gas natural hasta el lugar en el que se encuentre la planta. Es un proceso ideal para la producción de hidrógeno a gran escala y centralizada, pero no es fácilmente escalable para una producción más distribuida [29].

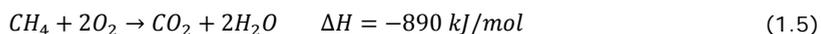
Una desventaja de este proceso es que en el futuro sería necesario el secuestro del  $CO_2$  aumentando los costes capitales y de operación. Otro aspecto a tener en cuenta es la oferta de gas natural a largo plazo. Por estas razones, el SMR se proyecta como la tecnología que puede conducir a la economía del hidrógeno pero que debe ser reemplazada después por otras técnicas para la producción a largo plazo.

### 1.3.1.2. Oxidación parcial

Los hidrocarburos pesados no pueden descomponerse catalíticamente por medio del reformado con vapor, sin embargo sí que se puede obtener hidrógeno a partir de hidrocarburos pesados mediante la oxidación parcial con oxígeno o con aire. Aunque también se puede realizar, como alternativa al SMR, la oxidación parcial del metano, en la que se produce un gas de síntesis de CO e H<sub>2</sub>, según la reacción (1.4).



La reacción anterior compite con la reacción de oxidación total, (1.5).



La oxidación parcial se realiza a temperaturas muy elevadas, entre 1300 y 1500 °C y presiones entre 3 y 10 MPa y con bajos tiempos de residencia. Tras la oxidación parcial, se requiere un proceso de separación del CO antes de que el H<sub>2</sub> obtenido se separe del dióxido de carbono.

La oxidación parcial de metano no existe en la actualidad de forma comercial, principalmente debido a que su eficiencia es menor que la del SMR. Sin embargo sí que se ha realizado la oxidación parcial de fracciones pesadas del petróleo a escala industrial por las empresas Texaco y Shell. La eficiencia total obtenida en este proceso es de alrededor del 73 % y los costes están en torno a 0.80 €/Kg H<sub>2</sub> [29]. Los bajos costes de producción se deben fundamentalmente al bajo coste de la materia prima. Sin embargo, este método implica unas elevadas emisiones específicas de CO<sub>2</sub>.

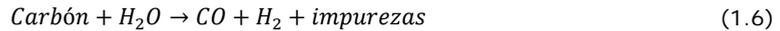
### 1.3.1.2. Reformado autotérmico

El reformado autotérmico es una combinación de los anteriores que se diseña de forma que el calor excedentario de la oxidación parcial se utiliza para abastecer las necesidades del reformado con vapor. La planta se dimensiona de modo que el proceso global sea ligeramente exotérmico. La temperatura de salida del reactor se sitúa entre 950 y 1100 °C, y la presión del gas puede alcanzar 10 MPa. Aunque el diseño del reactor es más complejo que en los casos anteriores, en el futuro esta tecnología puede ofrecer altas eficiencias en unidades pequeñas.

### 1.3.1.4. Gasificación del carbón

Como en el caso del reformado por vapor del metano, el método de gasificación se realiza en tres etapas: tratamiento del carbón alimentado a alta temperatura para producir gas de síntesis, conversión catalítica y purificación del hidrógeno obtenido.

En la primera etapa, el carbón se descompone químicamente con vapor a elevada temperatura (1300 °C) y presión, produciendo el gas de síntesis tal y como se describe en la reacción (1.6).



En la segunda etapa, el gas de síntesis se hace pasar por un reactor por etapas convirtiendo una parte de monóxido de carbono en dióxido de carbono, tal y como se indica en la reacción (1.7).



El gas de síntesis que entra en el reactor es pretratado, haciéndolo pasar por un refrigerador donde se satura con agua. Este reactor por etapas es adiabático, opera a alta temperatura (~450 °C) y contiene un catalizador de molibdato de cobalto resistente a los sulfuros. El gas de síntesis que sale del reactor contiene un 60 % en volumen de hidrógeno mezclado con CO<sub>2</sub> principalmente y algo de monóxido de carbono residual. Dependiendo de la composición del carbón también se puede encontrar CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S.

En la tercera etapa el hidrógeno producido se purifica. Mediante absorción física se elimina el 99 % de impurezas de H<sub>2</sub>S. Mediante adsorción a presión PSA se puede obtener hidrógeno con una pureza de 99,999 %.

La gasificación del carbón es un proceso maduro para la producción de hidrógeno y existen plantas a gran escala (20000-100000 m<sup>3</sup>/h) que lo realizan. Existen varias técnicas para la gasificación de carbón de tipo antracita y lignita. Todas ellas tienen en común que, debido a su complejidad, la eficiencia está en torno al 55-60 % y que la emisión específica de CO<sub>2</sub> y los costes (sobre 1.30 €/Kg) son bastante elevados [31].

Dentro de los procesos de gasificación no sólo hay que considerar la producción de hidrógeno a partir del carbón, sino también a partir de la biomasa (ver apartado 1.3.2.7), proceso éste que se encuentra muy avanzado desde el punto de vista tecnológico y que ofrece unos valores de coste de producción asequibles.

### 1.3.2. A partir de fuentes de energía renovables

Como ya se ha remarcado a lo largo de los apartados anteriores, los beneficios completos del hidrógeno como un combustible limpio, versátil y eficiente sólo son posibles si el hidrógeno se obtiene de fuentes de energía renovables. Teniendo en cuenta el concepto de sostenibilidad, a largo plazo el hidrógeno debe ser producido a partir de fuentes de energía renovables. Existen diversas técnicas para la producción de hidrógeno que no implican emisiones dañinas, especialmente el CO<sub>2</sub>. Sin embargo, prácticamente todas ellas suponen costes elevados y no están suficientemente desarrolladas para su aplicación a gran escala.

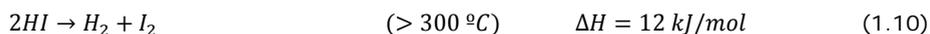
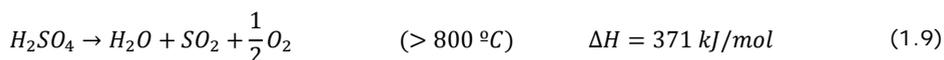
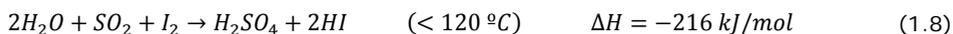
#### 1.3.2.1. *Electrólisis*

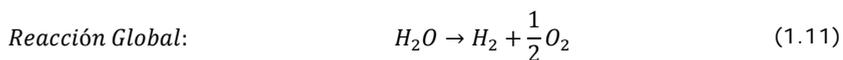
La electrólisis consiste en la descomposición del agua en sus elementos constituyentes, el hidrógeno y el oxígeno, por medio de la electricidad. Evidentemente, no sería rentable utilizar este hidrógeno para, a su vez, producir electricidad mediante una pila de combustible, ya que se obtendría menos electricidad de la inicialmente empleada. Es por ello por lo que para que el proceso sea rentable, desde un punto de vista energético, la electricidad empleada en la electrólisis debe ser de origen renovable, pudiendo colaborar a desligar la oferta de la demanda de energía.

La producción de hidrógeno mediante electrólisis era la forma más común hasta la mitad del siglo pasado [26]. Sin embargo, en la actualidad sólo un pequeño porcentaje del hidrógeno producido se hace mediante electrólisis, principalmente para aplicaciones que requieren una elevada pureza. Debido a que la presente Tesis Doctoral está centrada en la obtención de materiales para su uso en la electrólisis alcalina del agua, este método de producción será tratado con más detalle en el Capítulo 2.

#### 1.3.2.2. *Ciclo azufre-yodo*

En el ciclo azufre-yodo, una fuente de calor, normalmente nuclear, proporciona el calor necesario para producir tres reacciones combinadas. Al sistema entra agua y a través de una serie de reacciones, que envuelven al azufre y al yodo, se produce hidrógeno y oxígeno. El proceso ha sido desarrollado para temperaturas de entre 850 y 950 °C. El ciclo S-I está descrito por las siguientes reacciones:





El efecto global, reacción (1.11) es la producción de  $H_2$  y  $O_2$  aportando agua y calor para que se produzca el ciclo, sin la producción y emisión de ninguna sustancia nociva o subproducto. En la primera reacción (1.8), reacción de Bunsen, el  $I_2$ , el  $SO_2$  y el  $H_2O$  reaccionan con un exceso de yodo en estado fundido. Debido al exceso de yodo se obtiene un producto separado en dos fases: una fase pesada, que contiene HI e  $I_2$  y otra fase ligera, que contiene  $H_2SO_4$ . Estas dos fases se pueden separar por gravedad. En la segunda reacción (1.9), el ácido sulfúrico se descompone, para ello, el ácido se concentra por vaporización y después se descompone catalíticamente. Por último, en la tercera reacción (1.10) se descompone el HI, en este caso mediante una destilación reactiva.

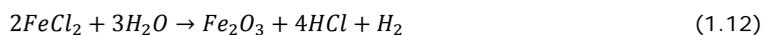
Este proceso está probado únicamente a escala de laboratorio y requiere un elevado desarrollo hasta que pueda convertirse en un proceso industrial. Esto se debe principalmente a que las tres reacciones envuelven ácidos corrosivos ( $H_2SO_4$  y HI) y además, en la segunda reacción, la temperatura excede los 800 °C. No existen materiales que puedan soportar estas condiciones, ya que a escala de laboratorio se realiza con material de vidrio, lo cual no es viable a gran escala.

### **1.3.2.3. Descomposición térmica directa del agua (termólisis)**

Para que se produzca la descomposición del agua sin aporte de electricidad ( $V=0$ ), es necesario una temperatura de 2700 K, aproximadamente. Esta temperatura viene determinada por la relación  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ .

El grado de disociación logrado depende de la temperatura de operación. Éste es de sólo un 1 % a 2000 K, 8.5 % a 2500 K y 34 % a 3000 K [20]. El principal problema de este proceso está relacionado con los materiales necesarios para soportar temperaturas tan elevadas, la recombinación de los productos de la reacción a elevadas temperaturas y la separación del hidrógeno de la mezcla.

Como estas temperaturas son difícilmente alcanzables, generalmente se recurre a procesos químicos que tienen lugar a temperaturas inferiores. Por ejemplo, el procedimiento "Mark0" de ERATOM (Ispra, Italia) se realiza a unos 700 °C y se basa en la reacción:



#### **1.3.2.4. Ciclos termoquímicos**

Paralelamente al desarrollo de las técnicas de concentración de energía solar a altas temperaturas (CSP, "Concentrating Solar Power") para la producción de electricidad, está renaciendo el interés por las reacciones termoquímicas endotérmicas de disociación de compuestos que contengan hidrógeno.

La producción de hidrógeno mediante ciclos termoquímicos implica la descomposición química del agua a temperaturas más bajas que las empleadas en la termólisis, a través de una serie de reacciones químicas cíclicas que dan como producto final el hidrógeno. La eficacia del proceso depende de la temperatura que se aplique, pero están en torno al 40–50 % [20]. Sin embargo, los problemas relacionados con la transferencia de masa en las reacciones químicas, la toxicidad de algunos de los productos químicos implicados y la corrosión a altas temperaturas impiden que este sea un método práctico.

Una reacción termoquímica interesante dentro de esta tecnología consiste en la reducción del óxido de zinc junto con el reformado del metano para conseguir hidrógeno, de acuerdo con la siguiente reacción:



Esta reacción se puede llevar a cabo en un reactor solar a unos 1200 K, presión atmosférica y sin necesidad de catalizadores.

Otro ciclo térmico que se puede utilizar en sistemas solares CSP, para almacenar energía térmica y producir hidrógeno, es el del amoníaco. Esto se debe a que el  $\text{NH}_3$  se puede disociar exotérmicamente en nitrógeno e hidrógeno en reactores solares a una temperatura de unos 1100 K.

Existen otros muchos posibles ciclos termoquímicos para la obtención de hidrógeno sobre los que se está investigando, tales como el del óxido de hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ ) y el del óxido de estaño ( $\text{SnO}_2/\text{SnO}$ ).

#### **1.3.2.5. Fermentación bioquímica**

A la fermentación bioquímica para la producción de hidrógeno se le está prestando en la actualidad mucha atención ya que, al partir de fuentes vegetales, no existe una liberación neta de carbono a la atmósfera. Este tipo de fermentación se basa en las enzimas que poseen ciertos microorganismos.

Entre los procesos bioquímicos destaca la biofotólisis del agua a partir de las denominadas algas verdes y azules (cianobacterias), las cuales contienen la enzima hidrogenasa, que es capaz de producir hidrógeno. Sin embargo, no se sabe todavía cómo controlar el proceso para hacerlo estable.

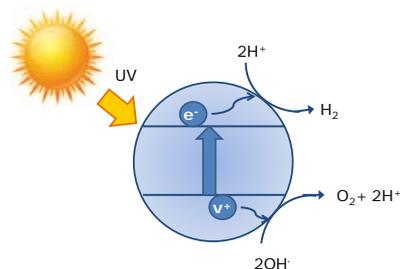
En atmósferas anaeróbicas el proceso básico consiste en la oxidación del sustrato por las bacterias, con las que se generan electrones, los cuales, para conservar la neutralidad eléctrica, reducen los protones dando como resultado hidrógeno.

### 1.3.2.6. Fotocatálisis y fotoelectrólisis

Una ruta muy interesante para producir hidrógeno de un modo renovable se basa en la disociación del agua por medio de la radiación solar actuando sobre algunos semiconductores, denominados fotocatalizadores, con un gap relativamente amplio. Al incidir fotones con una energía superior a la del gap se producen pares electrón-hueco. Estos pares electrón-hueco generan radicales libres (por ejemplo,  $\text{OH}^\cdot$ ) capaces de inducir reacciones secundarias (fotocatálisis) o capaces de romper la molécula de agua (fotoelectrólisis).

La fotocatalísis consiste en la separación de la molécula de agua cuando el catalizador es irradiado con luz en presencia de una sustancia capaz de ceder y aceptar electrones, oxidando los iones  $\text{OH}^-$  a  $\text{O}_2$  y reduciendo los iones  $\text{H}^+$  a  $\text{H}_2$ . Cuando un semiconductor fotocatalítico se introduce en el agua y se expone a la luz, el material absorbe fotones haciendo que los electrones de valencia sean capaces de saltar a la banda de conducción, dejando cargas positivas en los huecos que dejan en las bandas de valencia. Si la banda de conducción está en un nivel energético superior al potencial de reducción del hidrógeno, los electrones en la banda de conducción pueden reducir los iones  $\text{H}^+$  que se encuentran en la superficie del semiconductor para producir hidrógeno gas. La banda de valencia se encuentra a un potencial menor al potencial de oxidación del hidrógeno, por tanto los huecos con carga positiva aceptan electrones de los iones hidroxilo y se produce el oxígeno gas [29]. En la Figura 1.10 se ilustra este concepto.

Este es un proceso aún en estado de investigación, por lo que es difícil determinar su coste, pero éste es elevado debido a la dificultad de encontrar y sintetizar los materiales adecuados.



**Figura 1.10.** Ilustración del concepto de fotocatalísis.

Sus ventajas son similares a las de las demás técnicas en las que se obtiene el hidrógeno a partir de la separación de la molécula de agua, es un proceso limpio y no produce emisiones contaminantes. Además, en este caso, el proceso utiliza únicamente la luz solar, lo que podría hacer que a largo plazo se perdiera la dependencia de otras fuentes de energía. Actualmente, el proceso no tiene la capacidad de producir grandes cantidades de hidrógeno a la velocidad necesaria para utilizarlo como combustible. Las investigaciones futuras determinarán si la eficiencia y los costes de este proceso pueden llegar a ser competitivos con otras técnicas de producción de hidrógeno o no.

En fotoelectrólisis, tradicionalmente se han ensayado procesos con materiales extremadamente raros y muy costosos. A pesar de las numerosas investigaciones en este campo, las eficiencias hasta ahora conseguidas son muy bajas, debido en parte a que un gran porcentaje de los fotones del espectro solar poseen una energía inferior al gap semiconductor.

### **1.3.2.7. A partir de biomasa**

El hidrógeno puede obtenerse a partir de la biomasa de dos formas distintas: mediante un proceso directo de gasificación o por pirólisis, produciendo un biocombustible líquido para su posterior reformado.

La gasificación directa de la biomasa es un proceso similar al de la gasificación de carbón. El proceso se lleva a cabo en tres etapas. Primero, la biomasa se trata con vapor de agua a alta temperatura en un gasificador con oxígeno o aire para producir un gas de síntesis, formado por una mezcla de hidrocarburos gaseosos, hidrógeno, CO, CO<sub>2</sub>, alquitrán y vapor de agua. De este gasificador queda un residuo de carbón y ceniza. Una porción de este residuo se gasifica con oxígeno, vapor e hidrógeno, mientras que otra porción se quema para obtener calor. Como en el caso del carbón, la etapa de gasificación va seguida de una reacción por etapas y una purificación. El hidrógeno producido tiene una pureza relativamente alta. El sistema global es muy similar a una planta de gasificación de carbón, con la excepción de la unidad de pretratamiento de la biomasa y el diseño del reactor.

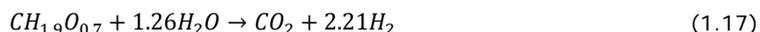
En la gasificación de biomasa se emplean temperaturas de 1400 °C, a la que los hidrocarburos y el carbón se oxidan parcialmente a CO y H<sub>2</sub>. A continuación se produce la oxidación total con agua, para dar CO<sub>2</sub> y más H<sub>2</sub>.

De forma alternativa, la biomasa se puede convertir en un biocombustible mediante un proceso denominado pirólisis. La pirólisis es un proceso endotérmico en el que la biomasa se descompone térmicamente a temperaturas de entre 450-550 °C. El biocombustible producido está formado por compuestos orgánicos oxigenados y agua. Este biocombustible es reformado con vapor usando catalizadores de níquel a 750-850 °C,

seguido de una reacción por etapas para convertir el CO en CO<sub>2</sub>. Las reacciones que describen el proceso son:



La producción de hidrógeno mediante este proceso está limitada, con un máximo de sólo 8.6 g H<sub>2</sub> / 100 g biocombustible. El proceso se puede representar mediante la reacción global:



El proceso de gasificación de la biomasa no es un proceso comercial para la producción de hidrógeno en la actualidad [29,31]. Una de las razones de que este método no sea competitivo es el elevado coste de producción, tal y como se muestra en la Tabla 1.1, en la que no se tienen en cuenta los gastos de secuestro o eliminación de CO<sub>2</sub>. Por tanto no se considera un proceso competitivo económicamente con la gasificación del carbón. La biomasa sólo puede ser competitiva en áreas en las que no haya establecida una buena infraestructura de gas natural o no haya carbón disponible. En algunos casos, utilizando la biomasa se obtienen subproductos (como metanol) que pueden venderse a industrias químicas, haciendo que el proceso sea ligeramente más económico.

**Tabla 1.1.** Eficiencias y coste de producción de hidrógeno a partir de la biomasa

Proceso	Eficiencia (%)	Coste (€/Kg)
<b>Pirólisis</b>	56	1.51-2.63
<b>Gasificación</b>	40-50	1.45-2.90

Otra tecnología relacionada con la biomasa consiste en la producción de hidrógeno a partir de la fermentación de la biomasa por medio de microorganismos. En este caso, los materiales ricos en hidratos de carbono son descompuestos en procesos biológicos aerobios, tanto en condiciones mesófilas (temperaturas en torno a 30 °C) como en condiciones termófilas (sobre 60 °C). La máxima producción teórica de hidrógeno es de cuatro moléculas de hidrógeno por cada mol de glucosa, aproximadamente 0.5 m<sup>3</sup> de hidrógeno gas por cada kilogramo de glucosa.

### 1.3.3. Comparación de las técnicas

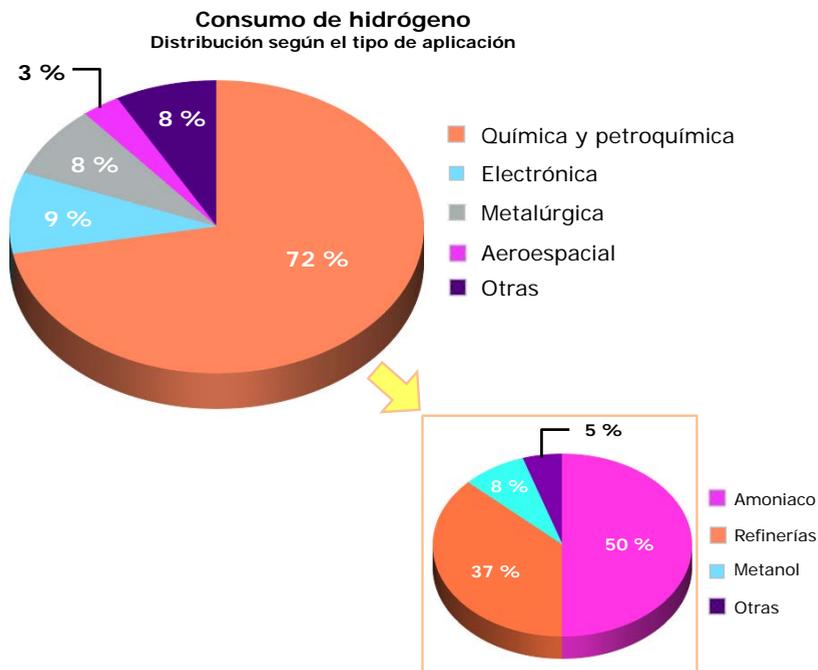
En la Tabla 1.2 se recogen las características más destacadas de los principales procesos de obtención de hidrógeno para hacer una mejor comparación.

**Tabla 1.2.** Comparación de los principales procesos de obtención de hidrógeno

Proceso	Eficiencia (%)	Coste Estimado (€/Kg)	Ventajas	Inconvenientes
<b>Reformado</b>	70-80	0.80	Tecnología desarrollada Alta eficiencia Bajo Coste	Emisión de CO <sub>2</sub> Limitada a largo plazo por la dependencia de gas natural Sujeta a las fluctuaciones del precio del gas natural
<b>Oxidación Parcial</b>	73	0.80	Tecnología desarrollada Bajo coste	Emisión de CO <sub>2</sub> Limitada a largo plazo por la dependencia de gas natural Sujeta a las fluctuaciones del precio
<b>Gasificación</b>	60	1.30	Tecnología desarrollada Bajo coste y buena disponibilidad de la materia prima	Emisión de CO <sub>2</sub> Menor eficiencia Sujeta a las fluctuaciones del precio del carbón
<b>Electrólisis</b>	60-65	4.00	Tecnología testada Libre de emisiones cuando está unida a fuentes de energía renovables Hidrógeno de gran pureza	Baja Eficiencia Fuertemente dependiente de los costes de la electricidad Elevados costes energéticos
<b>Ciclo SI</b>	40 (850 °C) 50 (950 °C)	2.30 (850 °C) 2.15 (950 °C)	Libre de emisiones No depende de combustibles fósiles Se puede desarrollar para la producción a gran escala	Las condiciones, altamente corrosivas, requieren nuevos materiales Elevados costes de capital Requiere elevada seguridad
<b>Fotocatálisis</b>	10-15	5.70	Renovable, cero emisiones No dependiente de combustibles fósiles	Difícil síntesis Baja eficiencia Bajas velocidades de producción
<b>Biomasa</b>	56 (Pirólisis) 45 (Gasificación)	2.05 (Pirólisis) 2.20 (Gasificación)	Renovable, cero emisiones No dependiente de combustibles fósiles	Precio variable en función del contenido de hidrógeno de la biomasa Limitada por la disponibilidad de biomasa

## 1.4. Aplicaciones del hidrógeno

La producción anual de hidrógeno en el mundo está en torno a  $4 \cdot 10^{14}$  m<sup>3</sup> (en condiciones normales), de los cuales un 50 % se dedican a la fabricación de amoníaco, el 8 % a la producción de metanol y el resto se utiliza principalmente en la industria petroquímica. En la actualidad se utiliza el hidrógeno en multitud de procesos industriales, sin embargo, su papel hasta ahora es únicamente el de un componente más en esos procesos. Excepto en programas espaciales, el hidrógeno no se usa directamente como combustible o como vector energético (Figura 1.11) [16]. Sin embargo, en los últimos años ha tomado una relevancia añadida el hecho de que el hidrógeno pueda ser el portador energético del futuro, añadiendo a los usos convencionales de este gas en la industria, los usos energéticos. Ya sea mediante su uso directo como combustible o en las pilas de combustible.



**Figura 1.11.** Distribución del consumo de hidrógeno según el tipo de aplicación.

En los siguientes apartados se describen los usos convencionales y energéticos del hidrógeno según el tipo de aplicación.

### 1.4.1. Usos convencionales del hidrógeno

El hidrógeno es una molécula muy importante que se emplea convencionalmente en un gran número de aplicaciones y usos en sectores tan diversos como la industria química, refino, metalúrgica, vidrio o electrónica, entre otros [32].

- ◆ **Industria Química:** El hidrógeno es un compuesto de gran interés para la industria química, participando en reacciones de adición en procesos de hidrogenación o como agente reductor. A continuación se citan algunos de los procesos más importantes en los que participa:
  - **Síntesis de amoníaco.** El amoníaco se obtiene por la reacción catalítica entre nitrógeno e hidrógeno.
  - **Procesos de refinería.** 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 indeseados como azufre, nitrógeno y metales.
  - **Tratamiento de carbón.** Mediante el tratamiento de carbón en presencia de hidrógeno, en diferentes condiciones de presión y temperatura pueden obtenerse productos líquidos y/o gaseosos mediante diferentes procesos (hidrogenación, hidropirólisis y gasificación hidrogenante).
  - **Aprovechamiento del Gas de Síntesis.** La producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos conduce a una mezcla de gases formada principalmente por  $H_2$  y  $CO$ . Esta mezcla de gases se denomina Gas de Síntesis debido a su empleo en procesos de síntesis de productos químicos especiales, como por ejemplo la síntesis de metanol, síntesis Fisher-Tropsch, hidroformilación de olefinas (síntesis oxo) y síntesis de metano y etileno, entre otras.
  - **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.
  - **Síntesis inorgánica.** El hidrógeno es imprescindible en procesos de importancia comercial como por ejemplo la producción de ácido clorhídrico, peróxido de hidrógeno, hidroxilaminas, etc.
  - **Industria metalúrgica:** el hidrógeno se emplea como agente reductor en la obtención de hierro y en procesos de producción de otros metales no-férricos (como por ejemplo 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.).

- Otros usos: Además de los usos industriales del hidrógeno mencionados en los apartados anteriores, que son los de mayor volumen de utilización, cabe citar los siguientes:
  - Combustible aerospacial. Además de servir como suministro de energía para los ordenadores y sistemas de soporte en el espacio, obteniendo agua como “subproducto”.
  - Llamas de alta temperatura. La combustión de una mezcla estequiométrica de hidrógeno y oxígeno conduce a temperaturas de llama comprendidas entre 3000 y 3500 K, las cuales pueden ser usadas para corte y soldadura en la industria del metal, crecimiento de cristales sintéticos, producción de cuarzo, etc.
  - Plasma de hidrógeno. El elevado contenido calorífico de un plasma de hidrógeno puede ser utilizado en algunos procesos de producción.
  - Producción de semiconductores. 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.
  - Tratamiento de agua. Los contenidos demasiado elevados de nitratos en aguas potables pueden ser reducidos por desnitrificación en bioreactores, en los que las bacterias emplean hidrógeno como fuente de energía.
  - Otros usos. El hidrógeno se emplea también para aumentar la temperatura de transición de aleaciones superconductoras, así como gas portador y combustible en cromatografía gaseosa. El hidrógeno líquido se usa como refrigerante, por ejemplo para enfriar metales superconductores a temperaturas inferiores a las de transición.

## 1.4.2. Usos energéticos del hidrógeno

El hidrógeno puede quemarse directamente para la generación de electricidad mediante turbinas de gas y ciclos combinados o directamente como combustible de motores. 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, estando exento de  $\text{NO}_x$ , si se controla la temperatura para inhibir la reacción entre el  $\text{N}_2$  y el  $\text{O}_2$  atmosféricos, y de  $\text{CO}_2$ , evitando la contribución al calentamiento global [32].

- ✦ Combustión directa: La combustión del hidrógeno con oxígeno puro conduce a la formación de vapor de agua puro:



El principal inconveniente de esta reacción es la alta temperatura desarrollada en la zona de la llama, superior a  $3000\text{ }^\circ\text{C}$ , lo que acarrea problemas con los materiales de los equipos y por la generación de  $\text{NO}_x$ . Para solventarlos puede recurrirse a la inyección de agua adicional, lo que permite ajustar la temperatura del vapor al valor deseado, pudiendo obtenerse vapor saturado o sobrecalentado. Otra alternativa es recurrir al empleo de catalizadores basados en platino (combustión catalítica), consiguiendo que la reacción tenga lugar a menores temperaturas, desde ambiente hasta  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . 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 de combustión interna y turbinas: Una de las aplicaciones tradicionales del hidrógeno ha sido como combustible de cohetes y transbordadores espaciales, la NASA ha utilizado hidrógeno líquido desde la década de los 70 para impulsar cohetes o poner satélites en órbita [23]. De hecho, 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, las investigaciones actuales se están centrande tanto en motores de combustión externa (motores Stirling) o 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. El hidrógeno es un excelente combustible, haciendo que los motores basados en este gas sean un 20 % más eficaces que los que emplean gasolina [20,21,24]. Esta clara diferencia se debe a las características del hidrógeno [16]:

- Su elevada difusividad facilita la formación de mezclas combustible-aire mucho más homogéneas que con cualquier otro combustible.
- Su amplio intervalo de inflamabilidad (4-75 %) hace que sea capaz de arder en mezclas pobres. Con ello se consigue una mayor facilidad de

arranque (también relacionada con su baja energía de ignición), que la combustión sea más completa y una mayor economía del combustible. Además, la temperatura final de combustión es menor, minimizando la formación de óxidos de nitrógeno.

- Su alta temperatura de auto-ignición permite mayores relaciones de compresión en los pistones, proporcionando mayores eficacias térmicas.

El principal inconveniente del hidrógeno es su baja densidad energética volumétrica que lleva a la necesidad de grandes tanques de almacenamiento y a que la mezcla estequiométrica aire/combustible en los cilindros del motor tenga un menor contenido energético, produciéndose una pérdida de potencia. Este factor también limita el contenido de hidrógeno en dicha mezcla, no permitiendo que ésta sea demasiado pobre. El uso de técnicas avanzadas de inyección del combustible o de hidrógeno líquido podría ser una mejora para estos problemas [24,33].

Una de las principales ventajas del uso del hidrógeno como combustible en motores de combustión interna es que se emiten menos contaminantes comparado con los motores de gasolina. Básicamente, los únicos productos de la combustión del hidrógeno en aire son vapor de agua y pequeñas cantidades de óxidos de nitrógeno. Sin embargo, las emisiones de  $\text{NO}_x$  en los motores de hidrógeno son normalmente un orden de magnitud menores que en los mismos motores empleando gasolina. También es posible encontrar pequeñas cantidades de hidrocarburos no quemados,  $\text{CO}_2$  y  $\text{CO}$  en motores de hidrógeno provenientes del aceite lubricante [33]. Además el uso de hidrógeno como combustible en turbinas evita los problemas de sedimentación y corrosión en las aspas, lo que prolonga su vida y reduce su mantenimiento [24].

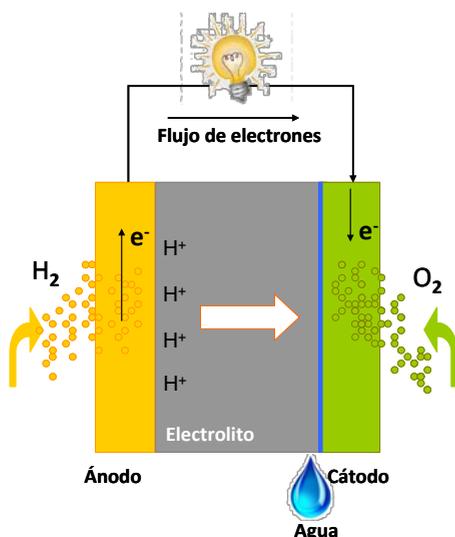
- Pilas de combustible: Las pilas de combustible son dispositivos que permiten la conversión de la energía química de una sustancia en energía eléctrica y calor mediante un proceso electroquímico. Esta transformación utiliza directamente la energía libre disponible en el combustible a su temperatura de operación y no está limitada por el ciclo de Carnot, alcanzando rendimientos superiores a los procesos convencionales. En las pilas, se pasa directamente de energía química a eléctrica sin las conversiones intermedias de energía térmica o mecánica.

Los equipos de pila de combustible (Figura 1.12) están constituidos por dos electrodos, un electrolito que se encarga de transportar los iones producidos en las reacciones redox, una matriz que contiene al electrolito cuando este no es sólido y una placa bipolar que actúa como colector de corriente y distribuidor de los gases de la pila. Funcionan como una pila convencional con la diferencia de que los reactivos y los productos no están almacenados, sino que se alimentan y se extraen en continuo.

En principio, cualquier compuesto químico susceptible de oxidación y reducción química que pueda alimentarse de forma continua a la pila puede utilizarse como combustible y oxidante, respectivamente. Los más utilizados hasta el momento son el hidrógeno (combustible) que se alimenta al ánodo y el oxígeno (oxidante) al cátodo. Estos reactivos se transforman electroquímicamente, de acuerdo con las semireacciones del ánodo y el cátodo:



Siendo la reacción global la misma que la de combustión (1.18).



**Figura 1.12.** Esquema de funcionamiento de una pila de combustible hidrógeno-oxígeno.

Una de las principales ventajas del uso de celdas de combustible es el bajo nivel de emisiones contaminantes, el factor de reducción de contaminantes químicos varía entre el 99 y 99.5 % (según el método de obtención del hidrógeno). Si éste se obtiene a partir de fuentes de energía renovables, las emisiones netas serían nulas. Además al no tener partes móviles, son dispositivos más silenciosos y requieren un menor mantenimiento. Tienen una gran flexibilidad en el empleo de combustibles y de operación, ya que a pesar de que una pila de combustible sólo puede generar una pequeña tensión, entre 0.5 y 1 voltio, es posible conectar varias unidades en serie para alcanzar la tensión deseada. Estos aspectos, sumados a su mayor eficiencia (pueden alcanzar valores del 75 %) respecto a las máquinas de combustión interna o de vapor (eficiencias entre 40 y 50%), colocan a las pilas de combustible como una de las más viables para ser el sistema de propulsión en los vehículos del futuro y la generación de energía [32,34].

- ◆ Aplicaciones de hidruros metálicos: Las propiedades del hidrógeno para formar hidruros se pueden emplear tanto para el almacenamiento de hidrógeno, como se verá en el siguiente apartado, como para aplicaciones de conversión de energía. El proceso de combinación del hidrógeno con un metal, elemento o aleación para formar un hidruro es exotérmico, por tanto genera calor. La cantidad de calor generado depende del material de hidruración, de la presión del hidrógeno y de la temperatura a la cual se extrae el calor. Utilizando diferentes metales y formando distintas aleaciones se pueden adaptar a las aplicaciones más adecuadas: refrigeración, compresión, bombeo, almacenamiento de calor residual, generación de electricidad, purificación de hidrógeno o separación de isótopos. Sin embargo, estas técnicas están muy lejos de ser aplicaciones comerciales [24].

## 1.5. Almacenamiento

El hidrógeno como vector energético debe ser almacenado para vencer las discrepancias diarias y estacionales entre la disponibilidad de la fuente de energía y la demanda. Una de las ventajas del hidrógeno como combustible es que puede ser almacenado en cualquier estado, como gas presurizado, como líquido o como sólido combinado de forma química o física con otros materiales.

El almacenamiento debe de tener como características la seguridad y la capacidad. Esto último es fundamental en el caso de la automoción si se quiere tener una autonomía de desplazamiento comparable a la obtenida con los combustibles convencionales.

Los métodos de almacenaje más utilizados son los siguientes:

- ◆ *Estado gaseoso*, en aplicaciones estacionarias y en transporte. El hidrógeno se suele almacenar en botellas de acero a presiones que suelen oscilar entre 200 y 250 atmósferas, con un gasto de energía de compresión que no suele llegar al 10 %. La energía almacenada por unidad de volumen en esta situación viene a corresponder a tan sólo un 6 % de la almacenada por el petróleo, que es de alrededor de 37 MJ/dm<sup>3</sup>. Es por ello por lo que se han desarrollado contenedores de fibra de Kevlar para almacenar el hidrógeno a presiones tres veces más elevadas, aunque en estos casos el gasto de energía para su compresión puede llegar al 15 %. Un almacenamiento a mayor escala se realizaría bajo tierra, en cuevas de sal o acuíferos del mismo modo que el gas natural, sólo que los sistemas de almacenamiento de hidrógeno resultarían aproximadamente 3 veces más caros que los de gas natural por su menor calor volumétrico [20,21]. La ciudad de Kiel, en Alemania, ha estado almacenando gas ciudad, con un 60-65 % de contenido en hidrógeno en una cueva salina de 32000 m<sup>3</sup> de volumen, a una presión de entre 80-160 bares y a 1330 m de profundidad desde 1971 [24,35,36]. Inglaterra y Francia también tienen una larga experiencia en el almacenamiento

de hidrógeno bajo tierra. La compañía británica *Imperial Chemical Industries ICI* almacena su hidrógeno (un millón de Nm<sup>3</sup>) en tres minas salinas en Teeside, Inglaterra. El hidrógeno se almacena a más de 5 MPa de presión en estas minas de más de 366 m de profundidad. Entre 1957 y 1974, *Gaz de France*, la compañía de gas francesa almacenaba gas ciudad con un 50 % de contenido en hidrógeno en un acuífero de 330 Mm<sup>3</sup> [36,37].

- ❖ *Estado líquido*, aunque la densidad de energía almacenada es algo superior a la del caso anterior, esta técnica no parece muy apropiada, sobre todo para el caso de la automoción, ya que para que se mantenga en estado líquido, el hidrógeno debe permanecer a su temperatura de licuación que es de -253 °C. En esta técnica se consume energía, aproximadamente el 30 % de la energía almacenada [27], tanto para el proceso de licuefacción del hidrógeno como en el aporte energético necesario para mantenerlo a la temperatura de licuefacción durante largos periodos de tiempo. Aun así, las pérdidas por evaporación son muy significativas. Además, la mezcla de hidrógeno con aire se vuelve explosiva cuando se alcanzan proporciones de 4-75 % en volumen. El almacenamiento de hidrógeno en estado líquido es práctico en aplicaciones en las que se requiere una elevada densidad de almacenamiento, como en aplicaciones aeroespaciales [21].
- ❖ *Formado parte de materiales sólidos*, las técnicas más prometedoras para el almacenamiento del hidrógeno están relacionadas con la búsqueda de materiales en estado sólido que formen enlaces químicos o que estén adsorbidos con el hidrógeno. Estos materiales deben cumplir varias condiciones: la concentración del H<sub>2</sub> almacenado debe ser elevada, la cinética de liberación de H<sub>2</sub> debe ser rápida, el proceso debe ser reversible, etc. La ventaja de esta técnica consiste en que es capaz de almacenar más energía que la basada en la licuefacción y, sobre todo, porque es de una gran seguridad, aunque la reversibilidad del proceso resulta compleja. La liberación de H<sub>2</sub> puede realizarse térmicamente, es decir, el H<sub>2</sub> abandona el material cuando se alcanza la temperatura de disociación. Los materiales más empleados son los hidruros de boro junto con un átomo metálico como Li, Na y K. También existen ciertas sales aminas, por ejemplo, Mg(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub> la cual, a unos 150 °C, se descompone. A su vez, el amoníaco liberado se puede disociar a altas temperaturas en N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> en las denominadas pilas de combustible de óxido sólido que operan a altas temperaturas. Lo más novedoso, en lo que se está investigando, es el desarrollo de los nanomateriales dedicados al almacenamiento de H<sub>2</sub>.

## 1.6. Seguridad

No existe ningún combustible cuya utilización esté exenta de ciertos riesgos. De hecho, las propiedades que convierten a una sustancia en un buen combustible (es decir su capacidad para liberar mucha energía, y de hacerlo fácilmente y en distintas condiciones) son las mismas propiedades que lo convierten en una sustancia potencialmente peligrosa. Por lo general cuanto mejor sea un combustible, mayores son las medidas de seguridad con las que hay que manejarlo. Y el hidrógeno no es una excepción.

Las propiedades físicas del hidrógeno son bastante diferentes a las de los combustibles comunes. Algunas de estas propiedades convierten al hidrógeno en un combustible potencialmente menos peligroso que el resto de combustibles, mientras que otras propiedades lo hacen más peligroso en determinadas condiciones.

Entre sus ventajas, cabe destacar:

- ❖ Debido a su baja densidad, el hidrógeno es extremadamente volátil, por lo que tiende a difundirse a gran velocidad, impidiendo que se formen grandes concentraciones. Esto lo convierte en un combustible seguro cuando se trabaja en espacios abiertos.
- ❖ El hidrógeno no es tóxico, por lo que en caso de que no haya combustión su riesgo para la salud humana se limita al desplazamiento del oxígeno en ciertas condiciones, frente a la toxicidad del resto de combustibles.
- ❖ El hidrógeno tiene una baja densidad energética por unidad de volumen, por lo que la energía liberada por la combustión de un cierto volumen de hidrógeno a una cierta presión es menor que la de otros combustibles. Esta propiedad que dificulta el almacenamiento de hidrógeno, es una ventaja desde el punto de vista de la seguridad.
- ❖ Como el hidrógeno tiene altos límites inferiores de inflamabilidad y detonación, es más difícil que se produzca la combustión con concentraciones pobres.
- ❖ La temperatura de auto-ignición del hidrógeno, 550 °C, es superior a la de los productos derivados del petróleo, que se encuentran entre 228-500 °C.

Y entre los inconvenientes se debe mencionar:

- ❖ La alta densidad energética por unidad de masa, que lo convierte en buen combustible, es una desventaja en cuanto a seguridad.
- ❖ El hidrógeno tiene una muy baja energía de activación comparado con otros combustibles, es decir, hay que añadir muy poca energía a una mezcla potencialmente inflamable para que se inicie la combustión. Esto es una gran ventaja en procesos de combustión y sobretodo en procesos electroquímicos como el de las pilas de combustible, pero es una gran desventaja desde el

punto de vista de la seguridad, ya que cualquier chispa puede activar una reacción no deseada.

- ❖ Su baja temperatura de licuefacción complica no sólo funcionalmente el almacenamiento y uso del hidrógeno líquido, sino también la seguridad asociada.
- ❖ Debido al pequeño tamaño de su molécula, el hidrógeno es altamente fugable, por lo que las instalaciones de almacenamiento y distribución de hidrógeno deben estar bien selladas y correctamente inspeccionadas para detectar las fugas.
- ❖ El hecho de que el hidrógeno es invisible e inodoro hace que los escapes sean indetectables con los sentidos por lo que se requiere tener equipos de detección.
- ❖ Su llama, además, es invisible a la luz del día, lo cual supone un peligro extra.
- ❖ Como el hidrógeno tiene altos rangos de inflamabilidad y detonación, es más peligroso que otros combustibles en mezclas ricas en combustible.

En conclusión, el hidrógeno posee riesgos dentro del mismo orden de magnitud que el resto de combustibles. De hecho, el hidrógeno es realmente más seguro que la gasolina o el gas natural [24,38].

Hay algunos hechos que avalan la seguridad asociada al hidrógeno, siendo el principal hecho que su producción y uso industrial es una tecnología relativamente madura, que puede presumir de un pequeño índice de accidentes y siniestros. No ha habido casi accidentes en 100 años de producción industrial, a la que se dedica un 1.8 % del consumo energético mundial para producir 50000 millones de m<sup>3</sup> al año y que se transporta por carretera y barcos y más de 1500 km de hidrogenoductos [16].

### 1.7. Conclusiones

El mundo no se está agotando de energía en un sentido absoluto, pero sí se está quedando sin petróleo barato y sin la capacidad de que el medio ambiente absorba los productos derivados de la combustión de los combustibles fósiles. Para preservar la prosperidad económica y la calidad de vida, el mundo entero necesita un sistema de energía sostenible capaz de hacer frente a las demandas contradictorias de aumento del suministro, mayor seguridad, mantenimiento de costes, lucha contra el cambio climático y mejora de la calidad del aire. Sin embargo el sistema energético actual, basado en los combustibles fósiles, no puede hacer frente a todos estos retos debido a que las reservas están decreciendo rápidamente y a las indiscutibles consecuencias medioambientales que supone su uso masivo. Es decir, antes o después deberán ser sustituidos por otro tipo de fuentes de energía primaria.

En la búsqueda de un nuevo sistema energético independiente de los combustibles fósiles, el hidrógeno juega un papel muy importante. En este contexto se enmarca la denominada "*Economía del Hidrógeno*", una visión de futuro en la que este gas, generado de forma limpia y económica, serviría para alimentar el grueso de las necesidades energéticas de la sociedad, disminuyendo así la actual dependencia de los combustibles fósiles y los graves problemas medioambientales que éstos acarrear.

Lograr unos costes competitivos para la producción de hidrógeno en una cantidad y calidad suficientes es el primer paso para alcanzar la Economía del Hidrógeno. Si no existen tecnologías adecuadas, con procesos económicos, sin emisión de gases invernadero u otros impactos medioambientales, la producción de hidrógeno se verá obstaculizada como futura economía energética.

Hoy en día, sólo los procesos basados en los combustibles fósiles y la electrólisis están disponibles comercialmente. Con la mejora de la eficiencia, menores costes y minimización de las emisiones de CO<sub>2</sub> estas tecnologías tienen que utilizarse durante el comienzo de la Economía del Hidrógeno. Además, la investigación y el desarrollo de nuevos materiales y procesos juegan un papel importante dentro de los sistemas más desarrollados para consolidarlos a corto plazo.

No obstante, sólo el hidrógeno obtenido mediante fuentes de energía renovables cumple todas las demandas de un vector energético sostenible. Esto implica que la investigación y el desarrollo en todos los campos de la producción de hidrógeno se deben intensificar y que así en el futuro existan una amplia variedad de procesos, basados en diferentes fuentes de energía.

Actualmente el hidrógeno se produce principalmente a gran escala, pero para otros usos distintos al energético. De hecho el 95 % de la producción de hidrógeno es una producción cautiva, las propias empresas que lo producen los consumen "in situ".

El almacenamiento de hidrógeno es una práctica común en la industria, donde funciona de manera segura y presta el servicio deseado. Además el hidrógeno puede ser almacenado a gran escala en depósitos. Sin embargo, en el caso de las aplicaciones móviles sigue resultando necesario, para conseguir un radio de acción comparable al de los modernos vehículos de gasóleo o gasolina, un avance decisivo en la tecnología de almacenamiento de hidrógeno a bordo del vehículo. Las innovaciones en el diseño de los vehículos podrían contribuir a superar los inconvenientes actuales. Está llevándose a cabo una intensa actividad de investigación y desarrollo, con algunos sistemas nuevos en fase de demostración.

Planificar una transición rentable y eficiente entre una economía basada en combustibles fósiles y otra basada en el hidrógeno es un ejercicio extremadamente complejo debido a la enorme inversión que es necesaria, por lo que cualquier escenario planteado en este sentido tardará muchos años en hacerse realidad y dar resultados.

## 1.8. Referencias

- [1] A. Price, *The exploitation of renewable sources of energy for power generation*, Elsevier, 2015.
- [2] F. Barbir, *Transition to renewable energy systems with hydrogen as an energy carrier*, *Energy*. 34 (2009) 308–312.
- [3] M.M. Villanueva, *La relación entre el consumo energético y el crecimiento en España. Luces y sombras*, *YAMU Rev. Desarro. Sosten.* 1 (2013) 45–59.
- [4] *bp statistical review of world energy 2015*.
- [5] *La energía en España 2013*. Secretaría de Estado de Energía. Ministerio de Industria, Energía y Turismo., Madrid, 2013.
- [6] *International Energy Agency, World Energy Outlook 2014*.
- [7] S. Salaet Fernández, J. Roca Jusmet, *Fossil Fuel Depletion And CO<sub>2</sub> Emissions: Some Possible Future Scenario Emissions*, *Rev. Galega Econ.* 19 (2010) 1–19.
- [8] *Dirección General de Investigación de la Comisión Europea, La energía del hidrógeno y de las pilas de combustible. Una visión para nuestro futuro*, 2003.
- [9] T.N. Veziroğlu, S. Şahin, *21st Century's energy: Hydrogen energy system*, *Energy Convers. Manag.* 49 (2008) 1820–1831.
- [10] *Energía y desarrollo sostenible: El impacto de la energía*. <http://www.uned.es/biblioteca/energiarenovable3/impacto.htm#calentamiento> (accessed November 6, 2015).
- [11] E. Dlugokencky, P. Tans, NOAA/ESRL, [Www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/](http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/).
- [12] IPCC, 2014: *Climate Change 2014: Synthesis Report*, IPCC, Geneva, Switzerland, 2014.
- [13] J.M. Marín Quemada, E. San Martín González, *El futuro de los combustibles fósiles*, *Econ. Exter. Estud. la Rev. Política Exter. sobre la Int. la Econ. española.* (2011) 133–144.
- [14] F. Sapiña Navarro, *El reto energético: Gestionando el legado de Prometeo*, Universitat de València, 2011.
- [15] *Comisión Europea, The EU Emissions Trading System (EU ETS)*, 2013.
- [16] J.I. Linares-Hurtado, B.Y. Moratilla-Soria, *El Hidrógeno y la energía*. Colección: *Avances en Ingeniería*, Asociación Nacional de Ingenieros del ICAI, Madrid, 2007.
- [17] M.H. McCay, *Hydrogen: An energy carrier*, in: T.M. Letcher (Ed.), *Futur. Energy* (Second Ed. *Improv. Sustain. Clean Options Our Planet*, Elsevier, 2014: pp. 495–510.

- [18] K. Mazloomi, C. Gomes, Hydrogen as an energy carrier: Prospects and challenges, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 3024–3033.
- [19] J.J. Brey Sánchez, Hidrógeno y pilas de combustible: Seguridad y sostenibilidad energética, *Ambienta.* 100 (2009).
- [20] S.A. Sherif, F. Barbir, T.N. Veziroğlu, Towards a Hydrogen Economy, *Electr. J.* 18 (2005) 62–76.
- [21] F. Barbir, Fuel cells and hydrogen economy, in: F. Barbir (Ed.), *PEM Fuel Cells Theory Pract.*, Elsevier Inc, 2005: pp. 399–426.
- [22] J.O. Bockris, A solar-hydrogen economy for U.S.A., *Int. J. Hydrogen Energy.* 8 (1983) 323–340.
- [23] M. Momirlan, T.N. Veziroğlu, The properties of hydrogen as fuel tomorrow in sustainable energy system for a cleaner planet, *Int. J. Hydrogen Energy.* 30 (2005) 795–802.
- [24] S.A. Sherif, F. Barbir, T.N. Veziroğlu, Wind energy and the hydrogen economy-review of the technology, *Sol. Energy.* 78 (2005) 647–660.
- [25] M.R. Swain, M.N. Swain, A comparison of H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> fuel leakage in residential settings, *Int. J. Hydrogen Energy.* 17 (1992) 807–815.
- [26] IUPAP Working Group on Energy, Expert Reports on R&D of special energy technologies, Annex A-IV. *Hydrogen Energy*, 2004.
- [27] J.A. Botas, J.A. Calles, J. Dufour, G. San Miguel, La economía del hidrógeno. Una visión global sobre la revolución energética del siglo XXI 1. Producción y almacenamiento de hidrógeno, *Acta Científica Y Tecnológica.* 9 (2005) 33–36.
- [28] B.C.R. Ewan, R.W.K. Allen, A figure of merit assessment of the routes to hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy.* 30 (2005) 809–819.
- [29] K. McHugh, Hydrogen production methods. Report MPR-WP-0001, 2005.
- [30] SET-TE, Producción de hidrógeno, 2009.
- [31] F. Mueller-Langer, E. Tzimas, M. Kaltschmitt, S. Peteves, Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term, *Int. J. Hydrogen Energy.* 32 (2007) 3797–3810.
- [32] G. San Miguel, J. Dufour, J.A. Calles, J.A. Botas, La economía del hidrógeno. Una visión global sobre la revolución energética del siglo XXI 2. Aplicaciones convencionales del hidrógeno y pilas de combustible, *Acta Científica Y Tecnológica.* 10 (2006) 21–27.

- [33] J.M. Norbeck, *Hydrogen Fuel for Surface Transportation*, Society of Automotive Engineers, 1996.
- [34] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel cell systems explained*, J. Wiley, 2003.
- [35] C. Carpetis, Storage, transport and distribution of hydrogen, in: C.-J. Winter, J. Nitsch (Eds.), *Hydrog. as an Energy Carr.*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1988: pp. 249–289.
- [36] F. Barbier, Hydrogen distribution technologies, in: E. Freund (Ed.), *Hydrogen Post-Oil Fuel?*, Editions Technip, Paris, France, 2012: pp. 234–258.
- [37] J.D. Pottier, E. Blondin, Mass storage hydrogen, in: Y. Yürüm (Ed.), *Hydrog. Energy Syst.*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1995: pp. 167–179.
- [38] H.K. Abdel-Aal, M. Sadik, M. Bassypuni, M. Shalabi, A new approach to utilize Hydrogen as a safe fuel, *Int. J. Hydrogen Energy*. 30 (2005) 1511–1514.

# ***ELECTRÓLISIS DEL AGUA***

### **2.1. Introducción**

Como se ha comentado a lo largo del capítulo anterior, el mundo necesita una energía limpia y el hidrógeno es el candidato más prometedor para ser el combustible del futuro. Para ello, el H<sub>2</sub> debe ser producido de forma limpia a partir de fuentes de energía renovables. De las diferentes tecnologías ya consolidadas de producción de hidrógeno, la electrólisis alcalina del agua es la más propuesta en la “Economía del Hidrógeno” por tratarse de uno de los métodos más sencillos, respetuoso con el medio ambiente y libre de emisiones de CO<sub>2</sub> [1–3]. Sin embargo, esta tecnología debe hacer frente a ciertos inconvenientes como son: el elevado consumo energético, que se encuentra en torno a 4.5-5 kWh/m<sup>3</sup> H<sub>2</sub> en la mayoría de los electrolizadores industriales [4,5], los costes de instalación y mantenimiento, la durabilidad y la seguridad [6,7].

Por estos motivos, a pesar de que la electrólisis del agua se conoce desde hace más de 200 años, sólo contribuye en una pequeña fracción (4 %) a la producción mundial de hidrógeno. Comparada con otras de las técnicas disponibles, la electrólisis del agua tiene la ventaja de que produce hidrógeno extremadamente puro (>99.9 %), necesario para

aplicaciones particulares con un elevado valor añadido [8,9]. A menudo está limitada a producciones en pequeña escala o casos particulares donde la producción a gran escala no es accesible o económica. Estas aplicaciones incluyen cohetes, naves espaciales, electrónica, industria de alimentos o aplicaciones médicas.

La historia de la electrólisis del agua comienza con la primera revolución industrial, cuando en el año 1800, Nicholson and Carlise descubrieron la posibilidad de romper electrolíticamente la molécula de agua. A comienzos del siglo XX ya existían más de 400 electrolizadores industriales en operación [10]. El periodo comprendido entre 1920-1970 fue la "edad de oro" para el desarrollo de la tecnología de la electrólisis del agua, siendo la época en la que se desarrollaron la mayoría de los diseños tradicionales, respondiendo a las necesidades de hidrógeno y oxígeno en la industria [11]. En 1939 comenzó a operar la primera gran planta de electrólisis de agua con una capacidad de 10000 Nm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>/h. Unos años más tarde, en 1948, Zdansky/Lonza construyeron el primer electrolizador industrial presurizado. En la década de los años 1970, el desarrollo de los electrolizadores de tipo PEM ofreció diversas ventajas frente a los electrolizadores alcalinos. Su uso estuvo limitado a la producción de pequeñas cantidades de oxígeno e hidrógeno debido al uso de materiales caros y su tiempo de vida útil [3]. La historia continúa hasta nuestros días con la creación de membranas de intercambio protónico por empresas como la DuPont [12].

El proceso de electrólisis consiste en la rotura de la molécula de agua mediante el aporte de una corriente eléctrica a través de una celda que contiene dos electrodos inertes en un medio conductor, el electrolito. Como se observa en la Figura 2.1, la corriente continua se aplica para mantener el balance eléctrico y los electrones fluyen desde el terminal negativo de la fuente hacia el cátodo, donde los electrones reaccionan con los protones (H<sup>+</sup>) produciendo hidrógeno. Para mantener el balance de la carga eléctrica, los iones hidróxidos (OH<sup>-</sup>) pasan a través del electrolito hacia el ánodo, donde se produce el oxígeno y se ceden electrones que fluyen hacia el terminal positivo de la fuente de corriente continua. El electrolito suele estar formado por iones con una elevada movilidad [13]. Los electrolitos utilizados en la electrólisis del agua convencional son el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> cuando se realiza la electrólisis en medio ácido y KOH o NaOH para la electrólisis alcalina [14]. A nivel industrial se prefiere el uso de electrolitos alcalinos porque causan menores problemas de corrosión y permiten el uso de materiales más baratos que los utilizados en electrolizadores ácidos [10]. El KOH es preferible sobre el NaOH por su mayor conductividad [15]. Para separar el ánodo del cátodo y los gases producidos no se vuelvan a juntar se utiliza un diafragma. En las primeras celdas de electrólisis desarrolladas se utilizaban diafragmas de asbestos que hoy en día están prohibidos por su efecto nocivo sobre la salud. En la actualidad los diafragmas suelen ser membranas cerámicas o poliméricas.

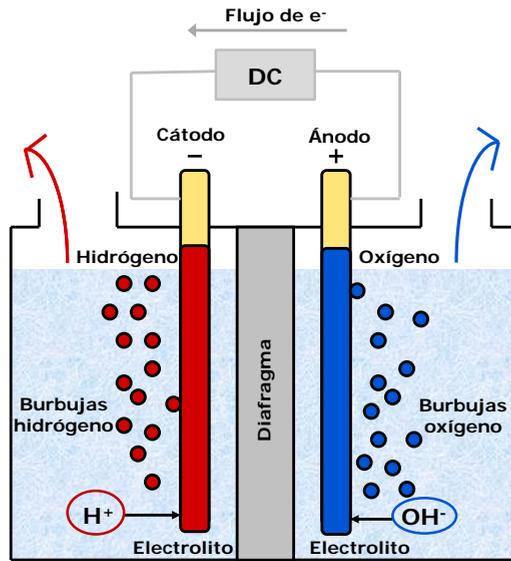
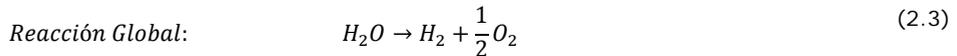
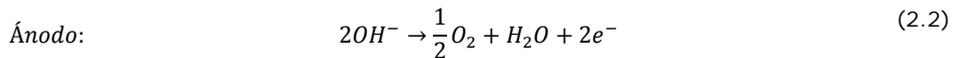
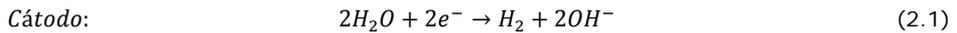


Figura 2.1. Esquema de un sistema típico de electrólisis del agua.

Bajo condiciones alcalinas las reacciones que tienen lugar son:



Tal y como se observa en la reacción (2.3), el proceso global es la producción de hidrógeno y oxígeno a partir del agua.

Industrialmente, los electrolizadores alcalinos operan entre 65 y 80 °C y su eficiencia está sólo en torno al 60-65 %, debido a que las burbujas de gas dificultan el movimiento de los iones. Por eso, uno de los principales objetivos para mejorar esta tecnología es aumentar la eficiencia. El uso de electrodos porosos apropiados, que favorezcan el movimiento de los iones puede aumentar dicha eficiencia hasta cerca del 80 % [16,17]. Además es primordial disminuir los costes de implantación y operación. Esto se puede conseguir principalmente mediante dos vías. La primera, relativa a los materiales de los electrodos, consiste en eliminar los materiales nobles en los electrodos (metales preciosos) sustituyéndolos por materiales más baratos y extendiendo su vida media mediante el uso de electrodos con una elevada estabilidad electroquímica. La segunda vía, teniendo en cuenta que dos tercios de los costes de producción de hidrógeno se deben al consumo de electricidad, sería reducir el consumo energético.

Los costes de producción de hidrógeno mediante electrólisis dependen en gran medida de los costes de la electricidad y por tanto pueden fluctuar con las fluctuaciones del precio de ésta. En la actualidad el precio de la electricidad está en torno a 0.101 €/KWh lo que supone un coste superior a 5 €/kg de hidrógeno [18].

## 2.2. Analogía eléctrica de las celdas de electrólisis

Para que tenga lugar la reacción electroquímica en una celda de electrólisis es necesario vencer una serie de barreras con la suficiente energía eléctrica. Estas barreras incluyen la resistencia eléctrica del circuito, las energías de activación para que se produzcan las reacciones electroquímicas en la superficie de los electrodos, disponibilidad de superficie de electrodo, que se puede encontrar parcialmente ocluida por las burbujas formadas y la resistencia al movimiento de los iones a través de la disolución.

La Figura 2.2 representa las resistencias presentes en un sistema típico de electrólisis. La primera de estas resistencias,  $R_1$ , es la resistencia eléctrica del circuito externo incluyendo los cables y las conexiones del ánodo.  $R_{ánodo}$  se debe al sobrepotencial de la reacción de evolución del oxígeno en la superficie del ánodo.  $R_{burbujas,O_2}$  es la resistencia debida a que el ánodo está parcialmente cubierto por las burbujas de oxígeno, impidiendo el contacto entre el ánodo y el electrolito. Las resistencias debidas al transporte de cargas en el electrolito y en la membrana se han denotado como  $R_{iones}$  y  $R_{membrana}$  respectivamente. Del mismo modo,  $R_{burbujas,H_2}$  es debida al bloqueo de la superficie del cátodo por las burbujas de hidrógeno.  $R_{cátodo}$  es la resistencia debida al sobrepotencial de la reacción de evolución de hidrógeno y  $R'_1$  es la resistencia eléctrica de los cables y conexiones del cátodo. Por tanto, la resistencia total se puede expresar mediante la ecuación (2.4):

$$R_{total} = R_1 + R_{ánodo} + R_{burbujas,O_2} + R_{iones} + R_{membrana} + R_{burbujas,H_2} + R_{cátodo} + R'_1 \quad (2.4)$$

Estas resistencias, en los sistemas de electrólisis se pueden clasificar en tres categorías: resistencias eléctricas, resistencias de reacción y resistencias de transporte.

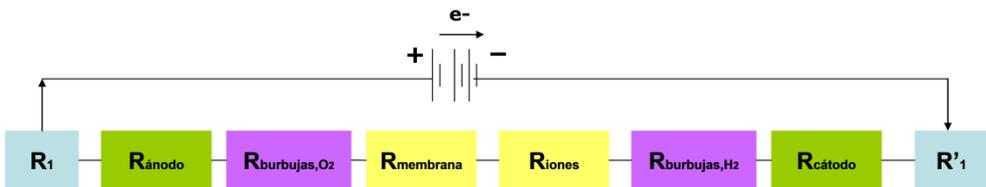


Figura 2.2. Analogía de resistencias eléctricas en un sistema de electrólisis.

Las resistencias eléctricas se pueden calcular a partir de la ley de Ohm (2.5) [13], donde  $I$  es la intensidad obtenida al aplicar un voltaje  $U$ ; o a partir de la ecuación física (2.6), en la que  $L$ ,  $\kappa$  y  $A$  son la longitud, la conductividad específica y el área transversal del conductor respectivamente.  $R_1$  y  $R'_1$  pertenecen a esta categoría y se suelen englobar en una única resistencia,  $R_{cir}$ .

$$R = \frac{U}{I} \quad (2.5)$$

$$R = \frac{L}{\kappa A} \quad (2.6)$$

Las resistencias relacionadas con el transporte son resistencias físicas que se producen durante el proceso de electrólisis, como el recubrimiento de los electrodos por las burbujas de gas, la resistencia a la transferencia de los iones en el electrolito o la resistencia al paso a través de la membrana usada para separar los gases de oxígeno e hidrógeno.  $R_{burbujas, O_2}$ ,  $R_{iones}$ ,  $R_{membrana}$  y  $R_{burbujas, H_2}$  están consideradas como resistencias de transporte.

Ambas resistencias, las eléctricas y las de transporte, generan calor de acuerdo con la ley de Joule [13] y los fenómenos de transporte [19] y de ahí las bajas eficiencias de los sistemas de electrólisis. La pérdida de energía debida a estas resistencias también es conocida como "caída óhmica" [20].

Las resistencias de reacción se deben a los sobrepotenciales requeridos para superar las energías de activación para las reacciones de formación del oxígeno y el hidrógeno en las superficies del ánodo y el cátodo, respectivamente. Estas resistencias son inherentes a las reacciones y determinan la cinética de las reacciones electroquímicas [21]. Dependen de la superficie activa de los electrodos empleados.  $R_{ánodo}$  y  $R_{cátodo}$  son resistencias de reacción.

Claramente cualquier esfuerzo para mejorar la eficiencia de la electrólisis del agua y el rendimiento del sistema debe incluir el entendimiento de estas resistencias y de cómo minimizarlas.

### 2.3. Aspectos termodinámicos

Como en cualquier otra reacción química, es necesario tener en cuenta ciertos aspectos termodinámicos de la rotura electroquímica de la molécula de agua, como la variación de entalpía o la variación de energía libre de Gibbs, que permitan establecer la cantidad de energía eléctrica que se debe aplicar, en forma de potencial de celda.

El potencial de celda teórico que viene dado por la termodinámica del sistema nunca es suficiente para que la electrólisis del agua se produzca a una velocidad aceptable para la producción de hidrógeno por lo que será necesario aplicar siempre un sobrepotencial. Además, en función de la temperatura y del potencial real aplicado, es posible realizar la electrólisis del agua en condiciones exotérmicas o endotérmicas, absorbiendo calor del medio, pudiendo hablar de distintos tipos de eficiencias de electrólisis que se comentaran en este apartado.

### 2.3.1. Potencial de celda teórico

El agua es una de las sustancias más estables termodinámicamente presentes en la naturaleza y por tanto es muy costoso descomponer la molécula en los componentes que la forman, el oxígeno y el hidrógeno. Para que esto se produzca es necesario aplicar como mínimo el potencial de celda en el equilibrio  $E^{\circ}$ , que viene dado por la ecuación (2.7) [22]:

$$E^{\circ} = E_{\text{ánodo}}^{\circ} - E_{\text{cátodo}}^{\circ} \quad (2.7)$$

donde  $E_{\text{ánodo}}^{\circ}$  hace referencia al potencial de la semi-reacción de oxidación que tiene lugar en el ánodo, que es la formación de oxígeno gaseoso, en condiciones estándar ( $E_{\text{ánodo}}^{\circ} = 1.229 \text{ V}$ ) y  $E_{\text{cátodo}}^{\circ}$  al potencial de la semi-reacción de reducción en el cátodo, la de formación de hidrógeno, en condiciones estándar ( $E_{\text{cátodo}}^{\circ} = 0 \text{ V}$ ).

La ecuación (2.8) relaciona la variación de energía libre de Gibbs,  $\Delta G$ , de la reacción electroquímica con el potencial de celda:

$$\Delta G = nFE^{\circ} \quad (2.8)$$

donde  $n$  es el número de moles de electrones transferidos en la reacción y  $F$  es la constante de Faraday (96485 C/eq). Como se deduce de la ecuación (2.7), el potencial de equilibrio o potencial reversible,  $E^{\circ}$ , para la descomposición del agua a 25 °C es de 1.229 V, mientras que la energía libre de Gibbs de la reacción de descomposición del agua tiene un valor de 237.2 kJ/mol [23]. Este valor corresponde a la mínima cantidad de energía eléctrica necesaria para producir hidrógeno a partir de la electrólisis. La  $\Delta G$  de una reacción también puede escribirse según la ecuación (2.9):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.9)$$

donde  $\Delta H$  y  $\Delta S$  son, respectivamente, la variación de entalpía y de entropía de la reacción electroquímica, y T es la temperatura. Para reacciones de celda espontáneas,  $T\Delta S > \Delta H$ , implicando que  $\Delta G < 0$ . Aunque en la electrólisis del agua un líquido se convierte en dos

gases, lo que supone un gran aumento en la entropía del sistema ( $\Delta S^\circ = 0.163 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$ ), el valor de entalpía es muy elevado,  $285.8 \text{ kJ/mol } H_2$  a  $25^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$ , lo que hace que la rotura de la molécula de agua en sus dos componentes gaseosos sea termodinámicamente desfavorable y se produzca únicamente cuando se aplica una energía eléctrica adicional.

Si se aplica únicamente el potencial reversible a la celda, la reacción ocurre de forma muy lenta. Es necesario aplicar un sobrepotencial,  $\eta$ , que pueda vencer la energía de activación de la reacción, su baja velocidad y la formación de burbujas [21,24]. De acuerdo con las resistencias mencionadas en el apartado anterior, es necesario también, aportar energía adicional para mejorar la movilidad de los iones y para vencer tanto la resistencia de la membrana como la del circuito externo. Esta energía extra requerida se engloba como una caída de potencial,  $IR_{celda}$ , (donde  $I$  es la corriente que atraviesa la celda y  $R_{celda}$  es la suma de las resistencias eléctricas de la celda, que depende de las propiedades del electrolito, la forma de los electrodos y el diseño de la celda). El potencial de celda,  $E_{celda}$ , se puede obtener mediante la ecuación (2.10). Los valores típicos de potencial de celda en la electrólisis del agua a escala industrial están en torno a  $1.8\text{-}2.2 \text{ V}$  a una densidad de corriente de  $1000\text{-}3000 \text{ A/m}^2$  [25].

$$E_{celda} = E_{ánodo} + E_{cátodo} + \sum \eta + IR_{celda} \quad (2.10)$$

El sobrepotencial total es la suma de los sobrepotenciales para las reacciones de evolución del hidrógeno y del oxígeno, de la diferencia de concentración en el electrolito y de la formación de burbujas. La suma de los sobrepotenciales se puede calcular mediante la ecuación (2.11), donde  $j$  es la densidad de corriente (intensidad de corriente dividida entre el área del electrodo). Tanto el sobrepotencial como la caída óhmica aumentan con la densidad de corriente y pueden ser considerados como causas de ineficiencia de la electrólisis, ya que se produce pérdida de energía eléctrica en forma de calor.

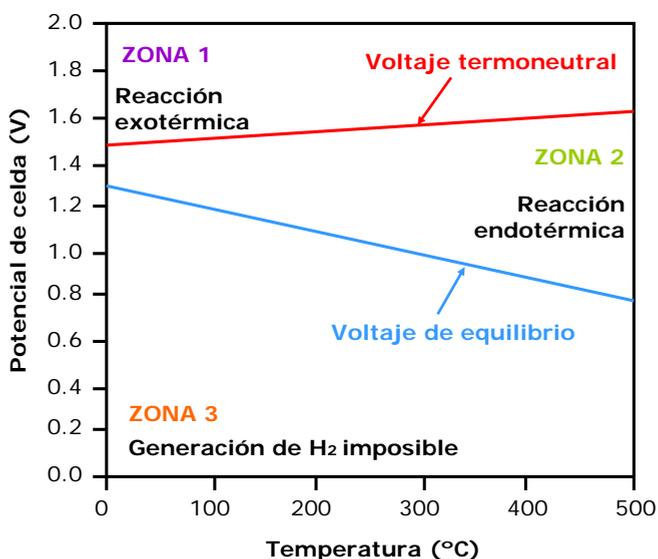
$$\sum \eta = |\eta_{ánodo}(j)| + |\eta_{cátodo}(j)| \quad (2.11)$$

En la Figura 2.3 se muestra la relación entre el potencial de celda del electrolizador y la temperatura de operación [26,27]. El plano potencial de celda-temperatura está dividido en tres zonas por las líneas del voltaje de equilibrio y la línea de voltaje termoneutral. El voltaje de equilibrio o reversible es el potencial mínimo teórico necesario para la disociación de la molécula de agua por electrólisis, por debajo del cual la electrólisis del agua no ocurre y está relacionado con la variación de energía libre de Gibbs de la reacción como se muestra en la ecuación (2.12). El voltaje de equilibrio disminuye al aumentar la temperatura. El voltaje termoneutral es el potencial correspondiente a las condiciones adiabáticas, es decir, cuando el sistema no absorbe ni cede calor. A  $25^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$  este potencial tiene un valor de  $1.482 \text{ V}$ . Este voltaje está relacionado con la entalpía de la reacción, ecuación (2.13).

$$E_{rev} = \frac{\Delta G}{nF} \quad (2.12)$$

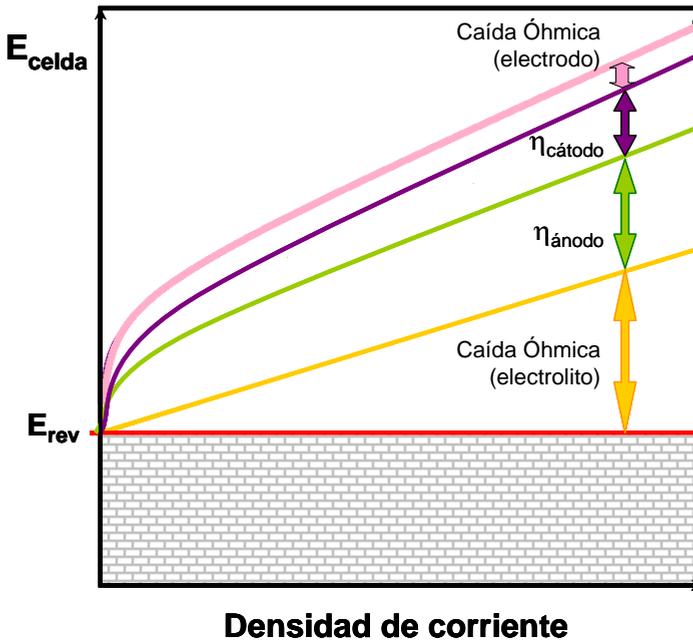
$$E_{tn} = \frac{\Delta H}{nF} \quad (2.13)$$

Por tanto, si se aplica un potencial por debajo del voltaje termoneutral, la reacción será endotérmica; mientras que si se aplica un voltaje por encima del termoneutral, la reacción será exotérmica. El voltaje termoneutral incluye los sobrepotenciales de los electrodos, que sólo dependen de la temperatura ligeramente. Por eso, la línea del voltaje termoneutral sólo presenta un ligero aumento con la temperatura. Si la electrólisis se produce en la zona 2, entre ambas líneas, la reacción es endotérmica. Por tanto, se produce la generación de H<sub>2</sub> con la absorción de calor del medio, lo que es lo más favorable económicamente. Para potenciales por encima del potencial termoneutral, la reacción es exotérmica y por tanto parte de la energía eléctrica aplicada se pierde en forma de calor.



**Figura 2.3.** Potencial de celda para la producción de hidrógeno por electrólisis del agua en función de la temperatura.

Además de la influencia de la temperatura, el potencial de celda también depende de la densidad de corriente [14]. Como se observa en la Figura 2.4, los sobrepotenciales de las reacciones de evolución del oxígeno y del hidrógeno son las principales fuentes de resistencias de reacción. La resistencia debida a la caída óhmica en el electrolito también aumenta con la densidad de corriente, como ya se ha comentado anteriormente, esta resistencia incluye la resistencia debida a las burbujas, al diafragma y a la transferencia de los iones.



**Figura 2.4.** Potencial de celda de la producción de hidrógeno mediante electrólisis en función de la densidad de corriente.

### 2.3.2. Eficiencia de la celda

La eficiencia energética se define normalmente como el porcentaje de la energía obtenida en función de la energía aportada. Sin embargo, en electrólisis, hay varias maneras de definir la eficiencia, dependiendo de la forma en la que esté diseñado el sistema.

Generalmente, en electroquímica, se define la eficiencia de voltaje, que para una celda de electrólisis se podría calcular mediante la ecuación (2.14) [27,28].

$$\varepsilon(\%) = \frac{(E_{\text{ánodo}} - E_{\text{cátodo}})}{E_{\text{celda}}} \cdot 100 \quad (2.14)$$

El significado físico de esta ecuación es la proporción de voltaje efectivo para la descomposición del agua entre el voltaje total aplicado a la celda.

Hay otras dos eficiencias que se calculan a partir de los cambios de energía de la reacción de electrólisis, que son la "eficiencia Farádica" y la "eficiencia térmica". Estas eficiencias utilizan la variación de energía de Gibbs y de entalpía de la reacción de descomposición del agua como energía de entrada, respectivamente; y esta energía teórica más las pérdidas como salida como se muestra en las ecuaciones (2.15) y (2.16).

$$\eta_{Farádica} = \frac{\Delta G}{\Delta G + Pérdidas} = \frac{E_{rev}}{E_{celda}} \quad (2.15)$$

$$\eta_{térmica} = \frac{\Delta H}{\Delta H + Pérdidas} = \frac{E_{tn}}{E_{celda}} \quad (2.16)$$

El significado físico de la ecuación (2.15) es el porcentaje de energía teórico necesario para forzar la ruptura de la molécula de agua al potencial real de la celda, por tanto es una medida de eficiencia pura desde el punto de vista del potencial de celda. Los valores de eficiencia Farádica son siempre menores que 1, puesto que siempre existen pérdidas. Por otro lado, la ecuación (2.16) representa el voltaje adicional, por encima del de equilibrio, que es necesario para mantener el balance térmico. La eficiencia térmica puede tomar valores mayores que 1 si el sistema está operando en la zona endotérmica (Zona 2 de la Figura 2.3) y absorbe calor del ambiente.

De las expresiones anteriores se puede concluir que hay dos formas de aumentar la eficiencia energética: una es reducir termodinámicamente la energía necesaria para romper la molécula de agua, aumentando la temperatura o la presión de operación. La otra es reducir las pérdidas en la celda mediante la disminución de las resistencias del sistema.

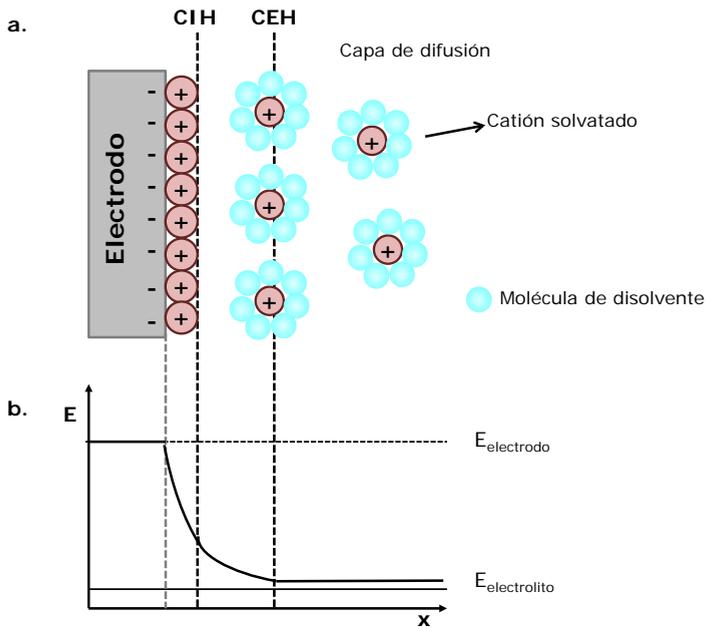
## 2.4. Aspectos cinéticos

La velocidad de la reacción en el electrodo, determinada a partir de la densidad de corriente, depende de:

- ✦ La naturaleza y el pretratamiento de la superficie del electrodo.
- ✦ La composición del electrolito adyacente al electrodo, ya que los iones presentes en el electrolito cercanos a la superficie del electrodo forman capas conocidas como “doble capa” [13].
- ✦ El potencial de electrodo, caracterizado por el sobrepotencial de la reacción.

El estudio de la cinética busca establecer una relación macroscópica entre la densidad de corriente, el sobrepotencial y la concentración del electrolito en las inmediaciones de la superficie del electrodo [29].

La doble capa se representa en la Figura 2.5.a. La acumulación de iones forma dos capas móviles de moléculas de disolvente y especies adsorbidas. La más cercana a la superficie del electrodo es relativamente ordenada y se denomina capa interna de Helmholtz (CIH). La segunda capa, menos ordenada, se conoce como capa externa de Helmholtz (CEH) [30]. Las cargas eléctricas en la superficie del electrodo están en equilibrio con las cargas opuestas en la vecindad del electrodo. La distribución del potencial en función de la distancia desde la superficie del electrodo se representa en la Figura 2.5.b. En ella se puede observar que existen diferencias de potencial entre la superficie del electrodo y la disolución debido a la existencia de la doble capa [23].



**Figura 2.5.** Figura esquemática de **a.** la doble capa eléctrica y **b.** la distribución de potencial cerca de la superficie del electrodo.

El fenómeno de la formación de la doble capa es un proceso no farádico [23]. Esto conduce a un comportamiento capacitivo de las reacciones en el electrodo, que se debe de tener en cuenta para determinar la cinética.

La velocidad global de la reacción de electrólisis puede expresarse por medio de la ley de Faraday. El número de moles de especies electrolizadas,  $N$ , es directamente proporcional a la carga eléctrica aportada como expresa la ecuación (2.17):

$$N = \frac{Q}{nF} \quad (2.17)$$

donde  $Q$  es la carga total transferida durante la reacción, en Culombios y  $n$  es el número estequiométrico de electrones consumido en las reacciones en el electrodo.

De este modo, la velocidad de electrólisis se obtiene diferenciando respecto al tiempo la expresión anterior tal y como se muestra en la ecuación (2.18):

$$r = \frac{dN}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{Q}{nF} \right) = \frac{1}{nF} \cdot \frac{dQ}{dt} \quad (2.18)$$

$dQ/dt$  se denota como corriente farádica,  $I$  [21].

Generalmente es necesario tener en cuenta el área sobre la cual tiene lugar la reacción y por tanto la velocidad de reacción vendrá expresada en función de la densidad de corriente,  $j=I/A_e$ , como se indica en la ecuación (2.19):

$$r = \frac{I}{nFA_e} = \frac{j}{nF} \quad (2.19)$$

El coeficiente cinético de una reacción química se expresa en general mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.20)$$

donde,  $E_a$  es la energía de activación,  $kJ/mol$ ;  $A$  es el factor de frecuencia,  $R$  la constante de los gases ( $8.314 J/mol \cdot K$ ) y  $T$  la temperatura a la que tiene lugar la reacción. Aunque la ecuación está simplificada, revela la relación entre la energía de activación y el coeficiente cinético.

Para una reacción de una única etapa en la que sólo se intercambia un electrón, la relación entre la densidad de corriente, la composición del electrolito y el potencial viene dada por la ecuación de Butler-Volmer (2.21) [31]:

$$j = j_{cátodo} - j_{ánodo} = FA_e k^0 (C_O(0, t) e^{-\alpha f(E-E^0)} - C_R(0, t) e^{f(1-\alpha)(E-E^0)}) \quad (2.21)$$

donde  $A_e$  es la superficie del electrodo, a través de la cual pasa la corriente,  $k^0$  es coeficiente cinético estándar,  $\alpha$  hace referencia al coeficiente de transferencia de carga que toma valores entre 0 y 1 para una reacción de un electrón,  $f$  es la relación  $F/RT$ ;  $t$  y  $O$

entre paréntesis son, respectivamente, el tiempo específico al cual se produce la corriente y la distancia desde el electrodo. Para la semireacción catódica,  $C_O(0,t)$  es la concentración de especies de reacción en el cátodo en estado oxidado, mientras que  $C_R(0,t)$  es la concentración de los productos de reacción en estado reducido.

Cuando no existe limitación por la transferencia de masa, la ecuación de Butler-Volmer se puede simplificar a:

$$j = j_0(e^{-\alpha f\eta} - e^{f(1-\alpha)\eta}) \quad (2.22)$$

donde  $j_0$  se conoce como densidad de corriente de intercambio [29], la cual es la corriente de la reacción reversible de descomposición del agua. A partir de la simplificación anterior se puede obtener el sobrepotencial,  $\eta$ , de cada reacción. En ausencia de limitación por transferencia de masa y a altos sobrepotenciales, uno de los términos de la ecuación (2.22) puede ser despreciado. Por ejemplo, a grandes sobrepotenciales negativos,  $e^{-\alpha f\eta} \gg e^{f(1-\alpha)f\eta}$  y la relación entre la corriente y el sobrepotencial se puede expresar mediante la ecuación de Tafel [32]:

$$\eta = a + b \log j \quad (2.23)$$

donde  $a = (2.3RT)/(\alpha F) \log j_0$  y  $b = (-2.3RT)/(\alpha F)$ .

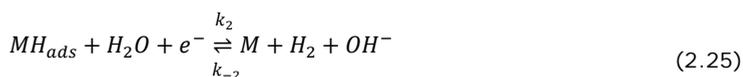
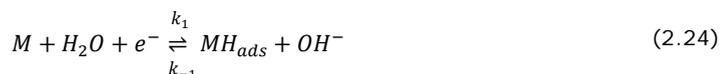
La relación lineal entre el sobrepotencial y el logaritmo de la densidad de corriente está caracterizado mediante la pendiente,  $b$ , y la densidad de corriente de intercambio,  $j_0$ . La pendiente es conocida normalmente como pendiente de Tafel. Ambos parámetros se utilizan comúnmente como datos cinéticos para comparar electrodos en electroquímica.

Del análisis anterior se obtiene que la velocidad de la electrólisis se puede expresar mediante la corriente o la densidad de corriente. Además la corriente se puede expresar mediante  $j_0$ , que es la corriente asociada con la reacción reversible en la superficie de los electrodos. La velocidad de reacción también está directamente relacionada con el sobrepotencial, que depende de varios factores. Uno de estos factores es la energía de activación,  $E_a$ , que está fuertemente relacionado con el material del electrodo, de ahí la importancia del desarrollo de materiales con bajos sobrepotenciales y energías de activación para las reacciones electroquímicas.

## 2.5. Reacción de evolución de hidrógeno (REH)

La reacción de evolución de hidrógeno (REH) es una de las reacciones electroquímicas más estudiadas porque tiene lugar a través de un número limitado de etapas de reacción con un único producto intermedio de reacción [33,34]. Existen numerosas investigaciones sobre la cinética de esta reacción sobre níquel en disoluciones alcalinas [27,35,36]. Es importante entender el mecanismo y la cinética de la REH para el diseño de nuevos materiales [37].

Siguiendo el enfoque clásico, se asume que la REH en medio alcalino tiene lugar a través de un mecanismo que incluye la descarga de una molécula de agua en un sitio activo de la superficie (reacción de Volmer (2.24)), seguido de una desorción electroquímica (reacción de Heyrovsky (2.25)) o de una recombinación química (reacción de Tafel (2.26)) [27]. La etapa determinante de la velocidad de reacción (*rds*) queda establecida mediante la fuerza de la unión del hidrógeno a la superficie del metal. Además la naturaleza del sustrato determina el balance energético y el mecanismo de la reacción [32,35].



donde  $k_i$  y  $k_{-i}$  son los coeficientes cinéticos de las reacciones directa e inversa, respectivamente, de cada una de las tres etapas, que incluyen las concentraciones de  $OH^-$  y  $H_2O$  y la presión de  $H_2$ .  $M$  hace referencia a un sitio libre en la superficie del metal y  $MH_{ads}$  es la superficie de metal ocupada por átomos de hidrógeno adsorbidos. Las velocidades de reacción de las tres etapas están relacionadas con el grado de recubrimiento de la superficie de  $MH_{ads}$ ,  $\theta$ , mediante las expresiones:

$$r_1 = k_1(1 - \theta)e^{-\frac{\beta_1 F \eta}{RT}} - k_{-1}\theta e^{\frac{\beta_1 F \eta}{RT}} \quad (2.27)$$

$$r_2 = k_2\theta e^{-\frac{\beta_2 F \eta}{RT}} - k_{-2}(1 - \theta)e^{\frac{\beta_2 F \eta}{RT}} \quad (2.28)$$

$$r_3 = k_3\theta^2 - k_{-3}(1 - \theta)^2 \quad (2.29)$$

donde  $\beta$  es el factor de simetría.

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 la reacción (2.24) disminuye a medida que el grado de recubrimiento de H,  $\theta$ , aumenta y, por tanto la fracción de sitios libres,  $(1-\theta)$ , disminuye. Cuando  $\theta$  es suficientemente elevado, el número de colisiones de moléculas de H<sub>2</sub>O sobre los intermedios de adsorción  $MH_{ads}$  es significativo, produciéndose la desorción electroquímica (2.25). Normalmente, cuando se alcanza el estado estacionario,  $\theta$  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 y la reacción de descarga sobre la pequeña área disponible del metal empleado como electrodo tiene lugar en paralelo a la reacción de descarga, ambas a la misma velocidad. En el mecanismo de Volmer-Tafel las reacciones se llevan a cabo de forma consecutiva, produciéndose la reacción de combinación (2.26) a una velocidad proporcional a  $\theta^2$ . 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 H<sub>2</sub>, alcanzándose el estado estacionario de la REH.

### **2.5.1. Determinación de la etapa controlante de la velocidad (*rds*) de la REH**

Es interesante determinar que etapa controla la velocidad global de la REH sobre los electrodos puesto que en función de cual es esta reacción es más conveniente tener un tipo de estructura u otra. Cuando la reacción de adsorción de hidrógeno, (2.24) es la etapa controlante, los materiales con más poros y cavidades en su estructura favorecen la transferencia de electrones y crean más centros activos para la adsorción de hidrógeno. Mientras que si la velocidad de reacción depende de las reacciones de desorción, ya sea electroquímica (2.25) o química (2.26), las propiedades físicas como la rugosidad o la perforación previenen el crecimiento de burbujas y aumentan la transferencia de carga mediante la adición de una mayor superficie de reacción, aumentando consecuentemente la velocidad de la electrólisis.

Un aumento del sobrepotencial de la reacción conduce a un cambio en el mecanismo de la REH. Por lo tanto la *rds* puede cambiar en función del rango de potencial aplicado. Cuando el sobrepotencial es bajo, la transferencia de carga no es tan rápida como la desorción y en ese caso la adsorción de hidrógeno es la *rds*. Por el contrario, cuando el potencial es suficientemente elevado, la desorción de hidrógeno se convierte en la etapa controlante.

A continuación, se presenta el desarrollo teórico que permite estimar la *rds* del proceso de evolución de hidrógeno, conociendo el valor de la pendiente de Tafel, *b*, y el grado de recubrimiento,  $\theta$  [32,38,39]. Para ello, es necesario realizar las siguientes suposiciones [32,38]:

- ❖ La adsorción del H tiene lugar de acuerdo a la isoterma de Langmuir.
- ❖ El factor de simetría se asume  $\beta_1 = \beta_2 = 0.5$ , 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.

### 2.5.1.1. Reacción de Volmer *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. Volviendo a la expresión (2.27), si las etapas siguientes (Heyrovsky o Tafel) son siempre más rápidas comparadas con la de Volmer,  $\theta$  debe ser pequeño y  $(1 - \theta) \rightarrow 1$ . Por tanto, la velocidad de reacción se simplifica a la ecuación (2.30):

$$r_1 = k_1 e^{\frac{-\beta_1 F \eta}{RT}} \quad (2.30)$$

Teniendo en cuenta la relación entre la velocidad de la reacción y la densidad de corriente (2.19), se puede expresar la densidad de corriente, *j*, para este mecanismo como:

$$j_1 = F \cdot r_1 = F k_1 e^{\frac{-\beta_1 F \eta}{RT}} \quad (2.31)$$

Aplicando logaritmos y expresando en función del sobrepotencial:

$$\eta = \frac{2.303RT}{\beta_1 F} \log F k_1 - \underbrace{\frac{2.303RT}{\beta_1 F}}_b \log j_1 \quad (2.32)$$

Tomando la definición de la pendiente de Tafel de la expresión anterior y sustituyendo valores, teniendo en cuenta la suposición  $\beta_1 = 0.5$ , para una temperatura de 25°C, se tiene que:

$$b = \frac{2.303RT}{\beta_1 F} = \frac{2.303 \cdot 8.314 \cdot (273.15 + 25)}{0.5 \cdot 96485} = 0.118 \text{ V/dec} \quad (2.33)$$

y, comparando la  $b$  de la expresión (2.33) con la definida en la expresión (2.23) del apartado anterior, se obtiene:

$$\alpha = 0.5 \quad (2.34)$$

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

### 2.5.1.2. Reacción de Heyrovsky *rd*s

La velocidad de la reacción de la ecuación directa de Heyrovsky viene dada por la ecuación:

$$r_2 = k_2 \theta e^{\frac{-\beta_2 F \eta}{RT}} \quad (2.35)$$

que expresada en función de la densidad de corriente es:

$$j_2 = F k_2 \theta e^{\frac{-\beta_2 F \eta}{RT}} \quad (2.36)$$

Bajo el supuesto de que la desorción electroquímica es la *rd*s, 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,

$$r_1 = r_{-1} \Rightarrow k_1 (1 - \theta) e^{\frac{-\beta_1 F \eta}{RT}} = k_{-1} \theta e^{\frac{(1-\beta_1) F \eta}{RT}} \quad (2.37)$$

Desarrollando la expresión (2.37), es posible determinar el grado de recubrimiento,  $\theta$ :

$$\frac{\theta}{(1 - \theta)} = K e^{\frac{-F \eta}{RT}} \quad (2.38)$$

$$\theta = \frac{K e^{\frac{-F \eta}{RT}}}{1 + K e^{\frac{-F \eta}{RT}}} \quad (2.39)$$

donde  $K$  representa el cociente de las constantes de velocidad directa e inversa de la reacción de Volmer. Sustituyendo en la ecuación (2.36), la densidad de corriente del proceso puede escribirse:

$$j_2 = Fk_2 \frac{K e^{-\frac{F\eta}{RT}} e^{-\frac{\beta_2 F\eta}{RT}}}{1 + K e^{-\frac{F\eta}{RT}}} \quad (2.40)$$

La ecuación (2.38) puede simplificarse para los siguientes casos:

❖  $\theta \ll 1$

En este supuesto, el término  $(1-\theta)$  de la expresión (2.38) tiende a 1 y, entonces, puede escribirse que:

$$\theta = K e^{-\frac{F\eta}{RT}} \quad (2.41)$$

Sustituyendo la ecuación (2.41) en la (2.36) se tiene:

$$j_2 = Fk_2 K e^{-\frac{F\eta}{RT}} e^{-\frac{\beta_2 F\eta}{RT}} = Fk_2 K e^{-\frac{(1+\beta_2)F\eta}{RT}} = C e^{-\frac{(1+\beta_2)F\eta}{RT}} \quad (2.42)$$

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

Aplicando logaritmos sobre la expresión (2.42) y reordenando términos para expresar en función del sobrepotencial, se obtiene:

$$\eta = \frac{2.303RT}{(1+\beta_2)F} \log C - \frac{2.303RT}{(1+\beta_2)F} \log j_2 \quad (2.43)$$

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

$$b = \frac{2.303RT}{(1+\beta_2)F} = \frac{2.303 \cdot 8.314 \cdot (273.15 + 25)}{(1 + 0.5) \cdot 96485} = 0.039 \text{ V/dec} \quad (2.44)$$

tomando el coeficiente de transferencia un valor de:

$$\alpha = 1.5 \quad (2.45)$$

❖  $\theta \rightarrow 1$

A altos valores del grado de recubrimiento las colisiones de las moléculas de  $H_2O$  sobre los intermedios de adsorción  $MH_{ads}$  llegan a ser significativas. En este caso, la reacción de descarga (Volmer) 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 [39]:

$$r_1 = r_2 \Rightarrow k_1(1 - \theta)e^{\frac{-\beta_1 F \eta}{RT}} = k_2 \theta e^{\frac{-\beta_2 F \eta}{RT}} = k_2 \frac{K e^{\frac{-F \eta}{RT}}}{1 + K e^{\frac{-F \eta}{RT}}} e^{\frac{-\beta_2 F \eta}{RT}} \quad (2.46)$$

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

$$j_2 = F k_2 \frac{k_1}{k_2 + k_1} e^{\frac{-\beta_2 F \eta}{RT}} = D e^{\frac{-\beta_2 F \eta}{RT}} \quad (2.47)$$

Aplicando logaritmos y expresando en función del sobrepotencial:

$$\eta = \frac{2.303RT}{\beta_2 F} \log D - \underbrace{\frac{2.303RT}{\beta_2 F}}_b \log j_2 \quad (2.48)$$

Por tanto, para una temperatura de 25°C, sustituyendo valores en la pendiente de Tafel definida en la ecuación (2.48), se tiene que:

$$b = \frac{2.303RT}{\beta_2 F} = \frac{2.303 \cdot 8.314 \cdot (273.15 + 25)}{0.5 \cdot 96485} = 0.118 \text{ V/dec} \quad (2.49)$$

y, comparando la  $b$  de la expresión (2.23) con la de la expresión (2.49):

$$\alpha = 0.5 \quad (2.50)$$

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

### 2.5.1.3. Reacción de Tafel *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 directa de Tafel:

$$r_3 = k_3 \theta^2 \quad (2.51)$$

que, en función de la densidad de corriente es:

$$j_3 = 2F k_3 \theta^2 \quad (2.52)$$

El grado de adsorción irá creciendo, puesto que el producto  $k_3\theta^2$  es relativamente bajo, y es posible que no alcance la velocidad de la reacción de descarga hasta que  $\theta > 0.01$  (aunque  $< 0.5$ ) [39]. Del mismo modo que en el apartado anterior, la reacción de Volmer se encuentra en pseudo-equilibrio. Por tanto, sustituyendo la ecuación (2.39) en la (2.52) se tiene que:

$$j_3 = 2Fk_3 \left( \frac{K e^{-\frac{F\eta}{RT}}}{1 + K e^{-\frac{F\eta}{RT}}} \right)^2 \quad (2.53)$$

Esta expresión puede simplificarse para grados de adsorción bajos, del mismo modo que se realizó en el caso de Heyrovsky como *rds*. En este supuesto ( $\theta \ll 1$ ), la ecuación (2.38) puede simplificarse a la (2.41) y, sustituyendo esta última en la expresión de la velocidad (2.52), se tiene:

$$j_3 = 2Fk_3K^2 e^{-\frac{2F\eta}{RT}} = G e^{-\frac{2F\eta}{RT}} \quad (2.54)$$

siendo  $G$  una constante a una temperatura dada en el electrolito considerado. Aplicando logaritmos sobre la expresión (2.54) se obtiene:

$$\eta = \frac{2.303RT}{2F} \log G - \underbrace{\frac{2.303RT}{2F}}_b \log j_3 \quad (2.55)$$

y, por tanto, a 25°C:

$$b = \frac{2.303RT}{2F} = \frac{2.303 \cdot 8.314 \cdot (273.15 + 25)}{2 \cdot 96485} = 0.030 \text{ V/dec} \quad (2.56)$$

$$\alpha = 2 \quad (2.57)$$

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<sup>-1</sup> (a 25°C) y el coeficiente de transferencia de carga  $\alpha = 2$ .

## 2.6. Electrocatalisis de la REH. Métodos para reducir el sobrepotencial de electrodo

Debido a la gran importancia de la REH, a lo largo del tiempo se han realizado numerosas investigaciones para determinar los principios de su cinética y su mecanismo, como se ha comentado en el apartado anterior, así como para mejorar el comportamiento electrocatalítico de los materiales de electrodo. Esta mejora se puede alcanzar desde distintos campos de interés como son la naturaleza intrínseca de la reacción, la composición del electrodo, la morfología de la superficie, las propiedades estructurales, químicas y electrónicas o los tratamientos de activación físico-químicos o electroquímicos.

Como se ha mostrado en el apartado anterior 2.3.1, el voltaje aplicado en una celda de electrólisis puede describirse con la expresión:

$$E_{celda} = E_{ánodo} + E_{cátodo} + \sum \eta + iR_{celda} \quad (2.10)$$

La electrocatálisis afecta exclusivamente al término del sobrepotencial,  $\eta$ , que supone una barrera extra para el proceso de formación del hidrógeno. En el cátodo, el sobrepotencial de hidrógeno se obtiene generalmente a partir de la ecuación de Tafel:

$$\eta_{cátodo} = 2.3 \frac{RT}{\alpha F} \log \frac{i}{i_0} \quad (2.58)$$

En esta ecuación,  $i_0$ , es la densidad de corriente de intercambio de la reacción, que puede asimilarse a la velocidad de reacción, es función de la naturaleza del material de electrodo [29]. 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 se determina mediante 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 faciliten la transferencia de carga debido a una cinética de reacción más rápida (*actividad catalítica intrínseca*), se deben buscar también configuraciones superficiales que aumenten el área "real" de los mismos y, con eso, conseguir un efecto equivalente desde el punto de vista práctico (*actividad catalítica aparente*) [40].

### 2.6.1. Aumento del área superficial

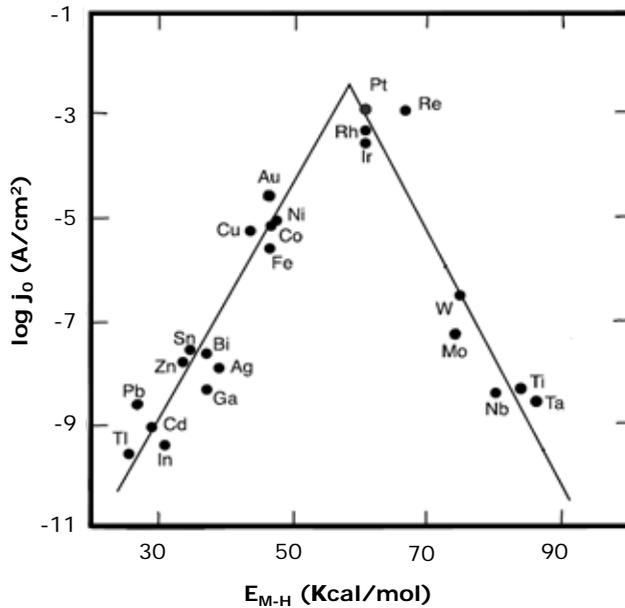
El aumento del área superficial de electrodo es uno de los métodos más empleados y con mejores resultados para reducir el sobrepotencial de las reacciones catódicas [41]. La reducción del potencial de celda relacionada con el incremento del área de electrodo tiene un efecto decisivo, pero sólo puede 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.

## 2.6.2. Materiales de cátodo para la REH

El mecanismo para la adsorción/desorción de H requiere una buena unión entre el hidrógeno y la superficie del metal en el lugar de reacción, sin ser demasiado fuerte. Por tanto, la actividad electrocatalítica para la REH de un electrodo puede correlacionarse con el calor de adsorción del intermedio de reacción ( $MH_{ads}$ ) sobre la superficie de dicho electrodo [42]. 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 2.6, 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 2.6, en la zona inicial de la curva, a bajos  $E_{M-H}$ , el grado de recubrimiento  $\theta \rightarrow 0$ , por tanto, la reacción es lenta, estando limitada por el paso de Volmer. A medida que aumenta la energía de enlace  $E_{M-H}$ ,  $\theta$  también aumentará 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  $\theta$  en el estado estacionario). Sin embargo, a medida que  $\theta$  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 “volcano”).

La curva de volcano presenta un máximo en  $d^8$ -electrones (Ni, Pd, Pt), ya que la cinética para la REH requiere dos “sitios” vacíos en la banda  $d$  para la adsorción del H y su evolución molecular, especialmente en el mecanismo de Volmer-Heyrovsky [43,44]. Por este motivo, el platino es el material en cabeza como material de electrodo para la economía del hidrógeno. Sin embargo, su explotación en el futuro está limitada debido a su elevado precio y baja abundancia. Por eso, es especialmente importante en la economía del hidrógeno el desarrollo de nuevos materiales distintos al platino con una actividad similar o incluso mejor.



**Figura 2.6.** Curva de volcano para la generación de hidrógeno sobre metales.

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 distintos parámetros físicos y/o electrónicos como: el número atómico [45], la función de trabajo [46,47], la fuerza del enlace metálico [48], el calor de adsorción del hidrógeno en metales [49] o la electronegatividad [50]. La mayor parte de los resultados derivados de estos estudios sugieren que la actividad para la REH está fuertemente relacionada con la estructura electrónica de los metales y por tanto 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 los metales del platino (Pt, Rh, Ir, Pd), y los metales de transición (Ni, Co, Fe, Mo).

Atendiendo a la curva de volcano, incrementar la actividad catalítica de un metal puro es muy poco probable. 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. La principal vía para superar este problema es la mezcla de metales para obtener electrocatalizadores para la REH [51]. 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 por sus constituyentes en estado puro [52].

El concepto de aleaciones hipo-hiper-*d*-electrónicas de Jakšić [43,53] ha demostrado ser muy prometedor para este objetivo. De acuerdo con este concepto, la combinación de metales de transición con características electrónicas distintas da como resultado un pronunciado efecto sinérgico para la REH. Basándose en el modelo de enlace interatómico de Brewer [54], la mezcla de un metal de la parte izquierda de la serie de transición, o elemento hipo-*d*-electrónico, que posee orbitales *d* vacíos o semi-llenos y es mal catalizador como metal individual, con un metal de la parte derecha de la serie de transición, o elemento hiper-*d*-electrónico, que tienen un mayor número de electrones en la última capa y son buenos catalizadores individualmente, da lugar a la formación de fases intermetálicas extraestables, lo que contribuye directamente a disminuir la energía de enlace M-H o a mejorar la evolución del hidrógeno.

Las celdas de electrólisis industrial utilizan normalmente electrodos de acero inoxidable o electrodos basados en níquel, ya que posee una buena relación entre sus propiedades electrocatalíticas hacia la producción de hidrógeno, resistencia a la corrosión en medios fuertemente alcalinos y son baratos [55–57]. Sin embargo, su actividad se va perdiendo con el tiempo [58]. Esta desactivación se manifiesta bien mediante una pérdida de corriente a un potencial fijado en el electrodo o bien mediante un aumento en el sobrepotencial de hidrógeno a una corriente constante. Considerando su coste y sus propiedades catalíticas, las aleaciones basadas en Ni se consideran los mejores materiales de cátodo para la REH [59–64].

## **2.7. 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,  $i_0$ ; pendiente de Tafel,  $b$  y 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,  $\eta_{100}$ ,  $\eta_{250}$  o  $\eta_{500}$ , 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<sup>2</sup>, 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.

## 2.8. Tendencias futuras en la electrólisis del agua

A pesar de los nuevos conceptos emergentes en el área de la electrólisis del agua, como es la electrólisis fotovoltaica, la electrólisis alcalina tradicional se mantiene como la más prometedora aplicación industrial para la obtención de hidrógeno y merece un mayor desarrollo. Por este motivo, se han realizado numerosos estudios con la finalidad de promover su desarrollo [65]. Estas investigaciones no son sólo significantes en la propia tecnología de electrólisis del agua si no también fundamentales en el área de la electroquímica en general y abarcan varios aspectos, incluyendo los electrodos, el electrólito y sus aditivos y el proceso de formación de burbujas de gas.

### 2.8.1. Electrodos

En procesos de evolución de gases como la electrólisis del agua, es habitual el uso de electrodos metálicos. Como ya se ha comentado, el material de electrodo más ampliamente utilizado es el níquel, debido a su estabilidad y actividad favorable. Sin embargo, la desactivación es uno de los principales problemas de este material [58]. El mecanismo de desactivación de los electrodos de níquel es la formación de un hidruro de níquel en la superficie de los electrodos debido a la elevada concentración de hidrógeno. Un recubrimiento de hierro previene la formación de ese hidruro y por tanto evita su desactivación [66]. También se ha observado que disolver especies de vanadio activa los cátodos de níquel durante la evolución de hidrógeno [67]. El uso de electrocatalizadores es vital para aumentar y estabilizar la actividad de los electrodos.

Además de la selección del material, la superficie del electrodo también es determinante en la electrólisis del agua. Con la finalidad de aumentar el área superficial, normalmente la superficie del electrodo es modificada con grietas o huecos que facilitan el escape de las burbujas de gas.

### 2.8.2. Electrocatalizadores

El electrodo en sí mismo es un catalizador que afecta a la energía de activación de la reacción electroquímica. Por eso, es habitual dopar o recubrir el electrodo con una capa más estable y activa. De forma análoga a un catalizador convencional, un electrocatalizador facilita la transferencia de carga o la reacción química, reduciendo la energía de activación de la reacción. El efecto obvio de un electrocatalizador es reducir el sobrepotencial de una o de ambas semireacciones.

Como se ha visto a lo largo del apartado 2.6, lo habitual es emplear aleaciones de metales con diferente distribución electrónica para mejorar la actividad de los electrodos. Sin embargo, en los últimos tiempos se ha prestado atención a diferentes estrategias que también permiten mejorar la actividad catalítica de los electrodos como son las superficies nanoestructuradas. Estas superficies permiten aumentar la superficie y alcanzar propiedades electrónicas únicas, reduciendo la densidad de corriente de operación del electrolizador.

### 2.8.3. Electrolito y aditivos

La mayoría de los electrolizadores utilizan disoluciones alcalinas (hidróxidos de sodio o potasio) como electrolito. El consumo de energía durante la electrólisis puede reducirse significativamente mediante la adición de pequeñas cantidades de compuestos activadores que actúan como activadores iónicos [68,69]. Los líquidos iónicos (ILs) son compuestos orgánicos. A temperatura ambiente, consisten únicamente en aniones y cationes, y por tanto poseen una estabilidad y conductividad iónica razonablemente buenas [70]. Con el uso de estos ILs las densidades de corriente son superiores a 200 A/m<sup>2</sup> y las eficiencias superiores al 94.5 % con electrodos de platino. La actividad catalítica del electrodo no se ve afectada durante la electrólisis principalmente por la estabilidad química de los ILs [71]. Sin embargo, los ILs normalmente tienen una elevada viscosidad y una baja solubilidad en agua, lo cual no favorece el transporte de masa, dando lugar a una baja velocidad de producción de hidrógeno. Por lo tanto, es necesario encontrar líquidos iónicos con una elevada conductividad y solubilidad para facilitar tanto la transferencia de carga como de masa y aumentar así la velocidad de producción.

Comparando con la investigación en electrocatalizadores, los esfuerzos para desarrollar un nuevo electrolito son relativamente bajos. Sin embargo, aún se mantienen esfuerzos en aumentar la eficiencia global mediante el uso de aditivos para mejorar la transferencia de iones reduciendo la resistencia del electrolito. Por otro lado, la incorporación de aditivos al electrolito puede mejorar la afinidad entre el electrolito y los electrodos y ayudan a manejar el comportamiento de las burbujas.

#### **2.8.4. Tratamiento de las burbujas**

La formación de burbujas y su transporte son las principales causas de la caída óhmica extra. No sólo la disolución del gas, sino también la interfase gaseosa entre el electrodo y el electrolito aumentan la resistencia de la electrólisis del agua. Aunque el comportamiento de las burbujas ha sido ampliamente estudiado en electroquímica [72–74], no se han aplicado mecanismos o modelos a la electrólisis alcalina del agua. En este sentido, se han realizado estudios de electrólisis del agua en condiciones de microgravedad [75] o del empleo de materiales hidrofílicos o aditivos surfactantes que disminuyen el tamaño de las burbujas, mejorando la transferencia de masa y de carga [76].

### **2.9. Conclusiones**

La electrólisis alcalina del agua producida mediante fuentes de energía renovables puede integrarse en un sistema de distribución de energía para producir hidrógeno como vector energético. Comparada con los métodos actuales para la producción de hidrógeno, la electrólisis alcalina del agua es una tecnología más sencilla, sin embargo se requiere aún mucho trabajo para aumentar su eficiencia. Es necesario realizar una amplia investigación para mejorar los aspectos de seguridad y durabilidad que impiden que la electrólisis alcalina del agua se lleve a cabo a mayor escala.

Es vital tener conciencia de las resistencias que forman parte de un sistema de electrólisis con la finalidad de disminuirlas en la medida de lo posible, optimizando el diseño del electrolizador y mejorando así su eficiencia, especialmente cuando se trabaja a altas densidades de corriente.

Para mejorar la eficiencia de la electrólisis alcalina del agua los esfuerzos en I+D se centran tanto en el desarrollo de nuevos materiales de cátodo con una mayor actividad catalítica y de aditivos eficientes para el electrolito, como en modificaciones físico/químicas del electrodo y en una apropiada gestión de las burbujas de gas formadas durante el proceso.

## 2.10. Referencias

- [1] J.H. Williams, A. DeBenedictis, R. Ghanadan, A. Mahone, J. Moore, W.R. Morrow, S. Price, M.S. Torn, The Technology Path to Deep Greenhouse Gas Emissions Cuts by 2050: The Pivotal Role of Electricity, *Science* 335 (2012) 53–59.
- [2] D.M.F. Santos, C.A.C. Sequeira, D. Macciò, A. Saccone, J.L. Figueiredo, Platinum–rare earth electrodes for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 3137–3145.
- [3] M.M. Rashid, M.K. Al Mesfer, H. Naseem, M. Danish, Hydrogen Production by Water Electrolysis: A Review of Alkaline Water Electrolysis, PEM Water Electrolysis and High Temperature Water Electrolysis, *Int. J. Eng. Adv. Technol.* 4 (2015) 80–93.
- [4] D.L. Stojić, M.P.M. Kaninski, S.P. Sovilj, Š.S. Miljanić, Hydrogen generation from water electrolysis—possibilities of energy saving, *J. Power Sources*. 118 (2003) 315–319.
- [5] V.M. Nikolić, G.S. Tasić, A.D. Maksić, D.P. Saponjić, S.M. Miulović, M.P.M. Kaninski, Raising efficiency of hydrogen generation from alkaline water electrolysis - Energy saving, *Int. J. Hydrogen Energy*. 35 (2010) 12369–12373.
- [6] A. Manabe, M. Kashiwase, T. Hashimoto, T. Hayashida, A. Kato, K. Hirao, I. Shimomura, I. Nagashima, Basic study of alkaline water electrolysis, *Electrochim. Acta*. 100 (2013) 249–256.
- [7] M. Carmo, D.L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, A comprehensive review on PEM water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 4901–4934.
- [8] M. Wang, Z. Wang, X. Gong, Z. Guo, The intensification technologies to water electrolysis for hydrogen production – A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 29 (2014) 573–588.
- [9] K. Zeng, D. Zhang, Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications, *Prog. Energy Combust. Sci.* 36 (2010) 307–326.
- [10] W. Kreuter, H. Hofmann, Electrolysis: The important energy transformer in a world of sustainable energy, *Int. J. Hydrogen Energy*. 23 (1998) 661–666.
- [11] D.M.F. Santos, C.A.C. Sequeira, J.L. Figueiredo, Hydrogen production by alkaline water electrolysis, *Quim. Nova*. 36 (2013) 1176–1193.
- [12] E. Zoulias, E. Varkaraki, N. Lymberopoulos, C.N. Christodoulou, G.N. Karagiorgis, A review on alkaline water electrolysis, *TCJST*. 4 (2004) 41–71.
- [13] K.B. Oldham, J.C. Myland, *Fundamentals of Electrochemical Science*, Academic Press, San Diego, 1994.

- [14] R.L. LeRoy, Industrial water electrolysis: Present and future, *Int. J. Hydrogen Energy*. 8 (1983) 401–417.
- [15] D. Berndt, D. Spahr, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
- [16] K. McHugh, Hydrogen production methods. Report MPR-WP-0001, 2005.
- [17] G. Loget, J.C. Padilha, E.A. Martini, M.O. de Souza, R.F. de Souza, Efficiency and stability of transition metal electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction using ionic liquids as electrolytes, *Int. J. Hydrogen Energy*. 34 (2009) 84–90.
- [18] IUPAP Working Group on Energy, Expert Reports on R&D of special energy technologies, Annex A-IV. *Hydrogen Energy*, 2004.
- [19] B.R. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, *Transport Phenomena, Revised, 2nd Edition*, John Wiley & Sons, New York, 2007.
- [20] C. Belmont, H.H. Girault, Coplanar interdigitated band electrodes for synthesis Part I: Ohmic loss evaluation, *J. Appl. Electrochem.* 24 (1994) 475–480.
- [21] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2<sup>nd</sup> Edition, John Wiley & Sons, New York, 2001.
- [22] H. Wendt, G. Kreysa, *Electrochemical Engineering*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1999.
- [23] S. Kim, N. Koratkar, T. Karabacak, T.M. Lu, Water electrolysis activated by Ru nanorod array electrodes, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 263106-1–263106-3.
- [24] J. Rossmeisl, A. Logadottir, J.K. Nørskov, Electrolysis of water on (oxidized) metal surfaces, *Chem. Phys.* 319 (2005) 178–184.
- [25] K. Kinoshita, *Electrochemical Oxygen Technology*, 1<sup>st</sup> Edition, Wiley & Sons, New York, 1992.
- [26] R.P. Viswanath, A patent for generation of electrolytic hydrogen by a cost effective and cheaper route, *Int. J. Hydrogen Energy*. 29 (2004) 1191–1194.
- [27] J.O. Bockris, B.E. Conway, E. Yeager, R.E. White, *Comprehensive treatise of electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1981.
- [28] H. Bloom, F. Futmann, *Electrochemistry, the past thirty and the next thirty years*, 1<sup>st</sup> edition, Plenum Press, New York, 1977.
- [29] J.S. Newman, *Electrochemical Systems*, Prentice Hall, New Jersey, 1991.
- [30] D.J. Pickett, *Electrochemical reactor design*, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- [31] P.H. Rieger, *Electrochemistry*, New Jersey, 1987.

- [32] J.O. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Aspects of Electrochemistry*. Vol. 2., Plenum Press, New York, 1970.
- [33] N. V. Krstajić, M. Popović, B.N. Grgur, M. V. Vojnović, D. Šepa, On the kinetics of the hydrogen evolution reaction on nickel in alkaline solution Part II. Effect of temperature, *J. Electroanal. Chem.* 512 (2001) 27–35.
- [34] L. Chen, A. Lasia, Study of the Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Nickel-Zinc Alloy Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 3321–3328.
- [35] A. Lasia, A. Rami, Kinetics of hydrogen evolution on nickel electrodes, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 294 (1990) 123–141.
- [36] H. Wendt, G. Imarisio, Nine years of research and development on advanced water electrolysis. A review of the research programme of the Commission of the European Communities, *J. Appl. Electrochem.* 18 (1988) 1–14.
- [37] M. Bhardwaj, R. Balasubramaniam, Uncoupled non-linear equations method for determining kinetic parameters in case of hydrogen evolution reaction following Volmer-Heyrovsky-Tafel mechanism and Volmer-Heyrovsky mechanism, *Int. J. Hydrogen Energy.* 33 (2008) 2178–2188.
- [38] Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Wiley, 1985.
- [39] J.O. Bockris, A.K.N. Reddy, M.E. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry 2A - Fundamentals of Electrode Processes*, Springer US, 2000.
- [40] S. Trasatti, Electrocatalysis of Hydrogen Evolution: Progress in Cathode Activation, in: H. Gerischer, C.W. Tobias (Eds.), *Adv. Electrochem. Sci. Eng.*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 1991: pp. 1–85.
- [41] K. Zeng, D. Zhang, Evaluating the effect of surface modifications on Ni based electrodes for alkaline water electrolysis, *Fuel.* 116 (2014) 692–698.
- [42] M.F. Kibria, M.S. Mridha, A.H. Khan, Electrochemical studies of a nickel electrode for the hydrogen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy.* 20 (1995) 435–440.
- [43] M.M. Jakšić, Interionic nature of synergism in catalysis and electrocatalysis, *Solid State Ionics.* 136-137 (2000) 733–746.
- [44] J.M. Jakšić, N.M. Ristić, N. V. Krstajić, M.M. Jakšić, Electrocatalysis for hydrogen electrode reactions in the light of fermi dynamics and structural bonding factors—I. individual electrocatalytic properties of transition metals, *Int. J. Hydrogen Energy.* 23 (1998) 1121–1156.

- [45] M.H. Miles, J. Thomason, Periodic Variations of Overvoltages for Water Electrolysis in Acid Solutions from Cyclic Voltammetric Studies, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 1459–1461.
- [46] H. Kita, Periodic Variation of Exchange Current Density of Hydrogen Electrode Reaction with Atomic Number and Reaction Mechanism, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 1095–1111.
- [47] B.E. Conway, J.O. Bockris, Electrolytic Hydrogen Evolution Kinetics and Its Relation to the Electronic and Adsorptive Properties of the Metal, *J. Chem. Phys.* 26 (1957) 532–541.
- [48] L.I. Krishtalik, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering: Volume 7*, Interscience Publishers, New York, 1970.
- [49] S. Trasatti, Work function, electronegativity, and electrochemical behaviour of metals, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 39 (1972) 163–184.
- [50] S. Trasatti, Electronegativity, work function, and heat of adsorption of hydrogen on metals, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 68 (1972) 229–236.
- [51] P. Paunović, O. Popovski, D.S. Gogovska, E. Lefterova, E. Slavcheva, A.T. Dimitrov, Electrochemical activity of hypo-hyper-d-electrocatalysts (Me/TiO<sub>2</sub>/MWCNTs) based on Co-Ru in alkaline hydrogen electrolyser, *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 30 (2011) 55–66.
- [52] A.K.M.S. Huq, A.J. Rosenberg, The Electrochemical behaviour of nickel compounds: 1. The hydrogen evolution reaction on NiSi, NiAs, NiSB, NiS, NiTe<sub>2</sub>, and their constituent elements, *J. Electrochem. Soc.* 111 (1964) 270–278.
- [53] M.M. Jakšić, Hypo-hyper-d-electronic interactive nature of synergism in catalysis and electrocatalysis for hydrogen reactions, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 4085–4099.
- [54] L. Brewer, *Electronic structure and alloy chemistry of the transition elements*, Interscience Publishers, New York, 1963.
- [55] N. V. Krstajić, V.D. Jović, L. Gajić-Krstajić, B.M. Jović, A.L. Antozzi, G.N. Martelli, Electrodeposition of Ni-Mo alloy coatings and their characterization as cathodes for hydrogen evolution in sodium hydroxide solution, *Int. J. Hydrogen Energy.* 33 (2008) 3676–3687.
- [56] I. Herraiz-Cardona, E.M. Ortega, J. García-Antón, V. Pérez-Herranz, Assessment of the roughness factor effect and the intrinsic catalytic activity for hydrogen evolution reaction on Ni-based electrodeposits, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 9428–9438.

- [57] C.A. Marozzi, A.C. Chialvo, Development of electrode morphologies of interest in electrocatalysis. Part 2: Hydrogen evolution reaction on macroporous nickel electrodes, *Electrochim. Acta.* 46 (2001) 861–866.
- [58] M.P.M. Kaninski, V.M. Nikolić, G.S. Tasić, Z.L. Rakočević, Electrocatalytic activation of Ni electrode for hydrogen production by electrodeposition of Co and V species, *Int. J. Hydrogen Energy.* 34 (2009) 703–709.
- [59] A. Damian, S. Omanovic, Ni and Ni-Mo hydrogen evolution electrocatalysts electrodeposited in a polyaniline matrix, *J. Power Sources.* 158 (2006) 464–476.
- [60] M. Wang, Z. Wang, Z. Guo, Z. Li, The enhanced electrocatalytic activity and stability of NiW films electrodeposited under super gravity field for hydrogen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 3305–3312.
- [61] Q. Han, S. Cui, N. Pu, J. Chen, K. Liu, X. Wei, A study on pulse plating amorphous Ni-Mo alloy coating used as HER cathode in alkaline medium, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 5194–5201.
- [62] S.H. Ahn, S.J. Hwang, S.J. Yoo, I. Choi, H. Kim, J.H. Jang, S.W. Nam, T. Lim, T. Lim, S. Kim, J.J. Kim, Electrodeposited Ni dendrites with high activity and durability for hydrogen evolution reaction in alkaline water electrolysis, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 15153-15159.
- [63] J.K. Lee, Y. Yi, H.J. Lee, S. Uhm, J. Lee, Electrocatalytic activity of Ni nanowires prepared by galvanic electrodeposition for hydrogen evolution reaction, *Catal. Today.* 146 (2009) 188–191.
- [64] L. Mihailov, T. Spassov, M. Bojinov, Effect of microstructure on the electrocatalytic activity for hydrogen evolution of amorphous and nanocrystalline Zr-Ni alloys, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 10499–10506.
- [65] J. Pettersson, B. Ramsey, D. Harrison, A review of the latest developments in electrodes for unitised regenerative polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources.* 157 (2006) 28–34.
- [66] A.E. Mauer, D.W. Kirk, S.J. Thorpe, The role of iron in the prevention of nickel electrode deactivation in alkaline electrolysis, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 3505–3509.
- [67] 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, *Electrochim. Acta.* 47 (2001) 613–621.
- [68] D.L. Stojić, T.D. Grozdić, M.P.M. Kaninski, V.D. Stanić, Electrocatalytic effects of Mo-Pt intermetallics singly and with ionic activators. Hydrogen production via electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy.* 32 (2007) 2314–2319.

- 
- [69] M.P.M. Kaninski, A.D. Maksić, D.L. Stojić, Š.S. Miljanić, Ionic activators in the electrolytic production of hydrogen - Cost reduction-analysis of the cathode, *J. Power Sources*. 131 (2004) 107–111.
- [70] F. Endres, S. Zein El Abedin, Air and water stable ionic liquids in physical chemistry, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 2101–2116.
- [71] R.F. de Souza, J.C. Padilha, R.S. Gonçalves, J. Rault-Berthelot, Dialkylimidazolium ionic liquids as electrolytes for hydrogen production from water electrolysis, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 211–216.
- [72] S.F. Jones, G.M. Evans, K.P. Galvin, Bubble nucleation from gas cavities — a review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 80 (1999) 27–50.
- [73] D. Kiuchi, H. Matsushima, Y. Fukunaka, K. Kuribayashi, Ohmic Resistance Measurement of Bubble Froth Layer in Water Electrolysis under Microgravity, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) E138-E143.
- [74] H. Vogt, The problem of the departure diameter of bubbles at gas-evolving electrodes, *Electrochim. Acta.* 34 (1989) 1429–1432.
- [75] H. Matsushima, T. Nishida, Y. Konishi, Y. Fukunaka, Y. Ito, K. Kuribayashi, Water electrolysis under microgravity: Part 1. Experimental technique, *Electrochim. Acta.* 48 (2003) 4119–4125.
- [76] Z.D. Wei, M.B. Ji, S.G. Chen, Y. Liu, C.X. Sun, G.Z. Yin, P.K. Shen, S.H. Chan, Water electrolysis on carbon electrodes enhanced by surfactant, *Electrochim. Acta.* 52 (2007) 3323–3329.



# **OBJETIVOS**

### **3.1. Objetivos**

El objetivo fundamental de la presente Tesis Doctoral es el desarrollo y la caracterización de nuevos materiales de cátodo basados en aleaciones de níquel para la reacción de evolución de hidrógeno (REH) en medio alcalino. Estos materiales se desarrollarán y caracterizarán para su aplicación en la electrólisis alcalina del agua para la producción de hidrógeno, con la finalidad de obtener materiales con una mayor actividad catalítica para la REH y, por tanto, que disminuyan los costes energéticos y económicos de la producción de hidrógeno mediante dicho proceso y poder alcanzar así la denominada “Economía del Hidrógeno”.

Para alcanzar dicho objetivo en primer lugar se desarrollarán los electrodos. 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). Por este motivo en este trabajo se desarrollarán electrodos porosos mediante dos técnicas distintas de electrodeposición que

permiten obtener electrodos con una elevada área activa. El proceso de electrodeposición es uno de los más apropiados para el desarrollo de los materiales de electrodos puesto que se trata de un proceso sencillo y muy económico. De esta forma es posible reducir los costes fijos del electrolizador alcalino y mejorar la eficiencia energética del proceso. Además, el empleo de aleaciones de base níquel permite obtener materiales con una mayor actividad catalítica para la REH, reduciendo el sobrepotencial necesario para la reacción catódica en la electrólisis alcalina del agua.

Los materiales desarrollados se caracterizarán tanto superficial como electroquímicamente. Para ello, en primer lugar, se determinará la composición y la estructura superficial de los electrodos mediante el análisis de energías dispersivas de Rayos X (EDX), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) y microscopía láser confocal. Además los electrodos se caracterizarán electroquímicamente mediante el estudio de las curvas de polarización de estado estacionario y la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Con los resultados obtenidos de estas técnicas se evaluará la actividad catalítica de los materiales desarrollados, asociando la respuesta electroquímica a la morfología y la composición superficial.

A continuación se realizará un estudio comparativo entre los electrodos de las dos diferentes técnicas de electrodeposición y las diferentes aleaciones de base níquel que hayan dado mejores resultados en el estudio electroquímico preliminar, con un electrodo de níquel liso comercial. De esta forma se puede evaluar el porcentaje de mejora logrado.

Por último, se realizarán ensayos que simulan las condiciones reales de operación de los electrolizadores alcalinos que permiten obtener la eficiencia energética de los cátodos desarrollados para, mediante su comparación con el electrodo de níquel liso comercial, determinar si son o no buenos candidatos para su uso en la electrólisis alcalina industrial, produciendo una disminución de los costes energéticos y económicos de la producción de hidrógeno.

El diagrama de bloques de la Figura 3.1 muestra como está estructurada la presente Tesis Doctoral.

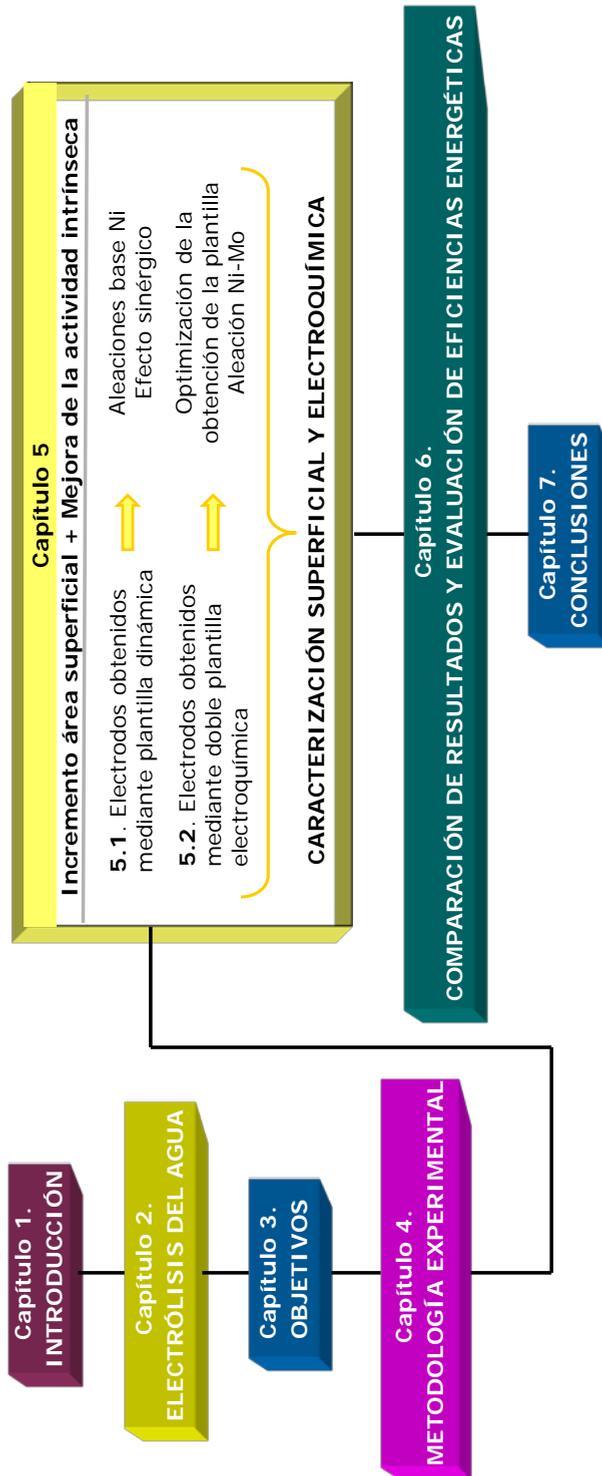


Figura 3.1. Diagrama de bloques de la estructura de la Tesis Doctoral.



# ***METODOLOGÍA EXPERIMENTAL***

### **4.1. Preparación de los electrodos**

Como se ha establecido en el Capítulo 3, el principal objetivo de la presente Tesis Doctoral es el desarrollo de materiales de cátodo basados en níquel y sus aleaciones para su uso en la producción de hidrógeno mediante la electrolisis alcalina del agua. Concretamente se desarrollarán depósitos catalíticos para la reacción de evolución de hidrógeno (REH) sobre un material de sustrato mediante electrodeposición. En este apartado se describen las técnicas y condiciones para la obtención de dichos depósitos.

#### **4.1.1. Material de sustrato**

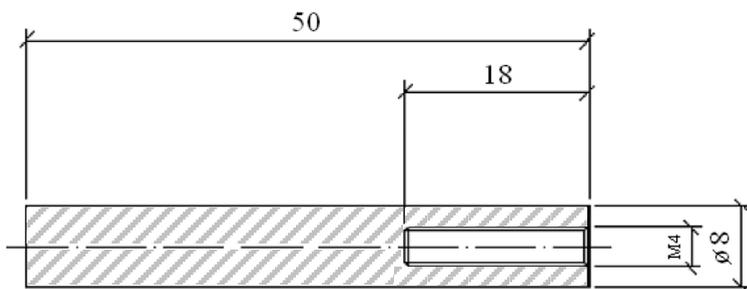
El material empleado como sustrato sobre el que se realiza la electrodeposición es el acero inoxidable AISI 304, uno de los aceros inoxidables de la serie 300 más versátil y de los más usados. La aleación 304 es un acero inoxidable austenítico de uso general, con una estructura cúbica centrada en las 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 4.1.

**Tabla 4.1.** Composición química del acero inoxidable AISI 304

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

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 4.1). 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<sup>2</sup> en contacto con la disolución. La Figura 4.2 muestra una imagen del electrodo de trabajo.



**Figura 4.1.** Sección del material sustrato y esquema de las dimensiones (medidas en mm).



**Figura 4.2.** Imagen del material sustrato acero inoxidable AISI 304 (electrodo de trabajo).

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 [1]. 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 [2]. 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 4.2 presenta una clasificación de los materiales empleados como sustratos, realizada por Dini [3], 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. 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).

**Tabla 4.2.** Clasificación de materiales en función de la dificultad para obtener un recubrimiento adherente [3]

<b>Fácilmente Electrodepositados</b>	<b>Requieren Tratamiento Especial</b>	<b>Muy Difícilmente Electrodepositados</b>
Acero	Acero Inoxidable	Titanio
Cobre	Berilio	Molibdeno
Bronce	Aluminio	Tungsteno
	Magnesio	Niobio
	Plástico	Tantalio
		Vidrio

De acuerdo con la clasificación realizada en la Tabla 4.2, el acero inoxidable es un material difícil de electrodeponer 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. Por lo tanto para conseguir un depósito adherente, lo que resulta fundamental para la aplicación de los materiales sintetizados, es necesario realizar un proceso de pretratamiento. El proceso de pretratamiento empleado en este caso se describe en el punto siguiente de la presente Tesis Doctoral. Tras aplicar dicho pretratamiento se han obtenido excelentes adherencias de los recubrimientos.

### 4.1.2. Pretratamiento del sustrato

El proceso de pretratamiento consta de las cinco etapas que se describen a continuación.

**a. Desbastado y Pulido:** El material se somete a un esmerilado húmedo con lija de papel esmeril de carburo de silicio, SiC, grado 220 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. Por último, 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.

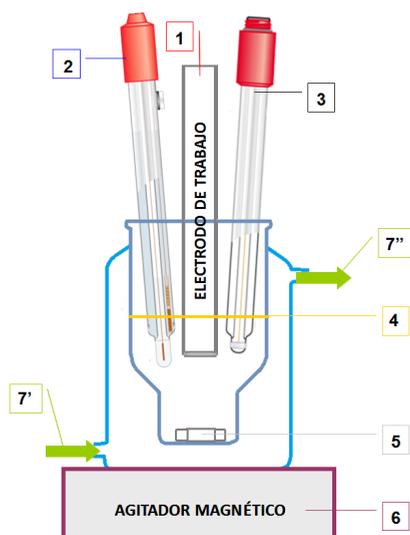
**b. Desengrase en NaOH:** Las piezas pulidas se sumergen en una disolución de NaOH al 25 % en peso a 90 °C durante 1 minuto. El objetivo de este paso es garantizar que no queden restos de grasa y/o aceites (que pueden provenir de la manipulación de los materiales o del estado de suministro) adheridos 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 [4]. 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:** El material sustrato se somete a un tratamiento anódico a una densidad de corriente de 108 mA/cm<sup>2</sup> durante 3 minutos, en una disolución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 70 % en peso. Esta etapa electroquímica tiene lugar en una celda vertical donde la superficie del electrodo se posiciona en horizontal “boca-abajo” como se observa en la Figura 4.3. Como electrodo auxiliar o contra-electrodo se emplea un electrodo comercial de potencial redox de platino (O.R.P. Electrode 52 67 CRISON®), que actúa como electrodo inerte. Como electrodo de referencia se ha empleado un electrodo comercial de Ag/AgCl (Reference Electrode 52 40 CRISON®), que emplea como electrolito una disolución de KCl 3M. 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 inoxidable previamente tratados anódicamente en estas condiciones [3].

**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. Para este tratamiento se utiliza la misma celda y la misma configuración de electrodos que en el caso anterior, la diferencia es que en este caso el material sustrato actúa como cátodo. El electrolito está formado por una disolución de 240 g/L de NiCl<sub>2</sub> y 125 mL/L de HCl. El tratamiento catódico se lleva a cabo a temperatura ambiente a una densidad de corriente de 26.9 mA/cm<sup>2</sup> [5].

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.



1. Electrodo de Trabajo	5. Imán
2. Electrodo de Referencia	6. Agitador magnético
3. Electrodo Auxiliar	7. Circuito de termostatación
4. Nivel de Electrolito	7' Entrada
	7'' Salida

**Figura 4.3.** Esquema de la celda electroquímica y disposición de electrodos empleados en el pretratamiento del material de sustrato para la posterior electrodeposición.

### 4.1.3. Principios de la electrodeposición

La principal técnica que se ha utilizado para la obtención de los electrocatalizadores de níquel y sus aleaciones es la electrodeposición a partir de baños de sales metálicas.

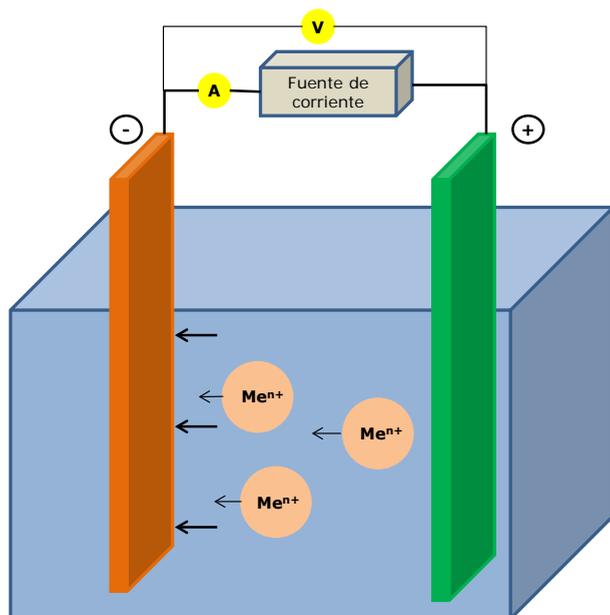
La electrodeposición es uno de los procesos electroquímicos aplicado a nivel industrial que tiene mayor importancia en cuanto a volumen de producción y que causa mayor impacto económico, ya que se logra que piezas constituidas por materiales baratos tengan excelentes características gracias a la capa metálica electrodepositada [6]. Sin embargo, la electrodeposición no sólo se aplica para obtener mejores propiedades, si no que su uso se extiende a múltiples aplicaciones, en las cuales, de otra manera, resultaría muy costoso alcanzar estos objetivos. Algunas de estas aplicaciones, más conocidas, se enumeran a continuación:

- a. En la lucha contra la corrosión, especialmente en la protección del hierro o aceros.
- b. En mejorar el aspecto externo de diferentes objetos metálicos utilizados con fines muy diversos.

- c. En estructuras metálicas y obras de ingeniería que deben cumplir cometidos específicos de carácter tecnológico.
- d. En joyería, decoración y artículos de bisutería.
- e. En Galvanotipia o en réplica de moldes a utilizar en la electroerosión.
- f. En la metalización de plásticos.
- g. En electrónica (componentes) y en circuitos impresos.

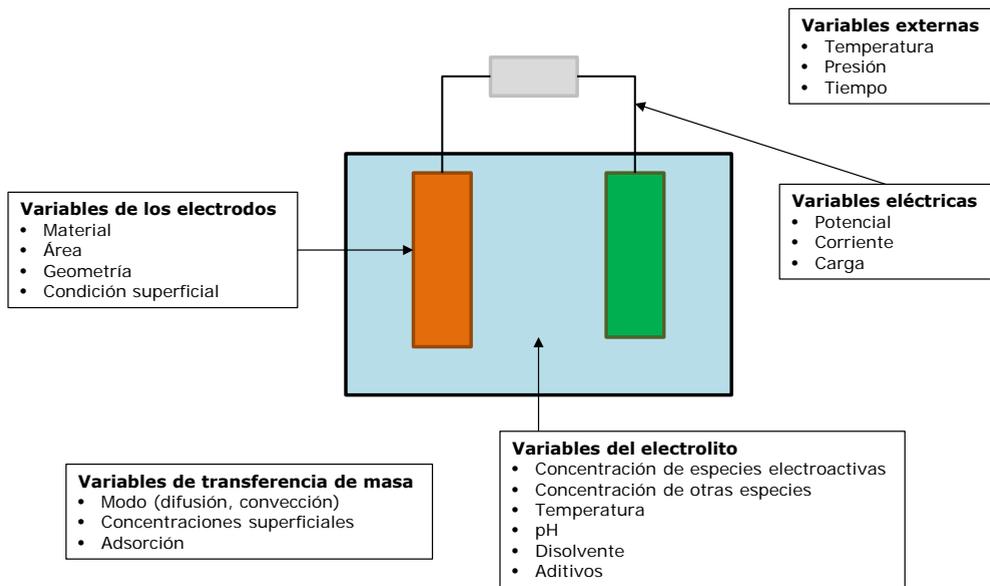
El inicio de la era de la electrodeposición de metales se puede fechar en el año 1800, año en el que A. Volta descubría la pila y en el que su colaborador L.V. Brugnatelli depositó por primera vez plata, cinc, cobre y oro por vía electrolítica. Sin embargo, la electrodeposición de metales no se aplicó a nivel industrial hasta años más tarde. En este sentido, la electrodeposición de oro y plata, inicialmente orientada a fines decorativos alcanzó su auge en los años 1840 y 1850, al aplicarse en las industrias eléctrica y electrónica; mientras que los depósitos de cinc, cadmio, estaño, níquel, cromo, cobre y bronce, empleados en la prevención de la corrosión, especialmente del hierro y aleaciones férreas, no se consolidaron a escala industrial hasta los años 20 y 30 del siglo XX. La electrodeposición de metales nobles como el rodio, el paladio y el iridio comenzó a aplicarse industrialmente en los años 30 y 40, mientras que el rutenio y el osmio no se obtuvieron a escala industrial hasta muy avanzados los años 50. Durante los siguientes años, los electrodepósitos metálicos se extendieron a numerosas aplicaciones industriales, siendo el principal objetivo de las casas comerciales e investigadores el desarrollo de electrolitos capaces de dar lugar a recubrimientos multifuncionales y de mayor calidad [7,8]. En los años 80 tuvo lugar la aparición de las aleaciones modernas, destacando las de cinc, níquel y metales preciosos [9,10]. Una aleación electrodepositada puede obtenerse cuando se depositan simultáneamente dos o más metales a partir de una disolución que contiene sus iones, dando lugar a recubrimientos coherentes, densos y macroscópicamente homogéneos. Las propiedades físicas de estos depósitos suelen ser distintas de las de los metales individuales y en ocasiones potencian las propiedades de uno de los componentes de la aleación. La electrodeposición de aleaciones es un proceso más complicado técnicamente que la deposición de metales individuales y requiere un control más estricto de la composición del electrolito y de las condiciones de electrodeposición, lo que explica que estos procesos no estén tan extendidos comercialmente. Del mismo modo que los recubrimientos de metales puros, las aleaciones electrodepositadas se utilizan con fines decorativos y protectores. Teniendo en cuenta la diversidad de propiedades de las aleaciones depositadas, éstas presentan muchas aplicaciones potenciales, algunas de las cuales aún no han sido explotadas.

El proceso de electrodeposición de metales consiste, a grandes rasgos, en la descarga de un metal sobre un electrodo llamado cátodo en contacto con un electrolito que contenga iones del metal a depositar, por el paso de la corriente eléctrica continua y con un electrodo que cumplirá la función de ánodo, cediendo electrones para que los iones metálicos en solución se reduzcan y se depositen sobre el cátodo (Figura 4.4). El proceso de electrodeposición involucra la formación de una nueva fase sobre el sustrato, lo que implica la participación de una serie de etapas relacionadas con el transporte de materia, la transferencia de carga y la formación de nuevas estructuras cristalinas [7,8].



**Figura 4.4.** Esquema de un proceso general de electrodeposición.

En una celda de electrodeposición intervienen muchas variables experimentales que influyen en la eficiencia del proceso y en la composición, morfología, estructura y propiedades de los depósitos metálicos (Figura 4.5). Entre ellas destacan la densidad de corriente, la temperatura, el pH, la composición del electrolito (iones metálicos, electrolito soporte, disolvente...), la presencia de aditivos, la agitación del electrolito, la disposición y el estado superficial de los electrodos y otros parámetros adicionales que hacen que el estudio y control de este tipo de procesos sea complejo [3].



**Figura 4.5.** Variables de celda que intervienen en la electrodeposición.

Una vez elegidos los parámetros relacionados con el electrolito y la celda electroquímica, existen dos formas de proceder a la hora de llevar a cabo la electrodeposición [11]:

- Deposición directa (DC):
  - Potenciostática: se polariza el electrodo de trabajo a un potencial determinado respecto al electrodo de referencia.
  - Galvanostática: se impone una densidad de corriente determinada, lo que significa controlar la velocidad de reacción.
- Deposición pulsante: se aplican pulsos periódicos de la señal (corriente o potencial). Se pueden diferenciar dos tipos:
  - Pulsos unipolares: todos los pulsos se aplican en la misma dirección, sin inversión de polaridad.
  - Pulsos bipolares: se combinan pulsos catódicos y anódicos.

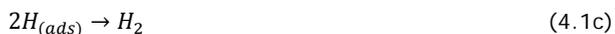
Para un sistema determinado, en la deposición directa únicamente puede modificarse un parámetro, el valor de corriente o potencial. Ello dificulta la superación de los límites inherentes al proceso de electrodeposición como las reacciones paralelas (evolución de hidrógeno, formación de hidróxidos, reducciones) que disminuyen la eficiencia de corriente y afectan a la estructura de los depósitos y los efectos de transporte de masa (densidad de corriente límite invariable en el tiempo). Sin embargo, en la deposición pulsante se dispone de un mayor número de parámetros eléctricos y se pueden diseñar infinitas combinaciones posibles de los mismos, lo que permite modificar la composición, estructura, morfología y propiedades de los depósitos.

Los depósitos electrocatalíticos para la reacción de evolución de hidrógeno basados en níquel y sus aleaciones desarrollados en la presente Tesis Doctoral se han realizado mediante electrodeposición en modo galvanostático a partir de disoluciones de sales metálicas. Realizando la electrodeposición en las condiciones adecuadas, se pueden obtener electrodos con un aumento considerable de la superficie mejorando en gran medida sus características catalíticas. Existen distintas técnicas de electrodeposición para la fabricación de electrodos con elevada superficie como son la electrodeposición a elevadas densidades de corriente, la electrodeposición compuesta, la deposición reactiva y los procesos de electrodeposición-activación [12]. En este trabajo se ha empleado para la obtención de los depósitos electrocatalíticos la electrodeposición a alta densidad de corriente de dos formas distintas:

1. Realizando directamente la electrodeposición o co-electroposición del níquel y sus aleaciones sobre el material de sustrato previamente tratado, electrodeposición mediante plantilla dinámica.
2. Utilizando una plantilla de Cu sobre la que se deposita el níquel o alguna de las aleaciones estudiadas como material electrocatalítico, electrodeposición mediante doble plantilla electroquímica.

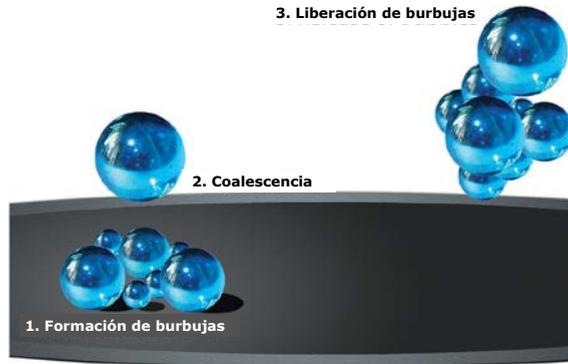
Con la utilización de las dos diferentes estrategias se obtienen dos tipos de estructura y morfología de los depósitos distinta que presentan diferentes características mecánicas y catalíticas que se evaluarán en el siguiente capítulo de la presente Tesis Doctoral. A continuación se explica con más detalle en qué consiste la técnica de electrodeposición a alta densidad de corriente.

En disolución acuosa, a un sobrepotencial catódico suficiente, como el obtenido al aplicar una densidad de corriente elevada, los cationes  $H^+$  son reducidos a  $H_2$ , cuyas burbujas salen de la superficie en la que está creciendo el depósito, alterando su mecanismo de crecimiento (reacciones (4.1), (4.1a)-(4.1c) y (4.2) y Figura 4.6) [13].



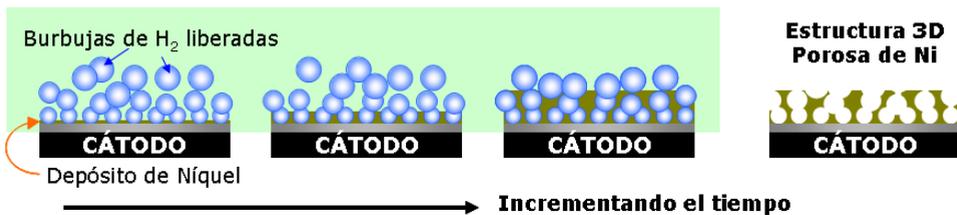
La generación de burbujas de gas sobre la superficie del electrodo conlleva tres etapas: nucleación, crecimiento y separación. La generación electroquímica de hidrógeno mediante la ecuación (4.1) puede ir seguida tanto de la difusión del hidrógeno generado hacia el seno de la disolución o por el flujo hacia la interfase líquido-gas de la burbuja, conduciendo al crecimiento de ésta. Los altos sobrepotenciales, que son habituales en esta técnica,

pueden acarrear la sobresaturación de la disolución en las proximidades del electrodo, produciendo una nucleación heterogénea [14]. Las burbujas continúan creciendo mientras están en contacto con el electrodo durante su tiempo de residencia en la superficie, con una disminución del ángulo de contacto durante el crecimiento hasta que se produce la separación.



**Figura 4.6.** Esquema de la formación, coalescencia y liberación de burbujas desde la superficie del electrodo durante la electrodeposición mediante plantilla dinámica.

Estas burbujas actúan como plantilla dinámica durante el proceso de electrodeposición tal y como se muestra en el esquema de la Figura 4.7. En el depósito se generan macroporos del tamaño de micras a causa del crecimiento del metal alrededor de la burbuja generada en la superficie, maximizando de este modo el área superficial. La agitación creada por las burbujas afecta a las condiciones hidrodinámicas en las proximidades del electrodo, afectando profundamente a la nanoestructura del material. El crecimiento de estructuras en forma de dendritas o espumas es consecuencia tanto de la evolución de  $H_2$  como de la elevada densidad de corriente aplicada.



**Figura 4.7.** Esquema del proceso de síntesis de estructuras porosas mediante electrodeposición sobre plantillas dinámicas de hidrógeno.

Cuando se lleva a cabo una electrodeposición a alta densidad de corriente se establece un gradiente de concentración de iones metálicos entre el seno de la disolución y la superficie del electrodo. La velocidad de deposición del metal está, en este caso,

controlada principalmente por el transporte de masa de los cationes desde el seno de la disolución hacia el electrodo. En el electrodo, la densidad de corriente que pasa por los salientes, que son más pequeños que el grosor de la capa de difusión, aumenta, y estas partes crecen más rápido que los rebajes o partes planas. Por lo tanto, la rugosidad inicial de la superficie del electrodo tiende a ser amplificada, y cabe esperar depósitos muy rugosos, porosos, dendríticos o incluso en polvo. Además, como la densidad de corriente de deposición es alta, la fracción de corriente consumida por la evolución de hidrógeno puede aumentar, influyendo en la cinética de la deposición de metal y por consiguiente en la estructura de depósito. Como inconveniente, cuando la densidad de corriente impuesta aumenta, la fracción de superficie del electrodo cubierta por las burbujas de hidrógeno también aumenta, haciendo que se pueda obtener un depósito menos compacto [12].

La ventaja de la técnica de plantilla dinámica es que es limpia y eficiente, permitiendo obtener morfologías porosas sin el uso de plantillas adicionales. Los primeros estudios más detallados de esta técnica se realizaron para la deposición de Cu y Ni, y en los últimos años se ha extendido a una amplia variedad de metales, incluyendo su extensión a películas bimetálicas o pretratamientos post-deposición que mejoran las características de los depósitos para una aplicación determinada. La versatilidad y sencillez de esta técnica, junto con la continua necesidad de películas porosas hace pensar que continuará creciendo en los próximos años [13]. Sin embargo, para sacarle el máximo partido, es necesario conocer el mecanismo de generación y liberación de las burbujas de hidrógeno, así como su influencia en el crecimiento del metal. La velocidad de la evolución de hidrógeno varía en función del metal utilizado como sustrato. En las irregularidades de la superficie, defectos o bordes se crean puntos de nucleación de H<sub>2</sub> [15,16], que es generado mediante las ecuaciones (4.1a), (4.1b) y (4.1c), a través de un mecanismo preciso que depende del material del electrodo y las condiciones [17].

Para la generación de hidrógeno en la superficie del electrodo se pueden utilizar disoluciones de ácidos como el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o el HNO<sub>3</sub>, o, como es común, disoluciones acuosas de NH<sub>4</sub>Cl, que genera el H<sub>2</sub> de acuerdo con la reacción (4.3), con el inconveniente de que a su vez se pueden producir un gran número de reacciones laterales como la formación de NH<sub>2</sub>Cl, NHCl<sub>2</sub> o daños en el ánodo por la evolución de Cl<sub>2</sub> en determinadas configuraciones de celda. El NH<sub>3</sub> adsorbido es capaz de alterar la química de las especie metálicas disueltas en la capa de difusión.



Uno de los principales inconvenientes de este modo de electrodeposición es que no existen condiciones experimentales estándar para la generación de depósitos con una buena repetitividad. Sin embargo, ciertos estudios permiten entender mejor los mecanismos de formación, crecimiento y liberación de las burbujas imponiendo externamente las condiciones hidrodinámicas [18,19]. Los parámetros claves que se

pueden controlar son: la fuente de cationes  $H^+$  y su concentración (ácidos o  $NH_4Cl$ ), la densidad de corriente, el material de sustrato y la concentración de sales metálicas en la disolución. Variando alternativamente estos parámetros se pueden establecer las condiciones más adecuadas para obtener una determinada estructura porosa. Además también es deseable disponer de una configuración de celda en la que la posición de los electrodos, especialmente el electrodo de trabajo, permanezca constante, de modo que la variación de los parámetros afecte a los electrodos en las mismas condiciones. El comportamiento de las burbujas en el electrodo de trabajo variará con la orientación de éste. Si la superficie se orienta hacia abajo, las burbujas pueden quedar atrapadas, mientras que los sustratos orientados con la superficie a electrodepositar hacia arriba tienden a dar los resultados más repetibles.

La electrodeposición de metales acompañada de la evolución de hidrógeno se conoce desde hace tiempo, por ejemplo ya se encuentran trabajos de la década de los 70-80 sobre la formación de polvos de cobre [20,21]. Sin embargo, el trabajo más en profundidad sobre esta técnica es el desarrollado por Marozzi y Chialvo para depósitos de níquel en el año 2000 [22,23] en los que se basa este trabajo.

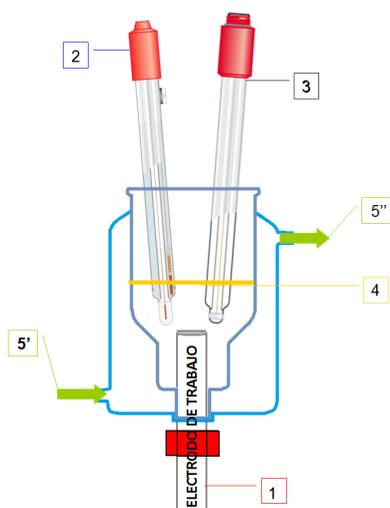
Una ventaja significativa de esta técnica es la fabricación de superficies bimetálicas, ya que esto abre un abanico de posibilidades de mejoras en aplicaciones tales como la catálisis, donde los efectos sinérgicos se pueden aprovechar para mejorar la actividad. La preparación de superficies bimetálicas se puede separar en función de si el segundo metal es añadido sobre otro metal ya depositado que actúa de plantilla porosa o si por el contrario se realiza una co-deposición de ambos metales. Como se ha comentado anteriormente, ambos procedimientos han sido utilizados en la presente Tesis Doctoral para la obtención de los electrodos catalíticos para la reacción de evolución de hidrógeno en medio alcalino.

La co-electrodeposición supone la disolución de sales de dos metales distintos en el baño de electrodeposición que forman directamente el material bimetálico sobre el sustrato con la estructura deseada. En la presente Tesis Doctoral se ha utilizado este método para la obtención de electrodos de níquel puro y de aleaciones de Ni-Co y Ni-Mo cuyos resultados se presentan en el apartado 5.1. Las condiciones de operación y características de los baños de electrodeposición se han ubicado al principio de los resultados de cada uno de los electrodos desarrollados con el fin de facilitar el seguimiento de este trabajo.

Otra posibilidad para la obtención de superficies bimetálicas es electrodepositar el metal sobre una plantilla previamente formada a alta densidad de corriente. Este es un proceso sencillo ya que la estructura y morfología de poro deseada se puede obtener utilizando un sistema ampliamente estudiado como el Cu. Con esta estrategia, además de la obtención de la estructura deseada, se puede mejorar la adherencia del depósito del material sobre el sustrato. De este modo se han desarrollado electrodos de Ni y Ni-Mo

sobre una plantilla de Cu, cuyos resultados se presentan en el apartado 5.2 del capítulo de resultados y discusión. En este caso, antes del desarrollo de los electrodos definitivos que se caracterizan para la reacción de evolución de hidrógeno en medio alcalino se realizó un estudio sobre las condiciones óptimas para la obtención de la plantilla de Cu y del depósito posterior, que también se presenta en el apartado 5.2.

Como se ha comentado los depósitos obtenidos mediante estas técnicas de electrodeposición son más estables y reproducibles si la superficie del electrodo a recubrir se sitúa de forma horizontal "boca-arriba", pues de esta forma, las burbujas generadas que actúan como una plantilla dinámica se liberan más fácilmente. 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 disposición del electrodo permite aumentar el número de burbujas que permanecen en la superficie del electrodo y, por tanto, el número de poros. En la Figura 4.8 se muestra un esquema de la celda electroquímica utilizada para la electrodeposición que muestra la disposición de los electrodos. Como se puede observar se utiliza una configuración de tres electrodos con un electrodo de referencia comercial de Ag/AgCl (3 M KCl) y un contraelectrodo de platino, como los utilizados en el pretratamiento. La densidad de corriente es aplicada mediante un potenciostato-galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N.



- |                            |                               |
|----------------------------|-------------------------------|
| 1. Electrodo de Trabajo    | 4. Nivel de Electrolito       |
| 2. Electrodo de Referencia | 5. Circuito de termostatación |
| 3. Electrodo Auxiliar      | 5' Entrada                    |
|                            | 5'' Salida                    |

**Figura 4.8.** Esquema de la celda electroquímica con la disposición del electrodo de trabajo "boca-arriba" para la obtención de los depósitos a alta densidad de corriente.

## 4.2. Caracterización de los electrodos

Una vez preparados los electrodos tiene lugar la caracterización de los mismos, tanto superficial como electroquímica.

En primer lugar se lleva a cabo el estudio morfológico y de composición de la superficie, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) o microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), 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 [24]. Para la caracterización electroquímica, 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. Por último, para calcular la eficiencia máxima del proceso, así como el consumo energético por mol de hidrógeno producido y el rendimiento se llevan a cabo las curvas de descarga y ensayos galvanostáticos sobre los electrodos que en el estudio electroquímico preliminar dan mejores resultados.

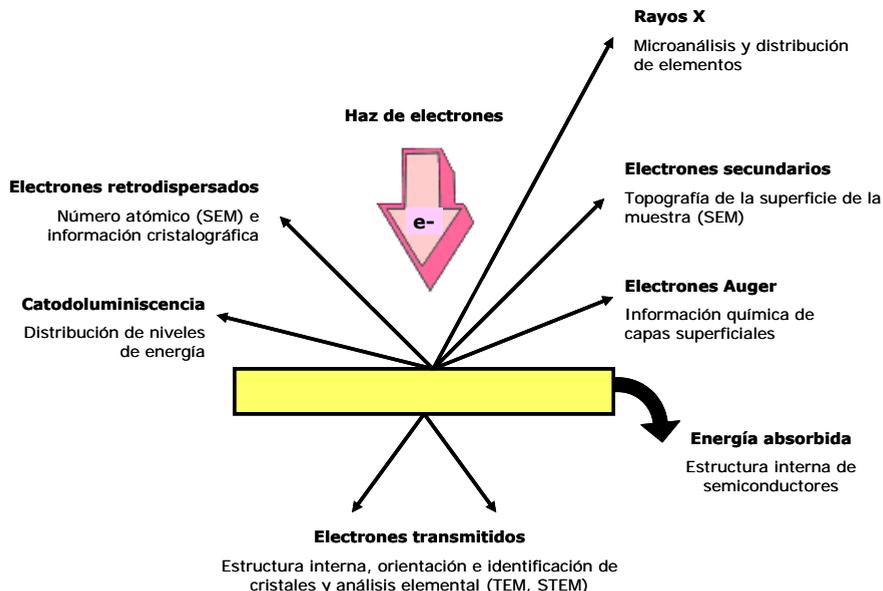
A continuación se detalla el fundamento de las técnicas empleadas, así como las condiciones experimentales llevadas a cabo para la caracterización de los electrodos.

### 4.2.1. Caracterización superficial

#### 4.2.1.1. *Microscopía electrónica de barrido, SEM y FESEM*

Los microscopios electrónicos llevan más de 50 años disponibles comercialmente y se utilizan comúnmente en muy diferentes campos. El primer microscopio electrónico fue un microscopio de transmisión, sin embargo fue el microscopio de barrido el que realmente revolucionó la microscopía electrónica. Actualmente existe toda una familia de microscopios electrónicos surgidos tras las numerosas investigaciones llevadas a cabo en los últimos veinte años. Estos aparatos combinan la posibilidad de obtener imágenes de gran resolución con el análisis químico de pequeñas áreas del material, por ello se ha incrementado notablemente el campo de aplicación de esta técnica. Dado el gran abanico de posibilidades es necesario conocer las ventajas e inconvenientes de cada uno de los microscopios para así decidir cuál es el más apropiado en función del objetivo o la aplicación: geología, biología, medicina, tecnología, etc.

La interacción de los electrones incidentes con la muestra produce una serie de radiaciones secundarias: electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones transmitidos, radiación X, electrones Auger, catodoluminiscencia y energía absorbida (por la muestra). Como se observa en la Figura 4.9, la utilización de una u otra permite obtener distintas informaciones sobre la muestra.



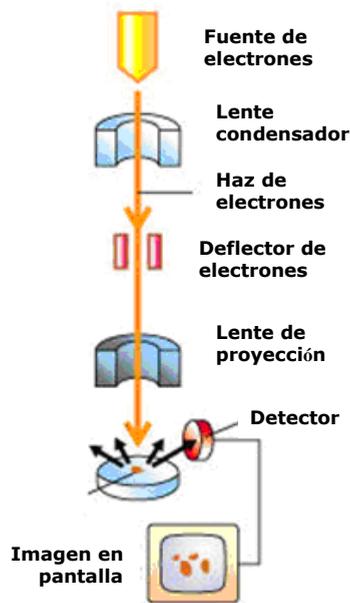
**Figura 4.9.** Radiaciones secundarias de un haz de electrones, información disponible.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra, que se muestran en la Figura 4.9, hay dos realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los *electrones secundarios* y los *electrones retrodispersados*. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente, con ellos se obtiene una imagen de la superficie de la muestra. Los electrones retrodispersados sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de emisión de los electrones retrodispersados depende del número atómico medio de los átomos de la muestra, así los átomos más pesados producen mayor cantidad de electrones retrodispersados. Una imagen originada por los electrones retrodispersados revela diferencias en la composición química por diferencias de contraste.

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, se puede obtener información acerca de la composición química del material.

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 alineado 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 interaccionan con la muestra se recogen en diferentes detectores dependiendo del análisis a realizar. En la Figura 4.10 se muestra un esquema del funcionamiento de este tipo de microscopio.



**Figura 4.10.** Esquema de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido.

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 en forma de "v" para mejorar la emisión de los electrones. La potencia empleada para el análisis ha sido de 20 kV.

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), es un microscopio electrónico que al igual que el SEM es capaz de ofrecer una amplia variedad de información procedente de la superficie de la muestra, pero con mayor resolución y con un rango de energía mucho mayor. El funcionamiento es igual al de un SEM convencional; se barre un haz de electrones sobre la superficie de la muestra mientras que en un monitor se visualiza la información que nos interesa en función de los detectores disponibles.

La mayor diferencia entre un FESEM y un SEM reside en el sistema de generación de electrones. El FESEM utiliza como fuente de electrones un cañón de emisión de campo que proporciona haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados, lo que mejora notablemente la resolución espacial y permite trabajar a muy bajos potenciales, (0.02 - 5 kV); esto ayuda a minimizar el efecto de carga en especímenes no conductores y a evitar daños en muestras sensibles al haz electrónico.

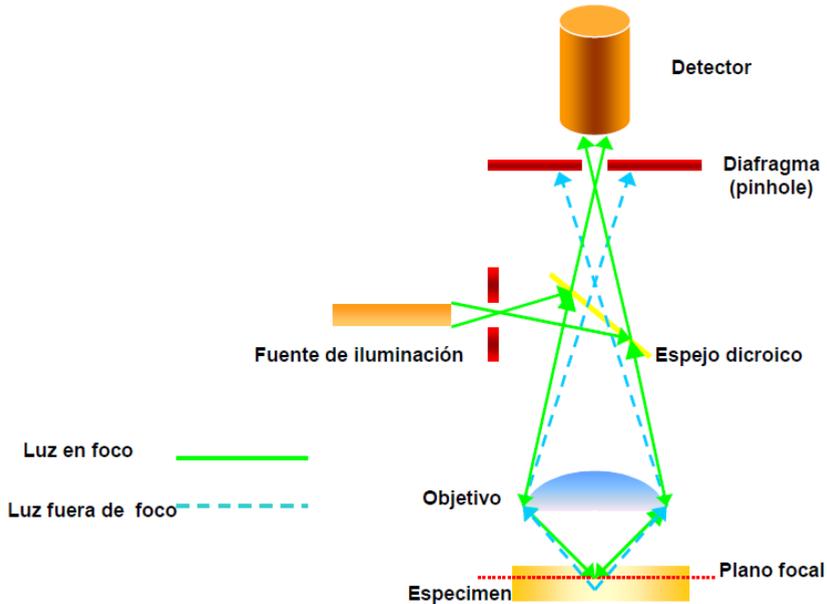
Otra característica muy destacable de los FESEM es la utilización de detectores dentro de la lente, (*in lens*). Estos detectores están optimizados para trabajar a alta resolución y muy bajo potencial de aceleración, por lo que son fundamentales para obtener el máximo rendimiento al equipo.

El equipo utilizado en la caracterización superficial de los electrodos desarrollados es el modelo ULTRA 55 de la marca ZEISS. Con este equipo se puede trabajar a menor potencia (5 kV) con una muy buena resolución que nos permite observar con mayor precisión la superficie y obtener la composición más superficial de los depósitos.

### **4.2.1.2. Microscopía láser 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". En resumen, su función se basa en mejorar la relación entre la señal y el ruido de la imagen.

La técnica está basada en que la luz procedente de la fuente de iluminación atraviesa un primer diafragma, es reflejada mediante un espejo dicroico 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 dicroico 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 4.11).



**Figura 4.11.** Esquema del principio de funcionamiento de la microscopía confocal láser de barrido.

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) [25]. 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), que es la que utiliza el modelo utilizado en la presente Tesis Doctoral, 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.

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.

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.

## 4.2.2. Caracterización electroquímica. Técnicas

### 4.2.2.1. 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 [24]. 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 4.12 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.

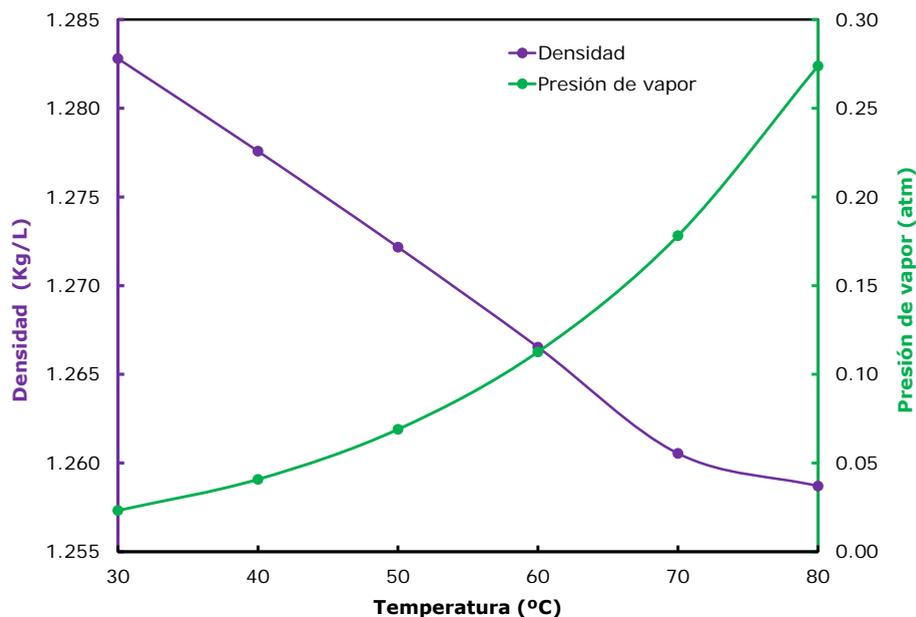
El conocimiento de estas propiedades es necesario para la determinación del número de moles de hidrógeno que se producen. Los datos de las densidades másicas han sido extraídos de la referencia [26], mientras que los valores de presión de vapor,  $p_v$ , se calculan a partir de la expresión [27]:

$$\ln p_v = 0.01621 - 0.1380m + 0.1933m^{\frac{1}{2}} + 1.024 \ln p_v^* \quad (4.4)$$

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 [28], con la ecuación:

$$\ln p_v^* = 37.04 - \frac{6276}{T} - 3.024 \ln T \quad (4.5)$$

siendo  $T$  la temperatura en K.



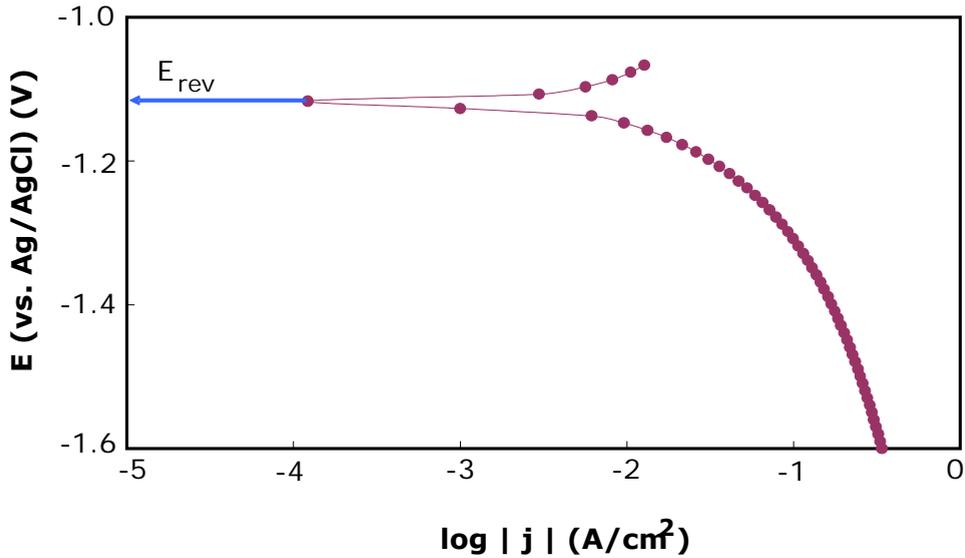
**Figura 4.12.** Evolución de la densidad másica y la presión de vapor con la temperatura para una disolución de KOH al 30 % en peso.

#### 4.2.2.2. Curvas de polarización de estado estacionario

El registro de las curvas de polarización de estado estacionario sobre los electrodos desarrollados permite obtener las representaciones de Tafel que, como se ha comentado en el apartado 2.7, constituyen una herramienta muy poderosa para la determinación de los parámetros cinéticos y los mecanismos por los que la reacción de evolución de hidrógeno tiene lugar.

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 4.13 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 4.13.** 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:

$$\eta_{corr} = E - E_{rev} \quad (4.6)$$

Del mismo modo, es necesario corregir el sobrepotencial,  $\eta_{corr}$ , 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,  $R_s$ :

$$\eta = \eta_{corr} - jR_s \quad (4.7)$$

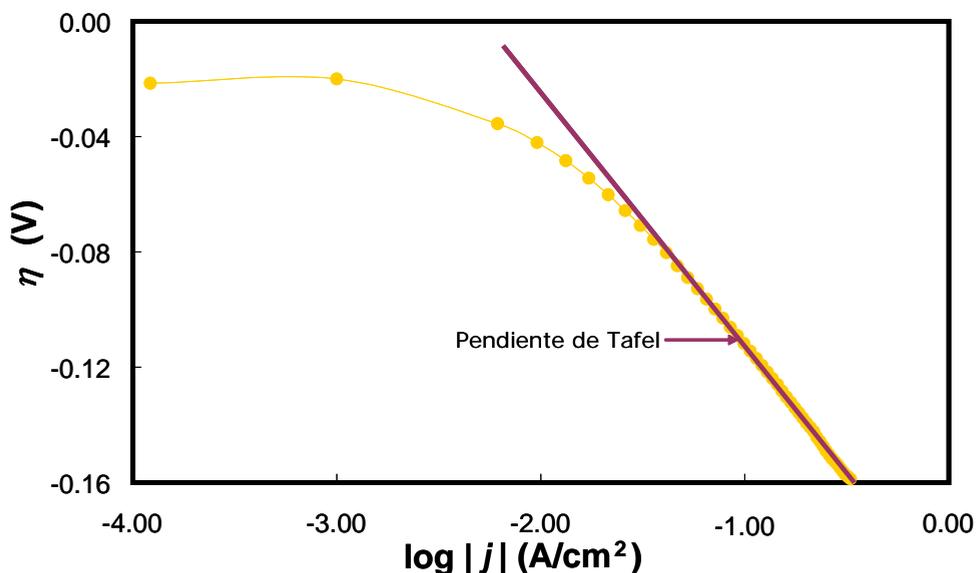
donde  $j$  es la densidad de corriente estacionaria al sobrepotencial,  $\eta_{corr}$ . De este modo, se obtiene un gráfico como el de la Figura 4.14. A partir del mismo y mediante ajuste lineal de la representación se obtiene la ecuación de Tafel (4.8):

$$\eta = a + b \log j \quad (4.8)$$

de la cual es posible calcular tanto la pendiente de Tafel,  $b$ , como la densidad de corriente de intercambio,  $j_0$ , y el coeficiente de transferencia de carga,  $\alpha$ , a partir de la aplicación de las ecuaciones (4.9) y (4.10):

$$a = \frac{2.3RT}{\alpha F} \log j_0 \quad (4.9)$$

$$b = -\frac{2.3RT}{\alpha F} \quad (4.10)$$



**Figura 4.14.** Representación de Tafel de la curva de polarización de estado estacionario de la Figura 4.13.

Previamente al registro de las curvas de polarización, los electrodos se someten a un tratamiento potencioestático catódico durante el tiempo suficiente para alcanzar 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, -1.4 vs SHE) hasta sobrepasar el potencial de equilibrio a una velocidad de 1 mV/s. Esta velocidad de barrido, ampliamente empleada en la literatura científica, se supone suficientemente lenta como para alcanzar las condiciones estacionarias en cada punto.

Como en el caso de la preparación de los electrodos, para la caracterización electroquímica de los materiales desarrollados se ha empleado un potencioestado/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N. Este potencioestado está equipado con un analizador de frecuencias, por lo que es posible realizar ensayos electroquímicos de corriente alterna. También se trabaja con la configuración de tres electrodos (trabajo-auxiliar-referencia), utilizando como electrodo de referencia un electrodo comercial de Ag/AgCl (3M KCl) y como electrodo auxiliar (o contra-electrodo) una espuma de níquel con una elevada área superficial (INCOFOAM™, 0.17 cm de espesor y 50 poros por pulgada lineal).

Las curvas de polarización de estado estacionario se llevan a cabo en una celda electroquímica horizontal (Patente P-200002526 [29]), cuyo esquema y fotografía se muestran en la Figura 4.15. En este tipo de celda 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. 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.

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	
<b>Tipo de ensayo</b>	Barrido potenciodinámico	
<b>Dispositivo experimental</b>	Celda electroquímica horizontal	
	Configuración de 3 electrodos	
<b>Condiciones</b>	Pretratamiento potenciostático	E (vs Ag/AgCl) -1.6 V
		Tiempo 300 s
<b>Condiciones</b>	$E_{inicial}$ (vs Ag/AgCl)	-1.6 V
	$E_{final}$ (vs Ag/AgCl)	$E_{rev} + 0.05$ V
<b>Electrolito</b>	Velocidad de barrido	1 mV/s
	Disolución de KOH al 30 % en peso	
<b>Temperaturas</b>	30, 50 y 80 °C	



### 4.2.2.3. 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, lo que permite obtener respuestas directas del sistema bajo estudio. 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: estudio del transporte de masa, velocidades medias de difusión, corrosión, propiedades eléctricas y defectos microestructurales.

La EIS se basa en que 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 ( $\tau$ ). El análisis de estos procesos de relajación proporciona información acerca del sistema. Los procesos rápidos, es decir, con  $\tau$  bajos, tienen lugar a frecuencias elevadas. En cambio, los procesos lentos, con  $\tau$  altos, tendrán lugar a frecuencias bajas. Cada proceso, por tanto, se relaciona con una frecuencia característica:

$$f = \frac{1}{2\pi\tau} \quad (4.11)$$

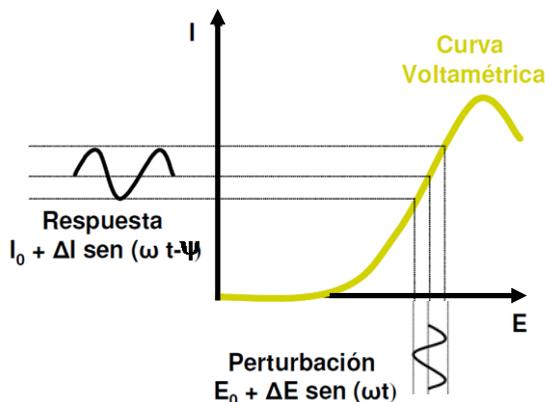
Las medidas de impedancia implican la aplicación de pequeñas perturbaciones, bien de potencial, bien de intensidad, y el análisis de la respuesta del sistema. Si las medidas se llevan a cabo en modo potencioestático, la señal de perturbación en corriente alterna será un potencial y la respuesta registrada,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

$$E(t) = E_0 + \Delta E \text{sen}(\omega t) \quad (4.12)$$

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

$$I(t) = I_0 + \Delta I \text{sen}(\omega t - \psi) \quad (4.13)$$

donde  $E_0$  e  $I_0$  son, respectivamente, el potencial (voltios) y la intensidad (amperios) correspondientes al estado estacionario (corriente continua);  $\omega$  es la frecuencia angular de la señal en radianes ( $\omega = 2\pi f$ ) y  $\psi$  es el ángulo de desfase entre el potencial de perturbación y la corriente de respuesta (Figura 4.16). 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  $\Delta E$  suficientemente pequeña.



**Figura 4.16.** Curva I-E de respuesta a una perturbación sinusoidal.

Considerando únicamente la parte alterna, las ecuaciones (4.14) y (4.15) se transforman en el plano complejo a:

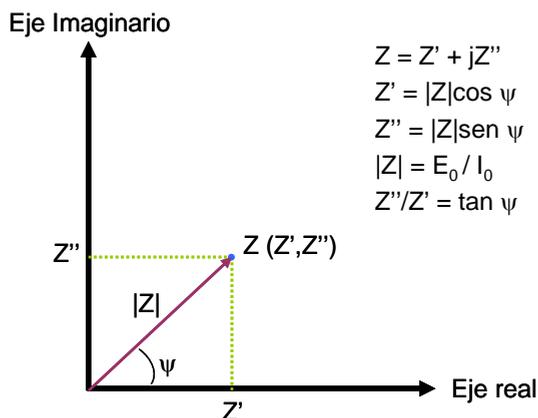
$$E(t) = \Delta E e^{i\omega t} \quad (4.14)$$

$$I(t) = \Delta I e^{i(\omega t - \psi)} \quad (4.15)$$

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

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} e^{i\psi} = |Z|(\cos \psi - i \sin \psi) = Z' + iZ'' \quad (4.16)$$

En el plano complejo, la impedancia se representa con un vector de módulo  $|Z|$  y de ángulo  $\psi$  formado por el vector y el eje real, tal y como se muestra en la Figura 4.17. 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.



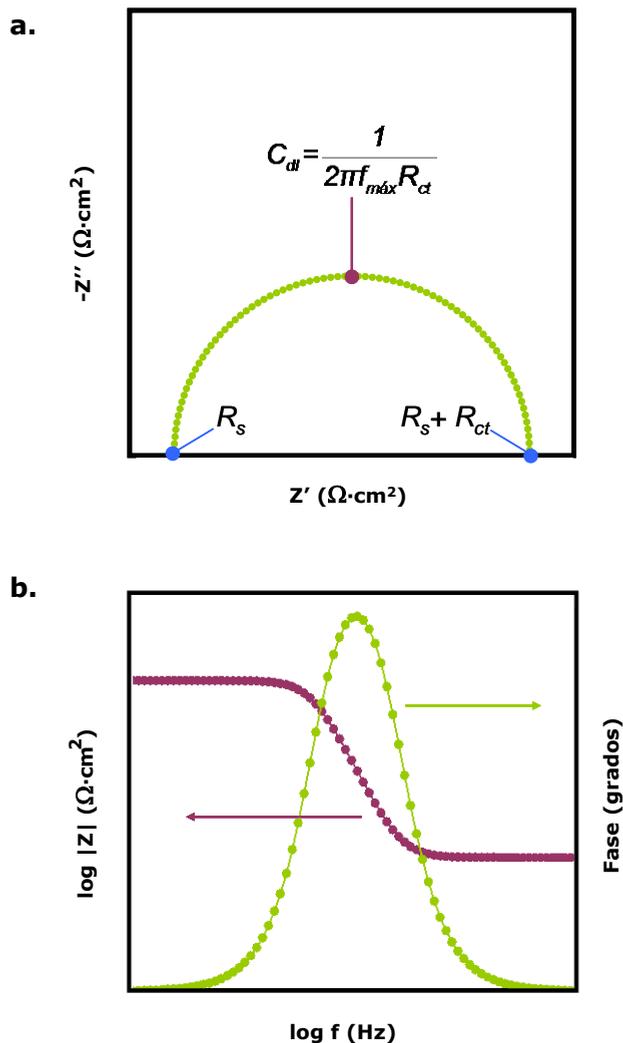
**Figura 4.17.** Representación en el plano complejo de la impedancia (diagrama de Argand).

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).

La impedancia de un sistema se puede representar a través de los diagramas de Nyquist y de los diagramas de Bode. Las gráficas de Nyquist son la forma más usual de representar gráficamente un diagrama de impedancia. Consisten en representar la parte de la impedancia imaginaria en negativo,  $-Z''$  (convención utilizada en electroquímica [30]), frente a la parte real de la impedancia,  $Z'$ . En la Figura 4.18.a se muestra un ejemplo de este tipo de representación. De este diagrama es posible obtener información útil sin necesidad de realizar ningún ajuste de los datos experimentales y 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 Figura 4.18.a.

Por otro lado, los diagramas de Bode se corresponden con dos representaciones. En la primera de ellas se representa el ángulo de desfase entre la parte real y la parte imaginaria de la impedancia,  $\psi$ , frente al logaritmo de la frecuencia de excitación como se observa en la Figura 4.18.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  $45^\circ$ . En el segundo tipo de diagrama de Bode se representan el módulo de la impedancia  $|Z|$  frente el logaritmo de la frecuencia como también se incluye en la Figura 4.18.b. Esta forma no es muy utilizada en electroquímica ya que es difícil interpretar los fenómenos que tienen lugar.

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 [31].



**Figura 4.18.** Representación de espectro de impedancia: **a.** Diagrama de Nyquist; **b.** Diagramas de Bode.

Una vez obtenidos los diagramas de impedancias, éstos deben ser bien interpretados. 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 [32] y Macdonald [33], 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 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 serían 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 [34,35]. 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 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.

En el capítulo 5 de Resultados y Discusión se mostrará el circuito eléctrico empleado en cada caso para modelizar la respuesta de impedancia de los electrodos desarrollados. Todos los circuitos eléctricos equivalentes empleados poseen elementos comunes como son: las resistencias (R), los condensadores (C), los inductores (L) y otros elementos

distribuidos denominados elementos de fase constante (CPE). Dentro del circuito, estos elementos pueden tener una cierta interpretación química y física, o más bien electroquímica, que se explica a continuación:

- *Condensador (C)*, es uno de los elementos más fáciles de ser interpretado, ya que es fácil imaginar que en la interfase electrodo-electrolito se acumularán cargas, de 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 intermedia, producto de un proceso de relajación farádica [36]. 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 intermedias. 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.
- *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 [37,38]. Su forma general de impedancia es:

$$Z = \frac{1}{Q(j\omega)^\phi} \quad (4.17)$$

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

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 emplea la misma celda electroquímica horizontal que para las curvas de polarización, mostrada en la Figura 4.15. 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 espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

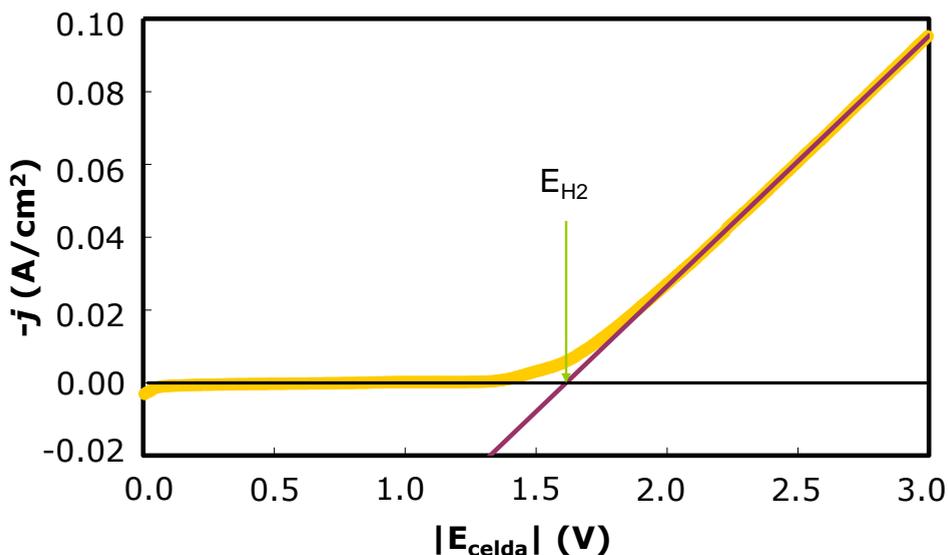
Parámetros	Características
<b>Tipo de ensayo</b>	EIS potencioestática
<b>Dispositivo experimental</b>	Celda electroquímica horizontal
	Configuración de 3 electrodos
<b>Condiciones</b>	Pretratamiento potencioestático
	Al potencial de la EIS Tiempo 300 s
<b>Condiciones</b>	Rango de frecuencias 10 kHz – 5 mHz
	Número de frecuencias por década 10
	Amplitud señal (pico-pico) 10 mV
<b>Electrolito</b>	Potencial $E_{rev}$ y distintos potenciales catódicos
	Disolución de KOH al 30 % en peso
<b>Temperaturas</b>	30, 40, 50, 60, 70 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®.

#### 4.2.2.4. Curvas de descarga de hidrógeno

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 4.19 muestra un ejemplo típico de curva de descarga de hidrógeno. Como se observa, el potencial  $E_{H_2}$  se obtiene 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 [39,40]. Si al valor obtenido se le descuenta el potencial de equilibrio o termodinámico de la electrólisis del agua a la temperatura de trabajo, ecuación (4.18), se obtiene el sobrepotencial de descarga de hidrógeno,  $\eta_{H_2}$ , que por definición es el mínimo potencial "extra" que hay que aplicar al sistema para que se produzca la reacción de evolución de hidrógeno.

$$\eta_{H_2} = E_{H_2} - E_{rev} \quad (4.18)$$



**Figura 4.19.** 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 como se verá en el Capítulo 6 de Comparación de resultados y evaluación de eficiencias energéticas.

Estos ensayos se llevan a cabo en la celda electroquímica de generación de gases (Patente P-200803389) [41]. 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:

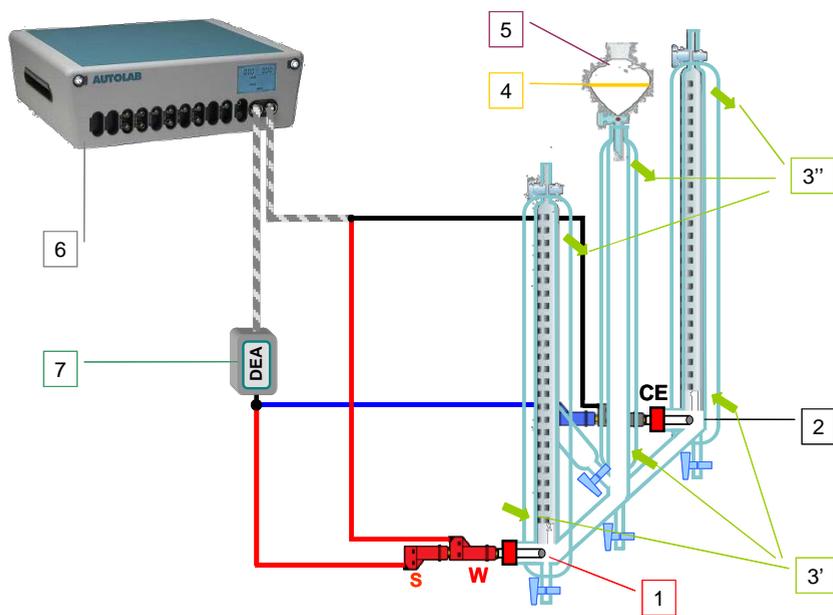
- Es posible una configuración de tres electrodos. Aunque en estos ensayos se utiliza una configuración de dos electrodos (cátodo-trabajo; ánodo-auxiliar), empleando como electrodo auxiliar cilindros de níquel comercial, cubiertos de cinta de teflón, de forma que presenten la misma área geométrica que los electrodos de trabajo, con su superficie previamente pulida hasta una lija de tamaño de grano 4000 (aspecto espejo).
- 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 4.20 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 4.20.** Celda electroquímica de generación de gases P-200803389: **a.** Fotografía, y **b.** Esquema de la disposición de electrodos y conexiones eléctricas.

El barrido potenciodinámico se efectúa desde  $E_{celda} = 0 \text{ V}$  hasta  $E_{celda} = -3 \text{ V}$ , a una velocidad de barrido de  $10 \text{ mV/s}$ . Las curvas se obtienen a  $30, 40, 50, 60, 70$  y  $80^\circ\text{C}$ , 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
<b>Tipo de ensayo</b>	Barrido potenciodinámico
<b>Dispositivo experimental</b>	Celda de generación de gases
	Configuración de 2 electrodos
	Electrodo auxiliar: Níquel comercial ( $0.5 \text{ cm}^2$ )
<b>Condiciones</b>	$E_{celda}$ inicial <span style="float: right;">0 V</span>
	$E_{celda}$ final <span style="float: right;">-3 V</span>
	Velocidad de barrido <span style="float: right;">10 mV/s</span>
<b>Electrolito</b>	Disolución de KOH al 30 % en peso
<b>Temperaturas</b>	30, 40, 50, 60, 70 y $80^\circ\text{C}$

#### 4.2.2.5. 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, en las que se realizan también estos ensayos, 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 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	
<b>Tipo de ensayo</b>	Galvanostático	
<b>Dispositivo experimental</b>	Celda de generación de gases	
	Configuración de 2 electrodos	
	Electrodo auxiliar: Níquel comercial (0.5 cm <sup>2</sup> )	
<b>Condiciones</b>	20 mA/cm <sup>2</sup>	
	Densidades de corriente aplicadas	50 mA/cm <sup>2</sup>
	100 mA/cm <sup>2</sup>	
	Duración	60 min
<b>Electrolito</b>	Disolución de KOH al 30 % en peso	
<b>Temperaturas</b>	30, 40, 50, 60, 70 y 80 °C	

### 4.3. Referencias

- [1] D. Davies, J.A. Whittaker, Methods of testing the adhesion of metal coatings to metals, Metall. Rev. 12 (1967) 15–26.
- [2] D. Mattox, Adhesion Measurement of Thin Films, Thick Films, and Bulk Coatings, ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, 1978.
- [3] J.W. Dini, Electrodeposition: The Materials Science of Coatings and Substrates, Reprint Ed, Noyes Publications, New Jersey, 1993.
- [4] J.W. Dini, H.R. Johnson, J.R. Helms, Nickel-plated uranium: bond strength, Plating. 61 (1974) 53–56.
- [5] D. Wood, A Simple Method of Plating Nickel on Stainless Steel, Met. Ind. 36 (1938) 330–331.
- [6] U. Landau, Plating - New prospects for an old art, in: U. Landau, E. Yeager, D. Kortan (Eds.), Electrochem. Ind., Springer US, Boston, MA, 1982: pp. 215–245.
- [7] M. Schlesinger, M. Paunovic, Modern Electroplating, John Wiley & Sons, Ltd., 2010.
- [8] N. Kanani, Electroplating. Basic Principles, Processes and Practice, Elsevier, Oxford, 2004.

- [9] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys. Principles and Practice*, Vol. I & II, Elsevier, 1963.
- [10] E. Julve, *Historia de la galvanotecnia y técnicas afines*, *An. Química*. 105 (2009) 227–233.
- [11] M.S. Chandrasekar, M. Pushpavanam, *Pulse and pulse reverse plating—Conceptual, advantages and applications*, *Electrochim. Acta*. 53 (2008) 3313–3322.
- [12] C. Fan, D.L. Piron, *Electrodeposition as a means of producing large-surface electrodes required in water electrolysis*, *Surf. Coatings Technol.* 73 (1995) 91–97.
- [13] B.J. Plowman, L.A. Jones, S.K. Bhargava, *Building with bubbles: the formation of high surface area honeycomb-like films via hydrogen bubble templated electrodeposition*, *Chem. Commun.* 51 (2015) 4331–4346.
- [14] P. Maciel, T. Nierhaus, S. Van Damme, H. Van Parys, J. Deconinck, A. Hubin, *New model for gas evolving electrodes based on supersaturation*, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 875–877.
- [15] H. Vogt, Ö. Aras, R.J. Balzer, *The limits of the analogy between boiling and gas evolution at electrodes*, *Int. J. Heat Mass Transf.* 47 (2004) 787–795.
- [16] N.D. Nikolić, K.I. Popov, L.J. Pavlović, M.G. Pavlović, *Phenomenology of a formation of a honeycomb-like structure during copper electrodeposition*, *J. Solid State Electrochem.* 11 (2006) 667–675.
- [17] J. Durst, A. Siebel, C. Simon, F. Hasché, J. Herranz, H.A. Gasteiger, *New insights into the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reaction mechanism*, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 2255–2260.
- [18] C.T.J. Low, F.C. Walsh, *Linear sweep voltammetry of the electrodeposition of copper from a methanesulfonic acid bath containing a perfluorinated cationic surfactant*, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2008) 3050–3057.
- [19] M. Yang, *Fern-shaped bismuth dendrites electrodeposited at hydrogen evolution potentials*, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 3119–3124.
- [20] K.I. Popov, M.G. Pavlović, M.D. Maksimović, S.S. Krstajić, *The comparison of galvanostatic and potentiostatic copper powder deposition on platinum and aluminium electrodes*, *J. Appl. Electrochem.* 8 (1978) 503–514.
- [21] K.I. Popov, M.D. Maksimović, D.T. Lukić, M.G. Pavlović, *The mechanism of copper powder formation in potentiostatic deposition*, *J. Appl. Electrochem.* 10 (1980) 299–308.

- [22] C.A. Marozzi, A.C. Chialvo, Development of electrode morphologies of interest in electrocatalysis. Part 2: Hydrogen evolution reaction on macroporous nickel electrodes, *Electrochim. Acta.* 46 (2001) 861–866.
- [23] C.A. Marozzi, A.C. Chialvo, Development of electrode morphologies of interest in electrocatalysis. Part 1: Electrodeposited porous nickel electrodes, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 2111–2120.
- [24] S. Dutta, Technology assessment of advanced electrolytic hydrogen production, *Int. J. Hydrogen Energy.* 15 (1990) 379–386.
- [25] S.J. Wright, V.E. Centonze, S.A. Stricker, P.J. DeVries, S.W. Paddock, G. Schatten, Introduction to confocal microscopy and three-dimensional reconstruction., *Methods Cell Biol.* 38 (1993) 1–45.
- [26] <http://www.ashtachemicals.com/Products/Properties/Potassium-Hydroxide.aspx>
- [27] A. Roy, S. Watson, D. Infield, Comparison of electrical energy efficiency of atmospheric and high-pressure electrolyzers, *Int. J. Hydrogen Energy.* 31 (2006) 1964–1979.
- [28] R.L. LeRoy, The Thermodynamics of Aqueous Water Electrolysis, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 1954–1962.
- [29] J. García-Antón, A. Igual-Muñoz, J.L. Guiñón, V. Pérez-Herranz, Celda electroquímica horizontal para el análisis electro-óptico de procesos electroquímicos, P-200002526, 2000.
- [30] C. Gabrielli, Identification of electrochemical processes by frequency response analysis. Solartron Analytical Technical Report 004/83, 1998.
- [31] A.M. Kauffman, Understanding Electrochemical Cells. Technical Report 17, Hampshire, GU14 7PW, UK, 1997.
- [32] B. Boukamp, A package for impedance/admittance data analysis, *Solid State Ionics.* 18-19 (1986) 136–140.
- [33] J.R. Macdonald, L.D. Potter Jr., A flexible procedure for analyzing impedance spectroscopy results: Description and illustrations, *Solid State Ionics.* 24 (1987) 61–79.
- [34] D.A. Harrington, B.E. Conway, AC Impedance of Faradaic reactions involving electroadsorbed intermediates—I. Kinetic theory, *Electrochim. Acta.* 32 (1987) 1703–1712.
- [35] L. Bai, D.A. Harrington, B.E. Conway, Behavior of overpotential—deposited species in Faradaic reactions—II. ac Impedance measurements on H<sub>2</sub> evolution kinetics at activated and unactivated Pt cathodes, *Electrochim. Acta.* 32 (1987) 1713–1731.

- [36] D. Schuhmann, Etude phenomenologique a l'aide de schemas reactionnels des impedances faradiques contenant des resistances negatives et des inductances, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 17 (1968) 45–59.
- [37] L. Chen, A. Lasia, Study of the Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Nickel-Zinc Alloy Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 3321–3328.
- [38] L. Chen, A. Lasia, Study of the Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Nickel-Zinc Powder Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 3214–3219.
- [39] B. Yazici, G. Tatli, H. Galip, M. Erbil, Investigation of suitable cathodes for the production of hydrogen gas by electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy.* 20 (1995) 957–965.
- [40] G. Kardaş, B. Yazici, M. Erbil, Effect of some primary alcohols on hydrogen yield on platinum cathode in chloride solution, *Int. J. Hydrogen Energy.* 28 (2003) 1213–1218.
- [41] J. García-Antón, E. Blasco-Tamarit, D.M. García-García, V. Guiñon-Pina, R. Leiva-García, V. Pérez-Herranz, Celda electroquímica de generación de gases para el análisis de procesos electroquímicos, P-200803389, 2008.



# ***RESULTADOS Y DISCUSIÓN***

## **5.1. Electroodos obtenidos mediante plantilla dinámica con electrodeposición o co-electrodeposición directa**

### **5.1.1. Introducción**

Es bien sabido que la morfología de la superficie tanto a nivel microscópico como nanoscópico ejerce una marcada influencia en la actividad catalítica de un electrodo [1]. A nivel microscópico, la existencia de poros, grietas, microcavidades, etc., favorece el aumento de la superficie electródica. Sin embargo, la resistencia a la transferencia de masa y los sobrepotenciales, tanto óhmicos como los debidos a las burbujas, impiden que la velocidad de las reacciones electroquímicas aumente de forma proporcional a ese aumento de superficie. Un ejemplo de esto son los electrodos de Níquel Raney utilizados comúnmente como cátodo para la reacción de evolución de hidrógeno, los cuales presentan una superficie electródica muy elevada, sin embargo, el tamaño y la distribución

de su estructura porosa en forma de grietas profundas hace que sólo una pequeña fracción de la superficie participe en la producción de hidrógeno [2]. En este contexto, en la presente Tesis Doctoral se ha optado por utilizar electrodos con superficies macroporosas con morfologías más apropiadas para la electrocatálisis. Para ello se han desarrollado electrodos de níquel y sus aleaciones mediante un proceso de electrodeposición a altas densidades de corriente, basado en los trabajos de C.A. Marozzi y A.C. Chialvo [3], sobre sustratos de acero inoxidable AISI 304.

### **5.1.2. Electrodo de níquel**

El primer electrodo desarrollado mediante esta técnica es un electrodo de níquel puro. La electrodeposición de materiales puros es más sencilla que la co-electrodeposición de varios metales al mismo tiempo para la obtención de aleaciones, por lo que el desarrollo de este electrodo sirve como base para el estudio tanto de la técnica de electrodeposición como de la caracterización electroquímica y de la REH sobre los electrodos desarrollados. Además la caracterización de este electrodo macroporoso de níquel puro permite cuantificar el efecto del aumento de la superficie mediante la comparación de su actividad catalítica con la de un electrodo de níquel liso, utilizados habitualmente en la electrólisis alcalina del agua industrial.

#### **5.1.2.1. Síntesis del electrodo**

La capa electrocatalítica de los electrodos se genera de forma galvanostática, a una densidad de corriente constante de  $1 \text{ A/cm}^2$ , sobre los sustratos de acero inoxidable AISI 304 previamente acondicionados mediante el pretratamiento tal y como se ha expuesto en el apartado 4.1.2. Para la preparación de los electrodos se utiliza la celda vertical, mostrada en la Figura 4.8 del capítulo anterior, con la superficie del electrodo a electrodepositar situada de forma horizontal "boca-arriba", que como se ha comentado es la posición óptima para este tipo de electrodeposición.

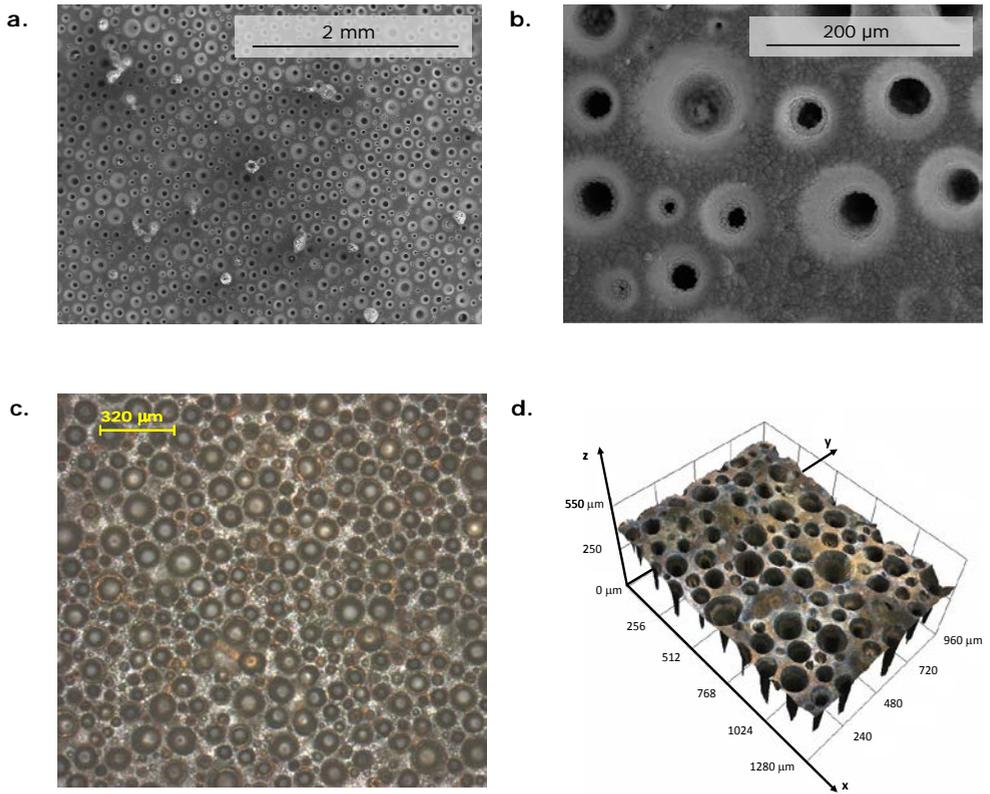
El baño de electrodeposición está formado por  $\text{NiCl}_2$ , como fuente de Ni, y  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , como fuente de  $\text{H}_2$  para la plantilla dinámica. Además, la presencia del ion amonio en disoluciones ácidas mejora considerablemente las propiedades mecánicas de los electrodos de níquel [3]. En la Tabla 5.1 se resumen la composición del baño y las condiciones de electrodeposición empleadas para la obtención del electrodo de Ni.

**Tabla 5.1.** Composición del baño de electrodeposición y condiciones empleadas para la obtención del electrodo Ni

<b>Composición baño electrodeposición</b>	
<b>NiCl<sub>2</sub>·6(H<sub>2</sub>O) (g/L)</b>	48
<b>NH<sub>4</sub>Cl (g/L)</b>	170
<b>Condiciones de operación</b>	
<b>Temperatura (°C)</b>	25
<b>Densidad de corriente (A/cm<sup>2</sup>)</b>	1
<b>Tiempo (min)</b>	60
<b>pH</b>	4.5

### **5.1.2.2. Caracterización superficial**

En la Figura 5.1 se muestra la morfología superficial del electrodo de Ni desarrollado mediante las imágenes obtenidas en el microscopio electrónico de barrido y el microscopio láser confocal. Como se puede observar, la estructura consiste en una matriz continua con cavidades y poros distribuidos por toda la superficie. Los macroporos del depósito de níquel se originan por la nucleación al azar del hidrógeno que se va generando, el cual va produciendo microburbujas por toda la superficie del electrodo debido a la elevada densidad de corriente aplicada. La electrodeposición se produce en el área que queda libre. Este tipo de estructura coincide con la que se puede encontrar en las referencias bibliográficas en las que utilizan este tipo de electrodeposición, mediante plantilla dinámica [3,4].



**Figura 5.1.** Imágenes de la estructura del electrodo Ni a **a.** 30 aumentos y **b.** 300 aumentos, obtenidas mediante SEM; **c.** imagen en 2D y **d.** 3D, obtenidas mediante microscopía láser confocal a 100 aumentos.

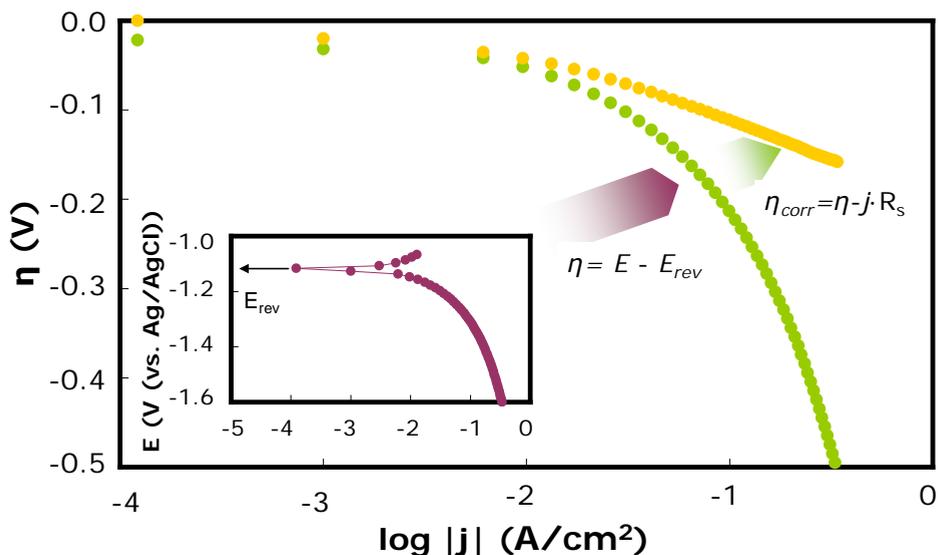
### 5.1.2.3. Caracterización electroquímica

Como se ha comentado en el Capítulo 4, la caracterización electroquímica de los electrodos desarrollados consiste, en una primera etapa, en la obtención de las curvas de polarización en estado estacionario, de las que derivan los principales parámetros cinéticos empleados para la evaluación de la actividad catalítica de los electrodos, y en los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica que permiten evaluar la rugosidad de la superficie del electrodo. Además, la combinación de ambas técnicas permite determinar el mecanismo a través del cual tiene lugar la REH sobre los electrodos desarrollados.

#### 5.1.2.3.a. Curvas de polarización de estado estacionario

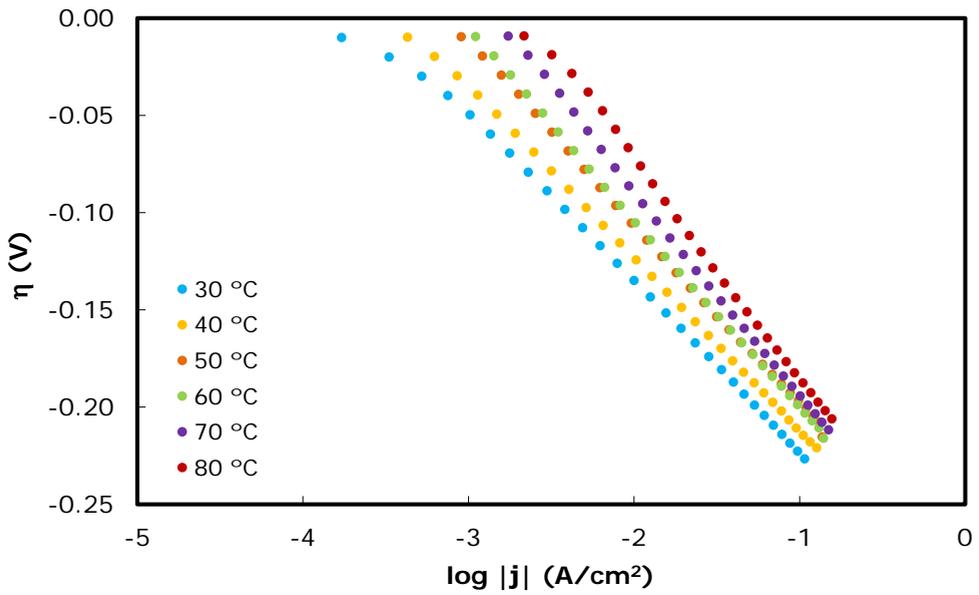
Los primeros ensayos que se realizan para evaluar la actividad catalítica de los electrodos desarrollados son las curvas de polarización de estado estacionario a distintas temperaturas. Con este tipo de experiencias es posible determinar, de forma rápida, la actividad catalítica inicial de los electrodos. Como se ha explicado en el apartado 4.2.2.2 de la presente Tesis Doctoral, en estas curvas se representa la densidad de corriente obtenida en función del potencial aplicado que se registra con respecto al electrodo de Ag/AgCl (3 M KCl). 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 anódica y catódica del comportamiento del electrodo, Figura 4.13) 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. Esta resistencia se determina mediante las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica.

En la Figura 5.2 se observan los pasos realizados para corregir las curvas de polarización de estado estacionario y obtener la representación de Tafel,  $\log j$  vs.  $\eta$ , que permite evaluar la actividad catalítica de los electrodos.

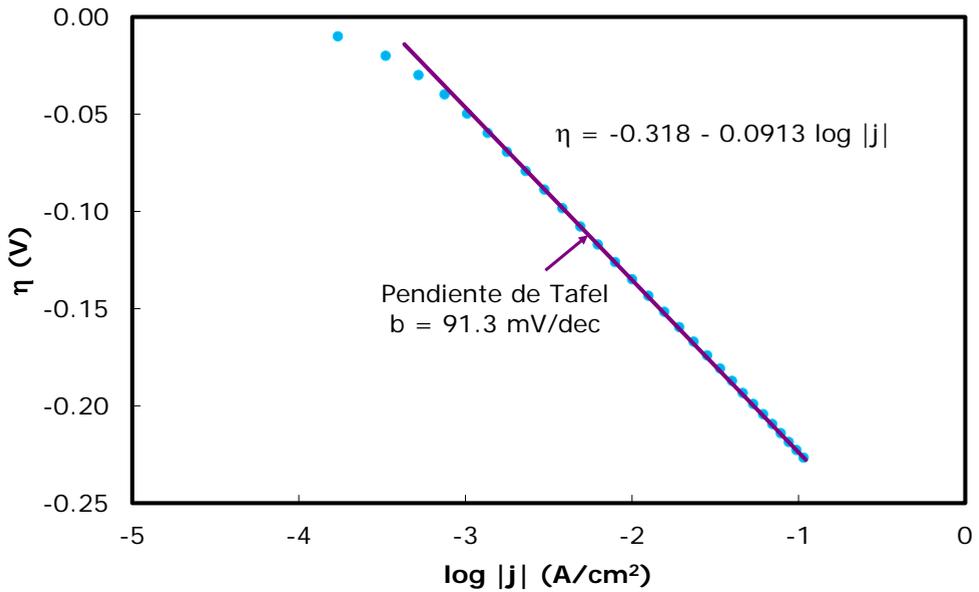


**Figura 5.2.** Pasos a realizar para la corrección de las curvas de polarización de estado estacionario. Obtención de la representación de Tafel.

La Figura 5.3 muestra la rama catódica de las curvas de Tafel del electrodo Ni en disolución de KOH al 30 % en peso a distintas temperaturas. Como puede observarse, 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 5.3 muestran una tendencia lineal, lo que indica que la REH sobre el electrodo de níquel a alta densidad de corriente está controlada esencialmente por la cinética del proceso, y está descrita por la ecuación de Tafel (2.23) [4–6]. Por tanto, ajustando la zona de altos sobrepotenciales, donde tiene lugar la evolución del hidrógeno, a una recta (ver Figura 5.4), es posible determinar los parámetros electroquímicos característicos del proceso, que son la pendiente de Tafel,  $b$ , la densidad de corriente de intercambio,  $j_0$  y el coeficiente de transferencia de carga,  $\alpha$ , que se recogen en la Tabla 5.2. Asimismo, la Tabla 5.2 incluye los valores de sobrepotencial a una densidad de corriente fija de  $-100 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\eta_{100}$ , para las distintas temperaturas de trabajo. Este parámetro  $\eta_{100}$ , obtenido de forma experimental, da una idea de la cantidad de energía (sobrepotencial) que debe ser invertida para producir una cantidad de hidrógeno fija a una determinada densidad de corriente.



**Figura 5.3.** Representación de Tafel de las curvas de polarización de estado estacionario registradas sobre el electrodo Ni en KOH al 30 % en peso a distintas temperaturas.



**Figura 5.4.** Curva de polarización de Tafel registrada sobre el electrodo Ni en KOH al 30 % en peso a 30 °C. Cálculo de las pendientes de Tafel,  $b$ .

**Tabla 5.2.** Parámetros cinéticos obtenidos del estudio de las curvas de polarización para el electrodo Ni en KOH al 30 % en peso

Parámetro	Temperatura (°C)					
	30	40	50	60	70	80
<b><i>b</i> (mV/dec)</b>	91.3	88.9	91.4	97.2	105.8	114.2
<b><i>α</i></b>	0.66	0.70	0.70	0.68	0.64	0.61
<b><i>j</i><sub>0</sub> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	0.33	0.41	0.68	0.86	1.46	2.34
<b> <i>η</i><sub>100</sub>  (mV)</b>	223.8	212.5	197.0	200.0	193.9	185.4

Como se observa en la Tabla 5.2 la densidad de corriente de intercambio aumenta, y el sobrepotencial a 100 mA/cm<sup>2</sup> disminuye con la temperatura como consecuencia del aumento de la actividad catalítica de los electrodos con este parámetro. La pendiente de Tafel es un parámetro importante para determinar la etapa controlante de la velocidad de un proceso que ocurre en varias etapas, como la reacción de evolución del hidrógeno [4,7,8]. De acuerdo con el desarrollo realizado en el apartado 2.5, ya que los valores de pendiente de Tafel y de coeficiente de carga obtenidos para el electrodo de Ni son cercanos a los valores teóricos de 118 mV/dec y 0.5, no es posible determinar a priori, sin conocer el grado de recubrimiento, cual es el mecanismo a través del cual tiene lugar la REH sobre este electrodo, pues tanto la reacción de Volmer como la de Heyrovsky podrían ser la *rds*. Sin embargo, teniendo en cuenta la literatura científica sobre la REH en metales de transición, cabe esperar que la REH se produzca por vía del mecanismo de Volmer-Heyrovsky [9].

Tal y como se ha comentado en el apartado 2.4, la ecuación de Arrhenius relaciona el coeficiente cinético de la reacción con la energía de activación mediante la expresión:

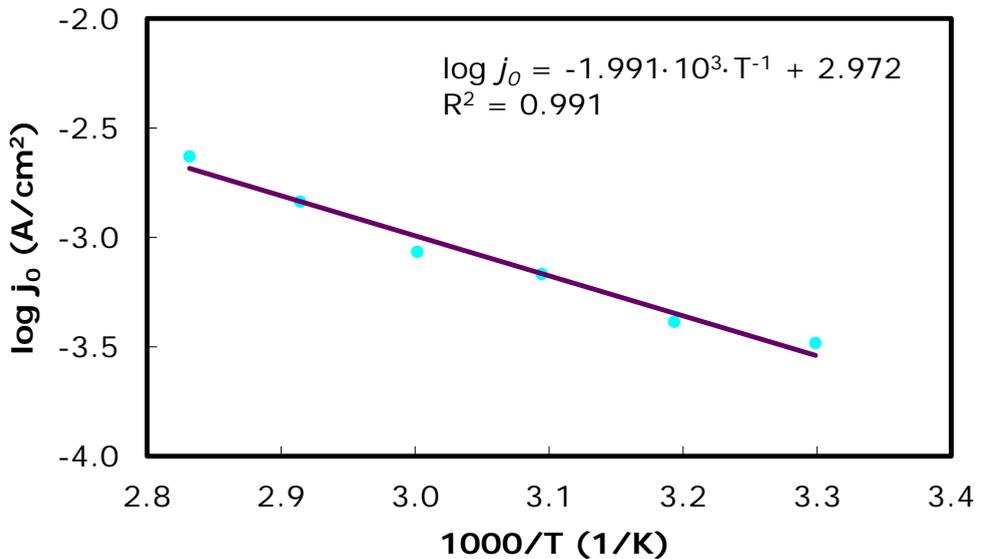
$$K = Ae^{\frac{E_a}{RT}} \quad (2.20)$$

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 [6]. Cuanto menor sea la energía de activación menor será el sobrepotencial necesario a aplicar para que la reacción tenga lugar. Como la densidad de corriente de intercambio 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 de intercambio en función de la inversa de la temperatura, de acuerdo con la ecuación:

$$\log j_0 = A' - \frac{E_a}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5.1)$$

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

La representación tipo Arrhenius del electrodo de níquel a alta densidad de corriente en disolución de KOH al 30 % en peso se muestra en la Figura 5.5.



**Figura 5.5.** Representación de Arrhenius para el electrodo Ni en KOH al 30 % en peso.

De la regresión lineal de la figura se deduce que:

$$-1.991 = \frac{-E_a}{2.303R} \rightarrow E_a = 38.1 \text{ kJ/mol} \quad (5.2)$$

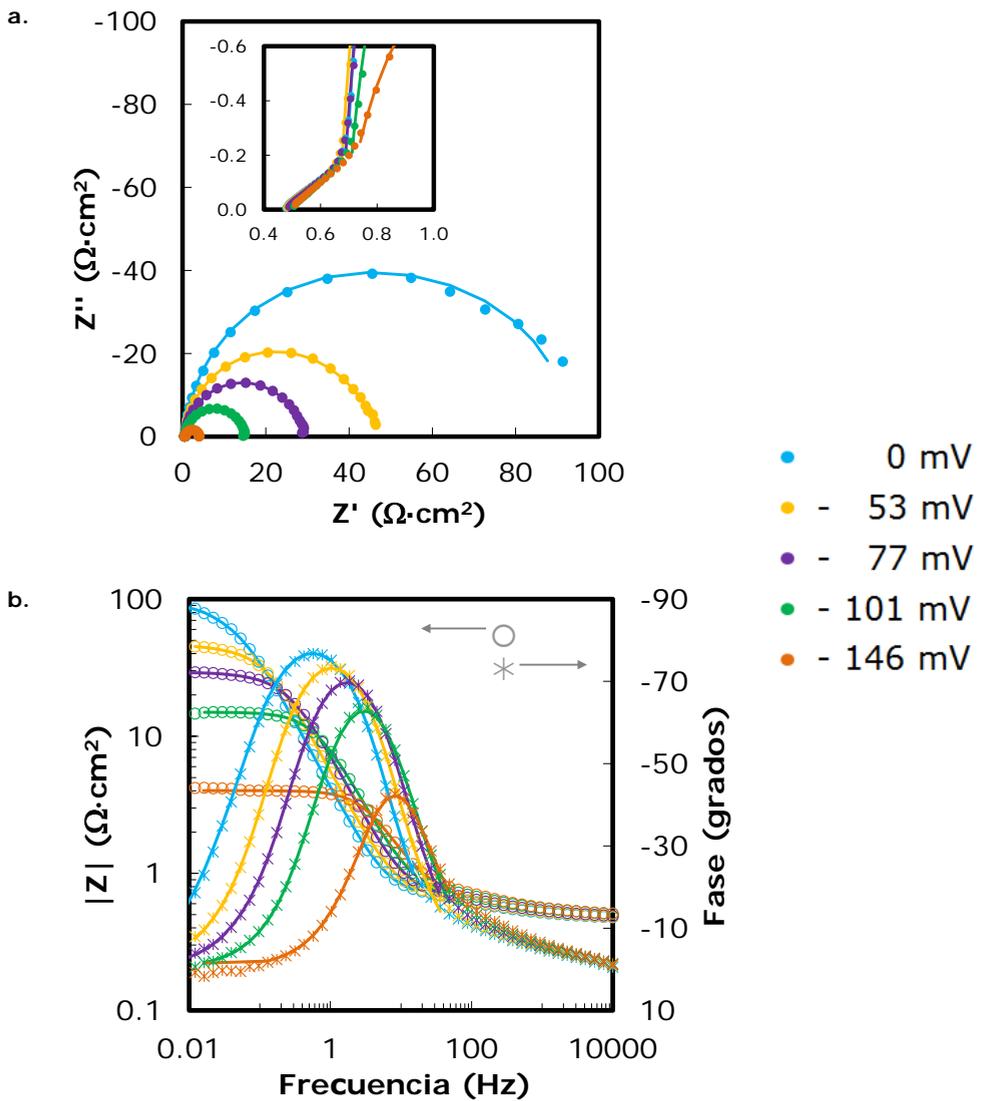
El valor de  $E_a$  obtenido es muy próximo a los que se pueden encontrar en bibliografía [7,10–12]: por ejemplo, Giz y col. [10] obtuvieron un valor de 39 kJ/mol sobre electrodos NiZn, mientras que Correia y col. [12] obtuvieron valores ligeramente superiores (56 kJ/mol) sobre ultramicroelectrodos de Ni.

*5.1.2.3.b. Espectroscopía de impedancia electroquímica*

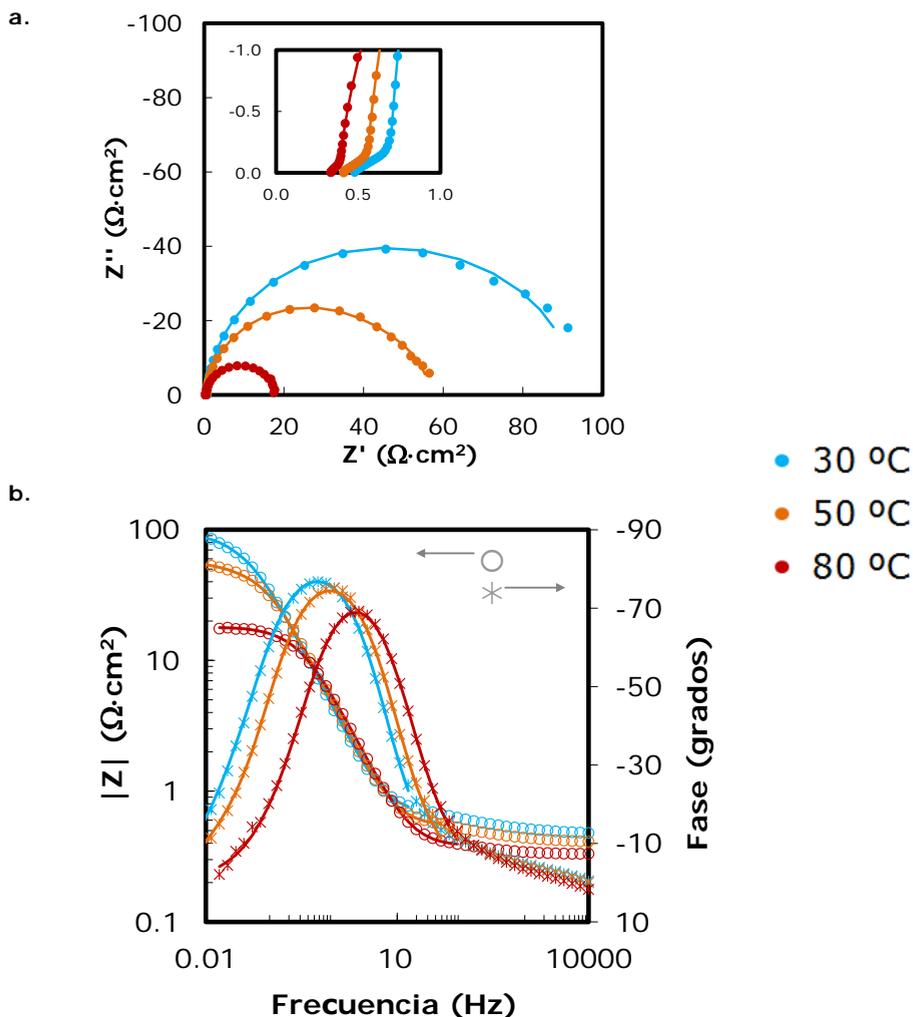
Tras la obtención de la correspondiente curva de polarización de estado estacionario se registró la respuesta de impedancia del electrodo Ni a distintos sobrepotenciales catódicos y temperaturas, a fin de completar la caracterización electroquímica de este material. La EIS permite evaluar y cuantificar la mejora de la actividad catalítica intrínseca de los materiales desarrollados y obtener información acerca de las cinéticas de la REH. Para obtener conclusiones acerca de la actividad catalítica intrínseca del material, la EIS permite determinar el área superficial activa o factor de rugosidad,  $f_r$ , en términos de superficie electroquímicamente activa, de los recubrimientos electrocatalíticos.

La Figura 5.6 presenta el registro de impedancia obtenido sobre el electrodo de níquel en disolución de KOH al 30 % en peso, a 30 °C y distintos sobrepotenciales catódicos. En la Figura 5.6.a se muestra el diagrama de Nyquist, en él se observa que existen dos zonas claramente diferenciadas. A altas frecuencias se define una zona lineal, con una pendiente aproximada de 45°, que es independiente del sobrepotencial aplicado, mientras que a bajas frecuencias aparece un semicírculo deformado dependiente del potencial. El valor de  $R_s$ , utilizado en la corrección de la caída óhmica, aumenta ligeramente con el sobrepotencial catódico a causa de la mayor generación de burbujas de hidrógeno. Por otra parte, del diagrama de Bode de las fases (Figura 5.6.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.

La Figura 5.7 muestra el efecto de la temperatura a un sobrepotencial de 0 mV para el electrodo de níquel en disolución KOH al 30 % en peso. En la Figura 5.7.a, que presenta el efecto de la temperatura sobre el diagrama de Nyquist, se observa cómo el tramo lineal de altas frecuencias se desplaza hacia la izquierda 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. En la ampliación de la Figura 5.7.a se observa como el valor de  $R_s$  disminuye considerablemente con la temperatura debido al aumento de la conductividad del electrolito con este parámetro. En el diagrama de Bode de las fases de la Figura 5.7.b se observa claramente cómo el máximo que aparece no es agudo, lo que puede deberse a la contribución de dos constantes de tiempo superpuestas. Dado que esto ocurre a todos los sobrepotenciales aplicados, como se observa en la Figura 5.6.b, esta incertidumbre se puede resolver a partir del ajuste a un determinado circuito eléctrico equivalente como se verá a continuación.



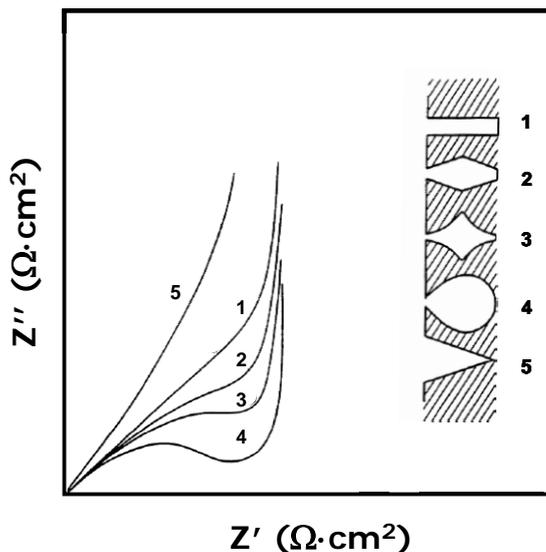
**Figura 5.6.** Registros de impedancia obtenidos para el electrodo de níquel en KOH al 30 % en peso a 30 °C. Efecto del sobrepotencial. **a.** Representación de Nyquist; **b.** Representación de Bode. Símbolos: datos experimentales. Líneas: datos del modelo.



**Figura 5.7.** Registros de impedancia obtenidos para el electrodo de níquel en KOH al 30 % en peso a  $\eta = 0$  mV. Efecto de la temperatura. **a.** Representación de Nyquist; **b.** Representación de Bode.

Símbolos: datos experimentales. Líneas: datos del modelo.

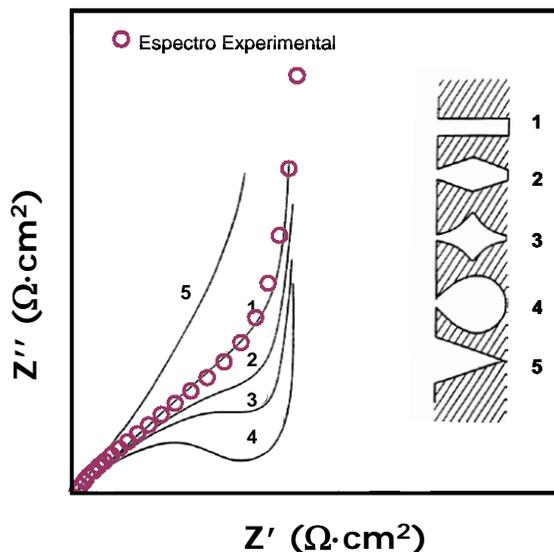
Además de la información sobre la cinética de la REH y la actividad catalítica intrínseca, la EIS permite determinar la geometría del poro obtenido en el depósito durante la electrodeposición. El modelado de la respuesta de impedancia sobre electrodos porosos ha sido un tema muy desarrollado, debido a la importancia de estos materiales en electrocatálisis. Keiser y colaboradores [13] estudiaron la respuesta de impedancia sobre materiales con diferentes geometrías de poro en ausencia de reacción farádica. El gráfico de la Figura 5.8 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 5.8.** Representación de Nyquist del espectro de impedancia a altas frecuencias registrado sobre electrodos porosos de distinta geometría de poro [13].

Los electrodos con poros cilíndricos (1) manifiestan una línea de  $45^\circ$  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  $45^\circ$ . 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 Keiser está realizado en ausencia de reacción electroquímica (sólo 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 [14,15].

Por tanto, atendiendo al estudio de H. Keiser y colaboradores [13] los tramos lineales en los espectros del plano complejo a altas frecuencias, que se observan en la ampliación de la Figura 5.6.a, se corresponden con geometrías de poro cilíndricas o en forma de cuña. En efecto, en el gráfico de la Figura 5.9 se ha superpuesto la representación de la Figura 5.8 con la zona de altas frecuencias de uno de los espectros experimentales registrados (el de 0 mV a  $30^\circ\text{C}$ ).

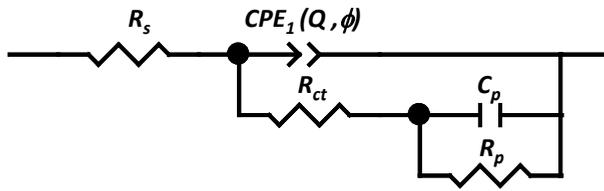


**Figura 5.9.** Asignación de la geometría de poro mediante comparación de los espectros experimentales a altas frecuencias con los espectros obtenidos por H. Keiser y col. [13].

El espectro experimental se adapta perfectamente a la línea de  $45^\circ$  que indica una geometría de poro de tipo cilíndrico. El tramo lineal de  $45^\circ$  en la respuesta de impedancia a altas frecuencias fue también desarrollado y modelado por de Levie [14] 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 la Figura 5.6 y la Figura 5.7 se corresponden con una geometría de poros cilíndricos de longitud finita.

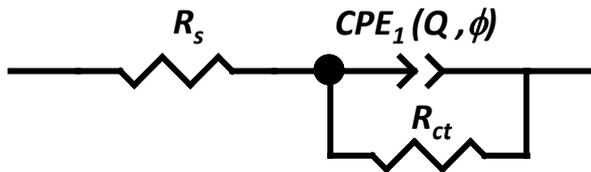
El estudio de la respuesta de impedancia a altas y bajas frecuencias permite estimar el esquema físico de la interfase electrodo/electrolito y los procesos que ocurren en la superficie del electrodo. Como se ha comentado en el apartado 4.2.2.3, la interpretación de los espectros de impedancia de los electrodos se realiza mediante la aproximación a circuitos eléctricos equivalentes que sean adecuados para cada caso. Uno de los circuitos más empleados en la caracterización de materiales electródicos es el propuesto por Armstrong y Henderson [16] pero modificado por el elemento de fase constante (CPE), que se presenta en la Figura 5.10. Este circuito predice la formación de dos semicírculos capacitivos en el diagrama de Nyquist, es decir, dos constantes de tiempo en paralelo, por lo que recibe el nombre de 2TP. Ambos semicírculos son dependientes del sobrepotencial aplicado: el primer semicírculo está relacionado con la transferencia de carga de la reacción electródica, mientras que el segundo semicírculo se asocia a la adsorción electroquímica de H sobre la superficie del electrodo [6,17–19]. Este circuito será apropiado para modelar y describir la respuesta de impedancia de los depósitos desarrollados 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.



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

Como se ha comentado, a partir de los resultados obtenidos de la EIS representados en la Figura 5.6 y la Figura 5.7 no es posible determinar si el sistema está compuesto por una única constante de tiempo o por dos constantes fuertemente superpuestas. Cuando solo aparece un semicírculo deformado en la respuesta de impedancia, el circuito eléctrico equivalente empleado para el ajuste es el circuito eléctrico de Randles, modificado con el elemento de fase constante (CPE), que recibe el nombre de 1T y se presenta en la Figura 5.11 [17,20].

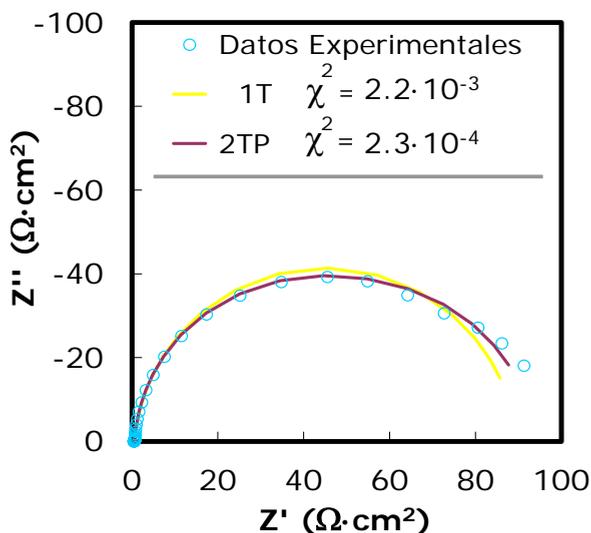


**Figura 5.11.** Circuito eléctrico equivalente de una constante de tiempo (1T).

Para el ajuste de la respuesta experimental del electrodo de níquel a alta densidad de corriente se han empleado estos dos circuitos eléctricos equivalentes, el 1T (de una sola constante de tiempo) y el 2TP (de dos constantes de tiempo en paralelo), para comprobar cual 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 5.12 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 mínimos cuadrados no lineales complejos (CNLS) empleando los circuitos eléctricos equivalentes 1T y 2TP.

Como se observa en la Figura 5.12, el ajuste del sistema con el modelo 2TP a estas condiciones de operación mejora considerablemente la bondad del ajuste obtenido, lo que indica que la meseta que aparece en los diagramas de Bode de la Figura 5.6.b y la Figura 5.7.b se corresponde con dos fenómenos físicos distintos fuertemente superpuestos. 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 los procesos de transferencia de carga, mientras que el segundo se relaciona con la adsorción del intermedio de reacción sobre la superficie electrodrítica.



**Figura 5.12.** Representación de Nyquist del registro de impedancia obtenido sobre el electrodo de níquel a 0 mV y 30 °C en KOH al 30 % en peso. Ajuste de la respuesta de impedancia con distintos circuitos eléctricos equivalentes.

La Tabla 5.3 presenta los valores de los distintos parámetros del circuito eléctrico equivalente obtenidos a partir análisis CNLS 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 [21–23]. Por otra parte, a 80 °C y los sobrepotenciales más catódicos aparece 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 [24]. En la representación de los espectros de impedancia de la Figura 5.6 y la Figura 5.7 se han incluido la respuesta del modelo empleado en cada caso y se puede observar que los modelos reproducen correctamente la respuesta obtenida.

**Tabla 5.3.** Parámetros del circuito eléctrico equivalente obtenidos a partir del ajuste CNLS de los datos experimentales de la respuesta de impedancia del electrodo de níquel en KOH al 30 % en peso.

Parámetros		30 °C				
$\eta$ (mV)	0	-0.053	-0.077	-0.101	-0.146	
$\chi^2$	$2.32 \cdot 10^{-4}$	$6.05 \cdot 10^{-5}$	$5.51 \cdot 10^{-5}$	$1.82 \cdot 10^{-5}$	$8.89 \cdot 10^{-5}$	
$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	0.69	0.68	0.69	0.71	0.72	
$R_{ct}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	78.1	42.9	26.8	13.9	3.3	
$Q_1$ ( $\text{s}^\phi / \Omega \cdot \text{cm}^2$ )	0.040	0.030	0.023	0.018	0.015	
$\phi_1$	0.97	0.98	0.98	0.98	0.98	
$C_{dl}$ (F/cm <sup>2</sup> )	0.036	0.027	0.020	0.016	0.012	
$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	13.1	2.8	1.7	0.4	-	
$C_p$ (F/cm <sup>2</sup> )	0.49	0.84	1.46	1.97	-	
$\tau_1$ (s)	2.80	1.11	0.53	0.22	0.04	
$\tau_2$ (s)	6.44	2.35	2.42	0.79	-	
		50 °C				
$\eta$ (mV)	0	-0.032	-0.057	-0.081	-0.127	
$\chi^2$	$2.06 \cdot 10^{-4}$	$1.53 \cdot 10^{-4}$	$9.87 \cdot 10^{-5}$	$8.87 \cdot 10^{-5}$	$2.38 \cdot 10^{-4}$	
$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	0.55	0.55	0.55	0.56	0.58	
$R_{ct}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	48.4	29.4	19.1	10.8	3.6	
$Q_1$ ( $\text{s}^\phi / \Omega \cdot \text{cm}^2$ )	0.037	0.028	0.024	0.019	0.016	
$\phi_1$	0.96	0.96	0.97	0.97	0.97	
$C_{dl}$ (F/cm <sup>2</sup> )	0.031	0.024	0.021	0.015	0.012	
$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	6.375	2.357	1.13	-	-	
$C_p$ (F/cm <sup>2</sup> )	0.818	1.346	2.101	-	-	
$\tau_1$ (s)	1.50	0.70	0.40	0.16	0.04	
$\tau_2$ (s)	5.21	3.17	2.37	-	-	
		80 °C				
$\eta$ (mV)	0	-0.041	-0.065	-0.088	-0.132	
$\chi^2$	$1.91 \cdot 10^{-4}$	$6.49 \cdot 10^{-4}$	$6.48 \cdot 10^{-5}$	$1.40 \cdot 10^{-4}$	$1.46 \cdot 10^{-4}$	
$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	0.38	0.42	0.43	0.42	0.42	
$R_{ct}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	16.5	10.6	7.0	5.0	1.5	
$Q_1$ ( $\text{s}^\phi / \Omega \cdot \text{cm}^2$ )	0.032	0.027	0.021	0.019	0.016	
$\phi_1$	0.96	0.96	0.97	0.97	0.97	
$C_{dl}$ (F/cm <sup>2</sup> )	0.025	0.023	0.017	0.015	0.012	
$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	1.270	0.911	0.587	0.346	0.013	
$C_p$ (F/cm <sup>2</sup> )	1.271	2.173	4.637	6.181	8.728	
$\tau_1$ (s)	0.409	0.240	0.119	0.075	0.018	
$\tau_2$ (s)	1.61	1.98	2.72	2.14	0.11	

El parámetro  $\chi^2$  de la Tabla 5.3, relacionado con la bondad del ajuste, es del orden de  $10^{-4}$  y  $10^{-5}$  en todos 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 elevados obtenidos del parámetro  $\chi^2$  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 5.3 aportan información muy importante con respecto a la actividad electrocatalítica de los depósitos a diferentes temperaturas para la REH. Los parámetros más relevantes de la Tabla 5.3 han sido representados en la Figura 5.13 en función del sobrepotencial catódico (en valor absoluto) y en la Figura 5.14 en función de la temperatura, 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 5.13.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  $\phi$  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. En cuanto al efecto de la temperatura, en la Figura 5.14.a se observa que la capacitancia disminuye con el aumento de la temperatura, al verse favorecida la reacción. Esta disminución es menor que la observada en la Figura 5.13.a. Este hecho probablemente es debido a que el efecto del sobrepotencial sobre la cinética de la reacción es más acentuado que el de la temperatura en los rangos aplicados. Esto también se corrobora con el hecho de que el parámetro  $\phi$  se mantenga prácticamente constante e incluso disminuya ligeramente con la temperatura, no viéndose afectada la superficie por el bloqueo de los poros por parte de las burbujas.

La capacitancia de la doble capa eléctrica,  $C_{dl}$ , determinada a partir de los parámetros del elemento de fase constante  $CPE(Q_i, \phi_i)$  aplicando la ecuación (5.3) propuesta por Brug y colaboradores [25]:

$$Q = C_{dl} \phi (R_s^{-1} + R_{ct}^{-1})^{(1-\phi)} \quad (5.3)$$

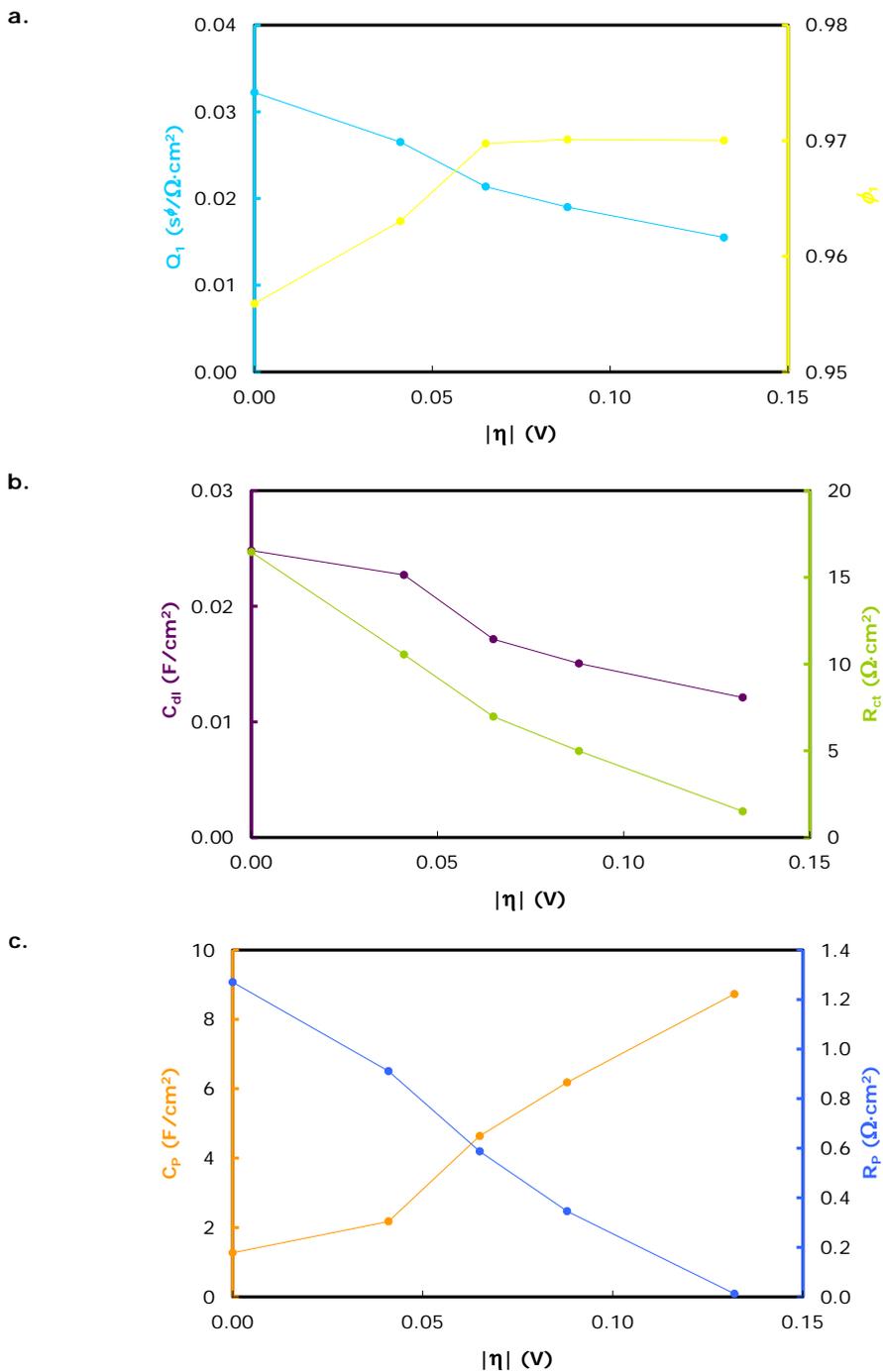
disminuye con el sobrepotencial catódico aplicado como se observa en la Figura 5.13.b, lo que se explica por el efecto del burbujeo, que provoca una disminución de la superficie electroquímicamente activa [26–29]. Al mismo tiempo, la resistencia a la transferencia de carga,  $R_{ct}$ , disminuye rápidamente con el sobrepotencial, como consecuencia de que las cinéticas de la REH están favorecidas. Lo mismo ocurre con el efecto de la temperatura sobre estos parámetros representados en la Figura 5.14.b. La  $R_{ct}$  disminuye por el efecto de la temperatura sobre la cinética de la REH y la capacitancia de la doble capa también se ve afectada por la disminución de la superficie activa debido a la evolución vigorosa de hidrógeno. Esta evolución indica que el primer semicírculo está relacionado con la transferencia de carga de la reacción [6, 17–19].

Por otro lado, tanto al aumentar el potencial como la temperatura, la resistencia  $R_p$  disminuye mientras que la pseudo-capacitancia de adsorción,  $C_p$ , aumenta (Figura 5.13.c. y Figura 5.14.c). 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 de níquel queda correctamente modelada a partir del circuito eléctrico equivalente 2TP [6,17–19].

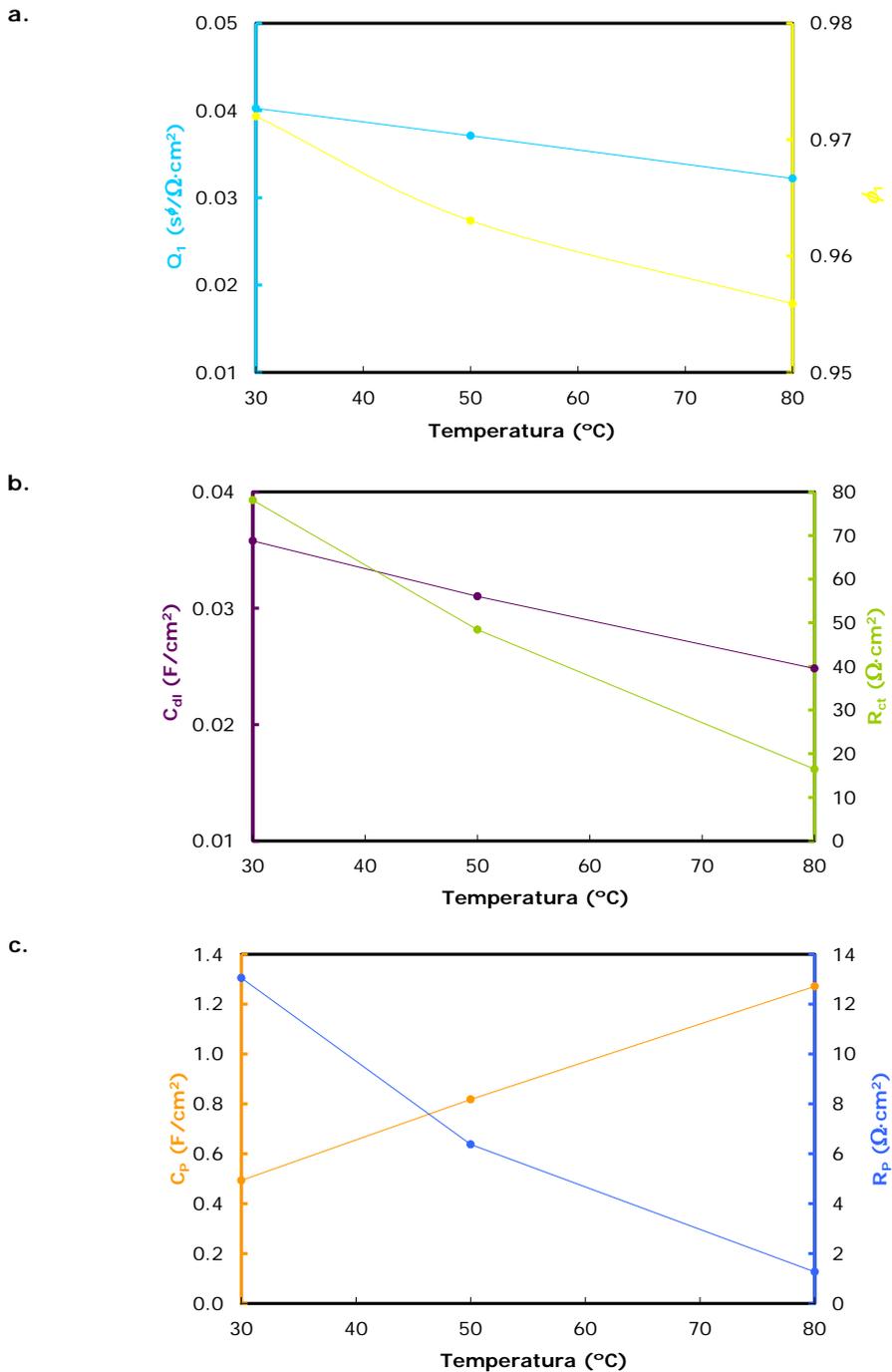
El valor de las constantes de tiempo  $\tau_1$  y  $\tau_2$  mostradas en la Tabla 5.3 se han calculado, para cada sistema capacitivo, mediante la expresión (5.4):

$$\tau_i = C_i \cdot R_i \quad (5.4)$$

La constante de tiempo  $\tau_1 (=C_{dl} \cdot R_{ct})$ , está relacionada con la velocidad de relajación del cátodo ante cambios en el potencial aplicado [9]. Esta constante de tiempo se asocia a las cinéticas de la REH y, de acuerdo con la Tabla 5.3, 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  $\tau_1$  inferiores manifiestan mejor actividad catalítica.



**Figura 5.13.** Evolución de los distintos parámetros del circuito eléctrico equivalente 2TP con el sobrepotencial catódico aplicado para el electrodo de níquel en KOH al 30 % en peso y 80 °C: **a.**  $Q_1$  y  $\phi_i$ ; **b.**  $C_{dl}$  y  $R_{ct}$ ; y **c.**  $C_p$  y  $R_p$ .

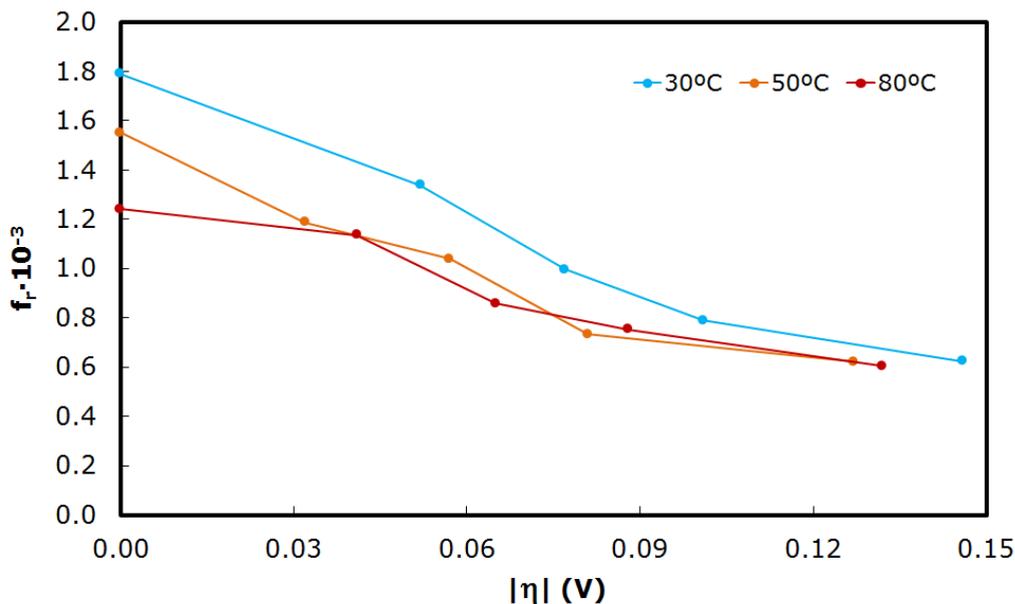


**Figura 5.14.** Evolución de los distintos parámetros del circuito eléctrico equivalente 2TP con la temperatura para el electrodo de níquel en KOH al 30 % en peso a 0 mV: **a.**  $Q_1$  y  $\phi_i$ ; **b.**  $C_{dl}$  y  $R_{ct}$ ; y **c.**  $C_p$  y  $R_p$ .

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. Considerando un valor de  $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  para la capacitancia de la doble capa de un electrodo de níquel liso [14,39], la rugosidad superficial puede estimarse comparando la capacitancia de la doble capa relacionada con la transferencia de carga de los electrodos porosos y lisos [40]:

$$f_r = \frac{C_{dl}(\text{poroso})}{C_{dl}(\text{liso})} \quad (5.5)$$

La Figura 5.15 representa la evolución de la rugosidad superficial con el sobrepotencial catódico aplicado y la temperatura. 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 [26–29]. Del gráfico de la Figura 5.15 se deduce además, que la rugosidad superficial disminuye también 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 a las que tiene lugar la electrólisis alcalina del agua de forma industrial, es decir, a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  y los sobrepotenciales catódicos más elevados, los valores de rugosidad obtenidos están en torno a 600. Estos valores coinciden con los obtenidos por otros autores para electrodos de Ni a alta densidad de corriente [30], pero están un orden de magnitud por debajo de los valores obtenidos para electrodos tipo Raney [31–33].



**Figura 5.15.** Evolución del factor de rugosidad,  $f_r$ , con el sobrepotencial catódico aplicado para el electrodo de níquel en KOH al 30 % en peso y distintas temperaturas.

Del estudio conjunto de los resultados obtenidos a partir de las curvas de polarización de estado estacionario y de la EIS, puede estimarse que la REH sobre el electrodo de Ni desarrollado mediante la técnica de plantilla dinámica tiene lugar a través del mecanismo de Volmer-Heyrovsky, siendo la *rds* la etapa de desorción electroquímica (Heyrovsky). Bajo el supuesto de que la reacción de Heyrovsky es la que determina la velocidad global del proceso, la velocidad de la reacción global se puede expresar mediante la ecuación (2.38):

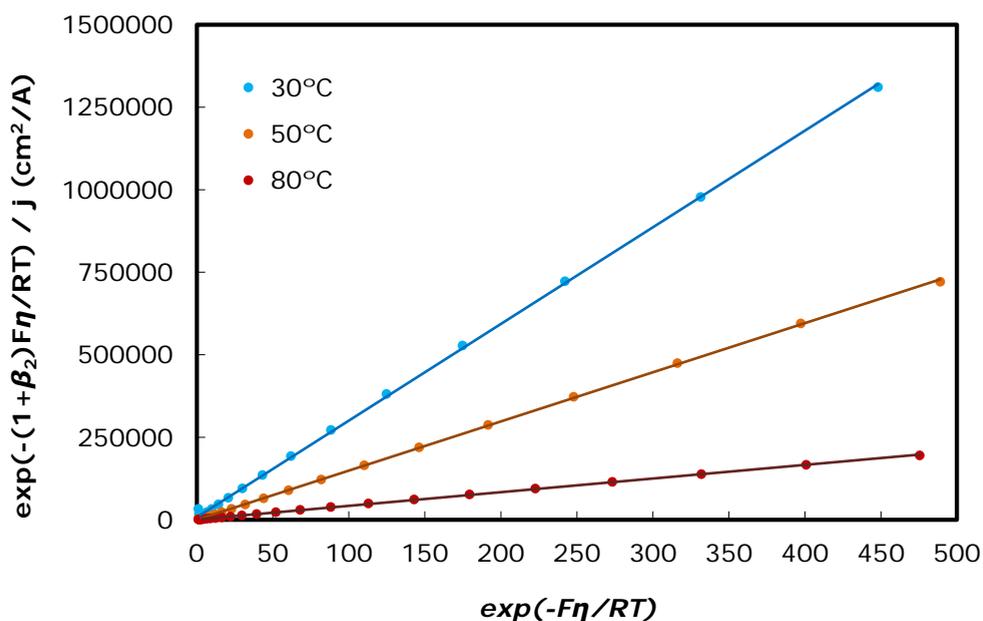
$$j_2 = 2Fk_2 \frac{K e^{\frac{-F\eta}{RT}}}{1 + K e^{\frac{-F\eta}{RT}}} e^{\frac{-\beta_2 F\eta}{RT}} \quad (2.38)$$

Reorganizando los términos de la ecuación (2.38) es posible obtener la ecuación (5.6):

$$\frac{e^{\frac{-(1+\beta_2)F\eta}{RT}}}{\underbrace{j_2}_A} = \frac{1}{2Fk_2 K} + \frac{1}{2Fk_2} \underbrace{e^{\frac{-F\eta}{RT}}}_B \quad (5.6)$$

Aplicando la ecuación anterior 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  $1/2Fk_2 K$ , indicando que el modelo de reacción supuesto (Heyrovsky *rds*) es correcto [34]. La Figura 5.16 presenta los resultados obtenidos a partir de la aplicación de la ecuación (5.6) sobre los datos experimentales registrados en disolución de KOH al 30 % en peso para el electrodo de Ni. Como puede

comprobarse, existe una excelente linealidad sobre prácticamente todo el rango de potenciales, excepto, por razones lógicas, a sobrepotenciales próximos a 0 mV, 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 el electrodo macroporoso de Ni desarrollado está controlada principalmente por la etapa de desorción electroquímica, siendo la descarga de la molécula de agua sobre la superficie electródica muy rápida.



**Figura 5.16.** Representación y ajuste lineal de la ecuación (5.6), modelo de Heyrovsky, para el electrodo de Ni en KOH al 30 % en peso y distintas temperaturas.

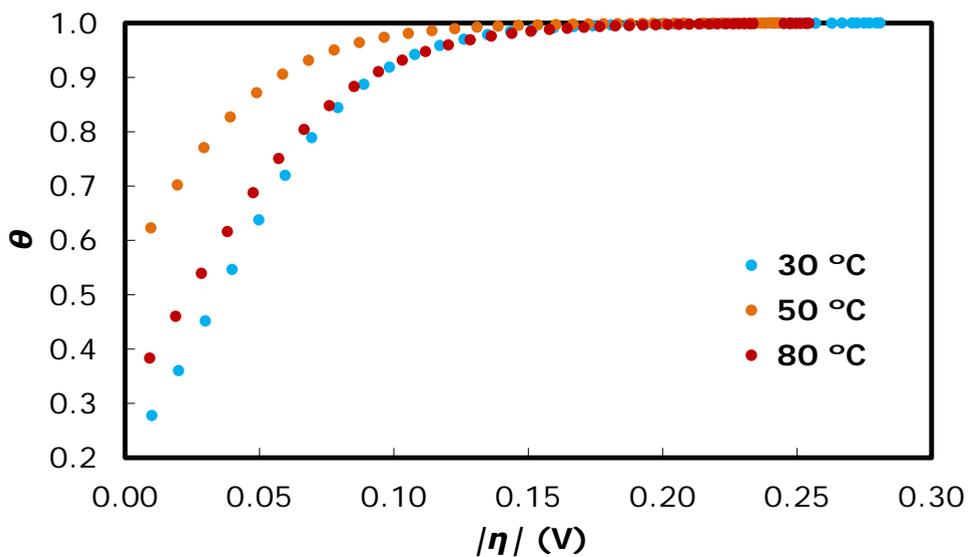
La Tabla 5.4 muestra los parámetros cinéticos de la REH derivados de este análisis. Los valores obtenidos para el coeficiente cinético de la reacción directa de Heyrovsky,  $k_2$ , son del mismo orden de magnitud que los obtenidos por otros autores sobre electrodos de base Ni en medio alcalino, donde la desorción electroquímica es la determinante de la velocidad del proceso [22,24,33,35,36]. 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 34.8 kJ/mol, 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 5.4.** Parámetros cinéticos obtenidos para el electrodo de Ni en KOH al 30 % en peso a partir de la consideración de la etapa de Heyrovsky como *rds*

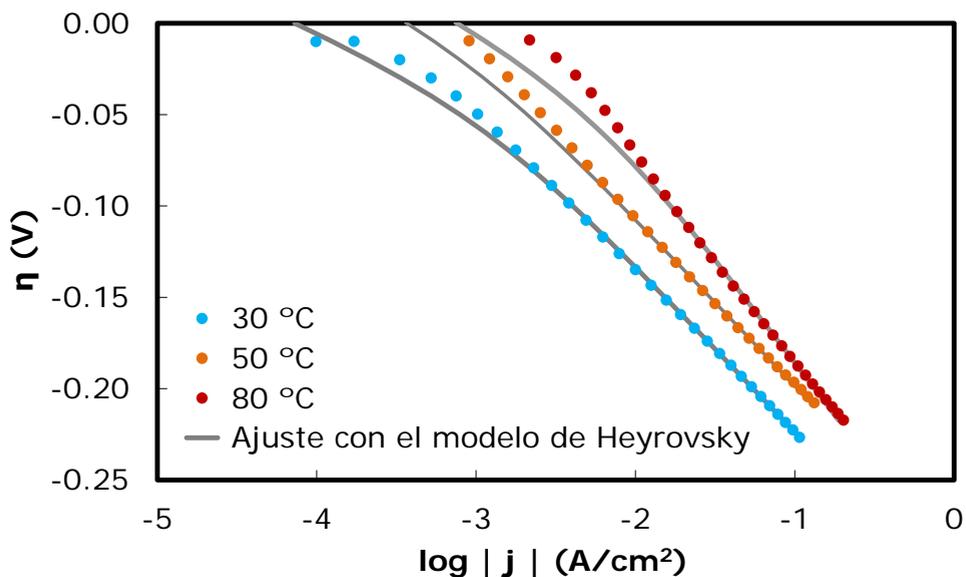
Temperatura (°C)	$K=k_1/k_{-1}$	$k_2 \cdot 10^9$ (mol/cm <sup>2</sup> ·s)
30	0.26	1.82
40	1.10	2.13
50	1.17	3.52
60	1.13	4.49
70	0.76	7.68
80	0.46	12.54

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,  $\theta$ , para cada valor de sobrepotencial mediante la expresión (2.37), obtenida considerando que la reacción de Volmer se encuentra en pseudo-equilibrio en el caso de que la reacción de Heyrovsky sea la etapa más lenta. La Figura 5.17 presenta la evolución del grado de recubrimiento en función del sobrepotencial para el electrodo de Ni en disolución de KOH al 30 % en peso y distintas temperaturas. Como se observa, el parámetro  $\theta$  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 5.4.

La Figura 5.18 muestra la representación de Tafel de las curvas de polarización obtenidas sobre el electrodo de Ni 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 *rds*. A bajos sobrepotenciales catódicos, el modelo no reproduce bien el comportamiento de las curvas  $\eta$  vs  $j$ , puesto que  $\theta \rightarrow 0$  y es la etapa de Volmer la que limita el proceso. Para sobrepotenciales superiores a 50 mV, en valor absoluto, el modelo se ajusta correctamente a los datos experimentales, lo que confirma que la REH sobre el electrodo de Ni tiene lugar a través del mecanismo de Volmer-Heyrovsky, siendo la etapa de Heyrovsky la que determina la velocidad del proceso.



**Figura 5.17.** Evolución del grado de recubrimiento de hidrógeno,  $\theta$ , en función del sobrepotencial catódico para el electrodo de Ni en KOH al 30 % en peso y distintas temperaturas.



**Figura 5.18.** Representación de Tafel de las curvas de polarización de estado estacionario registradas sobre el electrodo de Ni en KOH al 30 % en peso a distintas temperaturas. Ajuste mediante el modelo de Heyrovsky.

### 5.1.3. Electrodo basado en aleaciones de níquel

Como se ha comentado en el capítulo 2.6, la actividad catalítica para la REH de un electrodo se puede incrementar mediante el uso de materiales compuestos que intentan aprovechar los efectos sinérgicos de los componentes en el material resultante, de modo que su actividad catalítica es superior a la que presentan los constituyentes en estado puro [37]. Este es el motivo por el cual en la presente Tesis Doctoral se ha trabajado con distintas aleaciones basadas en níquel: Ni-Co y Ni-Mo, para el desarrollo de materiales con una mayor actividad catalítica que la de los electrodos de níquel puro utilizados habitualmente en la electrólisis alcalina del agua industrial.

#### 5.1.3.1. *Electrodos Ni-Co*

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. Por este motivo y por su excelente estabilidad y actividad para la REH evidenciada en diversas referencias bibliográficas [24,31,32,36,38–42] se decidió evaluar la actividad de diversos electrodos de Ni-Co realizados mediante la co-electrodeposición de ambos metales utilizando el método de electrodeposición con plantilla dinámica, combinando así las dos principales vías para el aumento de la actividad catalítica de los electrodos, el aumento del área superficial del electrodo y el uso de materiales compuestos que presentan un efecto sinérgico.

Las condiciones experimentales para el desarrollo de los electrodos de Ni-Co son las mismas que para el electrodo de níquel puro, modificando únicamente el baño de electrodeposición, al que se le añade  $\text{CoCl}_2$  como fuente de Co para la deposición. Se desarrollaron diversos electrodos variando la concentración de la sal de cobalto en el baño con la finalidad de obtener, en los depósitos, porcentajes atómicos de cobalto dentro de todo el rango de composición, puesto que el efecto sinérgico sobre la actividad electrocatalítica para la REH de la aleación Ni-Co depende de su composición [36,40,41]. En un primer momento se optó por adicionar el  $\text{CoCl}_2$  desde el comienzo al baño de electrodeposición pero, en este caso, para determinadas concentraciones de  $\text{CoCl}_2$ , aparecían problemas de adherencia de los depósitos. Este inconveniente se resolvió añadiendo la sal de cobalto una vez iniciado el proceso de electrodeposición, obteniendo así mejores resultados de adherencia. En la Tabla 5.5 se muestran las concentraciones de  $\text{CoCl}_2$  empleadas, así como el tiempo que éste permanece en el baño de electrodeposición. Además, se incluye la nomenclatura empleada para cada uno de los electrodos desarrollados.

**Tabla 5.5.** Condiciones de concentración de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$  y tiempo para los distintos electrodos Ni-Co desarrollados

Electrodo	C (g/L)	t (min)
NiCo1	10	5
NiCo2	10	15
NiCo3	10	45
NiCo4	15	45
NiCo5	40	45

#### 5.1.3.1.a. Caracterización superficial

En primer lugar se realizó el análisis de la composición química de los electrodepositos desarrollados mediante EDX. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.6.

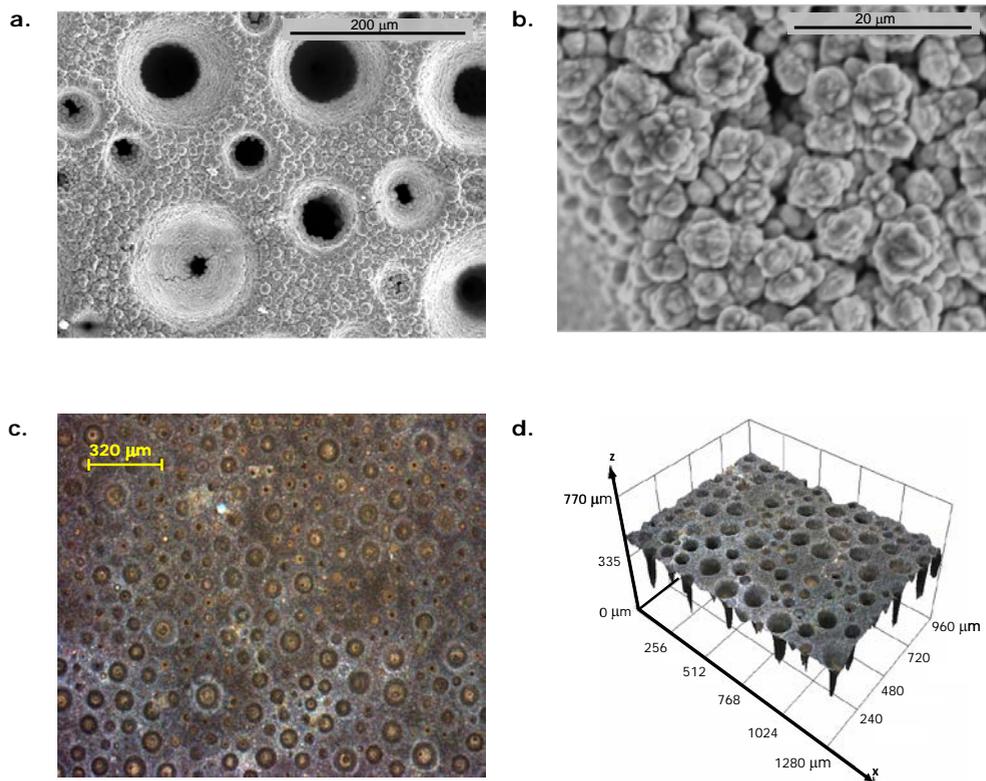
Si se comparan los resultados obtenidos en los tres primeros electrodos, en los que se ha modificado el tiempo de electrodeposición manteniendo constante la concentración de  $\text{CoCl}_2$  en el baño, se observa que para el electrodo NiCo2 se obtiene un mayor contenido de cobalto en la superficie. El electrodo NiCo3, a pesar de que la electrodeposición de cobalto se lleva a cabo con un tiempo de 45 minutos, presenta una menor cantidad de cobalto en el depósito. Esto puede ser debido a que la codeposición Ni-Co es una electrodeposición anómala [43], siendo el material termodinámicamente menos noble, el cobalto, el que se deposita preferentemente. Por tanto al aumentar el tiempo de electrodeposición del cobalto, éste se agota y se va depositando el níquel, quedando el cobalto ocluido bajo la capa de níquel. Por otra parte el electrodo NiCo1 presenta un contenido de cobalto menor que el NiCo2, esto puede ser debido a que los cinco minutos empleados en la deposición del electrodo NiCo1 no son suficientes para que se deposite todo el cobalto, requiriéndose 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.

Por otra parte, para la obtención de los electrodos NiCo4 y NiCo5 se ha aumentado la concentración de  $\text{CoCl}_2$  en el baño, manteniendo el mismo tiempo de electrodeposición. En estos casos el contenido en cobalto en los depósitos es superior al resto de electrodos, alcanzando contenidos cercanos al 90 % atómico.

**Tabla 5.6.** Composición de los electrodepuestos en % atómico, obtenido mediante EDX

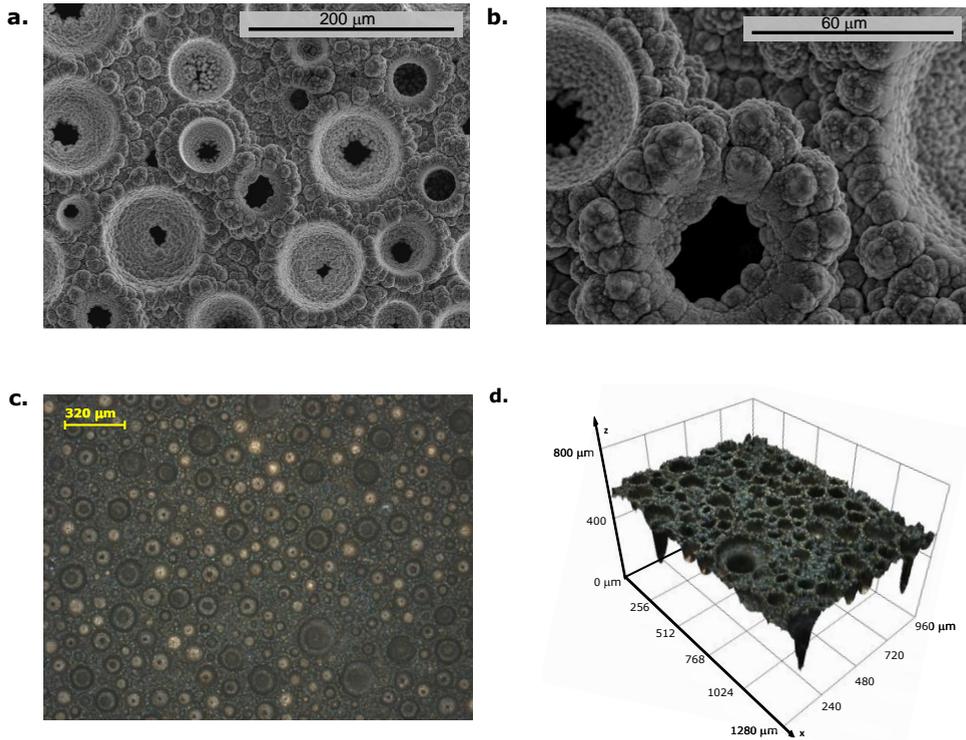
Electrodo	Ni	Co
NiCo1	70.7	29.3
NiCo2	57.0	43.0
NiCo3	71.2	28.8
NiCo4	42.5	57.5
NiCo5	12.1	87.9

La Figura 5.19 presenta la micrografía de la superficie del electrodeósito denominado NiCo1 que, como indica la Tabla 5.6, contiene en torno al 30 % atómico de cobalto. Como se observa, la macroestructura superficial obtenida para este electrodo es similar a la obtenida en las mismas condiciones en baños desprovistos de Co, una matriz continua con poros distribuidos por toda la superficie. Sin embargo, comparando la Figura 5.19.a con la correspondiente al electrodo de Ni puro mostrada en la Figura 5.1.a, es posible observar una microestructura más rugosa en el electrodo NiCo1, con respecto al que sólo contiene níquel. Esto puede deberse a que en los últimos instantes de la deposición del electrodo Ni, el níquel del baño está prácticamente agotado 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. Es decir, la incorporación de cobalto al electrodeósito en una composición en torno al 30 % no afecta a su macroestructura global pero sí que induce cambios en la microestructura.



**Figura 5.19.** Imágenes de la estructura del electrodo NiCo1 **a.** a 300 aumentos y **b.** 3000 aumentos, obtenidas mediante SEM; **c.** imagen en 2D y **d.** 3D, obtenidas mediante microscopía láser confocal a 100 aumentos.

El electrodo NiCo3, con una composición muy similar a la del electrodo NiCo1, presenta el mismo tipo de micrografía. Dado que no proporciona información nueva, la micrografía de este electrodo no se ha incluido con la finalidad de evitar imágenes repetitivas. Lo mismo ocurre con la micrografía del electrodo NiCo2, que tiene un porcentaje mayor de Co que los anteriores pero no se observan cambios apreciables en las imágenes obtenidas mediante el SEM o el microscopio láser confocal. Sin embargo, al continuar aumentando el contenido de cobalto en los electrodepositos, los cambios en la microestructura se van haciendo más evidentes, llegando a la micrografía del electrodo NiCo4 (60 % atómico de Co), que se muestra en la Figura 5.20.

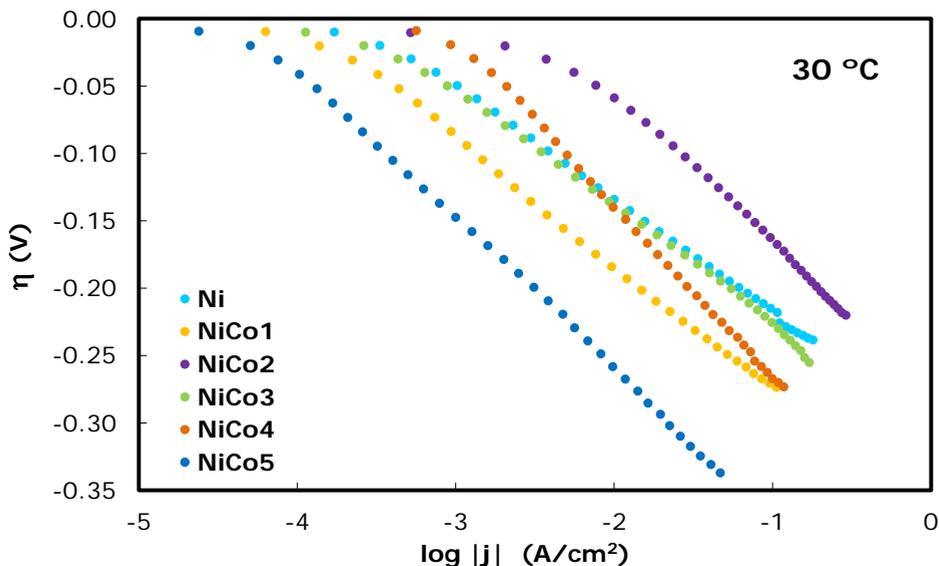


**Figura 5.20.** Imágenes de la estructura del electrodo NiCo4 **a.** a 300 aumentos y **b.** 1000 aumentos, obtenidas mediante SEM; **c.** imagen en 2D y **d.** 3D, obtenidas mediante microscopía láser confocal a 100 aumentos.

Como se puede observar, comparando la Figura 5.20 con la Figura 5.19, al aumentar el contenido de cobalto en el depósito la microestructura va cambiando. La parte correspondiente a la matriz continua está formada por bultos globulares, que van creciendo, incluso por dentro de las cavidades, provocando que se cierren los poros. Este efecto también se observa en el electrodo NiCo5. Por tanto, cabe esperar que la superficie activa de los depósitos disminuya conforme aumenta el contenido de cobalto. Este hecho se comprobará más adelante a partir del cálculo del factor de rugosidad con los resultados obtenidos de la espectroscopía de impedancia electroquímica.

## 5.1.3.1.b. Caracterización electroquímica

Como en el caso del electrodo de níquel, se ha realizado la caracterización electroquímica de los electrodos Ni-Co desarrollados, en primer lugar mediante el estudio de las curvas de polarización en estado estacionario. La Figura 5.21 muestra la representación de Tafel de las curvas de polarización de estado estacionario registradas sobre los electrodos NiCo a 30 °C. En la representación de la Figura 5.21 se han incluido las curvas obtenidas sobre el electrodo de níquel con la finalidad de comparar los resultados.



**Figura 5.21.** Representación de Tafel de las curvas de polarización de estado estacionario registradas sobre los electrodos NiCo desarrollados en KOH al 30 % en peso a 30 °C.

Como se observa en la Figura 5.21, el electrodo NiCo2 es el que presenta la actividad catalítica aparente más elevada, pues para un mismo valor de sobrepotencial aplicado se obtiene un valor de densidad de corriente mayor.

La curva del electrodo NiCo3 prácticamente se superpone a la del electrodo de níquel, salvo a los sobrepotenciales más elevados, en los que la REH se produce de forma más vigorosa y se dificulta la obtención de datos. Este hecho hace pensar que el cobalto existente en este depósito no participa en la mejora de la actividad catalítica del material.

En la zona de sobrepotenciales bajos, el electrodepósito NiCo4 presenta una actividad catalítica superior a la del electrodo de níquel, mayor valor de densidad de corriente a un sobrepotencial determinado. Sin embargo, para sobrepotenciales elevados es el electrodo de níquel el que tiene una actividad superior.

El electrodo NiCo5, con un elevado contenido en cobalto en el depósito, presenta una actividad catalítica inferior al resto de los electrodos. De acuerdo con la caracterización superficial, la estructura de los depósitos va cambiando con el contenido en cobalto. Por tanto, será necesario analizar los resultados obtenidos mediante la técnica EIS para concluir si la mejor o peor actividad catalítica aparente de los electrodos observada en las curvas de polarización de estado estacionario se debe a un aumento o disminución del factor de rugosidad o una mejora en la actividad catalítica intrínseca por el efecto sinérgico entre las propiedades del níquel y el cobalto.

La Tabla 5.7 presenta los parámetros cinéticos obtenidos a partir de las curvas de polarización registradas sobre los distintos electrodos NiCo.

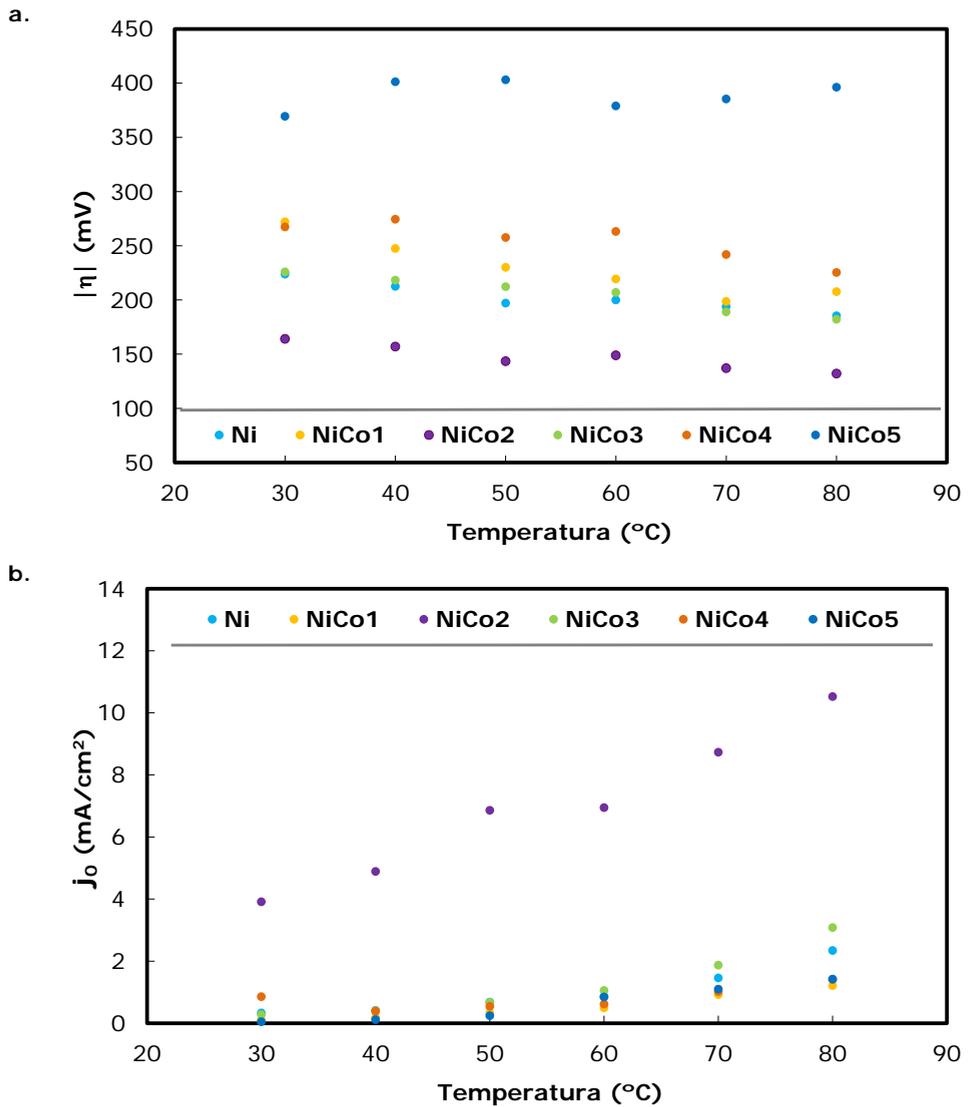
**Tabla 5.7.** Parámetros cinéticos obtenidos del estudio de las curvas de polarización para los electrodos NiCo en KOH al 30 % en peso

Electrodo	Temperatura (°C)					
	NiCo1	30	40	50	60	70
<b><i>b</i> (mV/dec)</b>	91.0	89.8	93.6	96.1	97.4	107.7
<b><i>α</i></b>	0.66	0.69	0.68	0.69	0.70	0.65
<b><i>j</i><sub>o</sub> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	0.10	0.18	0.33	0.49	0.92	1.21
<b> <i>η</i><sub>100</sub>  (mV)</b>	272.1	247.4	230.0	219.3	198.6	207.6
<b>NiCo2</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	<b>50</b>	<b>60</b>	<b>70</b>	<b>80</b>
<b><i>b</i> (mv/dec)</b>	117.7	120.9	125.2	127.0	130.4	135.6
<b><i>α</i></b>	0.51	0.51	0.51	0.52	0.52	0.52
<b><i>j</i><sub>o</sub> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	3.91	4.89	6.86	6.95	8.73	10.52
<b> <i>η</i><sub>100</sub>  (mV)</b>	165.7	158.5	145.7	147.1	138.1	132.6
<b>NiCo3</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	<b>50</b>	<b>60</b>	<b>70</b>	<b>80</b>
<b><i>b</i> (mV/dec)</b>	86.9	91.9	98.2	107.4	111.7	122.2
<b><i>α</i></b>	0.69	0.68	0.65	0.63	0.61	0.57
<b><i>j</i><sub>o</sub> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	0.28	0.39	0.67	1.05	1.87	3.08
<b> <i>η</i><sub>100</sub>  (mV)</b>	225.0	220.9	213.7	207.0	193.0	184.7
<b>NiCo4</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	<b>50</b>	<b>60</b>	<b>70</b>	<b>80</b>
<b><i>b</i> (mV/dec)</b>	129.9	113.5	114.7	121.9	126.1	124.6
<b><i>α</i></b>	0.46	0.55	0.56	0.54	0.54	0.56
<b><i>j</i><sub>o</sub> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	0.86	0.38	0.54	0.62	1.02	1.41
<b> <i>η</i><sub>100</sub>  (mV)</b>	267.3	274.4	257.6	263.1	241.9	225.3
<b>NiCo5</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	<b>50</b>	<b>60</b>	<b>70</b>	<b>80</b>
<b><i>b</i> (mV/dec)</b>	111.1	136.9	155.9	185.9	200.3	218.4
<b><i>α</i></b>	0.54	0.45	0.41	0.36	0.34	0.32
<b><i>j</i><sub>o</sub> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	0.05	0.11	0.24	0.84	1.10	1.42
<b> <i>η</i><sub>100</sub>  (mV)</b>	369.3	401.2	403.1	379.0	385.4	396.3

En la Tabla 5.7 se observa que, como en el caso del electrodo de níquel, las pendientes de Tafel están en torno a 120-140 mV/dec y los valores del coeficiente de transferencia de carga son cercanos a 0.5. Por tanto se puede asumir, en base a los resultados obtenidos para el electrodo de níquel puro, que en todos los electrodos NiCo, la REH se producirá mediante el mecanismo Volmer-Heyrovsky.

Para facilitar la interpretación de los resultados, los valores de los parámetros  $\eta_{100}$  y  $j_0$  de la Tabla 5.7 se han representado en el gráfico de la Figura 5.22. En dicha Figura se observa que tanto la evolución del sobrepotencial a  $-100 \text{ mA/cm}^2$  como la de la densidad de corriente de intercambio en función de la temperatura es la esperada: el sobrepotencial disminuye y la densidad de corriente de intercambio aumenta; indicando en ambos casos una mejora de las propiedades catalíticas para la REH con este parámetro. Como se observa en la Figura 5.22.a, los valores más altos (en valor absoluto) del parámetro  $\eta_{100}$  son los correspondientes al electrodo NiCo5, con mayor diferencia del resto de electrodos, 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. Por el contrario, como se intuía de las curvas de la Figura 5.21, el electrodo NiCo2 presenta los menores valores de sobrepotencial, con una disminución en torno a 50 mV respecto al electrodo de níquel. Los mismos resultados se obtienen si se analiza la Figura 5.22.b sobre las densidades de corriente de intercambio para la REH obtenidas sobre los electrodos desarrollados.

Atendiendo a los valores de composición de los electrodeósitos, obtenidos de la caracterización superficial (Tabla 5.6) y los parámetros cinéticos representados en la Figura 5.22, se puede concluir que los mejores resultados se obtienen para el electrodo NiCo2 que contiene un 43 % atómico de cobalto. Para contenidos en cobalto menores (30 %, electrodos NiCo1 y NiCo3) o superiores al del electrodo NiCo2 (electrodos NiCo4 y NiCo5) la actividad catalítica aparente para la REH es inferior a la del níquel puro.



**Figura 5.22.** Comparación de **a.** el sobrepotencial a una densidad de corriente de  $-100 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\eta_{100}$ , y de **b.** la densidad de corriente de intercambio,  $j_0$ , para los electrodos desarrollados en KOH al 30 % en peso, a distintas temperaturas.

La Figura 5.23 muestra las densidades de corriente de intercambio, en representación tipo Arrhenius, para el electrodo Ni y todos los electrodos NiCo caracterizados. De la Figura 5.23 puede concluirse que las pendientes de la regresión lineal, relacionadas con la energía de activación, son similares para la mayoría de los electrodos caracterizados salvo en el electrodo NiCo5, que presenta una pendiente considerablemente superior y el electrodo NiCo2 que tiene una pendiente menor. La Tabla 5.8 presenta el ajuste lineal y el coeficiente de regresión de los datos de la Figura 5.23 para cada electrodo, así como el valor de la energía de activación,  $E_a$ , obtenido a partir de la pendiente, mediante la

identificación con la ecuación (5.1). De acuerdo a lo observado en las curvas de polarización, el electrodo NiCo2 presenta un valor de  $E_a$  considerablemente inferior al del electrodo de níquel como consecuencia de su mejor actividad catalítica. Por el contrario, el electrodo con mayor contenido de Co, NiCo5, presenta el valor más elevado, confirmando su peor actividad catalítica.

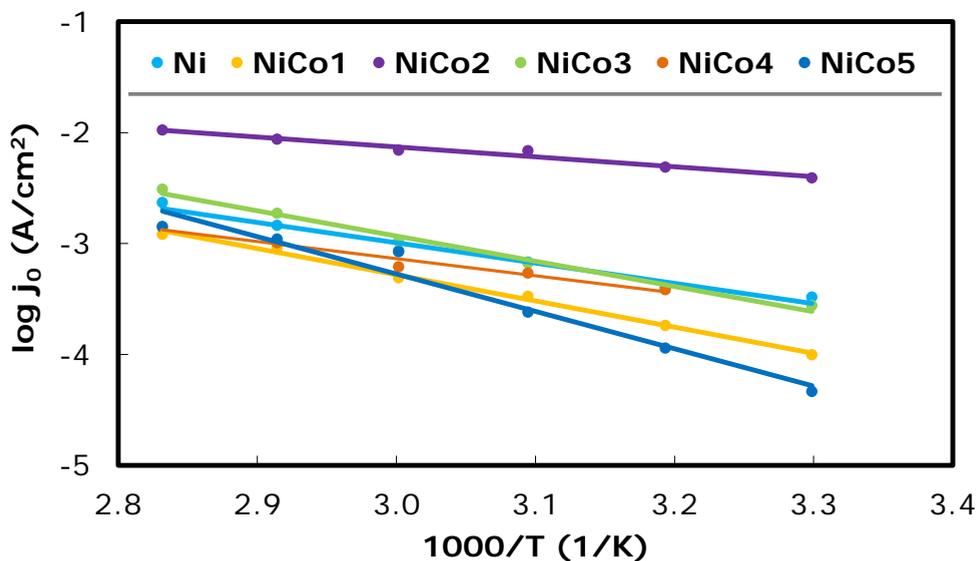


Figura 5.23. Comparación de la representación de Arrhenius para los electrodo desarrollados en KOH al 30 % en peso.

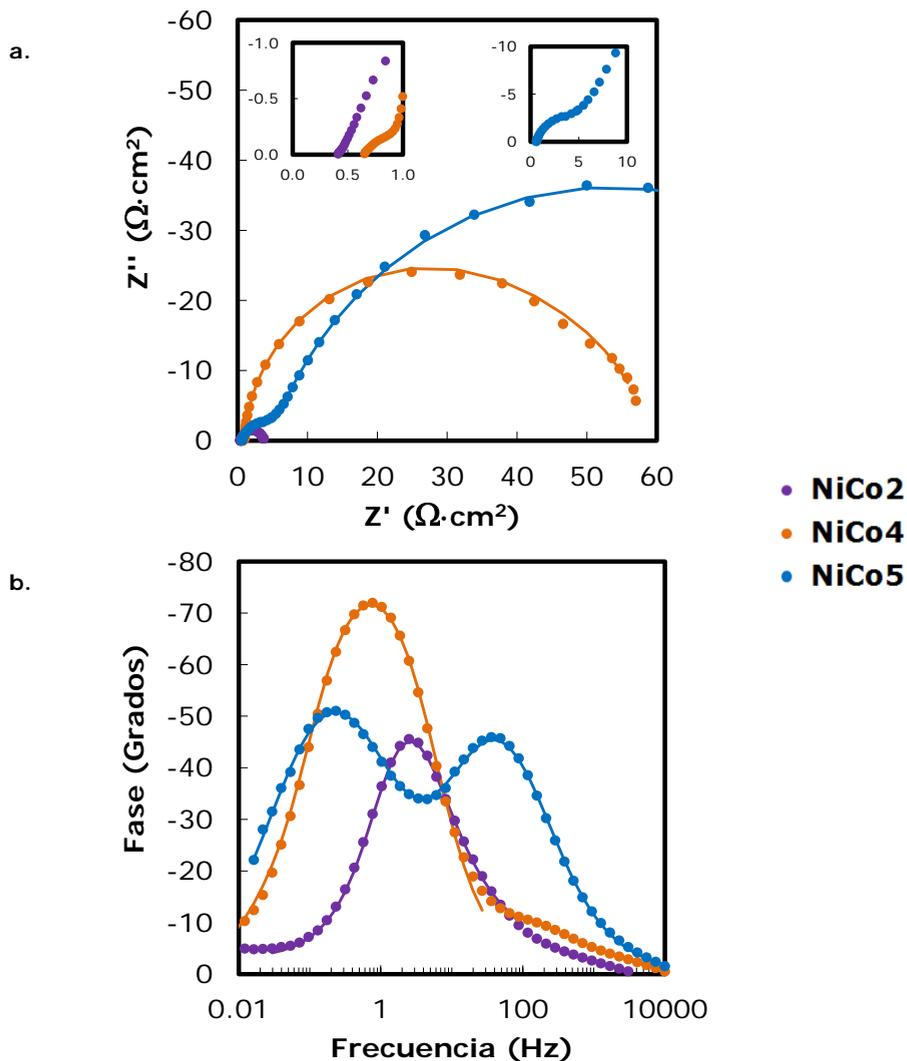
Tabla 5.8. Energías de activación de los electrodo desarrollados en disolución de KOH al 30 % en peso

Electrodo	Regresión lineal	$E_a$ (kJ/mol)
Ni	$\log j_0 = -1.991 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{T} + 2.972$ $R^2 = 0.991$	38.1
NiCo1	$\log j_0 = -2.363 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{T} + 3.808$ $R^2 = 0.995$	45.2
NiCo2	$\log j_0 = -0.893 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{T} + 0.550$ $R^2 = 0.972$	17.1
NiCo3	$\log j_0 = -2.275 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{T} + 3.891$ $R^2 = 0.990$	43.6
NiCo4	$\log j_0 = -1.546 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{T} + 1.502$ $R^2 = 0.968$	29.6
NiCo5	$\log j_0 = -3.364 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{T} + 6.816$ $R^2 = 0.963$	64.4

A continuación se muestra el estudio de impedancia realizado sobre los distintos electrodos NiCo. Mediante los resultados de esta técnica se podrá concluir si la mejora de la actividad catalítica, evidenciada mediante el estudio de las curvas de polarización de estado estacionario en el electrodo NiCo<sub>2</sub>, se debe a un aumento de la actividad catalítica intrínseca por el efecto sinérgico entre las propiedades de los metales de aleación y si efectivamente, existe un rango de composición óptimo de aleación Ni-Co para la REH.

En la Figura 5.24 se representan los diagramas de Nyquist y de Bode obtenidos sobre los electrodos NiCo<sub>2</sub>, NiCo<sub>4</sub> y NiCo<sub>5</sub> en disolución de KOH al 30 % en peso, en las mismas condiciones de operación. Se han seleccionado estos tres electrodos para que sea más sencilla la interpretación del gráfico y porque abarcan todo el rango de composiciones de cobalto obtenidas. Se ha comprobado que el resto de materiales manifiesta comportamientos intermedios dentro del rango estudiado. Como se observa, los electrodos NiCo<sub>2</sub> y NiCo<sub>4</sub> presentan la misma respuesta de impedancias que la registrada en el electrodo de níquel, caracterizada por una pendiente de 45° en el diagrama de Nyquist (Figura 5.24.a), relacionada con la geometría de los poros y un máximo con una meseta amplia en el diagrama de Bode de las fases (Figura 5.24.b) como consecuencia de la superposición de dos constantes de tiempo. Sin embargo, la respuesta de impedancia del electrodo NiCo<sub>5</sub> sí que presenta diferencias respecto al resto de electrodos Ni-Co. En este caso, la respuesta de impedancia se caracteriza por dos semicírculos deformados, relacionados con dos constantes de tiempo, que aparecen como dos máximos en el diagrama de Bode de las fases de la Figura 5.24.b. Como se verá a continuación en el estudio de impedancia de este electrodo, la respuesta del sistema es la misma en todas las condiciones experimentales ensayadas.

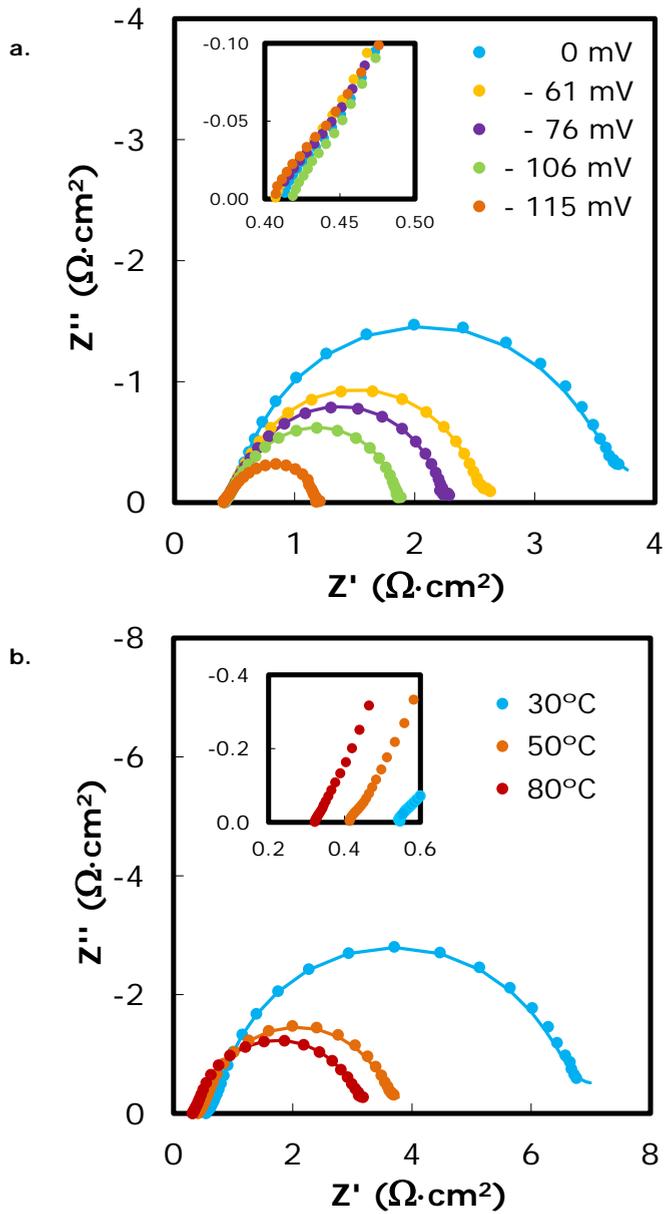
En la Figura 5.24.a se observa que los valores de resistencia farádica para el electrodo NiCo<sub>2</sub> son mucho menores que para el resto de los electrodos representados como consecuencia de su mayor actividad catalítica para la REH en medio alcalino, que ya se detectó mediante el estudio de las curvas de polarización de estado estacionario.



**Figura 5.24.** Comparación de los diagramas de Nyquist **(a)** y Bode **(b)** de los registros de impedancia obtenidos para los electrodos NiCo seleccionados en KOH al 30 % a 0 mV y 50 °C. Símbolos: datos experimentales. Líneas: datos del modelo.

Dado que la respuesta de impedancia registrada en todos los electrodos NiCo es similar, excepto en el NiCo5, a continuación sólo se muestra el estudio de impedancia realizado sobre el electrodo NiCo2, que es el que presenta un mejor comportamiento para la REH y sobre el electrodo NiCo5 que requiere un tratamiento distinto.

La Figura 5.25 presenta la evolución de la respuesta de los diagramas de Nyquist en disolución KOH al 30 % en peso sobre el electrodo NiCo2, en función del sobrepotencial aplicado a 50 °C (Figura 5.25.a) y en función de la temperatura a 0 mV (Figura 5.25.b).



**Figura 5.25.** Diagrama de Nyquist de los registros de impedancia obtenidos para el electrodo NiCo2 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 5.25, 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 (Figura 5.25.b), como consecuencia del aumento en la actividad catalítica intrínseca del material con este parámetro.

La Tabla 5.9 presenta los parámetros del modelo obtenidos mediante el ajuste CNLS de los datos experimentales del electrodo NiCo2. Se ha empleado para todos los casos el circuito eléctrico equivalente que ofrecía un menor valor del parámetro  $\chi^2$ , 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 5.25 como en la Tabla 5.9. Esta Tabla 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. La constante de tiempo  $\tau_1$ , relacionada con la velocidad de relajación del electrodo, toma valores muy pequeños, indicando que este material reacciona más rápidamente ante cambios de potencial y mostrando su mejor actividad catalítica.

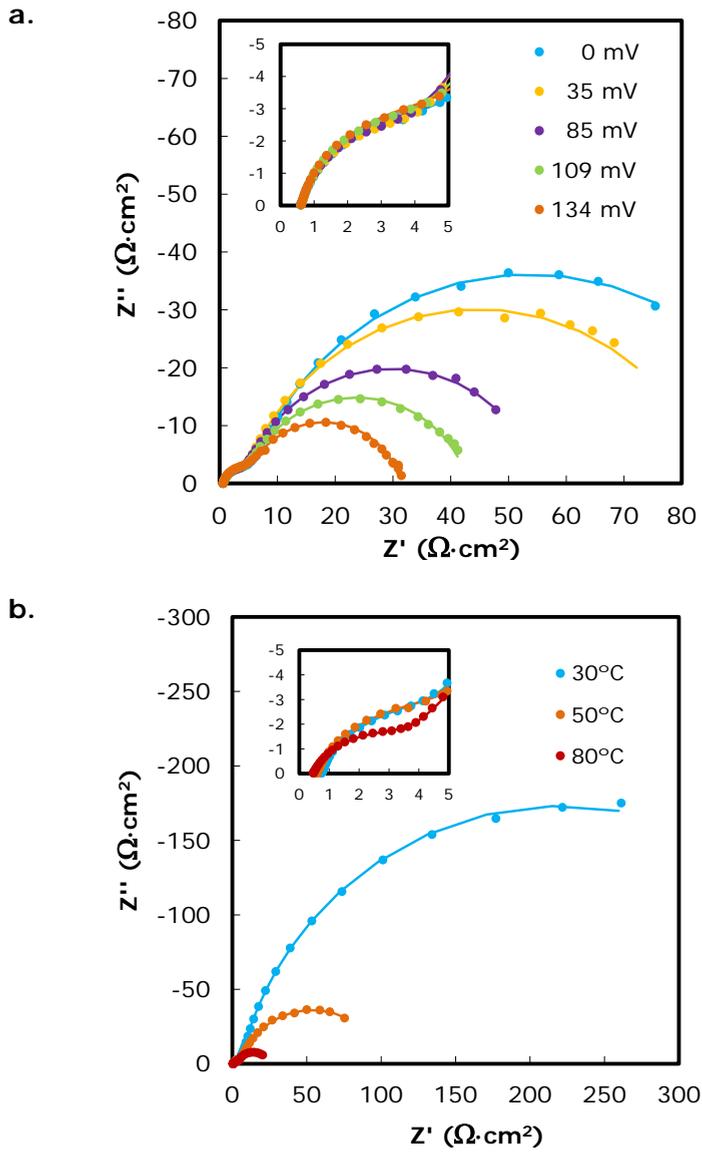
**Tabla 5.9.** Parámetros del circuito eléctrico equivalente obtenidos a partir del ajuste CNLS de los datos experimentales de la respuesta de impedancia del electrodo NiCo2 en KOH al 30 % en peso.

Parámetros		30 °C				
$\eta$ (mV)	0	-0.044	-0.060	-0.082	-0.119	
$\chi^2$	$1.17 \cdot 10^{-3}$	$7.31 \cdot 10^{-4}$	$3.55 \cdot 10^{-4}$	$2.91 \cdot 10^{-4}$	$1.38 \cdot 10^{-3}$	
$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	0.69	0.69	0.65	0.67	0.64	
$R_{ct}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	5.95	3.47	2.54	1.79	0.81	
$Q_1$ ( $\text{s}^\phi / \Omega \cdot \text{cm}^2$ )	0.068	0.050	0.042	0.037	0.030	
$\phi_1$	0.93	0.94	0.93	0.94	0.95	
$C_{dl}$ (F/cm <sup>2</sup> )	0.065	0.049	0.040	0.035	0.029	
$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	0.22	0.06	-	-	-	
$C_p$ (F/cm <sup>2</sup> )	0.18	0.19	-	-	-	
$\tau_1$ (s)	0.39	0.17	0.10	0.06	0.02	
$\tau_2$ (s)	0.04	0.01	-	-	-	
		50 °C				
$\eta$ (mV)	0	-0.061	-0.076	-0.106	-0.115	
$\chi^2$	$1.53 \cdot 10^{-3}$	$6.91 \cdot 10^{-4}$	$4.63 \cdot 10^{-4}$	$3.08 \cdot 10^{-4}$	$2.07 \cdot 10^{-4}$	
$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	0.50	0.49	0.49	0.49	0.48	
$R_{ct}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	3.25	2.09	1.76	1.38	0.70	
$Q_1$ ( $\text{s}^\phi / \Omega \cdot \text{cm}^2$ )	0.061	0.045	0.037	0.032	0.026	
$\phi_1$	0.92	0.92	0.92	0.92	0.93	
$C_{dl}$ (F/cm <sup>2</sup> )	0.057	0.041	0.034	0.030	0.024	
$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	-	-	-	-	-	
$C_p$ (F/cm <sup>2</sup> )	-	-	-	-	-	
$\tau_1$ (s)	0.18	0.09	0.06	0.04	0.02	
$\tau_2$ (s)	-	-	-	-	-	
		80 °C				
$\eta$ (mV)	0	-0.052	-0.067	-0.099	-0.109	
$\chi^2$	$1.63 \cdot 10^{-3}$	$5.17 \cdot 10^{-3}$	$8.50 \cdot 10^{-4}$	$1.13 \cdot 10^{-4}$	$3.54 \cdot 10^{-4}$	
$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	0.36	0.35	0.37	0.39	0.38	
$R_{ct}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	2.70	2.83	2.60	1.97	0.96	
$Q_1$ ( $\text{s}^\phi / \Omega \cdot \text{cm}^2$ )	0.049	0.037	0.028	0.022	0.021	
$\phi_1$	0.90	0.90	0.93	0.97	0.96	
$C_{dl}$ (F/cm <sup>2</sup> )	0.043	0.032	0.026	0.022	0.020	
$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	0.15	0.01	-	-	-	
$C_p$ (F/cm <sup>2</sup> )	0.085	2.060	-	-	-	
$\tau_1$ (s)	0.12	0.09	0.07	0.04	0.02	
$\tau_2$ (s)	0.01	0.01	-	-	-	

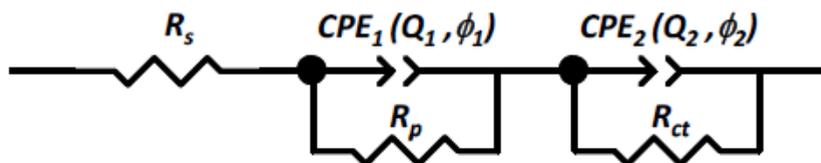
En cuanto al electrodo NiCo<sub>5</sub>, en la Figura 5.26 se presenta la evolución de la respuesta de los diagramas de Nyquist en disolución KOH al 30 % en peso sobre este electrodo. En la Figura 5.26.a se puede observar la evolución del diagrama de Nyquist con el sobrepotencial aplicado, a una temperatura de 50 °C; y en la Figura 5.26.b, la evolución del mismo diagrama en función de la temperatura, a un sobrepotencial de 0 mV. En este caso la respuesta de impedancia presenta dos semicírculos claramente diferenciados, por tanto, el sistema estará definido por dos constantes de tiempo, una a altas frecuencias ( $\tau_1$ ) y la otra a bajas frecuencias ( $\tau_2$ ). A partir de la ampliación del diagrama de Nyquist en la Figura 5.26.a es posible afirmar que el diámetro del semicírculo asociado a la zona de altas frecuencias permanece constante con el sobrepotencial. Del mismo modo, en la ampliación del diagrama de Nyquist de la Figura 5.26.b se observa que el primer semicírculo es prácticamente independiente de la temperatura (teniendo en cuenta la disminución de la resistencia de la disolución).

A la vista de los diagramas de Nyquist 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, carece de sentido físico real su uso para explicar esta situación. 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 Chen y Lasia [44], que se muestra en la Figura 5.27.

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. Comparando el espectro de impedancia mostrado en la Figura 5.26 con la Figura 5.8 obtenida del estudio de Keiser y col [13] se puede afirmar que la forma de los poros del electrodo NiCo<sub>5</sub> se corresponde con el espectro número 3. Esto es consistente con los resultados observados en la caracterización superficial, pues al aumentar el contenido en cobalto en los depósitos, los glóbulos van creciendo por dentro de los poros haciendo que éstos se cierren y pierdan la forma cilíndrica.



**Figura 5.26.** Diagrama de Nyquist de los registros de impedancia obtenidos para el electrodo NiCo5 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.



**Figura 5.27.** Circuito eléctrico equivalente de dos constantes de tiempo en serie (2TS).

La respuesta de impedancia experimental del electrodo NiCo5 ha sido modelada correctamente con el circuito eléctrico equivalente 2TS. En la Tabla 5.10 se muestran los parámetros obtenidos mediante el ajuste CNLS de la respuesta experimental. Puesto que los fenómenos que acontecen a altas y bajas frecuencias no se corresponden con el mismo fenómeno físico que en los demás casos, en la Tabla 5.10 se ha realizado un cambio de nomenclatura de las constantes de tiempo, siendo  $\tau_p$  la constante de tiempo relacionada con la porosidad del electrodo ( $=R_p \cdot C_p$ ) y  $\tau_{ct}$  la asociada a la transferencia de carga ( $=R_{ct} \cdot C_{dl}$ ). 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:

$$C_{dl} = \left( \frac{Q_2}{\left( (R_s^{-1} + R_p^{-1}) + R_{ct}^{-1} \right)^{(1-\phi_2)}} \right)^{\frac{1}{\phi_2}} \tag{5.7}$$

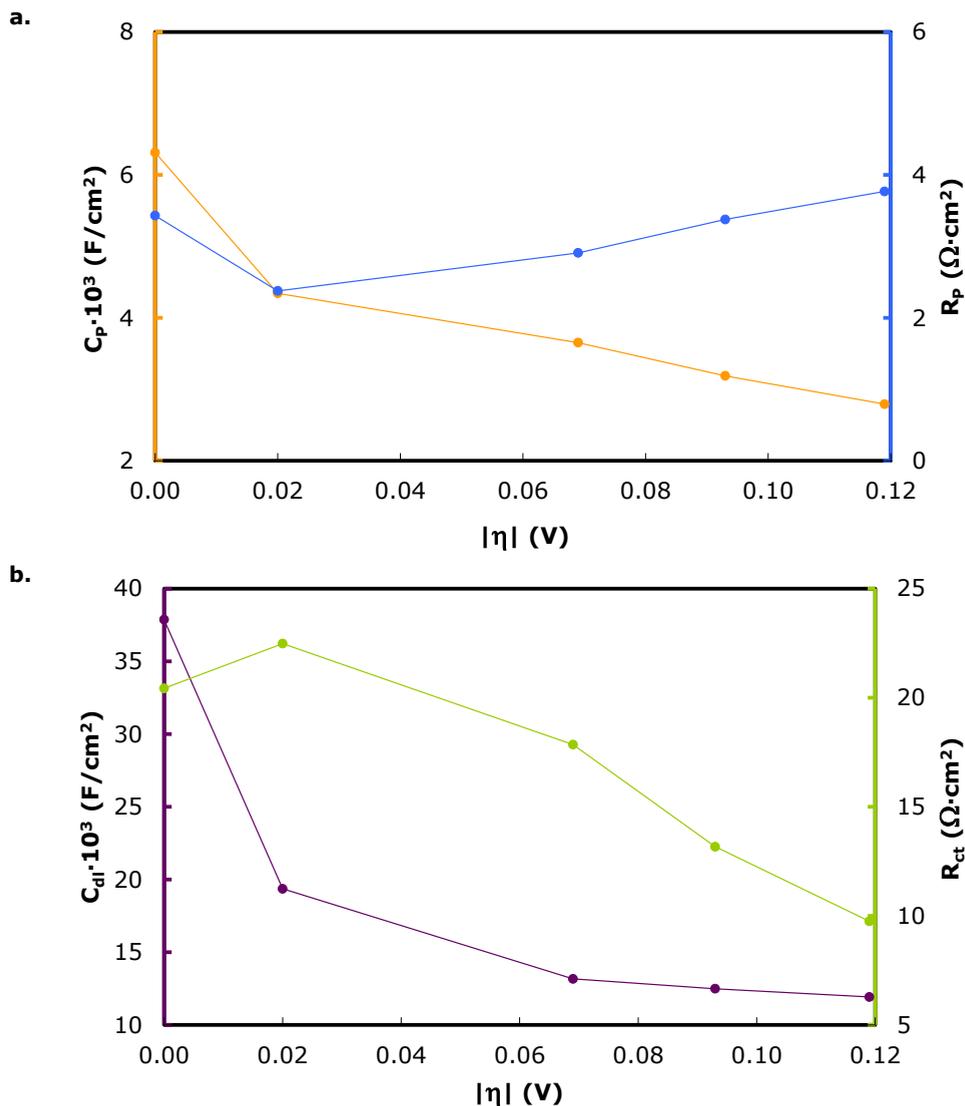
**Tabla 5.10.** Parámetros del circuito eléctrico equivalente obtenidos a partir del ajuste CNLS de los datos experimentales de la respuesta de impedancia del electrodo NiCo5 en KOH al 30 % en peso.

Parámetros	30 °C				
$\eta$ (mV)	0	-0.040	-0.090	-0.115	-0.139
$\chi^2$	$4.04 \cdot 10^{-4}$	$1.86 \cdot 10^{-4}$	$2.73 \cdot 10^{-4}$	$3.07 \cdot 10^{-4}$	$1.90 \cdot 10^{-4}$
$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	0.75	0.75	0.76	0.76	0.74
$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	4.41	4.19	3.74	3.86	4.13
$Q_1 \cdot 10^3$ ( $\text{s}^\phi / \Omega \cdot \text{cm}^2$ )	6.34	5.46	4.51	4.21	4.04
$\phi_1$	0.83	0.84	0.85	0.86	0.85
$C_p \cdot 10^3$ (F/cm <sup>2</sup> )	2.01	1.85	1.66	1.55	1.42
$R_{ct}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	432	340	180	115	67
$Q_2 \cdot 10^3$ ( $\text{s}^\phi / \Omega \cdot \text{cm}^2$ )	28.2	21.8	18.4	16.4	14.5
$\phi_2$	0.86	0.89	0.87	0.86	0.87
$C_{dl} \cdot 10^3$ (F/cm <sup>2</sup> )	20.6	16.3	12.8	10.8	9.7
$\tau_p$ (s)	$8.9 \cdot 10^{-3}$	$7.7 \cdot 10^{-3}$	$6.2 \cdot 10^{-3}$	$6.0 \cdot 10^{-3}$	$5.9 \cdot 10^{-3}$
$\tau_{ct}$ (s)	8.9	5.5	2.3	1.2	0.7

**Tabla 5.10. (Continuación)** Parámetros del circuito eléctrico equivalente obtenidos a partir del ajuste CNLS de los datos experimentales de la respuesta de impedancia del electrodo NiCo5 en KOH al 30 % en peso.

50 °C					
$\eta$ (mV)	0	-0.035	-0.085	-0.109	-0.134
$\chi^2$	$2.51 \cdot 10^{-4}$	$6.49 \cdot 10^{-4}$	$1.85 \cdot 10^{-4}$	$1.94 \cdot 10^{-4}$	$4.66 \cdot 10^{-4}$
$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	0.60	0.61	0.61	0.62	0.62
$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	4.61	3.53	3.67	4.01	4.54
$Q_1 \cdot 10^3$ ( $\text{s}^\phi / \Omega \cdot \text{cm}^2$ )	6.43	4.96	4.42	3.71	3.44
$\phi_1$	0.82	0.87	0.87	0.88	0.87
$C_p \cdot 10^3$ (F/cm <sup>2</sup> )	5.76	4.57	4.08	3.44	3.18
$R_{ct}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	96.9	81.2	51.3	38.4	26.2
$Q_2 \cdot 10^3$ ( $\text{s}^\phi / \Omega \cdot \text{cm}^2$ )	35.1	26.4	20.9	18.5	16.7
$\phi_2$	0.82	0.81	0.84	0.84	0.86
$C_{dl} \cdot 10^3$ (F/cm <sup>2</sup> )	23.7	15.7	12.8	11.2	10.7
$\tau_p$ (s)	$2.7 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$
$\tau_{ct}$ (s)	2.3	1.3	0.7	0.4	0.3
80 °C					
$\eta$ (mV)	0	-0.020	-0.069	-0.093	-0.119
$\chi^2$	$1.83 \cdot 10^{-4}$	$2.52 \cdot 10^{-4}$	$3.23 \cdot 10^{-4}$	$1.96 \cdot 10^{-4}$	$2.58 \cdot 10^{-4}$
$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	0.47	0.45	0.45	0.45	0.45
$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	3.43	2.38	2.91	3.38	3.77
$Q_1 \cdot 10^3$ ( $\text{s}^\phi / \Omega \cdot \text{cm}^2$ )	7.69	5.15	4.28	3.74	3.28
$\phi_1$	0.78	0.82	0.83	0.83	0.83
$C_p \cdot 10^3$ (F/cm <sup>2</sup> )	6.31	4.34	3.65	3.19	2.79
$R_{ct}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	20.4	22.5	17.9	13.2	9.75
$Q_2 \cdot 10^3$ ( $\text{s}^\phi / \Omega \cdot \text{cm}^2$ )	54.7	32.3	23.9	19.9	17.9
$\phi_2$	0.82	0.83	0.82	0.86	0.88
$C_{dl} \cdot 10^3$ (F/cm <sup>2</sup> )	37.9	19.4	13.2	12.5	11.9
$\tau_p$ (s)	$2.2 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-2}$
$\tau_{ct}$ (s)	0.8	0.4	0.2	0.2	0.1

En primer lugar, atendiendo a los valores del parámetro de ajuste  $\chi^2$  obtenidos, puede afirmarse que el circuito eléctrico equivalente seleccionado modela correctamente la respuesta experimental. A continuación, del mismo modo que para el electrodo de níquel, 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 5.28 presenta de forma gráfica la evolución de los distintos parámetros del circuito eléctrico equivalente con el sobrepotencial.



**Figura 5.28.** Evolución de los distintos parámetros del circuito eléctrico equivalente 2TS con el sobrepotencial catódico aplicado para el electrodo NiCo5 en KOH al 30 % en peso y 80 °C: **a.**  $C_p$  y  $R_p$  ; **b.**  $C_{dl}$  y  $R_{ct}$ .

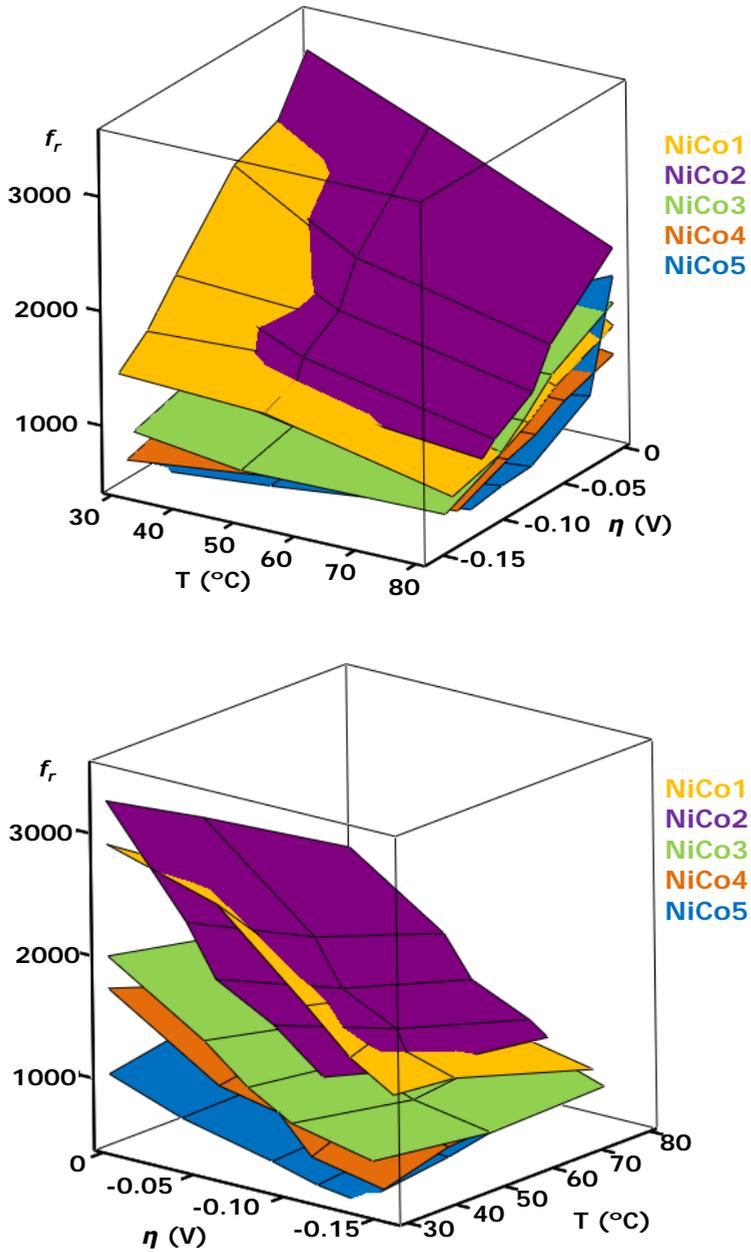
Por lo que respecta al semicírculo capacitivo de altas frecuencias, caracterizado por la capacitancia  $C_p$ , determinada a partir de los parámetros constituyentes del elemento de fase constante  $CPE_{1r}$ , aplicando la ecuación (5.3), y la resistencia  $R_p$ , se observa que, mientras que la capacitancia  $C_p$  disminuye, la resistencia  $R_p$  aumenta ligeramente. Además, en la Tabla 5.10 se observa que la constante de tiempo  $\tau_p$ , 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 [45]. La Figura 5.28.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 NiCo5 en disolución de KOH al 30 % en peso.

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, como se ha realizado para el electrodo de níquel. La Tabla 5.11 recoge los valores obtenidos para los electrodos desarrollados, que también se han representado en la Figura 5.29, para poder determinar la influencia del sobrepotencial y la temperatura. Como norma general, la rugosidad superficial disminuye con el sobrepotencial catódico aplicado y con la temperatura debido al efecto alisador de la formación de burbujas sobre la superficie del electrodo. Sin embargo, en el electrodo NiCo5, los valores de  $f_r$  aumentan con la temperatura. Esto puede deberse a que este electrodo, que presenta una estructura distinta al resto de electrodos desarrollados, se ve menos afectado por el efecto alisador. Además, como podía intuirse en el estudio de las micrografías superficiales de la Figura 5.20, este electrodo presenta una menor superficie activa. Por tanto, se puede afirmar que el cambio en las microestructuras observado en el estudio superficial producido al aumentar de porcentaje atómico de cobalto en la superficie provoca una disminución de la superficie activa para la REH de los electrodos, empeorando su actividad catalítica.

**Tabla 5.11.** Factores de rugosidad de los electrodos NiCo en KOH al 30 % en peso

NiCo1						
30 °C	$\eta$ (V)	0	-0.061	-0.110	-0.134	-0.158
	$f_r$	2907	2638	1986	1648	1429
50 °C	$\eta$ (V)	0	-0.049	-0.073	-0.096	-0.138
	$f_r$	2384	1838	1586	1385	1196
80 °C	$\eta$ (V)	0	-0.048	-0.071	-0.093	-0.134
	$f_r$	1454	1229	1052	929	804
NiCo2						
30 °C	$\eta$ (V)	0	-0.044	-0.060	-0.092	-0.119
	$f_r$	3261	2427	2021	1761	1435
50 °C	$\eta$ (V)	0	-0.061	-0.076	-0.106	-0.115
	$f_r$	2827	2070	1705	1484	1185
80 °C	$\eta$ (V)	0	-0.052	-0.067	-0.099	-0.109
	$f_r$	2134	1617	1296	1084	975
NiCo3						
30 °C	$\eta$ (V)	0	-0.053	-0.077	-0.101	-0.146
	$f_r$	1993	1494	1199	992	846
50 °C	$\eta$ (V)	0	-0.067	-0.081	-0.115	-0.158
	$f_r$	1831	1397	1121	937	824
80 °C	$\eta$ (V)	0	-0.051	-0.075	-0.098	-0.140
	$f_r$	1653	1349	1098	394	687
NiCo4						
30 °C	$\eta$ (V)	0	-0.061	-0.094	-0.112	-0.0152
	$f_r$	1730	1155	1054	758	637
50 °C	$\eta$ (V)	0	-0.043	-0.071	-0.091	-0.134
	$f_r$	1456	1073	891	766	620
80 °C	$\eta$ (V)	0	-0.041	-0.065	-0.088	-0.130
	$f_r$	1205	1058	914	841	653
NiCo5						
30 °C	$\eta$ (V)	0	-0.040	-0.090	-0.115	-0.139
	$f_r$	1030	815	642	538	486
50 °C	$\eta$ (V)	0	-0.035	-0.085	-0.109	-0.134
	$f_r$	1184	785	641	558	537
80 °C	$\eta$ (V)	0	-0.020	-0.069	-0.093	-0.119
	$f_r$	1893	968	658	624	596



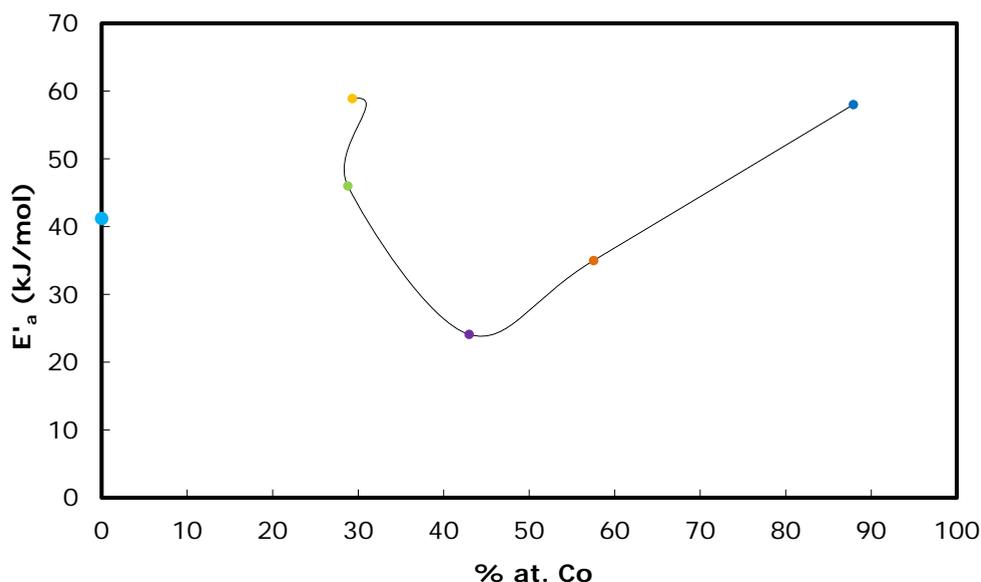
**Figura 5.29.** Representación tridimensional de la rugosidad superficial desde dos ángulos distintos de los electrodos NiCo desarrollados en KOH al 30 % en peso.

Conocida la rugosidad superficial de los electrodos, es posible determinar su actividad catalítica intrínseca. La Tabla 5.12 presenta los valores de la densidad de corriente de intercambio corregidos con respecto al factor de rugosidad determinado para cada electrodo. Para poder realizar una mejor comparación, en la Tabla 5.12 se han incluido los valores correspondientes al electrodo de níquel puro. Como se puede observar, los electrodos NiCo2 y NiCo3, que se encuentran en un rango intermedio de composición Ni-Co, son los que presentan una actividad catalítica intrínseca superior a la del electrodo de Ni puro.

**Tabla 5.12.** Densidad de corriente de intercambio corregida con el factor de rugosidad para los electrodos desarrollados, en KOH al 30 % en peso

Electrodo	Densidad de corriente de intercambio corregida ( $j_o/f_r - \mu\text{A}/\text{cm}^2$ )		
	30 °C	50 °C	80 °C
Ni	0.18	0.45	1.81
NiCo1	0.03	0.13	0.74
NiCo2	1.21	2.33	4.80
NiCo3	0.14	0.36	1.77
NiCo4	0.49	0.38	1.13
NiCo5	0.04	0.23	0.98

A partir de los valores anteriores, mediante la representación de tipo Arrhenius se han obtenido los valores de energía de activación intrínseca,  $E'_a$ , que se han representado en la Figura 5.30 en función del contenido en Co superficial del depósito de los electrodos desarrollados. En dicha Figura se demuestra que efectivamente existe un rango de concentración de cobalto en el cual se produce un efecto sinérgico entre las propiedades del Ni y del Co, evidenciada en las referencias bibliográficas [38–40]. Dicho rango de concentración se sitúa entre el 30 y el 60 % aproximadamente, alcanzándose el menor valor de energía de activación en torno al 45 % atómico, que es donde está situado el electrodo NiCo2. Para contenidos por debajo del 30 %, el cobalto podría actuar como diluyente del níquel disminuyendo su actividad catalítica, mientras que para contenidos superiores al 60 %, la actividad intrínseca de los electrodos disminuye debido a que las propiedades catalíticas del cobalto son peores que las del níquel, por este motivo la energía de activación del electrodo NiCo5 alcanza un valor mucho más elevado que el del electrodo Ni.



**Figura 5.30.** Evolución de la energía de activación de los electrodos desarrollados en KOH al 30 % en peso en función del contenido atómico en Co.

Del estudio electroquímico se ha concluido que la REH sobre los electrodos de Ni-Co tiene lugar también a través del mecanismo de Volmer-Heyrovsky. Además, los valores de energía de activación y la evolución de la respuesta de impedancia electroquímica con el sobrepotencial catódico postulan a la desorción electroquímica como *rd*s. En efecto, al aplicar la ecuación (5.6), derivada de la suposición de este mecanismo, sobre los datos de las curvas de Tafel obtenidas sobre los electrodos Ni-Co se han obtenido representaciones lineales. Como ejemplo en la Figura 5.31 se muestran estas representaciones para los electrodos NiCo<sub>2</sub>, NiCo<sub>4</sub> y NiCo<sub>5</sub> a 50 °C. A partir del ajuste de mínimos cuadrados de estos electrodos a las diferentes temperaturas ensayadas, se han calculado los coeficientes cinéticos recogidos en la Tabla 5.13. La evolución con la temperatura de estos parámetros es la misma que se ha observado y comentado para el electrodo de Ni. Como se observa en la Tabla 5.13, los valores del parámetro  $k_2$  son mayores para el electrodo NiCo<sub>2</sub>, esto supone una mayor velocidad de reacción y por tanto una mejor 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. Atendiendo al valor del parámetro  $K$ , que es independiente del área real del electrodo, los valores más altos se obtienen para los electrodos NiCo<sub>2</sub> y NiCo<sub>4</sub>, que como se ha deducido del estudio de las densidades de corriente de intercambio corregidas respecto a la superficie activa y la energía de activación intrínseca, son los electrodos que presentan una mejora de la actividad catalítica intrínseca. Por último, si se observan los valores de  $E_a$  obtenidos a partir de los coeficientes cinéticos  $k_2$ , incluidos en la Tabla 5.13, 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.

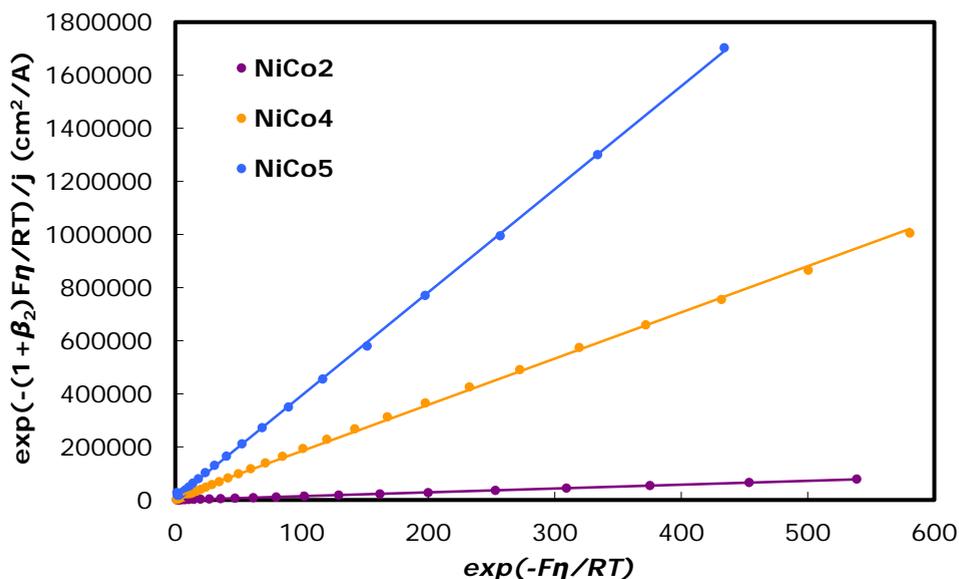


Figura 5.31. Comprobación del modelo de Heyrovsky, para los electrodos Ni-Co en KOH al 30 % en peso y 50 °C.

Tabla 5.13. Parámetros cinéticos obtenidos del estudio de las curvas de polarización para los electrodos NiCo en KOH al 30 % en peso

Electrodo	Temperatura (°C)						$E_a$ (kJ/mol)
	30	40	50	60	70	80	
<b>NiCo2</b>							
$K = k_1/k_{-1}$	1.39	1.63	2.15	2.08	1.95	0.67	17.2
$k_2 \cdot 10^9$ (mol/cm <sup>2</sup> ·s)	2.07	2.64	3.65	3.82	4.57	5.68	
<b>NiCo4</b>							
$K = k_1/k_{-1}$	0.74	0.93	2.28	1.71	1.14	0.84	33.9
$k_2 \cdot 10^9$ (mol/cm <sup>2</sup> ·s)	0.66	0.91	1.45	1.49	3.00	4.71	
<b>NiCo5</b>							
$K = k_1/k_{-1}$	0.86	0.93	0.99	0.41	0.30	0.18	69.4
$k_2 \cdot 10^9$ (mol/cm <sup>2</sup> ·s)	0.14	0.30	0.62	2.29	3.16	6.13	

### 5.1.3.2. Electrodos Ni-Mo

En base al estudio realizado con los electrodos de Ni-Co mediante la técnica de electrodeposición con plantilla dinámica se decidió realizar un estudio similar con electrodos de aleaciones de Ni-Mo, ya que estos metales se encuentran en diferentes ramas de la curva de Volcano, por lo que en función de la teoría de enlaces intermetálicos daría lugar a compuestos con una actividad catalítica para la REH más elevada.

De acuerdo con Brenner [43], el molibdeno no puede ser electrodepositado de forma directa a partir de una disolución acuosa pero puede ser fácilmente electrodepositado con metales del grupo del hierro, como en Ni, formando aleaciones.

Inicialmente se probó con la co-deposición del Ni-Mo en diferentes concentraciones, del mismo modo que para la obtención de los electrodos de Ni-Co. Sin embargo la sal de molibdeno empleada,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$  no se disuelve fácilmente en el baño base de electrodeposición del níquel, por lo que únicamente se pudo obtener un electrodo Ni-Mo en las mismas condiciones de obtención que el electrodo NiCo<sub>2</sub>, el cual había dado los mejores resultados. Las condiciones de obtención del electrodo se resumen en la siguiente Tabla 5.14. Como en el caso de los electrodos de Co, la sal de molibdeno se añade sólo los últimos 15 minutos de electrodeposición para evitar que este metal quede ocluido.

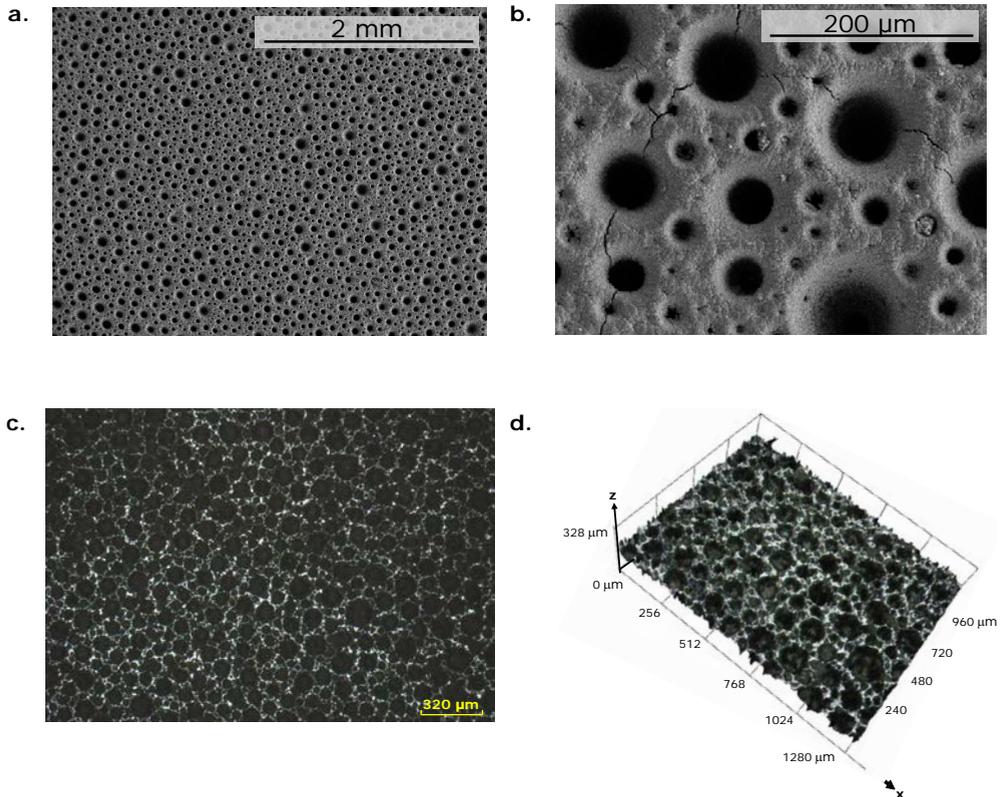
**Tabla 5.14.** Composición del baño de electrodeposición y condiciones empleadas para la obtención del electrodo NiMo

<b>Composición baño electrodeposición</b>	
<b>NiCl<sub>2</sub>·6(H<sub>2</sub>O) (g/L)</b>	48
<b>NH<sub>4</sub>Cl (g/L)</b>	170
<b>Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2(H<sub>2</sub>O) (g/L) (solo últimos 15 min)</b>	10
<b>Condiciones de operación</b>	
<b>Temperatura (°C)</b>	25
<b>Densidad de corriente (A/cm<sup>2</sup>)</b>	1
<b>Tiempo (min)</b>	60
<b>pH</b>	4.5

#### 5.1.3.2.a. Caracterización superficial

Tras la obtención del electrodo, éste se caracterizó mediante microscopía electrónica y láser confocal para observar su estructura. Las micrografías obtenidas se presentan en la Figura 5.32. Como se puede observar de las imágenes obtenidas del SEM, la macroestructura general es muy similar a la obtenida para el electrodo de níquel desarrollado mediante la esta misma técnica de electrodeposición. La principal diferencia entre este electrodo y el electrodo Ni es que este último presentan una mayor densidad de poros, con un mayor número de poros de menor diámetro distribuidos por toda la superficie. Esta diferencia se debe, probablemente, al distinto tamaño de las burbujas de hidrógeno creadas durante el proceso de electrodeposición, que actúan como plantilla dinámica. En cuanto a las imágenes obtenidas mediante el microscopio láser confocal, tampoco se observan cambios evidentes respecto a los electrodos obtenidos para el Ni y el Ni-Co.

Este electrodo se caracterizó también mediante el análisis EDX para comprobar la composición de la superficie. Sin embargo, el porcentaje atómico de molibdeno en la superficie del electrodo es casi inapreciable, un 0.41 % atómico. Esta composición difiere bastante de la obtenida para el electrodo NiCo2 desarrollado en las mismas condiciones. Esto puede ser debido a que las condiciones de electrodeposición no sean las adecuadas para este metal.

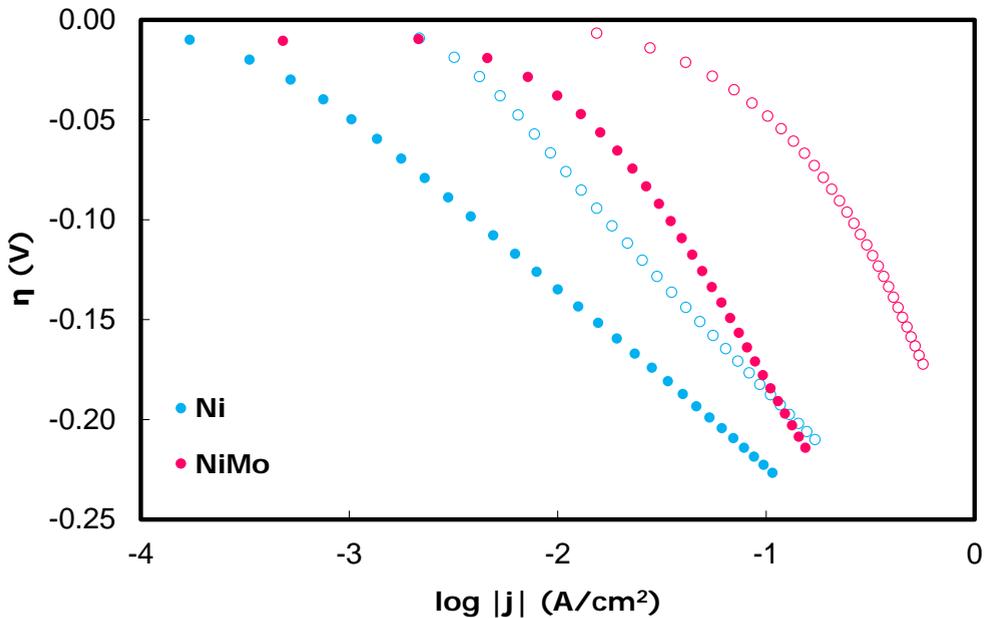


**Figura 5.32.** Imágenes de la estructura del electrodo NiMo a **a.** 30 aumentos y **b.** 300 aumentos, obtenidas mediante SEM; **c.** imagen en 2D y **d.** 3D, obtenidas mediante microscopía láser confocal a 100 aumentos.

## 5.1.3.2.b. Caracterización electroquímica

A pesar del bajo contenido de Mo detectado mediante el análisis EDX, se realizó la caracterización electroquímica del electrodo desarrollado para comprobar si, aún en pequeñas cantidades, este material puede afectar a la actividad catalítica.

La Figura 5.33 presenta las curvas de polarización de estado estacionario obtenidas sobre el electrodo NiMo en KOH al 30 % en peso a 30 y 80 °C. En dicha figura se han incluido también las curvas correspondientes al electrodo de Ni, presentadas en el apartado 5.1.2 para poder comparar la actividad catalítica del nuevo electrodo con la del electrodo de níquel puro. Como se observa en la Figura 5.33, el electrodo NiMo presenta una actividad catalítica significativamente superior a la del electrodo de níquel. Sin embargo, en este punto, no es posible afirmar si este aumento de la actividad catalítica está producido por la presencia del metal empleado para la aleación y hay un aumento en la actividad catalítica intrínseca o simplemente está producido por cambios en la superficie.



**Figura 5.33.** Representación de Tafel de las curvas de polarización de estado estacionario registradas sobre el electrodo NiMo en KOH al 30 % en peso a 30 °C (puntos sólidos) y 80 °C (puntos huecos).

Los parámetros cinéticos derivados del estudio de la representación de Tafel de las curvas de polarización se recogen en la Tabla 5.16. Los valores de las pendientes de Tafel y las densidades de corriente de intercambio a las diferentes temperaturas son bastante más elevados que para los electrodos caracterizados hasta el momento y que los valores teóricos. Este hecho está relacionado con la presencia de películas de óxidos en la superficie del electrocatalizador [6]. En cuanto a los valores del sobrepotencial a una densidad de corriente fija,  $\eta_{100}$ , presentados también en la Tabla 5.15, se puede observar que los valores obtenidos son de hasta 140 mV menores que para el electrodo de Ni. Esto es una consecuencia de la mejora de la actividad catalítica aparente detectada en las curvas de polarización de la Figura 5.33.

**Tabla 5.15.** Parámetros cinéticos obtenidos del estudio de las curvas de polarización para el electrodo NiMo en KOH al 30 % en peso

Electrodo	Temperatura (°C)					
	NiMo	30	40	50	60	70
<b><i>b</i> (mv/dev)</b>	155.5	169.6	171.1	170.7	163.6	152.1
<b><i>α</i></b>	0.39	0.37	0.37	0.39	0.42	0.46
<b><i>j</i><sub>o</sub> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	7.51	15.61	20.21	33.00	43.71	55.24
<b> <i>η</i><sub>100</sub>  (mV)</b>	180.5	136.5	114.6	81.4	62.3	47.4

En la Figura 5.34 se presenta el gráfico de tipo Arrhenius de las densidades de corriente de intercambio, para el electrodo NiMo. De nuevo, se ha incluido también en dicha figura la representación correspondiente al electrodo de níquel para poder comparar los resultados obtenidos de manera más directa. Como se puede observar en la Figura 5.34, las dos rectas representadas son prácticamente paralelas, es decir, su pendiente, relacionada directamente con la energía de activación, es muy similar. Los valores obtenidos para la energía de activación se recogen en la Tabla 5.16. Como se observa, la energía de activación aparente del electrodo NiMo es ligeramente inferior a la del electrodo de níquel como consecuencia de la mejora de la actividad catalítica aparente detectada en las curvas de polarización. Esta mejora de la actividad catalítica aparente puede deberse a un aumento en la superficie activa respecto al electrodo de Ni puro o a un efecto de la actividad catalítica intrínseca de los electrodos por el efecto de la aleación, aunque sea en pequeñas cantidades. Para evaluar la actividad catalítica intrínseca se han calculado los valores del factor de rugosidad mediante espectroscopía de impedancia electroquímica que permiten corregir los valores de densidad de corriente respecto a la superficie real de reacción.

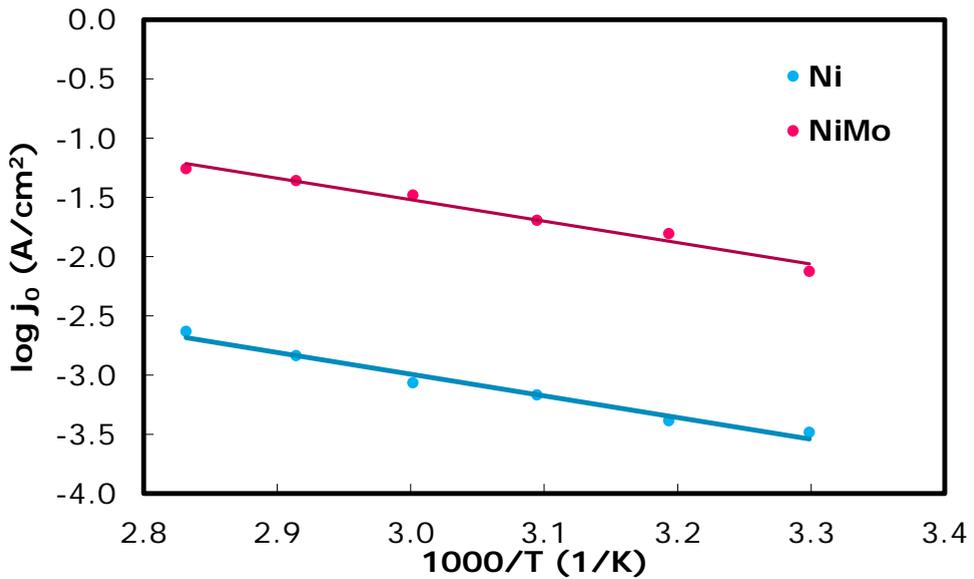


Figura 5.34. Comparación de la representación de Arrhenius para el electrodo NiMo en KOH al 30 % en peso.

Tabla 5.16. Energías de activación del electrodo NiMo en disolución de KOH al 30 % en peso

Electrodo	Regresión lineal	$R^2$	$E_a$ (kJ/mol)
Ni	$\log j_0 = -1.991 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{T} + 2.972$	0.991	38.1
NiMo	$\log j_0 = -1.812 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{T} + 3.916$	0.977	34.7

En la Tabla 5.17 se presentan los valores del factor de rugosidad a 0 mV de sobrepotencial y los valores de densidad de corriente de intercambio corregidos a diferentes temperaturas. Los valores difieren mucho de los obtenidos para el níquel debido a los elevados valores de los parámetros cinéticos derivados de las curvas de polarización que presenta el electrodo NiMo, que se han relacionado con la presencia de películas de óxido sobre la superficie, haciendo que no sea posible la comparación con respecto al electrodo de níquel.

Tabla 5.17. Densidad de corriente de intercambio corregida con el factor de rugosidad para el electrodo NiMo, en KOH al 30 % en peso

Electrodo		Temperatura (°C)		
		30	50	80
NiMo	$f_r$	1513	1127	1023
	$j_0/f_r$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	4.96	17.93	54.00

Por tanto, dado que no ha sido posible la obtención de electrodos de Ni-Mo mediante el proceso de co-electrodeposición con plantilla dinámica, en el siguiente apartado de este capítulo se estudia la posibilidad de obtención de electrodos de Ni-Mo mediante otra técnica de electrodeposición, la electrodeposición con doble plantilla electroquímica.

#### **5.1.4. Conclusiones**

A continuación, se presentan las principales conclusiones obtenidas del desarrollo y caracterización de los materiales de cátodo para la reacción de evolución de hidrógeno, obtenidos mediante deposición galvánica a altas densidades de corriente.

##### **5.1.4.1. Obtención de los electrodos**

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.

Los electrodos desarrollados presentan estructuras superficiales macroporosas como consecuencia de la electrodeposición a altas densidades de corriente, que hace que el depósito crezca de forma simultánea al burbujeo vigoroso de hidrógeno, que actúa de plantilla dinámica.

Gracias a la caracterización superficial de los electrodos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía láser confocal de barrido, y análisis de energías dispersivas de Rayos X (EDX), se ha podido evaluar la morfología superficial y la composición química de los depósitos obtenidos. De este modo se ha observado que los electrodos obtenidos a alta densidad de corriente presentan una microestructura de dendritas y una macroestructura de poros en forma de cilindros, definida por el tamaño de las burbujas que coexisten durante la deposición metálica. Además se ha comprobado como al aumentar el contenido de cobalto en los depósitos la microestructura se ve afectada, cambiando la forma de las dendritas a glóbulos que crecen por toda la superficie disminuyendo la porosidad.

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 y conseguir una buena adherencia del depósito, 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).

Mediante esta técnica de electrodeposición no ha sido posible la obtención de electrodos de Ni-Mo en las mismas condiciones que los obtenidos para la aleación Ni-Co, por lo que se deberá modificar la estrategia de electrodeposición.

#### 5.1.4.2. Caracterización electroquímica

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. Además también permite conocer la geometría de poro de los electrodos desarrollados, a partir del comportamiento a altas frecuencias.

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.

Respecto a los electrodos basados en la aleación de níquel con cobalto, del estudio de las curvas de polarización de estado estacionario se puede concluir que el electrodo NiCo2 presenta una actividad catalítica aparente superior a la del resto de electrodos desarrollados, mostrando los mayores valores de densidad de corriente de intercambio,  $j_0$ , y los menores valores de sobrepotencial a una densidad de corriente fija de 100 mA/cm<sup>2</sup>,  $\eta_{100}$ .

A partir del estudio de espectroscopía de impedancia electroquímica se ha calculado el factor de rugosidad de los electrodos desarrollados, comprobando que al aumentar el contenido en cobalto el factor de rugosidad disminuye como se preveía a partir de los cambios en la microestructura observados en la caracterización superficial.

Para el electrodo NiCo2, realizado con el tiempo óptimo de electrodeposición del cobalto, se obtienen los valores de densidad de corriente corregida con respecto al factor de rugosidad más elevados. Los valores de energía de activación intrínseca indican que la mejora de la actividad catalítica aparente de este electrodo es debida a un aumento de la actividad catalítica intrínseca. Dicho aumento es debido al efecto sinérgico entre las propiedades del níquel y el cobalto. La presencia de Co superficial 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 un rango de composición entre el 40 y el 60 % atómico, como consecuencia del desplazamiento del pseudo-equilibrio originado por una desorción más rápida.

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

En cuanto a los electrodos basados en la aleación de níquel con metales de transición hipo-d-electrónicos, del estudio electroquímico se desprende que en el electrodo de Ni-Mo se forma una película de óxido que dificulta su comparación con el electrodo de Ni.

## **5.2. Electrodos obtenidos mediante doble plantilla electroquímica**

### **5.2.1. Introducción**

Debido a la evidenciada limitación de la técnica de co-electrodeposición con plantilla dinámica para ciertas aleaciones de interés para la electrocatálisis de la REH como Ni-Mo, se decidió emplear otra estrategia que combina la posibilidad de obtención de materiales compuestos electrocatalíticos con una elevada área superficial para incrementar así su actividad para la REH. Dicha técnica, como se ha comentado en el Capítulo 4, consiste en la deposición de los materiales activos sobre una plantilla de cobre previamente depositada.

La electrodeposición mediante doble plantilla dinámica permita obtener estructuras porosas con un amplio rango de aplicaciones extremadamente útiles. Las superficies características de la plantilla de Cu, en forma de espuma tridimensional, con una porosidad abierta, combinado con la posibilidad de controlar la nano-morfología mediante el uso de las condiciones de electrodeposición adecuadas, hace que estos materiales sean ideales para catálisis.

Uno de los aspectos clave en el desarrollo de aplicaciones prácticas para este tipo de estructuras es el control de su microestructura (tamaño de poros y densidad de la pared) para un mayor aprovechamiento de la superficie [46].

El Cu ha sido utilizado como modelo en los estudios de nucleación y crecimiento dendrítico, lo que ha llevado a un buen conocimiento de su comportamiento de deposición [47].

Se puede actuar sobre la morfología de la estructura final del depósito mediante el uso de algunos aditivos en el baño de electrodeposición [46,48–50]. Por ejemplo, se ha comprobado que la adición de ácido acético puede reducir el tamaño de poro y aumentar la densidad de poros de la espuma evitando la coalescencia de las burbujas de hidrógeno, mientras que la adición de iones cloruro reduce de forma drástica el tamaño de las ramas de Cu y condensa la estructura de la pared de la espuma [46]. La fuerza mecánica de la estructura se puede mejorar mediante el uso de aditivos como  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ , polietilenglicol y ácido 3-mercaptopano-1-propano sulfónico [51–53].

Shin et al. [54] estudiaron el proceso de formación de espumas de cobre y descubrieron que el tamaño de los poros aumenta con la distancia desde el sustrato por la coalescencia de las burbujas. En los materiales porosos 3D este hecho es beneficioso ya que un mayor tamaño de los poros en la superficie facilita el transporte de las sustancias electroactivas (gases/iones) hacia las capas más profundas de menor tamaño, provocando un mayor aprovechamiento de toda la superficie, sin limitación por transferencia de carga [49,55].

Uno de los principales retos en el desarrollo de electrodos mediante esta estrategia es el aumento de su superficie activa. Esto consiste en la formación de estructuras de tipo panel de abeja con un número máximo de poros, minimizando su tamaño y el espesor de la pared entre ellos [56].

### **5.2.2. Obtención de la plantilla. Influencia del tiempo de deposición de Cu**

No hay condiciones experimentales estándar que se puedan establecer para generar la plantilla dinámica ya que su estructura final depende del comportamiento de las burbujas generadas durante su obtención y del efecto que las burbujas tienen sobre la nucleación y el crecimiento de la película de Cu [48].

Como se ha comentado, el tamaño de los poros aumenta con la distancia desde el sustrato en el depósito, por lo que en función del grosor de la película de cobre, que depende directamente del tiempo de electrodeposición de éste, el aprovechamiento de la superficie es distinto. Por eso, en primer lugar se estudió la influencia que el tiempo de electrodeposición de la plantilla de cobre tiene en la estructura del depósito obtenido.

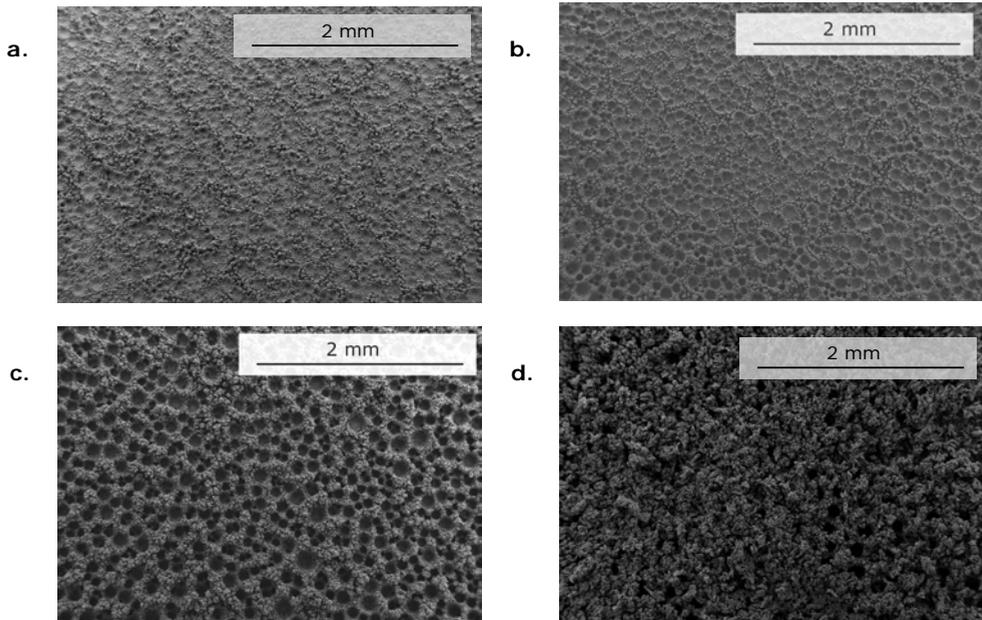
La plantilla se genera mediante electrodeposición, como en todos los casos a lo largo de esta Tesis Doctoral, sobre sustratos de AISI 304 convenientemente tratados. Empleando la misma celda que en el caso de los electrodos desarrollados mediante plantilla dinámica simple, el baño de electrodeposición está compuesto por  $\text{CuSO}_4$  0.05 M como fuente de Cu y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.50 M como medio ácido para la generación de  $\text{H}_2$  gas, cuyas burbujas actúan como plantilla dinámica. La densidad de corriente empleada para la

obtención de la plantilla de Cu es de  $-0.1 \text{ A/cm}^2$  y la temperatura  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se han empleado cuatro tiempos de deposición distintos que se muestran en la Tabla 5.18, junto con la nomenclatura empleada para los diferentes electrodos obtenidos en este apartado. Cabe destacar que la plantilla de cobre es muy débil y se desprende del sustrato con facilidad, por eso, y dado que la plantilla se utiliza sólo como intermedio para la deposición de Ni, el análisis de los depósitos se realiza en el microscopio electrónico de barrido tras la deposición de níquel, que se realiza a continuación de la obtención de la plantilla, con un baño formado por  $\text{NiSO}_4$   $1.26 \text{ M}$ ,  $\text{NiCl}_2$   $0.19 \text{ M}$  y  $\text{H}_3\text{BO}_3$   $0.6 \text{ M}$ . En este caso la electrodeposición se realiza de forma galvanostática a  $-0.05 \text{ A/cm}^2$  durante  $1800 \text{ s}$  y a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ .

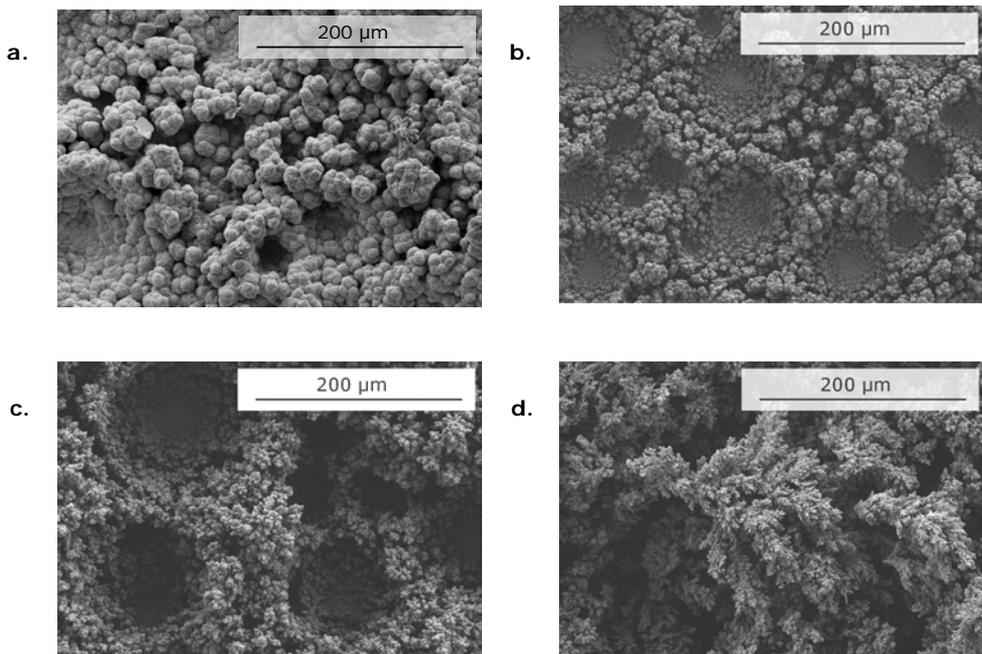
**Tabla 5.18.** Nomenclatura de los distintos depósitos de Cu-Ni desarrollados y tiempo de deposición de Cu empleado para los mismos

Electrodo	t (s)
<b>Cu-Ni1</b>	100
<b>Cu-Ni2</b>	225
<b>Cu-Ni3</b>	450
<b>Cu-Ni4</b>	900

La Figura 5.35 muestra la micrografía de las superficies obtenidas para los cuatro depósitos desarrollados, obtenidas mediante el SEM a 30 aumentos, en la que se puede apreciar el efecto del tiempo de deposición de la plantilla de cobre sobre la estructura final del electrodo. La estructura propia de los depósitos de Cu obtenidos mediante plantilla dinámica de hidrógeno es la de tipo panal de abeja [46,48,49,54,57,58], que forma una espuma tridimensional con poros de diferentes tamaños, como resultado de la variación del tamaño y tiempo de residencia de las burbujas de hidrógeno, mientras que las paredes de los poros están formadas por una red de dendritas de cobre interconectadas. Como se puede observar en la Figura 5.35.a, correspondiente a un tiempo de electrodeposición de Cu de  $100 \text{ s}$ , la estructura propia de las estructuras de Cu está comenzando a formarse pero debido al pequeño espesor del depósito a penas se distinguen los poros o las dendritas. Al aumentar al tiempo de electrodeposición del Cu, aumenta el espesor del depósito y se puede observar la estructura esperada (Figura 5.35.b y Figura 5.35.c). Con un tamaño de poro medio en torno a  $110\text{-}120 \text{ }\mu\text{m}$ , como se puede observar en la Figura 5.36, en la que se muestran las micrografías a un mayor número de aumentos. Sin embargo al aumentar el tiempo de electrodeposición hasta  $900 \text{ s}$ , el que corresponde a la Figura 5.35.d, el crecimiento dendrítico pasa a dominar la estructura bloqueando los poros, como se observa con más detalle en la Figura 5.36.d.



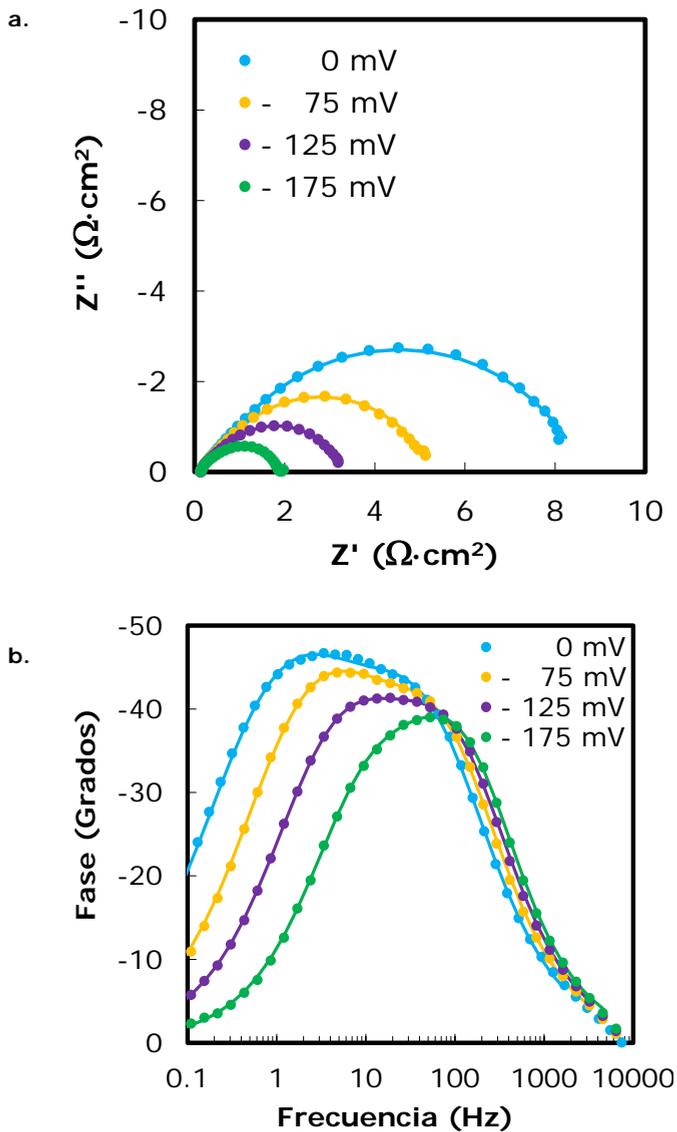
**Figura 5.35.** Imágenes de la influencia del tiempo de electrodeposición de Cu sobre la estructura de los depósitos obtenidas mediante SEM a 30 aumentos: **a.** Cu-Ni1 (100 s), **b.** Cu-Ni2 (225 s), **c.** Cu-Ni3 (450 s) y **d.** Cu-Ni4 (900 s).



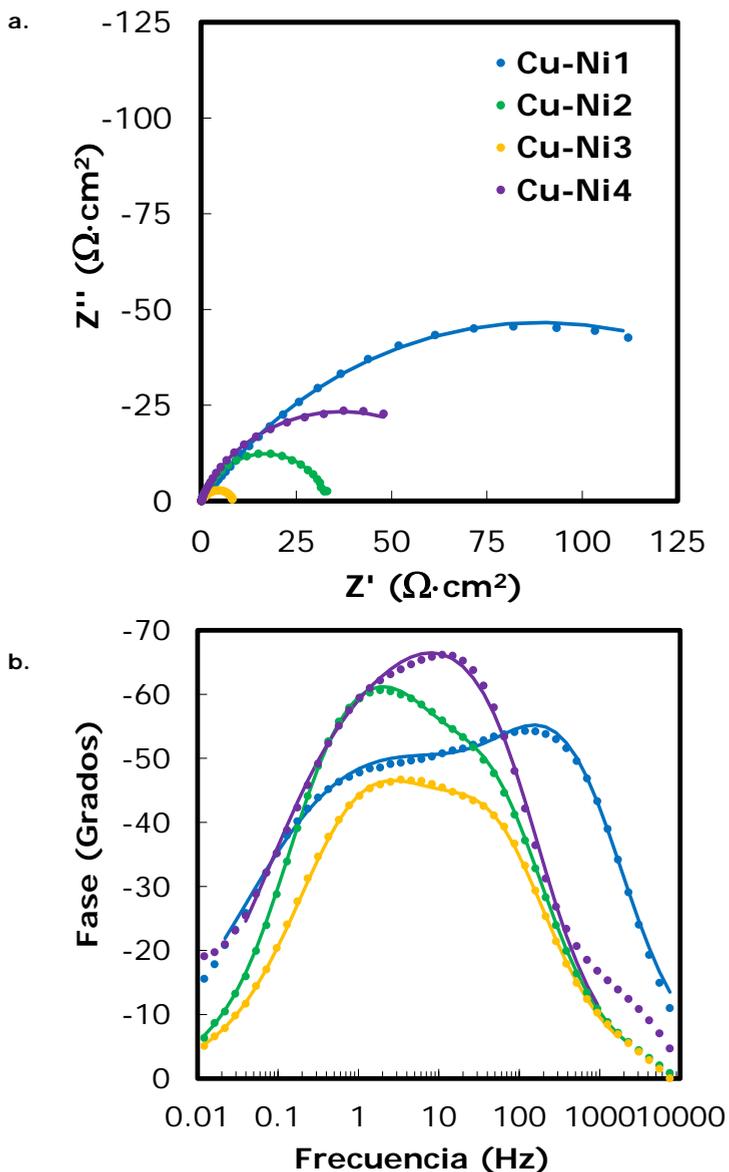
**Figura 5.36.** Imágenes de la influencia del tiempo de electrodeposición de Cu sobre la estructura de los depósitos obtenidas mediante SEM a 300 aumentos: **a.** Cu-Ni1 (100 s), **b.** Cu-Ni2 (225 s), **c.** Cu-Ni3 (450 s) y **d.** Cu-Ni4 (900 s).

Sin embargo, lo que realmente interesa evaluar en los depósitos es la superficie electroquímicamente activa para la REH para su uso como cátodos en la electrólisis alcalina del agua. Por este motivo, a continuación se realizó la caracterización de los depósitos mediante EIS para la obtención del factor de rugosidad y determinar cuál de las estructuras es la más apropiada.

La Figura 5.37 muestra el espectro de impedancia obtenido para el depósito Cu-Ni<sub>3</sub> en KOH al 30 % en peso a 50 °C, en forma de diagrama de Nyquist en la Figura 5.37.a y de diagrama de Bode en la Figura 5.37.b. La respuesta de impedancia está compuesta por dos semicírculos fuertemente superpuestos, es decir, dos constantes de tiempo distintas. Este mismo comportamiento presentan el resto de los depósitos obtenidos como se puede observar en la Figura 5.38, en la que se han representado los espectros de impedancia de los diferentes depósitos desarrollados a 50 °C y 0 mV. El diámetro de ambos semicírculos disminuye con el sobrepotencial aplicado. Este mismo fenómeno también ocurre con la variación de la temperatura, indicando que ambas constantes de tiempo están relacionadas con la cinética [17]. Para modelar este tipo de respuesta, también observada en los electrodos de Ni y Ni-Co estudiados en el apartado anterior, se ha utilizado el circuito eléctrico equivalente de dos constantes de tiempo en paralelo, 2TP, propuesto por Armstrong y Henderson [16]. Como ya se comentó en el estudio de los electrodos obtenidos mediante la plantilla dinámica simple, este circuito relaciona la primera constante de tiempo, obtenida a altas frecuencias, con la transferencia de carga y la constante de bajas frecuencias con la adsorción de hidrógeno [6,17–19]. Como se puede observar en los diagramas de impedancia, tanto de la Figura 5.37 como de la Figura 5.38, existe una buena concordancia entre los datos experimentales (símbolos) y los datos obtenidos mediante el ajuste con el circuito 2TP (líneas).



**Figura 5.37.** Registros de impedancia obtenidos para el depósito Cu-Ni<sub>3</sub> en KOH al 30 % en peso a 50 °C y distintos sobrepotenciales. **a.** Representación de Nyquist; **b.** Representación de Bode. Símbolos: datos experimentales. Líneas: datos del modelo.



**Figura 5.38.** Registros de impedancia obtenidos para los depósitos Cu-Ni desarrollados en KOH al 30 % en peso a 0 mV y 50 °C. **a.** Diagrama de Nyquist; **b.** Diagrama de Bode. Símbolos: datos experimentales. Líneas: datos del modelo.

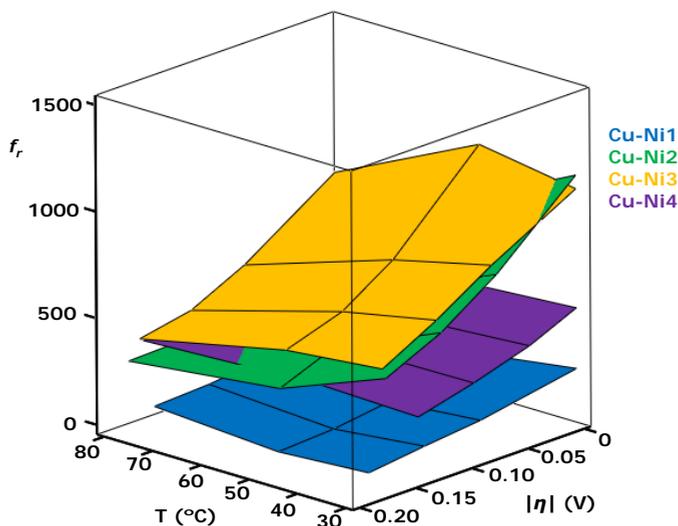
A partir de los parámetros obtenidos del ajuste CNLS se han obtenidos los valores del factor de rugosidad de los depósitos Cu-Ni a distintas temperaturas y con distintos sobrepotenciales aplicados. Los resultados obtenidos se han representado en el gráfico tridimensional de la Figura 5.39.

El factor de rugosidad,  $f_r$ , disminuye tanto con el sobrepotencial como con la temperatura debido a que aumenta la cantidad de burbujas por la reacción vigorosa de evolución de hidrógeno que bloquean los poros, dificultando el acceso del electrolito. Esta disminución es menos acentuada en el depósito Cu-Ni1, como se observa más fácilmente en la Figura 5.40. Este hecho concuerda con la imagen de la superficie observada en el SEM, ya que el espesor del depósito es muy pequeño y apenas le afecta el efecto del bloqueo causado por las burbujas. Además, como cabía esperar del análisis superficial, el depósito Cu-Ni1 es el que presenta los valores de rugosidad más pequeños, llegando a comportarse prácticamente como un electrodo liso en las condiciones de operación habitual para la electrólisis del agua (80 °C y altos sobrepotenciales).

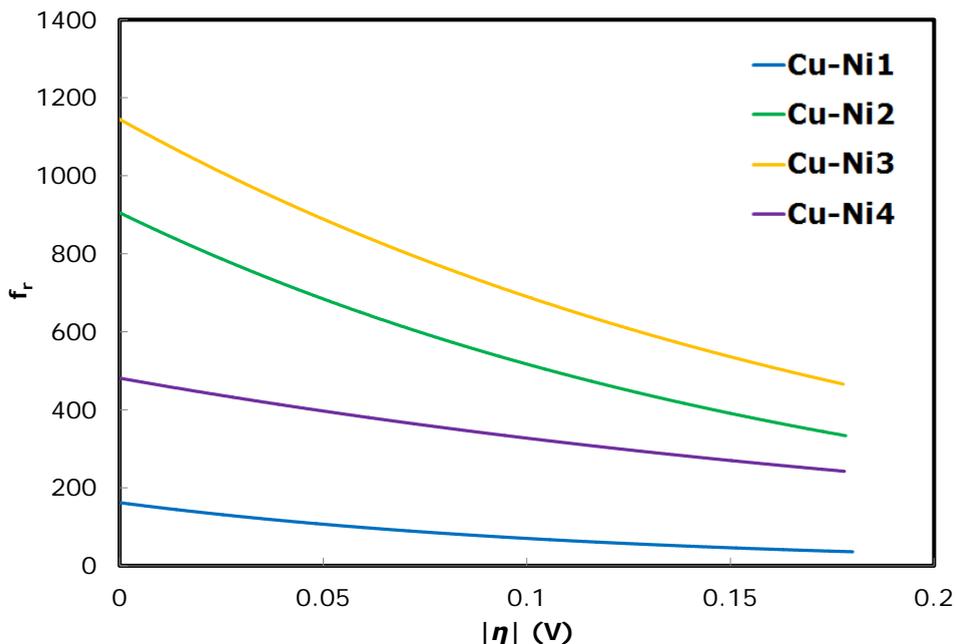
Como se había observado en el análisis superficial, los depósitos obtenidos con 225 y 450 s de deposición de cobre, Cu-Ni2 y Cu-Ni3, sí que presentan un aumento efectivo de la superficie activa para la REH, obteniéndose los valores más elevados del factor de rugosidad para el electrodo Cu-Ni3.

Por último, al continuar aumentando el tiempo de electrodeposición ya se observó en el depósito Cu-Ni4 que el crecimiento dendrítico es muy elevado, incluso por dentro de los poros. Mediante los resultados obtenidos de los valores de rugosidad se concluye que este crecimiento dendrítico va en detrimento de la superficie electroquímicamente activa para la REH.

Por tanto, del estudio superficial y electroquímico realizado sobre la influencia del tiempo de electrodeposición de Cu, directamente relacionado con el espesor del depósito obtenido, se puede concluir que la estructura más adecuada para la REH es la obtenida con un tiempo de electrodeposición de 450 s, correspondiente al electrodo Cu-Ni3.



**Figura 5.39.** Representación tridimensional de la rugosidad superficial de los depósitos Cu-Ni en KOH al 30 % en peso.



**Figura 5.40.** Evolución del factor de rugosidad,  $f_r$ , con el sobrepotencial a 50 °C, para los depósitos Cu-Ni en KOH al 30 % en peso.

### 5.2.3. Efecto de aditivos en el baño de electrodeposición

Como se ha comentado en el apartado de introducción, mediante el uso de aditivos es posible actuar sobre la morfología o las propiedades mecánicas de los depósitos obtenidos. De entre los distintos aditivos que se pueden encontrar en la bibliografía, en este trabajo se decidió evaluar el efecto de los iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{NH}_4^+$ . Los resultados obtenidos se presentan a continuación.

#### 5.2.3.1. HCl

Se ha demostrado [46] que la presencia del HCl en el baño de electrodeposición disminuye el tamaño y evita la aglomeración de las ramas que forman la pared de la espuma tridimensional obtenida en la electrodeposición de Cu, dando lugar a una mayor superficie específica. Esto es debido a que los iones  $\text{Cl}^-$  catalizan la reducción del cobre [52,59,60]. Incluso pequeñas trazas de cloruros en la disolución pueden cambiar el mecanismo de reacción de transferencia de carga, dando lugar a una mucho mayor

densidad de corriente de intercambio del paso de reacción  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  [46], y de este modo la pared de la espuma se rellena con depósitos de cobre de forma más efectiva.

Para comprobar si el aumento de la superficie efectiva mediante la adición de HCl al baño de electrodeposición se traduce en una mayor superficie activa para la REH se han desarrollado diferentes depósitos Cu-Ni y se han caracterizado superficial y electroquímicamente, de la misma forma que se ha realizado en el apartado anterior.

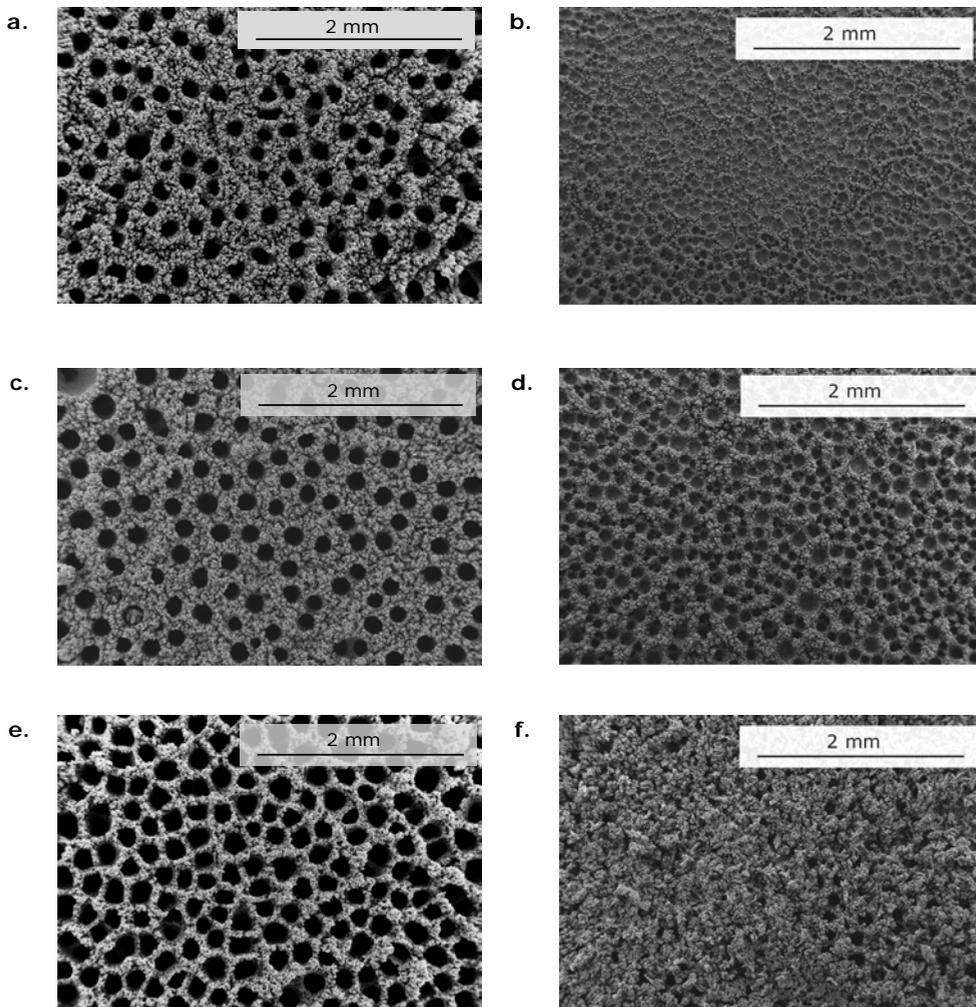
En este caso se han desarrollado tres depósitos distintos empleando los mismos tiempos de electrodeposición de Cu que en el apartado anterior, excepto el electrodo de 100 s que como se ha comprobado no es tiempo suficiente para la formación de la estructura de espuma tridimensional. Las condiciones experimentales de obtención para estos depósitos son las mismas que las empleadas en los anteriores depósitos Cu-Ni, con la única diferencia de que en esta ocasión se añade HCl 0.01 M al baño de electrodeposición del Cu. En la Tabla 5.19 se recoge la nomenclatura empleada para estos nuevos depósitos así como el tiempo de electrodeposición de Cu al que corresponden.

**Tabla 5.19.** Nomenclatura para los distintos depósitos de Cu-Ni desarrollados y tiempo de deposición de Cu empleado para los mismos

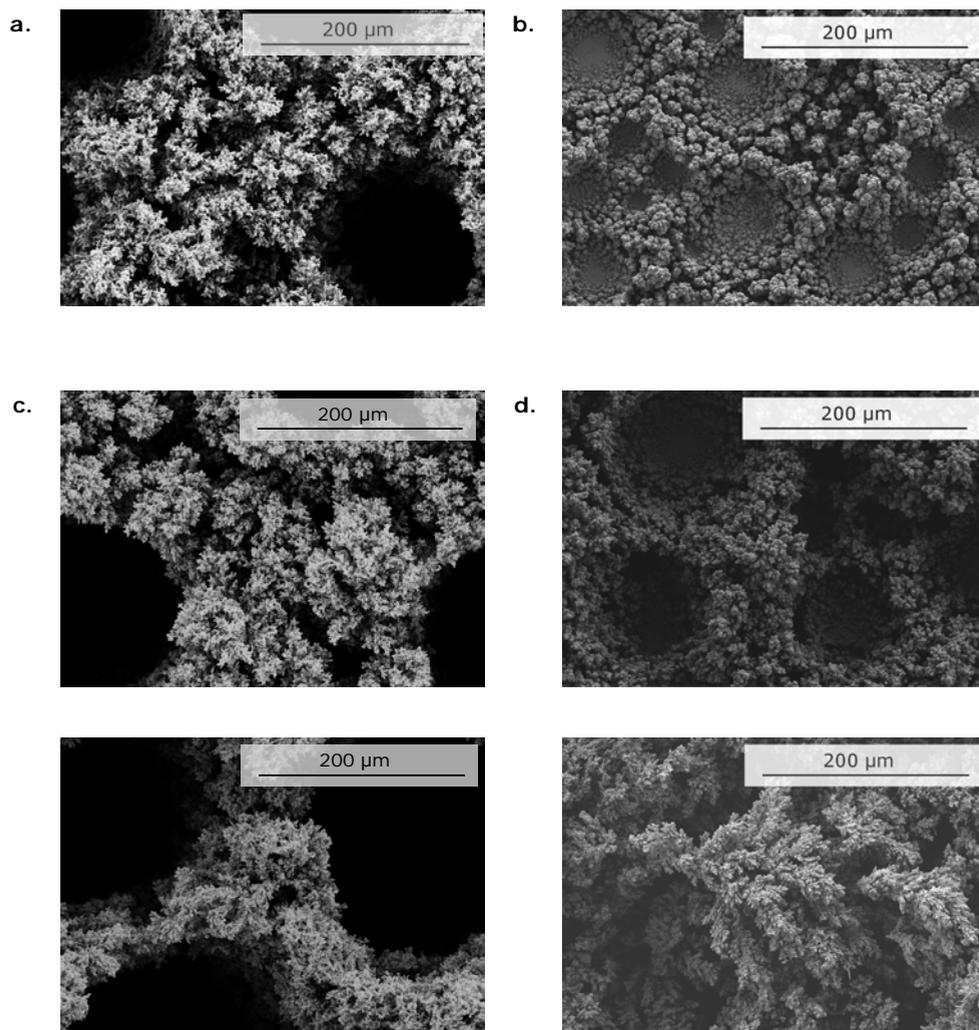
Electrodo	t (s)
<b>Cu-Ni5-Cl</b>	225
<b>Cu-Ni6-Cl</b>	450
<b>Cu-Ni7-Cl</b>	900

En la Figura 5.41 (a, c y e) se muestran las imágenes de SEM a 30 aumentos de la estructura de los depósitos Cu-Ni5-Cl, Cu-Ni6-Cl y Cu-Ni7-Cl, respectivamente. En dicha figura se han incluido de nuevo las imágenes correspondientes a los electrodos equivalentes a estos sin el uso de HCl en el baño de electrodeposición, al mismo número de aumentos, para poder realizar una comparación de forma más clara. Como se puede observar, la adición de HCl al baño de electrodeposición de la plantilla de cobre tiene un efecto claro sobre la estructura de los depósitos obtenidos. Al aumentar la velocidad de deposición del Cu, a un mismo tiempo de electrodeposición, en el baño con HCl el espesor del depósito es mayor y en este caso con 225 s ya se puede observar la estructura habitual de los depósitos de Cu. A los 450 s de electrodeposición, la estructura está perfectamente definida. Efectivamente, como se puede observar en la Figura 5.42, en la que se muestran las mismas estructuras con un mayor número de aumentos, la presencia de los iones  $\text{Cl}^-$  durante la electrodeposición disminuye el tamaño de las ramas que forman la pared de la espuma, aumentando así el tamaño medio de los poros en torno a  $180 \mu\text{m}$ , lo que podría ser ventajoso para facilitar el acceso del electrolito hacia el interior de la estructura durante la electrólisis. Este efecto es aún mayor al aumentar el tiempo de

electrodeposición hasta las 900 s, obteniéndose en este caso una estructura con una mayor densidad de poros de mayor tamaño y una pared muy fina. Del mismo modo que en el estudio de la influencia del tiempo, para concluir cuál de las estructuras es más apropiada para la actividad de la REH se realiza el estudio de EIS para evaluar la superficie electroquímicamente activa.

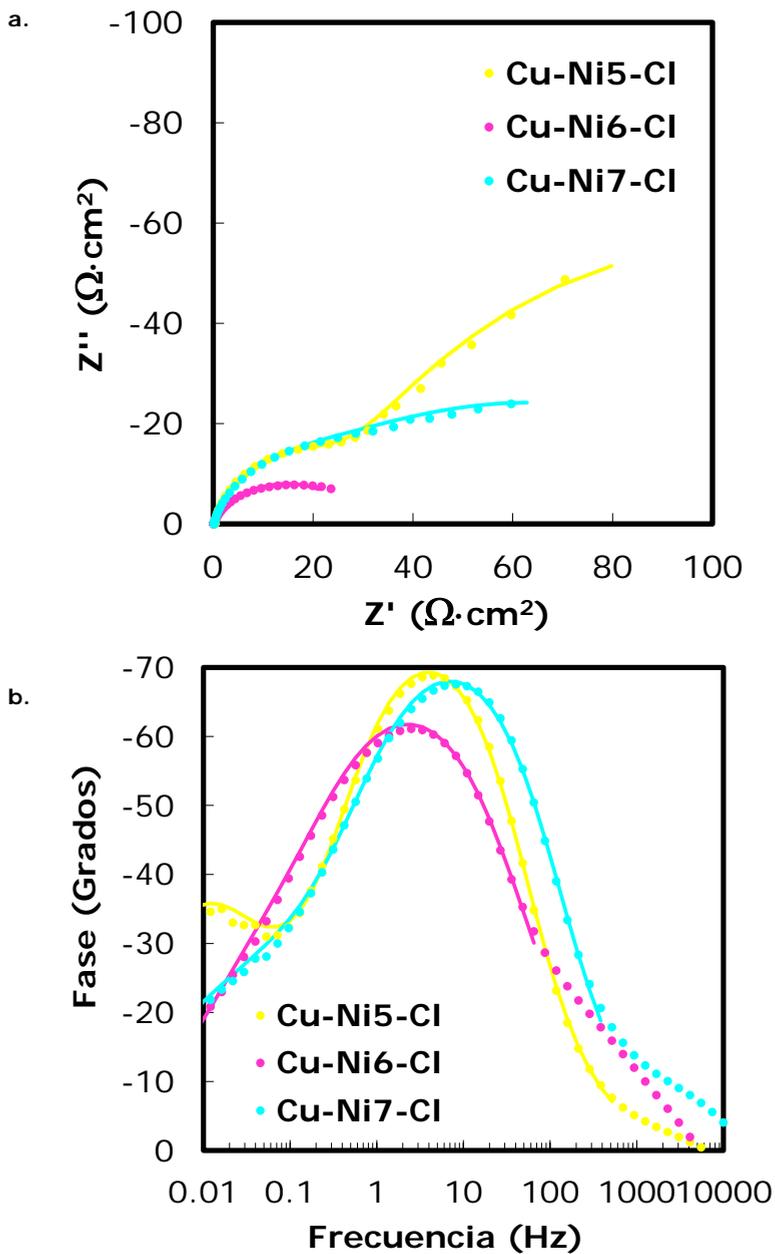


**Figura 5.41.** Imágenes de la influencia del HCl en la electrodeposición de Cu sobre la estructura de los depósitos obtenidas mediante SEM a 30 aumentos: **a.** Cu-Ni5-Cl, **b.** Cu-Ni2, **c.** Cu-Ni6-Cl, **d.** Cu-Ni3, **e.** Cu-Ni7-Cl y **f.** Cu-Ni4.



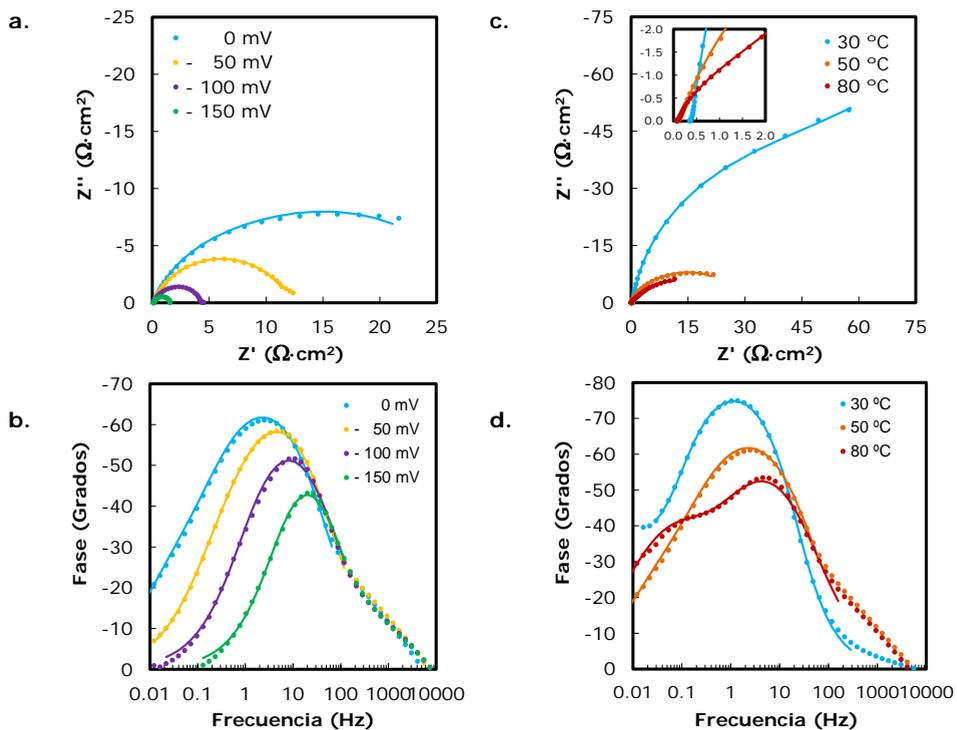
**Figura 5.42.** Imágenes de la influencia del HCl en la electrodeposición de Cu sobre la estructura de los depósitos obtenidas mediante SEM a 300 aumentos: **a.** Cu-Ni5-Cl, **b.** Cu-Ni2, **c.** Cu-Ni6-Cl, **d.** Cu-Ni3, **e.** Cu-Ni7-Cl y **f.** Cu-Ni4.

En la Figura 5.43 se han representado los espectros de impedancia de los tres depósitos Cu-Ni desarrollados con la presencia de iones  $\text{Cl}^-$  en el baño de electrodeposición, a 50 °C y 0 mV. Como se puede observar, la respuesta de impedancia en estos depósitos está compuesta por dos semicírculos fuertemente superpuestos, que sólo son distinguibles como dos máximos en el diagrama de Bode (Figura 5.43.b) para el depósito Cu-Ni5-Cl.



**Figura 5.43.** Registros de impedancia obtenidos para los depósitos Cu-Ni desarrollados con la presencia de  $\text{Cl}^-$  en el baño de electrodeposición; en KOH al 30 % en peso a 0 mV y 50 °C. **a.** Diagrama de Nyquist; **b.** Diagrama de Bode. Símbolos: datos experimentales. Líneas: datos del modelo.

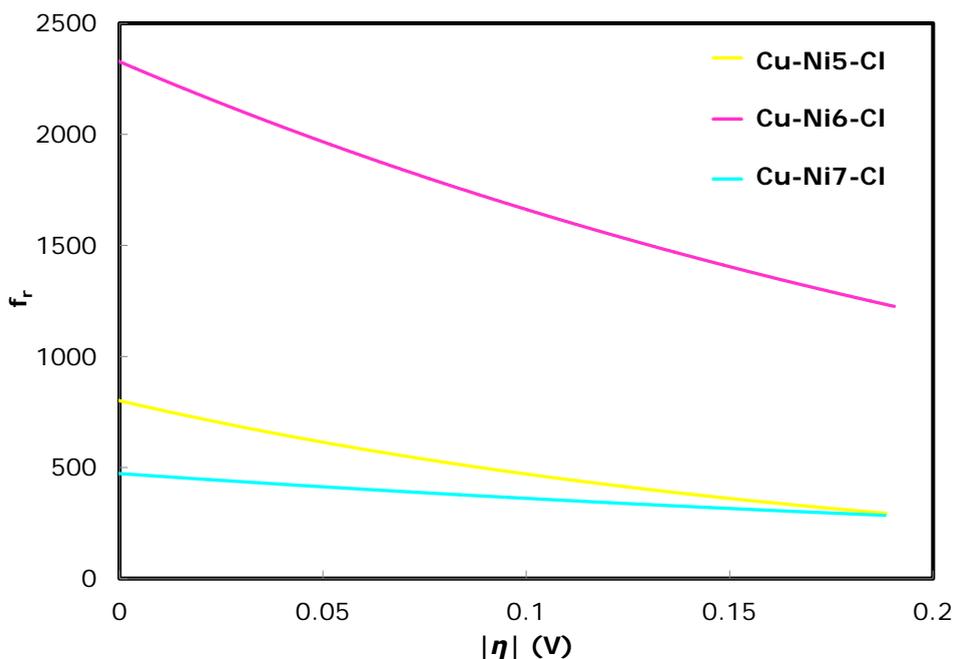
Para estudiar el comportamiento de la respuesta de impedancia con respecto al potencial aplicado y la temperatura, en la Figura 5.44 se muestran los espectros de impedancia obtenidos para el depósito Cu-Ni6-Cl en KOH al 30 % en peso a diferentes potenciales aplicados (Figura 5.44.a y Figura 5.44.b) y diferentes temperaturas (Figura 5.44.c y Figura 5.44.d). Como se puede observar, tanto el diámetro del semicírculo de altas frecuencias, como del que aparece a bajas frecuencias disminuyen con el sobrepotencial y con la temperatura. Por lo tanto, de nuevo se empleará el circuito de dos constantes de tiempo en paralelo, 2TP, para la modelización del comportamiento de los depósitos desarrollados, excepto a los sobrepotenciales catódicos más altos, en los que el segundo semicírculo desaparece y la respuesta de impedancia se ajusta correctamente con el circuito de una constante de tiempo, 1T. Esto, como ya se comentó para el electrodo de níquel obtenido mediante plantilla dinámica simple, se debe a que a los sobrepotenciales más elevados, la transferencia de carga domina la cinética del proceso y el semicírculo debido a la adsorción de hidrógeno desaparece de la respuesta de impedancia. Los primeros puntos del espectro, obtenidos a las frecuencias más elevadas, están relacionados con la porosidad del electrodo y no con la cinética y por eso se excluyen del ajuste al circuito eléctrico equivalente.



**Figura 5.44.** Registros de impedancia obtenidos para el depósito Cu-Ni6-Cl en KOH al 30 % en peso a 50 °C. **a.** Representación de Nyquist; **b.** Representación de Bode. Efecto del sobrepotencial y a 0 mV, **c.** Representación de Nyquist; **d.** Representación de Bode. Efecto de la temperatura. Símbolos: datos experimentales. Líneas: datos del modelo.

A partir de los parámetros obtenidos del ajuste CNLS se han obtenido los valores del factor de rugosidad de los depósitos Cu-Ni, mediante la relación entre la capacitancia de la doble capa de los depósitos desarrollados con la capacitancia de la doble capa de un electrodo liso ( $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ). En la Figura 5.45 se muestra la evolución con el sobrepotencial de los valores del factor de rugosidad,  $f_r$ , a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , para los depósitos Cu-Ni desarrollados con la presencia de iones  $\text{Cl}^-$  en el baño de electrodeposición. Como se observa en dicha figura y tal y como cabía esperar del estudio superficial, el depósito Cu-Ni6-Cl es el que presenta los mayores valores de  $f_r$ , superiores también a los obtenidos para los depósitos desarrollados en el baño sin cloruros (Figura 5.40).

Por tanto, de nuevo es el tiempo de 450 s el óptimo para la electrodeposición de la plantilla de Cu. Para tiempos menores (depósito Cu-Ni5-Cl) los valores de factor de rugosidad también son elevados, del mismo orden de magnitud que los obtenidos para los mejores electrodos desarrollados en ausencia de aditivos, ya que la estructura obtenida para este depósito es similar a la obtenida para el depósito Cu-Ni3. Para tiempos de electrodeposición más elevados (depósito Ni-Cu7-Cl) se obtienen poros de mayor diámetro con una pared muy fina, que como se puede observar en la Figura 5.45 se traduce en una disminución de la superficie electroquímicamente activa.



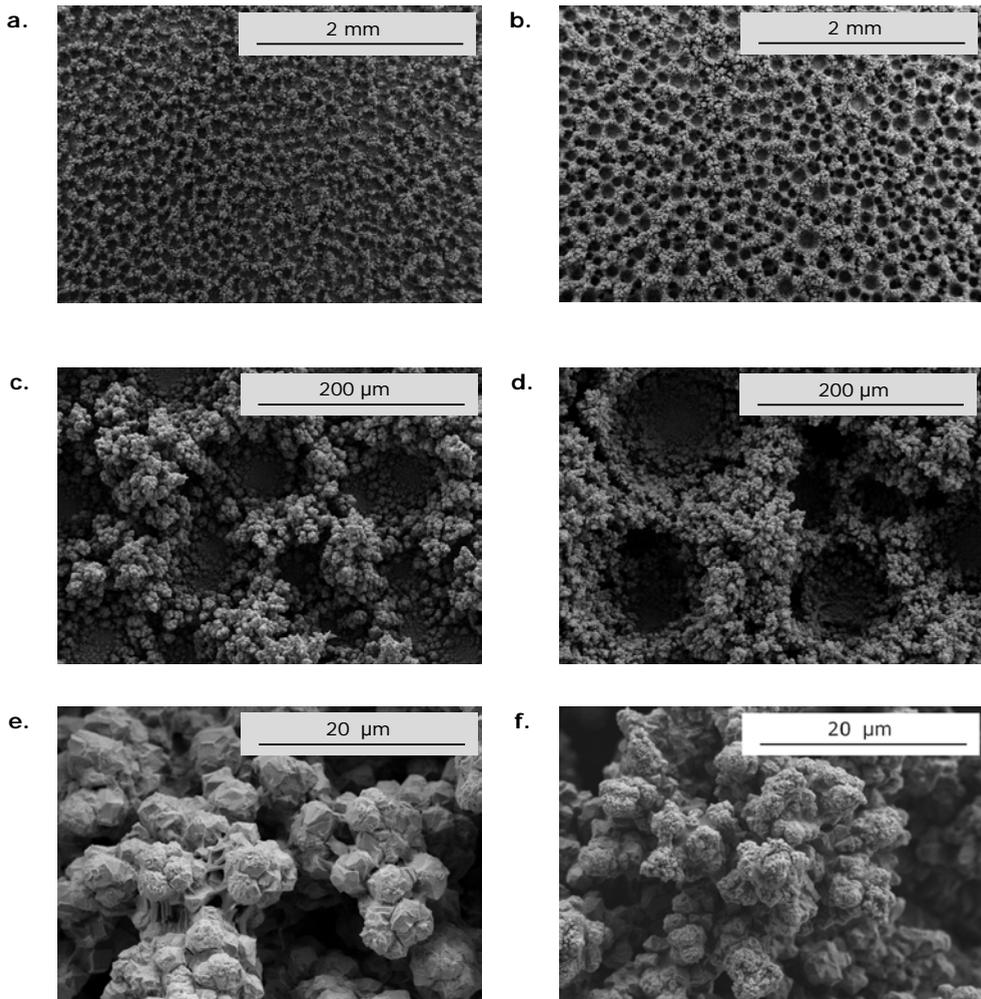
**Figura 5.45.** Evolución del factor de rugosidad,  $f_r$ , con el sobrepotencial a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , para los depósitos Cu-Ni desarrollados en presencia de iones  $\text{Cl}^-$  en el baño de electrodeposición, en KOH al 30 % en peso.

### 5.2.3.2. Amonio

El  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  es un importante agente en la electrodeposición de cobre puesto que los iones  $\text{NH}_4^+$  aumentan la solubilidad de los iones de cobre en disolución acuosa mediante la formación de complejos cobre-amina muy estables. En presencia de amonio en el baño, el cobre se deposita en forma de nanodendritas debido a la formación de complejos lineales que producen un crecimiento cristalográfico anisótropo de los depósitos [61]. De este modo las propiedades mecánicas de la espuma de Cu pueden ser mejoradas [53]. A diferencia de la espuma obtenida en ausencia de aditivos, la estructura de la espuma de cobre preparada con el baño que contiene  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  presentaría unas paredes más densas formadas por nanodendritas en forma de agujas con un elevado grado de entrecruzamiento. Cabe esperar que este tipo de estructura mejore las propiedades mecánicas de la espuma ya que las nanodendritas están fuertemente interconectadas unas con otras [48,53].

Por este motivo, dado que los depósitos de Cu son extremadamente frágiles y se desprenden con facilidad, se decidió realizar un depósito en el mismo baño de electrodeposición base con el que se está trabajando pero con la adición de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0.8 M, durante 450 s, ya que se ha comprobado que es el tiempo óptimo para la deposición de la plantilla. El depósito obtenido se ha denominado Cu-Ni8- $\text{NH}_4^+$ .

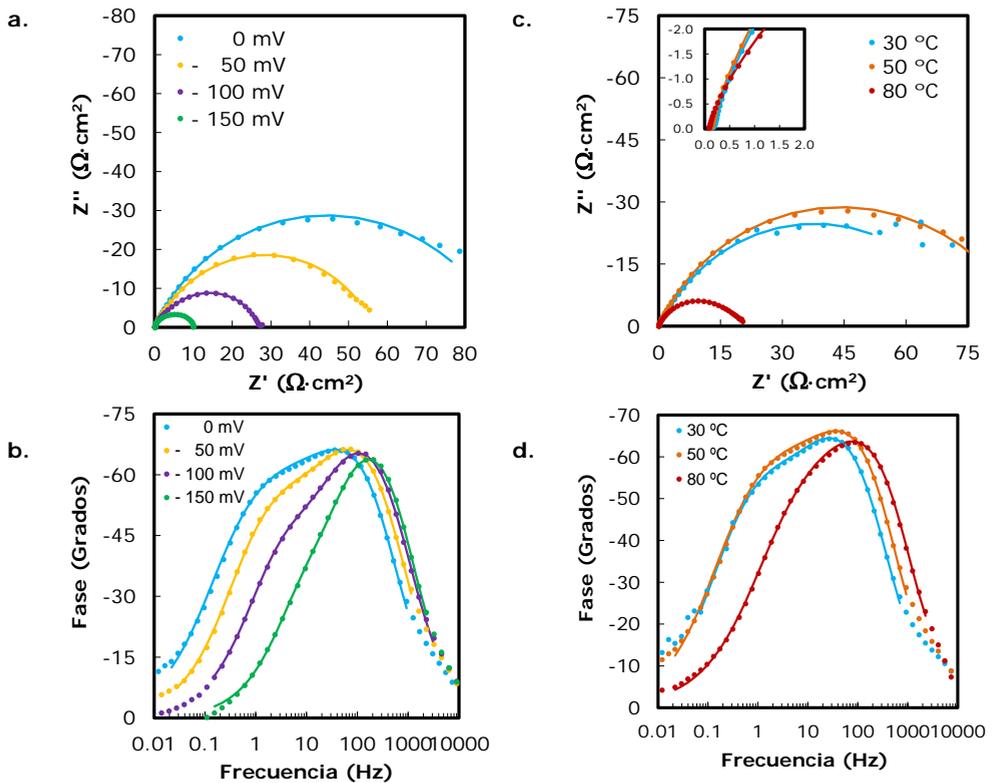
La Figura 5.46 muestra las micrografías obtenidas para el nuevo depósito desarrollado junto con las imágenes de las micrografías del depósito obtenido en las mismas condiciones, en ausencia de aditivos (Cu-Ni3), a diferentes aumentos. En la Figura 5.46 se puede observar que no hay cambios apreciables en la estructura global de la superficie del depósito, salvo en el espesor, que es ligeramente inferior en el electrodo realizado en presencia de amonio y cuyos poros no están tan bien definidos como el depósito realizado sin aditivos.



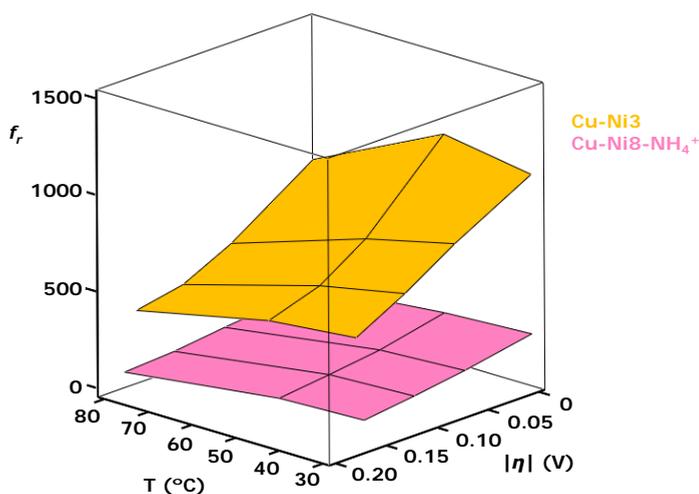
**Figura 5.46.** Imágenes de la influencia del  $\text{NH}_4^+$  en la electrodeposición de Cu sobre la estructura de los depósitos obtenidas mediante SEM a 30: **a.** Cu-Ni8- $\text{NH}_4^+$ , **b.** Cu-Ni3; 300: **c.** Cu-Ni8- $\text{NH}_4^+$ , **d.** Cu-Ni3; y 3000 aumentos: **e.** Cu-Ni8- $\text{NH}_4^+$  y **f.** Cu-Ni3.

Del mismo modo que se ha realizado con el resto de depósitos obtenidos, para evaluar si hay cambios con respecto a la superficie que participa en la reacción electroquímica de electrólisis se ha realizado el estudio de impedancia electroquímica sobre este último electrodo.

La Figura 5.47 muestra los espectros de impedancia obtenidos para el depósito Cu-Ni8-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en KOH al 30 % en peso a diferentes sobrepotenciales y temperaturas. Como cabía esperar, dado que se está estudiando el mismo sistema de reacción sobre una superficie similar, también para este depósito la respuesta de impedancia está formada por dos semicírculos, dos constantes de tiempo, fuertemente superpuestos cuyo diámetro disminuye tanto con el sobrepotencial como con la temperatura. Por tanto se emplea el circuito de dos constantes de tiempo en paralelo, 2TP, para modelar la respuesta de impedancia y obtener mediante la ecuación de Brug [25] la capacitancia de la doble capa y el factor de rugosidad para todas las condiciones ensayadas, que se ha representado en el gráfico tridimensional de la Figura 5.48.



**Figura 5.47.** Registros de impedancia obtenidos para el depósito Cu-Ni8-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en KOH al 30 % en peso a 50 °C. **a.** Representación de Nyquist; **b.** Representación de Bode. Efecto del sobrepotencial y a 0 mV, **c.** Representación de Nyquist; **d.** Representación de Bode. Efecto de la temperatura. Símbolos: datos experimentales. Líneas: datos del modelo.



**Figura 5.48.** Representación tridimensional de la rugosidad superficial de los depósitos Cu-Ni8-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y Cu-Ni3 en KOH al 30 % en peso.

De la representación tridimensional de la Figura 5.48 se puede concluir que al disminuir el espesor de la plantilla de cobre por el efecto de amonio en el baño de electrodeposición, la superficie activa del depósito disminuye. Por tanto, para el desarrollo de electrodos para su uso como cátodos para la electrólisis alcalina del agua, se realizará la plantilla sin la presencia de iones amonio en el baño.

#### 5.2.4. Electrodo de níquel

Todos los depósitos realizados hasta este punto con la intención de optimizar las condiciones de electrodeposición de la plantilla de Cu se han recubierto con una segunda capa de níquel como se ha explicado en el apartado 5.2.2. En este nuevo apartado, los electrodos obtenidos en las que han resultado ser las mejores condiciones para la plantilla se han caracterizado para evaluar su actividad para la REH en KOH al 30 % en peso y determinar así su validez como cátodo para la electrólisis alcalina del agua. Estos electrodos son los obtenidos sin y con la presencia de HCl en el baño de electrodeposición durante 450 s, Cu-Ni3 y Cu-Ni6-Cl, respectivamente.

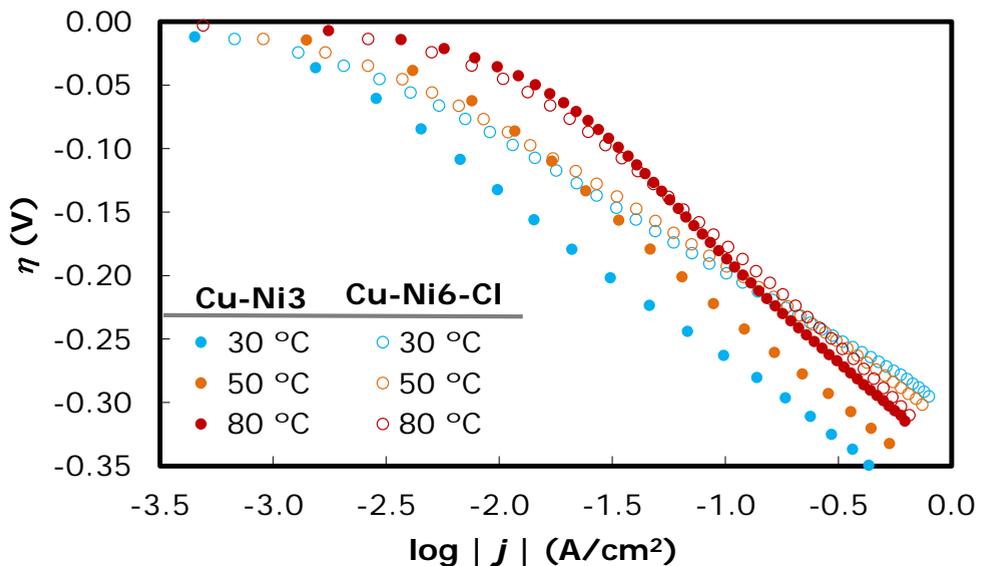
En cuanto a la caracterización superficial, no es necesario volver a analizar las micrografías obtenidas puesto que se han comentado en el apartado anterior. Sin embargo, además de las imágenes obtenidas mediante FESEM también se realizó un análisis mediante EDX de la superficie para comprobar la composición superficial y la relación existente entre el Ni de la capa superficial y el Cu de la plantilla. Como puede observarse en la Tabla 5.20, en la que se recogen los resultados obtenidos para la

composición en % atómico, la composición de ambos depósitos en cuanto a su relación entre Cu y Ni es prácticamente la misma.

**Tabla 5.20.** Composición de los electrodepósitos en % atómico, obtenido mediante EDX

Electrodo	Ni	Cu
Cu-Ni3	79.2	20.8
Cu-Ni6-Cl	79.7	20.3

A continuación se realizaron las curvas de polarización de estado estacionario en KOH al 30 % en peso a diferentes temperaturas. La Figura 5.49 muestra la representación de Tafel de la rama catódica de las curvas de polarización registradas sobre los electrodos Cu-Ni3 y Cu-Ni6-Cl a 30, 50 y 80 °C. El electrodo Cu-Ni6-Cl presenta una actividad catalítica aparente superior a la del electrodo realizado en ausencia de HCl a 30 y 50 °C. Esto se debe a la mayor superficie activa detectada en este electrodo mediante el estudio de EIS. Al aumentar la temperatura hasta los 80 °C, la actividad de ambos electrodos es prácticamente la misma, posiblemente esto se deba a que a esta temperatura la REH se produce de forma vigorosa y las burbujas de hidrógeno bloquean parte de la superficie en ambos electrodos, haciendo que se comporten de la misma forma.



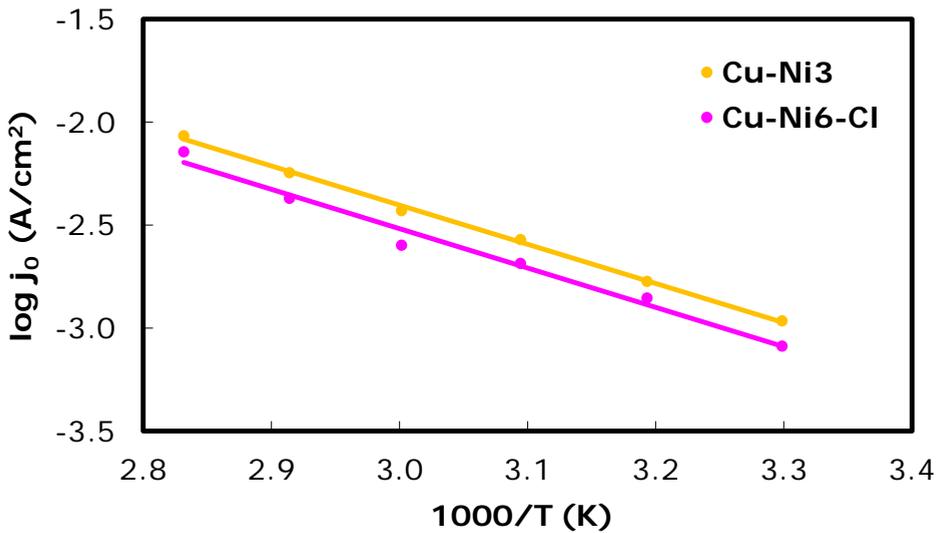
**Figura 5.49.** Representación de Tafel de las curvas de polarización de estado estacionario registradas sobre los electrodos Cu-Ni3 y Cu-Ni6-Cl en KOH al 30 % en peso a distintas temperaturas.

En la Tabla 5.21 se recogen los parámetros cinéticos derivados del estudio de las curvas de polarización de estado estacionario.

**Tabla 5.21.** Parámetros cinéticos obtenidos del estudio de las curvas de polarización para los electrodos Cu-Ni3 y Cu-Ni6-Cl en KOH al 30 % en peso

Electrodo	Temperatura (°C)						
	Cu-Ni3	30	40	50	60	70	80
<b><i>b</i> (mV/dec)</b>		125.7	143.6	145.5	153.9	163.8	173.6
<b><i>α</i></b>		0.48	0.43	0.44	0.43	0.42	0.40
<b><i>j</i><sub>o</sub> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>		0.79	1.68	2.68	3.71	5.68	8.57
<b> <i>η</i><sub>100</sub>  (mV)</b>		263.8	255.6	230.0	220.8	205.5	185.8
Cu-Ni6-Cl	30	40	50	60	70	80	
<b><i>b</i> (mv/dec)</b>		102.4	106.6	114.3	125.6	135.3	154.0
<b><i>α</i></b>		0.59	0.58	0.56	0.53	0.50	0.45
<b><i>j</i><sub>o</sub> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>		0.82	1.40	2.06	2.52	4.26	7.18
<b> <i>η</i><sub>100</sub>  (mV)</b>		283.3	197.8	192.2	201.0	184.0	175.6

Como se observa en la Tabla 5.21, la pendiente de Tafel y el coeficiente de transferencia de carga tienen valores similares a los obtenidos para el electrodo de níquel realizado mediante plantilla simple, por lo que teniendo en cuenta los resultados obtenidos para dicho electrodo, el estudio de impedancia electroquímica y la literatura científica sobre la REH cabe esperar que la REH se produzca por vía del mecanismo de Volmer-Heyrovsky [9], con la etapa de desorción como *rds*, lo que se corroborará a continuación mediante el ajuste de la ecuación de velocidad de la etapa de Heyrovsky a los datos experimentales obtenidos para estos electrodos. Los valores de sobrepotencial a una corriente fija de -100 mA/cm<sup>2</sup>, presentan valores similares para ambos electrodos, debido a la pequeña diferencia de actividad catalítica de ambos. Los valores de densidad de corriente de intercambio se han representado mediante la ecuación de Arrhenius en la Figura 5.50. Como se puede observar, los valores de densidad de corriente también están muy próximos para ambos electrodos y las rectas son prácticamente paralelas, lo que indica que ambos electrodos tienen un valor de energía de activación aparente similar, tal y como se puede comprobar de los valores recogidos en la Tabla 5.22. Además estos valores son muy similares a los obtenidos para el electrodo de níquel fabricado mediante plantilla dinámica simple y a los valores para otros electrodos de níquel consultados en bibliografía [7,10–12] tal y como se ha comentado en el apartado anterior.

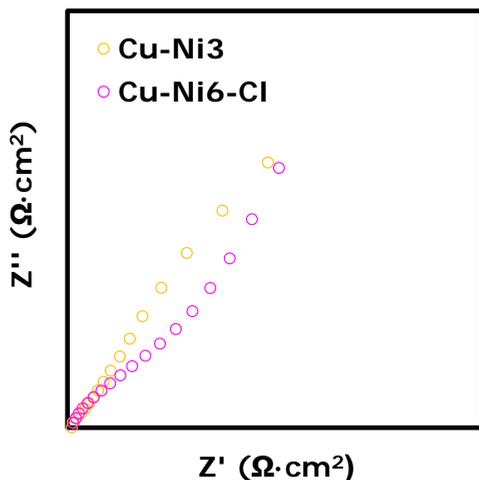


**Figura 5.50.** Comparación de la representación de Arrhenius para los electrodos Cu-Ni3 y Cu-Ni6-Cl en KOH al 30% en peso.

**Tabla 5.22.** Energías de activación de los electrodos desarrollados en disolución de KOH al 30 % en peso

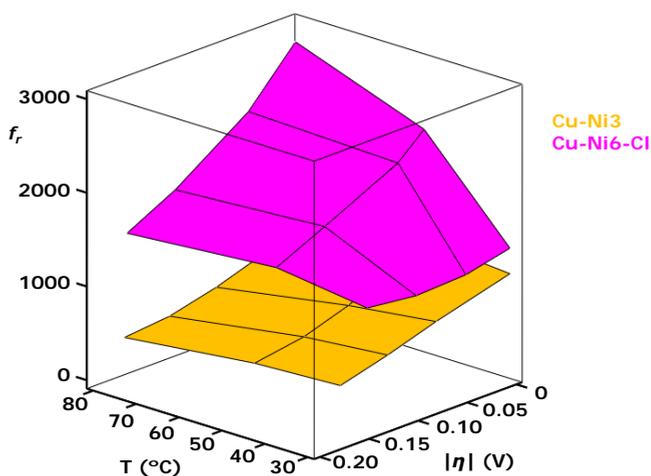
Electrodo	Regresión lineal	$R^2$	$E_a$ (kJ/mol)
Cu-Ni3	$\log j_0 = -1.902 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{T} + 3.302$	0.998	36.4
Cu-Ni6-Cl	$\log j_0 = -1.911 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{T} + 3.216$	0.982	36.6

El estudio de la respuesta de impedancia a altas y bajas frecuencias, que permite estimar el esquema físico de la interfase electrodo/electrolito y los procesos que ocurren en la superficie del electrodo, ya se ha evaluado en el apartado anterior con la finalidad de obtener el factor de rugosidad en términos de superficie activa para la REH. Sin embargo, además de esta información, el estudio de impedancia a altas frecuencias se puede relacionar con la geometría de los poros del depósito bajo análisis. En este caso, en la Figura 5.51 se han representado los espectros de los depósitos de Ni desarrollados obtenidos a altas frecuencias. Si se compara este gráfico con los espectros obtenidos por Keiser y colaboradores [13] (Figura 5.8) es posible afirmar que los poros del electrodo Cu-Ni3 se aproximan más a la forma cilíndrica correspondiente al espectro número 5, mientras que los poros del electrodo Cu-Ni6-Cl se aproximan más al espectro número 1, relacionado con una geometría de poro en forma de cuña. Este hecho puede ser debido al mayor espesor del depósito obtenido en presencia de HCl, tal como se detectó en el análisis superficial, que dificulta el acceso del electrolito hasta el fondo del depósito.



**Figura 5.51.** Detalle de la representación de Nyquist de los espectros de impedancia a altas frecuencias registrados sobre los electrodos Cu-Ni3 y Cu-Ni6-Cl.

Para una comparación más sencilla, en la Figura 5.52 se han representado los valores del factor de rugosidad de estos electrodos para todas las condiciones ensayadas. Como se puede observar en todos los casos, el electrodo realizado en presencia de cloruros presenta una superficie activa mayor que la del depósito realizado en ausencia de aditivos. Además, los valores de rugosidad del electrodo Cu-Ni6-Cl son significativamente superiores a los obtenidos para el electrodo de níquel desarrollado mediante plantilla dinámica simple, presentando valores de prácticamente el doble. Por otro lado, los valores para el electrodo Cu-Ni3 son ligeramente menores a los obtenidos para el electrodo de níquel del apartado 5.1.

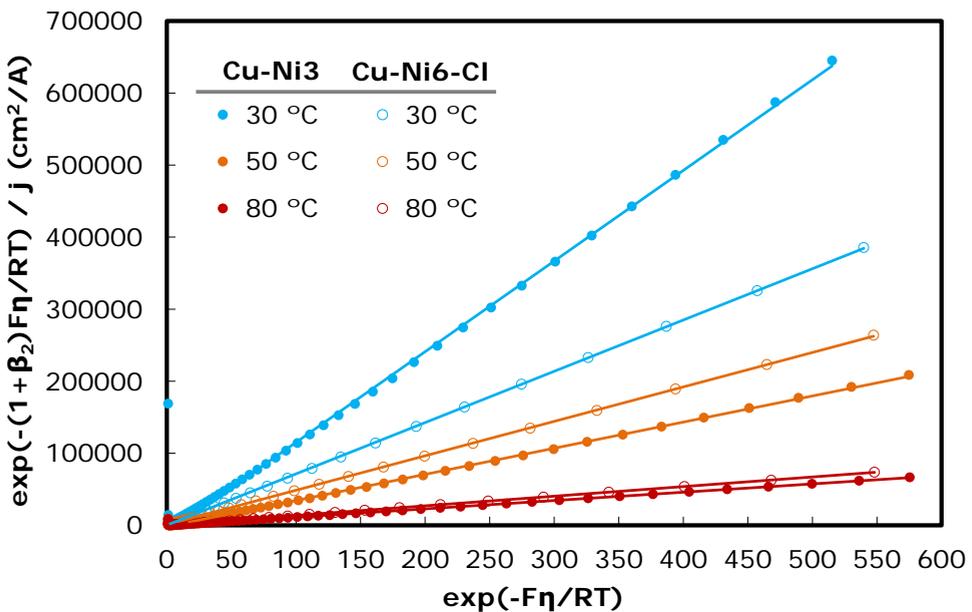


**Figura 5.52.** Representación tridimensional de la rugosidad superficial de los depósitos Cu-Ni3 y Cu-Ni6-Cl en KOH al 30 % en peso.

Por último se puede comprobar si el mecanismo supuesto para la REH sobre estos electrodos, el mecanismo de Volmer-Heyrovsky, con la etapa de desorción electroquímica como *rd*s, es el adecuado mediante el ajuste de los datos experimentales a la ecuación (5.6). Como puede comprobarse en la Figura 5.53, existe una excelente linealidad sobre prácticamente todo el rango de potenciales, por tanto se puede afirmar que el mecanismo supuesto es el adecuado para la REH sobre los electrodos de Ni obtenidos mediante la técnica de doble plantilla electroquímica.

La Tabla 5.23 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 en ambos electrodos y del mismo orden que los obtenidos para el electrodo de níquel fabricado mediante plantilla dinámica simple. Los valores de energía de activación obtenidos a partir del coeficiente cinético  $k_2$ , presentados también en la Tabla 5.23 son muy similares a los obtenidos a partir de los datos experimentales de densidad de corriente de intercambio, confirmando que la etapa de Heyrovshy es la *rd*s.

Por lo que respecta al parámetro  $K$ , se observa que aumenta con la temperatura hasta los 60 °C, debido a que esta es la temperatura óptima para la adsorción del hidrógeno sobre la superficie del electrodo.

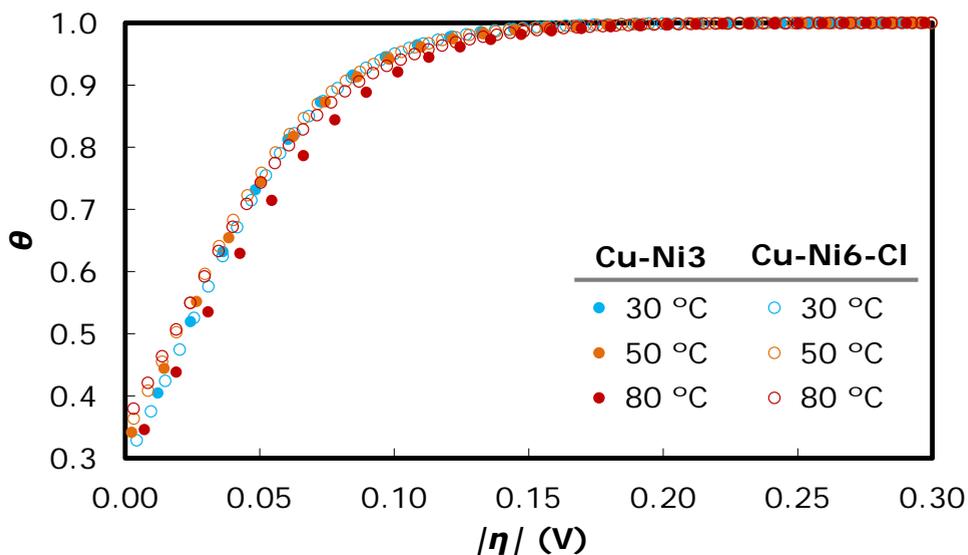


**Figura 5.53.** Representación y ajuste lineal de la ecuación (5.6), modelo de Heyrovsky, para los electrodos Cu-Ni3 y Cu-Ni6-Cl en KOH al 30 % en peso y distintas temperaturas.

**Tabla 5.23.** Parámetros cinéticos obtenidos para los electrodos Cu-Ni3 y Cu-Ni6-Cl en KOH al 30 % en peso a partir de la consideración de la etapa de Heyrovsky como *rds*

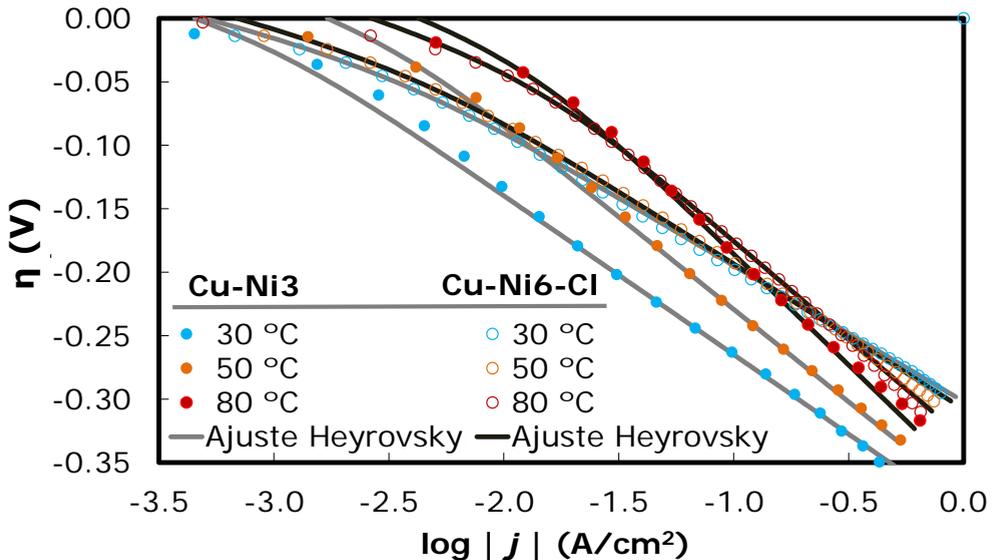
Electrodo	Temperatura (°C)						E <sub>a</sub> (kJ/mol)
	30	40	50	60	70	80	
<b>Cu-Ni3</b>							
$K = k_1/k_{-1}$	0.43	0.44	0.48	0.50	0.44	0.42	38.2
$k_2 \cdot 10^8$ (mol/cm <sup>2</sup> ·s)	0.32	0.54	0.89	1.10	1.78	2.98	
<b>Cu-Ni6-CL</b>							
$K = k_1/k_{-1}$	0.41	0.49	0.51	0.72	0.65	0.55	38.3
$k_2 \cdot 10^8$ (mol/cm <sup>2</sup> ·s)	0.37	0.79	1.06	1.30	2.28	3.89	

Conocido el parámetro  $K$ , es posible determinar el grado de recubrimiento,  $\theta$ , para cada valor de sobrepotencial mediante la expresión (2.37), 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 5.54 presenta la evolución del grado de recubrimiento en función del sobrepotencial para los electrodos Cu-Ni3 y Cu-Ni6-Cl en disolución de KOH al 30 % en peso y distintas temperaturas. Como se observa, los valores obtenidos son muy similares para ambos electrodos. El grado de recubrimiento de la superficie por la adsorción de hidrógeno es superior al 90 % para potenciales por encima de los 100 mV.



**Figura 5.54.** Evolución del grado de recubrimiento de hidrógeno,  $\theta$ , en función del sobrepotencial catódico para los electrodos Cu-Ni3 y Cu-Ni6-Cl en KOH al 30 % en peso y distintas temperaturas.

La Figura 5.55 muestra la representación de Tafel de las curvas de polarización obtenidas sobre ambos electrodos 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 *rds*. Excepto a los sobrepotenciales por debajo de los 50 mV, el modelo se ajusta correctamente a los datos experimentales, lo que confirma que la REH sobre los electrodos de Ni desarrollados mediante electrodeposición con doble plantilla dinámica tiene lugar a través del mecanismo de Volmer-Heyrovsky, siendo la etapa de Heyrovsky la que determina la velocidad del proceso.



**Figura 5.55.** Representación de Tafel de las curvas de polarización de estado estacionario registradas sobre los electrodos Cu-Ni3 y Cu-Ni6-Cl en KOH al 30 % en peso a distintas temperaturas. Ajuste mediante el modelo de Heyrovsky.

A partir del estudio realizado mediante FESEM, curvas de polarización de estado estacionario y EIS se puede concluir que la adición de HCl a la formación de la plantilla sólo afecta al espesor y, por tanto, a la superficie activa y efectividad de los poros pero no a la cantidad de níquel depositada sobre la plantilla de Cu. La actividad catalítica aparente del electrodo realizado en presencia de iones  $Cl^-$  es mayor debido a su mayor superficie electroquímicamente activa para la REH.

### 5.2.5. Electroodos Ni-Mo

La elevada actividad catalítica intrínseca para la REH de la aleación de níquel con molibdeno ha sido evidenciada por varios autores, situándola entre una de las mejores aleaciones binarias para la producción de hidrógeno en medio alcalino [6,62–72]. Por este motivo, en el desarrollo de esta Tesis Doctoral se decidió emplear esta aleación combinada con procesos de electrodeposición que dan lugar a elevadas áreas superficiales, para la obtención de cátodos para la electrólisis alcalina del agua. Como se comprobó en el capítulo anterior no se consiguió obtener electroodos de Ni-Mo mediante la electrodeposición por plantilla dinámica simple y por eso se recurrió a la técnica de la doble plantilla electroquímica para la obtención de estos electroodos.

En primer lugar, en base a los resultados obtenidos del estudio de las mejores condiciones para la obtención de la plantilla se decidió realizar los electroodos Ni-Mo a partir de la plantilla de Cu en presencia de HCl durante 450 s. Sin embargo, de este modo no se consiguieron depósitos adherentes y estables para la electrólisis a largo plazo, puesto que al comenzar la evolución vigorosa de hidrógeno en la superficie del electrodo, el electrodepósito se desprendía del sustrato. Por este motivo, a pesar de que se ha comprobado que la presencia de iones  $\text{Cl}^-$  favorece la obtención de una estructura con una mayor superficie activa, para el desarrollo de los electroodos Ni-Mo se tuvo que realizar la plantilla de Cu en ausencia de aditivos, con un tiempo de electrodeposición de 450 s. De este modo sí que se consiguió obtener depósitos estables durante la electrólisis que pudieron ser caracterizados tanto superficial como electroquímicamente, como se describe a continuación.

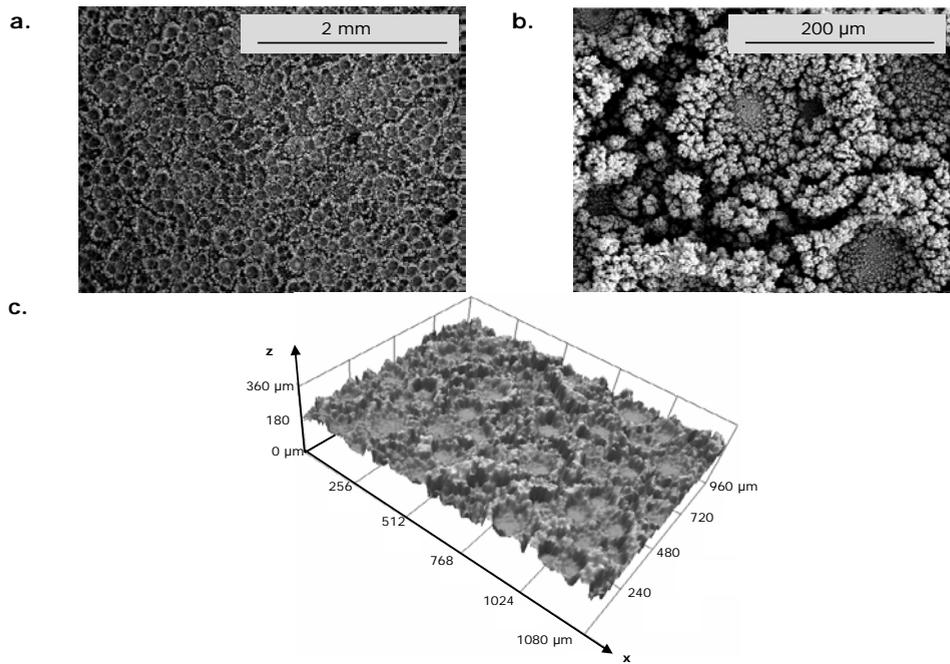
Se desarrollaron dos electroodos Ni-Mo cuyas condiciones de obtención se recogen en la Tabla 5.24. Como se puede observar en la tabla, la única diferencia entre ambos electroodos Ni-Mo desarrollados es el tiempo de electrodeposición para el baño con ambas sales metálicas, 30 minutos para en electrodo NiMo1 y 60 min para el NiMo2. La plantilla de Cu se obtiene en las mismas condiciones que las aplicadas en la obtención del depósito Cu-Ni<sub>3</sub>, puesto que era el que daba una mejor estructura. Para la obtención de los electroodos se utiliza la celda electroquímica termostatada de la Figura 4.8 en la que la superficie a electrodepositar se sitúa de forma horizontal hacia arriba para facilitar la liberación de las burbujas de hidrógeno y la deposición de los metales. Tras el debido pretratamiento del sustrato para preparar la superficie se realiza la electrodeposición del cobre y seguidamente, cambiando el baño de electrodeposición y las condiciones de operación se electrodeposita el NiMo.

**Tabla 5.24.** Composición del baño y condiciones de operación para la obtención de los electrodos Cu-NiMo mediante doble plantilla electroquímica

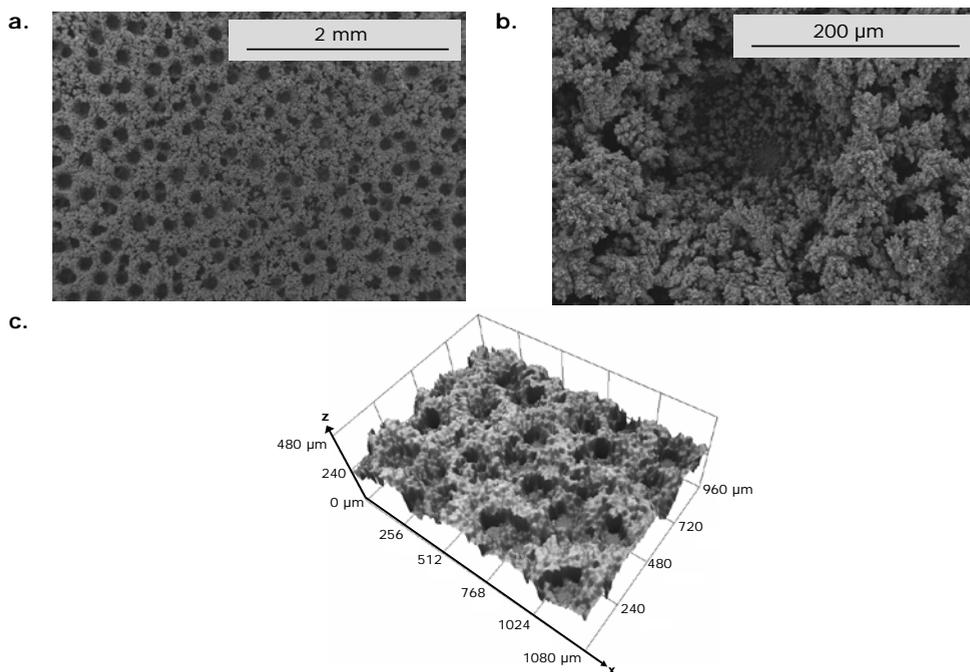
Electrodo	Composición del baño (M)				Condiciones de operación			
	Plantilla Cu		Electrodeposición NiMo		Plantilla Cu		Electrodeposición NiMo	
Cu-NiMo1	CuSO <sub>4</sub>	0.05	NiSO <sub>4</sub>	0.20	T (°C)	25	T (°C)	25
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.50	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	0.02	j (A/cm <sup>2</sup> )	0.10	j (A/cm <sup>2</sup> )	0.04
			Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	0.30	t (s)	450	t (s)	1800
			NH <sub>4</sub> OH	Exceso	pH	0.5	pH	9.5
Cu-NiMo2	CuSO <sub>4</sub>	0.05	NiSO <sub>4</sub>	0.20	T (°C)	25	T (°C)	25
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.50	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	0.02	j (A/cm <sup>2</sup> )	0.10	j (A/cm <sup>2</sup> )	0.04
			Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	0.30	t (s)	450	t (s)	3600
			NH <sub>4</sub> OH	Exceso	pH	0.5	pH	9.5

### 5.2.5.1. Caracterización superficial

La Figura 5.56 y la Figura 5.57 presentan las micrografías de los electrodos desarrollados a diferente número de aumentos, obtenidas mediante SEM y las micrografías en 3D obtenidas mediante el microscopio láser confocal de barrido. De las imágenes correspondientes al electrodo Cu-NiMo1 (Figura 5.56), se puede observar que tras 30 minutos de electrodeposición del baño de NiMo no se obtiene una estructura completamente definida, las paredes de la espuma tridimensional son más redondeadas y se forman poros de muy poca profundidad debido al pequeño espesor del depósito. Al aumentar el tiempo de electrodeposición del baño de NiMo hasta una hora (Electrodo Cu-NiMo2, Figura 5.57), la estructura obtenida es muy similar a la obtenida para el electrodo de Ni desarrollado con las mismas condiciones de plantilla (Cu-Ni3), con mayor densidad de ramas en las paredes de la espuma y poros de pequeño diámetro, en torno a 100 µm.



**Figura 5.56.** Imágenes de la estructura del electrodo Cu-NiMo1 a **a.** 30 aumentos y **b.** 300 aumentos, obtenidas mediante SEM; **c.** imagen en 3D, obtenida mediante microscopía láser confocal.



**Figura 5.57.** Imágenes de la estructura del electrodo Cu-NiMo2 a **a.** 30 aumentos y **b.** 300 aumentos, obtenidas mediante SEM; **c.** imagen en 3D, obtenida mediante microscopía láser confocal.

En la Tabla 5.25 se muestra la composición obtenida para los recubrimientos investigados, en % atómico, obtenida mediante el análisis EDX. Como se puede observar, al aumentar el tiempo de electrodeposición de 30 a 60 minutos, la cantidad de Mo depositada aumenta, alcanzando un 14.3 %, mejorando en gran medida la cantidad apenas apreciable de Mo (0.41 % atómico) obtenida para el electrodo NiMo realizado mediante co-electrodeposición directa. El Cu, utilizado para la plantilla no se detecta mediante el análisis EDX, lo que indica que el Ni-Mo recubre perfectamente dicha plantilla. Esto resulta interesante para el estudio de la actividad catalítica para la REH de la aleación Ni-Mo sin la influencia del Cu utilizado en la plantilla.

**Tabla 5.25.** Composición de los electrodeósitos en % atómico, obtenido mediante EDX

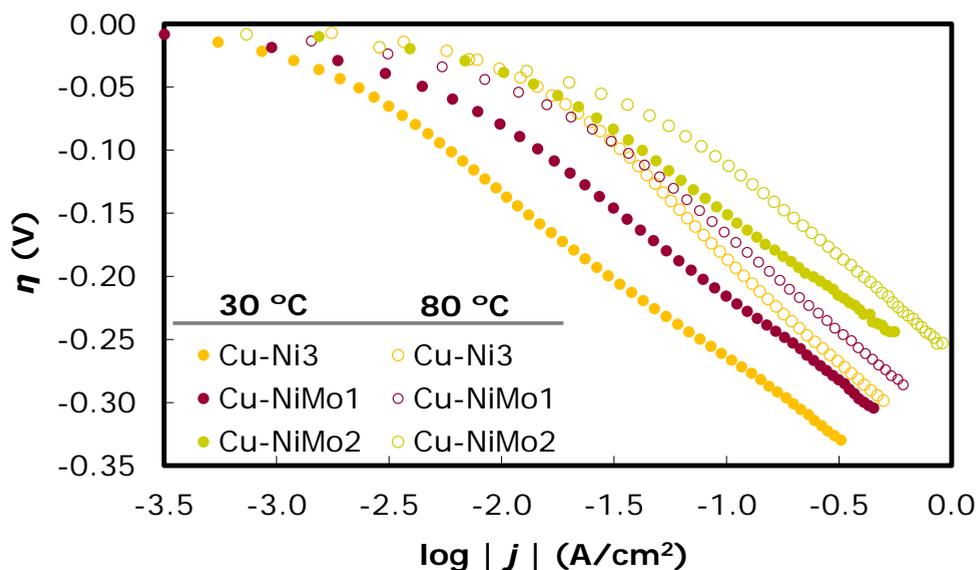
Electrodo	Ni	Mo
Cu-NiMo1	96.1	3.9
Cu-NiMo2	85.7	14.3

### 5.2.5.2. Caracterización electroquímica

#### 5.2.5.2.a. Curvas de polarización de estado estacionario

Para comenzar la caracterización electroquímica se registraron las curvas de polarización sobre los electrodos Cu-NiMo desarrollados en KOH al 30 % en peso a diferentes temperaturas entre 30 y 80 °C. En la Figura 5.58 se muestran, mediante la representación de Tafel, las curvas correspondientes a 30 y 80 °C. Además se incluye la representación de las curvas registradas sobre el electrodo de Ni obtenido en las mismas condiciones (Cu-Ni3) para estas temperaturas. De este modo se puede evaluar de manera sencilla la mejora de la actividad catalítica de los electrodos Ni-Mo respecto a la del Ni puro.

Como se observa en la Figura 5.58, todas las curvas presentan un único valor de pendiente de Tafel para todo el rango de sobrepotenciales. Ambos electrodos presentan una actividad catalítica aparente para la REH mejor que la del electrodo de Ni, siendo la más elevada la del electrodo Cu-NiMo2. Esta mejora de la actividad catalítica puede ser debida al aumento de la superficie electroquímicamente activa que se puede detectar en el estudio superficial de este electrodo respecto al Cu-NiMo1 o al aumento en el contenido de Mo en la superficie que produce un efecto sinérgico. Como en el caso del Co, debe existir un contenido de Mo óptimo para la actividad catalítica de la REH puesto que la actividad catalítica del Mo puro es menor que la del Ni [69,73].



**Figura 5.58.** Representación de Tafel de las curvas de polarización de estado estacionario registradas sobre los electrodos Cu-NiMo desarrollados en KOH al 30 % en peso a 30 y 80 °C.

La Tabla 5.26 presenta los parámetros cinéticos obtenidos a partir de las curvas de polarización registradas sobre ambos electrodos Cu-NiMo a todas las temperaturas ensayadas.

**Tabla 5.26.** Parámetros cinéticos obtenidos del estudio de las curvas de polarización para los electrodos Cu-NiMo en KOH al 30 % en peso

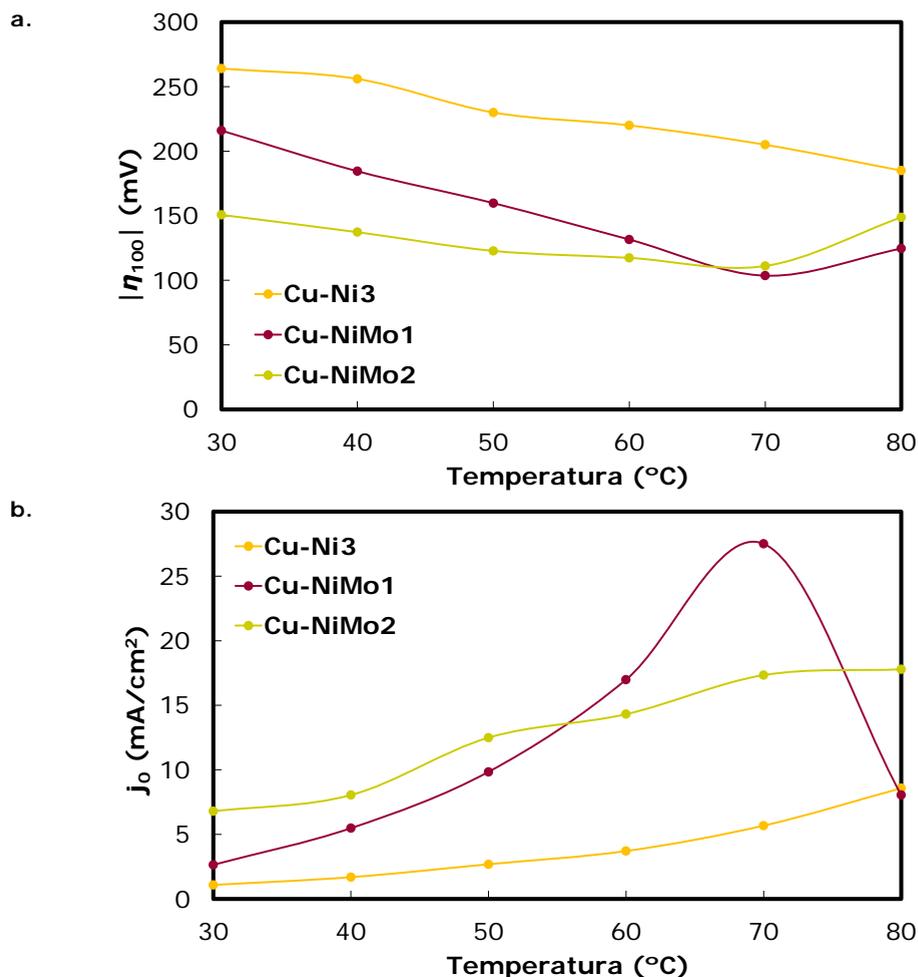
Electrodo	Temperatura (°C)					
	30	40	50	60	70	80
<b>Cu-NiMo1</b>						
<i>b</i> (mV/dec)	136.0	146.2	159.0	170.8	181.6	152.6
<i>α</i>	0.44	0.42	0.40	0.39	0.37	0.46
<i>j</i> <sub>0</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	2.64	5.48	9.84	16.99	27.51	8.05
<i>η</i> <sub>100</sub>   (mV)	216.0	184.5	159.8	131.6	103.6	124.6
<b>Cu-NiMo2</b>						
<i>b</i> (mV/dec)	129.0	125.0	135.6	139.4	146.5	147.6
<i>α</i>	0.47	0.50	0.47	0.47	0.46	0.47
<i>j</i> <sub>0</sub> (mA/cm <sup>2</sup> )	6.79	8.05	12.49	14.31	17.33	17.78
<i>η</i> <sub>100</sub>   (mV)	150.7	137.3	122.8	117.4	111.1	148.8

En la Tabla 5.26 se observa que al aumentar la temperatura, la densidad de corriente de intercambio aumenta y el sobrepotencial a  $-100 \text{ mA/cm}^2$  disminuye, como consecuencia de la mejora de la actividad catalítica con la temperatura. Asimismo, el valor de la pendiente de Tafel también aumenta con la temperatura por su definición (Ecuación 4.10). Sin embargo a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , los resultados obtenidos no son los esperados. Esto puede ser debido a que a esta temperatura la REH se produce de forma más vigorosa, de modo que las burbujas pueden bloquear los poros, haciendo que disminuya la superficie activa y por tanto la actividad catalítica. Además, las burbujas interfieren en las medidas de corriente a elevados sobrepotenciales [73].

Las pendientes de Tafel son próximas a  $120\text{-}140 \text{ mV/dec}$  y los valores del coeficiente de transferencia de carga son cercanos a  $0.5$ , por tanto se puede asumir que la REH se produce mediante el mecanismo Volmer-Heyrovsky, pero no es posible establecer cuál es la etapa limitante de la velocidad del proceso. En el electrodo Cu-NiMo1 se obtienen valores de pendiente de Tafel mayores a los teóricos y coeficiente de transferencia de carga ligeramente inferiores a  $0.5$ , esto se debe probablemente a la presencia de óxidos en la superficie, que causan una caída de potencial extra e impiden levemente la transferencia de carga [6,67,69,74].

Para poder comparar los resultados de los valores de los parámetros  $\eta_{100}$  y  $j_0$  de estos electrodos de Ni-Mo con los obtenidos para el electrodo de Ni, se han representado dichos parámetros en el gráfico de la Figura 5.59. En dicha Figura se observa que tanto la evolución del sobrepotencial a  $-100 \text{ mA/cm}^2$  como la de la densidad de corriente de intercambio en función de la temperatura es la esperada: el sobrepotencial disminuye y la densidad de corriente de intercambio aumenta de forma exponencial. Este hecho está relacionado con una mejora de las propiedades catalíticas para la REH con este parámetro. Esta tendencia no se cumple para la temperatura de  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , ya que como se ha comentado los resultados se ven interferidos por la evolución vigorosa de hidrógeno. Del estudio de estos parámetros, de nuevo se observa que la actividad catalítica de los electrodos se ve favorecida con la aleación de Ni con Mo, pues los valores de  $\eta_{100}$  de los electrodos Cu-NiMo son menores (en torno a  $100 \text{ mV}$  menos) que los obtenidos para el electrodo de Ni y los valores de densidad de corriente de intercambio mayores.

Los valores de densidad de corriente de intercambio y de  $\eta_{100}$  obtenidos para los electrodos desarrollados derivan en una actividad mayor a la obtenida para algunos electrodos Ni-Mo desarrollados mediante electrodeposición por otros autores [65,69,74].



**Figura 5.59.** Comparación del **a.** sobrepotencial a una densidad de corriente de  $-100 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\eta_{100}$ , y de **b.** la densidad de corriente de intercambio,  $j_0$ , para los electrodos desarrollados en KOH al 30 % en peso, a distintas temperaturas.

Para calcular la energía de activación aparente de los electrodos desarrollados, en la Figura 5.60 se han representado las densidades de corriente de intercambio, en representación tipo Arrhenius, para el electrodo de Ni y los electrodos de Ni-Mo caracterizados. En la Tabla 5.27 se incluyen las ecuaciones de la regresión lineal de las rectas de la Figura 5.60, así como los correspondientes valores de  $E_a$ , obtenidos a partir de la pendiente. Como se puede observar en la Figura 5.60, para los electrodos Cu-NiMo no se ha incluido en el ajuste los datos correspondientes a la temperatura de 80 °C, puesto que como se ha observado no se han podido obtener buenos resultados.

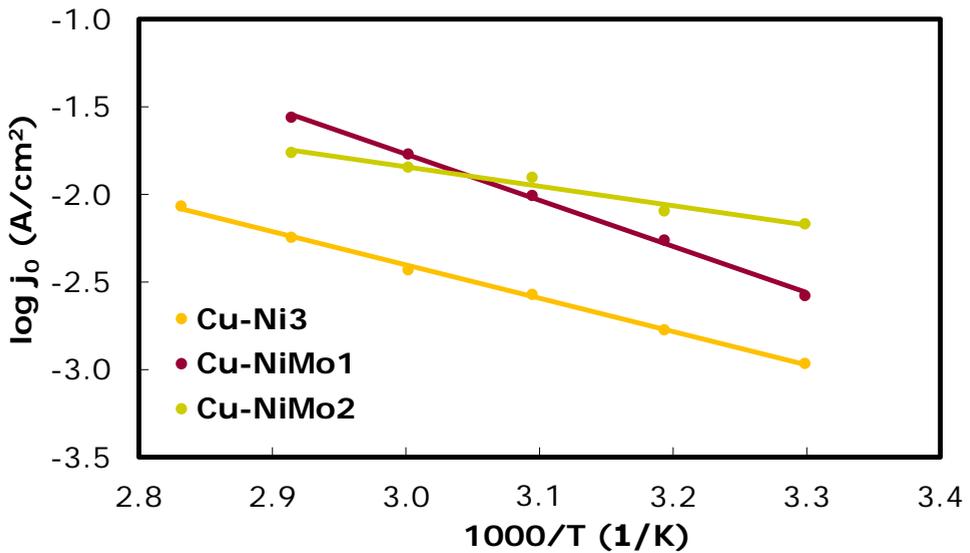


Figura 5.60. Comparación de la representación de Arrhenius para los electrodos desarrollados en KOH al 30 % en peso

De acuerdo con la Tabla 5.27, el electrodo Cu-NiMo2 presenta un valor de  $E_a$  considerablemente menor al del electrodo Cu-Ni3, como consecuencia de su mejor actividad catalítica aparente. En el caso del electrodo Cu-NiMo1, a pesar de que de acuerdo a las curvas de polarización y los parámetros cinéticos posee una actividad catalítica aparente superior a la del níquel, su valor de energía de activación es más elevado, debido a los elevados valores de pendiente de Tafel y densidad de corriente de intercambio obtenidos para este electrodo, que están relacionados con la presencia de óxidos en la superficie de los electrodos.

El valor de  $E_a$  obtenido para el electrodo Cu-NiMo2 es muy similar al obtenido por otros autores cuando la REH se produce mediante el mecanismo de Volmer-Heyrovsky [74].

Tabla 5.27. Energías de activación de los electrodos Cu-NiMo desarrollados en disolución de KOH al 30 % en peso

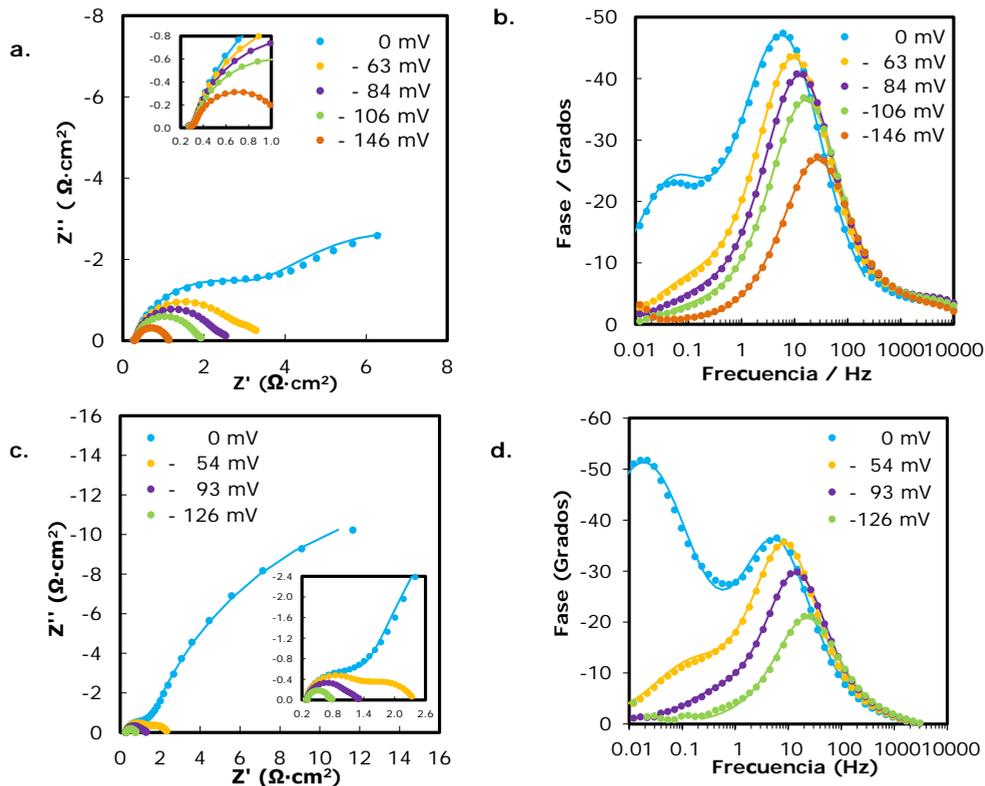
Electrodo	Regresión lineal	$E_a$ (kJ/mol)
Cu-Ni3	$\log j_0 = -1.902 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{T} + 3.302$ $R^2 = 0.998$	36.4
Cu-NiMo1	$\log j_0 = -2.633 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{T} + 6.219$ $R^2 = 0.998$	50.4
Cu-NiMo2	$\log j_0 = -1.110 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{T} + 1.487$ $R^2 = 0.970$	21.2

5.2.5.2.a. *Espectroscopía de impedancia electroquímica*

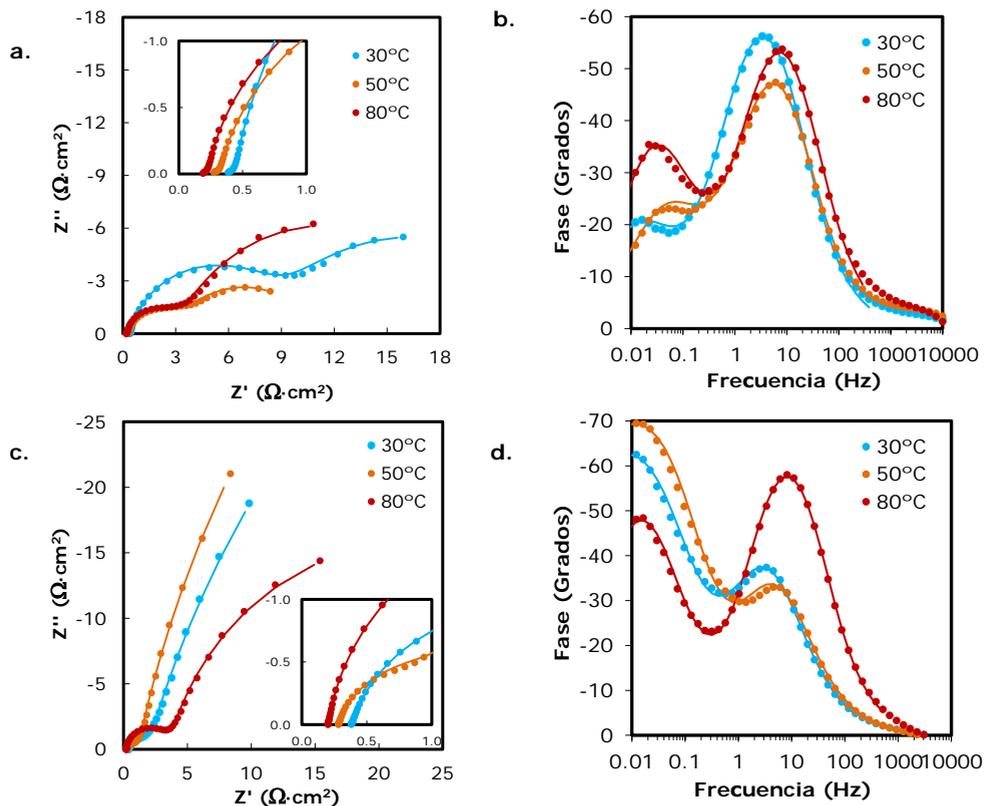
Para comprobar si el aumento de la actividad catalítica aparente de los electrodos es debido también a un aumento de la actividad catalítica intrínseca o únicamente hay un efecto del aumento de la superficie electroquímicamente activa, se realizó el estudio de impedancia electroquímica para determinar el factor de rugosidad.

La Figura 5.61 muestra mediante los diagramas de Nyquist y de Bode los registros de impedancia obtenidos sobre los electrodos Ni-Mo desarrollados. Como se puede observar el sistema está formado por dos constantes de tiempo, pues la respuesta de impedancia está formada por dos semicírculos. El diámetro de ambos semicírculos disminuye con el sobrepotencial aplicado y lo mismo ocurre con el efecto de la temperatura como se puede comprobar en la Figura 5.62. Este hecho implica que las dos constantes de tiempo que componen el sistema están relacionadas con la cinética del proceso, del mismo modo que en los electrodos de Ni puro realizados mediante la electrodeposición con doble plantilla electroquímica, que se han analizado en el apartado anterior. Por tanto, para modelizar la respuesta de impedancia se empleará de nuevo el circuito de dos constantes de tiempo en paralelo desarrollado por Armstrong y Henderson [16], que relaciona la primera constante de tiempo, obtenida a altas frecuencias, con la transferencia de carga y la constante de tiempo de bajas frecuencias con la adsorción de hidrógeno sobre la superficie del electrodo.

Cuando el sobrepotencial aplicado es muy elevado, el semicírculo relacionado con la adsorción de hidrógeno desaparece y sólo se observa un único semicírculo deformado. Este hecho es debido a que en estas condiciones el proceso de adsorción está favorecido y la transferencia de carga domina la respuesta de impedancia, siendo la etapa de Heyrovsky la que controla la velocidad del proceso. En estos casos se emplea el circuito eléctrico equivalente de Randles de una constante de tiempo modificado con el elemento de fase constante [17,20] para modelar la respuesta de impedancia.

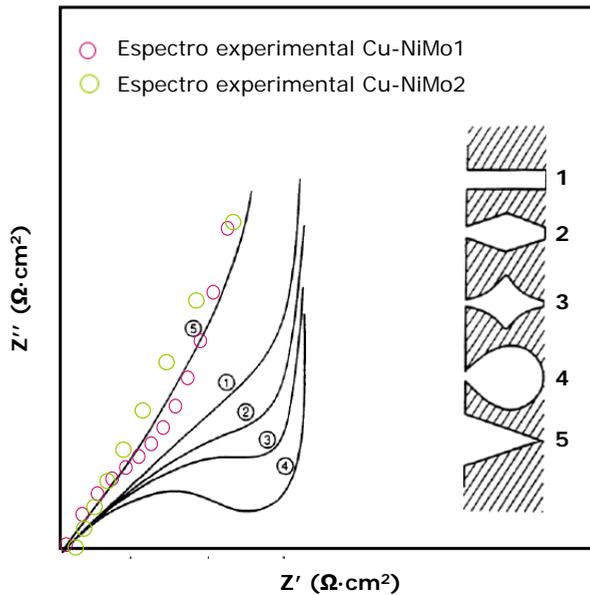


**Figura 5.61.** Registros de impedancia obtenidos en KOH al 30 % a 50 °C y diferentes sobrepotenciales para el electrodo Cu-NiMo1: **a.** Diagrama de Nyquist, **b.** Diagrama de Bode; y para el electrodo Cu-NiMo2: **c.** Diagrama de Nyquist, **d.** Diagrama de Bode. Símbolos: datos experimentales. Líneas: datos del modelo.



**Figura 5.62.** Registros de impedancia obtenidos en KOH al 30 % a 0 mV y diferentes temperaturas para el electrodo Cu-NiMo1: **a.** Diagrama de Nyquist, **b.** Diagrama de Bode; y para el electrodo Cu-NiMo2: **c.** Diagrama de Nyquist, **d.** Diagrama de Bode. Símbolos: datos experimentales. Líneas: datos del modelo.

En los diagramas de impedancia, a las frecuencias más elevadas, antes de la formación del primer semicírculo se observa una línea recta con una pendiente aproximada de 45°. Este comportamiento, que es independiente del sobrepotencial aplicado y de la temperatura, está relacionado con la porosidad del electrodo. En la Figura 5.63 se han representado los espectros de impedancia obtenidos a elevadas frecuencias para los electrodos Cu-NiMo1 y Cu-NiMo2 a 0 mV y 50 °C junto con el esquema obtenido por Keiser y colaboradores [13] para los distintos tipos de geometría de poro. Como se puede observar, los espectros experimentales no se ajustan exactamente a ninguno de los propuestos, posiblemente debido al pequeño espesor del depósito obtenido en el caso del electrodo Cu-NiMo1 y a la compleja estructura con ramas fuertemente interrelacionadas para el caso del electrodo Cu-NiMo2. Sin embargo, el espectro teórico que más se aproxima es el correspondiente a los poros en forma de cuña, más abiertos en la superficie y que se van cerrando conforme aumenta la profundidad del depósito.



**Figura 5.63.** Esquema de la geometría de poro mediante la comparación del espectro experimental a 0 mV y 50 °C de los electrodos Cu-NiMo1 y Cu-NiMo2 con los diferentes espectros a altas frecuencias obtenidos por Keiser y colaboradores [13] para diferentes geometrías de poro.

La Tabla 5.28 presenta los parámetros del modelo obtenidos mediante el ajuste CNLS de los datos experimentales de los electrodos Cu-NiMo obtenidos en KOH al 30 % en peso y 50 °C. Se ha empleado para todos los casos el circuito eléctrico equivalente que ofrecía un menor valor del parámetro  $\chi^2$ , bien el circuito 2TP o bien el 1T, siempre y cuando se mantuviera la coherencia entre el fenómeno observado y el circuito utilizado. 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. En la Tabla 5.28 se puede comprobar que de acuerdo al fenómeno de transferencia de carga que representa, los parámetros relacionados con la primera constante de tiempo, la capacitancia de la doble capa,  $C_{dl}$ , y la resistencia a la transferencia de carga,  $R_{ct}$ , disminuyen con el sobrepotencial catódico. La constante de tiempo  $\tau_{ct}$ , relacionada con la velocidad de relajación del electrodo, toma valores muy pequeños, indicando que ambos materiales desarrollados reaccionan rápidamente ante cambios de potencial, poniendo de manifiesto su buena actividad catalítica. En cuanto a los parámetros relacionados con el fenómeno de adsorción de hidrógeno, en la Tabla 5.28 se puede comprobar que mientras que con el potencial aplicado la  $R_{ads}$  disminuye, la  $C_{ads}$  aumenta, como corresponde al fenómeno de adsorción. Estos hechos junto con los valores del parámetro de ajuste  $\chi^2$  obtenidos, que en todos los casos toma valores muy pequeños, del orden de  $10^{-4}$ , puede afirmarse que los circuitos eléctricos equivalentes seleccionados en cada caso modelan correctamente la respuesta experimental para los electrodos Cu-NiMo desarrollados.

**Tabla 5.28.** Parámetros del circuito eléctrico equivalente obtenidos a partir del ajuste CNLS de los datos experimentales de la respuesta de impedancia de los electrodos Cu-NiMo en KOH al 30 % en peso y 50 °C.

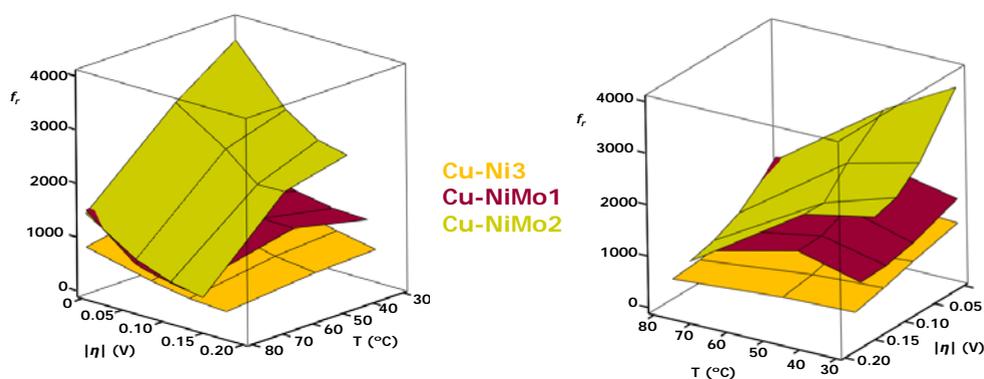
Parámetros		Cu-NiMo1				
$\eta$ (mV)	0	-0.063	-0.084	-0.106	-0.146	
$\chi^2$	$5.91 \cdot 10^{-4}$	$3.34 \cdot 10^{-4}$	$2.12 \cdot 10^{-4}$	$4.71 \cdot 10^{-4}$	$3.11 \cdot 10^{-4}$	
$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	0.31	0.31	0.31	0.31	0.31	
$R_{ct}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	3.42	2.33	1.89	1.49	0.81	
$Q_1$ ( $\text{s}^\phi / \Omega \cdot \text{cm}^2$ )	0.048	0.035	0.031	0.031	0.032	
$\phi_1$	0.85	0.87	0.87	0.86	0.84	
$C_{dl}$ (F/cm <sup>2</sup> )	0.039	0.029	0.026	0.025	0.024	
$R_{ads}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	7.12	0.87	-	-	-	
$Q_2$ ( $\text{s}^\phi / \Omega \cdot \text{cm}^2$ )	0.60	1.69	-	-	-	
$\phi_2$	0.75	0.71	-	-	-	
$C_{ads}$ (F/cm <sup>2</sup> )	0.40	0.93	-	-	-	
$\tau_{ct}$ (s)	0.13	0.07	0.05	0.04	0.02	
$\tau_{ads}$ (s)	2.86	0.81	-	-	-	
		Cu-NiMo2				
$\eta$ (mV)	0	-0.054	-0.093	-0.126		
$\chi^2$	$9.28 \cdot 10^{-3}$	$3.84 \cdot 10^{-4}$	$9.46 \cdot 10^{-5}$	$5.01 \cdot 10^{-4}$		
$R_s$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	0.28	0.29	0.30	0.30		
$R_{ct}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	1.36	1.10	0.78	0.46		
$Q_1$ ( $\text{s}^\phi / \Omega \cdot \text{cm}^2$ )	0.088	0.055	0.044	0.048		
$\phi_1$	0.85	0.90	0.90	0.87		
$C_{dl}$ (F/cm <sup>2</sup> )	0.067	0.047	0.037	0.037		
$R_{ads}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	31.1	0.96	0.20	-		
$Q_2$ ( $\text{s}^\phi / \Omega \cdot \text{cm}^2$ )	0.80	1.57	2.80	-		
$\phi_2$	0.80	0.73	0.80	-		
$C_{ads}$ (F/cm <sup>2</sup> )	0.58	0.90	1.67	-		
$\tau_{ct}$ (s)	0.09	0.05	0.03	0.02		
$\tau_{ads}$ (s)	88.4	18.1	0.34	-		

A partir de los valores de capacitancia de la doble capa obtenidos mediante el estudio de EIS, se han calculado los valores de factor de rugosidad,  $f_r$ , en términos de superficie electroquímica activa, mediante el cociente entre la capacitancia de la doble capa del electrodo rugoso y del liso, para todas las condiciones de sobrepotencial y temperatura ensayadas. Se ha empleado la capacitancia de la doble capa de un electrodo liso,  $20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ , empleada habitualmente en bibliografía para electrodos de Ni-Mo [65,69,74,75]. En la Figura 5.64 se ha representado la evolución de los valores de  $f_r$  con el sobrepotencial y la temperatura mediante un gráfico tridimensional. En dicha figura se han incluido también los valores correspondientes al electrodo de Ni para comparar. Como se puede observar,

los electrodos Cu-NiMo presentan valores de rugosidad superiores a los del electrodo de Ni, para todas las condiciones ensayadas, esta es una de las razones por las cuales los electrodos con Mo presentan una mayor actividad catalítica aparente en el estudio de las curvas de polarización de estado estacionario. Puede ser la única razón o puede que además haya también un aumento de la actividad catalítica intrínseca por el efecto de la aleación que deberá comprobarse mediante el estudio de los parámetros cinéticos o las curvas de polarización corregidas respecto a la superficie activa de los electrodos.

Los valores de rugosidad obtenidos para los electrodos de Ni-Mo son del mismo orden de magnitud que los obtenidos por otros autores para electrodos de tipo Ni-Raney [15].

A temperaturas moderadas, el electrodo Cu-NiMo2 es el que presenta una mayor superficie activa, sin embargo al aumentar la temperatura hasta 80 °C, temperatura a la que habitualmente se realiza la electrólisis alcalina industrial, la mayor parte de la superficie del electrodo se encuentra bloqueada por las burbujas de hidrógeno, alcanzando valores de superficie activa muy similares a los del electrodo Cu-NiMo1.

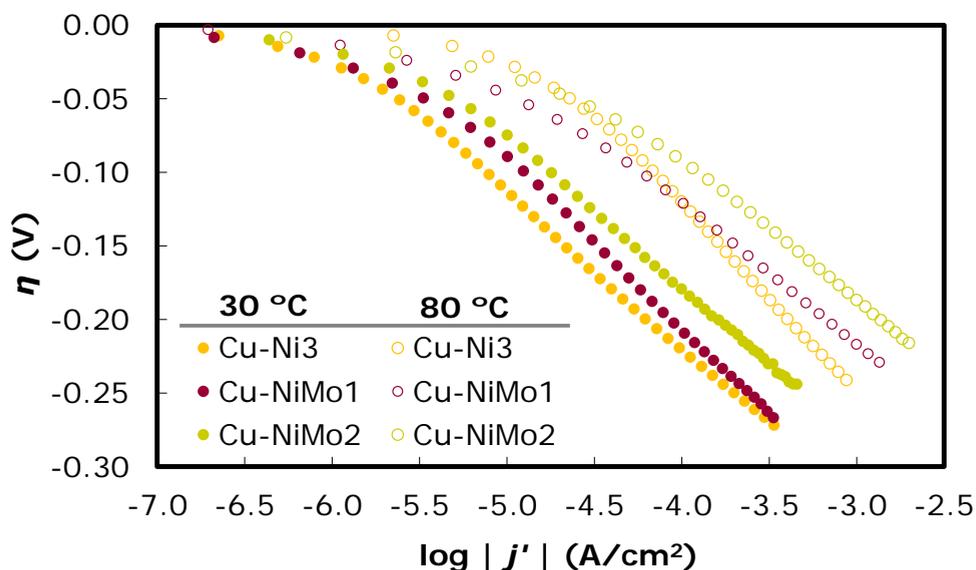


**Figura 5.64.** Representación tridimensional desde dos ángulos distintos de la rugosidad superficial de los depósitos Cu-NiMo desarrollados en KOH al 30 % en peso.

Como se comentaba, falta comprobar si el aumento de la actividad catalítica aparente de los electrodos realizados con Ni-Mo se debe únicamente al efecto del aumento de la superficie o se produce también un aumento de la actividad catalítica intrínseca. A partir de los valores de  $f_r$  se puede calcular el área efectiva mediante la relación:  $A_e' = A_e \cdot f_r$ , donde  $A_e'$  es la superficie de electrodo electroquímicamente activa y  $A_e$  el área geométrica. De este modo se puede expresar la densidad de corriente  $j'$  en función del área activa  $A_e'$ :  $j' = i/A_e'$ , que permite evaluar la actividad catalítica intrínseca de los electrodos. En la Figura 5.65 se muestran las curvas de polarización mediante la representación de Tafel respecto a la densidad de corriente referida al área activa del electrodo,  $j'$ . Para poder evaluar la mejora de la actividad catalítica intrínseca por el efecto de la aleación, en dicha figura se han incluido también las curvas correspondientes al electrodo de Ni. Como se

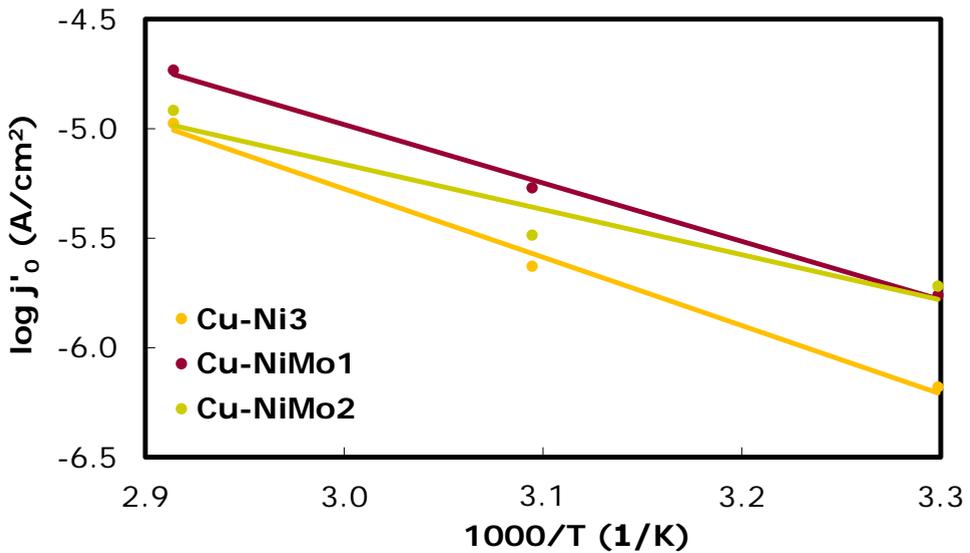
puede observar, a 30 °C, los electrodos Cu-NiMo presentan una actividad catalítica intrínseca mayor a la del electrodo de Ni puro, siendo mayor este aumento al aumentar el contenido de Mo en la superficie del electrodo. A 80 °C, los resultados dependen del potencial aplicado, a bajos sobrepotenciales la curva del electrodo Cu-Ni3 es similar o incluso mejor que la de los electrodos Cu-NiMo. Sin embargo, a elevados sobrepotenciales, como lo que se aplican en la electrólisis alcalina del agua, las curvas de los electrodos Cu-NiMo se sitúan de nuevo por encima de la del electrodo de Ni.

Por tanto se puede concluir que la incorporación de Mo a la superficie produce un aumento de la actividad catalítica global de los electrodos para la REH, debido tanto a un aumento en la superficie activa para la reacción como a un efecto sinérgico entre las propiedades del Ni y el Mo. Este aumento de la actividad catalítica intrínseca es superior al aumentar el contenido atómico de Mo en la superficie del 4 (Electrodo Cu-NiMo1) al 14 % (Electrodo Cu-NiMo2).



**Figura 5.65.** Representación de Tafel de las curvas de polarización de estado estacionario respecto a la densidad referida al área activa, registradas sobre los electrodos Cu-NiMo desarrollados en KOH al 30 % en peso a 30 y 80 °C.

Para concluir mejor sobre la actividad catalítica intrínseca y el efecto de la aleación del Ni con Mo se han obtenido los valores de energía de activación intrínseca, calculados a partir de los valores de densidad de corriente corregidas respecto al área activa. En la Figura 5.66 se muestra mediante la representación de Arrhenius los valores del logaritmo de la densidad de corriente de intercambio corregidos respecto a la superficie activa,  $\log j_0$ , en función de la inversa de la temperatura.



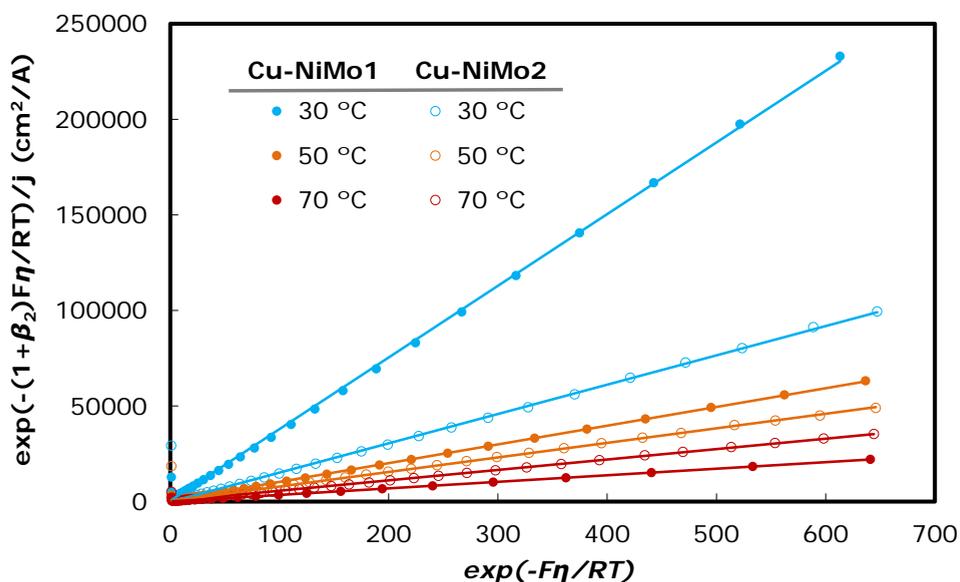
**Figura 5.66.** Comparación de la representación de Arrhenius para los electrodos desarrollados en KOH al 30 % en peso.

A partir de los valores de la pendiente de las rectas de regresión obtenidas para cada uno de los electrodos se han calculado los valores de energía de activación intrínseca que se recogen en la Tabla 5.29. Como se puede observar estos valores son inferiores para los electrodos con Mo como cabría esperar del estudio de las curvas de polarización. Además al aumentar el contenido de molibdeno hasta el 14 %, electrodo Cu-NiMo2, la energía de activación disminuye de forma considerable con respecto a la del electrodo sin Mo.

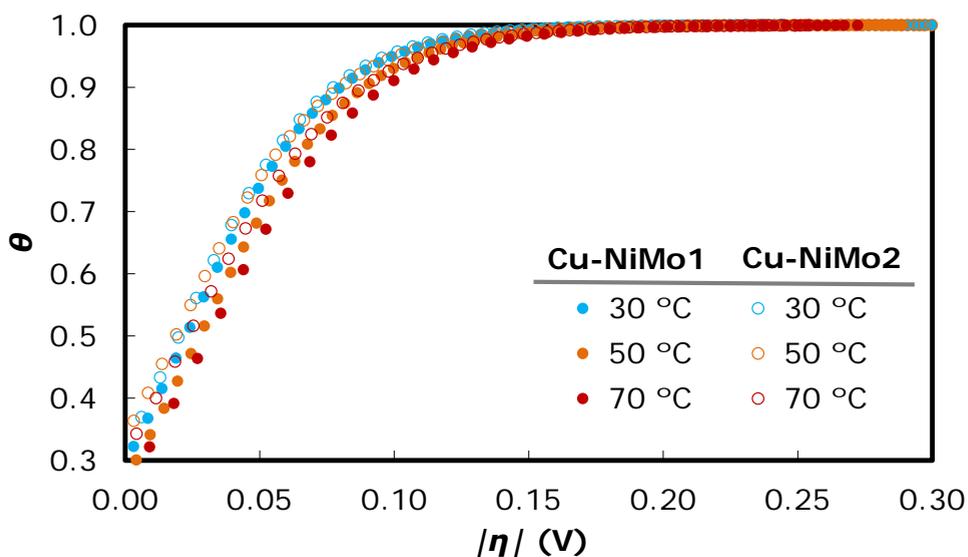
**Tabla 5.29.** Energías de activación intrínseca de los electrodos Cu-Ni3 y Cu-NiMo en disolución de KOH al 30 % en peso

Electrodo	Regresión lineal	$E'_a$ (kJ/mol)
Cu-Ni3	$\log j_0 = -3.121 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{T} + 4.088$ $R^2 = 0.993$	59.8
Cu-NiMo1	$\log j_0 = -2.665 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{T} + 3.014$ $R^2 = 0.996$	51.0
Cu-NiMo2	$\log j_0 = -2.066 \cdot 10^3 \cdot \frac{1}{T} + 1.306$ $R^2 = 0.928$	39.6

De los resultados de las curvas de polarización y EIS se ha determinado que la REH sobre los electrodos Cu-NiMo tiene lugar también a través del mecanismo de Volmer-Heyrovsky, con la etapa de desorción electroquímica como *rd*s. Por tanto representando  $\exp[-(1+\beta_2)F\eta/RT]/j$  frente a  $\exp[-F\eta/RT]$  se debería obtener una línea recta. Como se observa en la Figura 5.67 existe una buena linealidad en prácticamente todo el rango de sobrepotenciales. A partir de los valores de la regresión de las rectas obtenidas en la Figura 5.67 se puede calcular el valor del factor de recubrimiento de hidrógeno de la superficie. La evolución de este parámetro con el sobrepotencial a distintas temperaturas se ha representado en el gráfico de la Figura 5.68. Como se puede observar, del mismo modo que se ha comentado para el electrodo de níquel, a potenciales catódicos superiores a -100 mV el grado de recubrimiento de la superficie de los electrodos Cu-NiMo es superior al 90 %, indicando que la REH está controlada por la etapa de Heyrovsky.



**Figura 5.67.** Comprobación del modelo de Heyrovsky, para los electrodo Cu-NiMo en KOH al 30 % en peso y distintas temperaturas.



**Figura 5.68.** Evolución del grado de recubrimiento de hidrógeno,  $\theta$ , en función del sobrepotencial catódico para los electrodos Cu-NiMo1 y Cu-NiMo2 en KOH al 30 % en peso y a distintas temperaturas

Por último, a partir del ajuste mediante las líneas de regresión de la Figura 5.67 también se ha calculado el coeficiente cinético para la ecuación de Heyrovsky,  $k_2$ , y el parámetro  $K$ , cociente de las constantes de velocidad directa e inversa de Volmer. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 5.30. La evolución con la temperatura de estos parámetros es la misma que se ha observado y comentado en otros casos, el coeficiente cinético  $k_2$  aumenta con la temperatura como consecuencia de la mejora de la cinética con este parámetro y el parámetro  $K$  toma valores mayores para temperaturas intermedias, en las que la adsorción está más favorecida. Como se observa en la Tabla 5.30, los valores del parámetro  $k_2$  son mayores para el electrodo Cu-NiMo2 a temperaturas bajas e intermedias, mientras que para las temperaturas más elevadas es el electrodo Cu-NiMo1 el que presenta valores mayores. Este parámetro está directamente relacionado con la velocidad de reacción y, por tanto, con la actividad catalítica aparente (puesto que el coeficiente cinético  $k_2$  está influenciado por el área superficial real). Atendiendo al valor del parámetro  $K$ , que es independiente del área real del electrodo y por tanto se puede relacionar con la actividad catalítica intrínseca, son mayores los valores para el electrodo con mayor contenido en molibdeno, Cu-NiMo2. Además los valores de este parámetro son mayores para ambos electrodos que los del electrodo de Ni puro, Cu-Ni3, presentados en la Tabla 5.23. En cuanto a los valores de  $E_a$  obtenidos a partir de los coeficientes cinéticos  $k_2$ , incluidos en la Tabla 5.30, 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 los electrodos Cu-NiMo.

**Tabla 5.30.** Parámetros cinéticos obtenidos para los electrodos Cu-NiMo en KOH al 30 % en peso a partir de la consideración de la etapa de Heyrovsky como *rds*

Electrodo	Temperatura (°C)					E <sub>a</sub> (kJ/mol)
	30	40	50	60	70	
<b>Cu-NiMo1</b>						
$K = k_1/k_{-1}$	0.42	0.46	0.49	0.41	0.35	50.0
$k_2 \cdot 10^8$ (mol/cm <sup>2</sup> ·s)	0.74	1.48	2.63	4.43	7.67	
<b>Cu-NiMo2</b>						
$K = k_1/k_{-1}$	0.46	0.52	0.58	0.49	0.45	19.5
$k_2 \cdot 10^8$ (mol/cm <sup>2</sup> ·s)	2.02	2.24	3.35	3.83	4.79	

## 5.2.6. Conclusiones

A continuación, se presentan las principales conclusiones obtenidas del desarrollo y caracterización de los materiales de cátodo para la reacción de evolución de hidrógeno, obtenidos mediante la técnica de electrodeposición mediante doble plantilla dinámica.

### 5.2.6.1. Obtención de los electrodos

En primer lugar se han estudiado distintas condiciones para la obtención de la plantilla de cobre sobre la que después se depositan los materiales activos para la REH.

Se ha comprobado que el tiempo de electrodeposición afecta al espesor y por lo tanto a la estructura del depósito obtenido, obteniéndose un tiempo óptimo de electrodeposición de 450 s.

Además se estudió el efecto sobre los depósitos de dos aditivos distintos en el baño de electrodeposición: HCl y sulfato de amonio. En el caso de los iones Cl<sup>-</sup>, la presencia de estos iones aumenta la velocidad de deposición del Cu haciendo que se obtengan estructuras muy adecuadas para la REH. Sin embargo, los depósitos son más frágiles y admiten la deposición de Ni sobre la plantilla pero no de la aleación de Ni con el Mo. En cuanto al amonio, su efecto se traduce en una disminución del espesor del depósito, lo que produce una disminución de la superficie activa que va en detrimento de la actividad catalítica para la REH de los electrodos.

Los electrodos desarrollados, tanto los obtenidos sólo con Ni como los desarrollados a partir de Ni-Mo, presentan estructuras superficiales en forma de espuma tridimensional con distintos tamaños de poro, cuyas paredes están formadas por dendritas.

### 5.2.6.2. Caracterización electroquímica

Una vez obtenidas las condiciones óptimas para la electrodeposición de la plantilla de cobre, se evaluó la actividad catalítica de estos electrodos para determinar la bondad del tipo de estructura obtenida, mediante las 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.

Mediante la técnica de electrodeposición de doble plantilla electroquímica se han conseguido desarrollar electrodos de Ni con una superficie activa mayor a la obtenida para los electrodos desarrollados mediante plantilla simple y que por tanto presentan una actividad catalítica activa muy adecuada para la electrólisis en medio alcalino.

Respecto a los electrodos basados en la aleación de níquel con molibdeno se puede concluir que al modificar los depósitos con la adición del Mo se obtiene una mayor actividad catalítica aparente debido tanto a un aumento en la superficie activa de los electrodos como a un aumento de la actividad catalítica intrínseca a consecuencia del sinergismo entre las propiedades del Ni y el Mo, situados en distintas ramas del diagrama de Volcano.

Al aumentar el contenido de Mo desde 4 al 14 % el aumento de la actividad catalítica intrínseca de los depósitos obtenidos es más significativo. Como en el caso del Co estudiado en el apartado anterior, cabe esperar que haya una composición de Mo óptima que produzca la mayor actividad para la REH, puesto que el Mo puro es menos activo para la REH que el Ni. Sin embargo, en este caso debido a la dificultad de obtención de depósitos estables y adherentes no se ha podido estudiar el rango completo de composición de Ni-Mo como se ha hecho en el caso del Co.

La reacción de evolución de hidrógeno sobre todos los electrodos de Cu-Ni y Cu-NiMo obtenidos mediante la técnica de doble plantilla, tiene lugar a partir del mecanismo de Volmer-Heyrovsky, siendo la desorción electroquímica (etapa de Heyrovsky) la que determina la velocidad del proceso.

## 5.3. Referencias

- [1] D. Pletcher, Electrocatalysis: present and future, *J. Appl. Electrochem.* 14 (1984) 403–415.
- [2] K. Lohrberg, P. Kohl, Preparation and use of Raney-Ni activated cathodes for large scale hydrogen production, *Electrochim. Acta.* 29 (1984) 1557–1561.

- [3] C.A. Marozzi, A.C. Chialvo, Development of electrode morphologies of interest in electrocatalysis. Part 1: Electrodeposited porous nickel electrodes, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 2111–2120.
- [4] Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Wiley, 1985.
- [5] M.A. Domínguez-Crespo, A.M. Torres-Huerta, B. Brachetti-Sibaja, A. Flores-Vela, Electrochemical performance of Ni-RE (RE = rare earth) as electrode material for hydrogen evolution reaction in alkaline medium, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 135–151.
- [6] E. Navarro-Flores, Z. Chong, S. Omanovic, Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium, *J. Mol. Catal. A Chem.* 226 (2005) 179–197.
- [7] J.O. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Aspects of Electrochemistry*. Vol. 2., Plenum Press, New York, 1970.
- [8] J.O. Bockris, A.K.N. Reddy, M.E. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry 2A - Fundamentals of Electrode Processes*, Springer US, 2000.
- [9] A. Lasia, Hydrogen Evolution Reaction, in: W. Vielstich, H.A. Gasteiger, A. Lamm (Eds.), *Handb. Fuel Cells - Fundam. Technol. Appl.*, John Wiley & Sons, Ltd., 2003: pp. 416–440.
- [10] M.J. de 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, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 973–977.
- [11] O. Savadogo, Influence of SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>4-</sup> on the electrocatalytic behaviour of Pt-Co alloy supported on carbon for water electrolysis in 3 M KOH aqueous solution, *Int. J. Hydrogen Energy.* 26 (2001) 213–218.
- [12] A.N. Correia, S.A.S. Machado, Hydrogen evolution on electrodeposited Ni and Hg ultramicroelectrodes, *Electrochim. Acta.* 43 (1998) 367–373.
- [13] H. Keiser, K.D. Beccu, M.A. Gutjahr, Estimation of the pore structure of porous electrodes by impedance measurements, *Electrochim. Acta.* 21 (1976) 539–543.
- [14] R. De Levie, Electrochemical Responses of Porous and Rough Electrodes, in: P. Delahay, C.W. Tobias (Eds.), *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng. Vol. 6 Electrochem.*, Interscience, New York, 1967: pp. 329–397.
- [15] L. Chen, A. Lasia, Study of the Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Nickel-Zinc Powder Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 3214–3219.

- [16] R.D. Armstrong, M. Henderson, Impedance plane display of a reaction with an adsorbed intermediate, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 39 (1972) 81–90.
- [17] L. Birry, A. Lasia, Studies of the hydrogen evolution reaction on Raney nickel-molybdenum electrodes, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 735–749.
- [18] R. Šimpraga, G. Tremiliosi-Filho, S.Y. Qian, B.E. Conway, In situ determination of the “real area factor” in H<sub>2</sub> evolution electrocatalysis at porous Ni-Fe composite electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 424 (1997) 141–151.
- [19] E.B. Castro, M.J. de Giz, E.R. González, J.R. Vilche, An electrochemical impedance study on the kinetics and mechanism of the hydrogen evolution reaction on nickel molybdenite electrodes, *Electrochim. Acta.* 42 (1997) 951–959.
- [20] A. Lasia, A. Rami, Kinetics of hydrogen evolution on nickel electrodes, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 294 (1990) 123–141.
- [21] L. Bai, D.A. Harrington, B.E. Conway, Behavior of overpotential—deposited species in Faradaic reactions—II. ac Impedance measurements on H<sub>2</sub> evolution kinetics at activated and unactivated Pt cathodes, *Electrochim. Acta.* 32 (1987) 1713–1731.
- [22] N.A. Assunção, M.J. de Giz, G. Tremiliosi-Filho, E.R. Gonzalez, A Study of the Hydrogen Evolution Reaction on a Ni/NiFeS Electrodeposited Coating, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2794–2800.
- [23] A. Lasia, Impedance of porous electrodes, in: B.E. Conway, R.E. White (Eds.), *Mod. Asp. Electrochem.* Vol. 35, Springer US, 2002: pp. 1–49.
- [24] M.J. de Giz, G. Tremiliosi-Filho, E.R. González, Mechanistic study of the hydrogen evolution reaction on Ni-Co-Zn electrodes, *Electrochim. Acta.* 39 (1994) 1775–1779.
- [25] G.J. Brug, A.L.G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 176 (1984) 275–295.
- [26] 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, *Int. J. Hydrogen Energy.* 32 (2007) 3258–3265.
- [27] S. Rausch, H. Wendt, Morphology and Utilization of Smooth Hydrogen-Evolving Raney Nickel Cathode Coatings and Porous Sintered-Nickel Cathodes, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 2852–2862..
- [28] B. Pierozynski, L. Smoczynski, Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction at Nickel-Coated Carbon Fiber Materials in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.1 M NaOH Solutions, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) B1045–B1050.

- [29] V. Ganesh, V. Lakshminarayanan, Preparation of high surface area nickel electrodeposit using a liquid crystal template technique, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 3561–3572.
- [30] I. Herraiz-Cardona, E.M. Ortega, J. García-Antón, V. Pérez-Herranz, Assessment of the roughness factor effect and the intrinsic catalytic activity for hydrogen evolution reaction on Ni-based electrodeposits, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 9428–9438.
- [31] R. Solmaz, A. Döner, I. Şahin, A.O. Yüce, G. Kardaş, B. Yazici, et al., The stability of NiCoZn electrocatalyst for hydrogen evolution activity in alkaline solution during long-term electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy.* 34 (2009) 7910–7918.
- [32] I. Herraiz-Cardona, E.M. Ortega, V. Pérez-Herranz, Impedance study of hydrogen evolution on Ni/Zn and Ni-Co/Zn stainless steel based electrodeposits, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 1308–1315.
- [33] Y. Choquette, L. Brossard, A. Lasia, H. Ménard, Investigation of hydrogen evolution on Raney-Nickel composite-coated electrodes, *Electrochim. Acta.* 35 (1990) 1251–1256.
- [34] B.E. Conway, D.M. Novak, Electrocatalytic effect of the oxide film at Pt anodes on Cl-recombination kinetics in chlorine evolution, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 99 (1979) 133–156.
- [35] L.F.P. Dick, M.B. Lisboa, E.B. Castro, An electrochemical impedance study of hydrogen evolution and absorption on Sn-modified steel electrodes, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 883–889.
- [36] I. Herraiz-Cardona, C. González-Buch, C. Valero-Vidal, E.M. Ortega, V. Pérez-Herranz, Co-modification of Ni-based type Raney electrodeposits for hydrogen evolution reaction in alkaline media, *J. Power Sources.* 240 (2013) 698–704.
- [37] A.K.M.S. Huq, A.J. Rosenberg, The Electrochemical behaviour of nickel compounds: 1. The hydrogen evolution reaction on NiSi, NiAs, NiSB, NiS, NiTe<sub>2</sub>, and their constituent elements, *J. Electrochem. Soc.* 111 (1964) 270–278.
- [38] S.A.S. Machado, J. Tiengo, P. De Lima 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, *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 431–437.
- [39] A.N. Correia, S.A.S. Machado, L.A. Avaca, Studies of the hydrogen evolution reaction on smooth Co and electrodeposited Ni-Co ultramicroelectrodes, *Electrochem. Commun.* 1 (1999) 600–604.
- [40] C. Lupi, A. Dell’Era, M. Pasquali, Nickel-cobalt electrodeposited alloys for hydrogen evolution in alkaline media, *Int. J. Hydrogen Energy.* 34 (2009) 2101–2106.

- [41] S.H. Hong, S.H. Ahn, I. Choi, S.G. Pyo, H.J. Kim, J.H. Jang, et al., Fabrication and evaluation of nickel cobalt alloy electrocatalysts for alkaline water splitting, *Appl. Surf. Sci.* 307 (2014) 146–152.
- [42] F.J. Pérez-Alonso, C. Adán, S. Rojas, M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Ni–Co electrodes prepared by electroless-plating deposition. A study of their electrocatalytic activity for the hydrogen and oxygen evolution reactions, *Int. J. Hydrogen Energy*. 40 (2015) 51–61.
- [43] A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys. Principles and Practice*, Vol. I & II, Elsevier, 1963.
- [44] L. Chen, A. Lasia, Study of the Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Nickel-Zinc Alloy Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 3321–3328.
- [45] C. Hitz, A. Lasia, Experimental study and modeling of impedance of the her on porous Ni electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 500 (2001) 213–222.
- [46] H.C. Shin, M. Liu, Copper foam structures with highly porous nanostructured walls, *Chem. Mater.* 16 (2004) 5460–5464.
- [47] D. Grujicic, B. Pesic, Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms, *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 2901–2912.
- [48] B.J. Plowman, L.A. Jones, S.K. Bhargava, Building with bubbles: the formation of high surface area honeycomb-like films via hydrogen bubble templated electrodeposition, *Chem. Commun.* 51 (2015) 4331–4346.
- [49] Y. Li, W.-Z. Jia, Y.-Y. Song, X.-H. Xia, Superhydrophobicity of 3D porous copper films prepared using the hydrogen bubble dynamic template, *Chem. Mater.* 19 (2007) 5758–5764.
- [50] K. Pang, Y.C. Hou, W.Z. Wu, S.D. Tian, N.N. Sun, Control of the morphology of electrodeposited three-dimensional copper foam by tuning the pressure, *Sci. China Chem.* 55 (2012) 1325–1329.
- [51] J.H. Kim, R.H. Kim, H.S. Kwon, Preparation of copper foam with 3-dimensionally interconnected spherical pore network by electrodeposition, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1148–1151.
- [52] L. Bonou, M. Eyraud, R. Denoyel, Y. Massiani, Influence of additives on Cu electrodeposition mechanisms in acid solution: Direct current study supported by non-electrochemical measurements, *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 4139–4148.
- [53] D.H. Nam, R.H. Kim, D.W. Han, J.H. Kim, H.S. Kwon, Effects of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and BTA on the nanostructure of copper foam prepared by electrodeposition, *Electrochim. Acta.* 56 (2011) 9397–9405.

- [54] H.C. Shin, J. Dong, M. Liu, Nanoporous Structures Prepared by an Electrochemical Deposition Process, *Adv. Mater.* 15 (2003) 1610–1614.
- [55] Y. Li, Y.Y. Song, C. Yang, X.H. Xia, Hydrogen bubble dynamic template synthesis of porous gold for nonenzymatic electrochemical detection of glucose, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 981–988.
- [56] N.D. Nikolić, G. Branković, Comparison of open porous copper structures obtained by the different current regimes of electrolysis, *Mater. Lett.* 70 (2012) 11–15.
- [57] H.C. Shin, M. Liu, Three-dimensional porous copper-tin alloy electrodes for rechargeable lithium batteries, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 582–586.
- [58] N.D. Nikolić, K.I. Popov, L.J. Pavlović, M.G. Pavlović, Phenomenology of a formation of a honeycomb-like structure during copper electrodeposition, *J. Solid State Electrochem.* 11 (2006) 667–675.
- [59] Z. Nagy, J.P. Blaudeau, N.C. Hung, L.A. Curtiss, D.J. Zurawski, Chloride Ion Catalysis of the Copper Deposition Reaction, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) L87–L89.
- [60] D.M. Soares, S. Wasle, K.G. Weil, K. Doblhofer, Copper ion reduction catalyzed by chloride ions, *J. Electroanal. Chem.* 532 (2002) 353–358.
- [61] S. Kaniyankandy, J. Nuwad, C. Thinaharan, G.K. Dey, C.G.S. Pillai, Electrodeposition of silver nanodendrites, *Nanotechnology.* 18 (2007) 125610 (6pp).
- [62] I.A. Raj, K.I. Vasu, Transition metal-based hydrogen electrodes in alkaline solution - electrocatalysis on nickel based binary alloy coatings, *J. Appl. Electrochem.* 20 (1990) 32–38.
- [63] I.A. Raj, Nickel based composite electrolytic surface coatings as electrocatalysts for the cathodes in the energy efficient industrial production of hydrogen from alkaline water electrolytic cells, *Int. J. Hydrogen Energy.* 17 (1992) 413–421.
- [64] I.A. Raj, Nickel-based, binary-composite electrocatalysts for the cathodes in the energy-efficient industrial production of hydrogen from alkaline-water electrolytic cells, *J. Mater. Sci.* 28 (1993) 4375–4382.
- [65] C. Fan, D.L. Piron, A. Sleb, P. Paradis, Study of Electrodeposited Nickel-Molybdenum, Nickel-Tungsten, Cobalt-Molybdenum, and Cobalt-Tungsten as Hydrogen Electrodes in Alkaline Water Electrolysis, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 382–387.
- [66] W. Hu, X. Cao, F. Wang, Y. Zhang, A novel cathode for alkaline water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy.* 22 (1997) 621–623.
- [67] J.M. Jakšić, M. V. Vojnović, N. V. Krstajić, Kinetic analysis of hydrogen evolution at Ni-Mo alloy electrodes, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 4151–4158.

- [68] L.S. Sanches, S.H. Domingues, C.E.B. Marino, L.H. Mascaro, Characterisation of electrochemically deposited Ni-Mo alloy coatings, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 543–548.
- [69] J. Kubisztal, A. Budniok, A. Lasia, Study of the hydrogen evolution reaction on nickel-based composite coatings containing molybdenum powder, *Int. J. Hydrogen Energy.* 32 (2007) 1211–1218.
- [70] N. V. Krstajić, V.D. Jović, L. Gajić-Krstajić, B.M. Jović, A.L. Antozzi, G.N. Martelli, Electrodeposition of Ni-Mo alloy coatings and their characterization as cathodes for hydrogen evolution in sodium hydroxide solution, *Int. J. Hydrogen Energy.* 33 (2008) 3676–3687.
- [71] Q. Han, S. Cui, N. Pu, J. Chen, K. Liu, X. Wei, A study on pulse plating amorphous Ni-Mo alloy coating used as HER cathode in alkaline medium, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 5194–5201.
- [72] F. Safizadeh, E. Ghali, G. Houlachi, Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions – A Review, *Int. J. Hydrogen Energy.* 40 (2015) 256–274.
- [73] M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, Hydrogen evolution reaction on smooth Ni(1-x)+Mo(x) alloys (0≤x≤0.25), *J. Electroanal. Chem.* 448 (1998) 87–93.
- [74] G.S. Tasić, S.P. Maslovara, D.L. Zugic, A.D. Maksić, M.P.M. Kaninski, Characterization of the Ni–Mo catalyst formed in situ during hydrogen generation from alkaline water electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 11588–11595.
- [75] A. Damian, S. Omanovic, Ni and Ni-Mo hydrogen evolution electrocatalysts electrodeposited in a polyaniline matrix, *J. Power Sources.* 158 (2006) 464–476.



# ***COMPARACIÓN DE RESULTADOS Y EVALUACIÓN DE EFICIENCIAS ENERGÉTICAS***

### **6.1. Introducción**

Los materiales de electrodo deben satisfacer múltiples criterios de forma simultánea, fundamentalmente debe tener buenas propiedades catalíticas intrínsecas y durabilidad/estabilidad tanto química como mecánica, todo esto a un bajo coste de producción [1,2]. Las propiedades de un cátodo ideal serían las siguientes: bajo sobrepotencial de hidrógeno a la densidad de corriente industrial aplicada, no tener pérdidas de potencial con el tiempo, buena estabilidad química y electroquímica, elevada adhesión al material de soporte, baja sensibilidad al envenenamiento por impurezas, baja sensibilidad a los cortes de corriente, sin problemas medioambientales o de seguridad en su proceso de fabricación y fácil de producir con una relación coste/tiempo de vida baja [3].

En la presente Tesis Doctoral se han desarrollado electrodos basados en níquel y aleaciones de Ni con Co y Mo con una elevada superficie activa para la REH mediante dos estrategias diferentes de electrodeposición, una técnica muy adecuada para la síntesis de materiales de electrodo por su sencillez y bajo coste [4]. Los estudios electroquímicos realizados a lo largo del Capítulo 5 mediante las curvas de polarización y espectroscopía de impedancia electroquímica apuntan a que los electrodos desarrollados son excelentes candidatos para su uso como cátodos en 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.

En este capítulo se compararán los electrodos que han dado mejores resultados en el estudio electroquímico preliminar, los electrodos de Ni realizados mediante las dos distintas técnicas de electrodeposición: Ni y Cu-Ni<sub>3</sub>, el electrodo Ni-Co con la composición óptima de la superficie, NiCo<sub>2</sub> y el electrodo de Ni-Mo realizado con doble plantilla electroquímica que proporcionó la mayor actividad catalítica, Cu-NiMo<sub>2</sub>. En primer lugar se realizará una comparación de los resultados electroquímicos obtenidos a lo largo del Capítulo 5, para después realizar la caracterización mediante curvas de descarga de hidrógeno y ensayos galvanostáticos en condiciones que simulan la electrólisis alcalina industrial.

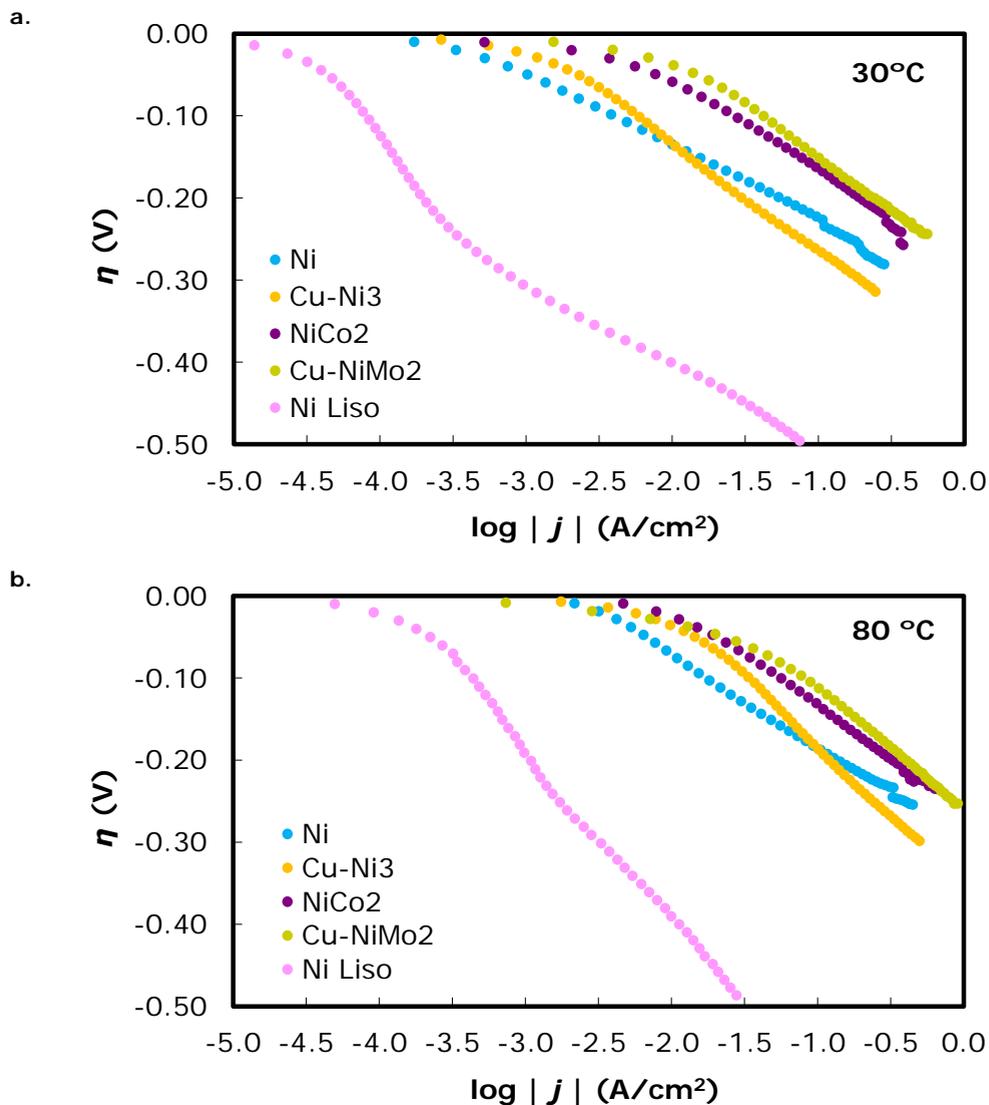
Cabe destacar que los resultados obtenidos para los electrodos desarrollados en la presente Tesis Doctoral se compararán también con los obtenidos sobre un electrodo de níquel liso policristalino, con la misma área geométrica, utilizado habitualmente como cátodo en la electrólisis alcalina industrial, con la finalidad de hacer un estudio comparativo más completo.

### **6.2. Comparación de la caracterización electroquímica**

Una forma rápida de determinar la actividad catalítica aparente de los electrodos para la REH es la obtención de las curvas de polarización catódicas de estado estacionario. La Figura 6.1 muestra la representación de Tafel de las curvas registradas sobre los electrodos de níquel desarrollados mediante plantilla dinámica simple, Ni, y mediante doble plantilla electroquímica, Cu-Ni<sub>3</sub>; el electrodo NiCo<sub>2</sub>, el Cu-NiMo<sub>2</sub> y un electrodo de Ni liso comercial a 30 °C (Figura 6.1.a) y 80 °C (Figura 6.1.b).

Como se observa en la Figura 6.1, todos los electrodos desarrollados presentan una actividad catalítica muy superior a la del electrodo de níquel liso, siendo el electrodo Cu-NiMo<sub>2</sub> el que presenta el mejor comportamiento para la REH, seguido muy de cerca por el electrodo NiCo<sub>2</sub>. En cuanto a los electrodos de níquel desarrollados mediante las dos distintas técnicas de electrodeposición, se puede observar que su actividad para la REH es

similar entre ellos. Para sobrepotenciales inferiores a 150-200 mV, en función de la temperatura, es el electrodo realizado mediante doble plantilla electroquímica el que presenta mejores resultados, mientras que a potenciales por encima de los 150-200 mV, el electrodo de Ni realizado mediante plantilla dinámica simple presenta una mayor actividad para la REH.



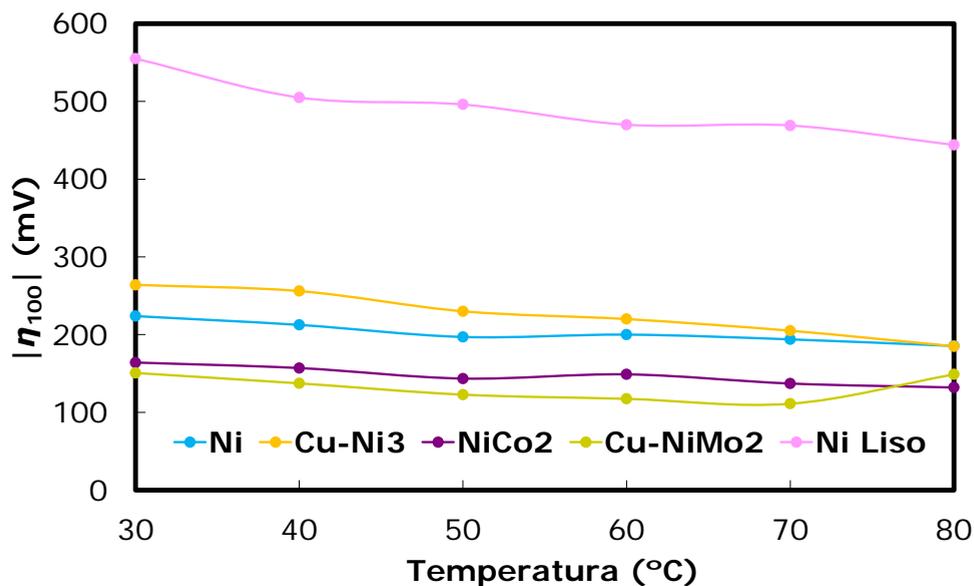
**Figura 6.1.** Representación de Tafel de las curvas de polarización de estado estacionario registradas sobre los electrodos Ni, Cu-Ni3, NiCo2, Cu-NiMo2 y níquel liso en KOH al 30 % en peso a a. 30 °C y b. 80 °C.

Como se ha estudiado en el capítulo anterior, las curvas de todos los electrodos desarrollados presentan una única pendiente de Tafel y la REH sobre estos electrodos tiene lugar mediante el mecanismo de Volmer-Heyrovsky, con la desorción electroquímica como la etapa controlante de la velocidad del proceso. Sin embargo, el electrodo de níquel liso presenta dos pendientes claramente diferenciadas, lo que supone un cambio en el mecanismo de reacción en función del sobrepotencial aplicado [5–8]. Los valores de los parámetros cinéticos del electrodo de níquel liso derivados de las curvas de polarización de estado estacionario se recogen en la Tabla 6.1. A los sobrepotenciales más catódicos, la pendiente de Tafel,  $b_{h\eta}$ , presenta valores próximos a los registrados para los electrodos desarrollados, lo que supondría el mismo mecanismo de reacción para estas condiciones de operación. Mientras que a bajos sobrepotenciales las pendientes obtenidas,  $b_{\eta}$ , son mayores a 120 mV/dec. Las altas pendientes registradas a bajos sobrepotenciales pueden indicar la presencia de óxidos sobre la superficie del electrodo de níquel liso [7,9].

**Tabla 6.1.** Parámetros cinéticos obtenidos del estudio de las curvas de polarización para el electrodo Ni Liso en KOH al 30 % en peso

Parámetro	Temperatura (°C)					
	30	40	50	60	70	80
$b_{\eta}$ (mV/dec)	255.7	235.6	240.3	223.6	256.3	249.8
$b_{h\eta}$ (mV/dec)	97.9	103.7	107.5	122.8	137.3	171.4
$\alpha$	0.61	0.60	0.60	0.54	0.50	0.41
$j_o$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	0.07	0.16	0.44	0.92	2.00	4.77
$ \eta_{100} $ (mV)	555	505	496	470	469	444

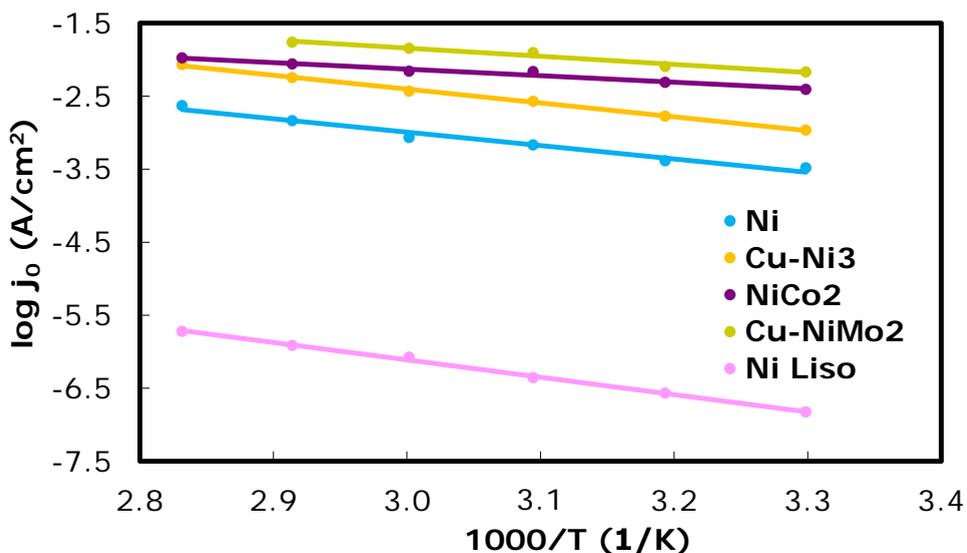
Los resultados de la comparación de las curvas de polarización realizada mediante la Figura 6.1 se hacen más evidentes en la representación de la Figura 6.2, en la que se han representado los valores del sobrepotencial a una corriente fija de  $-100 \text{ mA}/\text{cm}^2$  a las diferentes temperaturas ensayadas. Como se observa, en todos los casos el parámetro  $\eta_{100}$  disminuye con la temperatura como consecuencia del aumento de la actividad de los electrodos con este parámetro, excepto para el electrodo Cu-NiMo2 a 80 °C que como ya se ha comentado en el capítulo anterior no se obtienen buenos resultados. Todos los electrodos desarrollados presentan una mejora significativa respecto al electrodo de níquel liso, presentando valores de sobrepotencial de 300 mV menos, en valor absoluto. De entre los electrodos desarrollados el que presenta los menores valores de  $\eta_{100}$  es el electrodo Cu-NiMo2 aunque son muy similares a los obtenidos en el electrodo NiCo2. Ambos presentan valores aproximadamente de 400 mV menores a los del electrodo de níquel liso y entre 60 y 110 mV que los que presentan los electrodos de Ni porosos obtenidos mediante las dos técnicas de electrodeposición.



**Figura 6.2.** Comparación del sobrepotencial a una densidad de corriente fija de  $-100 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\eta_{100}$ , para los electrodos Ni, Cu-Ni<sub>3</sub>, NiCo<sub>2</sub>, Cu-NiMo<sub>2</sub> y Ni Liso en KOH al 30 % en peso a distintas temperaturas.

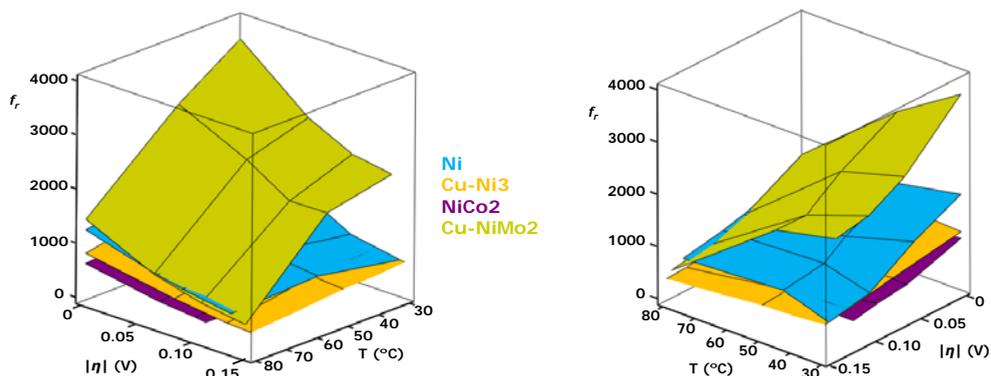
La Figura 6.3 muestra la representación tipo Arrhenius de las densidades de corriente de intercambio,  $j_o$ , obtenidas a partir de la representación de Tafel a cada temperatura. Como puede observarse, las  $j_o$  determinadas para el electrodo de níquel liso son 4 órdenes de magnitudes menores a las de los electrodos desarrollados, lo que justifica su peor actividad catalítica aparente. Por lo que respecta al estudio comparativo entre los electrodos desarrollados, en la Figura 6.3 se observa que los electrodos basados en aleaciones de níquel, tanto de Co como de Mo, presentan valores de  $j_o$  superiores a los de los electrodos realizados sólo con Ni.

A partir de la representación de Arrhenius de la Figura 6.3 es posible obtener la energía de activación para la REH de los electrodos a partir de la pendiente de la recta. Como se puede observar, los electrodos de Ni, tanto liso como los rugosos presentan una pendiente muy similar, lo que da lugar a valores de energía de activación aparente muy similares, 45.5, 38.1 y 36.4 kJ/mol para los electrodos de Ni Liso, Ni y Cu-Ni<sub>3</sub> respectivamente. Sin embargo, las pendientes correspondientes a los electrodos NiCo<sub>2</sub> y Cu-NiMo<sub>2</sub> son inferiores y por tanto dan lugar a menores valores de  $E_a$ , 17.1 y 21.2 kJ/mol respectivamente.



**Figura 6.3.** Comparación de la representación de Arrhenius para los electrodos Ni, Cu-Ni3, NiCo2, Cu-NiMo2 y Ni Liso en KOH al 30 % en peso.

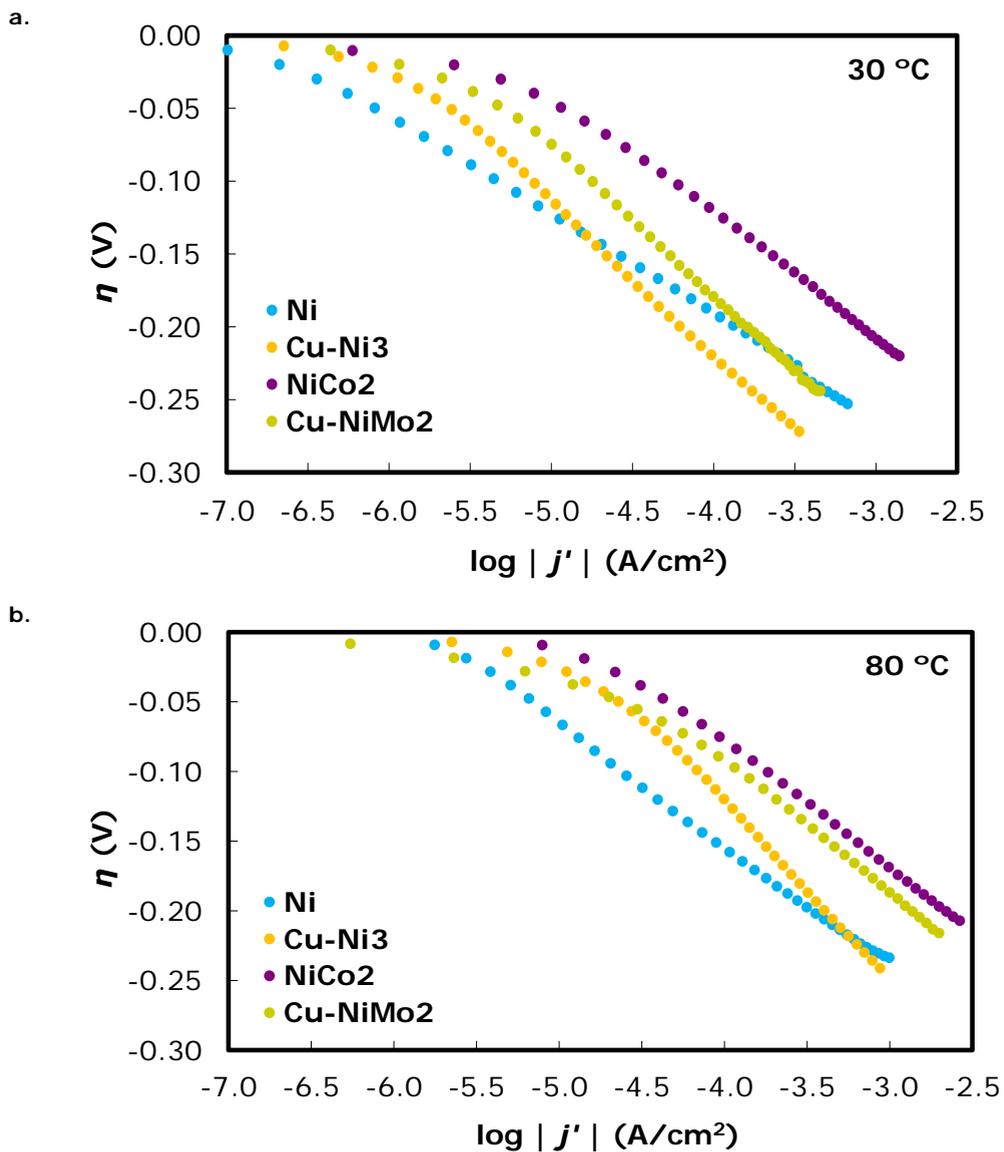
Por lo que respecta al estudio de espectroscopía de impedancia electroquímica, las conclusiones más interesantes para este apartado son las referentes a los factores de rugosidad determinados para cada material. En la Figura 6.4 se han representado los valores del factor de rugosidad obtenidos para los electrodos Ni, Cu-Ni3, NiCo2 y Cu-NiMo2 en función de la temperatura y el sobrepotencial mediante un diagrama tridimensional. Como es lógico, en este caso no se introducen los valores correspondientes al electrodo de Ni Liso puesto que su rugosidad sería 1 para todas las condiciones. Como se puede observar de la Figura 6.4, entre los electrodos desarrollados, el electrodo Cu-NiMo2 es el que presenta los mayores valores de rugosidad, prácticamente el doble que el resto de electrodos, motivo por el cual es el electrodo que presenta la mayor actividad catalítica aparente. Sin embargo, en las condiciones de operación más agresivas, a 80 °C y elevados sobrepotenciales catódicos el factor de rugosidad de este electrodo disminuye considerablemente debido al bloqueo de gran parte de la superficie por las burbujas de hidrógeno generadas durante la electrólisis, presentando valores similares a los del resto de electrodos desarrollados. De la Figura 6.4 también se observa que no hay grandes diferencia de rugosidad entre los electrodos realizados con las dos diferentes técnicas de electrodeposición.



**Figura 6.4.** Comparación de los factores de rugosidad para los electrodos Ni, Cu-Ni3, NiCo2, Cu-NiMo2 y Ni Liso mediante la representación tridimensional desde dos ángulos distintos.

Una de las razones por la que es interesante la obtención del factor de rugosidad es porque permite obtener el área electroquímicamente activa y así poder determinar la actividad catalítica intrínseca de los electrodos desarrollados sin tener en cuenta el efecto del aumento de la superficie activa. Para ello, a partir de los valores del factor de rugosidad se calculan los valores de densidad de corriente corregidas respecto al área real,  $j_o'$  y por tanto las curvas corregidas que se presentan en la Figura 6.5. Como se puede observar los electrodos basados en aleaciones de Ni presentan una actividad catalítica intrínseca superior a la de los electrodos de Ni puro debido al efecto sinérgico entre las propiedades de los metales de aleación, como ya se ha estudiado en el capítulo anterior. Además en este punto podemos comprobar que el efecto sinérgico es superior en el caso del electrodo NiCo2 que en la aleación con Mo. Esto se debe probablemente a la composición óptima del depósito de Ni-Co, estudiada en todo el rango de concentración, lo que no ha sido posible realizar en el caso de la aleación de Mo con las técnicas de electrodeposición empleadas en la presente Tesis Doctoral.

En este punto, en el que se presentan diferencias en las conclusiones entre la mejora de la actividad catalítica intrínseca y aparente de los electrodos desarrollados toma un mayor interés la caracterización de los electrodos en condiciones que simulen las condiciones de operación normales de los electrolizadores alcalinos, con el fin de determinar cuál de los electrodos desarrollados resultaría más apropiado para su uso como cátodo en la electrólisis alcalina a nivel industrial.



**Figura 6.5.** Representación de Tafel de las curvas de polarización de estado estacionario corregidas respecto a la superficie activa del electrodo registradas sobre los electrodos Ni, Cu-Ni<sub>3</sub>, NiCo<sub>2</sub> y Cu-NiMo<sub>2</sub> KOH al 30 % en peso a **a.** 30 °C y **b.** 80 °C.

### 6.3. Caracterización de los electrodos mediante curvas de descarga de hidrógeno

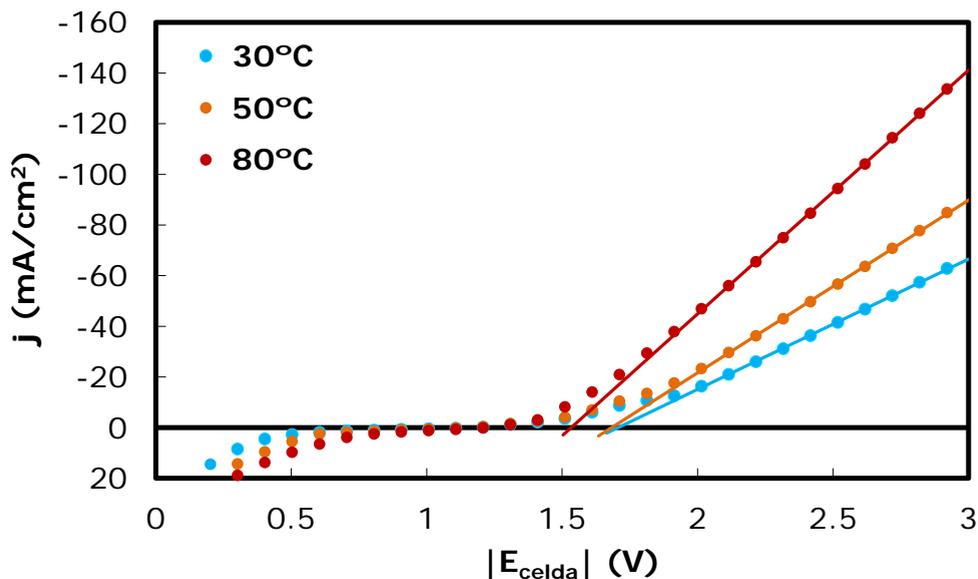
Las curvas de descarga de hidrógeno tienen como objetivo detectar el valor del potencial de celda al cual se produce la evolución de los gases (hidrógeno en el cátodo y oxígeno en el ánodo). A partir de este valor,  $E_{H_2}$ , es posible obtener el sobrepotencial de hidrógeno,  $\eta_{H_2}$ , que es el sobrepotencial en exceso al potencial termodinámico,  $E_{rev}$ , necesario para superar las pérdidas en la celda:

$$\eta_{H_2} = E_{H_2} - E_{rev} \quad (4.18)$$

El potencial termodinámico reversible,  $E_{rev}$ , toma valores entre 1.224 V a 30 °C y 1.183 V a 80 °C y puede obtenerse para todas las temperatura de trabajo mediante la relación (6.1) [10–12]:

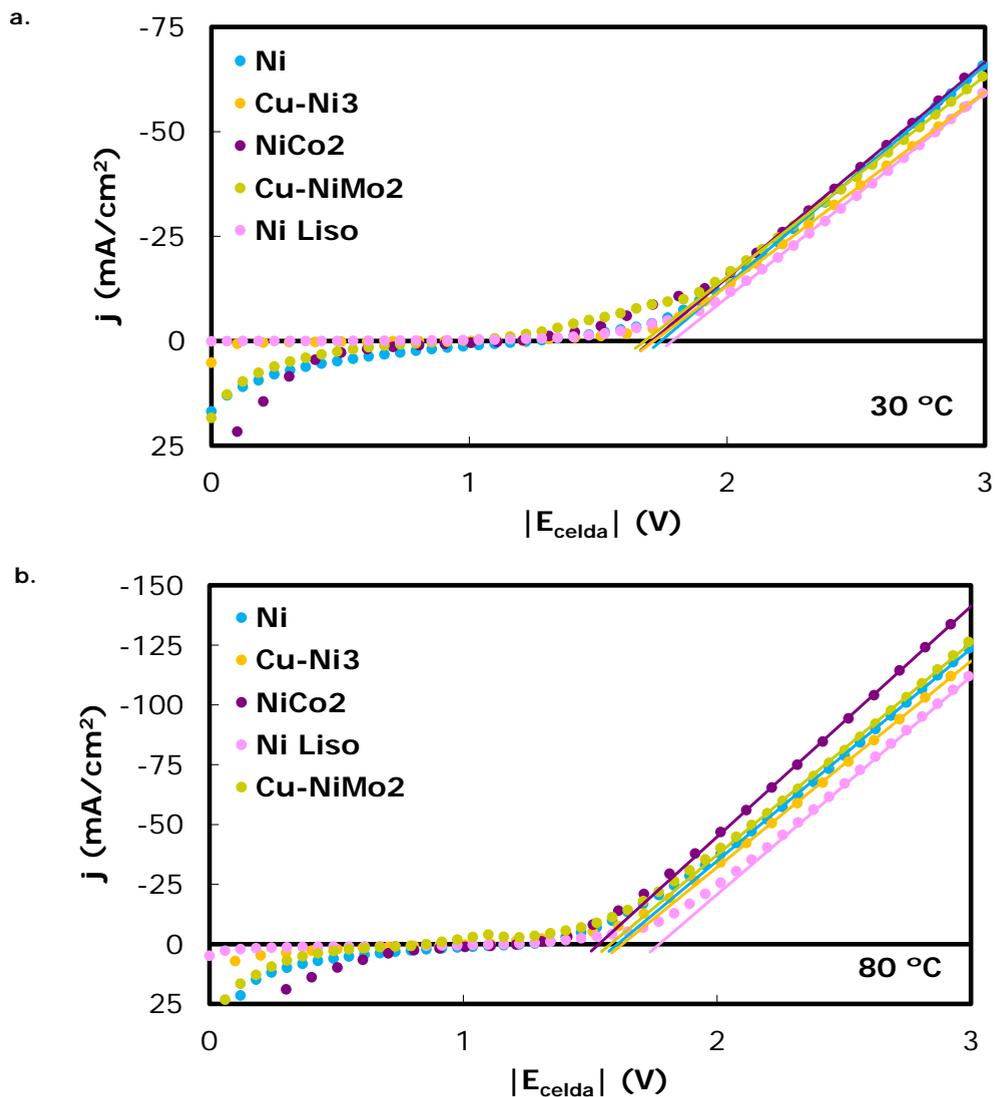
$$|E_{rev}|(T(K)) = 1.518 - 1.542 \cdot 10^{-3} \cdot T + 9.523 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \ln T + 9.480 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \quad (6.1)$$

Para estudiar el comportamiento de estas curvas y la influencia de la temperatura, en la Figura 6.6 se presentan como ejemplo las curvas de descarga de hidrógeno obtenidas sobre el electrodo NiCo2 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 [13]. Como se muestra en la Figura 6.6, 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.



**Figura 6.6.** Curvas de descarga de hidrógeno registradas sobre el electrodo NiCo2 en KOH al 30% en peso y distintas temperaturas.

Con la finalidad de comparar la actividad de los distintos electrodos desarrollados a lo largo de la presente Tesis Doctoral, en la Figura 6.7 se comparan las curvas de descarga de los electrodos desarrollados con las del electrodo de níquel liso comercial con la misma área geométrica, a dos temperaturas distintas. Como puede observarse, para ambas temperaturas, la descarga de gases se produce a potenciales más bajos para los electrodos desarrollados que para el electrodo de níquel liso comercial. Además, la descarga de hidrógeno en los electrodos realizados mediante la aleación de níquel con Co y Mo también se produce a potenciales más bajos que en los electrodos de Ni puro porosos. A 80 °C (Figura 6.7.b), que es la temperatura a la que se suele llevar a cabo la electrólisis a escala industrial, la diferencia con respecto al electrodo de níquel liso y entre ambos electrodos NiCo2 y Cu-NiMo2 respecto a los de níquel puro es mayor.



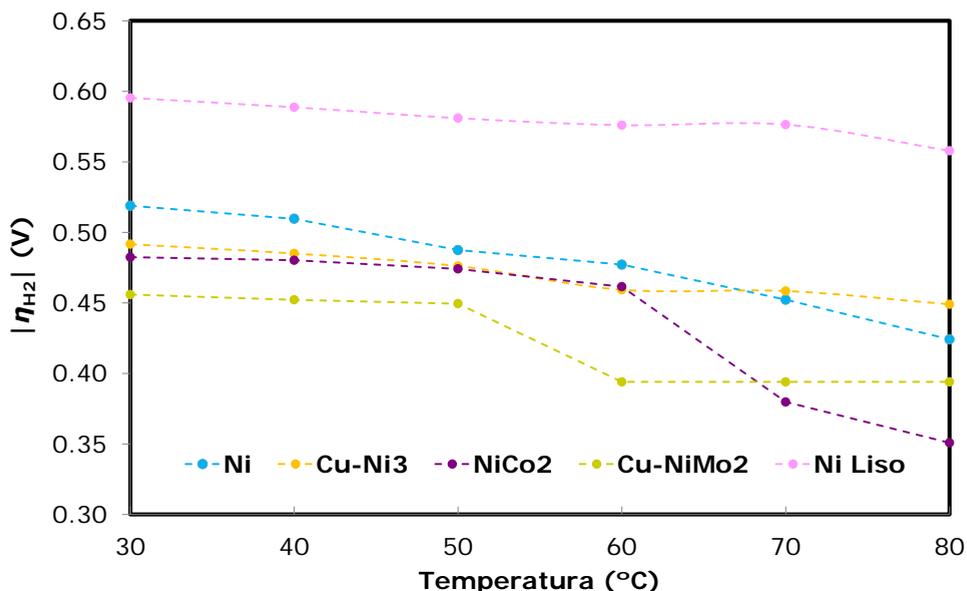
**Figura 6.7.** Comparación de las curvas de descarga de hidrógeno registradas sobre los electrodos desarrollados y el de níquel liso comercial en disolución de KOH al 30 % en peso a **a.**  $30\text{ }^\circ\text{C}$  y **b.**  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .

La Tabla 6.2 presenta de forma resumida los valores de potencial de descarga,  $E_{H_2}$ , y sobrepotencial de hidrógeno,  $\eta_{H_2}$ , obtenidos en los diferentes electrodos a todas las temperaturas de trabajo. Como se comprueba, los potenciales  $E_{H_2}$  disminuyen con la temperatura, como consecuencia del aumento de la conductividad del electrolito y la mayor actividad catalítica de los electrodos. Los sobrepotenciales  $\eta_{H_2}$  también disminuyen, pero lo hacen en menor grado, puesto que el potencial reversible  $E_{rev}$  también decrece con la temperatura.

**Tabla 6.2.** Potenciales y sobrepotenciales de descarga de hidrógeno

Electrodo	Temperatura (°C)						
	Ni	30	40	50	60	70	80
$E_{H_2}$ (V)	1.743	1.726	1.695	1.677	1.644	1.607	
$\eta_{H_2}$ (V)	0.519	0.510	0.487	0.477	0.452	0.424	
<b>Cu-Ni3</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	<b>50</b>	<b>60</b>	<b>70</b>	<b>80</b>	
$E_{H_2}$ (V)	1.716	1.701	1.684	1.659	1.650	1.632	
$\eta_{H_2}$ (V)	0.492	0.485	0.476	0.459	0.458	0.449	
<b>NiCo2</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	<b>50</b>	<b>60</b>	<b>70</b>	<b>80</b>	
$E_{H_2}$ (V)	1.707	1.696	1.682	1.661	1.571	1.534	
$\eta_{H_2}$ (V)	0.482	0.480	0.474	0.461	0.380	0.351	
<b>Cu-NiMo2</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	<b>50</b>	<b>60</b>	<b>70</b>	<b>80</b>	
$E_{H_2}$ (V)	1.681	1.668	1.657	1.611	1.594	1.577	
$\eta_{H_2}$ (V)	0.456	0.452	0.449	0.394	0.394	0.394	
<b>Ni Liso</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	<b>50</b>	<b>60</b>	<b>70</b>	<b>80</b>	
$E_{H_2}$ (V)	1.820	1.805	1.789	1.776	1.768	1.741	
$\eta_{H_2}$ (V)	0.595	0.589	0.581	0.576	0.576	0.558	

En la Figura 6.8 se han representado los sobrepotenciales  $\eta_{H_2}$  para los diferentes electrodos desarrollados a las temperaturas de trabajo. Como se observa, los sobrepotenciales  $\eta_{H_2}$  obtenidos para todos los electrodos sintetizados son considerablemente inferiores a los registrados para el electrodo de Ni liso comercial. En cuanto a la comparación entre los distintos cátodos desarrollados, de nuevo los electrodos basados en la aleación de níquel con otros metales dan mejores resultados que los electrodos de níquel puro. Esta reducción puede atribuirse al menor sobrepotencial catódico asociado a las cinéticas de reacción de los electrodos NiCo2 y Cu-NiMo2. Este efecto es aún mayor conforme aumenta la temperatura, esto puede deberse a que la reacción directa de Heyrovsky está mucho más favorecida en estas condiciones de temperatura. Cabe destacar que entre estos dos electrodos, hasta la temperatura de 60 °C es mejor el electrodo Cu-NiMo2, sin embargo al continuar aumentando la temperatura es el electrodo NiCo2 el que ofrece mejores resultados. Este comportamiento puede deberse al hecho de que el depósito obtenido mediante doble plantilla es significativamente más frágil que los depósitos obtenidos mediante la electrodeposición directa a alta densidad de corriente, por lo que el electrodo Cu-NiMo2 se ve desfavorecido en las condiciones de operación más severas.



**Figura 6.8.** Comparación del sobrepotencial de hidrógeno,  $\eta_{H_2}$ , para los electrodos Ni, Cu-Ni3, NiCo2, Cu-NiMo2 y Níquel Liso en disolución de KOH al 30 % en peso a distintas temperaturas.

#### 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 las condiciones de operación normales de los sistemas de electrólisis alcalina. El dispositivo experimental empleado, la celda electroquímica P-200803389 de la Figura 4.20, permite la correcta ejecución de este tipo de experiencias, pudiéndose medir los volúmenes de hidrógeno producidos. Como se ha comentado en el Capítulo 4 de Metodología Experimental, se realizan tests galvanostáticos de 1 hora de duración a 3 densidades de corriente distintas (20, 50 y 100 mA/cm<sup>2</sup>), 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 es común para todos los cátodos caracterizados.

La Figura 6.9 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<sup>2</sup>, empleando como electrodo de trabajo el depósito NiCo2. 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 6.10 para el electrodo NiCo2 en disolución de KOH al 30 % en peso y 50 °C. Esto es debido fundamentalmente al incremento directo del ratio de producción de hidrógeno con la densidad de corriente.

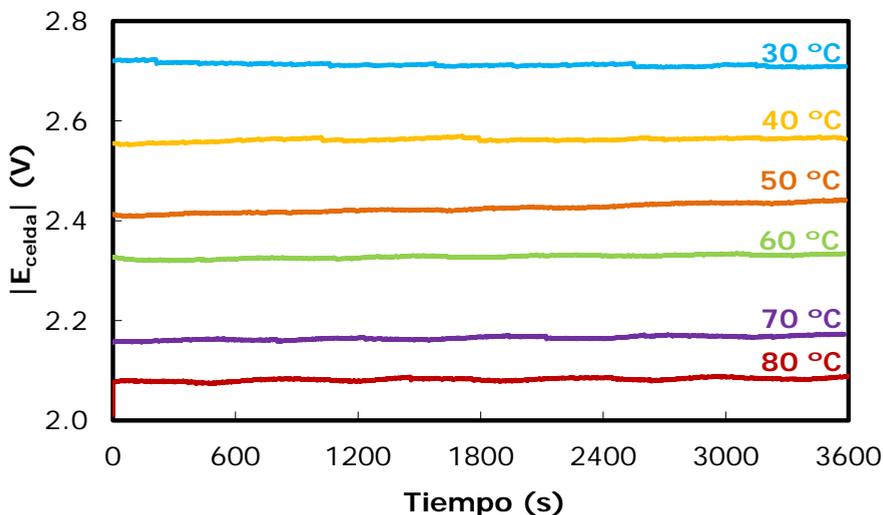


Figura 6.9. Efecto de la temperatura sobre el potencial de celda,  $E_{celda}$ , para el electrodo NiCo2 en KOH al 30 % en peso y 50 mA/cm<sup>2</sup>.

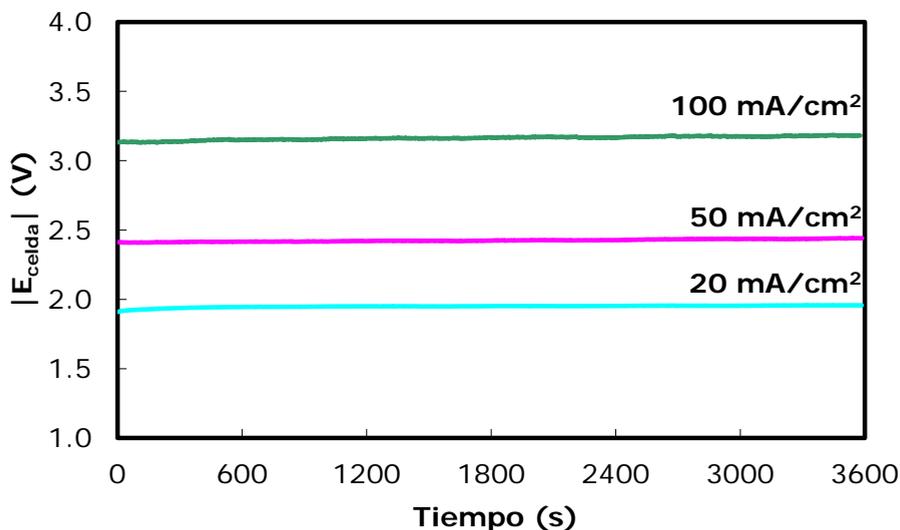


Figura 6.10. Efecto de la densidad de corriente aplicada sobre el potencial de celda,  $E_{celda}$ , para el electrodo NiCo2 en KOH al 30 % en peso y 50 °C.

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 de los gases ideales (6.2):

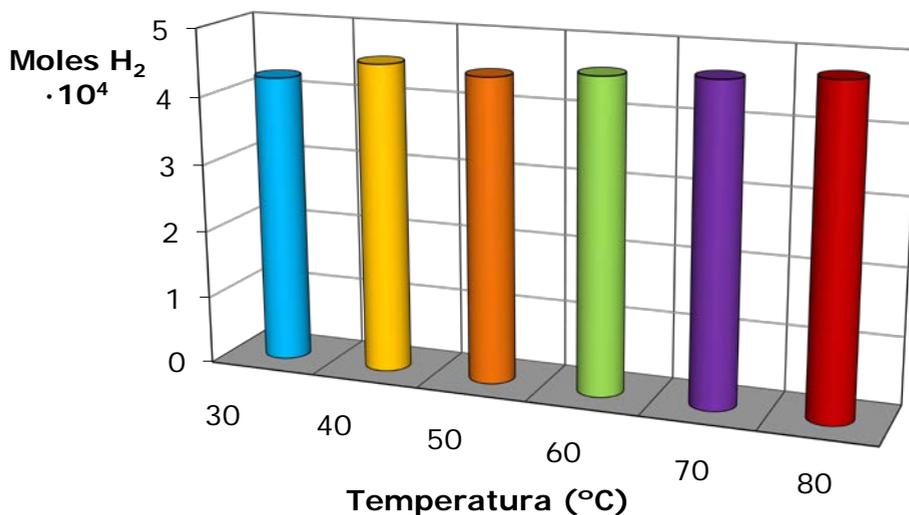
$$n_{H_2} = \frac{P_{H_2} \cdot V_g}{R \cdot T} \quad (6.2)$$

donde  $R$  es la constante de los gases ideales,  $T$  es la temperatura y  $P_{H_2}$  es la presión parcial del hidrógeno, determinada a partir de la expresión (6.3).

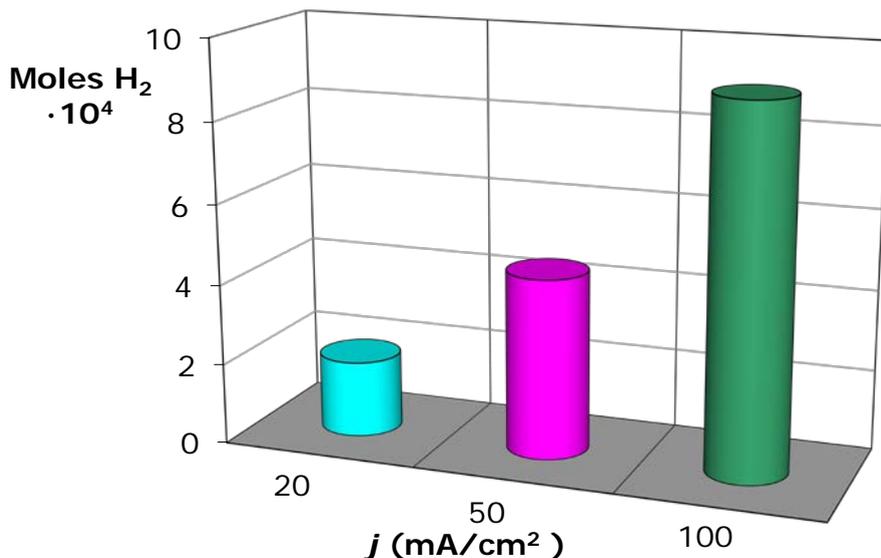
$$P_{H_2} = P_{atm} + \rho(T)gh - P_v(T) \quad (6.3)$$

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, cuyos valores se han presentado en el apartado 4.2.2.1 del Capítulo 4. 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.

La Figura 6.11 muestra el efecto de la temperatura sobre la producción de hidrógeno en las mismas condiciones que la Figura 6.9. 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 sí que afecta directamente a la producción de hidrógeno, como se presenta en el diagrama de barras de la Figura 6.12, en el que se observa un aumento proporcional del número de moles de  $H_2$  con la densidad de corriente a una temperatura de 50 °C.



**Figura 6.11.** Efecto de la temperatura sobre la producción de  $H_2$  para el electrodo NiCo2 en KOH al 30 % en peso y 50 mA/cm<sup>2</sup>.



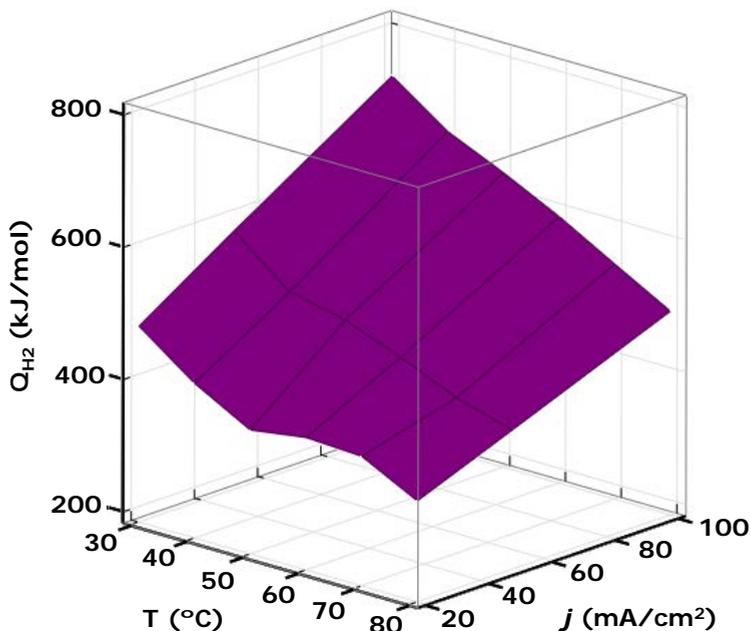
**Figura 6.12.** Efecto de la densidad de corriente sobre la producción de H<sub>2</sub> para el electrodo NiCo2 en KOH al 30 % en peso y 50°C.

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 (6.4):

$$Q_{H_2} = \frac{I \cdot E_{celda} \cdot t}{n_{H_2}} \quad (6.4)$$

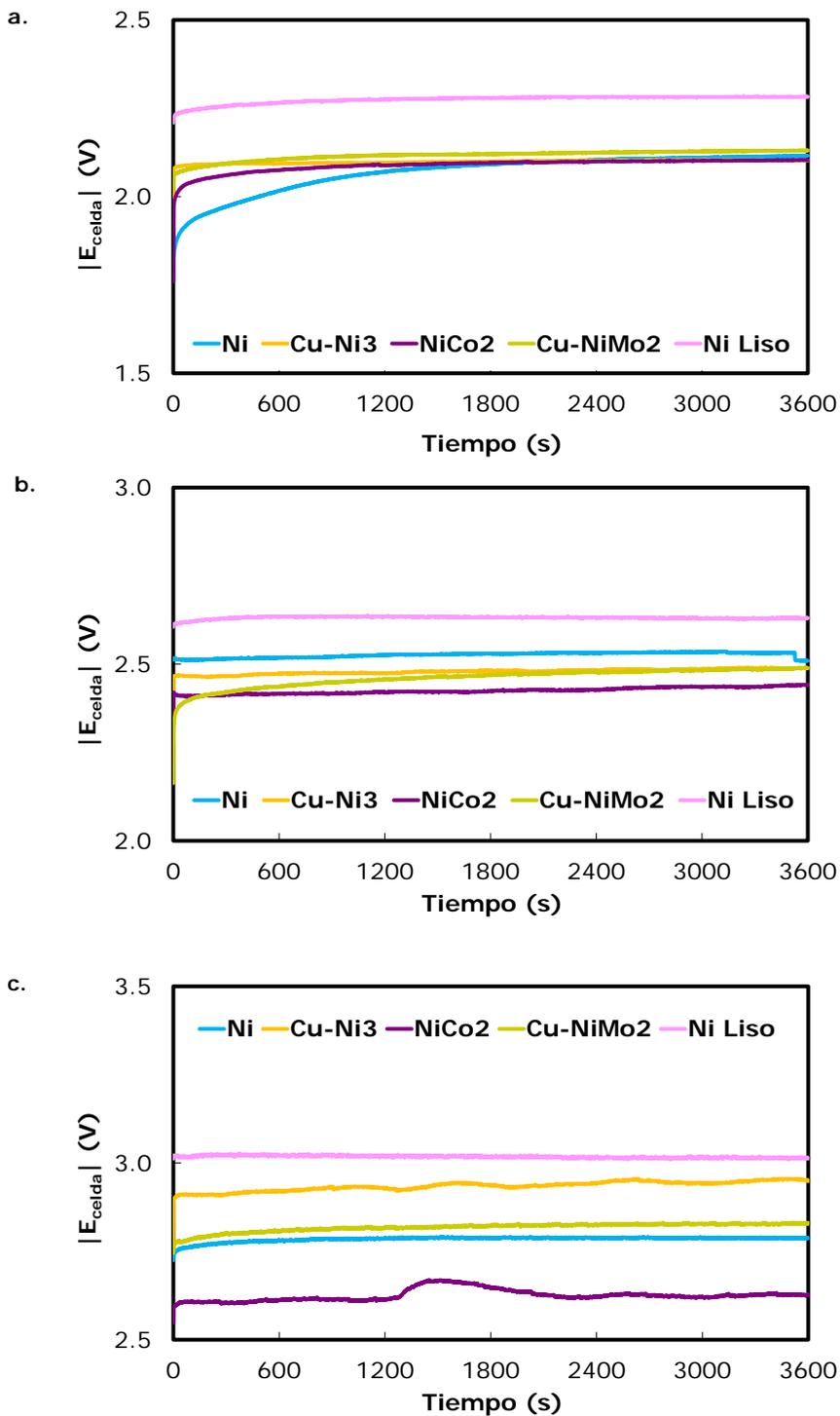
donde  $I$  es la intensidad absoluta aplicada,  $E_{celda}$  es el potencial de celda,  $t$  es el tiempo de aplicación de la corriente galvanostática y  $n_{H_2}$  es el número de moles de hidrógeno.

El gráfico de la Figura 6.13 presenta el diagrama tridimensional del consumo energético por mol de H<sub>2</sub> producido,  $Q_{H_2}$ , obtenido a las distintas condiciones de operación testadas sobre el electrodo NiCo2 en disolución de KOH al 30 % en peso. Como se observa en la Figura 6.13, 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 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.



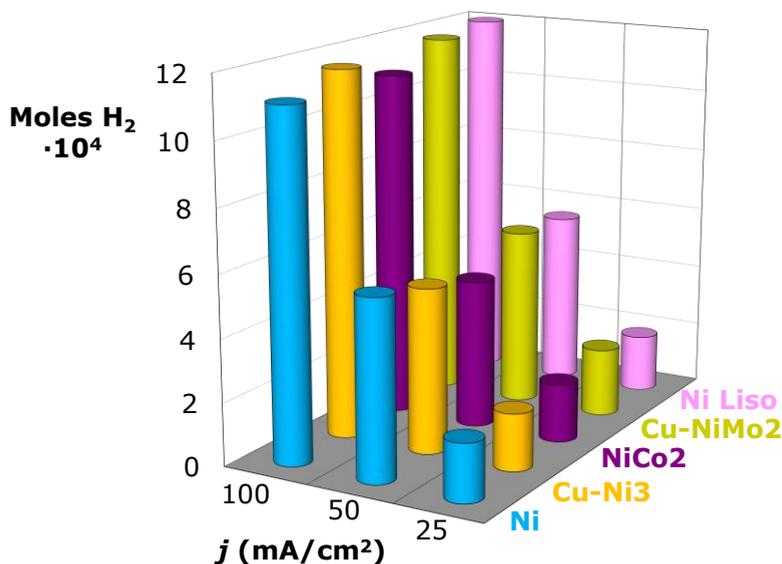
**Figura 6.13.** Diagrama tridimensional del consumo energético por mol de  $H_2$  producido,  $Q_{H_2}$ , para los electrodos NiCo<sub>2</sub> en KOH al 30 % en peso.

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 6.14 presenta el registro del potencial de celda sobre los electrodos Ni, Cu-Ni<sub>3</sub>, NiCo<sub>2</sub>, Cu-NiMo<sub>2</sub> y Níquel Liso comercial en distintas condiciones de operación. El potencial de celda más alto corresponde, en todos los casos, al del electrodo de níquel liso comercial. Las densidades de corriente más bajas (20 mA/cm<sup>2</sup>) 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 6.14.a, obtenida a 20 mA cm<sup>-2</sup> y 30 °C, en el tramo inicial del potencial de celda. En estas condiciones todos los electrodos desarrollados presentan un potencial de celda muy similar. Sin embargo, conforme las condiciones de operación se asemejan más a la de la electrólisis alcalina industrial (Figura 6.14.c), es posible observar las diferencias entre los distintos electrodos desarrollados, obteniéndose los menores potenciales de celda en el electrodo NiCo<sub>2</sub>.



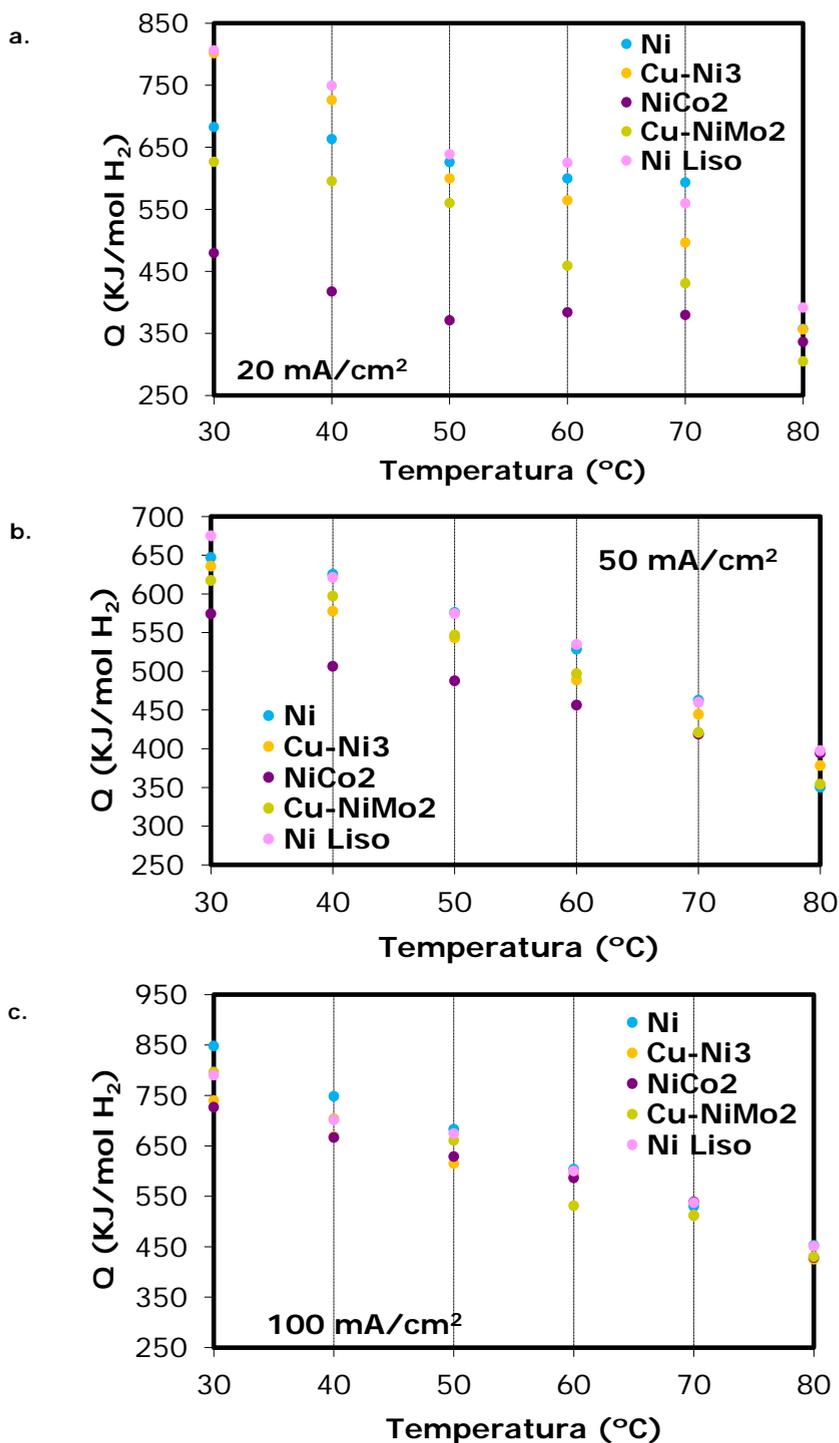
**Figura 6.14.** Potencial de celda,  $E_{celda}$ , para los electrodos Ni, Cu-Ni<sub>3</sub>, NiCo<sub>2</sub>, Cu-NiMo<sub>2</sub> y Níquel Liso en KOH al 30 % en peso **a.** 20 mA/cm<sup>2</sup> y 30 °C; **b.** 50 mA/cm<sup>2</sup> y 50 °C y **c.** 100 mA/cm<sup>2</sup> y 80 °C.

La Figura 6.15 presenta el número de moles de H<sub>2</sub> producidos a distintas densidades de corriente para los electrodos caracterizados a 80 °C. Como se comprueba, el número de moles de H<sub>2</sub> generados es prácticamente coincidente para todos los electrodos, variando únicamente con la densidad de corriente aplicada, como se ha comentado anteriormente.

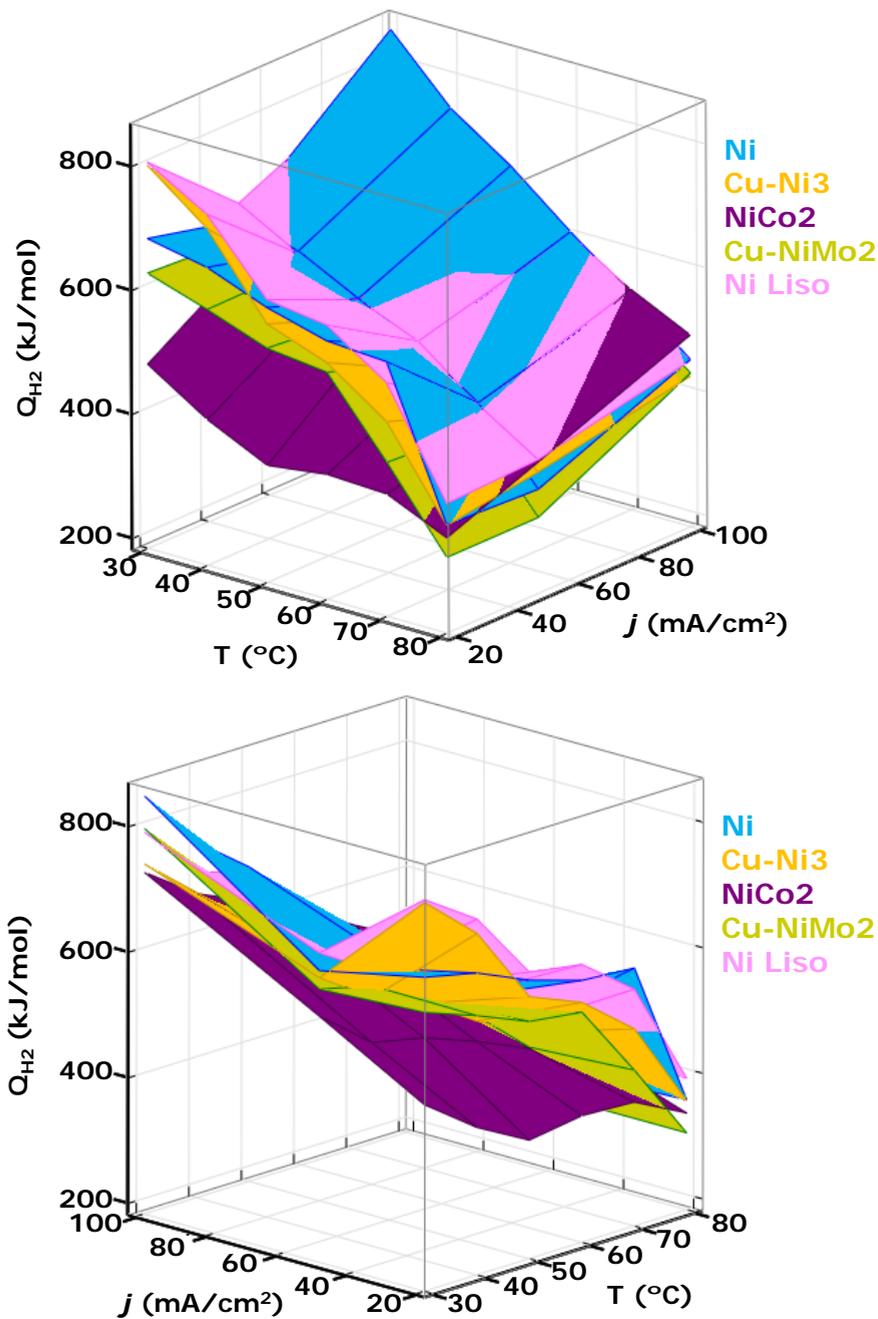


**Figura 6.15.** Comparación de la producción de H<sub>2</sub> para los electrodos Ni, Cu-Ni<sub>3</sub>, NiCo<sub>2</sub>, Cu-NiMo<sub>2</sub> y Níquel Liso en KOH al 30 % en peso y 80 °C.

Procediendo de manera análoga a lo realizado para el electrodo NiCo<sub>2</sub>, el siguiente paso es la comparación de los distintos electrodos en términos de consumo energético para la producción de 1 mol de H<sub>2</sub>. La Figura 6.16 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, los electrodos NiCo<sub>2</sub> y Cu-NiMo<sub>2</sub> se postulan como los más adecuados para la electrólisis alcalina del agua por su menor consumo energético. Sin embargo, a las densidades de corriente más altas, las diferencias entre el consumo energético de los electrodos desarrollados y el electrodo de níquel liso comercial son más pequeñas. Los valores de consumo energético en las diferentes condiciones ensayadas también se han representado en los diagramas tridimensionales de la Figura 6.17.



**Figura 6.16.** Comparación del consumo energético por mol de  $H_2$  producido,  $Q_{H_2}$ , para los electrodos Ni, Cu-Ni<sub>3</sub>, NiCo<sub>2</sub>, Cu-NiMo<sub>2</sub> y Niquel Liso en KOH al 30 % en peso a **a.** 20 mA/cm<sup>2</sup>, **b.** 50 mA/cm<sup>2</sup> y **c.** 100 mA/cm<sup>2</sup>



**Figura 6.17.** Diagrama tridimensional desde dos ángulos distintos del consumo energético por mol de  $H_2$  producido,  $Q_{H_2}$ , para los electrodos Ni, Cu-Ni3, NiCo2, Cu-NiMo2 y Níquel Liso en KOH al 30 % en peso.

Las representaciones 3D de los electrodos de níquel puro quedan por encima de las obtenidas para los electrodos NiCo2 y Cu-NiMo2, lo que indica que ambos electrodos son más aptos para su uso como cátodos en la electrólisis alcalina del agua, siendo mejor en electrodo NiCo2.

## 6.5. Eficiencia energética de los electrodos caracterizados

La eficiencia energética,  $\varepsilon$ , puede calcularse a partir de la expresión [10]:

$$\varepsilon = \frac{E_{HHV}}{E_{celda}} \quad (6.5)$$

donde  $E_{HHV}$  es el potencial asociado al poder calorífico superior del H<sub>2</sub> (producto de gases secos con respecto al agua líquida a 25°C). Atendiendo a su definición, el potencial  $E_{HHV}$  puede calcularse mediante la expresión:

$$E_{HHV} = E_{\Delta H} - \frac{(H(T) - H(25^\circ C))_{H_2O(l)}}{nF} \quad (6.6)$$

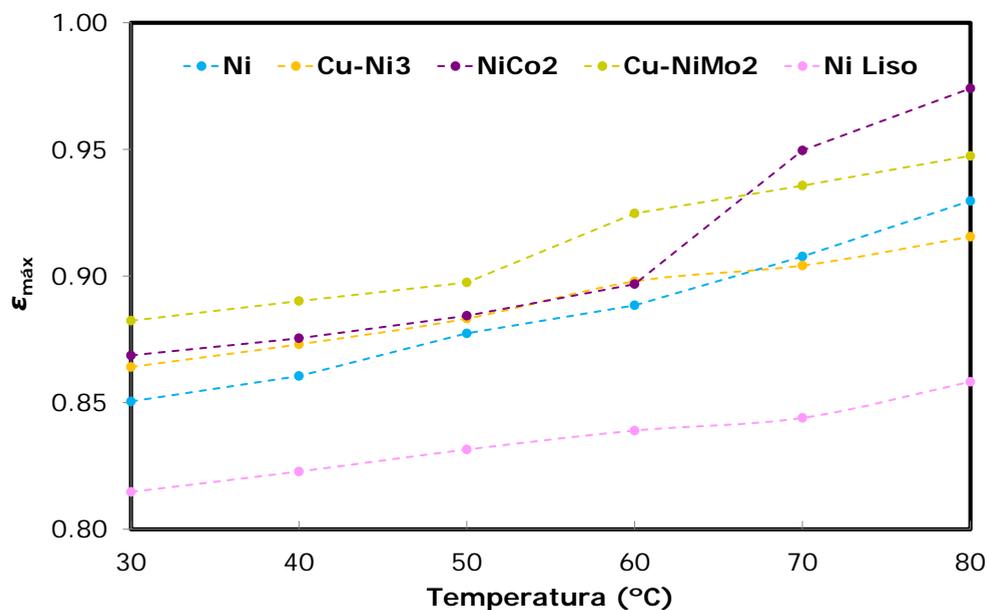
donde el término  $(H(T) - H(25^\circ C))_{H_2O(l)}$  es la diferencia de entalpía de formación del agua líquida a la temperatura  $T$  y 25°C, respectivamente. Sustituyendo valores, extraídos de tablas termodinámicas [14], y reagrupando términos, la dependencia del  $E_{HHV}$  con la temperatura a 1 bar de presión viene dada por la expresión [10,15]:

$$|E_{HHV,T}^\circ|(T(K)) = 1.415 + 2.205 \cdot 10^{-4} \cdot T + 1.0 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 \quad (6.7)$$

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

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 potencial de celda,  $E_{celda}$ , en la ecuación (6.5). La Figura 6.18 presenta la máxima eficiencia energética para los electrodos desarrollados y el electrodo de níquel liso comercial, obtenidas empleando la ecuación (6.5) con los datos de  $E_{H_2}$ , derivados de las curvas de descarga de hidrógeno que recoge la Tabla 6.2. 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. Todos los electrodos desarrollados presentan una eficiencia máxima mejor que la del electrodo de níquel liso comercial. A temperaturas bajas e intermedias (hasta 60 °C) es el electrodo Cu-NiMo2 el que presenta mejores valores de eficiencias. Sin embargo, a las temperaturas más altas, es el electrodo NiCo2 el que presenta eficiencias más elevadas, mejorando la

eficiencia máxima en torno al 12 % con respecto al electrodo de níquel liso comercial. Esto puede deberse, por un lado, a un incremento del sinergismo catalítico de la aleación Ni-Co que forma el electrodo NiCo<sub>2</sub> durante la electrólisis prolongada en estas condiciones de operación y por otro, a la mayor fragilidad del electrodo realizado mediante doble plantilla electroquímica, Cu-NiMo<sub>2</sub>, que sufre en mayor medida las condiciones más severas de operación.



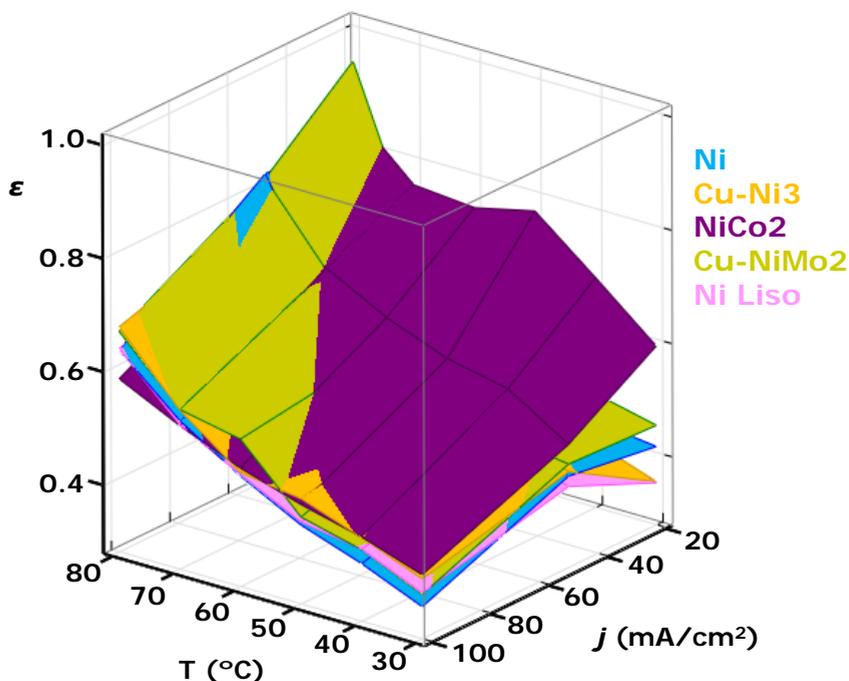
**Figura 6.18.** Máxima eficiencia energética,  $\epsilon_{max}$ , en función de la temperatura para los electrodos Ni, Cu-Ni<sub>3</sub>, NiCo<sub>2</sub>, Cu-NiMo<sub>2</sub> y Níquel Liso en KOH al 30% en peso.

La eficiencia energética también puede calcularse para cada uno de los puntos del diagrama 3D de consumo energético de la Figura 6.17, aplicando la ecuación (6.8):

$$\epsilon = \frac{nFE_{HHV}}{Q_{H_2}} \quad (6.8)$$

De este modo, es posible construir el gráfico 3D de la Figura 6.19, 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 [10]. Por tanto, a medida que el potencial de celda aumenta, se produce una ligera disminución de la eficiencia al incrementar la producción de H<sub>2</sub>. De la Figura 6.19, comparando los diferentes electrodos desarrollados, puede concluirse que son más eficientes desde el punto de vista energético los electrodos NiCo<sub>2</sub> y Cu-NiMo<sub>2</sub> que los electrodos de níquel, tanto liso como porosos. Pudiendo elegir uno u otro de ambos electrodos mencionados en función de las condiciones de operación. 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 reduce el consumo energético necesario para la producción de una cantidad determinada de hidrógeno comparado con los electrodos de níquel liso comerciales.



**Figura 6.19.** Diagrama tridimensional de la eficiencia energética,  $\epsilon$ , para los electrodos Ni, Cu-Ni<sub>3</sub>, NiCo<sub>2</sub>, Cu-NiMo<sub>2</sub> y Níquel Liso en KOH al 30% en peso.

## 6.6. Conclusiones

A lo largo del capítulo se han comparado los electrodos sintetizados que han dado mejores resultados en cuanto a su actividad catalítica para la REH: los electrodos de níquel puro desarrollados mediante las dos diferentes técnicas de electrodeposición, Ni y Cu-Ni<sub>3</sub>, el electrodo NiCo<sub>2</sub> y el de doble plantilla electroquímica con Mo, Cu-NiMo<sub>2</sub>, con un electrodo de Ni Liso policristalino como el empleado habitualmente en la electrólisis alcalina industrial.

Del estudio de las curvas de polarización de estado estacionario puede concluirse que todos los electrodos sintetizados presentan una actividad catalítica para la REH muy superior a la del electrodo de Ni Liso comercial, siendo el electrodo Cu-NiMo<sub>2</sub> el que

presenta el mejor comportamiento para la REH, pero seguido muy de cerca por el electrodo NiCo<sub>2</sub>. A partir del estudio de espectroscopía de impedancia electroquímica se ha podido concluir que la mejora en la actividad catalítica de estos electrodos está causada tanto por el efecto del aumento de la superficie activa como por un aumento en la actividad catalítica intrínseca del material, debido al efecto sinérgico entre las propiedades catalíticas de los metales de aleación.

De la caracterización mediante las curvas de descarga de hidrógeno se deriva que los sobrepotenciales necesarios para que se produzca la REH sobre los electrodos sintetizados son menores a los obtenidos para el electrodo de Ni Liso. Los electrodos basados en aleaciones de níquel, NiCo<sub>2</sub> y Cu-NiMo<sub>2</sub>, son los que permiten la descarga de hidrógeno a un potencial más bajo.

A partir de los ensayos galvanostáticos es posible determinar el consumo energético por mol de hidrógeno producido,  $Q_{H_2}$ , para cada uno de los electrodos desarrollados. Los electrodos de níquel puro requieren mayores exigencias energéticas que los electrodos desarrollados mediante la aleación de níquel con otros metales, por lo que los electrodos NiCo<sub>2</sub> y Cu-NiMo<sub>2</sub> se postulan como buenos candidatos para su uso como cátodos en la electrólisis alcalina.

En cuanto a los resultados de la evaluación de las eficiencias energéticas, las eficiencias energéticas máximas, derivadas del potencial de descarga de hidrógeno, son mayores para todos los electrodos desarrollados que para el electrodo de níquel liso comercial. El electrodo Cu-NiMo<sub>2</sub> presenta los valores más elevados en prácticamente todo el rango de temperaturas, excepto a 80 °C, en los que el electrodo NiCo<sub>2</sub> presenta el valor de eficiencia máxima más elevado, por encima del 95 %. Este hecho puede atribuirse a que, a esta temperatura, la reacción directa de Heyrovsky está favorecida para este electrodo como consecuencia de la presencia de cobalto.

Las eficiencias energéticas calculadas a partir de los tests galvanostáticos indican que ambos electrodos NiCo<sub>2</sub> y Cu-NiMo<sub>2</sub> son adecuados para la electrólisis alcalina siendo más eficiente en términos energéticos uno u otro en función de las condiciones de operación.

El uso de los electrodos basados en aleaciones de Ni desarrollados en la presente Tesis Doctoral como cátodos en los sistemas de electrólisis en las condiciones más agresivas testadas, similares a las empleadas en la electrólisis alcalina a nivel industrial, reduciendo el consumo energético con respecto al del electrodo de níquel liso comercial testado.

## 6.7. Referencias

- [1] P. Paunović, A.T. Dimitrov, O. Popovski, D. Slavkov, S.H. Jordanov, Effect of carbon nanotubes support in improving the performance of mixed electrocatalysts for hydrogen evolution, *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 26 (2007) 87–93.
- [2] F. Safizadeh, E. Ghali, G. Houlachi, Electrocatalysis developments for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions – A Review, *Int. J. Hydrogen Energy.* 40 (2015) 256–274.
- [3] M. Jaccaud, F. Leroux, J.C. Millet, New chlor-alkali activated cathodes, *Mater. Chem. Phys.* 22 (1989) 105–119.
- [4] C. Fan, D.L. Piron, Electrodeposition as a means of producing large-surface electrodes required in water electrolysis, *Surf. Coatings Technol.* 73 (1995) 91–97.
- [5] A. Lasia, A. Rami, Kinetics of hydrogen evolution on nickel electrodes, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 294 (1990) 123–141.
- [6] A. Rami, A. Lasia, Kinetics of hydrogen evolution on Ni-Al alloy electrodes, *J. Appl. Electrochem.* 22 (1992) 376–382.
- [7] M.A. Domínguez-Crespo, E. Ramírez-Meneses, V. Montiel-Palma, A.M. Torres-Huerta, H. Dorantes Rosales, Synthesis and electrochemical characterization of stabilized nickel nanoparticles, *Int. J. Hydrogen Energy.* 34 (2009) 1664–1676.
- [8] C.A. Marozzi, A.C. Chialvo, Development of electrode morphologies of interest in electrocatalysis. Part 2: Hydrogen evolution reaction on macroporous nickel electrodes, *Electrochim. Acta.* 46 (2001) 861–866.
- [9] E. Navarro-Flores, Z. Chong, S. Omanovic, Characterization of Ni, NiMo, NiW and NiFe electroactive coatings as electrocatalysts for hydrogen evolution in an acidic medium, *J. Mol. Catal. A Chem.* 226 (2005) 179–197.
- [10] R.L. LeRoy, The Thermodynamics of Aqueous Water Electrolysis, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 1954–1962.
- [11] R.L. LeRoy, Industrial water electrolysis: Present and future, *Int. J. Hydrogen Energy.* 8 (1983) 401–417.
- [12] A. Roy, S. Watson, D. Infield, Comparison of electrical energy efficiency of atmospheric and high-pressure electrolyzers, *Int. J. Hydrogen Energy.* 31 (2006) 1964–1979.
- [13] B. Yazici, G. Tatli, H. Galip, M. Erbil, Investigation of suitable cathodes for the production of hydrogen gas by electrolysis, *Int. J. Hydrogen Energy.* 20 (1995) 957–965.

- [14] JANAF, Thermochemical Tables QD511.D614, (1971).
- [15] J. Divisek, Water electrolysis in a low and medium temperature regime, in: H. Wendt (Ed.), *Electrochem. Hydrog. Technol. - Electrochem. Prod. Combust. Hydrog.*, Elsevier, New York, 1990: pp. 137–212.



# ***CONCLUSIONES***

### **7.1. Introducción**

El sistema energético actual, basado en los combustibles fósiles, no puede hacer frente a todas las necesidades energéticas de la sociedad y a las indiscutibles consecuencias medioambientales que supone su uso masivo. Es decir, antes o después los combustibles fósiles deberán ser sustituidos por otro tipo de fuentes de energía primaria.

En la búsqueda de un nuevo sistema energético independiente de los combustibles fósiles, el hidrógeno juega un papel muy importante. En este contexto se enmarca la denominada "*Economía del Hidrógeno*", una visión de futuro en la que este gas, generado de forma limpia y económica, serviría para alimentar el grueso de las necesidades energéticas de la sociedad.

Lograr unos costes competitivos para la producción de hidrógeno en una cantidad y calidad suficientes es el primer paso para alcanzar la Economía del Hidrógeno. Si no existen tecnologías adecuadas, con procesos económicos, sin emisión de gases de efecto invernadero u otros impactos medioambientales, la producción de hidrógeno se verá obstaculizada como futura economía energética.

La electrólisis alcalina del agua se postula como la tecnología medioambientalmente más apropiada para producir hidrógeno a gran escala para su uso como vector energético. Comparada con los métodos actuales para la producción de hidrógeno, la electrólisis alcalina del agua es una tecnología más sencilla, sin embargo se requiere aún mucho trabajo para aumentar su eficiencia.

Ante esta problemática, el objetivo de la presente Tesis Doctoral se basa fundamentalmente en el desarrollo de materiales de cátodo basados en aleaciones de níquel con una mayor actividad catalítica para la REH, de modo que contribuyan a la disminución de los costes energéticos y económicos de la producción de hidrógeno mediante la electrólisis alcalina del agua.

A continuación se presentan las principales conclusiones obtenidas del estudio realizado a lo largo de la Tesis Doctoral.

## **7.2. Obtención de los electrodos**

### **7.2.1. Electrodos obtenidos mediante plantilla dinámica con electrodeposición o co-electrodeposición directa**

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 aplicado un proceso de pretratamiento de los sustratos que ha garantizado una adherencia y estabilidad adecuadas para las capas depositadas.

Los electrodos desarrollados presentan estructuras superficiales macroporosas como consecuencia de la electrodeposición a altas densidades de corriente, que hace que el depósito crezca de forma simultánea al burbujeo vigoroso de hidrógeno, que actúa de plantilla dinámica.

Gracias a la caracterización superficial de los electrodos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía láser confocal de barrido, y análisis de energías dispersivas de Rayos X (EDX), se ha podido evaluar la morfología superficial y la composición química de los depósitos obtenidos. De este modo se ha observado que los electrodos obtenidos a alta densidad de corriente presentan una microestructura de dendritas y una macroestructura de poros en forma de cilindros, definida por el tamaño de las burbujas que coexisten durante la deposición metálica. Además se ha comprobado como al aumentar el contenido de cobalto en los depósitos la microestructura se ve

afectada, cambiando la forma de las dendritas a glóbulos que crecen por toda la superficie disminuyendo la porosidad.

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 y conseguir una buena adherencia del depósito, 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).

Mediante esta técnica de electrodeposición no ha sido posible la obtención de electrodos de Ni-Mo en las mismas condiciones que los obtenidos para la aleación Ni-Co, por lo que se deberá modificar la estrategia de electrodeposición.

### **7.2.2. Electrodos obtenidos mediante doble plantilla electroquímica**

En primer lugar se han estudiado distintas condiciones para la obtención de la plantilla de cobre sobre la que después se depositan los materiales activos para la REH.

Se ha comprobado que el tiempo de electrodeposición afecta al espesor y por lo tanto a la estructura del depósito obtenido, obteniéndose un tiempo óptimo de electrodeposición de 450 s.

Además se estudió el efecto sobre los depósitos de dos aditivos distintos en el baño de electrodeposición. En el caso de los iones  $\text{Cl}^-$ , la presencia de estos iones aumenta la velocidad de deposición del Cu haciendo que se obtengan estructuras muy adecuadas para la REH. Sin embargo, los depósitos son más frágiles y admiten la deposición de Ni sobre la plantilla pero no de la aleación de Ni con el Mo. En cuanto al amonio, utilizado también como aditivo en el baño de electrodeposición, su efecto se traduce en una disminución del espesor del depósito, lo que produce una disminución de la superficie activa que va en detrimento de la actividad catalítica para la REH de los electrodos.

Los electrodos desarrollados, tanto los obtenidos sólo con Ni como los desarrollados a partir de Ni-Mo, presentan estructuras superficiales en forma de espuma tridimensional con distintos tamaños de poro, cuyas paredes están formadas por dendritas.

## 7.3. Caracterización electroquímica

### 7.3.1. Electroodos obtenidos mediante plantilla dinámica con electrodeposición o co-electrodeposición directa

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. Además también permite conocer la geometría de poro de los electrodos desarrollados, a partir del comportamiento a altas frecuencias.

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.

Respecto a los electrodos basados en la aleación de níquel con cobalto, del estudio de las curvas de polarización de estado estacionario se puede concluir que el electrodo NiCo2 presenta una actividad catalítica aparente superior a la del resto de electrodos desarrollados, mostrando los mayores valores de densidad de corriente de intercambio,  $j_0$ , y los menores valores de sobrepotencial a una densidad de corriente fija de 100 mA/cm<sup>2</sup>,  $\eta_{100}$ . Esto es debido a un aumento de la actividad catalítica intrínseca de este material respecto al electrodo de níquel, lo que queda verificado mediante su menor valor de energía de activación.

La presencia de Co superficial 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 un rango de composición entre el 40 y el 60 % atómico, como consecuencia del desplazamiento del pseudo-equilibrio originado por una desorción más rápida.

A partir del estudio de espectroscopía de impedancia electroquímica se ha calculado el factor de rugosidad de los electrodos desarrollados, comprobando que al aumentar el

contenido en cobalto el factor de rugosidad disminuye como se preveía a partir de los cambios en la microestructura observados en la caracterización superficial. Sin embargo, los factores de rugosidad calculados mediante el estudio de EIS, con los valores de capacitancia de la doble capa ponderados en función de la composición de la superficie no son del todo adecuados, puesto que, dada la penetración del sistema de detección de la composición superficial de los electrodos (EDX) y la electrodeposición preferente del Co en los sistema Ni-Co, parte del cobalto detectado se encuentra ocluido bajo capas de níquel no participando en la superficie real activa

Para el electrodo NiCo<sub>2</sub>, realizado con el tiempo óptimo de electrodeposición del cobalto, se obtienen los valores de densidad de corriente corregida con respecto al factor de rugosidad más elevados. Este hecho corrobora la conclusión extraída del estudio de las curvas de polarización y los valores de energía de activación, de que la mejora de la actividad catalítica aparente de este electrodo es debida a un aumento de la actividad catalítica intrínseca. Dicho aumento es debido al efecto sinérgico entre las propiedades del níquel y el cobalto.

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

En cuanto a los electrodos basados en la aleación de níquel con metales de transición hipo-d-electrónicos, del estudio electroquímico se desprende que en el electrodo de Ni-Mo se forma una película de óxido que dificulta su comparación con el electrodo de Ni.

### **7.3.2. Electrodos obtenidos mediante doble plantilla electroquímica**

Mediante la técnica de electrodeposición de doble plantilla electroquímica se han conseguido desarrollar electrodos de Ni con una superficie activa mayor a la obtenida para los electrodos desarrollados mediante plantilla simple y que por tanto presentan una actividad catalítica activa muy adecuada para la electrólisis del agua en medio alcalino.

Respecto a los electrodos basados en la aleación de níquel con molibdeno se puede concluir que al modificar los depósitos con la adición del Mo se produce un aumento en la actividad catalítica aparente debido tanto a un aumento en la superficie activa de los electrodos como a un aumento de la actividad catalítica intrínseca debido al sinergismo entre las propiedades del Ni y el Mo, situados en distintas ramas del diagrama de Volcano.

Al aumentar el contenido de Mo desde 4 al 14 % el aumento de la actividad catalítica intrínseca de los depósitos obtenidos es más significativo. Como en el caso del Co estudiado en el apartado anterior, cabe esperar que haya una composición de Mo óptima que produzca la mayor actividad para la REH, puesto que el Mo puro es menos activo para la REH que el Ni. Sin embargo, en este caso debido a la dificultad de obtención de depósitos estables y adherentes no se ha podido estudiar el rango completo de composición de Ni-Mo como se ha hecho en el caso del Co.

La reacción de evolución de hidrógeno sobre todos los electrodos de Cu-Ni y Cu-NiMo obtenidos mediante la técnica de doble plantilla, tiene lugar a partir del mecanismo de Volmer-Heyrovsky, siendo la desorción electroquímica (etapa de Heyrovsky) la que determina la velocidad del proceso.

### **7.4.Comparación y evaluación de eficiencias energéticas**

Los electrodos que mostraban mejores resultados en el estudio electroquímico preliminar se han comparado y caracterizado mediante curvas de descarga y ensayos galvanostáticos que simulan las condiciones en las que se lleva a cabo la electrólisis alcalina industrial, para cuantificar la mejora energética del uso de estos electrodos como cátodos en sustitución de los electrodos de níquel liso comerciales. Los electrodos incluidos en este apartado son los electrodos de níquel puro desarrollados mediante las dos diferentes técnicas de electrodeposición, Ni y Cu-Ni<sub>3</sub>, el electrodo NiCo<sub>2</sub> y el de doble plantilla electroquímica con Mo, Cu-NiMo<sub>2</sub>.

Del estudio de las curvas de polarización de estado estacionario puede concluirse que todos los electrodos sintetizados presentan una actividad catalítica para la REH muy superior a la del electrodo de Ni Liso comercial, siendo el electrodo Cu-NiMo<sub>2</sub> el que presenta el mejor comportamiento para la REH, pero seguido muy de cerca por el electrodo NiCo<sub>2</sub>. A partir del estudio de espectroscopía de impedancia electroquímica se ha podido concluir que la mejora en la actividad catalítica de estos electrodos está causada tanto por el efecto del aumento de la superficie activa como por un aumento en la actividad catalítica intrínseca del material debido al efecto sinérgico entre las propiedades catalíticas de los metales de aleación.

De la caracterización mediante las curvas de descarga de hidrógeno se deriva que los sobrepotenciales necesarios para que se produzca la REH sobre los electrodos sintetizados son menores a los obtenidos para el electrodo de Ni Liso. De entre los diferentes electrodos desarrollados, los electrodos basados en aleaciones de níquel, NiCo<sub>2</sub> y Cu-NiMo<sub>2</sub>, son los que permiten la descarga de hidrógeno a un potencial más bajo.

A partir de los ensayos galvanostáticos se ha determinado el consumo energético por mol de hidrógeno producido,  $Q_{H_2}$ , para cada uno de los electrodos desarrollados. Los electrodos de níquel puro requieren mayores exigencias energéticas que los electrodos desarrollados mediante la aleación de níquel con otros metales, por lo que los electrodos NiCo2 y Cu-NiMo2 se postulan como buenos candidatos para su uso como cátodos en la electrólisis alcalina.

En cuanto a los resultados de la evaluación de las eficiencias energéticas, las eficiencias energéticas máximas, derivadas del potencial de descarga de hidrógeno, son mayores para todos los electrodos desarrollados que para el electrodo de níquel liso comercial. El electrodo Cu-NiMo2 presenta los valores más elevados en prácticamente todo el rango de temperaturas, excepto a 80 °C, en los que el electrodo NiCo2 presenta el valor de eficiencia máxima más elevado, por encima del 95 %. Este hecho puede atribuirse a que, a esta temperatura, la reacción directa de Heyrovsky está favorecida para este electrodo como consecuencia de la presencia de cobalto.

Las eficiencias energéticas calculadas a partir de los tests galvanostáticos indican que ambos electrodos NiCo2 y Cu-NiMo2 son adecuados para la electrólisis alcalina siendo más eficiente en términos energéticos uno u otro en función de las condiciones de operación.

El uso de los electrodos basados en aleaciones de níquel desarrollados en la presente Tesis Doctoral como cátodos en los sistemas de electrólisis permitirían reducir el consumo energético de la producción de hidrógeno respecto a los electrodos de níquel liso comerciales.

# Resumen

---

El sistema energético actual, basado fundamentalmente en la utilización de combustibles fósiles es un sistema no sostenible y se hace necesaria la búsqueda de nuevas alternativas energéticas. El hidrógeno es un vector energético idóneo para convertirse en el combustible del futuro, creando un nuevo sistema energético denominado "*Economía del Hidrógeno*". Para alcanzar este objetivo es necesario disponer de un método para la obtención de hidrógeno de forma limpia y renovable.

La electrólisis alcalina del agua es una tecnología sencilla y probada para la producción de hidrógeno de forma limpia y renovable. Sin embargo, su baja eficiencia es una de las principales desventajas para su uso extendido a nivel industrial. Uno de los aspectos causantes de esta baja eficiencia es el sobrepotencial necesario para que se produzca la reacción de evolución de hidrógeno (REH) en el cátodo de la celda de electrólisis. Este sobrepotencial depende del material de electrodo, y aunque existen materiales con una elevada actividad catalítica para la REH, estos están basados en el uso de materiales nobles como el platino, cuyo elevado coste y escasez restringen su uso a gran escala.

En este contexto, la presente Tesis Doctoral pretende contribuir a la mejora de la eficiencia energética y el abaratamiento de costes de la electrólisis alcalina del agua, como vía para la producción de hidrógeno, mediante el desarrollo de materiales de cátodo basados en níquel, material más económico y disponible que los metales nobles.

Con el níquel como material base, el aumento de la actividad catalítica de un electrodo se puede realizar fundamentalmente por dos vías: mediante la aleación de níquel con otros materiales con los que se produzca un efecto sinérgico entre sus propiedades catalíticas o mediante el uso de electrodos con una elevada superficie específica (electrodos porosos). Con la finalidad de combinar ambas estrategias para la obtención de materiales de electrodo más activos para la REH que los empleados comúnmente en la electrólisis alcalina industrial, en la Tesis Doctoral se han desarrollado electrodos porosos basados en níquel y aleaciones de níquel con cobalto y molibdeno, mediante dos técnicas distintas de electrodeposición a alta densidad de corriente. Con la primera de las técnicas, se obtienen electrodos macroporosos mediante la electrodeposición con una plantilla dinámica formada por las burbujas de hidrógeno generadas de forma simultánea al proceso de electrodeposición. La segunda técnica emplea una plantilla de otro material, Cobre, para obtener la estructura de depósito deseada, en este caso en forma de espuma tridimensional.

## RESUMEN

La caracterización superficial de los depósitos obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido y microscopía láser confocal ha permitido observar las características de los depósitos generados mediante las dos diferentes técnicas así como estudiar la influencia de ciertos parámetros en la formación de la plantilla de cobre.

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 sintetizados la REH ha tenido lugar mediante el mecanismo de Volmer-Heyrovsky, siendo la etapa de desorción electroquímica la que determina la velocidad global del proceso.

Los mejores materiales de cátodo han sido caracterizados a partir de curvas de descarga y tests galvanostáticos en condiciones que simulan la electrólisis alcalina industrial. El uso de alguno de los electrodos porosos desarrollados basados en aleaciones de Ni con Co y Mo, permite reducir el consumo energético de la producción de hidrógeno en comparación con los electrodos de níquel liso comerciales.

# Resum

---

El sistema energètic actual, basat fonamentalment en la utilització de combustibles fòssils és un sistema no sostenible i es fa necessària la recerca de noves alternatives energètiques. L'hidrogen és un vector energètic idoni per esdevenir el combustible del futur, amb el que es crearà un nou sistema energètic denominat "*Economia de l'Hidrogen*". Per assolir aquest objectiu és necessari disposar d'un mètode per a l'obtenció d'hidrogen de forma neta i renovable.

L'electròlisi alcalina de l'aigua és una tecnologia senzilla i provada per a la producció d'hidrogen de forma neta i renovable. No obstant això, la seua baixa eficiència és un dels principals desavantatges per al seu ús a nivell industrial. Un dels aspectes causants d'aquesta baixa eficiència és el sobrepotencial necessari perquè es produísca la reacció d'evolució de l'hidrogen (REH) al càtode de la cel·la d'electròlisi. Aquest sobrepotencial depèn del material d'elèctrode, i encara que existeixen materials amb una elevada activitat catalítica per a la REH, aquests estan basats en l'ús de materials nobles com el platí, el cost i l'escassetesa del qual restringeixen el seu ús a gran escala.

En aquest context, la present Tesi Doctoral pretén contribuir a la millora de la eficiència energètica i l'abaratiment de costos de l'electròlisi alcalina de l'aigua, com a via per a la producció d'hidrogen, mitjançant el desenvolupament de materials de càtode basats en níquel, material més econòmic i disponible que els metalls nobles.

Amb el níquel com a material base, l'augment de l'activitat catalítica d'un elèctrode es pot realitzar fonamentalment per dos vies: mitjançant l'aliatge de níquel amb altres materials amb els que es produeix un efecte sinèrgic entre les seues propietats catalítiques o per mitjà de l'ús d'elèctrodes amb una elevada superfície específica (elèctrodes porosos). Amb la finalitat de combinar ambdues estratègies per a l'obtenció de materials d'elèctrode més actius per a la REH que els emprats comunament en l'electròlisi alcalina industrial, en la Tesi Doctoral s'han desenvolupat elèctrodes porosos basats en níquel i aliatges de níquel amb cobalt i molibdè, mitjançant dos tècniques diferents d'electrodeposició a alta densitat de corrent. Amb la primera de les tècniques, s'obtenen elèctrodes macroporosos mitjançant l'electrodeposició amb una plantilla dinàmica formada per les bombolles d'hidrogen generades de forma simultània al procés d'electrodeposició. La segona tècnica emprava una plantilla d'altre material, coure, per obtenir l'estructura de depòsit desitjada, en aquest cas en forma d'espuma tridimensional.

## RESUM

La caracterització superficial dels dipòsits obtinguts mitjançant microscòpia electrònica de rastreig i microscòpia làser confocal ha permès observar les característiques dels dipòsits generats mitjançant les dues diferents tècniques, així com estudiar la influència de certs paràmetres en la formació de la plantilla de coure.

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 l'electrocatalisi. A partir de l'estudi dels resultats obtinguts amb les dues tècniques ha sigut possible avaluar l'activitat catalítica intrínseca i aparent dels materials, així com el mecanisme de reacció. Sobre tots els materials sintetitzats la REH ha tingut lloc mitjançant el mecanisme de Volmer-Heyrovsky, on és l'etapa de desorció electroquímica la que determina la velocitat global del procés.

Els millors materials de càtode han sigut caracteritzats a partir de corbes de descàrrega i tests galvanostàtics en condicions que simulen l'electròlisi alcalina industrial. L'ús d'algun dels elèctrodes porosos desenvolupats basats en aliatges de Ni amb Co i Mo, permet reduir el consum energètic de la producció d'hidrogen en comparació amb els elèctrodes de níquel llis comercials.

# Abstract

---

The current energy system, based basically on the use of fossil fuels is a non-sustainable system and the research for new energy alternatives is necessary. Hydrogen is an ideal energy carrier to become the future fuel, creating a new energy system called "*Hydrogen Economy*". To achieve this aim a method for producing hydrogen in a clean and renewable way is necessary to have.

Alkaline water electrolysis is a simple and proven technology for hydrogen production in a clean and renewable way. However, its low efficiency is a major disadvantage for its widespread use. One of the aspects which causes this low efficiency is the overpotential required for the hydrogen evolution reaction (HER) at the cathode of an electrolysis cell. This overpotential depends on the electrode material, and although there are materials with high catalytic activity for HER, these are based on the use of noble materials such as platinum, whose high cost and scarcity restrain their use on a large scale.

In this context, this Doctoral Thesis aims to contribute to the energy efficiency improvement and the cost reduction of alkaline water electrolysis, as a means of hydrogen production, through the development of cathode materials based on nickel, a material more economic and available than the noble metals.

With nickel as base material, increasing the catalytic activity of an electrode can be performed basically in two ways: by alloying nickel with other materials in order to obtain a synergistic effect between their catalytic properties or by using electrodes with a high surface area (porous electrodes). In order to combine both strategies to obtain electrode materials more active towards the HER than those commonly employed in industrial alkaline electrolysis, in this Doctoral Thesis, porous electrodes based on nickel and nickel alloys with cobalt and molybdenum have been developed by using two different techniques of high current density electrodeposition. With the first one, macroporous electrodes are obtained by electrodeposition with a dynamic template formed by hydrogen bubbles generated simultaneously to the electrodeposition process. The second technique uses a template of another material, copper, for the desired deposit structure, a tridimensional foam.

The surface characterization of the obtained deposits by scanning electron microscopy and confocal laser microscopy has allowed observing the characteristics of the generated deposits by the two different techniques and studying the influence of certain parameters on the formation of the copper template.

## ABSTRACT

The developed electrodes have been preliminarily characterized by means of polarization curves steady state and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The EIS technique has permitted us to determine the roughness factor of the fabricated cathodes, a key parameter in electrocatalysis. From the obtained results from both techniques it has been possible to evaluate the intrinsic and apparent catalytic activities and the reaction mechanism. The HER takes place on all the synthesized materials following the Volmer-Heyrovsky mechanism, being the electrochemical desorption the rate determining step.

The best cathode materials have been characterized by hydrogen discharge curves and galvanostatic tests in conditions simulating industrial alkaline electrolysis. The use of any of the developed Ni-based porous electrodes alloys with Co and Mo, reduces the energy consumption of hydrogen production compared to smooth commercial nickel electrodes.