



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

TRABAJO FIN DE GRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

**CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS
DE NÍQUEL DOPADOS CON
NANOPARTÍCULAS DE PALADIO
PARA LA OBTENCIÓN DE HIDRÓGENO**

AUTOR: ILDEFONSO BAÑULS ESCRIG

TUTOR: VALENTÍN PÉREZ HERRANZ

COTUTORA: EMMA MARÍA ORTEGA NAVARRO

Diciembre 2017



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

AGRADECIMIENTOS

Es aquí, precisamente aquí, en estas líneas, donde realmente ves lo que has hecho y cómo ha ido todo. Intentas condensar una etapa en uno o dos párrafos y la mayoría de las cosas que te vienen a la cabeza no se pueden escribir. Solo puedes dar las gracias a toda la gente con las que has compartido esta experiencia y que ha formado, forma y espero, forme parte, a partir de ahora, de un “diferente” día a día.

En primer lugar, agradecer a mis tutores Emma María Ortega Navarro y Valentín Pérez Herranz, el apoyo y la ayuda que me han ofrecido en la realización de este trabajo, sobre todo en los días más próximos a la entrega.

También quisiera agradecer a mis amigos con los que he compartido el día a día en la universidad, ya que sin ellos, esto no habría sido ni parecido. Además de la formación, esta gente es lo mejor que me llevo de la universidad.

Y por último, y en especial, querría darle las gracias a mi familia. Por aguantarme en los momentos de frustración, por apoyarme en los de incertidumbre y por brindarme la oportunidad de poder estudiar.



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

RESUMEN

El sistema energético mundial está basado en los combustibles fósiles, y éstos conllevan graves problemas de contaminación además de ser fuentes de energía no renovables. Una de las nuevas alternativas energéticas es el hidrógeno. El hidrógeno es un vector energético idóneo para convertirse en el combustible del futuro. Con la creación de un sistema energético basado en el hidrógeno denominado “Economía del hidrógeno” se conseguiría energía de forma limpia y renovable.

La electrólisis alcalina del agua es una tecnología sencilla y es una forma fácil de obtener hidrógeno de manera limpia y renovable. Sin embargo, debido a su baja eficiencia y su alto coste no se utiliza masivamente a nivel industrial. Uno de los aspectos negativos es el alto sobrepotencial necesario para que se produzca la reacción de evolución de hidrógeno en el cátodo de la celda de electrólisis. Este sobrepotencial depende del material del electrodo, y aunque se utilizan metales nobles con alta conductividad como el platino, éstos tienen un coste muy elevado y ello no permite la implantación a gran escala.

En este contexto, el presente Trabajo de Fin de Grado pretende contribuir a la mejora de la eficiencia energética de la celda electroquímica reduciendo el sobrepotencial de cátodo a partir de la electrodeposición de nanopartículas de paladio sobre electrodos de níquel para mejorar la actividad catalítica y disminuir la energía de activación de la reacción de producción de hidrógeno.

Con este fin, se han caracterizado 3 electrodos, antes y después de la deposición de paladio, para ver el efecto de éste en el sistema. Por una parte, se ha caracterizado la superficie de los electrodos mediante las técnicas de microscopía láser confocal y la microscopía de barrido de emisión de campo, FESEM con acoplamiento de microanálisis EDX para analizar su composición. Por otra parte, los electrodos se han caracterizado electroquímicamente mediante la obtención de curvas de polarización de estado estacionario y por espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), para obtener los parámetros cinéticos de la reacción y poder calcular si realmente se mejora el proceso con la adición de Pd sobre los electrodos de níquel.

Al analizar los resultados obtenidos, se observa que el paladio, en efecto, disminuye la energía de activación (reducciones de hasta el 80%, para el mejor electrodo obtenido depositando el paladio mediante una rampa de intensidad) de la reacción de producción de hidrógeno mejorando así la eficiencia energética del proceso.

Palabras clave: hidrógeno, electrólisis, electroquímica, electrodo, níquel, paladio, caracterización, energía de activación.

ABSTRACT

The global energy system is based on fossil fuels, and these entail serious problems of pollution, in addition to being sources of non-renewable energy. One of the new energy alternatives is hydrogen. Hydrogen is an energy carrier suitable to become the fuel of the future. With the creation of an energy system based on so-called “Hydrogen economy” would get power clean and renewable.

Alkaline electrolysis of water is a simple technology and is an easy way of obtaining hydrogen from clean and renewable way. However, due to their low efficiency and high cost not used massively at the industry level. One of the negative aspects in the necessary high overpotential for hydrogen evolution reaction at the cathode for the electrolysis cell. This overpotential depends on the electrode material, and though noble metals with high conductivity such as Platinum are used, these have high cost and this does not allow implementation on a large scale.

In this context, the present end of degree work aims to contribute to the improvement of the energy efficiency of the electrochemical cell by reducing the overpotential of the cathode electrodeposition of Palladium deposit upon nickel electrodes to enhance the catalytic activity and decrease the activation energy of the reaction of hydrogen production.

To this end, 3 electrodes has been characterized before and after the deposition of Palladium, to see their effect in the system. One the one hand, the surface of the electrodes was characterized by confocal laser microscopy techniques and field emission scanning microscopy, FESEM with EDX microanalysis coupling to analyse its composition. On the other hand, the electrodes have been characterized electrochemically by obtaining steady-state polarization curves and by electrochemically impedance spectroscopy (EIS), to obtain the kinetic parameters of the reaction and to be able to calculate if the process is really improved with the addition of Pd on the nickel electrodes.

When analysing the obtained results, it is observed that the palladium, in fact, decreases the activation energy (reductions of up to 80%, for the best electrode obtained by depositing the palladium by means of an intensity ramp) of the hydrogen production reaction improving thus the energetic efficiency of the process.

Keywords: hydrogen, electrolysis, electrochemistry, electrode, nickel, palladium, characterization, activation energy.

RESUM

El sistema energètic mundial està basat en els combustibles fòssils, i estos comporten greus problemas de contaminació a més de ser fonts d'energia no renovables. Una de les noves alternatives energètiques és l'hidrogen. L'hidrogen és un vector energètic idoni per a convertir-se en el combustible del futur. Amb la creació d'un sistema energètic basat en l'hidrogen denominat "Economia de l'hidrogen" s'aconseguirà energia de forma neta i renovable.

L'electròlisi alcalina de l'aigua és una tecnologia senzilla i és una forma fàcil d'obtindre hidrogen de manera neta i renovable. No obstant això, a causa de la seua baixa eficiència i el seu alt cost no s'utilitza massivament a nivel industrial. Un dels aspectos negatius és l'alt sobrepotencial necessari perquè es produïska la reacció d'evolució d'hidrogen en el càtode de la cel·la d'electròlisi. Aquest sobrepotencial depén del material de l'electrode, i encara que s'utilitzen metalls nobles amb alta conductivitat com el platí, aquests tenen un cost molt elevat y això no permet la implantació a gran escala.

En aquest context, el present Treball de Fi de Grau pretén contribuir a la millora de l'eficiència energètica de la cel·la electroquímica reduint el sobrepotencial de càtode a partir de l'electrodeposició de nanopartícules de pal·ladi sobre electrodes de níquel per a millorar l'activitat catalítica i disminuir l'energia d'activació de la reacció de producció d'hidrogen.

Amb aquest fi, s'han caracteritzat 3 electrodes, abans i després de la deposició de pal·ladi per a veure l'efecte d'aquest en el sistema. D'una banda, s'ha caracteritzat la superfície dels electrodes per mitjà de les tècniques de microscopia làser confocal i la microscopia d'agranat d'emissió de camp, FESEM amb adaptament de microanàlisi EDX per a analitzar la seua composició. D'altra banda, els electrodes s'han caracteritzat electroquímicament per mitjà de l'obtenció de curves de polarització en estat estacionari i per espectroscopia de impedància electroquímica (EIS), per a obtindre els paràmetres cinètics de la reacció i així poder calcular si realment es millora el procés amb l'addició de Pd sobre els electrodes de níquel. A l'analitzar els resultats obtinguts, s'observa que el pal·ladi, en efecte, disminueix l'energia d'activació (reduccions de fins el 80%) de la reacció de producció d'hidrogen millorant així l'eficiència energètica del procés.

Paraules clau: hidrogen, electròlisi, electroquímica, electrode, níquel, pal·ladi, caracterització, energia de activació.



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA



ÍNDICE

- **DOCUMENTOS CONTENIDOS EN EL TFG**

- Memoria
- Presupuesto

- **MEMORIA**

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

- 1.1.- Sistema energético actual
- 1.2.- Problemática del sistema energético actual
 - 1.2.1.- Contaminación y calentamiento global
 - 1.2.2.- Agotamiento de los combustibles fósiles
 - 1.2.3.- Conflictos socio-económicos a nivel global
- 1.3.- Hidrógeno como combustible alternativo
- 1.4.- Economía del hidrógeno
 - 1.4.1.- Producción y obtención de hidrógeno
 - 1.4.1.1.- Producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles
 - 1.4.1.2.- Producción de hidrógeno a partir de fuentes de energía renovables
- 1.5.- Aplicaciones del hidrógeno
 - 1.5.1.- Aplicaciones convencionales
 - 1.5.2.- Aplicaciones energéticas

CAPÍTULO 2. ELECTRÓLISIS ALCALINA DEL AGUA

- 2.1.- Introducción
- 2.2.- Analogía eléctrica de las celdas de electrólisis
- 2.3.- Aspectos termodinámicos
 - 2.3.1.- Potencial de celda teórico
 - 2.3.2.- Eficiencia de la celda
- 2.4.- Aspectos cinéticos
- 2.5.- Electrodo, electrocatalizadores, electrolito y aditivos
- 2.6.- Electrocatálisis. Métodos para reducir el sobrepotencial de electrodo
 - 2.6.1.- Aumento del área de la superficie del electrodo
 - 2.6.2.- Materiales catódicos



CAPÍTULO 3. OBJETIVOS

CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

- 4.1.- Preparación de los electrodos
 - 4.1.1.- Material de sustrato
 - 4.1.2.- Pretratamiento del sustrato
 - 4.1.3.- Preparación de electrodos de alta superficie mediante deposición de níquel a altas densidades de corriente
 - 4.1.4.- Dopado de los electrodos con partículas de paladio
- 4.2.- Caracterización de los electrodos
 - 4.2.1.- Caracterización superficial
 - 4.2.1.1.- Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, FESEM acoplada a microanálisis EDX (morfología y composición)
 - 4.2.1.2.- Microscopía láser confocal (morfología 3D)
 - 4.2.2.- Caracterización electroquímica
 - 4.2.2.1.- Disolución de trabajo
 - 4.2.2.2.- Curvas de polarización de estado estacionario
 - 4.2.2.3.- Espectroscopía de impedancia electroquímica(EIS)

CAPÍTULO 5. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

- 5.1.- Síntesis del electrodo de níquel puro
 - 5.1.1.- Caracterización superficial
 - 5.1.2.- Caracterización electroquímica
 - 5.1.2.1.- Curvas de polarización de estado estacionario
 - 5.1.2.2.- Espectroscopía de impedancia electroquímica
- 5.2.- Síntesis del electrodo de aleación de níquel y paladio
 - 5.2.1.- Caracterización superficial
 - 5.2.2.- Caracterización electroquímica
 - 5.2.2.1.- Curvas de polarización de estado estacionario
 - 5.2.2.2.- Espectroscopía de impedancia electroquímica
- 5.3.- Efecto del paladio en los electrodos sintetizados

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

CAPÍTULO 7. BIBLIOGRAFÍA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

- **PRESUPUESTO**

- **Consideraciones previas**
- **Presupuesto**
- **Resumen del presupuesto**



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

MEMORIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA



- **MEMORIA**

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

- 1.1.- Sistema energético actual
- 1.2.- Problemática del sistema energético actual
 - 1.2.1.- Contaminación y calentamiento global
 - 1.2.2.- Agotamiento de los combustibles fósiles
 - 1.2.3.- Conflictos socio-económicos a nivel global
- 1.3.- Hidrógeno como combustible alternativo
- 1.4.- Economía del hidrógeno
 - 1.4.1.- Producción y obtención de hidrógeno
 - 1.4.1.1.- Producción de hidrógeno partir de combustibles fósiles
 - 1.4.1.2.- Producción de hidrógeno a partir de fuentes de energía renovables
 - 1.5.- Aplicaciones del hidrógeno
 - 1.5.1.- Aplicaciones convencionales
 - 1.5.2.- Aplicaciones energéticas

CAPÍTULO 2. ELECTRÓLISIS ALCALINA DEL AGUA

- 2.1.- Introducción
- 2.2.- Analogía eléctrica de las celdas de electrólisis
- 2.3.- Aspectos termodinámicos
 - 2.3.1.- Potencial teórico de celda
 - 2.3.2.- Eficiencia de la celda
- 2.4.- Aspectos cinéticos
- 2.5.- Electroodos, electrocatalizadores, electrolitos y aditivos
- 2.6.- Electrocatálisis. Métodos para la reducción del sobrepotencial de electrodo
 - 2.6.1.- Aumento del área de la superficie del electrodo
 - 2.6.2.- Materiales catódicos

CAPÍTULO 3. OBJETIVOS

CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

- 4.1.- Preparación de los electroodos
 - 4.1.1.- Material de sustrato
 - 4.1.2.- Pretratamiento del sustrato
 - 4.1.3.- Preparación de electroodos de alta superficie mediante deposición de níquel a altas densidades de corriente
 - 4.1.4.- Dopado de los electroodos con partículas de paladio



- 4.2.- Caracterización de los electrodos
 - 4.2.1.- Caracterización superficial
 - 4.2.1.1.- Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, FESEM acoplada a microanálisis EDX (morfología y composición)
 - 4.2.1.2.- Microscopía láser confocal (morfología 3D)
 - 4.2.2.- Caracterización electroquímica
 - 4.2.2.1.- Disolución de trabajo
 - 4.2.2.2.- Curvas de polarización de estado estacionario
 - 4.2.2.3.- Espectroscopía de impedancia electroquímica(EIS)

CAPÍTULO 5. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

- 5.1.- Síntesis del electrodo de níquel puro
 - 5.1.1.- Caracterización superficial
 - 5.1.2.- Caracterización electroquímica
 - 5.1.2.1- Curvas de polarización de estado estacionario
 - 5.1.2.2.- Espectroscopía de impedancia electroquímica
- 5.2.- Síntesis del electrodo de aleación de níquel y paladio
 - 5.2.1.- Caracterización superficial
 - 5.2.2.- Caracterización electroquímica
 - 5.2.2.1.- Curvas de polarización de estado estacionario
 - 5.2.2.2.- Espectroscopía de impedancia electroquímica
- 5.3.- Efecto del paladio en los electrodos sintetizados

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

CAPÍTULO 7. BIBLIOGRAFÍA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1.- Sistema energético actual

El sistema energético actual está condicionado por el alto nivel de vida de los países desarrollados, los cuáles necesitan grandes cantidades de energía para sostenerse. Todo el consumo doméstico, que crece cada vez más, sumado al alto consumo de energía para el funcionamiento de la industria, requiere aportes energéticos cada vez mayores. La creciente industrialización en el sudeste asiático (India, China, etc...) está provocando un crecimiento de la demanda energética que se añade a la de Europa y EE.UU.

A lo largo del siglo XX, la búsqueda y creación de energía por cualquier método era sinónimo de avance y progreso, dejando totalmente de lado las consecuencias que podrían acarrear sobre el medio ambiente estas formas de producción de energía. No fue hasta la década de los 80 cuando los organismos internacionales procuraron y advirtieron el gran problema de la contaminación medioambiental y de los recursos energéticos no renovables. Se aplicaron políticas poco restrictivas en cuanto a la producción y a la prevención de emisiones nocivas a la atmósfera. Estas políticas han sido yendo modificadas con tonos más restrictivos y más ecológicos para el mayor cuidado del entorno.

Las principales fuentes de energía han sido y son en la actualidad los combustibles fósiles como el petróleo, el carbón y el gas natural, los cuales representan el 86,3 % de la producción mundial de energía (2014). En contraposición, se encuentran en un segundo plano las energías renovables, aportando un reducido porcentaje de la energía mundial (no superan el 5 % de la producción de energía mundial). [1]

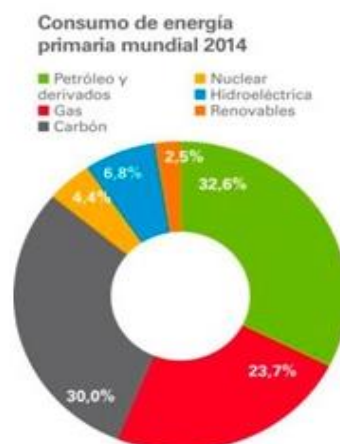


Figura 1.1. Consumo mundial de las diferentes fuentes de energía

Esta distribución es ligeramente diferente cuando la analizamos en distintos puntos del mundo, aunque se cumple en todos ellos el gran predominio de los combustibles fósiles sobre el resto de alternativas energéticas.

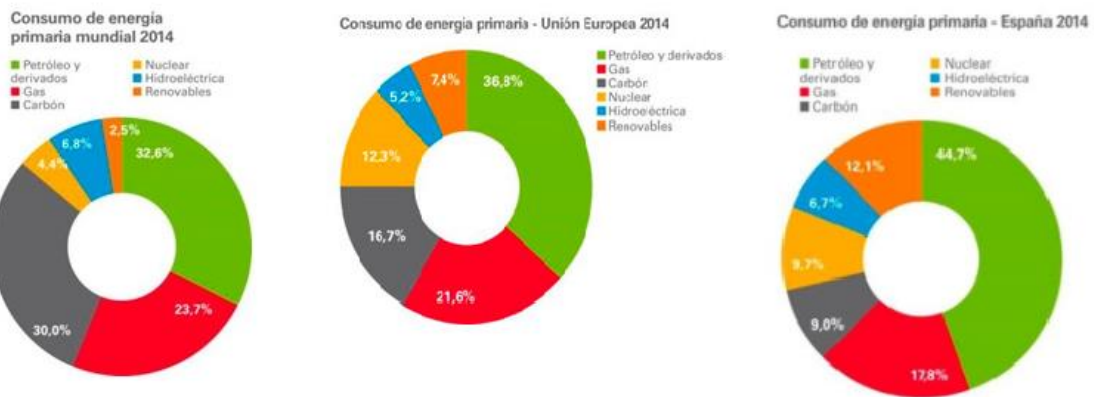


Figura 1.2. Comparativa de la distribución del consumo de energía primaria

Como se observa en la figura 1.2, en Europa (36,3%) y en España (44,7%) se consume más petróleo que en la media mundial (32,6%), pero también está muy favorecido el empleo de fuentes de energía renovables, superando notablemente la media de consumo mundial de este tipo de fuente de energía. En Europa, las energías renovables representan el 7,4% del consumo de energía y en España alcanzan el 12,1%. [1]

1.2.- Problemática del sistema energético actual

El actual sistema energético basado en los combustibles fósiles está pasando, especialmente en estas últimas dos décadas, una época de transformación a nivel global debido a diversos factores como pueden ser la contaminación atmosférica y el consiguiente calentamiento global, la escasez y agotamiento de los combustibles fósiles y la cada vez mayor tensión internacional en acuerdos de protección medioambiental para frenar la producción masiva de energía y su inherente contaminación.

1.2.1.- Contaminación y calentamiento global

Uno de los principales motivos de esta transformación del sistema de producción energética es la contaminación debida a éste. La producción de energía basada en combustibles fósiles arroja sobre la atmósfera grandes cantidades de sustancias nocivas que contribuyen al crecimiento del efecto invernadero y a la destrucción de la capa de ozono, así como otros efectos como la lluvia ácida y el smog fotoquímico. El cambio

climático es una realidad y se ha visto un crecimiento notable en la temperatura media (aproximadamente 2°C) de la Tierra en los últimos 1000 años. El desarrollo masivo de la industria y la producción sin barreras ecológicas y medioambientales durante más de la mitad del siglo XX ha contribuido en gran parte a llegar a esta situación, ya que en los últimos 100 años se ha incrementado en más de medio grado la temperatura terrestre. [2]

En el siguiente gráfico podemos observar el crecimiento de la temperatura media global en los dos últimos siglos.

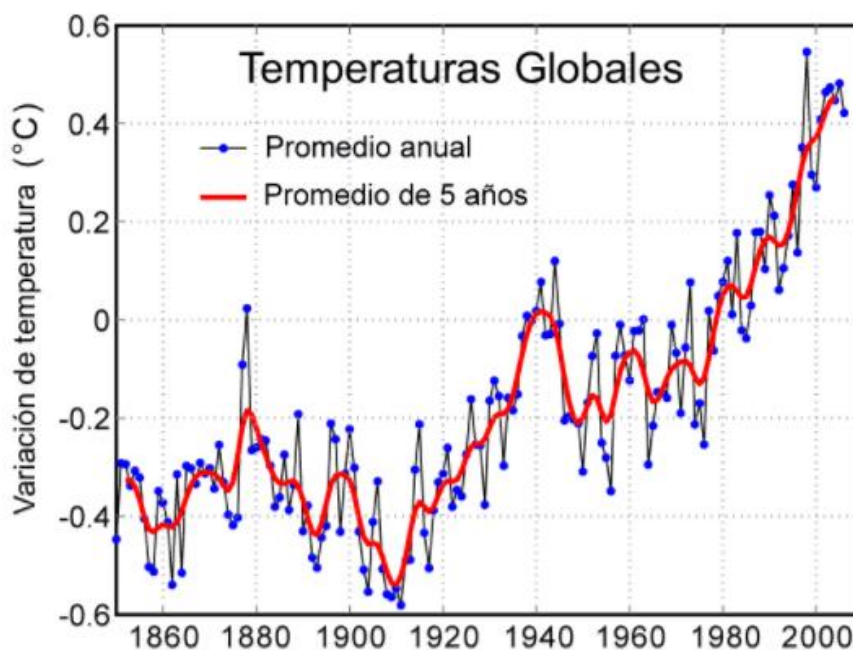


Figura 1.3. Aumento de las temperaturas globales en los dos últimos siglos

Este incremento es debido principalmente al crecimiento de las concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmósfera. Los principales gases que participan en este efecto son el dióxido de carbono (CO_2), el monóxido de carbono (CO), el metano (CH_4), el óxido nitroso (N_2O) y los CFC, que actúan análogamente a los cristales de un invernadero, dejando pasar la radiación solar ultravioleta y reteniendo la radiación infrarroja procedente de la superficie terrestre, aumentando así la temperatura media del planeta. [3]

El aumento de la temperatura conlleva graves peligros a medio y largo plazo como la subida del nivel del mar, inestabilidades climáticas que provoquen catástrofes naturales como huracanes, sequías extremas y alteraciones notables en las precipitaciones. Debido a estos problemas, se alterarán los estados de la fauna y la flora con la consiguiente extinción de especies.

La industrialización alrededor de todo el mundo y la producción de estas industrias sin atender las necesidades medioambientales han modificado en gran medida las condiciones de la atmósfera, aumentando notablemente la concentración de los gases de efecto invernadero. En el siguiente gráfico podemos observar el crecimiento de estas concentraciones a lo largo de las últimas décadas. [4]

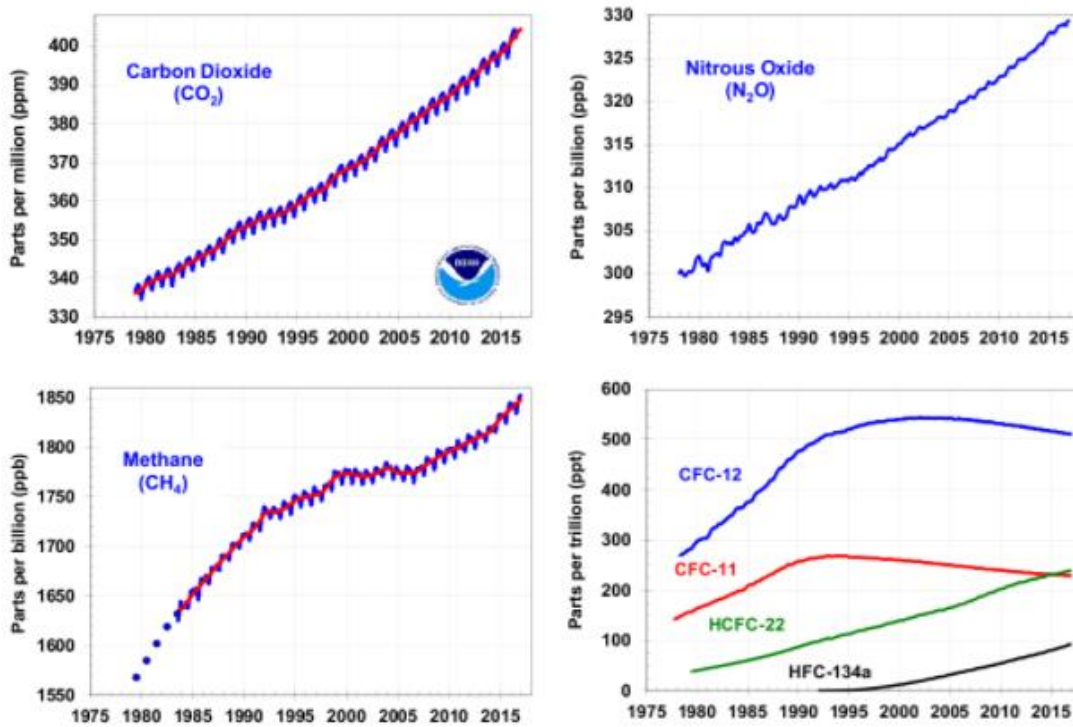


Figura 1.4. Evolución de las concentraciones de los gases de efecto invernadero en la atmósfera

Desde el año 1979 hasta la actualidad, se han organizado múltiples cumbres internacionales del clima para tratar de frenar el cambio climático. Las previsiones sobre el clima en el futuro no son nada alentadoras, ya que se estima que la temperatura global continuará incrementándose de manera notable, entre 2,6°C y 4,8°C, si no se aplican grandes restricciones a las emisiones de gases de efecto invernadero. [3,5]

1.2.1.- Agotamiento de los combustibles fósiles

La producción industrial a escala mundial y la automoción está agotando las reservas de combustibles fósiles a un ritmo notable. Teniendo en cuenta que la naturaleza de este tipo de recursos es muy poco renovable (el mundo consume en un año la cantidad de combustible que tarda en producir la naturaleza en un millón de años), estamos ante un grave problema energético a largo plazo.

Si analizamos los combustibles fósiles por separado, podemos encontrar diferencias significativas y determinar el grado de agotamiento que sufren. Con respecto al carbón, es el combustible fósil más “antiguo”, se utiliza desde la segunda revolución industrial en el siglo XVIII. Sus reservas siguen en buen estado y no están concentradas geográficamente, por lo que no se prevé un problema a nivel de suministro en un corto/medio plazo.

El gas natural, cuyo desarrollo tecnológico para la implementación en sistemas de producción y abastecimiento de energía se produjo en la segunda mitad del siglo XX, se ha visto afectado por una fuerte demanda en las últimas décadas ya que es eficiente y más limpio que el petróleo y el carbón. Las reservas de gas natural están concentradas geográficamente, esencialmente en Oriente Medio (39,9%) y Europa Oriental CEI (31,8%), lo que conlleva a un precio más elevado.

En cuanto al petróleo, es el combustible fósil más demandado en la actualidad. Se empezó a utilizar significativamente a partir de la aparición del motor de combustión interna a finales del siglo XIX. Existen yacimientos de petróleo alrededor de todo el mundo, pero las mayores reservas se encuentran concentradas geográficamente (Oriente Medio y en Europa Oriental y los territorios de la antigua URSS) lo que contribuye al aumento del precio de éste. Actualmente el petróleo se ha convertido de cierta manera en lo que representaba el oro en los siglos pasados. La devaluación o incremento del valor monetario varía en torno a la subida o bajada del precio del barril de crudo. La economía global está basada en la oferta y la demanda de este combustible fósil que se va agotando cada vez a un ritmo más rápido. [1,6]

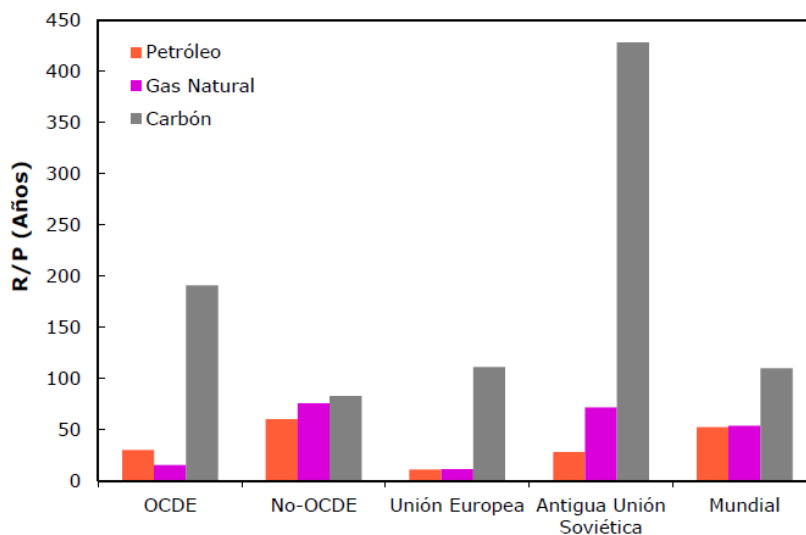


Figura 1.5. Relación de reservas –producción (R/P) de los combustibles fósiles por zonas

Los informes sobre el estado de la atmósfera en cuanto a niveles de gases de efecto invernadero, la creciente escasez de combustibles fósiles y el evidente cambio climático está llevando a las organizaciones internacionales y gobiernos a promover la producción

de energía de una forma más limpia, a encontrar y promocionar nuevas formas de obtención de energía renovables y favorables al medioambiente y a desarrollar proyectos de I+D en fuentes de energía alternativas.

1.2.3.- Conflictos socio-económicos a nivel global

Durante la segunda mitad del siglo XX, las industrias de los países desarrollados han producido y consumido energía a un ritmo vertiginoso. Todo esto sin atender, exceptuando la última década, a las graves consecuencias que acarrea este ritmo de producción sin ninguna prevención ni límite para las emisiones contaminantes al medio. Poco a poco la sociedad está concienciándose, gracias a la insistencia de la comunidad científica que ha conseguido hacerse oír entre los gobiernos e instituciones políticas en los últimos años, de la aguda situación que corre el planeta y es por ello por lo que cada vez más, se están creando leyes y normas que limitan los niveles de emisión de contaminantes a la atmósfera. Estas medidas afectan directamente a los productores de energía y a las industrias de todo el mundo, que ahora ven limitada su capacidad de producción por un asunto que antes no les era ningún problema. El conflicto surge en los países que están emergiendo económicamente ahora. Mientras los países más desarrollados han gozado de total libertad durante la casi totalidad del siglo XX con respecto a los límites de producción y emisión de contaminantes, (EE.UU, Canadá, Europa, Japón, etc...), los países cuya economía y potencial está creciendo notablemente ahora (India, China, Sudáfrica...) ven cuartada su libertad de producción al haberse regulado la emisión de contaminantes. Un problema mundial cuyos autores principales son aquellos mismos que han sacado beneficios. [8]

A parte del conflicto relacionado con los límites de emisiones contaminantes asociado al nivel de producción, existen conflictos socio-económicos relacionados con el abastecimiento/producción/venta de los principales combustibles fósiles. Las reservas de petróleo y gas natural se encuentran concentradas geográficamente en escasos puntos del planeta. Dada su gran importancia en la economía global, da a los poseedores de estas reservas un gran poder ya que pueden variar las condiciones del mercado y de la economía global. Tanto es así, que se han producido diferentes crisis económicas (crisis del petróleo 1973) y políticas con fuertes enfrentamientos entre países por el control de estas reservas (guerra del Golfo (1991) y guerra de Irak (2004)).[7]

La fuerte necesidad y dependencia de estos combustibles fósiles y las condiciones de exclusividad de propiedad de los mismos es si no, un motivo más para intentar buscar nuevas formas de producción de energía que sean más limpias, baratas, accesibles, eficientes y sobretodo renovables.

1.3.- Hidrógeno como combustible alternativo

El hidrógeno tiene unas características especiales que le convierten en el candidato más firme para ser el combustible del futuro. Se trata del elemento más abundante del universo constituyendo el 90% de la materia, además de ser el elemento más simple y ligero de todos los elementos conocidos. Se encuentra en fase gas a temperatura ambiente y es inodoro, incoloro, insípido y no es tóxico. El gran interés por el hidrógeno radica en su alta inflamabilidad y en su contenido energético por unidad de masa que aproximadamente triplica el de la gasolina, aunque la densidad energética en volumen que presenta es baja debido a su estado de agregación. [7]

La principal ventaja del hidrógeno es que su combustión solo produce agua, por lo que se evita cualquier problema de contaminación por efecto de emisiones de gases de efecto invernadero. Debido a esto, se postula como uno de los grandes candidatos para sustituir a los combustibles fósiles y todos los derivados del petróleo. Este hecho podría llevarse a cabo si el hidrógeno se encontrara como materia prima y no como producto de otros procesos que requieren recursos y energía, además de la falta de desarrollo de la tecnología de sistemas de abastecimiento e infraestructuras de distribución para su implantación. [9]

Uno de los grandes rasgos que hacen del hidrógeno el candidato a combustible del futuro es que ofrece la posibilidad de construir un ciclo energético cerrado y limpio. Con la separación de los elementos del agua (hidrógeno y oxígeno) mediante una electricidad proveniente de energías renovables, su almacenamiento, transporte, distribución y utilización en sistemas convencionales (motores de combustión interna o turbinas) o sistemas más desarrollados como las pilas de combustible, y devolviendo a la naturaleza la cantidad de agua que se habría utilizado al principio, se conseguiría dicho ciclo energético totalmente limpio, eficiente y renovable. [7]

Combinando las energías renovables para el aporte de energía en forma de electricidad, necesaria para llevar a cabo los procesos de obtención de hidrógeno, con la utilización de este hidrógeno formado para la obtención de energía mediante combustión directa (emite gases de efecto invernadero pero en una escala 10 veces menor que la de los combustibles fósiles) o mediante tecnología electroquímica que únicamente produciría agua, obtendríamos un sistema energético con garantías para el futuro.

El hidrógeno como vector energético puede abarcar una gama amplia de utilidades y aplicaciones debido a sus características, ya que es un combustible limpio, eficiente y versátil:

- La materia prima de la cual se obtiene es el agua, que está disponible en abundantes cantidades. Es totalmente renovable ya que en su combustión o como componente electroquímico da como producto vapor de agua o agua pura.



- Puede almacenarse en los tres estados de la materia. En estado gas para almacenar grandes cantidades. En estado líquido para su posible transporte, y por último en estado sólido, en forma de metal o hidruro, para dispositivos menores.
- Puede transformarse en diversas formas de energía a través de procesos como la combustión, la combustión catalítica, la hidruración o la conversión electroquímica.
- Es completamente compatible con el medio ambiente ya que no genera ningún contaminante, a excepción de pequeñas cantidades de NO_x si es quemado con aire y a altas temperaturas.
- Su potencial como combustible radica en su energía específica de combustión con un valor de 120 MJ/kg en comparación con 50 MJ/kg del gas natural o los 44,6 MJ/kg del petróleo.
- Puede ser transportado grandes distancias a través de tuberías o tanques de forma eficiente.

Con todos estos argumentos a favor, el hidrógeno puede convertirse en el combustible de un nuevo sistema energético mundial, pero para ello habrán de desarrollarse primero las tecnologías para que su utilización sea eficiente y accesible a todo el mundo, como lo está ahora la electricidad. Esta visión de futuro que intenta reemplazar los combustibles fósiles por el hidrógeno se le denomina “Economía del hidrógeno”. Esta visión requiere la resolución de temas tan importantes como el transporte, el almacenamiento, la distribución y la accesibilidad y funcionalidad del hidrógeno para predominar en el sistema energético global. [7,9]

1.4.- Economía del hidrógeno

La economía del hidrógeno, como visión de un futuro con un combustible eficiente, renovable, globalmente accesible y que respete el medio ambiente, debe superar todavía ciertas barreras de distinto ámbito. Las principales barreras de esta visión son las tecnológicas ya que aún no se han desarrollado a gran escala métodos de producción de hidrógeno que sean asequibles económicamente para la producción masiva, además de la necesidad que habría de adaptar todas las instalaciones energéticas (domésticas e industriales) y los sistemas de almacenamiento y distribución para este nuevo combustible. Por otra parte, se encuentran las barreras sociales y políticas ligadas a la dependencia económica del petróleo y de los combustibles fósiles en general que mueven el mundo. Los gobiernos y las principales instituciones políticas deberían adoptar y promover el uso de este combustible y el desarrollo de su tecnología para llegar a un sistema energético basado en el hidrógeno. Para que este hecho suceda, este sistema energético debe de ser económicamente viable y uno de los temas cruciales es el modo de obtención a partir de la materia prima (agua), de una forma eficiente y

limpia. Actualmente se llevan a cabo muchas investigaciones en el desarrollo de sistemas más eficientes y económicos para la producción de hidrógeno de una forma sostenible con la utilización de energías renovables, sin embargo a todos estos procesos aún les queda un largo camino de mejora tecnológica para que puedan ser competitivos con las tecnologías energéticas disponibles.

El sistema energético basado en el hidrógeno podría representarse de la siguiente forma:

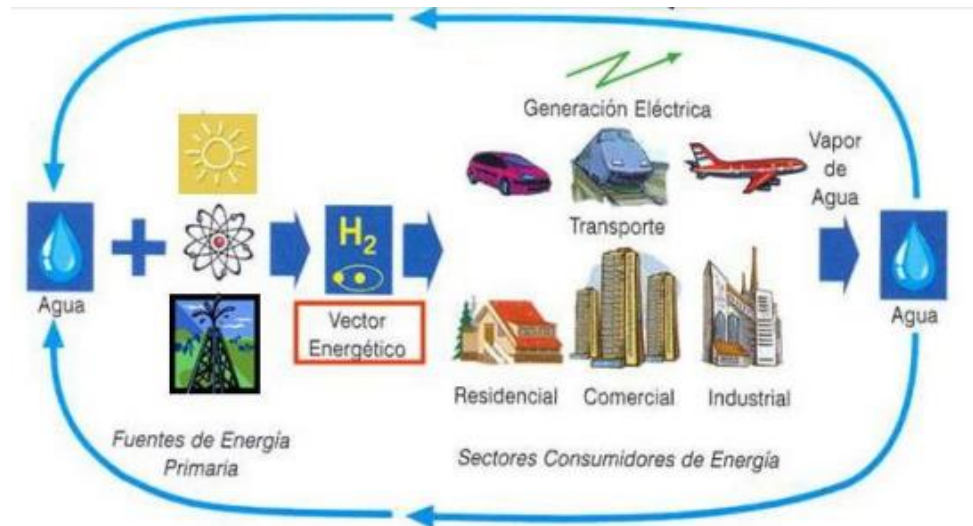


Figura 1.6. Sistema energético basado en el hidrógeno

1.4.1.- Producción y obtención de hidrógeno

La forma en la que se presenta el hidrógeno en la Tierra es molecular o iónica, la mayor parte del hidrógeno está combinado para formar agua, por lo que no podemos encontrar hidrógeno libre directamente. Éste se puede obtener mediante diversas técnicas que pueden ser combinadas utilizando combustibles fósiles o energías renovables.

En la actualidad, los sistemas de producción de hidrógeno son procesos ligados al reformado de gases de combustibles fósiles ya que los procesos de obtención de hidrógeno con la utilización de energías renovables aún no se han desarrollado lo suficiente como para obtener el producto deseado de una forma económicamente asequible.

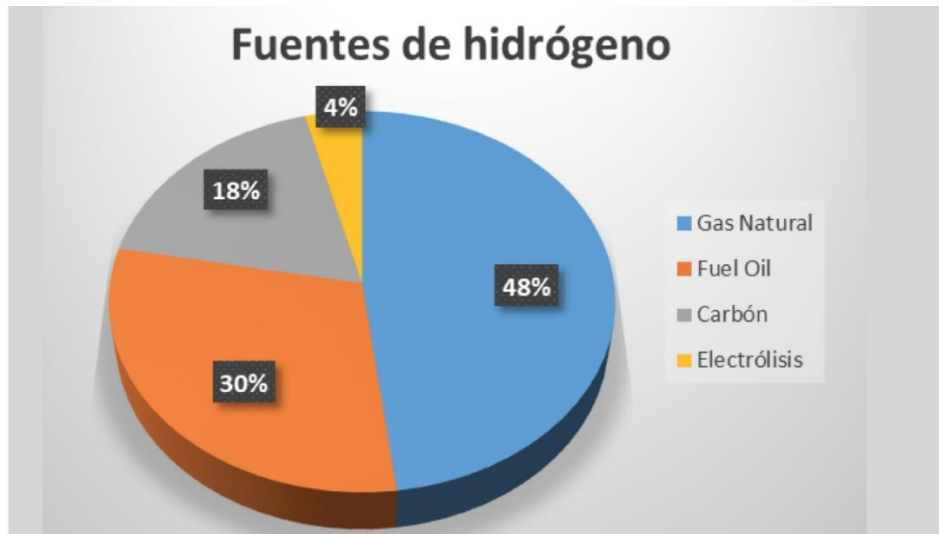


Figura 1.7. Fuentes de producción de hidrógeno a nivel global

Como se puede observar en la Figura 1.7., las principales fuentes de producción de hidrógeno son las basadas en la transformación de combustibles fósiles por lo que no se consigue el objetivo de que el hidrógeno sea un combustible totalmente renovable. La única alternativa renovable que se practica para la obtención de hidrógeno es la electrólisis pero apenas representa el 4% de la producción mundial.

1.4.1.1.- Producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles

La producción de hidrógeno a partir de los combustibles fósiles puede ser enfocada de dos formas distintas: su obtención a partir de los hidrocarburos que constituyen los combustibles fósiles o la utilización de estos como energía para separar las moléculas de agua.

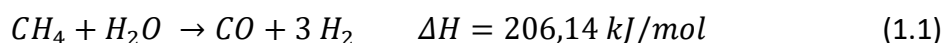
Los principales procesos de producción de hidrógeno a nivel global están basados en la utilización de combustibles fósiles como materia prima para su obtención. De hecho, el método más empleado actualmente es el reformado de gas natural con vapor. La producción de hidrógeno para uso energético podría ser perfectamente viable, con altas eficiencias y bajos costes, a partir del carbón, el gas natural y el petróleo. Sin embargo, esta idea estaría en contraposición a la idea de la “economía del hidrógeno” que pretende obtener hidrógeno como combustible de una forma renovable y limpia, por lo que la obtención mediante combustibles fósiles debe ser una transición hacia la producción de hidrógeno con energías renovables únicamente. Es necesaria esta transición para colocar al hidrógeno como un combustible competitivo a nivel usuario/industria ya que actualmente son muy escasos los puntos de repostaje con hidrógeno y son muy pocas las industrias que trabajan con hidrógeno como vector energético.

Podemos encontrar diferentes métodos para la producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles. Las principales técnicas son:

- **Reformado:**

El reformado con vapor de agua (SMR, Steam Methane Reforming) se puede aplicar a una amplia gama de hidrocarburos y alcoholes. El más utilizado debido a su disponibilidad y manejo es el gas natural. Se trata del proceso de obtención de hidrógeno más económico con un coste de producción de aproximadamente 0.80 €/kg H₂. [7,9]

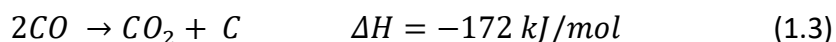
El proceso se puede dividir en tres etapas. La primera etapa corresponde al reformado catalítico del metano a elevada temperatura y presión ya que la reacción es endotérmica con una entalpía de reacción estándar de 206,14 kJ/mol. En esta reacción se produce un gas de síntesis formado por CO y H₂ (1.1).



Seguidamente se produce la reacción entre el CO y el H₂O (1.2) que da como producto H₂. El exceso de vapor de agua aumenta la conversión del gas de síntesis a hidrógeno.



A continuación, la conversión de CO en CO₂ y C (1.3.) con el objetivo de eliminar el CO ya que es nocivo y perjudicial para la salud.



La última etapa, la purificación, se realiza por adsorción a presión para eliminar metano, agua, CO₂, N₂ y CO, obteniendo hidrógeno con una pureza del 99.99%.

El reformado con vapor de agua de gas natural es un proceso viable dada su elevada eficiencia y su coste económico, además de su ya desarrollada tecnología para la producción de hidrógeno (SMR) y sus ya existentes infraestructuras para el transporte de gas natural hasta las plantas de producción. Esta forma de producción es buena a gran escala y de una forma centralizada, pero es difícilmente aplicable a un sistema de producción más distribuido. Una de las principales desventajas es la materia prima, ya que se trata de un combustible fósil, además de la emisión de CO₂, para el que habría que incluir un proceso de secuestro del mismo para evitar estas emisiones encareciendo el coste de producción. Es uno de los procesos viables para la transición hacia un sistema energético basado en el hidrógeno con utilización de energías renovables.

- **Oxidación parcial:**

No todos los hidrocarburos pueden ser descompuestos catalíticamente por el proceso de reformado, especialmente los hidrocarburos pesados. A partir de estos, se puede obtener hidrógeno mediante la oxidación parcial con oxígeno o con aire. También existe la alternativa de oxidar parcialmente el metano, produciendo así un gas de síntesis de CO e H₂.



Esta reacción compite con la de oxidación total:



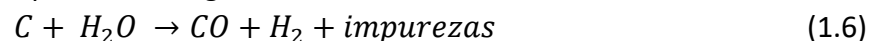
La reacción de oxidación parcial transcurre a temperaturas superiores a los 1300°C y a presiones de entre 3 y 10 MPa con tiempos cortos de residencia. Debido a la elevada presencia de monóxido de carbono en el gas obtenido, hay riesgo de deposición de carbonilla sobre los catalizadores con su consiguiente inhibición o desactivación, impidiendo así que la reacción continúe. Para evitar esta situación, el CO se puede eliminar oxidándolo para formar CO₂ o desplazándolo con agua para obtener más hidrógeno y dióxido de carbono.

La eficiencia real del proceso se encuentra alrededor del 70% y sus costes están en torno a 0.80€/kg H₂ ya que el coste de la materia prima es bajo. Una de las principales desventajas de este método es la elevada cota de emisión de CO₂. [10]

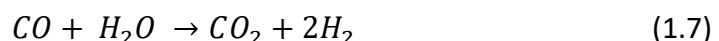
- **Gasificación del carbón:**

Este proceso consta de tres etapas: tratamiento del carbón a altas temperaturas para obtener gas de síntesis, conversión catalítica y purificación del hidrógeno obtenido.

Durante la primera etapa, se descompone químicamente el carbón a alta presión y temperatura, produciendo gas de síntesis:



En la segunda etapa, parte del CO del gas de síntesis se transforma en CO₂ mediante la siguiente reacción:



En cuanto a la viabilidad de este proceso para la producción a gran escala de hidrógeno, se ha de tener en cuenta la eficiencia del mismo, entre el 50-60%, y los costes de producción, alrededor de 1.30€/kg H₂.

Además, dentro de los procesos de gasificación, también se puede obtener hidrógeno mediante este proceso utilizando como materia prima la biomasa, que presenta unos costes de producción asequibles. [7,10]

1.4.1.2.- Producción de hidrógeno a partir de energías renovables

Como se ha comentado en el apartado 1.4, la producción de hidrógeno a partir de energías renovables es el objetivo de un sistema energético basado en este combustible consiguiendo un ciclo de obtención de energía totalmente limpio. Existen diversos métodos y procesos de obtención de hidrógeno utilizando únicamente energías renovables, sin embargo aún no están lo suficientemente desarrollados para ser competitivos a nivel de mercado, ni en coste ni en cantidad de producción. Mediante estas técnicas se consigue hidrógeno sin que a su vez se produzcan emisiones de gases de efecto invernadero. A continuación, se explicarán brevemente los procesos más relevantes de producción de hidrógeno a partir de energías renovables.

- Electrólisis:

La electrólisis se basa en la separación de los elementos que constituyen el agua, el hidrógeno y el oxígeno, mediante la aplicación de corriente eléctrica. La producción de hidrógeno que se obtenga mediante este proceso no sería invertida en la generación de electricidad, ya que se requiere una mayor cantidad de electricidad para producirlo que la que pueda generar este como combustible. Por ello, este proceso debe funcionar con alimentación eléctrica proveniente de otros medios, ya sea la generada mediante recursos fósiles o energías renovables. Desde el punto de vista medioambiental, la ruta ideal sería producir hidrógeno con electrólisis del agua utilizando como fuente principal de energía eléctrica una energía renovable y sostenible.

La electrólisis del agua era la técnica más común para producir hidrógeno hasta mediados del siglo XX, sin embargo, actualmente representa apenas un 5% de la producción mundial de hidrógeno. [10]

Dado que este Trabajo de Final de Grado está basado en la mejora de los electrodos de una celda electrolítica para obtener un mayor rendimiento en la producción de hidrógeno mediante esta técnica, ésta se explicará con más detalle en el siguiente capítulo.



- **Termólisis:**

La termólisis está basada en la descomposición del agua utilizando como vector energético las altas temperaturas (aproximadamente 2600K) que se dan durante este proceso. A esta temperatura y unas condiciones de presión atmosférica, la disociación de las moléculas de agua es de apenas el 4%. El grado de disociación está directamente relacionado con el aumento de la temperatura. Así, a una presión constante de 1 atm, se consigue un grado de disociación del 10% a 2800K, y del 64% a 3000K. [11]

Esta técnica, debido al elevado coste para poder conseguir este rango tan alto de temperaturas y para preparar las instalaciones con materiales que puedan resistir estas condiciones, no se desarrolla a gran escala.

- **Ciclos termoquímicos:**

Este proceso está basado en la descomposición química de la molécula de agua a altas temperaturas para obtener hidrógeno. Aunque las temperaturas que se alcanzan son menores que en el proceso de termólisis, las reacciones implicadas en estos procesos conllevan la utilización de sustancias corrosivas y peligrosas a estas temperaturas, por lo que no es una técnica que se utilice a nivel de producción industrial dada su baja practicidad.

En la actualidad existen 115 métodos de ciclos termoquímicos para la producción de hidrógeno, sin embargo, solo se ponen en práctica unos pocos ya que son más adecuados respecto al coste (número de reacciones, abundancia de los elementos, número de separaciones químicas, temperaturas del proceso, etc...) y al medio ambiente (toxicidad, reciclaje y tratamiento de residuos, etc...).

Los tipos de ciclos termoquímicos más utilizados son los ciclos de la familia del azufre (ciclo de Westinghouse, ciclo yodo-azufre), los ciclos de óxidos de metal volátil (óxido de zinc, óxido de cadmio) y los ciclos de óxidos de metal no volátil (óxido de cerio, óxido de hierro, sodio/manganeso, ferritas, etc...).

Las temperaturas de trabajo para que se den las reacciones van desde los 850°C del ciclo de yodo-azufre a los 2200°C del ciclo del óxido de hierro. [11,12]

Dado el alto nivel de corrosión de muchas de las reacciones a altas temperaturas, este método no es práctico y por ello solo se puede encontrar en plantas piloto o a niveles de laboratorios de investigación.

A continuación se explicará el método de ciclos termoquímicos más utilizado en la actualidad.

- **Ciclo azufre-yodo:**

En este método se aprovecha la energía en forma de calor que proviene de los procesos en plantas de energía nuclear, ya que se da a altas temperaturas, en torno a los 900°C. Esta técnica está basada en las siguientes reacciones:



La reacción 1.8 se da a temperaturas cercanas a los 120°C. A continuación, el ácido sulfúrico se descompone en agua, dióxido de azufre y oxígeno, según la reacción 1.9:



Como se puede observar en los datos de entalpía de la reacción 1.9, (endotérmica) se necesitan alcanzar temperaturas superiores a 850°C para la descomposición catalítica del ácido sulfúrico.

Por último, el ácido yodhídrico se descompone en hidrógeno y yodo a una temperatura en torno a los 300°C, siguiendo la reacción 1.10:



De esta forma se obtiene hidrógeno sin generar ningún tipo de residuo ambiental, se evita cualquier emisión de CO₂ u otro gas contaminante para el medio. Sin embargo, esta técnica solo está desarrollada a escala de laboratorio ya que se emplean ácidos altamente corrosivos (H₂SO₄ y HI) y tanto los costes de mantenimiento de tanques y reactores (actualmente no se conocen materiales resistentes a producciones a gran escala con estos ácidos combinados con altas temperaturas) como los riesgos que correrían los operarios al trabajar en estos serían notablemente altos. [7,11]

- **Fotocatálisis y fotoelectrólisis:**

Estas técnicas se sirven de la energía solar para producir el proceso de separación química de la molécula de agua en oxígeno e hidrógeno. Dicha separación se consigue sin emisiones contaminantes de ningún tipo y con energía limpia y renovable.

En el proceso de fotocatalisis se introduce un semiconductor fotocatalítico en agua para que permita favorecer el salto de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción cuando este es irradiado con luz, consiguiendo vacantes con cargas positivas en las bandas de valencia. El proceso pasa por oxidar los iones OH⁻ a O₂ y reducir los iones H⁺ a H₂. Para que esto suceda con éxito, el potencial de reducción del hidrógeno ha de ser menor a la energía de la banda



de conducción para que estos electrones situados en dicha banda puedan reducir el H^+ y obtener hidrógeno gas sobre la superficie del semiconductor. A su vez, el potencial de oxidación del hidrógeno es mayor que la energía de la banda de valencia por lo que los iones OH^- serán atraídos por las vacantes con cargas positivas produciendo oxígeno gas. [7,11]

Esta técnica no está en explotación debido al poco conocimiento que se tiene sobre ella en aspectos tan cruciales como los materiales óptimos para los semiconductores catalíticos, la cota de producción de hidrógeno y la velocidad de la misma, así como su eficiencia frente a otras técnicas disponibles. Sin embargo, por su carácter totalmente limpio (no hay ninguna emisión contaminante) y renovable (solo utiliza la energía de la luz solar), podría ser una de las técnicas con más futuro ya que no dependería de ningún otro tipo de energía. Por ahora, tiene un largo camino de investigaciones y desarrollo tecnológico por recorrer para poder convertirse en una alternativa real y competitiva de producir hidrógeno.

En cuanto a la fotoelectrólisis, se trata de un proceso electrolítico donde la energía aportada en forma de electricidad proviene de la radiación solar sobre el cátodo, excitando los electrones y venciendo la energía del *band-gap* (es necesario vencer este salto energético para la descomposición de la molécula de agua) y la resistencia del circuito. Esta técnica ofrece una eficiencia muy baja, de alrededor del 15%, y se está tratando de encontrar nuevas combinaciones de materiales para el cátodo para aumentar la eficiencia del proceso. [11]

- **A partir de biomasa:**

Partiendo de la biomasa como materia prima se puede obtener hidrógeno de dos formas distintas: por gasificación de la biomasa o por pirolisis, produciendo biocombustible líquido que posteriormente se reformará.

La gasificación de la biomasa se parece al proceso de gasificación del carbón con las pertinentes modificaciones en el reactor y el previo tratado de la biomasa antes del comienzo del proceso. La biomasa es tratada con vapor de agua a alta temperatura para producir un gas de síntesis formado por mezclas de hidrocarburos gaseosos, CO , CO_2 , alquitrán y vapor de agua. Además, también se producen residuos como carbón y cenizas. Parte de estos residuos se gasifican y otra parte se emplea para producir energía calorífica por medio de un proceso de combustión.

La gasificación de la biomasa se produce a una temperatura de $1400^\circ C$ y se obtiene hidrógeno de una pureza bastante alta. Durante la gasificación, los hidrocarburos y el carbón son oxidados parcialmente para obtener CO y H_2 . Posteriormente se hace reaccionar con agua para producir una oxidación total y obtener CO_2 y más hidrógeno.

Por otra parte, el proceso de pirolisis de la biomasa se basa en aportar energía calorífica sin presencia de agua para obtener biocombustible líquido además de producirse cenizas y gases. Este proceso se realiza a temperaturas cercanas a los 500°C. El combustible obtenido se reforma con vapor de agua y con la ayuda de un catalizador de níquel y seguidamente, mediante una reacción por etapas se convierte el CO en CO₂.

Los procesos tanto de gasificación como de pirolisis de la biomasa, no son utilizados a nivel industrial debido a su baja eficiencia (gasificación 45%, pirolisis 55%) y al elevado coste de producción con respecto otras técnicas de producción de hidrógeno. La biomasa, actualmente, puede ser una alternativa en aquellos lugares donde no haya disponibilidad de gas natural o carbón, además de poder obtener productos secundarios de valor como el metanol, lo que favorecería a que esta técnica fuera económicamente más asequible. [7,11]

En el cómputo global y analizando los balances económicos, productivos y energéticos, la producción de hidrógeno en la actualidad es rentable en aquellos métodos que utilizan combustibles fósiles debido a sus altas eficiencias (desde el 60 al 80%) y sus bajos costes de producción (desde 0,80€/kg H₂). Por otra parte, el factor medioambiental es crucial para el devenir de la industria energética global, por lo que las apuestas por el desarrollo de métodos de obtención de hidrógeno mediante energías renovables debe ser el camino a seguir en un futuro no muy lejano.

1.5.- Aplicaciones del hidrógeno

En la última década, la media de la tasa de producción de hidrógeno es de 41 millones de toneladas, que suponen un valor energético de 5000 TJ. De esta cantidad producida, el 50% es utilizado como componente para la producción de amoníaco, aproximadamente el 8% se destina a la producción de metanol y el resto es utilizado por la industria petroquímica. Cabe destacar que el 95% del hidrógeno producido es “cautivo”, es decir, es producido y utilizado para el aprovechamiento de la misma planta en los diversos procesos que se requiera. Esta situación refleja el estado de la producción del hidrógeno, que sirve como componente en muchos procesos industriales pero no como combustible o como vector energético. Se está cambiando la tendencia a favor de la producción de hidrógeno para usos energéticos dentro de la planta y es por ello que se están desarrollando las técnicas de producción para aprovechar el aporte energético del hidrógeno en el proceso, como combustible de uso directo o mediante pilas de combustible. [7,13]

Demanda de hidrógeno según el tipo de aplicación

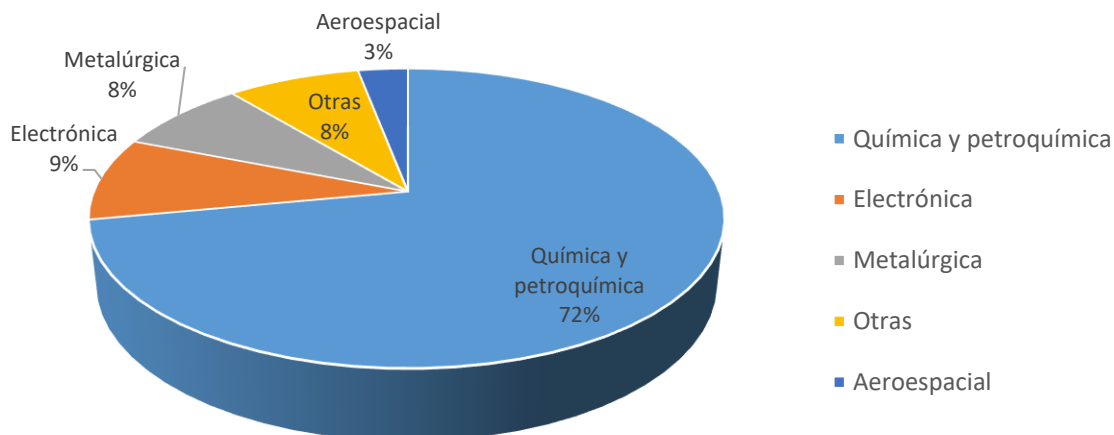


Figura 1.8. Distribución de la demanda de hidrógeno según el tipo de aplicación

Como se puede observar en la figura 1.8, la mayor parte del hidrógeno producido está destinado a la industria química y petroquímica. El resto del hidrógeno se destina a la fabricación de componentes electrónicos, a los procesos metalúrgicos y un porcentaje reducido se destina al sector aeroespacial.

Dentro del sector químico y petroquímico encontramos diversos usos entre los que destacan la producción de amoníaco y los procesos de las refinerías.

Demanda de hidrógeno dentro de la industria química y petroquímica

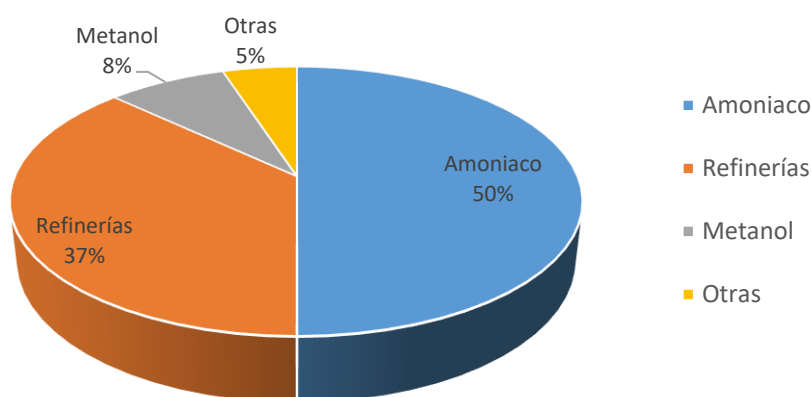


Figura 1.9. Distribución de la demanda de hidrógeno en el sector químico y petroquímico

Actualmente el hidrógeno tiene multitud de aplicaciones; entre ellas podemos diferenciar las de uso convencional (ya desarrolladas y utilizadas en las industrias) y las de uso energético que van progresando y utilizándose cada vez más.

1.5.1.- Aplicaciones convencionales

Como se ha comentado en el apartado 1.5, el hidrógeno es un elemento con una amplia gama de aplicaciones en diversos sectores. Éste se utiliza desde campos tan diversos como la industria petroquímica de refino, el sector de la metalurgia, fabricación de componentes electrónicos, etc...

- **Industria química:**

Por lo que respecta a la industria química, el hidrógeno es un elemento de gran interés debido a que se utiliza en una multitud de reacciones de diversas naturalezas. Las principales aplicaciones del hidrógeno dentro de este sector son:

- **Síntesis de amoníaco.** Se trata de la principal aplicación del hidrógeno ya que la mitad de la producción de éste va destinada para realizar la reacción entre nitrógeno e hidrógeno y producir amoníaco.
- **Refinería.** El hidrógeno se utiliza en multitud de reacciones y procesos de refinería con fines de hidrogenación de fracciones pesadas para conseguir fracciones más ligeras de crudo. Además, también es usado para la purificación de gases de entrada para eliminar elementos no deseados como azufre, nitrógeno, etc...
- **Tratamiento de carbón.** El hidrógeno se utiliza en el tratamiento del carbón para poder obtener diferentes productos líquidos y/o gaseosos, combinando diferentes temperaturas y presiones en distintos procesos como la hidrogenación, la hidropirólisis o la gasificación hidrogenante.
- **Gas de síntesis.** Al producir hidrógeno mediante el reformado de hidrocarburos se obtiene como producto una mezcla de hidrógeno y CO denominada gas de síntesis. Esta mezcla es de gran importancia en múltiples reacciones para sintetizar productos químicos como el metanol, la hidroformilación de olefinas, síntesis Fischer-Tropsch, síntesis de metano, etileno, etc...
- **Síntesis orgánica.** El hidrógeno es uno de los principales elementos que interviene en la química orgánica, formando parte de la mayoría de procesos y productos. Puede intervenir en procesos de hidrogenación o reducción para obtener una gran diversidad de productos e intermedios.
- **Síntesis inorgánica.** Se utiliza en multitud de procesos de obtención de productos de gran importancia como el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico, el peróxido de hidrógeno, etc...

- **Industria metalúrgica:**

En cuanto a la industria metalúrgica, el hidrógeno se utiliza principalmente como agente reductor y para procesos de producción de metales no-férricos (cobre, níquel,

molibdeno, etc...). Se emplean gases de síntesis o coque para poder reducir el hierro. El gas reductor empleado se obtiene de los reformados de hidrocarburos con vapor de agua o por oxidación parcial de combustibles fósiles.

- Otros usos:
Además de las aplicaciones en la industria química y metalúrgica que suponen la mayoría de la demanda de hidrógeno también existen otros campos en los que el hidrógeno es demandado. Los más destacables son los siguientes:
 - Combustible aeroespacial. Se utiliza como suministro de energía para los ordenadores y para los sistemas de soporte en el espacio.
 - Llamas de alta temperatura. Utilizada para corte y soldadura en la industria del metal, obtención de cristales sintéticos, producción de cuarzo, entre otros. Esta llama es producida por la combustión de una mezcla de oxígeno e hidrógeno que alcanza temperaturas de alrededor de 3300 K.
 - Procesamiento de metales. El hidrógeno forma parte de las corrientes gaseosas que se utilizan en procesos de corte y soldadura, tratamientos superficiales y en tratamientos en atmósferas especiales.
 - Fabricación de semiconductores. El hidrógeno es utilizado para formar hidruros metálicos y poder albergar trazas de estos metales (Si, As, Ge, etc.). La corriente de hidrógeno de alta pureza lleva estas trazas y las deposita sobre una matriz de silicio.
 - Tratamiento de agua. El hidrógeno se emplea para desnitrificar las aguas potables con un alto nivel en nitratos. Éstos pueden ser reducidos por desnitrificación o por medio de bioreactores, en los cuáles, las bacterias obtienen la energía del hidrógeno.
 - Otros usos. El hidrógeno se puede emplear para incrementar la temperatura de transición de aleaciones superconductoras. También es utilizado como gas portador en cromatografía de gases. En forma líquida, puede utilizarse como refrigerante. [7,14]

1.5.2.- Aplicaciones energéticas

Como se ha visto en el apartado 1.4, el hidrógeno tiene una gran versatilidad para ser utilizado como vector energético, para llegar a ser la base de un sistema energético limpio y renovable, sin emisiones de gases contaminantes que contribuyan al efecto invernadero y al calentamiento global.

Entre las principales aplicaciones energéticas del hidrógeno se encuentran:

- Combustión directa: Una combustión de hidrógeno con oxígeno puro que dé como resultado de la reacción vapor de agua:



La principal desventaja de esta reacción son las altas temperaturas a las que se produce, alrededor de 3000°C. Este hecho genera problemas en la búsqueda de materiales resistentes a estas condiciones y por la generación de gases NO_x. La solución más empleada es la utilización de catalizadores de platino (combustión catalítica) que permiten que la reacción ocurra a temperaturas mucho más bajas, desde ambiente hasta 500°C. Los gases de combustión pueden ser reutilizados en una turbina de gas para la producción de electricidad.

- Combustible en motores de combustión interna: El hidrógeno ha sido utilizado extensivamente en el programa espacial debido a que dispone de la mejor relación energía/peso que cualquier otro combustible. Con la carrera espacial entre la URSS y EE.UU, se produjeron grandes avances en la tecnología del hidrógeno. Además, los programas espaciales son los principales consumidores de hidrógeno líquido y llevan décadas utilizándolo como combustible, por lo que de este campo, pueden venir los futuros avances para este combustible en otros campos. En la actualidad se han desarrollado motores de combustión interna que utilicen hidrógeno como combustible pero están destinados por el momento a la investigación y desarrollo ya que no son competitivos con los eléctricos o los MCI tradicionales de gasolina y gasoil, debido a que el hidrógeno aún no está en disposición de ser un combustible distribuible y accesible en infraestructuras como lo están las gasolineras y las estaciones de carga eléctrica que cada vez se ven con más frecuencia. Sin embargo, son muchas las investigaciones que se llevan a cabo sobre estos motores que utilizan hidrógeno como combustible debido a que presentan eficiencias notablemente mayores que los motores tradicionales. Esto es debido a las características especiales del hidrógeno como combustible:

- Amplia gama de inflamabilidad. El hidrógeno dispone de una amplia gama de inflamabilidad superior a la del resto de combustibles. Este hecho, permite que el hidrógeno sea quemado en un MCI en diversas mezclas aire/combustible. Una de sus principales ventajas es que puede funcionar con una relación aire/combustible relativamente baja lo que permite ahorro de combustible, menor cantidad de óxidos de nitrógeno producidos y una menor temperatura en la reacción de combustión.



- Baja energía de ignición. El hidrógeno tiene una energía de ignición muy baja en comparación a la de la gasolina. Esto permite a los MCI de hidrógeno que la combustión se produzca en mezclas pobres y que la ignición sea rápida. Por otra parte, debido a la baja energía de ignición, las partes calientes del motor como los cilindros, los pistones o las válvulas pueden actuar como fuentes de ignición ocasionando problemas de retroceso de llama. En este sentido se está investigando la inyección directa de combustible para evitar este tipo de problemas.
- Temperaturas de auto ignición elevadas: La elevada temperatura de auto ignición del hidrógeno permite usar mayores relaciones de compresión por lo que aumenta la eficiencia con respecto a los MCI alimentados por combustibles fósiles.
- Alta difusividad. Esta característica facilita la formación de una mezcla uniforme del aire/combustible y además, en caso de producirse una fuga de hidrógeno, éste se dispersaría rápidamente.

La principal desventaja del hidrógeno es su baja densidad energética y volumétrica. Esta característica influye en el tamaño de los depósitos ya que tendrán que tener un volumen mayor. El aumento de volumen del combustible reducirá la cantidad de aire que se puede introducir en el cilindro (por lo que disminuirá la densidad de energía de la mezcla aire/hidrógeno), y esto repercute directamente en una disminución de la potencia obtenida. Además, al reducir la cantidad de aire se aumenta la emisión de NO_x . [15]

Con todo, el hidrógeno está llamado a ser el combustible del futuro, y buena parte de ello pasará por el desarrollo de estos motores con alimentación de hidrógeno ya que uno de los sectores cruciales y determinantes a nivel global es el sector de la automoción. Si se consigue desarrollar y subsanar los principales problemas de los MCI de hidrógeno, y se invierte en el desarrollo tecnológico de las técnicas de producción de hidrógeno mediante energías renovables y la logística de distribución e infraestructuras de abastecimiento, el hidrógeno llegará a ser el combustible del futuro, limpio, eficiente y renovable.

- Pilas de combustible: Una pila o celda de combustible es un dispositivo electroquímico similar al concepto de una batería. Este dispositivo permite la conversión de la energía química de una sustancia en energía eléctrica y calor mediante un proceso electroquímico. Usualmente se utilizan hidrógeno y oxígeno, donde el hidrógeno actúa como combustible y el oxígeno se obtiene del aire. Además se pueden usar todo tipo de combustibles que contengan hidrógeno en su molécula como el metanol, etanol, etc...

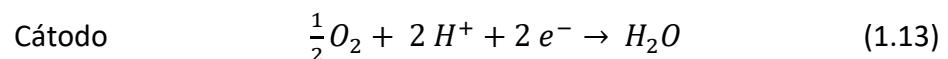
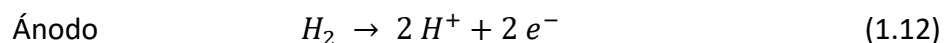


La generación de energía eléctrica es directa por lo que se alcanzan eficiencias muy elevadas. Debido a esto, estos dispositivos no poseen elementos y partes móviles mecánicas ni tienen que pasar por conversiones intermedias de energía térmica o mecánica.

El funcionamiento de una pila de combustible consiste básicamente en la oxidación del hidrógeno en agua, generando energía eléctrica y calor. Toda celda de combustible está compuesta por un ánodo, un cátodo, un electrolito que se encarga de transportar los iones que se originan en las reacciones redox, una matriz que lo contiene si éste no es líquido y una placa bipolar que actúa como colector de corriente y distribuidor de gases de la pila. La reacción que se produce da lugar a la formación de electricidad, calor y agua. Esto se logra alimentando el ánodo con hidrógeno y al cátodo con oxígeno (ánodo y cátodo están separados por una membrana electrolítica). La reacción ocurre dentro de la celda y los reactivos y los productos no están almacenados, sino que se alimentan y se extraen en continuo.

El hidrógeno fluye hacia el ánodo de la celda, donde una cubierta de platino ayuda a quitar los electrones a los átomos de hidrógeno dejándolo ionizado en forma de H^+ . La membrana electrolítica permite el paso solo de protones hacia el cátodo. Los electrones no pueden atravesar la membrana y salen del ánodo por un circuito en forma de corriente eléctrica, esta corriente es la que se aprovecha como energía eléctrica. Por otro lado, en el cátodo con los átomos de oxígeno y los protones y electrones procedentes del circuito se forma agua. El proceso está favorecido hacia la formación de agua y se libera energía en forma de calor. Esta reacción es positiva y por lo tanto exotérmica.

Las reacciones que tiene lugar en el ánodo y en el cátodo son las siguientes:



En el siguiente esquema se explica visualmente el proceso:

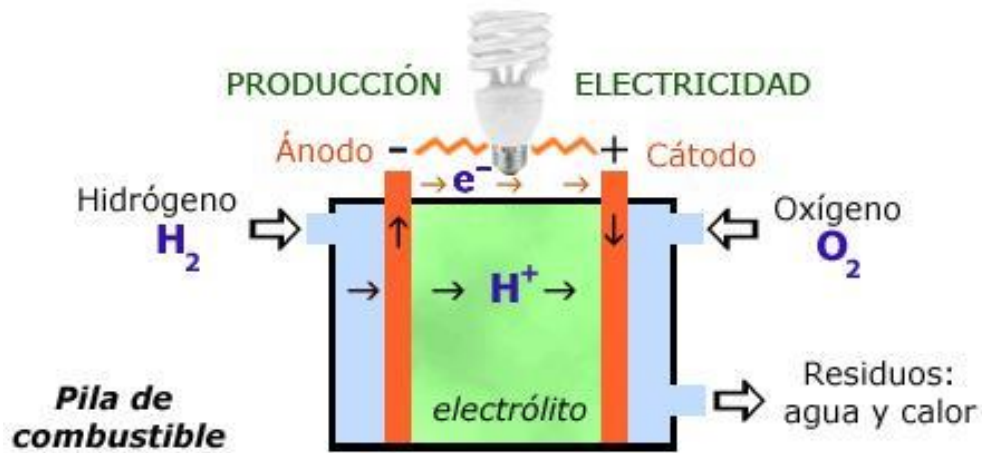


Figura 1.10. Esquema de funcionamiento de una celda de combustible hidrógeno-oxígeno.

Este proceso se puede realizar de forma continua con un suministro de los componentes constante y un régimen de flujo estable. Además, al hacerse de forma isotérmica, las limitaciones termodinámicas para el rendimiento desaparecen (ciclo de Carnot).

En lo que respecta al apartado medioambiental, las celdas de combustible cuentan con una gran ventaja y es que sus emisiones contaminantes son prácticamente nulas. Si la producción de hidrógeno con el que se alimenta la celda se produce mediante energías renovables, las emisiones contaminantes totales serían cero.

En cuanto al nivel de producción de electricidad, una sola pila produce una pequeña tensión no superior a 1 V, pero es posible conectar varias celdas en serie para poder alcanzar el valor de tensión deseado. La eficiencia de este método alcanza el 75%, es decir, su eficiencia es mayor que las máquinas de combustión interna o de vapor. Teniendo en cuenta todos estos factores, las pilas de combustible pueden ser una solución viable para ser el sistema de propulsión de vehículos del futuro y de la generación de energía. [7,16]

- Aplicaciones de hidruros metálicos: El hidrógeno puede formar hidruros metálicos que se pueden utilizar tanto como para el almacenamiento de hidrógeno, como para aplicaciones de conversión de energía. La reacción de combinación de un metal con el hidrógeno es exotérmica por lo que desprende calor, y éste puede ser aprovechado en forma de energía. Estos hidruros se utilizan para una amplia gama de utilidades como la refrigeración, la compresión, almacenamiento de calor, generación de electricidad, purificación de hidrógeno, etc. Aunque son bastantes sus utilidades, ninguna se utiliza a nivel comercial. [14]

CAPÍTULO 2. ELECTRÓLISIS DEL AGUA

2.1.- Introducción

La electrólisis es uno de los métodos de producción de hidrógeno más respetuosos con el medio ambiente ya que está exento de emisiones contaminantes. La producción totalmente limpia de hidrógeno estaría ligada a que la electricidad con la que se abastece a este proceso proviniera de una fuente de energía renovable. De entre todas las técnicas de producción de hidrógeno, la electrólisis del agua destaca por su sencillez y por sus emisiones nulas de gases contaminantes. Por otra parte, esta técnica debe hacer frente a ciertos problemas como el elevado consumo energético (alrededor de 5 kWh/m³ H₂) en la mayoría de electrolizadores industriales, los costes de instalación e infraestructuras y el mantenimiento de las mismas, así como la seguridad y durabilidad.

Debido a estos problemas, la electrólisis aun conociéndose desde el siglo XIX, en la actualidad sólo representa el 4 % de la producción mundial de hidrógeno. Por otro lado, en comparación al resto de métodos de producción de hidrógeno, la electrólisis produce hidrógeno extremadamente puro (>99,9%), necesario en algunos procesos en los que se requiere una pureza muy elevada. La producción de este hidrógeno altamente puro está destinado a pequeños nichos de mercado, donde sí hay demanda pero la cantidad a producir es pequeña por lo que no se ha visto favorecida la evolución hacia la producción a gran escala. Algunos de los sectores con demanda de este hidrógeno puro son: las industrias aeroespaciales, algunos procesos en la industria alimentaria, la fabricación de componentes electrónicos o para aplicaciones médicas.

Este proceso se conoce desde el año 1800 durante la primera revolución industrial. Esta tecnología se ha ido desarrollando a lo largo de los años y a principios del siglo XX ya existían más de 400 electrolizadores industriales en operación. Durante el siglo XX se han producido grandes avances en esta técnica desde nuevos materiales de electrodos hasta nuevas composiciones para los electrolitos. Con la aparición de la generación de electricidad mediante gas natural y recursos fósiles y su menor coste de producción, la electrólisis perdió mucha fuerza y pasó a un segundo plano donde sus cotas de producción eran bajas, también debido a que los materiales eran caros y su tiempo de vida útil era corto.

El proceso de electrólisis consiste en la descomposición de la molécula de agua mediante un aporte de corriente eléctrica a través de una celda que contiene dos electrodos inertes en contacto con el electrolito que actúa como medio conductor. La corriente continua se aplica para mantener el balance eléctrico y los electrones se desplazan desde la parte negativa de la fuente hasta el cátodo, donde éstos reaccionan con los protones produciendo hidrógeno. Por otro lado, para igualar el balance eléctrico, los iones hidróxidos pasan a través del electrolito hacia el ánodo, donde se produce el

oxígeno y se ceden electrones que van hacia el terminal positivo de la fuente de corriente continua.

En cuanto a los electrolitos más utilizados en el proceso de electrólisis se encuentran el ácido sulfúrico (H_2SO_4) cuando se trata de una electrólisis en medio ácido y la potasa (KOH) o el hidróxido de sodio (NaOH) cuando se realiza una electrólisis en medio alcalino. Industrialmente, el medio más utilizado es el alcalino, ya que el medio ácido deteriora más rápidamente los equipos e instalaciones debido a la corrosión. Dentro del medio alcalino, se prefiere la utilización de KOH sobre NaOH ya que la conductividad de la potasa es mayor y favorece la transición de cargas eléctricas. Los materiales de las celdas han ido evolucionando y a día de hoy, aún se sigue investigando en nuevos materiales de cátodo, nuevos electrolitos, nuevas membranas de separación, etc. En las primeras celdas de electrólisis se utilizaban diafragmas de asbestos que en la actualidad están prohibidos debido a que el asbesto es muy perjudicial para la salud, ya que puede provocar asbestosis (ramificación de fibras de asbesto en los alveolos de los pulmones provocando serios problemas de inflamación en éstos y problemas respiratorios graves). Posteriormente se utilizaron diafragmas de rejilla metálica y en la actualidad, los diafragmas suelen ser membranas poliméricas o cerámicas.

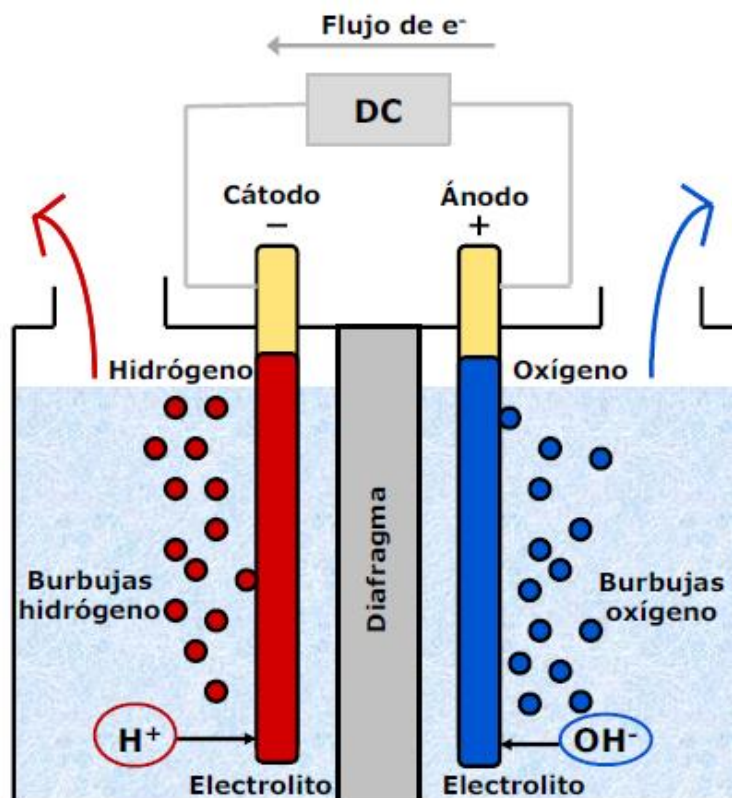
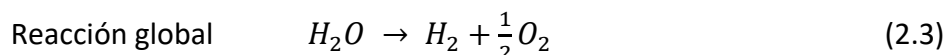
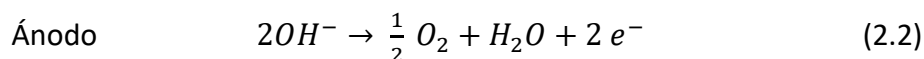
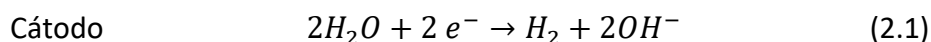


Figura 2.1. Celda de electrólisis de agua.

En medio alcalino se dan las siguientes reacciones:



En la reacción global (2.3) se observa la descomposición de la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno.

Actualmente a nivel industrial, los electrolizadores alcalinos operan a temperaturas de entre 60 y 80°C, y su eficiencia está en torno al 65% ya que las burbujas de gas que se producen dificultan el movimiento de los iones. Uno de los objetivos más importantes es mejorar la eficiencia de este proceso desarrollando e investigando en todas aquellas partes y componentes que contribuyan a la dificultad de la transición iónica, como por ejemplo operar con electrodos porosos para el mejor desprendimiento de las burbujas y así aumentar la eficiencia. Además, esta tecnología sigue siendo muy cara con respecto a otras técnicas de producción de hidrógeno. Es crucial abaratar los costes de implantación y operación. Las principales vías para conseguir estos objetivos están relacionadas con los materiales de los electrodos (actualmente compuestos por aleaciones con metales nobles que encarecen el coste de producción notablemente), intentado sustituir los actuales por composiciones más económicas y electroquímicamente estables. Por otro lado, un alto porcentaje del coste de producción en esta técnica se debe al consumo eléctrico por lo que uno de los retos a superar es disminuir el consumo energético para el mismo nivel de producción.

La producción de hidrógeno mediante electrólisis del agua depende de la energía eléctrica que abastece este proceso, y ésta a su vez, depende del precio de la electricidad. Por lo tanto, el coste de producción de este hidrógeno depende directamente de las fluctuaciones del precio de la electricidad. Actualmente, el coste de producción de 1 kg de hidrógeno mediante electrólisis está alrededor de 5€. [7]

Por ahora, esta alternativa cumple con los objetivos medioambientales que se tercian en la actualidad, pero aún dista mucho de ser competitiva en el mercado de producción. Si se consiguen abaratar los costes notablemente, la electrólisis sería una técnica muy viable para ser la principal fuente de producción de hidrógeno.

2.2.- Analogía eléctrica de las celdas de electrólisis

Para que se produzcan las reacciones electroquímicas dentro de una celda de electrólisis, es necesario un aporte externo de energía eléctrica que supere todas las barreras energéticas. Cualquier celda de electrólisis presenta ciertas resistencias eléctricas como si se tratara de un circuito. Estas resistencias son la energía de activación para que se produzcan las reacciones, la disponibilidad de superficie de electrodo (ya que puede estar parcialmente ocluida por la formación de burbujas) y la resistencia de la transferencia de iones a través del electrolito. Además de estas barreras, también se deben incluir las resistencias relacionadas con las conexiones eléctricas mediante cables y la resistencia de la membrana de la celda de electrólisis. Para diseñar un sistema de electrólisis hay que tener en cuenta todas estas resistencias ya que van a condicionar la evolución del proceso de electrólisis.

La resistencia total (R_{total}) la podemos calcular como la suma de todas las resistencias presentes en la celda de electrólisis de la siguiente manera:

$$R_{total} = R_1 + R_A + R_{burb,O_2} + R_{iones} + R_{membrana} + R_{burb,H_2} + R_C + R_2 \quad (2.4)$$

Donde:

- R_1 es la resistencia del circuito eléctrico externo que incluye los cables y las conexiones del ánodo.
- R_A es la resistencia debida al sobrepotencial de la reacción de evolución del oxígeno en la superficie del ánodo.
- R_{burb,O_2} es la resistencia que se produce por la oclusión parcial de la superficie del ánodo debido a la formación de burbujas de oxígeno que impiden el contacto entre el ánodo y el electrolito.
- R_{iones} es la resistencia que presenta el transporte de cargas a través del electrolito.
- $R_{membrana}$ es la resistencia que presenta el transporte de cargas a través de la membrana.
- R_{burb,H_2} es la resistencia que se produce por la oclusión parcial de la superficie del cátodo debido a la formación de burbujas de hidrógeno que impiden el contacto entre el cátodo y el electrolito.
- R_C es la resistencia debida al sobrepotencial de la reacción de evolución de hidrógeno.
- R_2 es la resistencia eléctrica del circuito externo que incluye los cables y las conexiones del cátodo.

Estas resistencias son de naturalezas distintas y se pueden agrupar en tres grupos: resistencias eléctricas, resistencias de transporte y resistencias de reacción.

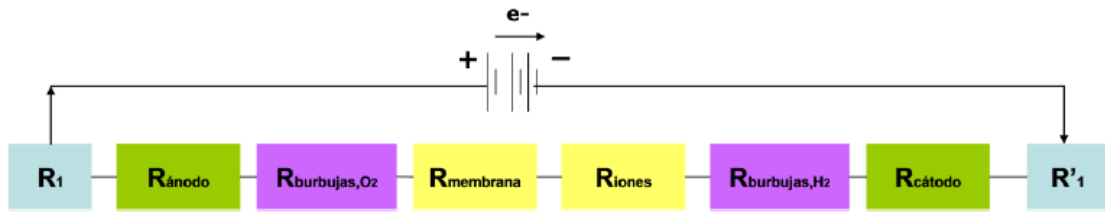


Figura 2.2. Circuito con resistencias eléctricas análogo a un sistema de electrólisis.

Las resistencias eléctricas pertenecientes al circuito pueden ser calculadas mediante la aplicación de la ley de Ohm (2.5), donde I es la intensidad obtenida al aplicar cierto voltaje U . También pueden ser calculadas mediante la ecuación física de los conductores (2.6), donde L es la longitud del conductor, k es su conductividad y A corresponde a su área transversal. En este apartado también se incluyen las resistencias R_1 y R_2 que suelen agruparse en una única resistencia denominada R_{cir} .

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

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

En cuanto a las resistencias ofrecidas por el transporte de cargas iónicas, se tratan de resistencias físicas que se producen durante la electrólisis. Las principales barreras de transporte que presenta este proceso son: la oclusión parcial de la superficie de los electrodos por la formación de burbujas de gas, la resistencia que ofrece el electrolito en la conducción de los iones y la resistencia de la membrana utilizada para separar el hidrógeno y el oxígeno. Las resistencias de transporte serían R_{iones} , $R_{membrana}$, R_{burb,O_2} y R_{burb,H_2} .

Análogamente a un circuito eléctrico, cuando la corriente pasa a través de las resistencias, éstas se calientan y desprende energía en forma de calor. En el proceso de electrólisis también sucede este fenómeno por lo que se desprende calor (ley de Joule) y esto hace que la eficiencia baje. La pérdida de energía producida por el paso de la corriente por estas resistencias se le denomina caída Óhmica.

Por último, las resistencias asociadas a las reacciones químicas están ligadas a los sobrepotenciales que se requieren para superar las energías de activación de dichas reacciones (las de formación de hidrógeno y oxígeno en el cátodo y el ánodo respectivamente). Los sobrepotenciales de las reacciones son las resistencias químicas que determinan la cinética de las dos reacciones electroquímicas. Dependen además, de la superficie activa del ánodo y el cátodo, por lo que R_A y R_C , son resistencias de reacción. [17]

Teniendo en cuenta todas las barreras energéticas que se presentan en el proceso, podemos estudiar y analizar diversos métodos para la disminución del efecto de estas resistencias. El presente Trabajo de Final de Grado va a tratar de disminuir las

resistencias asociadas con la superficie del cátodo con tal de favorecer el proceso de electrólisis y así mejorar el rendimiento de la producción de hidrógeno.

2.3.- Aspectos termodinámicos

La reacción que se pretende llevar a cabo mediante la electrólisis del agua es la descomposición de la molécula de agua en los dos elementos que la conforman, hidrógeno y oxígeno. Para que esto suceda hay que tener en cuenta la termodinámica de la reacción, si ésta es favorecida o no, si se da de manera espontánea o no. Por ello, se ha de estudiar los parámetros termodinámicos como son la entalpía de reacción, el nivel de entropía o la variación de la energía libre de Gibbs, y así poder determinar la energía eléctrica necesaria (potencial de celda) a administrar para que la reacción se desarrolle con éxito.

Para que la reacción se lleve a cabo sin problemas, como mínimo, habrá que suministrarle el potencial de celda teórico. Aplicando este potencial, la reacción será posible pero sucederá a una baja velocidad por lo que es necesario la aplicación de un potencial más alto, es decir, aplicar un sobrepotencial. También se ha de tener en cuenta que esta reacción, dependiendo de la temperatura y del potencial aplicado, podrá darse de forma exotérmica o endotérmica, lo que daría paso a hablar de distintos tipos de eficiencias de electrólisis.

2.3.1.- Potencial de celda teórico

El potencial de celda en el equilibrio es la diferencia entre los potenciales de reacción estándar de cada una de las semi-reacciones que ocurren en la celda. Es necesario calcular este potencial ya que es el valor del voltaje que hay que aplicar a la celda para que se dé la reacción. Al ser el agua uno de los compuestos termodinámicamente más estables, su descomposición no se da de una forma fácil y como mínimo se habrá que suministrar el valor del potencial de celda teórico (E^0) para que se lleve a cabo la reacción de descomposición en oxígeno e hidrógeno.

El potencial de celda en el equilibrio se puede calcular de la siguiente forma:

$$E^0 = E_{\text{ánodo}}^0 + E_{\text{cátodo}}^0 \quad (2.7)$$

Donde $E_{\text{ánodo}}^0$ es el potencial de la semi-reacción de oxidación que transcurre en el ánodo (formación de oxígeno) cuyo valor es de 1.229 V. Por otro lado, $E_{\text{cátodo}}^0$ hace referencia al potencial de la semi-reacción de reducción que ocurre en el cátodo (formación de hidrógeno) y que tiene un valor de 0 V. Estos potenciales son obtenidos en condiciones estándar.

Para poder relacionar estos potenciales con la termodinámica de la reacción global utilizamos la siguiente expresión:

$$\Delta G^0 = nFE^0 \quad (2.8)$$

Donde ΔG^0 es el incremento de energía libre de Gibbs de la reacción global, n es el número de moles de electrones intercambiados en el transcurso de la reacción y F es la constante de Faraday cuyo valor es de 96485 C/eq. Por medio de la ecuación 2.8 podemos obtener el valor del incremento de la energía libre de Gibbs de la reacción de descomposición del agua. Este valor es de 237.16 kJ/mol, y corresponde a la cantidad mínima de energía eléctrica que hay que aportar para que la reacción suceda y así poder producir hidrógeno a partir de la electrólisis del agua. Para que la reacción suceda de forma espontánea el ΔG ha de ser negativo. Aunque la reacción de descomposición de la molécula de agua pase de un solo líquido a varios gases (aumento notable de la entropía), la entalpía de reacción es muy elevada por lo que la reacción no está favorecida termodinámicamente. Es por ello por lo que se aplica energía eléctrica para que se produzca la reacción. Si solamente aplicamos la energía correspondiente al potencial de celda teórico la reacción transcurrirá muy lentamente. Por esto, se le aplica un potencial mayor al teórico, lo que se denomina un sobrepotencial (η), que venza a la energía de activación de la reacción y aumentar la velocidad de la misma. [18]

Además, como se ha visto en el apartado 2.2., existen resistencias de distintas naturalezas que hay que superar para que la reacción suceda con éxito, y es por ello por lo que no bastaría con aplicar simplemente la energía correspondiente al potencial de celda teórico, sino que se ha de aplicar un sobrepotencial suficiente para vencer todas las resistencias de la celda como pueden ser la transición de iones a través del electrolito y la membrana o la resistencia asociada a los elementos del circuito externo. Para calcular el potencial de celda se puede utilizar la siguiente expresión:

$$E_{celda} = E_{ánodo} + E_{cátodo} + \sum \eta + IR_{celda} \quad (2.9)$$

Donde $\sum \eta$ es el sumatorio de todos los sobrepotenciales correspondientes a las reacciones de formación de oxígeno e hidrógeno, a la diferencia de concentración en el electrolito y a la formación de burbujas en la superficie de los electrodos. Este sumatorio se puede obtener como la suma en valor absoluto de los sobrepotenciales del ánodo y el cátodo en función de la densidad de corriente (i), ya que esta densidad de corriente (corresponde al cociente entre la intensidad eléctrica suministrada y la superficie del electrodo) puede afectar a la eficiencia del proceso. A medida que aumenta la densidad de corriente también aumenta el sobrepotencial y la caída óhmica, que son responsables de la pérdida de energía eléctrica en forma de calor y por tanto de provocar una bajada en la eficiencia total del proceso.

Para poder buscar el proceso de electrólisis óptimo es necesario conocer los valores de potencial a aplicar buscando la máxima eficiencia de funcionamiento del proceso y de la celda. Este valor óptimo deberá estar situado por encima del potencial de equilibrio, el cual hay que superar para que se produzca la reacción y así obtener hidrógeno, y el potencial termoneutral. El voltaje termoneutral es el valor de potencial límite para que la reacción deje de ser endotérmica. Por encima de este potencial, la reacción es exotérmica y por tanto cede calor al medio, es decir, pierde parte de la energía eléctrica suministrada en forma de calor. El voltaje termoneutral considera los sobrepotenciales de los electrodos que estos a su vez, dependen ligeramente de la temperatura, y se puede calcular con la siguiente expresión:

$$E_{tn} = \frac{\Delta H}{nF} \quad (2.10)$$

El potencial de celda también depende de la densidad de corriente aplicada. La caída óhmica y los sobrepotenciales de los electrodos aumentan con el incremento de la densidad de corriente por lo que es necesario aplicar un valor óptimo para evitar pérdidas de eficiencia.

2.3.2.- Eficiencia de la celda

La eficiencia de la celda puede ser definida como el cociente entre la energía necesaria para llevar a cabo la reacción de electrólisis y la energía realmente aplicada al proceso. En el ámbito electroquímico se utiliza esta relación con el potencial efectivo y el potencial aplicado.

$$\varepsilon(\%) = \frac{E_{ánodo} - E_{cátodo}}{E_{celda}} \cdot 100 \quad (2.11)$$

Además de conocer la eficiencia general del proceso, se pueden calcular otras eficiencias que nos aportan información sobre la energía y las condiciones térmicas.

La eficiencia farádica ($\eta_{Farádica}$) muestra el porcentaje de energía teórico que se emplea para la descomposición de la molécula de agua.

$$\eta_{Farádica} = \frac{\Delta G}{\Delta G + \text{pérdidas}} = \frac{E_{rev}}{E_{celda}} \quad (2.12)$$

Por otro lado, la eficiencia térmica ($\eta_{térmica}$) representa el potencial adicional, por encima del de equilibrio, necesario para equilibrar el balance térmico. Esta eficiencia puede ser mayor que 1 ya que el sistema puede operar en régimen endotérmico absorbiendo calor del medio.

$$\eta_{\text{térmica}} = \frac{\Delta H}{\Delta H + \text{pérdidas}} = \frac{E_{tn}}{E_{\text{celda}}} \quad (2.13)$$

Teniendo en cuenta estas expresiones (2.11 y 2.12) se puede obtener una mayor eficiencia energética si se reduce termodinámicamente la energía necesaria para la disociación de la molécula de agua mediante el aumento de las condiciones de temperatura y presión. Además, también se obtendría una mayor eficiencia si se redujeran las pérdidas provocadas por las resistencias.

2.4.- Aspectos cinéticos

La velocidad de reacción es un aspecto fundamental a tener en cuenta dentro del proceso, ya que puede determinar la rentabilidad del mismo. Uno de los factores que influye en la velocidad de reacción es la densidad de corriente aplicada. Se puede estudiar el efecto de esta densidad de corriente en la superficie de los electrodos y cómo influye en la velocidad de las reacciones de evolución de oxígeno e hidrógeno. Para analizar la reacción desde un punto de vista cinético centrando el punto de vista sobre los electrodos, es necesario conocer su morfología, composición (tanto del electrodo como del electrolito que se encuentra presente en las inmediaciones del electrodo) y su potencial (caracterizado por el sobrepotencial de reacción en ese electrodo). Este estudio cinético tiene como objetivo establecer una relación general entre la densidad de corriente, la concentración del electrolito alrededor del electrodo y su sobrepotencial.

Se puede expresar la velocidad de la reacción global de electrólisis mediante la ley de Faraday:

$$N = \frac{Q}{nF} \quad (2.14)$$

Donde N representa el número de moles electrolizados, Q se refiere a la carga total aplicada en el transcurso de la reacción y n es el número estequiométrico de electrones que se han consumido en las reacciones en el electrodo. Como se puede observar en la ecuación 2.13. el número de moles electrolizados es directamente proporcional a la carga eléctrica aplicada. Si se desea obtener la ecuación de velocidad utilizando la expresión 2.13 se aplican diferenciales con respecto al tiempo de la siguiente forma:

$$r = \frac{dN}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{Q}{nF} \right) = \frac{1}{nF} \cdot \frac{dQ}{dt} \quad (2.15)$$

Donde r representa la velocidad de reacción y el diferencial dQ/dt se denomina corriente farádica, I . Además de tener en cuenta la cantidad de corriente aplicada es necesario conocer el área sobre la cual va a ser soportada por lo que la velocidad de la reacción

también va a depender del área del electrodo, A_e . El cociente entre la corriente farádica y la superficie del electrodo se denomina densidad de corriente, i .

$$r = \frac{I}{n F A_e} = \frac{i}{n F} \quad (2.16)$$

En una reacción que sucede en una única etapa con la transferencia de un solo electrón, se puede relacionar la densidad de corriente, el potencial y la composición del electrolito mediante la ecuación de Butler-Volmer:

$$i = i_{ánodo} - i_{cátodo} = F k^0 (C_0(0, t) e^{-\alpha \frac{F}{RT}(E-E^0)} - C_R(0, t) e^{(1-\alpha) \frac{F}{RT}(E-E^0)}) \quad (2.17)$$

Donde:

- k^0 : coeficiente cinético estándar.
- C_0 : concentración de especies de reacción en el cátodo en estado oxidado.
- C_R : concentración de productos de reacción en estado reducido.
- α : coeficiente de transferencia de carga (puede tomar valores de 0 a 1)
- $(0, t)$: representan la distancia al electrodo y el tiempo al cual se produce la corriente.

El cociente entre la constante de Faraday (F) y el producto de la constante de los gases (R) y la temperatura (T) se puede denotar como f .

$$f = \frac{F}{RT} \quad (2.18)$$

La dependencia del coeficiente cinético estándar de la reacción electroquímica, k^0 viene dada por la ecuación de Arrhenius que relaciona el coeficiente con la energía de activación de la reacción y con la temperatura a la cual se lleva a cabo:

$$k^0 = A^0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.19)$$

Donde E_a corresponde a la energía de activación (kJ/mol), A^0 es el factor de frecuencia, R hace referencia a la constante universal de los gases (8.314 kJ/mol·K) y T es la temperatura de la reacción.

Con la simplificación de la ecuación 2.18 y considerando el caso en el que no exista limitación por transferencia de masa, la ecuación 2.17 queda reducida a la siguiente expresión:

$$i = i_0 (e^{-\alpha f \eta} - e^{(1-\alpha) f \eta}) \quad (2.20)$$

Donde i_0 corresponde a la densidad de corriente de intercambio (corriente de la reacción reversible de descomposición de la molécula de agua) y tiene la forma:

$$i_0 = F k^0 C_{Ox}^\alpha C_{Red}^{(1-\alpha)} \quad (2.21)$$

Que incluye el coeficiente cinético estándar k^0 . Por tanto, teniendo en cuenta que el resto de parámetros no dependen de la temperatura, i_0 presentará una tendencia con la temperatura del tipo Arrhenius. De la pendiente de la representación del $\ln i_0$ vs $1/T$ se puede hallar la energía de activación de la reacción.

A partir de la ecuación 2.19 se pueden obtener el sobrepotencial de cada reacción. Se pueden suponer valores de sobrepotencial altos de uno u otro signo para poder despreciar términos de la ecuación 2.19. Si se supone un sobrepotencial alto y negativo, el segundo término exponencial que aparece en la expresión 2.19 tiende a 0 por lo que la ecuación simplificada quedaría de la siguiente forma:

$$i = -i_0 e^{(1-\alpha)f\eta} \quad (2.22)$$

Si se toman logaritmos a ambos lados de la expresión y se hace el cambio de logaritmos neperianos a decimales se llega a la siguiente ecuación:

$$\eta = a + b \cdot \log |i| \quad (2.23)$$

Donde $a = ((2.3/RT)/((\alpha F))) \log i_0$ y $b = (-2.3/RT)/(\alpha F)$.

La ecuación 2.23 expresa la relación lineal entre el sobrepotencial y el logaritmo de la densidad de corriente aplicada. Además también engloba los parámetros de temperatura y de densidad de corriente de intercambio. Esta expresión es muy útil en el momento de conocer variables que afectan a la velocidad de la reacción. El parámetro b , comúnmente llamado pendiente de Tafel, muestra información sobre el comportamiento cinético y es una de las referencias para la comparación de electrodos en el campo de la electroquímica.

Teniendo en cuenta las ecuaciones de este apartado se puede observar que la velocidad de la reacción de electrólisis se puede expresar mediante la densidad de corriente y ésta, a su vez, por la densidad de corriente de intercambio (densidad de corriente asociada a la reacción reversible de la descomposición del agua en la superficie de los electrodos). Además, la velocidad también está fuertemente ligada a los valores de sobrepotencial, y éstos a su vez, a las energías de activación, la cual depende de los materiales con los que estén compuestos los electrodos. Por esta razón es importante el desarrollo y el análisis de nuevos materiales para electrodos, con una energía de activación menor y unos sobrepotenciales más bajos.

2.5.- Electrodos, electrocatalizadores, electrolitos y aditivos

- Electrodos: en los procesos de electrólisis del agua son comunes los electrodos metálicos. Dentro de los elementos metálicos ha de buscarse aquel con una mayor actividad y estabilidad frente al proceso en cuestión. Uno de los principales problemas de estos electrodos es la desactivación que sufren con el

uso y el tiempo; llegados a ese punto los electrodos son ineficaces y poco productivos. Esta desactivación se produce por la formación de hidruros metálicos en la superficie del electrodo debido a la gran concentración de hidrógeno en esta área. Se utilizan pues recubrimientos que protejan al metal principal y impidan la formación de hidruros evitando así la desactivación del electrodo. Generalmente, estos recubrimientos suelen ser otros metales que combinen bien con el material principal del electrodo, ayuden a evitar la desactivación y doten de una mayor actividad al electrodo para la consecución de la reacción de producción de hidrógeno. El uso de los electrocatalizadores es crucial para la mejora de la actividad y el tiempo de vida del electrodo.

- **Electrocatalizadores:** Los electrocatalizadores se utilizan para dotar al electrodo de mejores características (mayor actividad, mayor protección a la desactivación) que ayuden a conseguir una reacción de producción de hidrógeno más eficiente y más productiva. Generalmente se utilizan recubrimientos de metales nobles que se depositan sobre el electrodo original formando una capa más activa y estable. Análogamente a un catalizador, los electrocatalizadores mejoran la transferencia de carga y reducen la energía de activación de la reacción. Como efecto y objetivo principal se busca que los electrocatalizadores reduzcan el sobrepotencial de las semireacciones. Actualmente se utilizan metales nobles con distintas configuraciones electrónicas para mejorar la actividad electrónica de los electrodos, sin embargo estos métodos tienen como inconveniente el elevado coste de estos metales (platino, paladio, rodio, iridio). Por esta razón se llevan a cabo estudios sobre nuevas técnicas como conseguir una superficie de electrodo nanoestructurada que eleve notablemente su actividad catalítica. Esta técnica permite aumentar la superficie efectiva del electrodo y con ello reducir la densidad de corriente a aplicar.
- **Electrolito y aditivos:** En la industria, la mayoría de electrolizadores utilizan electrolitos alcalinos debido a que los de carácter ácido acaban dañando los equipos y en condiciones de altas temperaturas son muy corrosivos. Generalmente se utilizan electrolitos básicos basados en hidróxido de sodio o hidróxido de potasio (el KOH presenta una mayor conductividad que el NaOH). Además de utilizar estas composiciones como electrolito, se pueden añadir otros elementos que funcionen como activadores iónicos. En la actualidad, estos activadores iónicos están basados en líquidos iónicos de carácter orgánico y están compuestos por aniones y cationes por lo que presentan una gran estabilidad y conductividad iónica. Sin embargo, estos líquidos tienen el inconveniente de poseer una elevada viscosidad y una baja solubilidad en agua lo que dificulta el transporte iónico y por tanto ralentiza la producción de hidrógeno. El objetivo es encontrar líquidos iónicos u otros compuestos con una

elevada solubilidad y conductividad iónica para favorecer la transferencia de carga y así mejorar y acelerar la producción de hidrógeno.

2.6.- Electrocatálisis. Métodos para reducir el sobrepotencial de electrodo

Como se ha comentado en el apartado 2.5, los electrocatalizadores son de vital importancia para mejorar las características de la reacción de producción de hidrógeno, tanto en actividad como en durabilidad. A parte de la adición de estos compuestos existen diversas técnicas para mejorar la actividad catalítica del electrodo. Se pueden conseguir mejoras si se analizan aspectos del electrodo como su composición, la morfología de la superficie, sus propiedades químicas y electrónicas o el empleo de tratamientos físico-químicos o electroquímicos para su activación.

En el sentido de mejorar la eficiencia del proceso de electrólisis, la electrocatálisis afecta únicamente al sobrepotencial y éste a su vez afecta al proceso de formación de hidrógeno ya que supone una resistencia a vencer para la consecución de la reacción. Para obtener la expresión del sobrepotencial del cátodo (donde sucede la formación de hidrógeno) se parte de la ecuación 2.24:

$$\eta_{\text{cátodo}} = 2.3 \frac{RT}{\alpha f} \cdot \log \frac{i}{i_0} \quad (2.24)$$

Como se puede observar en la ecuación 2.24, el sobrepotencial del cátodo depende de la densidad de corriente de intercambio que está relacionada con la velocidad de reacción, y a su vez está relacionado con la naturaleza del material. Teniendo en cuenta esta relación, si se emplea un material como electrodo que tenga un sobrepotencial menor influirá directamente en la velocidad de la reacción, en la aplicación de corriente y por tanto en los costes de operación. La electrocatálisis está referida a la superficie activa o efectiva del electrodo que participa directamente en la formación de hidrógeno. Un material será catalíticamente más activo para cierta reacción cuando presente un sobrepotencial más bajo para conseguir un valor determinado de densidad de corriente.

Además, se ha de tener en cuenta que la densidad de corriente depende del área de la superficie del electrodo por lo que la geometría o los cambios morfológicos en esta superficie influyen directamente en el cálculo de la superficie real efectiva y por tanto en la densidad de corriente. Este hecho es motivo de estudio, ya que aparte de la composición y estructura química y electrónica del material del electrodo, también influye en gran medida, en la formación de hidrógeno, la morfología de la superficie del electrodo y es por ello que ha de analizarse.

2.6.1.- Aumento del área de la superficie del electrodo

Para mejorar la actividad catalítica de las reacciones catódicas, una de las técnicas más empleadas es el aumento del área superficial ya que se relaciona directamente con la reducción del sobrepotencial de éstas. El aumento de la porosidad o la búsqueda de nanoestructuras geométricas que permitan aumentar la superficie efectiva de reacción del electrodo contribuyen a la mejora de la reacción de formación de hidrógeno.

2.6.2.- Materiales catódicos

Como se ha comentado en el apartado 2.6, la naturaleza de los materiales de electrodo es de vital importancia ya que marca las condiciones químicas y electrónicas de la superficie del electrodo donde se va a producir la reacción de producción de hidrógeno. En la actualidad se utilizan cátodos de acero inoxidable con recubrimiento de níquel. Estos cátodos generan buenos resultados hasta que la capa de níquel acaba desactivándose por lo que se buscan aleaciones o deposiciones de partículas de metales nobles con una actividad electrónica muy alta y con tiempos de vida y resistencia a la desactivación bastante altos. El principal inconveniente de estos materiales es su elevado coste y su escasez por lo que solo se encuentran en los electrodos en muy pequeñas dosis mediante la electrodeposición de partículas. Sin embargo, con estas pequeñas deposiciones consiguen proteger el electrodo y aumentar notablemente su actividad catalítica y su capacidad para la transferencia de carga. El metal noble más utilizado para este tipo de cátodos es el platino (Pt), debido a su gran actividad electrónica ya que es uno de los metales de transición con electrones desapareados en el orbital d, lo que le confiere una gran movilidad y capacidad para la transferencia de cargas. Otros metales nobles utilizados son el iridio (Ir), el rodio (Rh) y el paladio (Pd). Este último es utilizado en este trabajo como se verá en los siguientes apartados. Actualmente se estudian nuevos materiales de cátodo para sustituir a los metales nobles como electrocatalizadores debido a su elevado coste y escasez. Las conjugaciones más desarrolladas y con un coste mucho más económico son las de níquel y cobalto, aunque se utilizan en cantidades mucho mayores que las proporciones con metales nobles.

CAPÍTULO 3. OBJETIVOS

El objetivo principal del presente Trabajo de Final de Grado es la modificación de electrodos de alta densidad de corriente con el fin de mejorar su actividad catalítica mediante la electrodeposición de partículas de paladio para mejorar la producción de hidrógeno en la reacción de electrólisis dentro de un medio alcalino.

Para alcanzar dicho objetivo se estudiarán tres electrodos distintos con la misma composición de partida y se caracterizarán mediante técnicas tanto superficiales como electroquímicas. En cuanto a la caracterización superficial se utilizarán las técnicas de microscopía láser confocal y microscopía electrónica de barrido FESEM con acoplamiento de microanálisis EDX. Con respecto a la caracterización electroquímica de los electrodos, se estudiarán sus curvas de polarización en estado estacionario y se utilizará la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Con los resultados de la caracterización electroquímica se podrá evaluar la actividad catalítica de cada electrodo asociándolos con su morfología específica y composición superficial.

Por último se hará un análisis comparativo de todos los resultados obtenidos para determinar con qué técnica de electrodeposición y con qué morfología y composición superficial se obtiene un menor sobrepotencial catódico y una menor energía de activación, es decir, una mayor y más eficiente actividad catalítica y por consiguiente una mayor producción de hidrógeno.

CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1.- Preparación de los electrodos

Como se ha comentado en el apartado anterior, se han utilizado tres electrodos iguales en composición y forma inicial para el objeto de estudio de este trabajo de final de grado. En este apartado se explicará las técnicas utilizadas en la preparación de los electrodos para las pruebas de caracterización posteriores.

4.1.1.- Material de sustrato

El material utilizado sobre el que se ha depositado primeramente el níquel y posteriormente el paladio es el acero inoxidable del tipo AISI 304. Este tipo de acero es resistente a una amplia gama de ambientes corrosivos por lo que encaja bien con las experiencias que se van a realizar.

Las probetas de los sustratos sobre los que se va a realizar una electrodeposición son barras macizas de 8 mm de diámetro. Para realizar los experimentos se recubre la probeta (a excepción de la superficie que actuará como cátodo) con teflón. La superficie de trabajo que estará en contacto con el electrolito es de 0.5 cm².



Figura 4.1. Imagen del electrodo de trabajo, material sustrato acero inoxidable AISI 304.

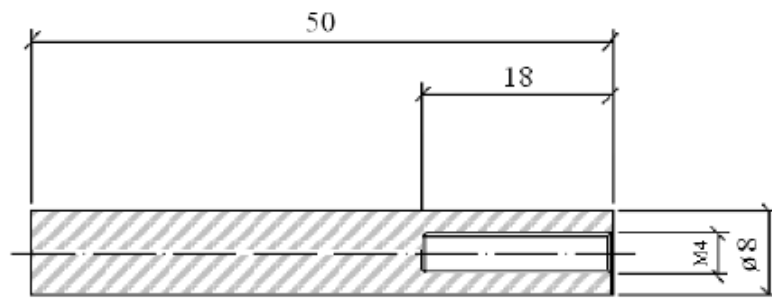


Figura 4.2. Esquema con dimensiones (en mm) de la sección del electrodo de trabajo.

Una de las principales características a tener en cuenta a la hora de realizar un recubrimiento electrolítico es la adherencia del sustrato. La adherencia es una propiedad macroscópica crucial para un sistema recubrimiento-sustrato. Se refiere al enlace físico o químico que existe entre dos materiales adyacentes, y se relaciona con la fuerza que se necesita para separar por completo los dos materiales. Su importancia es debida a que la permanencia del recubrimiento sobre el metal de base es un requisito indispensable para cualquier uso de un electrodeposición. Se pueden clasificar los sustratos en tres grupos diferentes según su grado de adherencia. Hay materiales que por naturaleza presentan una buena adherencia como son el acero, el cobre o el bronce. Por otra parte, los metales como el titanio, el molibdeno, el tantalio, el tungsteno presentan una adherencia muy baja por lo que son muy difícilmente electrodepositados. Sin embargo, existe un tercer grupo en el cual se engloban aquellos materiales que presentan una adherencia baja pero que por medio de tratamientos físico-químicos se puede incrementar su adherencia en gran medida (acero inoxidable, berilio, aluminio, magnesio, etc.). Los principales procesos que se realizan son: decapado ácido que elimina la capa de óxido natural que se forma en la superficie del metal por el simple contacto con el aire, desbastados mecánicos con diferentes materiales, tratamientos con ácidos concentrados, oxidaciones anódicas, ataques con recubrimientos intermedios, calentamiento tras la electrodeposición, ataques químicos plasma/gas, etc. El acero inoxidable requiere de estos tratamientos para conseguir que su superficie consiga una buena adherencia ya que se forma de manera espontánea una capa de óxido de cromo que inhibe notablemente la adherencia. Es por este hecho por el que se realiza un pretratamiento al electrodo de trabajo para conseguir así una mayor adherencia para el recubrimiento de níquel en la etapa posterior. Tras aplicar el pretratamiento se obtiene una excelente adherencia de los recubrimientos. Para identificar en todo momento a los electrodos se les ha asignado una notación ya que se van a estudiar diferentes técnicas de electrodeposición para cada electrodo. Por este motivo, los electrodos son identificados como IL1, IL2 e IL3, notación que se verá más adelante en la presentación de los resultados.

4.1.2.- Pretratamiento del sustrato

El proceso de pretratamiento que se ha seguido está basado en los estudios de la tesis doctoral de la Dra. Cristina González Buch *“Desarrollo y caracterización de nuevos materiales de cátodo basados en aleaciones de níquel para la reacción de evolución de hidrógeno en medio alcalino”* y la tesis doctoral del Dr. Isaac Herraiz Cardona *“Desarrollo de nuevos materiales de electrodo para la obtención de Hidrógeno a partir de la electrólisis alcalina del agua”*. [7,19]

Este proceso consta de 5 etapas las cuales se describen a continuación.



- a) **Desbastado y pulido:** En primer lugar, el electrodo de trabajo es sometido a un esmerilado húmedo con un papel de lija de carburo de silicio, SiC, de grado 220 para eliminar los defectos más grandes como son los poros o las capas de depósitos anteriores (ya que estos sustratos pueden reutilizarse). Una vez lijados los defectos más grandes, se sigue con desbastados húmedos con lijas de SiC de un grado mayor (500, 1000, 2400) para eliminar las rayaduras que deja la lija anterior. Finalmente, se pule el material con papel esmeril de SiC grado 4000, consiguiendo una superficie brillante con un aspecto similar al de un espejo. Cada vez que se cambia de grado de lija, la superficie es lavada con agua destilada para eliminar las posibles partículas que hayan quedado sobre la superficie y además, se va girando 90° entre lija y lija para eliminar las rayas de la lija anterior. Las operaciones de lijado se han realizado con una pulidora-desbastadora de plato giratorio LaboPol-21 trabajando a una velocidad de 300 rrpm. El principal objetivo de esta etapa es conseguir una superficie con unas características adecuadas para las etapas posteriores. Una vez terminado este proceso, el electrodo se lava con agua destilada y etanol para eliminar las partículas que hayan quedado en la superficie tras el pulido.
- b) **Desengrase en NaOH:** La superficie de los electrodos pulidos se sumerge en una disolución de NaOH al 25% en peso a 90°C durante 1 minuto. Con esto, se asegura que no queden restos de grasa y/o aceites (que pueden proceder de la manipulación de los materiales o del estado de suministro) adheridos a la superficie del metal a recubrir. La presencia de esta grasa y/o aceite impediría en gran parte la activación de la superficie del electrodo generando grandes problemas de adherencia.
- c) **Decapado en HCl:** Esta etapa tiene como objetivo eliminar la capa de óxido que generalmente se forma sobre los metales, especialmente los de base férrea. Esta capa de óxido se produce debido a la acción de los gases que rodean la superficie metálica (oxígeno, dióxido de carbono, vapor de agua, anhídrido sulfuroso, etc.). Además también pueden quedar restos de compuestos químicos insolubles (carbonato, sulfuro, cloruro, etc.) difíciles de eliminar mediante las etapas anteriores. Con este decapado se consigue obtener una superficie libre de óxidos. Esta etapa consiste en sumergir la superficie del electrodo en una disolución de HCl al 18% en peso a temperatura ambiente durante 1 minuto.
- d) **Tratamiento anódico en H₂SO₄:** La superficie del electrodo se somete a un tratamiento anódico a una densidad de corriente de 108 A/cm² durante 3 minutos, en una disolución de H₂SO₄ al 70% en peso. Este proceso se realiza en una celda vertical donde la superficie del electrodo se encuentra en posición horizontal “boca-abajo”. Como contra-electrodo se utiliza un electrodo comercial de potencial redox de platino (O.R.P. Electrode 52 67 CRISON®) que

actúa como electrodo inerte y como electrodo de referencia se emplea un electrodo comercial de Ag/AgCl (Reference Electrode 52 40 CRISON®), que emplea como electrolito una disolución de KCl 3M.

- e) **Tratamiento catódico “Níquel Wood’s”:** Esta etapa tiene como objetivo conseguir depositar una fina capa de níquel muy adherente sobre la superficie del electrodo que servirá de base para la nucleación para las siguientes electrodeposiciones. Para esta etapa se utiliza la misma celda y los mismos electrodos que en la etapa anterior, la diferencia es que en este caso el material sustrato actúa como cátodo. En este proceso se utiliza un electrolito compuesto por una disolución de 240 g/L de NiCl₂ y 125 mL/L de HCl. El tratamiento catódico se produce a temperatura ambiente y a una densidad de corriente de 26,9 mA/cm² durante 5 minutos.

Entre cada una de las etapas la superficie del electrodo es lavada con agua destilada para eliminar los restos de la etapa anterior y así no contaminar el baño de la etapa siguiente. El cambio entre las etapas se ha de realizar lo más rápido posible e intentando exponer el electrodo al aire el menor tiempo posible, ya que se puede formar una capa de óxido en la superficie del electrodo si ésta se expone al aire. Una vez realizadas estas etapas, el electrodo queda totalmente acondicionado para realizar la electrodeposición del níquel.

4.1.3.- Preparación de electrodos de alta superficie mediante deposición de níquel a altas densidades de corriente

Para la obtención de aleaciones es más sencillo utilizar la técnica de la electrodeposición de un solo material puro que la co-electrodeposición de varios materiales al mismo tiempo, por lo que la síntesis de este electrodo sirve para estudiar tanto la técnica de electrodeposición como de la caracterización electroquímica. Además la caracterización del electrodo de níquel permitirá cuantificar el efecto del aumento de la superficie al poder comparar su actividad catalítica con la de un electrodo de níquel liso, que habitualmente se utilizan en la electrólisis alcalina del agua industrial.

Para generar la capa de níquel que recubrirá la superficie del electrodo se somete a una reacción electroquímica a una densidad de corriente constante de 1 A/cm² (forma galvanostática). Para preparar los electrodos se emplea una celda vertical con la superficie del electrodo situada en posición horizontal “boca-arriba” ya que resulta ser una posición óptima para la electrodeposición debido a la formación y liberación de burbujas de hidrógeno a partir de la superficie del electrodo.

Para este proceso de electrodeposición se emplea un baño compuesto por NiCl_2 , que sirve como abastecimiento de Ni, y NH_4Cl , como fuente de H_2 para conformar la plantilla dinámica. La formación de burbujas de gas sobre la superficie del electrodo actúa como plantilla dinámica sobre el proceso de electrodeposición. Al depositarse alrededor de la burbuja generada en la superficie crea macroporos que aumentan notablemente la superficie efectiva del electrodo. El crecimiento de microestructuras de forma dendrítica o en forma de espumas es debido a la evolución del hidrógeno y a la elevada densidad de corriente que se ha aplicado. Para la electrodeposición del níquel se ha utilizado una celda vertical donde el electrodo es introducido por la parte inferior de la celda quedando la superficie del electrodo “boca-arriba” ya que esta posición es la más favorable para conseguir una mayor deposición de material y que las burbujas de hidrógeno se desprenden cuando alcanzan un determinado tamaño y no bloquean el electrodo. En la Figura 4.2 se muestra el esquema de la celda electroquímica y todos los componentes utilizados. Como se observa se ha utilizado una composición de tres electrodos con un electrodo de referencia comercial de Ag/AgCl (3 M KCl) y un contraelectrodo de platino, la misma configuración que en una de las etapas del pretratamiento. Por último, la densidad de corriente es suministrada por un potencióstato-galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N.

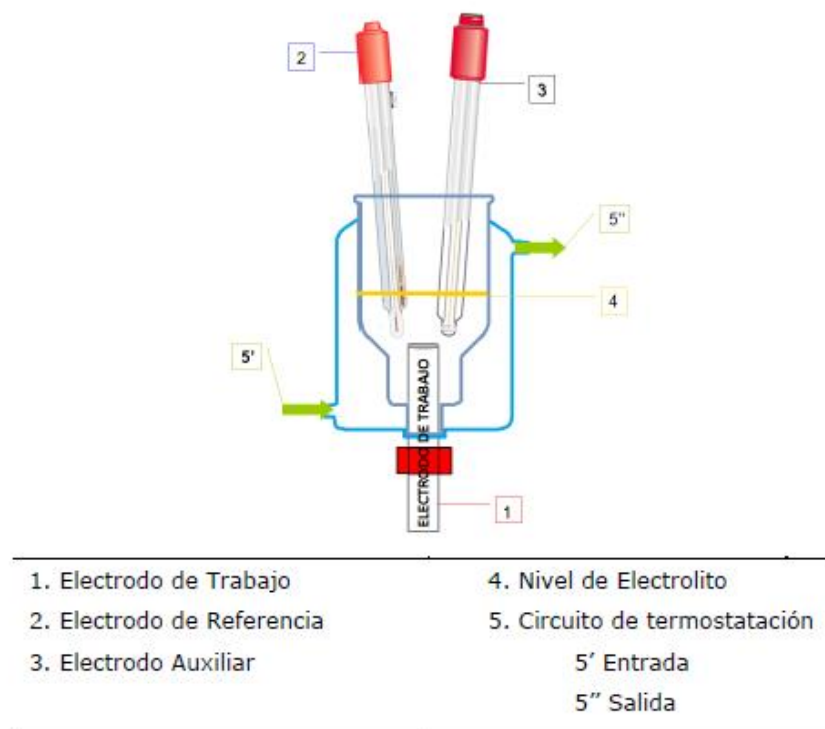


Figura 4.2. Esquema de la celda electroquímica utilizada para la electrodeposición de níquel a alta densidad de corriente sobre el electrodo de trabajo en configuración “boca-arriba”.

Las condiciones de operación del proceso de electrodeposición de níquel sobre el electrodo son las estipuladas en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Composición del baño electroquímico y condiciones de operación para la obtención del electrodo de Níquel.

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

4.1.4.- Dopado de los electrodos con partículas de paladio

Para el dopado de los electrodos con partículas de paladio se emplea una celda vertical como la de la Figura 4.2 con el electrodo sobre el que se va a depositar en disposición “boca-abajo” con agitación magnética ya que no existe generación de gases. Los electrodos auxiliares son los mismos que para el proceso de electrodeposición de níquel. En este caso se emplea como electrolito una disolución de que contiene paladio disuelto (después de un largo tiempo y una agitación constante ya que su solubilidad es baja). En concreto, para la preparación de la disolución se han disuelto 0.017731 g de PdCl₂ y 0.017532 g de NaCl en 200 mL de agua destilada obteniendo una concentración de cloruro de paladio de 0.5·10⁻³M.

En estas condiciones de concentración y a temperatura ambiente se puede formar el complejo de paladio a partir del cual posteriormente se depositará sobre la superficie del electrodo.



Una vez esté homogeneizada la disolución se introducirá en el interior de la celda vertical asegurando que el electrolito cubra la superficie del electrodo para que se produzca la reacción de evolución del hidrógeno.

Además, en cada electrodo se ha aplicado una técnica diferente de electrodeposición variando el tiempo y la intensidad. Para el primer electrodo IL1, se ha aplicado una intensidad creciente tipo “rampa” durante 145 segundos hasta llegar a una intensidad de 5·10⁻⁵ A. En el caso del segundo electrodo IL2, se ha depositado el paladio durante los primeros 78 segundos en forma de “rampa” con una intensidad creciente y constante

hasta llegar al valor de $5 \cdot 10^{-5} \text{a}$, a partir de este punto se ha seguido con el proceso durante 29 segundos a ese valor de intensidad constante. Por último, el procedimiento de electrodeposición para electrodo IL3 ha sido a una intensidad constante de $5 \cdot 10^{-5} \text{A}$ durante 72 segundos. En el apartado 5.3 se profundizará sobre el efecto que tiene la forma de electrodeposición del paladio con la composición y la actividad catalítica del electrodo.

4.2.- Caracterización de los electrodos

Para analizar los diferentes aspectos de los electrodos es necesario conocer sus principales parámetros y así poder determinar su mayor o menor contribución a la mejora de la producción de hidrógeno. Para obtener dichos parámetros se recurre a estudiar por una parte su morfología y estructura superficial (ya que la superficie del electrodo es de vital importancia para el progreso de la reacción) y por otra parte, sus parámetros de carácter electroquímico como pueden ser el sobrepotencial 100, el factor de rugosidad o la energía de activación.

Para caracterizar la superficie y para obtener los parámetros electroquímicos existen técnicas que permiten conseguir esta información. A continuación se muestran tanto las técnicas para la realización de una caracterización superficial del electrodo como aquellas para obtener parámetros de tipo electroquímico que permitan conocer su actividad catalítica.

4.2.1.- Caracterización superficial

En el análisis de la superficie de los electrodos se van a utilizar fundamentalmente dos técnicas de caracterización: la microscopía electrónica de barrido (FESEM) acoplada a microanálisis EDX (morfología y composición) y la microscopía láser confocal (morfología 3D).

4.2.1.1.- Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, FESEM acoplada a microanálisis EDX (morfología y composición)

Los equipos de microscopía electrónica de barrido permiten conseguir imágenes de una alta resolución además de poder obtener el análisis químico de pequeñas áreas del material. Debido a esto, se ha incrementado su uso en los últimos años en una amplia gama de campos de estudio. El mecanismo de funcionamiento del microscopio se basa en la interacción de los electrones que inciden en la muestra y producen a su vez una

serie de radiaciones secundarias, como pueden ser los electrones retrodispersados, los electrones secundarios, los transmitidos, la radiación X, los electrones de Auger, la catodoluminiscencia y la energía absorbida (por la muestra). Las radiaciones secundarias más importantes son los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los electrones secundarios albergan poca energía (<100eV) y resultan de la emisión de los átomos que constituyen la muestra debido a la colisión con el haz incidente, con ellos es posible obtener una imagen de la superficie de la muestra. En cuanto a los electrones retrodispersados, se trata de electrones que han colisionado con los átomos de la muestra y han sido reflejados. El número atómico medio de los átomos de la muestra influye en la obtención de una imagen u otra ya que los elementos con un mayor número atómico tienen más probabilidades de colisionar con el haz de electrones. Dependiendo de la cantidad de electrones retrodispersados se puede saber si se trata de un elemento pesado o no. Además, las imágenes que se obtienen debido a la retrodispersión de electrones revelan diferencias de contraste lo que se traduce en diferencias de la composición química.

Además, estas técnicas de microscopía pueden operar con materiales orgánicos e inorgánicos. Las imágenes que se obtienen suelen ser generalmente información sobre la morfología del material empleado: tamaño de grano, densidad de grano, orientación de grano, rugosidades y porosidad de la superficie del material.

El funcionamiento del FESEM es muy similar al del SEM. La principal diferencia reside en el sistema de generación de electrones. El FESEM emplea como fuente de electrones un cañón de emisión de campo proporcionando haces de electrones a muy alta y muy baja intensidad de forma focalizada, lo que incrementa la resolución espacial y permite trabajar a potencias muy bajas (0.02-5keV). Debido a esto, se minimiza el efecto de carga en materiales no conductores y permite evitar daños en muestras muy sensibles.

Otra característica muy importante de los equipos FESEM es el empleo de detectores dentro de la lente (*in lens*), ya que estos están optimizados para operar a muy alta resolución y muy bajo potencial. [20]



Figura 4.3. Equipo FESEM ZEISS ULTRA 55 de la Universitat Politècnica de València.

4.2.1.2.- Microscopía láser confocal (morfología 3D)

El principio de la microscopía confocal se basa en eliminar la luz reflejada o fluorescente procedente de los planos fuera de foco. Para poder conseguir esto, la luz que incide sobre la muestra se hace pasar por una pequeña ranura enfocándose en el plano de la imagen de un objetivo de gran apertura numérica.

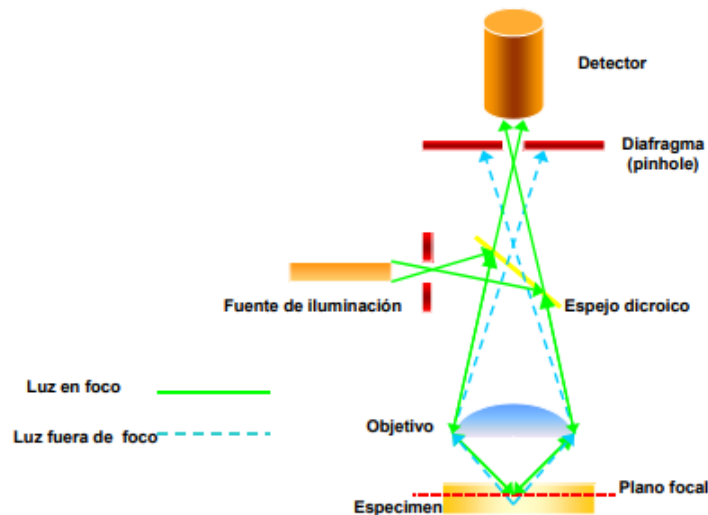


Figura 4.4. Esquema del mecanismo de funcionamiento de la microscopía láser confocal.

La señal emitida por el punto iluminado vuelve por el mismo camino óptico, pasa a través del espejo dicroico y es enfocada en un detector, un segundo diafragma es colocado delante del detector para eliminar las señales procedentes de la zona fuera de foco.

El fundamento del mecanismo de funcionamiento del microscopio confocal es la existencia de dos diafragmas (*pinole*), uno situado entre la fuente de luz y el objetivo y

otro entre el objetivo y el detector. Ambos diafragmas deben de estar perfectamente alineados para que el segundo de ellos únicamente deje llegar al detector de luz procedente del plano focal.

Las principales ventajas de la microscopía láser confocal frente a la microscopía óptica clásica son:

- Una mayor resolución y contraste debido a la iluminación que proviene de fuera del foco.
- Posibilidad de tomar imágenes a diferente profundidad lo cual permite conocer la estructura tridimensional de la muestra.
- Análisis de imágenes. Se obtiene la imagen de manera electrónica por lo que puede ser procesada y manipulada por el software con tal de conseguir más información.
- Al utilizar un láser como fuente de luz, permite focalizar la iluminación en una región muy pequeña de la muestra y con una gran intensidad.

El equipo utilizado para la obtención de imágenes mediante esta tecnología es el microscopio confocal láser de barrido OLYMPUS LEXT OLS3100-USS.

4.2.2.- Caracterización electroquímica

Tras el estudio y la caracterización de la superficie del electrodo en cuanto a morfología, se analiza el electrodo desde un punto de vista electroquímico. Se va a caracterizar electroquímicamente a cada electrodo a tres temperaturas distintas (30, 50 y 80°C) en una disolución de carácter básico compuesta por KOH al 30% en peso para obtener parámetros cinéticos de la reacción de gran importancia para el estudio de la evolución de la reacción de hidrógeno. Esta caracterización se va a basar en dos técnicas diferentes que van a aportar la información necesaria para conocer la actividad catalítica de los diferentes electrodos. En primer lugar se analizarán las curvas de polarización de estado estacionario para obtener parámetros cinéticos como la pendiente de Tafel y a partir de ésta, la energía de activación de la reacción. Por otra parte, con la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se obtendrán los valores de las resistencias del sistema para cada electrodo así como el factor de rugosidad que se empleará para conocer la influencia del material de electrodo en el avance de la reacción.

4.2.2.1.- Disolución de trabajo

Generalmente en la industria actual, se utilizan electrolitos con carácter básico para la electrólisis del agua, ya que presentan una elevada conductividad y no son tan dañinos

ni peligrosos para las instalaciones y la mano de obra industrial. Las disoluciones más utilizadas son las de KOH concentradas entre un 28 y 35% en peso. La disolución que se ha empleado para los diferentes ensayos ha sido una disolución de KOH al 30% en peso.

Esta disolución se ha preparado a partir de lentejas de KOH (PANREAC 85% de riqueza mínima, PA-ACS-ISO). Para cada experiencia se preparaba una nueva disolución y antes de empezar los ensayos, la disolución se nitrogenaba durante 10 minutos. De esta manera, se evita la carbonatación de este tipo de disoluciones básicas, lo cual disminuiría la conductividad del electrolito y aumentaría su viscosidad, por tanto, afectaría a la eficiencia energética del proceso.

4.2.2.2.- Curvas de polarización de estado estacionario

El seguimiento de las curvas de polarización de estado estacionario de cada electrodo permite obtener representaciones de Tafel, herramienta muy poderosa para la determinación de los parámetros cinéticos de la reacción de evolución de hidrógeno.

Esta técnica se basa en la realización de un barrido potenciodinámico a una velocidad lo suficientemente baja para 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, situado cerca del electrodo de trabajo. El barrido de potencial se va a limitar a la zona catódica ya que este trabajo está centrado en el estudio de los electrodos como cátodos para la reacción de producción de hidrógeno.

La representación de la curva de polarización tiene la siguiente forma:

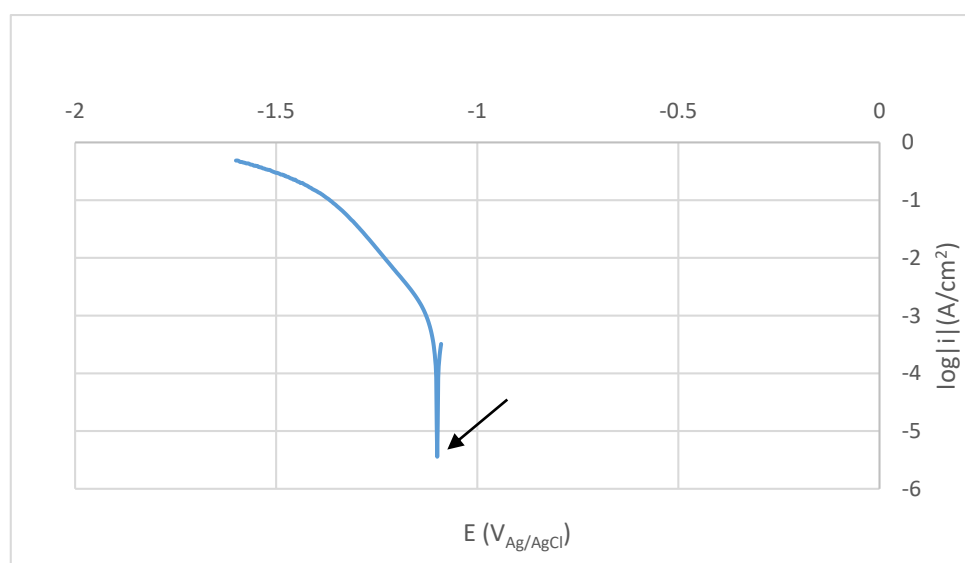


Figura 4.5. Ejemplo de curva de polarización de estado estacionario.

Se trata de una representación semilogarítmica, $\log|i|$ vs E (V Ag/AgCl), en la que podemos encontrar el punto mínimo de la curva que separa las zonas catódica y anódica. A este punto se le denomina potencial reversible, E_{rev} , señalado en la Figura 4.5 por la flecha.

Para poder obtener la representación de Tafel, necesaria para la obtención de los parámetros cinéticos, es necesario corregir el potencial en cada punto con el potencial reversible:

$$\eta_{corr} = E - E_{rev} \quad (4.2)$$

Además, también es necesario corregir el sobrepotencial η_{corr} , con respecto a la caída óhmica que existe entre el electrodo de referencia y el de trabajo. Esta caída óhmica es proporcional a la resistencia de la disolución entre ambos electrodos, R_s :

$$\eta = \eta_{corr} - IR_s \quad (4.3)$$

Donde I es la intensidad de corriente estacionaria al sobrepotencial, η_{corr} . Con estas correcciones se obtiene un gráfico como el de la Figura 4.6. Mediante un ajuste lineal de los datos marcados en naranja en este gráfico se puede obtener la ecuación de Tafel (2.23) de la que se puede calcular su pendiente, b , como la densidad de corriente de intercambio, i_0 , y el coeficiente de transferencia de carga α , como ya se ha explicado en el apartado 2.4.

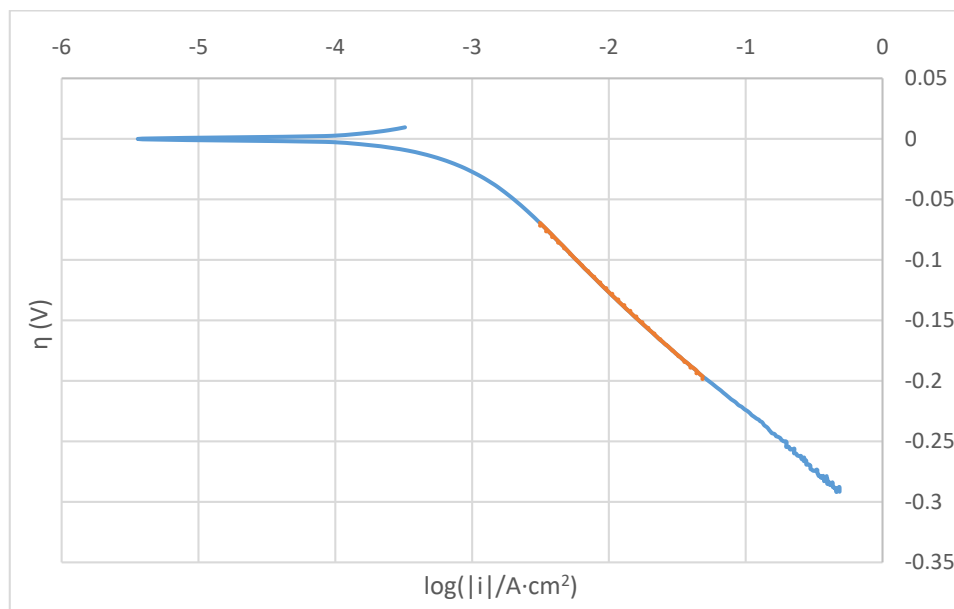


Figura 4.6. Representación de Tafel de la curva de polarización de estado estacionario de la Figura 4.5.

Antes de empezar el proceso de registro de las curvas de polarización, el electrodo es sometido a un tratamiento potencioestático catódico el tiempo suficiente para alcanzar condiciones superficiales semejantes en todos los electrodos y así 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. Se debe ir a esta velocidad para asegurar que cada punto alcance las condiciones estacionarias.

Como en la preparación de los electrodos, para este proceso también se ha utilizado el potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 302N. Además, también se trabaja con la misma disposición de tres electrodos (trabajo-auxiliar-referencia), utilizando como electrodo de referencia un electrodo comercial Ag/AgCl (3M KCl) y como contraelectrodo (auxiliar) una espuma de níquel con elevada área superficial.

Los ensayos para la obtención de estas curvas se llevan a cabo en una celda horizontal (mostrada en la Figura 4.7). En esta celda la superficie del electrodo queda en posición vertical, lo que ayuda a que las burbujas de hidrógeno generadas puedan fluir libremente y así evitar que bloqueen parte de la superficie activa del electrodo.

Las condiciones experimentales para el registro de las curvas de polarización de estado estacionario se resumen en la Tabla 4.2 que se muestra a continuación:

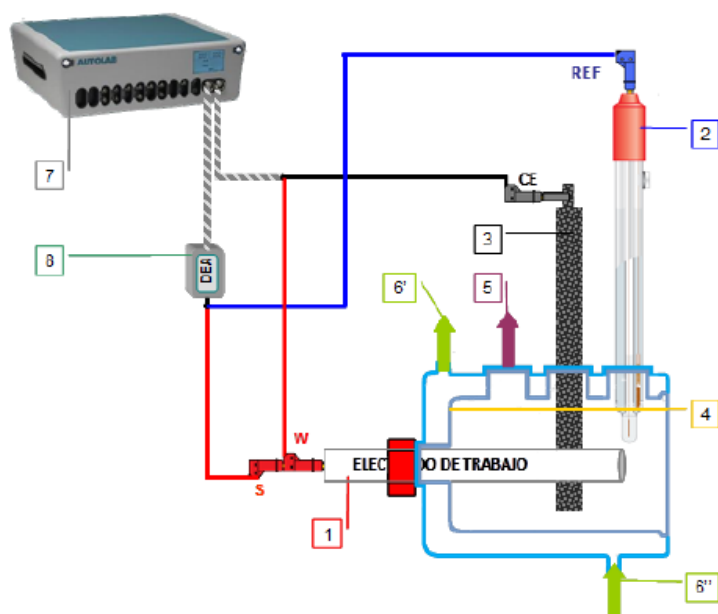
Tabla 4.2. Condiciones experimentales empleadas en los ensayos para la obtención de las curvas de polarización de estado estacionario.

Parámetros	Características		
Tipo de ensayo	Barrido potenciodinámico		
Dispositivo experimental	Celda electroquímica horizontal		
	Configuración de 3 electrodos		
Condiciones	Pretratamiento potencioestático	E (vs Ag/AgCl)	(-)1.6 V
		Tiempo	300 s
	Einicial (vs Ag/AgCl)	(-)1.6 V	
	Efinal (vs Ag/AgCl)	Erev + 0.05 V	
	Velocidad de barrido	1 mV/s	
Electrolito	Disolución de KOH al 30% en peso		
Temperaturas	30, 50 y 80°C		

A continuación se muestra la celda electroquímica horizontal y el esquema del montaje experimental empleado para la obtención de las curvas de polarización de estado estacionario.



Figura 4.7. Fotografía de la celda electroquímica horizontal utilizada durante los ensayos de la obtención de las curvas de polarización de estado estacionario.



- | | |
|---|--------------------------------|
| 1. Electrodo de Trabajo. | 6. Circuito de termostatación: |
| 2. Electrodo de Referencia. | 6'. Salida. |
| 3. Electrodo Auxiliar (Espuma de Níquel). | 6''. Entrada. |
| 4. Nivel de Electrolito. | 7. Potenciostato/Galvanostato. |
| 5. Salida de gases. | 8. Amplificador diferencial. |

Figura 4.8. Esquema del montaje experimental utilizado en la obtención de las curvas de polarización de estado estacionario y para los ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica.

4.2.2.3.- Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) es una poderosa herramienta para la caracterización electroquímica de los materiales, ya que permite conocer numerosas propiedades eléctricas de éstos y de sus interfaces. Se basa en el uso de una señal de corriente alterna que se aplica a un electrodo y determina la respuesta correspondiente. Una de las principales ventajas de esta técnica es su naturaleza no destructiva lo que permite obtener respuestas directas del sistema bajo estudio. El procedimiento experimental más usado es la superposición de una pequeña señal senoidal de potencial (E) sobre el nivel de polarización a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. También es posible superponer una señal senoidal pequeña de corriente al nivel de polarización y medir la respuesta en potencial del sistema. El equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corriente-tiempo, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancias”. [7,21]

Las impedancias de un sistema se pueden representar a partir del diagrama de Nyquist. Estos diagramas son los más usuales para la representación gráfica de la impedancia de

un sistema. Consisten en la representación de la parte de la impedancia imaginaria en negativo, $-Z''$ (se pone en negativo para que la representación resulte en el 1er cuadrante), frente a la parte real de la impedancia, Z' . De este tipo de diagramas se puede obtener información muy útil como la determinación de la resistencia del electrolito, R_s , la resistencia de la transferencia de carga, R_{ct} , la capacitancia de la doble capa eléctrica, C_{dl} y demás parámetros electroquímicos.

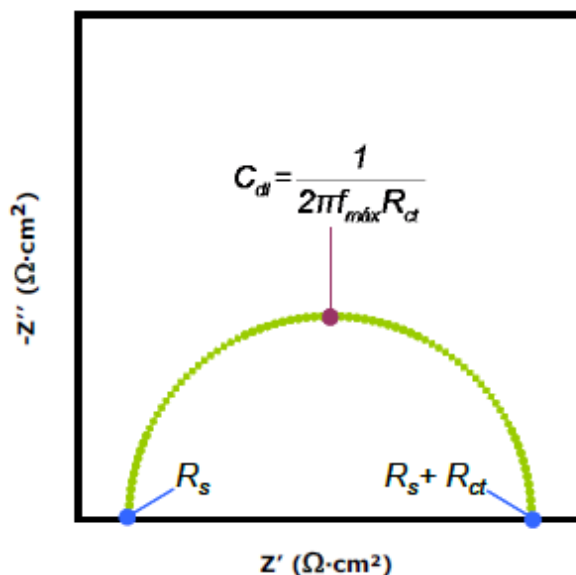


Figura 4.9. Diagrama de Nyquist, espectro de impedancia.

Una vez se han obtenido los espectros de impedancia es importante interpretar bien los datos para poder obtener la información que se requiere. En este caso, se ha ajustado el registro de impedancias a la que se obtendría en un circuito eléctrico construido por condensadores, resistencias e inductancias y elementos de fase constante (CPE). Para la obtención de los parámetros de este circuito equivalente se ha utilizado el software Z-View 3.0®.

A continuación se muestra el circuito equivalente al que se han ajustado los registros de impedancias de todos los electrodos (2TP):

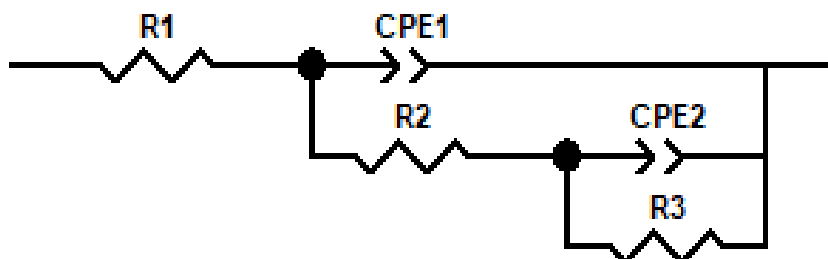


Figura 4.10. Circuito eléctrico equivalente 2TP al que se han ajustado los registros de impedancias de los tres electrodos.

Además, esta técnica nos permite obtener el factor de rugosidad a partir de la capacitancia asociada a la doble capa eléctrica, donde tiene lugar la transferencia de electrones de la REH. La rugosidad superficial puede estimarse comparando la capacitancia de la doble capa relacionada con la transferencia de carga de los electrones porosos y lisos [7,19]:

$$f_r = \frac{C_{dl}(\text{poroso})}{C_{dl}(\text{liso})} \quad (4.4)$$

Una vez realizado el proceso de obtención de las curvas de polarización de estado estacionario, se procede a la caracterización mediante la técnica EIS en el mismo equipo y disposición de montaje que la experiencia anterior. Es decir, se emplea la misma celda que en la obtención de las curvas de polarización (Figura 4.7) y el mismo montaje (Figura 4.8). El registro de impedancia se realiza en modo potencioestático, a distintos sobrepotenciales catódicos de la curva de polarización obtenida.

Las condiciones experimentales para la caracterización electroquímica de los electrodos mediante la EIS se recogen en la Tabla 4.3:

Tabla 4.3. Condiciones experimentales para la caracterización electroquímica de los electrodos mediante la EIS.

Parámetros	Características	
Tipo de ensayo	Barrido potenciodinámico	
Dispositivo experimental	Celda electroquímica horizontal	
	Configuración de 3 electrodos	
Condiciones	Pretratamiento potencioestático	Al potencial de la EIS Tiempo 300 s
	Rango de frecuencias	10 kHz - 5 mHz
	Número de frecuencias por década	10
	Amplitud señal (pico-pico)	10 mV
	Potencial	-1150, -1200, -1250 y -1300 mV
Electrolito	Disolución de KOH al 30% en peso	
Temperaturas	30, 50 y 80°C	

CAPÍTULO 5. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

5.1.- Síntesis del electrodo de níquel puro

Los resultados de la síntesis del electrodo de níquel puro se han dividido en dos áreas de estudio diferentes. Por una parte, la caracterización superficial, que estudia la morfología y microestructura de la superficie del electrodo mediante las técnicas de microscopía de barrido de emisión de campo (FESEM) acoplado a microanálisis EDX y microscopía láser confocal (técnicas explicadas en los apartados 4.2.1.1 y 4.2.1.2). Por otra parte, la caracterización electroquímica, que permite estudiar la actividad catalítica del electrodo, mediante el análisis de las curvas de polarización de estado estacionario y la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

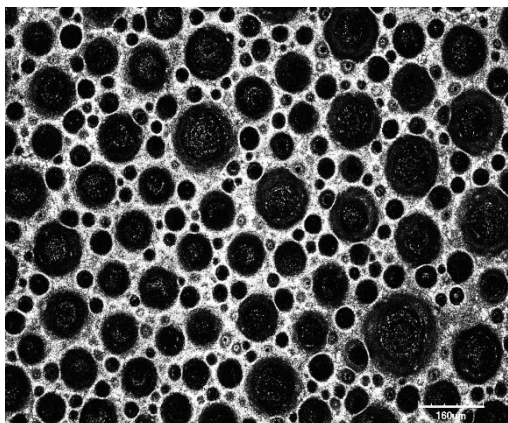
5.1.1.- Caracterización superficial

Para la caracterización de la superficie de los tres electrodos se ha utilizado la técnica de microscopía láser confocal, obteniendo imágenes sobre la estructura de la superficie, su ordenación y su morfología.

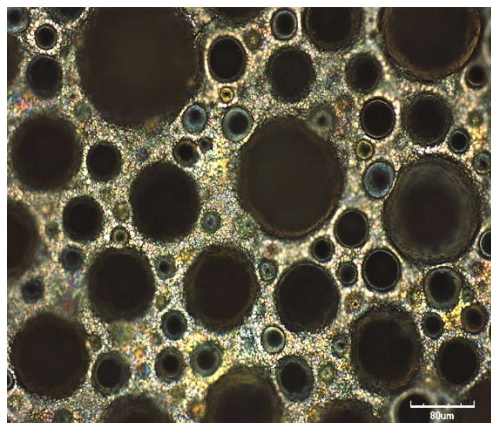
A continuación se muestran imágenes obtenidas con el equipo de microscopía láser confocal con distintos aumentos para ver desde diferentes perspectivas de profundidad las características de la superficie. Además, se han obtenido imágenes en 3D para ver con más claridad la profundidad de los poros y visualizar mejor la estructura. Las imágenes corresponden a los diferentes aumentos y dimensiones (2D y 3D) de los tres electrodos sintetizados denominados IL1, IL2 e IL3 respectivamente.

- **IL1:**

a.



b.



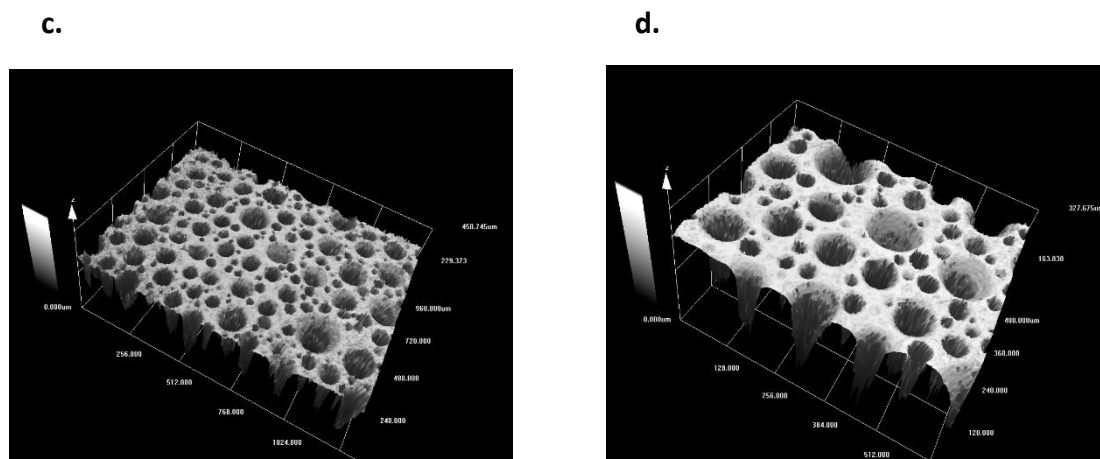


Figura 5.1. Imágenes obtenidas por microscopia láser confocal del electrodo de níquel IL1. **a.** 100 aumentos. **b.** 200 aumentos. **c.** imagen 3D 100 aumentos. **d.** imagen 3D 200 aumentos.

- IL2:

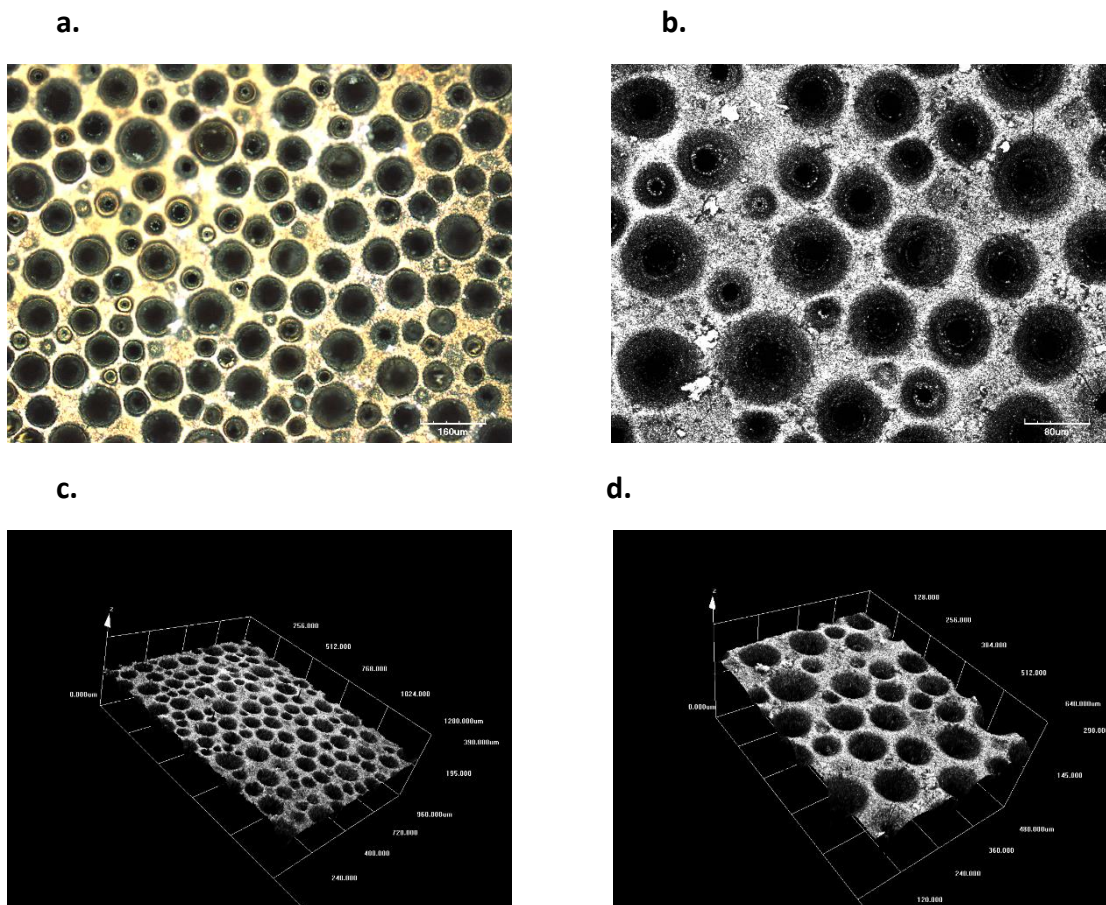
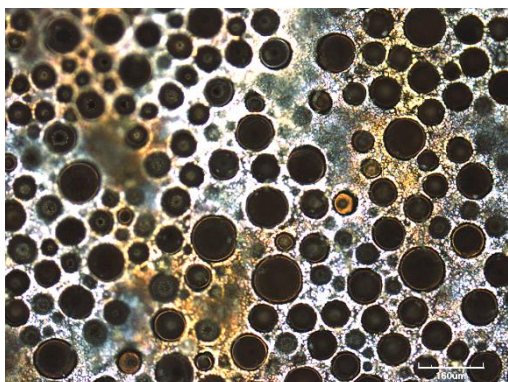


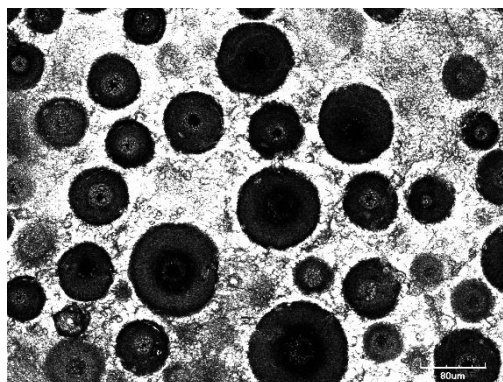
Figura 5.2. Imágenes obtenidas por microscopia láser confocal del electrodo de níquel IL2. **a.** 100 aumentos. **b.** 200 aumentos. **c.** imagen 3D 100 aumentos. **d.** imagen 3D 200 aumentos.

- **IL3:**

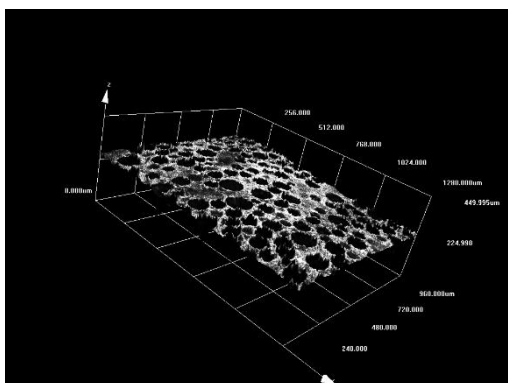
a.



b.



c.



d.

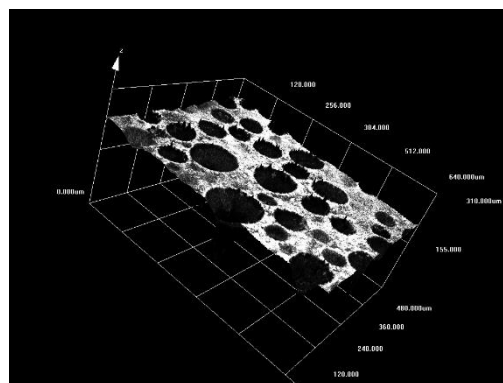


Figura 5.3. Imágenes obtenidas por microscopia láser confocal del electrodo de níquel IL3. **a.** 100 aumentos. **b.** 200 aumentos. **c.** imagen 3D 100 aumentos. **d.** imagen 3D 200 aumentos.

Como se puede observar en las imágenes de las figuras 5.1, 5.2 y 5.3, la superficie de los tres electrodos tiene una conformación porosa con distintos tamaños de poro y diversos grados de profundidad. La electrodeposición de níquel con la plantilla dinámica creada por las burbujas de hidrógeno que se generaban en la superficie del electrodo ha propiciado la geometría y estructura que se observa en estas imágenes, aumentando en gran medida la superficie activa del electrodo y consiguiendo así una mayor actividad catalítica. Mediante esta técnica no se observan diferencias notables entre los tres electrodos en aspectos como la morfología o las dimensiones de poro. La única diferencia entre los tres electrodos que puede observarse en estas imágenes es en el electrodo IL3, el cual presenta unos tonos rojizos sobre la superficie. Esto puede ser debido a la presencia de óxido de algún compuesto químico que ha permanecido en esta superficie de forma residual. Además también se observa que en los electrodos IL1 e IL2 hay una mayor concentración de poros que en el electrodo IL3. En el cálculo del factor de rugosidad, el electrodo IL3 presenta el valor más bajo (ver 5.1.2.2) mientras que los

electrodos IL1 e IL2 duplican ese valor, lo que guarda relación con la morfología que se observa en las imágenes.

No se llevaron al FESEM porque la información sería la misma que la del microscopia confocal, dado que la composición es 100% de Ni.

5.1.2.- Caracterización electroquímica

En este apartado se analizarán los aspectos electroquímicos de cada electrodo mediante el estudio de las curvas de polarización de estado estacionario y la espectroscopía de impedancia electroquímica.

5.1.2.1.- Curvas de polarización de estado estacionario

Para determinar la actividad catalítica de los electrodos, unos de los primeros ensayos que se realizan son las curvas de polarización de estado estacionario a distintas temperaturas (se realizarán las curvas a tres temperaturas distintas: 30, 50 y 80°C). Con este experimento se puede determinar de una forma sencilla y rápida la actividad catalítica inicial de cada electrodo. Una vez obtenidos los datos de estas curvas, se representa la densidad de corriente que se obtiene en función del potencial que se registra en el electrodo de Ag/AgCl. Estas curvas han de ser corregidas con el fin de poder comparar los comportamientos electroquímicos de cada electrodo y ver la influencia de la electrodeposición. La corrección de las curvas de polarización se hace en función del potencial de equilibrio y en función de la caída óhmica que se relaciona proporcionalmente con la resistencia R_s , resistencia de la disolución que existe entre el extremo del electrodo de referencia y la superficie del electrodo de trabajo (ecuación 4.3). Esta resistencia puede ser calculada mediante la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

La representación gráfica de $\log |i|$ vs η (representación de Tafel, ecuación 2.23) permite analizar la actividad catalítica de cada electrodo y obtener los parámetros electroquímicos que determinarán el grado de acción catalítica. Un ejemplo de este tipo de curvas es el obtenido para IL1 a 30°C que se muestra en la Figura 5.4.

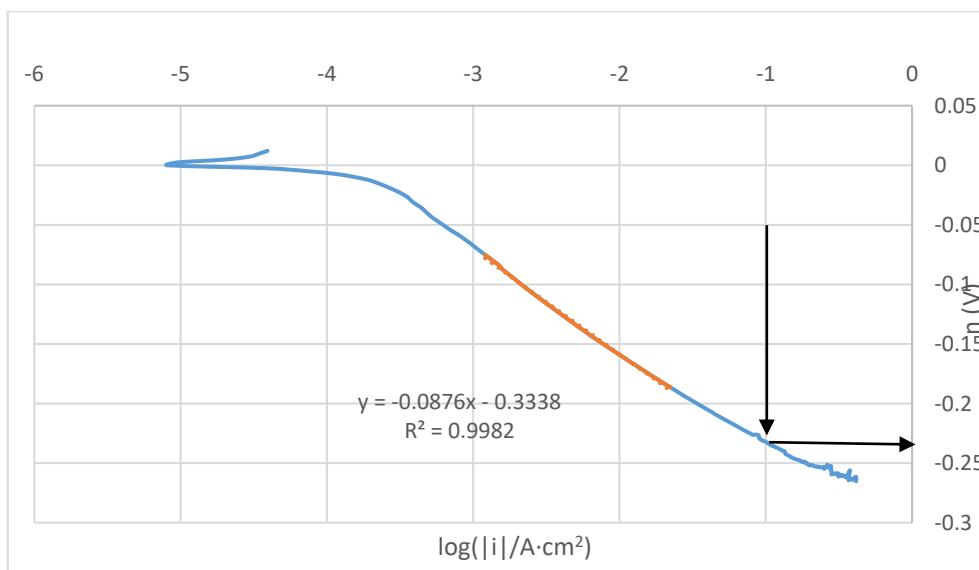


Figura 5.4. Representación de Tafel. Curva de polarización de estado estacionario.

Con estas curvas se pueden obtener parámetros electroquímicos que pueden ser utilizados para comparar la actividad catalítica de los electrodos sintetizados y determinar cuál de ellos tiene una mayor capacidad para llevar a cabo la reacción de producción de hidrógeno de una forma más efectiva. Los parámetros que se han obtenido son la pendiente de Tafel, b , la densidad de corriente de intercambio, i_0 y el sobrepotencial 100, η_{100} , que se refiere al valor de la sobretensión cuando se le administra una corriente fija de -100 mA/cm^2 . Con este último parámetro se puede estimar la cantidad de energía, es decir, el sobrepotencial a aplicar para producir una cantidad fija de hidrógeno, que a su vez es proporcional a la densidad de corriente aplicada.

Tabla 5.2. Parámetros obtenidos de las curvas de polarización de estado estacionario del electrodo de níquel IL1.

Parámetro	Temperatura (°C)		
	30	50	80
b (mV/dec)	-87.64	-98.11	-115.96
i_0 (mA/cm ²)	0.155	0.527	3.531
$ \eta_{100} $	0.231	0.219	0.169

Como se puede observar en la tabla 5.2, tanto la densidad de corriente de intercambio como la pendiente de Tafel, aumenta conforme aumenta la temperatura. Por otra parte, el η_{100} disminuye con el aumento de temperatura. Estos datos indican que la cinética de

la reacción se ve favorecida con el aumento de la temperatura lo que se traduce en que el sobrepotencial a aplicar para un valor de densidad de corriente determinado para producir una cantidad fija de hidrógeno, cada vez es menor.

Como se ha comentado en el apartado 2.4, se puede relacionar el coeficiente cinético de la reacción con la energía de activación mediante la expresión de Arrhenius (2.18). Teniendo en cuenta la ecuación 2.20 y los datos que se obtienen a partir de la curva de polarización, se puede obtener la energía de activación de la reacción a partir de una representación semilogarítmica de la densidad de corriente de intercambio en función de la inversa de la temperatura, ya que la densidad de corriente de intercambio que se obtiene de la reacción electroquímica engloba proporcionalmente al coeficiente cinético.

De cada electrodo se han obtenido tres curvas, cada una a una temperatura distinta (30, 50 y 80°C) de las que se pueden extraer los datos de densidad de corriente de intercambio, sobrepotencial 100, y mediante el acople de la expresión de Arrhenius y la definición de densidad de corriente de intercambio, se puede calcular la energía de activación de cada electrodo:

$$\ln(i_0) = \ln(A^0) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (5.1)$$

Mediante la representación de la función expresada en la ecuación 5.1, se pueden obtener diversos factores de importancia para el estudio de la actividad catalítica del electrodo. Para cada electrodo se representan las curvas de polarización a 30, 50 y 80°C, con las que se obtienen los datos necesarios para poder representar la función de la ecuación 5.1.

- **IL1:**

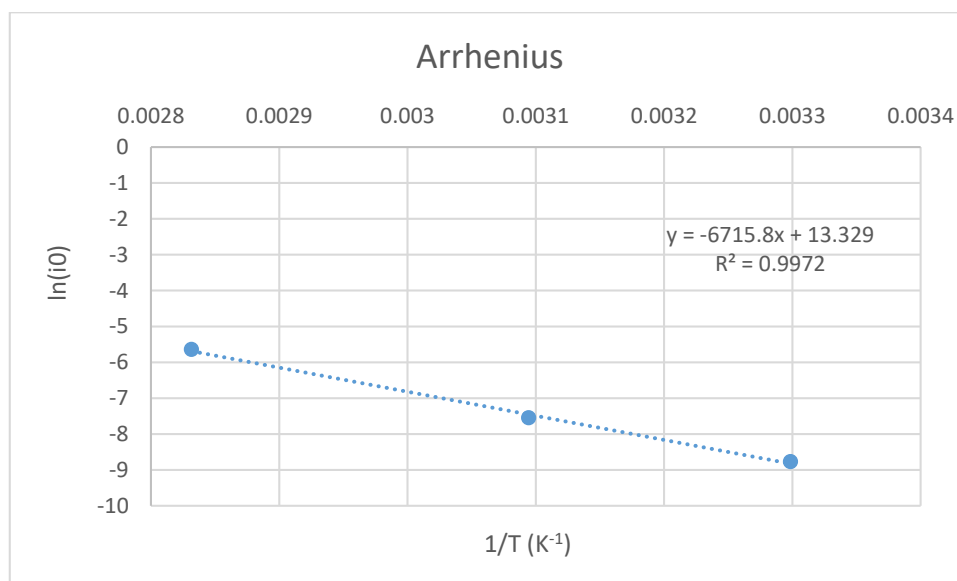


Figura 5.5. Representación de Arrhenius del electrodo de Ni IL1.

Se emplea la ecuación 5.1 para poder calcular la energía de activación (a partir del valor de la pendiente) de la reacción. Como se puede ver en la representación de la Figura 5.5, la función se ajusta a una recta. Del ajuste de la ecuación a una recta se pueden obtener la pendiente de la misma y con ella la energía de activación.

$$\text{pte.} = -6715.8 = -\frac{E_a}{R} \rightarrow E_a = 55.82 \text{ kJ/mol} \quad (5.2)$$

Esta energía de activación corresponde con la actividad catalítica global del electrodo, que engloba como ya se ha explicado antes la actividad catalítica aparente, debido a la superficie activa, y la actividad catalítica intrínseca, debido a las propiedades del material de electrodo. Por tanto, para estudiar la actividad catalítica intrínseca se corrige la densidad de corriente mediante el factor de rugosidad (se elimina así la influencia de la superficie activa). Definiendo una nueva densidad de corriente i' como la intensidad que circula por el sistema dividida por la superficie activa real: $i' = I/(Ae \cdot fr)$, fr calculado en función de los parámetros obtenidos en la técnica EIS, se puede calcular la energía de activación debida únicamente a las propiedades del material, de forma análoga a cómo se obtuvo la energía de activación anterior, mediante la siguiente gráfica:

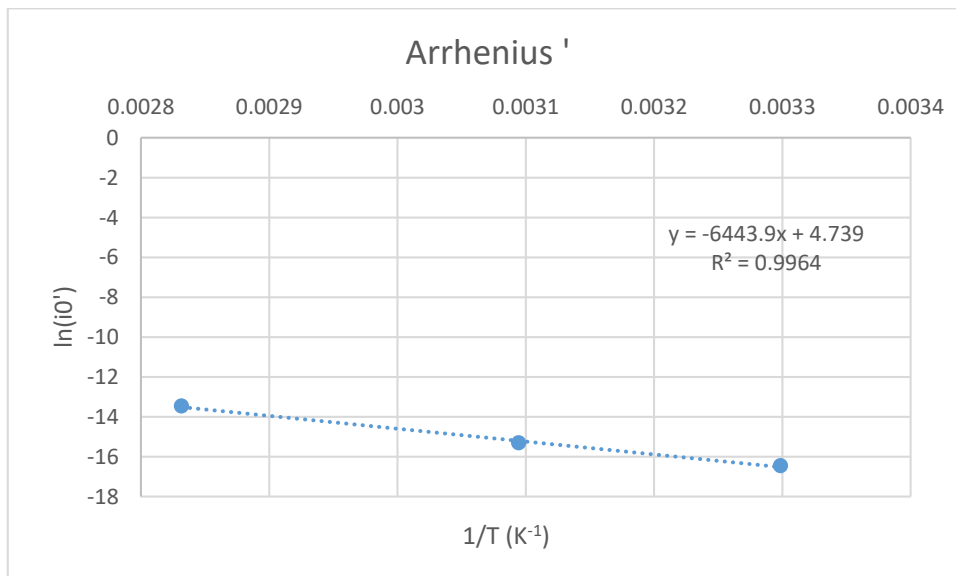


Figura 5.6. Representación de Arrhenius' (valores corregidos) del electrodo de níquel IL1.

De la ecuación del ajuste lineal de la recta con los valores con la corrección mediante el factor de rugosidad, se puede obtener la energía de activación, que en este caso es de 53,56 kJ/mol. (Aplicando la ecuación 5.2 con los valores correspondientes).

Tabla 5.3. Parámetros (con corrección) del electrodo de Ni IL1.

Parámetro	Temperatura (°C)		
	30	50	80
b' (mV/dec)	-87.646	-97.245	-116.144
i0' (mA/cm ²)	7.115E-05	2.252E-04	1.424E-03

Como se puede observar en las tablas 5.2 y 5.3, las diferencias entre sus parámetros no son significativas, y es por ello, por lo que la energía de activación es muy similar. Esto se debe a que el electrodo simplemente tiene níquel depositado en su superficie por lo que la corrección con el factor de rugosidad no afecta de manera significativa a los valores propios de los parámetros del electrodo.

- **IL2:**

En el electrodo de Ni IL2 se observan las mismas tendencias en los valores de los parámetros que en IL1, por lo que a partir de ahora se recogerán los resultados expresados en tablas.

Tabla 5.4. Parámetros del electrodo de Ni IL2.

Parámetro	Temperatura (°C)		
	30	50	80
b (mV/dec)	-88.733	-101.611	-124.391
i0 (mA/cm ²)	0.156	0.523	3.181
η 100	0.243	0.229	0.186

Como se puede observar en la tabla 5.4, los valores de los parámetros siguen la misma tendencia que en la tabla 5.2 correspondiente al electrodo IL 1. A medida que aumenta la temperatura, tanto la densidad de corriente de intercambio como la pendiente de Tafel aumenta y el sobrepotencial 100 disminuye favoreciendo así la evolución de la reacción de formación de hidrógeno.

A continuación se presentan las gráficas de Arrhenius sin y con corrección por el factor de rugosidad obtenidas en el electrodo IL2.

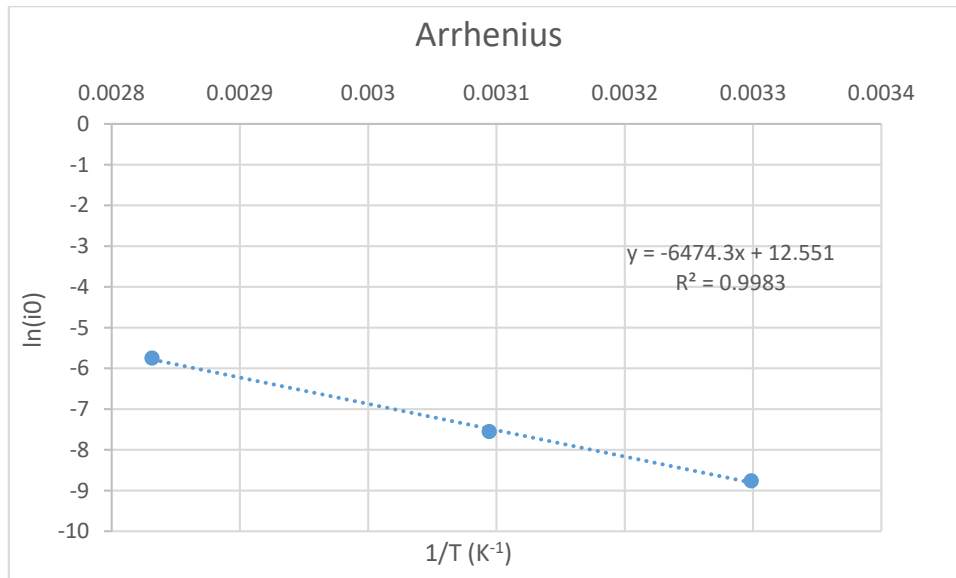


Figura 5.7. Representación Arrhenius del electrodo de Ni IL 2.

De la ecuación del ajuste lineal que aparece en la Figura 5.7 y aplicando la ecuación 5.2 con los valores correspondientes, se puede obtener la energía de activación de la reacción, que en este caso es de 53,81 kJ/mol.

Con los parámetros obtenidos a partir de la corrección con el factor de rugosidad (tabla 5.5):

Tabla 5.5. Parámetros de las curvas de polarización del electrodo de Ni IL 2.

Parámetro	Temperatura (°C)		
	30	50	80
b' (mV/dec)	-87.195	-100.421	-124.019
i_0' (mA/cm ²)	7.505E-05	2.501E-04	1.583E-03

Ahora se representa la ecuación de Arrhenius' con los datos obtenidos con la corrección del factor de rugosidad.

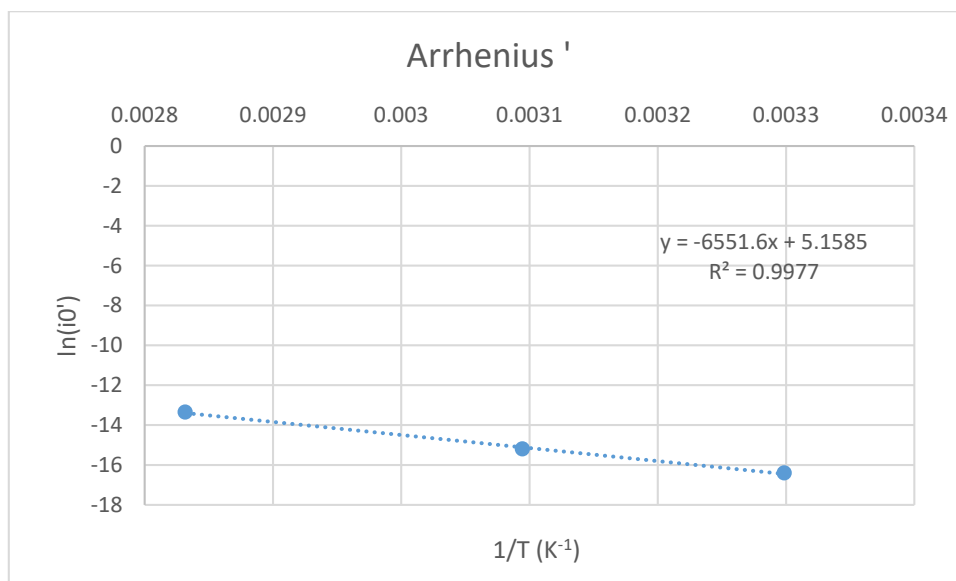


Figura 5.8. Representación Arrhenius' (valores corregidos) del electrodo de Ni IL 2.

A partir de la ecuación de ajuste lineal de la gráfica que aparece en la Figura 5.8, se obtiene la energía de activación (aplicando la ecuación 5.2). Con estos valores, la energía de activación de la reacción tiene un valor de 54,45 kJ/mol. Como se observa, los valores de las energías de activación tanto sin corrección como con ella son muy parecidos, como es de esperar.

- **IL3:**

En el electrodo IL 3 se observan ligeras diferencias en los valores de los parámetros obtenidos a partir de las curvas de polarización con respecto a los electrodos anteriores (también se observó una ligera diferencia en la morfología en la caracterización superficial). Estas diferencias justifican la necesidad de caracterización de los electrodos de Ni de alta densidad de corriente previos a la deposición de Pd, ya que para saber si la deposición de Pd mejora la actividad de un electrodo se debe comparar con el mismo antes de la deposición. En este caso, en las representaciones de tipo Arrhenius para la obtención de la energía de activación, se observan coeficientes de correlación lineal más bajos que en las representaciones con los otros dos electrodos. A pesar de ello, se observa en los parámetros la misma tendencia, aunque menos acusada, que en los electrodos IL 1 e IL 2.

Tabla 5.6. Parámetros de las curvas de polarización del electrodo IL 3.

Parámetro	Temperatura (°C)		
	30	50	80
b (mV/dec)	-112.391	-106.745	-120.948
i0 (mA/cm ²)	0.727	0.668	1.903
η 100	0.233	0.223	0.204

Como se puede observar en la tabla 5.6, los valores de sobrepotencial 100 que se obtienen siguen la misma tendencia que en los otros electrodos. Sin embargo, la diferencia de los valores de este parámetro entre las temperaturas de 50 y 80°C, son menores que las diferencias observadas en las tablas 5.2 y 5.4.

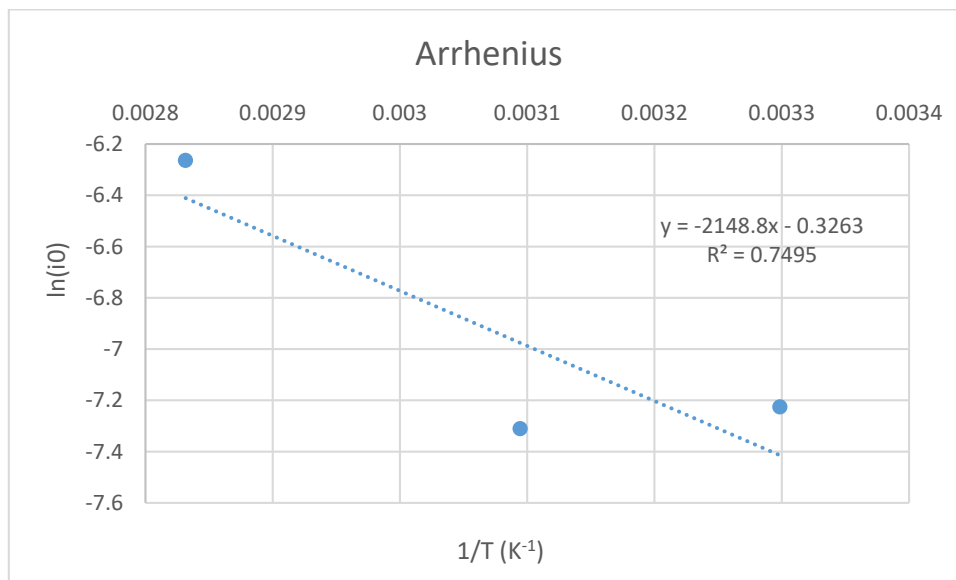


Figura 5.9. Representación Arrhenius del electrodo de Ni IL 3.

Como se observa en la Figura 5.9, el coeficiente de correlación lineal R^2 es notablemente inferior (0.7495) que los coeficientes de los ajustes de los otros electrodos (en torno al 0.99). El último punto (el de 30°C) aparece en una posición que no sigue la tendencia esperada y comprobada en los demás electrodos. En este caso la energía de activación obtenida es de 17,86 kJ/mol. Con los datos obtenidos a partir de la corrección con el factor de rugosidad se observa el mismo comportamiento.

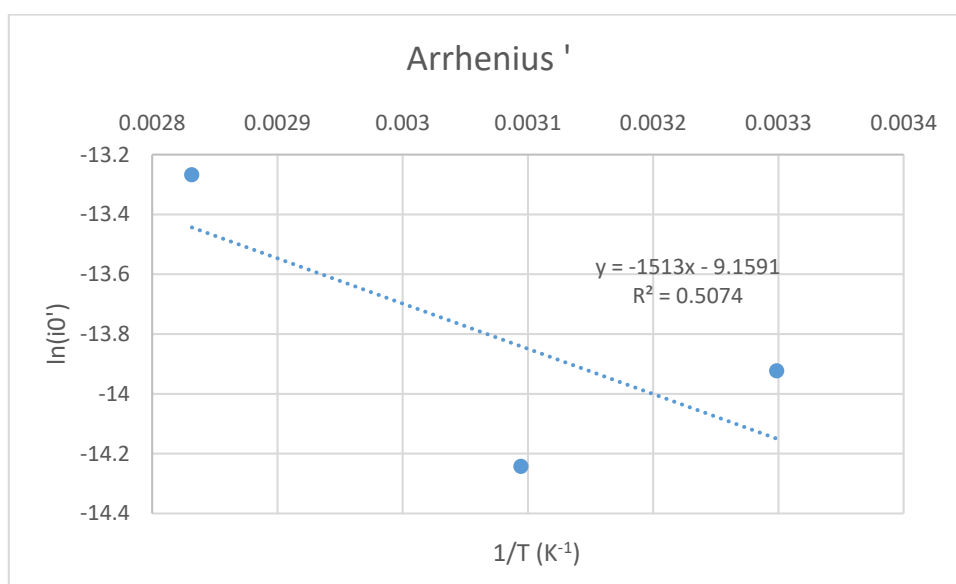


Figura 5.10. Representación Arrhenius' (valores corregidos) del electrodo de Ni IL 3.

Para los valores con la corrección se obtiene una energía de activación de 12,57 kJ/mol. Aunque el valor está lejos de los valores obtenidos en el resto de electrodos, sí se encuentra cerca del valor de la energía de activación obtenida en los valores sin corrección de este mismo electrodo.

5.1.2.2.- Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una herramienta muy útil ya que puede aportar una gran cantidad de información de diversos aspectos como se ha expuesto en el apartado 4.2.2.3. Sin embargo, en estas experiencias se ha empleado para ajustar el sistema de trabajo a un circuito equivalente de tipo 2TP para obtener la resistencia que opone el sistema semejándose así a la resistencia de un circuito eléctrico (analogía expuesta en el punto 2.2) y así poder calcular el factor de rugosidad que se debe de tener en cuenta en el análisis de la eficiencia de la actividad catalítica, pues una superficie con mayor o menor rugosidad puede afectar en gran medida a la respuesta catalítica del electrodo. Esta técnica se utiliza para obtener conclusiones sobre la actividad catalítica intrínseca del material ya que permite determinar el área superficial activa de los recubrimientos electrocatalíticos (factor de rugosidad en términos de superficie electroquímicamente activa). Se han realizado los estudios con la EIS a distintas temperaturas (30, 50 y 80°C) y sobrepotenciales catódicos (1150, 1200, 1250 y 1300 mV) para analizar la influencia de la temperatura y del sobrepotencial catódico en el avance de la reacción electroquímica.

Para realizar el cálculo del factor de rugosidad se ha ajustado el sistema en cuestión al potencial de -1150 mV a un circuito equivalente 2TP (como se ha visto en el apartado 4.2.2.3) y se han obtenido valores de discrepancia, entre los puntos experimentales y el modelo del circuito, del orden de 10^{-4} . Hecho que indica el buen ajuste del sistema analizado con el circuito equivalente, por lo que los resultados obtenidos a partir de este modelo serán fiables para analizar los factores f_r y R_s . El estudio de la influencia de temperatura y potencial sobre la reacción de hidrógeno se realizará de forma cualitativa a partir de los espectros de impedancias.

A continuación se muestran los registros de impedancia obtenidos para los diferentes electrodos de níquel:

- **IL1:**

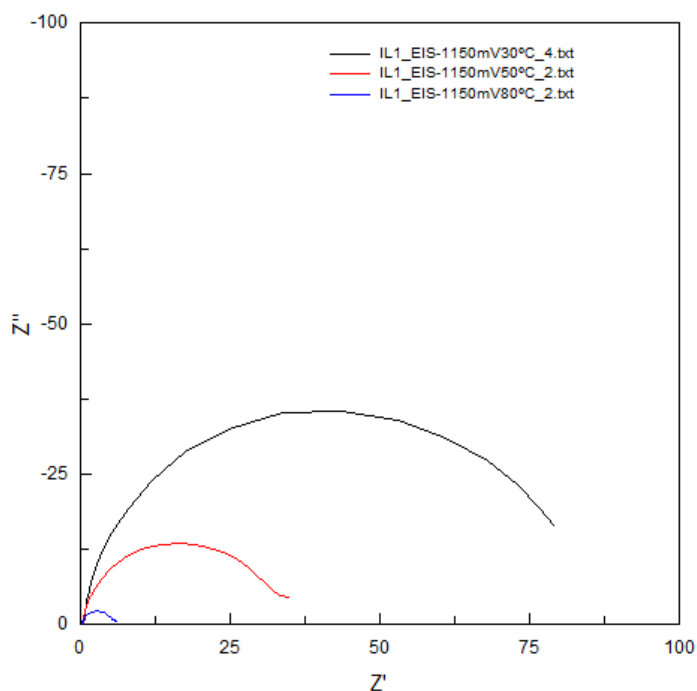


Figura 5.11. Registro de impedancias del electrodo de Ni IL 1 a 1150 mV con diferentes temperaturas.

Como se puede observar en la Figura 5.11, el diagrama de Nyquist correspondiente a las curvas con un potencial de -1150 mV (próximo al potencial de equilibrio) y con las temperaturas de 30, 50 y 80°C presenta una clara tendencia. La resistencia global del sistema (amplitud del semicírculo) disminuye a medida que aumenta la temperatura, por lo que se obtiene un argumento más que demuestra lo ya expuesto en el apartado 5.1.2.1 sobre la influencia de la temperatura en la actividad catalítica. Cuanto menor sea la resistencia de la transferencia de carga, más será favorecido el intercambio de cargas y por tanto la velocidad de la reacción aumentará.

Si se aumenta la zona de altas frecuencias del diagrama de Nyquist (Figura 5.12) se observa que el corte de la curva a altas frecuencias se desplaza hacia la izquierda cuando hay un incremento de la temperatura. Este hecho es debido a la disminución de la resistencia de la disolución con el aumento de la temperatura.

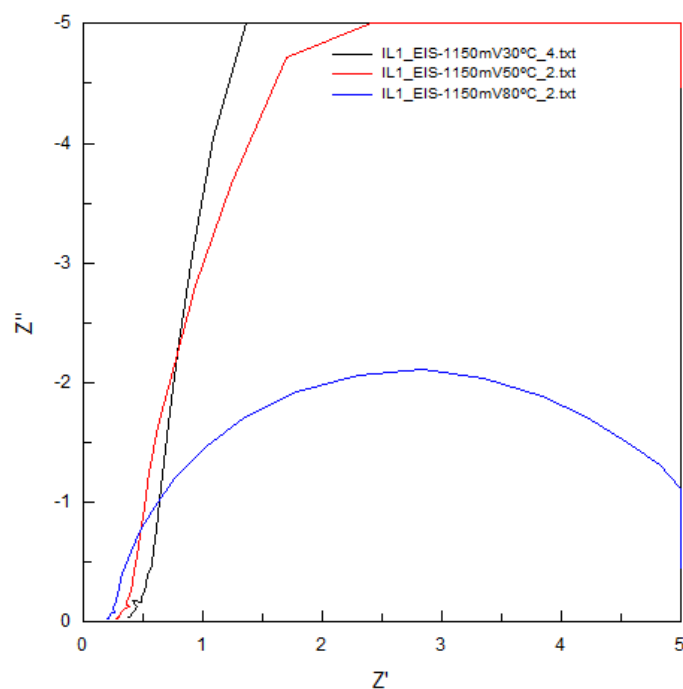


Figura 5.12. Aumento de la zona de altas frecuencias del diagrama de Nyquist del electrodo de Ni IL 1 a 1150 mV y 30°C.

En cuanto a la influencia del potencial se ha observado la misma tendencia en los resultados obtenidos para las diferentes temperaturas, por lo que se muestran las gráficas obtenidas a 30°C con los diferentes potenciales de barrido (1150, 1200, 1250, 1300 mV).

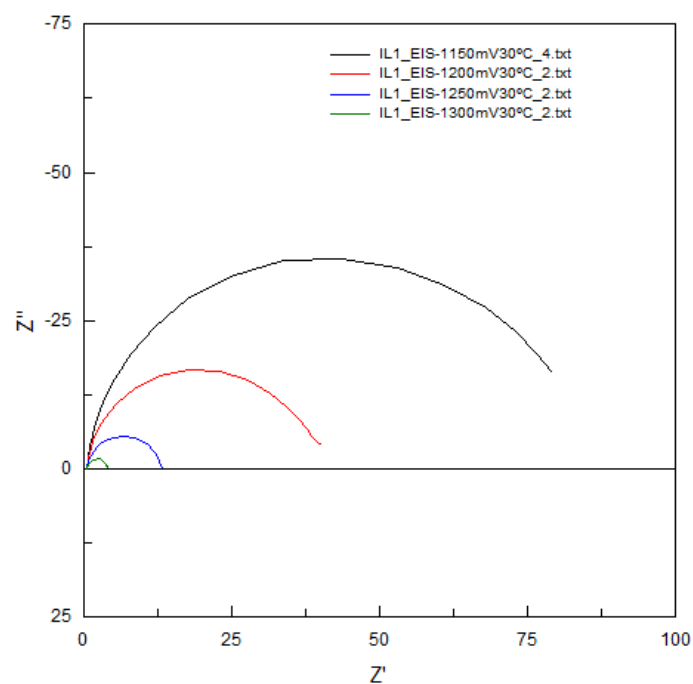


Figura 5.13. Diagrama de Nyquist del electrodo de Ni IL 1 a 30°C y diferentes potenciales.

Como se observa en la Figura 5.13, la resistencia del sistema es menor a medida que aumenta el potencial. La resistencia más baja es la correspondiente al potencial más alto (-1300 mV). Esto indica que con potenciales más altos la resistencia del sistema es menor, dado que el sistema está más polarizado y por tanto la resistencia a la transferencia de carga es menor (ecuación de Butler-Volmer). Este comportamiento con la temperatura y la sobretensión ratifica que los semicírculos que aparecen en el diagrama de Nyquist están relacionados con la cinética de la reacción de evolución del hidrógeno.

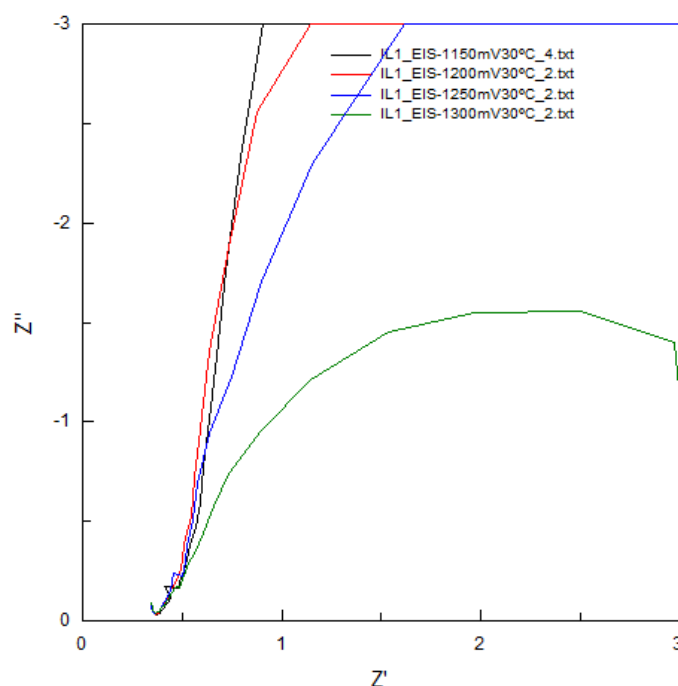


Figura 5.14. Ampliación zona de altas frecuencias del diagrama de la Figura 5.13.

Como se puede observar en la Figura 5.14, las curvas parten del mismo punto ya que todas han sido tomadas a la misma temperatura (30°C), por lo que la resistencia de la disolución no varía con el potencial. Del análisis de estas curvas se obtienen los siguientes resultados:

Tabla 5.7. Resistencias de la disolución en el electrodo de Ni IL1 a cada temperatura.

Temperatura (°C)	Resistencia ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Factor de rugosidad
30	0.52	2181.56
50	0.37	2286.24
80	0.24	2487.72

Tal y como se observa en la Tabla 5.7, el factor de rugosidad aumenta y la resistencia de la disolución disminuye con el incremento de la temperatura.

- **IL2:**

Los resultados obtenidos mediante la EIS con el electrodo de Ni IL 2 son similares a los del electrodo de Ni IL 1. Las gráficas siguen la misma tendencia, por lo que solo se mostrarán las obtenidas a -1150 mV con la temperatura, ya que son las que se utilizan para el cálculo de f_r y R_s .

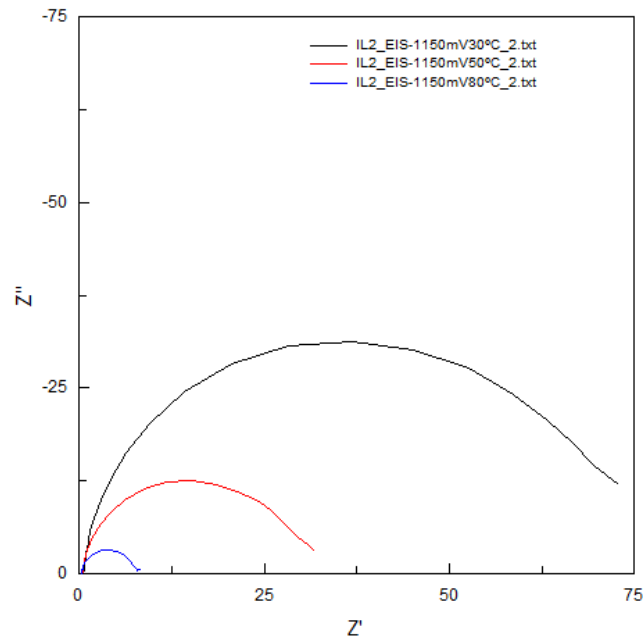


Figura 5.15. Registro de impedancias del electrodo de Ni IL 2 a 1150 mV y diferentes temperaturas.

Con la ampliación de la zona de altas frecuencias se observa la desviación hacia la izquierda de los puntos de partida de las diferentes curvas debido al aumento de la temperatura como ya se ha expuesto para el caso de IL1.

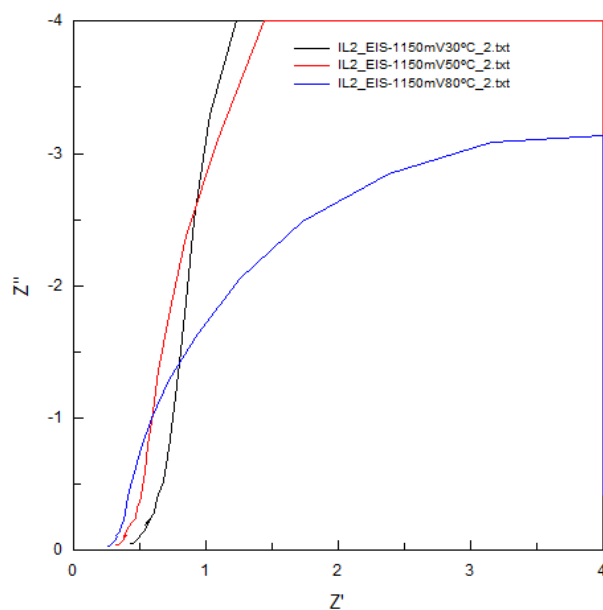


Figura 5.16. Ampliación de la zona de altas frecuencias del electrodo de Ni IL 2 a 1150 mV y diferentes temperaturas.

Como cabía esperar, se verifica la tendencia de la disminución de la resistencia con el aumento de la temperatura.

Tabla 5.8. Resistencias de la disolución a cada temperatura en el electrodo de Ni IL2.

Temperatura (°C)	Resistencia ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Factor de rugosidad
30	0.59	1963.82
50	0.44	2022.09
80	0.34	1993.82

En este caso, los valores del factor de rugosidad no presentan una clara tendencia.

- **IL3:**

En los registros de impedancias obtenidos para el electrodo de Ni IL3 se pueden observar diferencias con respecto a los resultados de los otros dos electrodos.

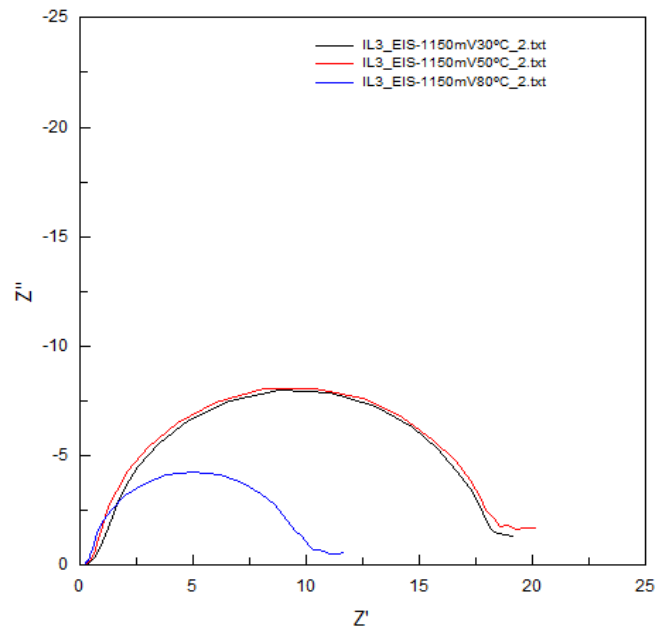


Figura 5.16. Registro de impedancias del electrodo de Ni IL 3 a 1150 mV y diferentes temperaturas.

Como se puede observar en la Figura 5.16, la diferencia entre las curvas de 30 y 50°C es poco notable, tal y como se observó a partir de los valores de i_0 . En los electrodos IL 1 e IL 2 sí se aprecia con mayor claridad esta diferencia con una disminución de la resistencia más significativa en la curva correspondiente a la experiencia realizada a 50°C. En este caso la diferencia es mínima y sólo se aprecia la variación de la resistencia con la temperatura de 80°C, que sí responde a la tendencia observada en el resto de electrodos.

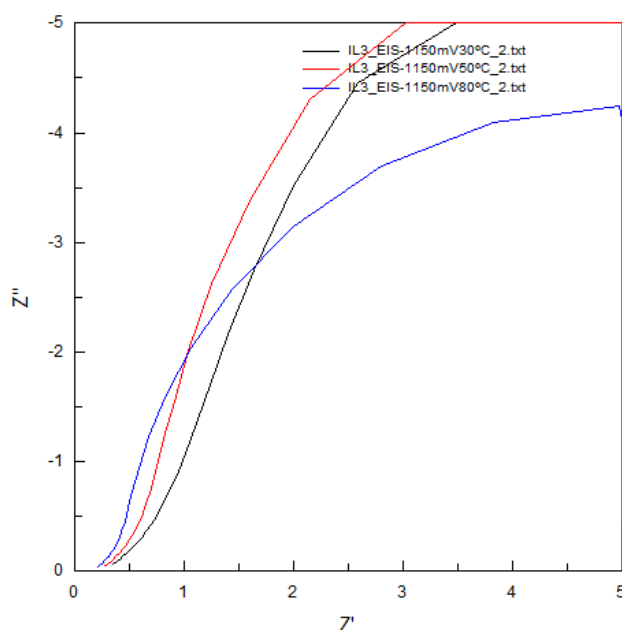


Figura 5.17. Ampliación de la zona de altas frecuencias del electrodo de Ni IL3 a 1150 mV y diferentes temperaturas.

En la ampliación representada en la Figura 5.17, se puede observar el desplazamiento hacia la izquierda de los puntos iniciales de las curvas a medida que aumenta la temperatura, como se puede observar también en el resto de electrodos.

Tabla 5.9. Resistencias de la disolución a cada temperatura en el electrodo de Ni IL3.

Temperatura (°C)	Resistencia ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Factor de rugosidad
30	0.51	783.44
50	0.43	1025.1
80	0.33	1057.27

En los tres electrodos se observa la disminución de la resistencia de la disolución con el aumento de la temperatura. Esto es debido al aumento de la conductividad del electrolito por el efecto de la subida de la temperatura lo que permite una mayor y más rápida movilidad de cargas en el electrolito, consiguiendo así una mayor velocidad de reacción. Además, también se observa el aumento del factor de rugosidad con el incremento de la temperatura.

5.2.- Síntesis del electrodo de níquel y paladio

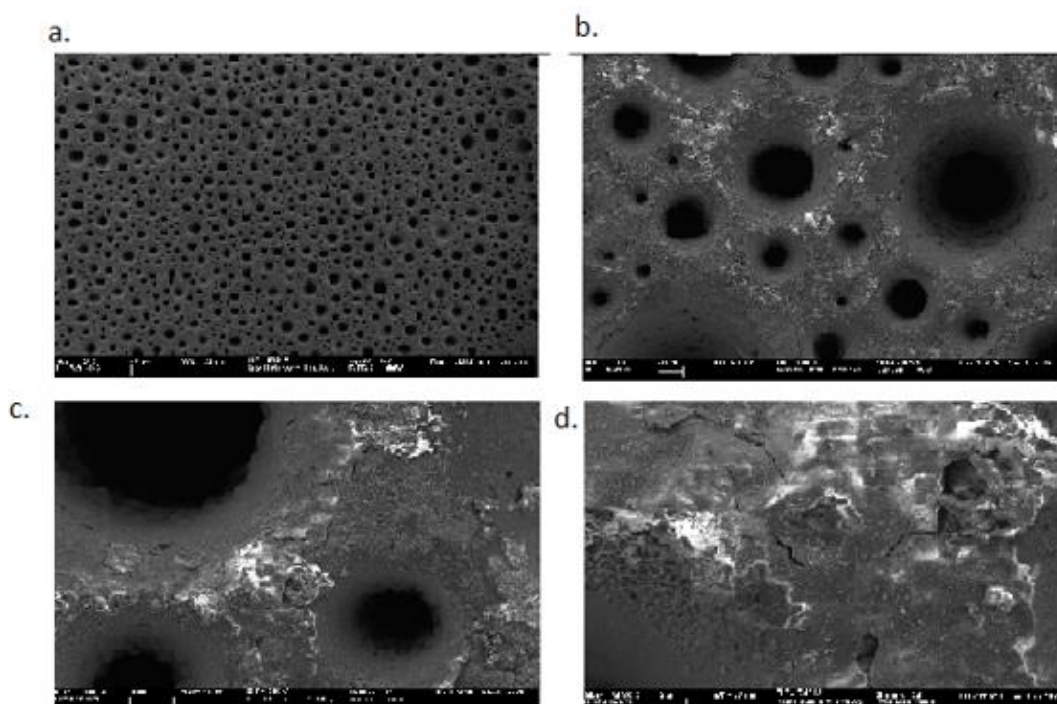
Como se ha hecho en el caso de la síntesis del electrodo de níquel puro, se va a estudiar el electrodo desde dos puntos de vista diferentes. En primer lugar se analizará la morfología y conformación de la superficie del electrodo mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (FESEM), además de analizar la composición de la superficie por medio del microanálisis EDX. Por otra parte, se estudiará la actividad catalítica a partir de los parámetros que se obtengan por medio del análisis de las curvas de polarización de estado estacionario y por la espectroscopía de impedancia electroquímica.

5.2.1.- Caracterización superficial

Para la caracterización de los electrodos de níquel-paladio se ha empleado la técnica de microscopía electrónica de barrido (FESEM) con un equipo de microanálisis EDX acoplado para poder conocer la composición de la superficie y así ver qué cantidad de paladio se ha depositado sobre la superficie del electrodo. Además, con esta información, se podrá determinar qué técnica de electrodeposición (apartado 4.1.4) es más eficaz en cuanto a cantidad de paladio depositada y en cuanto a eficacia.

A continuación se presentan distintas imágenes por aumentos y contrastes tomadas con el FESEM para cada electrodo.

- **IL 1 (con Pd):**



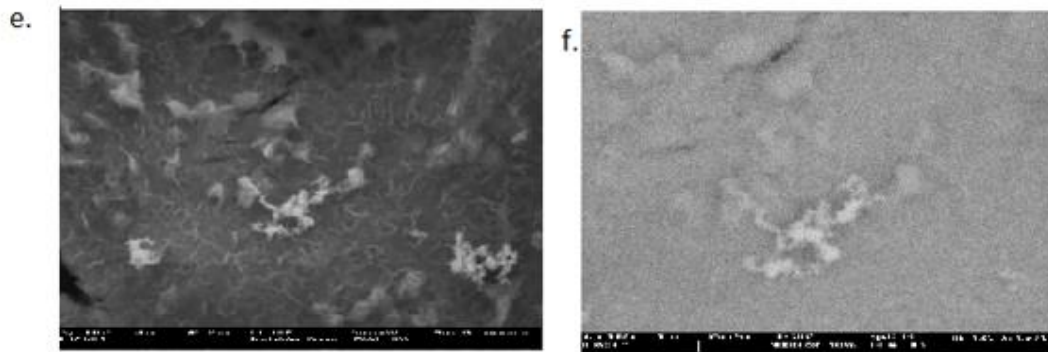


Figura 5.18. Imágenes del electrodo de Ni-Pd IL 1 obtenidas por FESEM a distintos aumentos. **a.** 30 aumentos; **b.** 300 aumentos; **c.** 1000 aumentos; **d.** 3000 aumentos; **e.** 10000 aumentos; **f.** 30000 aumentos.

En las imágenes 5.18.a y 5.18.b se puede observar la estructura porosa de la superficie del electrodo, que es similar a la del electrodo IL1 antes de la deposición, vista a través del microscopio confocal. A medida que incrementamos los aumentos del microscopio se observan pequeñas partes brillantes alrededor de los poros como se pueden apreciar en las imágenes 5.18.c y 5.18.d. Si se aumenta la zona en cuestión (imágenes 5.18.e y 5.18.f) se observan formaciones o depósitos de partículas que contrastan con el resto de la superficie. Estos depósitos “brillantes” corresponden a deposiciones agrupadas de paladio. Se ha podido comprobar que se trataban de depósitos de paladio por medio del microanálisis EDX. Además se observan otras zonas con brillo pero más oscuras que mediante el análisis EDX se ha visto que correspondía a estructuras de níquel. Por último las zonas sin brillo y más oscuras corresponden a la formación de óxidos de níquel en la superficie.

Los porcentajes en peso de la composición del electrodo de Ni-Pd IL 1 son de: 34,39% de oxígeno; 63,24% de Ni y 2,36% de Pd. Si obviamos la presencia del oxígeno, la relación Ni-Pd es de: 96,34% Ni y 3,66% Pd.

- IL 2 (con Pd):

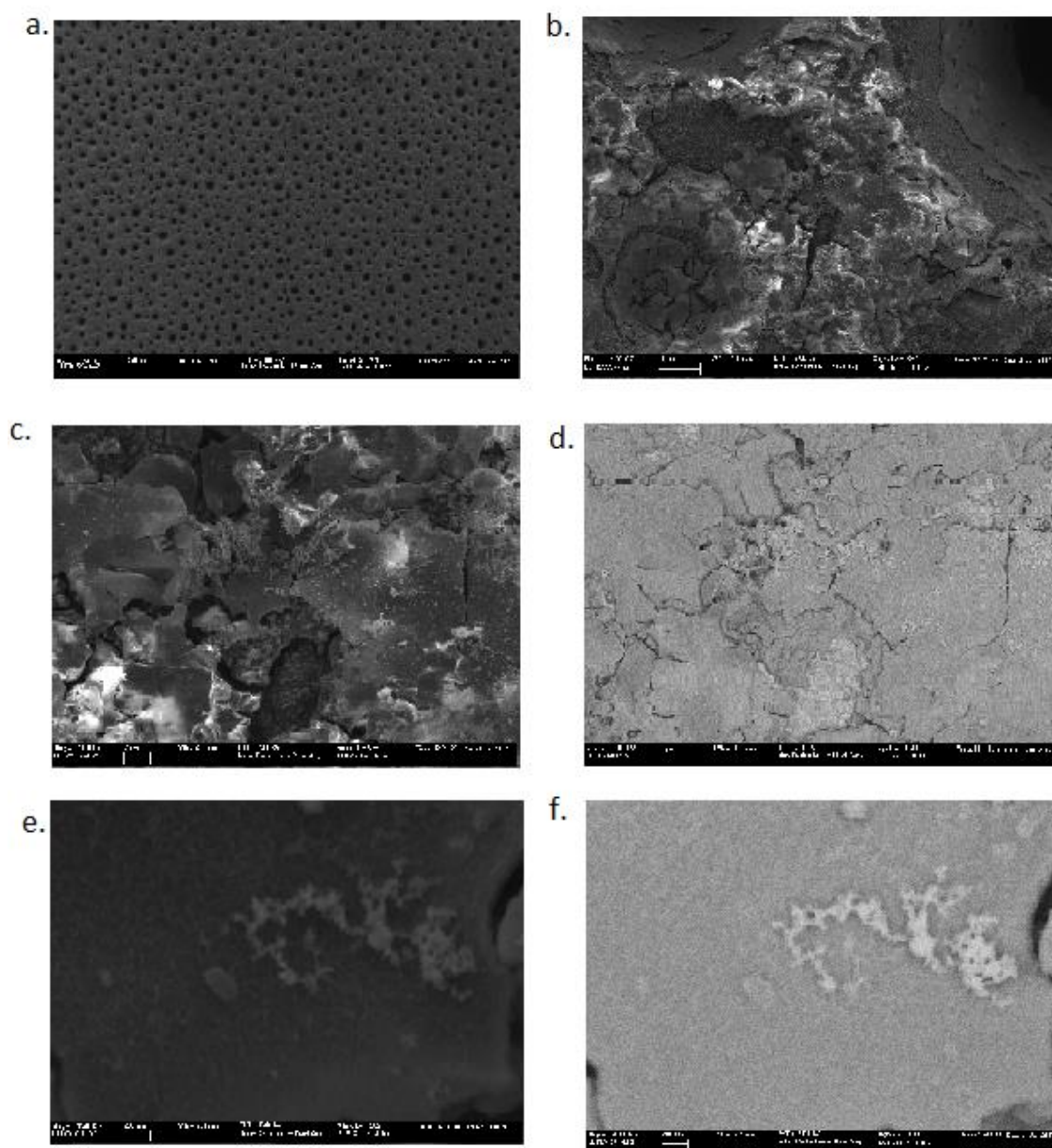


Figura 5.19. Imágenes obtenidas en el FESEM a diferentes aumentos del electrodo de Ni-Pd IL 2. **a.** 30 aumentos; **b.** 1000 aumentos; **c.** 3000 aumentos; **d.** 3000 aumentos ESB; **e.** 30000 aumentos; **f.** 30000 aumentos ESB.

Como se puede observar en la imagen de la Figura 5.19.a, la densidad de poros y su envergadura no es tan grande como la que se puede observar en el electrodo IL1 (Figura 5.18.a). Por otra parte, en las imágenes 5.19. (b,c y d), se puede observar una mayor cantidad de formaciones de paladio con estructuras dendríticas y ramificadas. En las imágenes de la Figura 5.19.e y 5.19.f se observa con mayor detalle la estructura de estos depósitos de paladio ramificados. La diferencia con IL 1 es notable pues en el análisis EDX, se obtiene para IL 2 un 31,66% en peso mientras que en IL 1 era del 2,36%.

La composición en porcentaje en peso de la superficie del electrodo de Ni-Pd IL 2 es la siguiente: 29,46% de oxígeno; 38,88% de Ni y 31,66% de Pd. Si no consideramos la contribución del oxígeno, el níquel y el paladio se encuentran en una proporción de 55,49% de Ni y 44,51% Pd. Este incremento tan significativo de cantidad de paladio depositada es debido principalmente al método de electrodeposición y al estado de la disolución de paladato (apartado 4.1.4).

- **IL 3 (con Pd):**

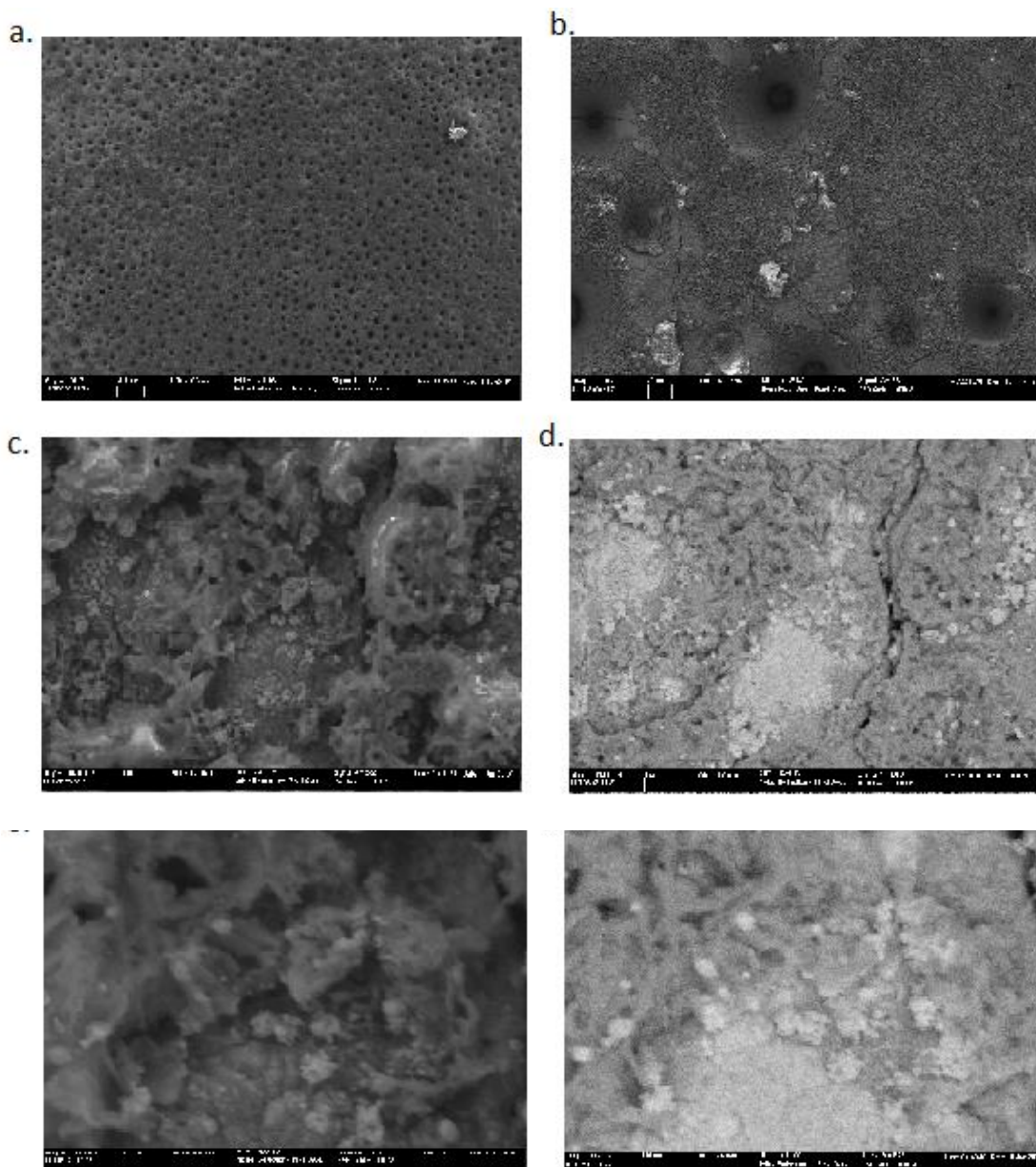


Figura 5.20. Imágenes obtenidas en el FESEM del electrodo de Ni-Pd IL 3 a diferentes aumentos. a. 30 aumentos; b. 300 aumentos; c. 10000 aumentos; d. 10000 aumentos ESB; e. 30000 aumentos; f. 30000 aumentos ESB.

Como se puede observar en la imagen de la figura 5.20.a, el tamaño de poro y la densidad de los mismos es menor que en los otros dos electrodos. En cuanto a la electrodeposición del paladio, en este electrodo se observan deposiciones muy dispersas, sin grandes agrupaciones como en el caso del electrodo IL 2. Si se observan las imágenes de la Figura 5.20.e y 5.20.f se pueden diferenciar las partículas de paladio en esferas microscópicas mientras que en el electrodo IL 2 e IL 1 las deposiciones de paladio se encontraban agrupadas y su estructura era ramificada. Este hecho puede ser debido a la técnica de electrodeposición (en este caso a intensidad constante y menor tiempo de operación). Los datos obtenidos (porcentajes en peso) por el microanálisis EDX sobre la composición de la superficie del electrodo IL 3 son: 22,97% de oxígeno; 49,46% de Ni y 27,57% de Pd. Sin tener en cuenta la contribución del oxígeno, la proporción de Ni/Pd de la superficie es de: 64,32% de Ni y 35,68% de Pd.

Tabla 5.10. Composiciones de los 3 electrodos de Ni-Pd obtenidas mediante microanálisis EDX.

Electrodo	Composición(%w)		
	O	Ni	Pd
IL 1	34.39	63.24	2.36
IL 2	29.46	38.88	31.66
IL 3	22.97	49.46	27.57

Como se puede observar en la tabla 5.10, en el electrodo IL 1 se ha depositado muy poca cantidad de paladio en comparación con los electrodos IL 2 e IL 3. Esto es debido principalmente a que la disolución de paladato se encontraba perfectamente homogeneizada para la experiencia con el electrodo IL 1. Por otra parte, en las reacciones de electrodeposición de paladio con los electrodos IL 2 e IL 3, en dicha disolución, se encontraban partículas de paladio en suspensión debido a su baja solubilidad. La razón por la cual el porcentaje en peso de paladio en los electrodos IL 2 e IL 3 es muy elevado con respecto al de IL 1 es la deposición química de las partículas en suspensión de la disolución. En el apartado 5.3 se verá el efecto de estas cantidades de paladio depositadas sobre la actividad catalítica y así poder analizar qué técnica de electrodeposición es más ventajosa en cuanto a la relación actividad catalítica/coste. La cantidad de oxígeno aumenta al aumentar el tiempo de la “rampa” en el proceso de deposición, ya que durante ésta se favorece la reducción del oxígeno disuelto en la solución de NaPdCl₄.

5.2.2.- Caracterización electroquímica

Además de la caracterización superficial, se va a analizar las propiedades y los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las curvas de polarización de estado

estacionario y la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) de los electrodos de Ni-Pd IL1, IL2 e IL3.

5.2.2.1.- Curvas de polarización de estado estacionario

Se ha realizado el mismo estudio (Figura 5.4) y a continuación se presentarán los datos obtenidos en las curvas de polarización de estado estacionario para cada uno de los electrodos de Ni-Pd-

- **IL1 (con Pd):**

Tabla 5.11. Parámetros obtenidos de la curva de polarización de estado estacionario para el electrodo de Ni-Pd IL1.

Parámetro	Temperatura (°C)		
	30	50	80
b (mV/dec)	-130.327	-153.181	-133.574
i ₀ (mA/cm ²)	9.098	19.884	16.994
η ₁₀₀	0.137	0.105	0.101

Como se puede observar en la tabla 5.11, los parámetros siguen la misma tendencia que en los resultados obtenidos de los electrodos sin paladio, sin embargo la diferencia entre estos valores es notable, ya que las densidades de corriente de intercambio son mayores y los sobrepotenciales menores que en los electrodos de níquel puro. Si se comparan los valores de la tabla 5.11 (IL1 con Pd) con los de la 5.2 (IL 1 sin Pd) se puede observar la disminución del sobrepotencial lo que conllevaría a una mejor actividad catalítica. Estas diferencias se analizarán con mayor detalle en el apartado 5.3.

A continuación se representa la relación de Arrhenius obtenida para este electrodo:

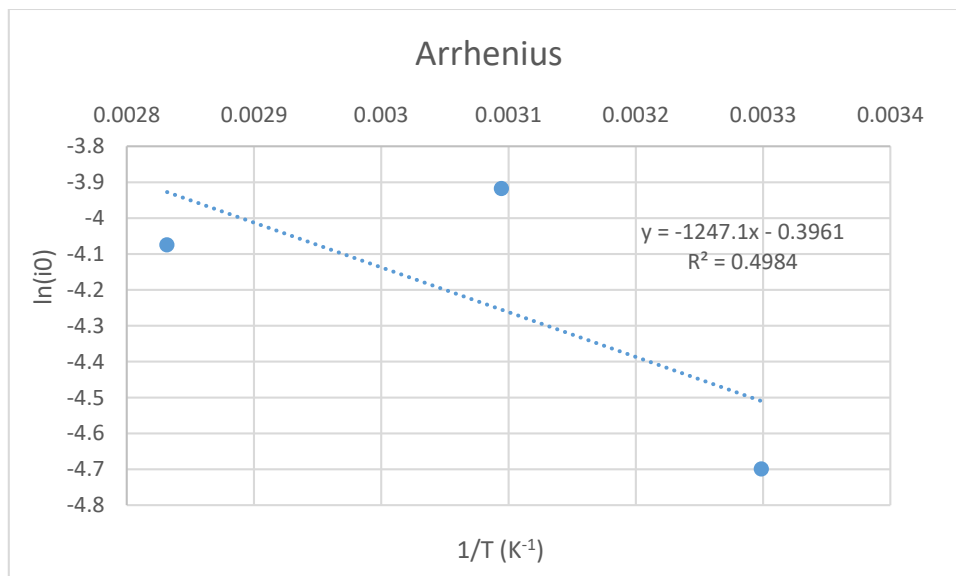


Figura 5.21. Representación Arrhenius del electrodo de Ni-Pd IL 1.

El factor de correlación lineal del ajuste es bajo ya que el punto de la temperatura correspondiente a 50°C aparece más arriba de lo que cabría esperar. Cabe destacar que en una representación con solo tres puntos, un dato erróneo o anómalo puede distorsionar la globalidad del ajuste, por lo que aunque el coeficiente de correlación lineal obtenido no sea óptimo la tendencia y los valores obtenidos durante la experiencia coinciden con el rumbo de la hipótesis de partida. Los sobrepotenciales disminuyen y la densidad de corriente de intercambio aumenta a medida que aumenta la temperatura.

La energía de activación que se obtiene (calculada a partir de la pendiente de la ecuación del ajuste lineal de la Figura 5.21 y con la aplicación de la ecuación 5.2) es de 10,36 kJ/mol.

Los datos con la corrección a partir del factor de rugosidad son los siguientes:

Tabla 5.12. Parámetros obtenidos (con corrección) de la curva de polarización de estado estacionario para el electrodo de Ni-Pd IL1.

Parámetro	Temperatura (°C)		
	30	50	80
b' (V/dec)	-138.837	-155.254	-135.566
i_0' (A/cm ²)	1.251E-02	1.885E-02	1.353E-02

A continuación se representa la gráfica de Arrhenius con los valores corregidos por el factor de rugosidad:

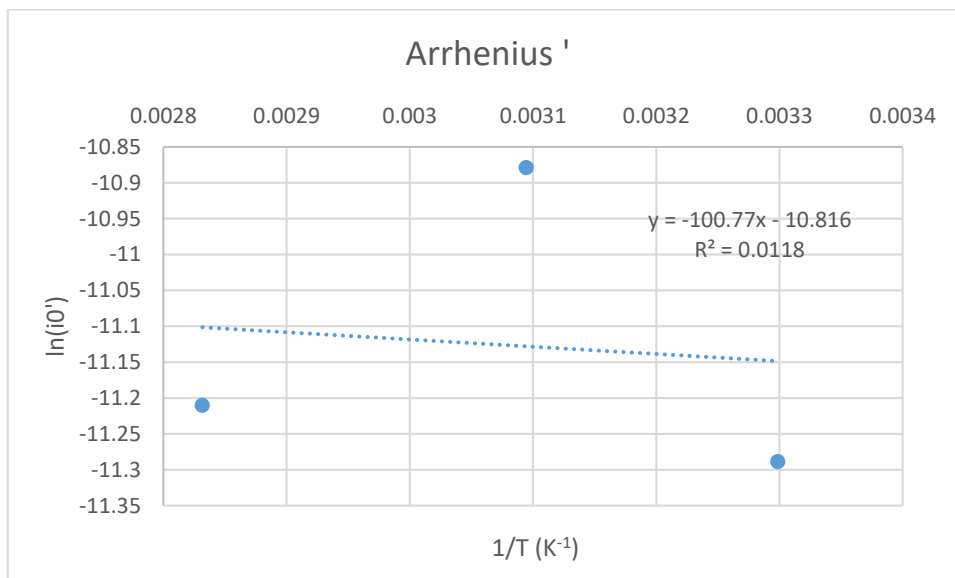


Figura 5.22. . Representación de Arrhenius' (valores corregidos) del electrodo de Ni-Pd IL1.

La energía de activación obtenida en este caso es de 0,837 kJ/mol.

- **IL2 (con Pd):**

Tabla 5.13. Parámetros obtenidos de la curva de polarización de estado estacionario para el electrodo de Ni-Pd IL2.

Parámetro	Temperatura (°C)		
	30	50	80
b (mV/dec)	-100.947	-103.528	-112.861
i0 (mA/cm²)	2.003	2.57495	4.846
 η 100 	0.17	0.164	0.149

En los datos que aparecen en la Tabla 5.13, se observa la disminución del η_{100} con la temperatura y el aumento de la densidad de corriente y la pendiente de Tafel.

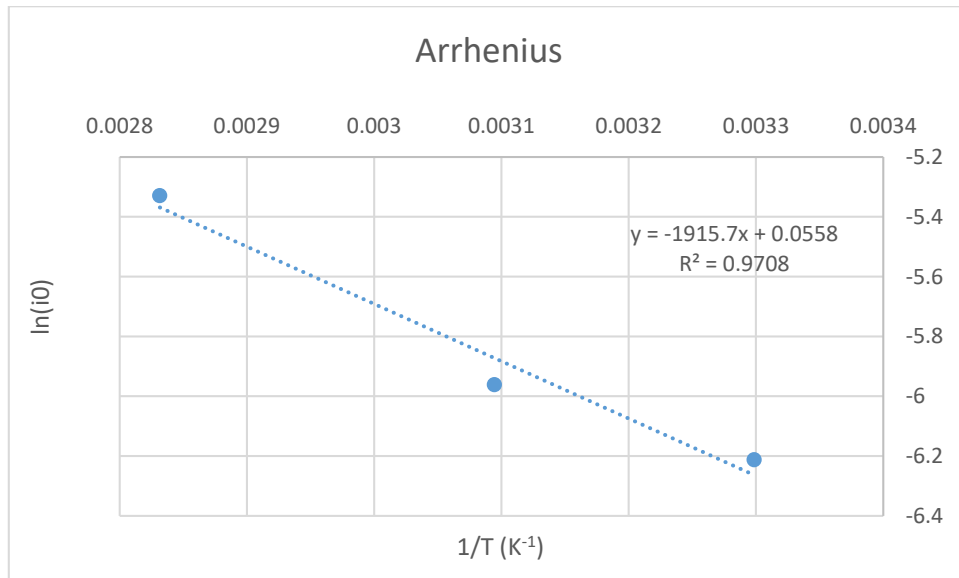


Figura 5.23. Representación Arrhenius del electrodo de Ni-Pd IL 2.

En este caso, en la representación de Arrhenius de la Figura 5.23, se puede observar un valor del coeficiente de correlación lineal mucho mayor que en el electrodo IL 1. Los datos obtenidos para este electrodo siguen la tendencia esperada. La energía de activación obtenida es de 15,92 kJ/mol.

Ahora se presentan los datos con corrección por medio del factor de rugosidad:

Tabla 5.14. Parámetros obtenidos (con corrección) de la curva de polarización de estado estacionario para el electrodo de Ni-Pd IL2.

Parámetro	Temperatura (°C)		
	30	50	80
b' (mV/dec)	-100.638	-103.528	-112.707
i0' (mA/cm ²)	9.219E-04	1.051E-03	3.738E-03

En la tabla 5.14, los valores obtenidos presentan la tendencia esperada.

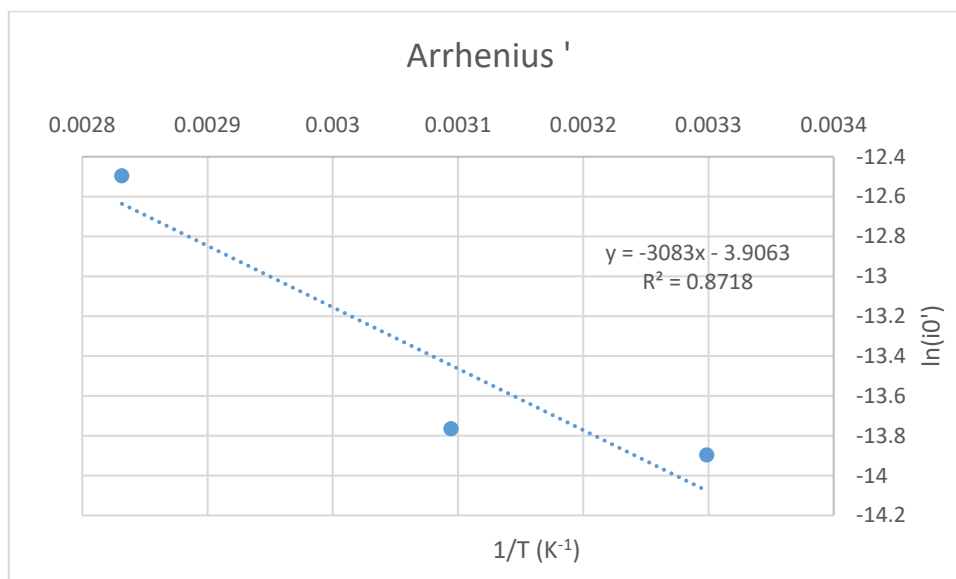


Figura 5.24. Representación de Arrhenius' (valores corregidos) del electrodo de Ni-Pd IL2.

En este caso, como se puede observar en la Figura 5.24, el valor del coeficiente de correlación lineal ha disminuido con respecto al valor de los parámetros sin corrección. Sin embargo se mantiene en un valor aceptable (0,8718) por lo que se puede considerar un buen ajuste.

La energía de activación que se obtiene de la ecuación de Arrhenius' es de 25.62 kJ/mol.

- **IL3 (con Pd):**

Tabla 5.15. Parámetros obtenidos de la curva de polarización de estado estacionario para el electrodo de Ni-Pd IL3.

Parámetro	Temperatura (°C)		
	30	50	80
b (V/dec)	-107.051	-113.562	-110.809
i₀ (A/cm²)	1.648	2.1987	2.539
 η 100 	0.192	0.186	0.177

En la tabla 5.15, donde aparecen los datos obtenidos de la curva de polarización de estado estacionario en el electrodo de Ni-Pd IL3, se puede observar la misma tendencia de los valores de sobrepotencial 100, densidad de corriente de intercambio y pendiente de Tafel que en el resto de electrodos.

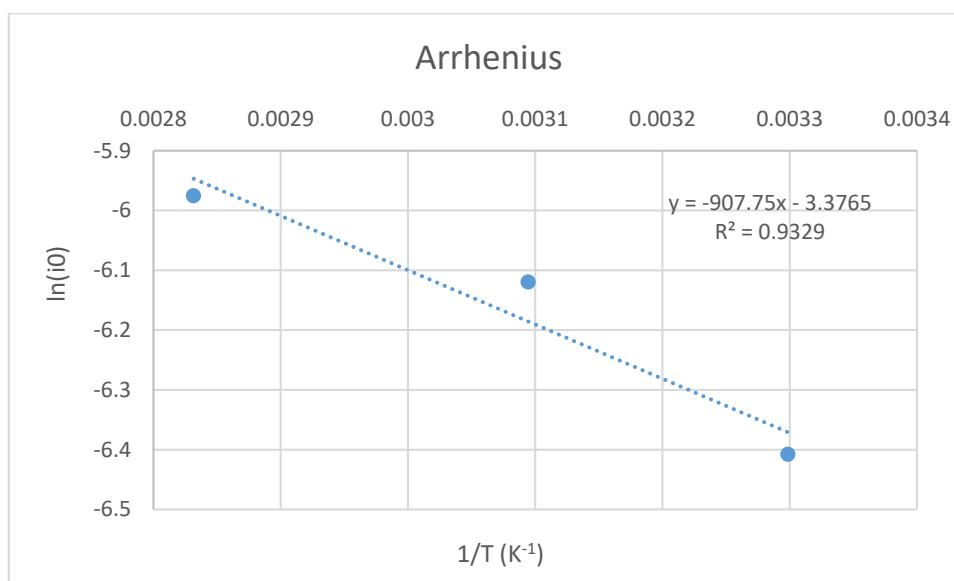


Figura 5.25. Representación Arrhenius del electrodo de Ni-Pd IL 3.

Como se puede ver en la ecuación de ajuste lineal que aparece en la Figura 5.25, el coeficiente de correlación lineal es de 0,9329, es decir, hay un ajuste bueno entre los datos experimentales y la relación de Arrhenius.

La energía de activación calculada a partir de la pendiente de esta gráfica es de 7,54 kJ/mol.

A continuación se presentan los datos con las correcciones a partir del factor de rugosidad:

Tabla 5.16. Parámetros obtenidos (con corrección) de la curva de polarización de estado estacionario para el electrodo de Ni-Pd IL3.

Parámetro	Temperatura (°C)		
	30	50	80
b' (mV/dec)	-107.345	-113.562	-110.153
i ₀ ' (mA/cm ²)	2.360E-03	2.602E-03	1.635E-03

Los valores que se presentan en la Tabla 5.16 no siguen la tendencia esperada, ya que la densidad de corriente de intercambia debería aumentar con la temperatura y el valor que corresponde a la experiencia de 80°C es menor que el de la experiencia a 50°C. En la representación de Arrhenius' se verá una tendencia contraria a la que se ha visto en el resto de experiencias y electrodos.

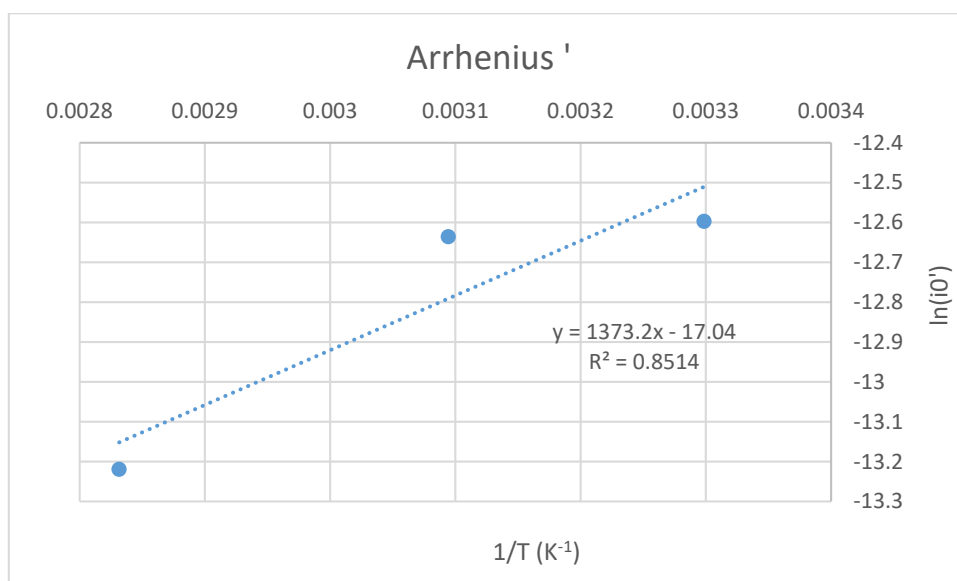


Figura 5.26. Representación de Arrhenius' (valores corregidos) del electrodo de Ni-Pd IL3.

Como se puede observar en la gráfica de la Figura 5.26, la pendiente de la recta es positiva contrariamente a lo esperado. En el resto de electrodos la pendiente es negativa. En este caso la energía de activación obtenida es negativa por lo que carece de sentido físico.

5.2.2.2.- Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Se va a realizar el mismo análisis que en el apartado 5.1.2.2 ahora con los electrodos con deposiciones de paladio.

- IL1 (con Pd):

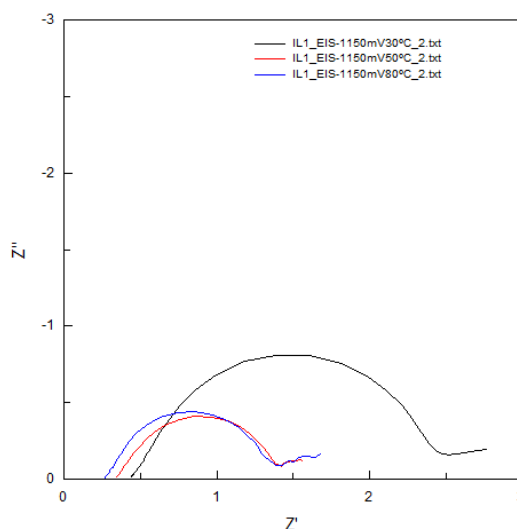


Figura 5.26. Registro de impedancias del electrodo de Ni-Pd IL1 a 1150 mV con diferentes temperaturas.

Como se puede observar en la Figura 5.26, a medida que aumenta la temperatura la resistencia disminuye como ya se había visto en los electrodos de níquel puro. Sin embargo, la disminución de las curvas desde la temperatura de 30°C a las temperaturas de 50 y 80°C es mucho más marcada que en los electrodos de níquel puro (Figura 5.11). Esto nos indica la influencia del paladio en la disminución de la resistencia del sistema.

Si se aumenta la zona de altas frecuencias en la Figura 5.26 se puede observar la desviación hacia la izquierda del punto inicial de las curvas (en la zona de altas frecuencias) a medida que aumenta la temperatura.

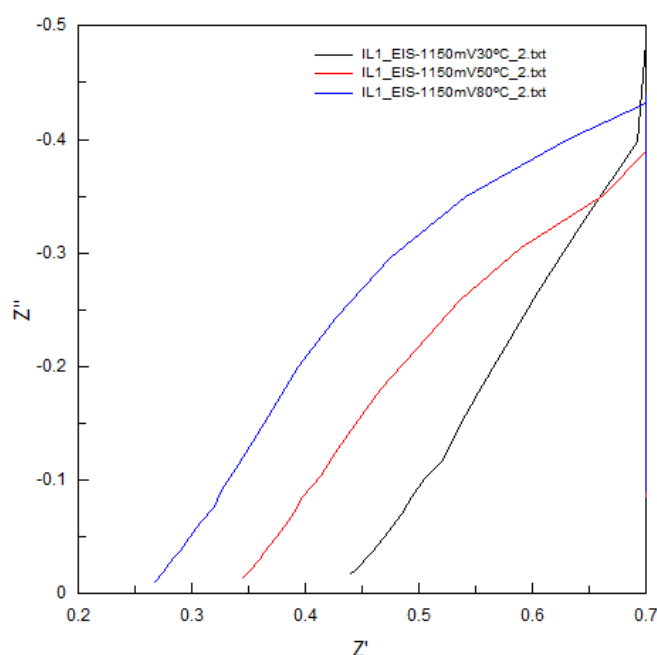


Figura 5.27. Aumento de la zona de altas frecuencias del diagrama de Nyquist del electrodo de Ni-Pd IL 1 a 1150 mV y 30°C.

Como se ha comentado en el apartado 5.1.2.2, el aumento de la temperatura favorece el incremento de la conductividad del electrolito por lo que la resistencia de la disolución disminuye. Como este hecho ocurre en todos los electrodos, la Figura 5.27 es representativa para el resto.

A continuación se presentan los valores de las resistencias de la disolución a cada temperatura:

Tabla 5.17. Resistencias de la disolución en el electrodo de Ni-Pd IL1 a cada temperatura.

Temperatura (°C)	Resistencia ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	Factor de rugosidad
30	0.45	823.98
50	0.35	1077.36
80	0.27	1291.2

- **IL2 (con Pd):**

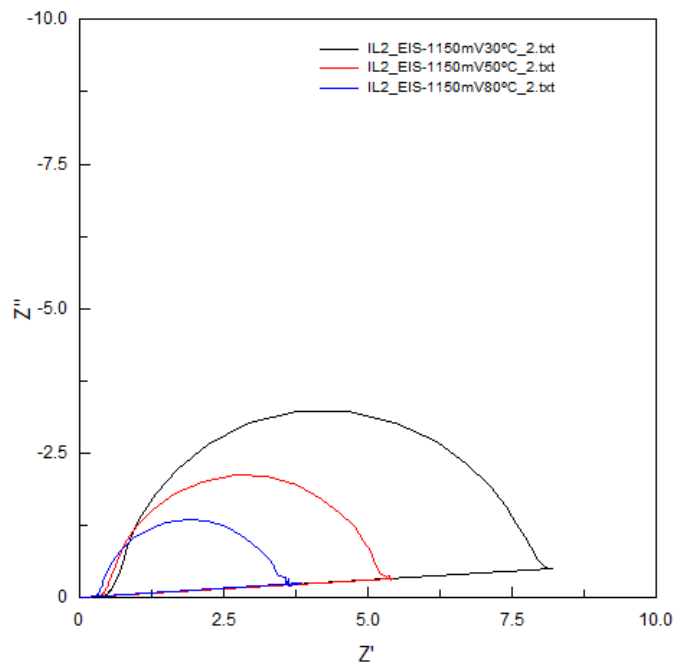


Figura 5.28. Registro de impedancias del electrodo de Ni-Pd IL2 a 1150 mV con diferentes temperaturas.

En este caso también se observa la disminución del tamaño de las curvas (menor resistencia) con el aumento de la temperatura.

En la siguiente tabla (5.18) se expresan los resultados de las resistencias obtenidas mediante el análisis EIS para el electrodo de Ni-Pd IL2:

Tabla 5.18. Resistencias de la disolución en el electrodo de Ni-Pd IL2 a cada temperatura.

Temperatura (°C)	Resistencia ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Factor de rugosidad
30	0.54	2157.86
50	0.45	2449.56
80	0.33	2650.25

Los valores obtenidos en la Tabla 5.18 siguen el mismo comportamiento que en el resto de electrodos. A medida que aumenta la temperatura, aumenta el factor de rugosidad y la resistencia de la disolución disminuye.

- **IL3 (con Pd):**

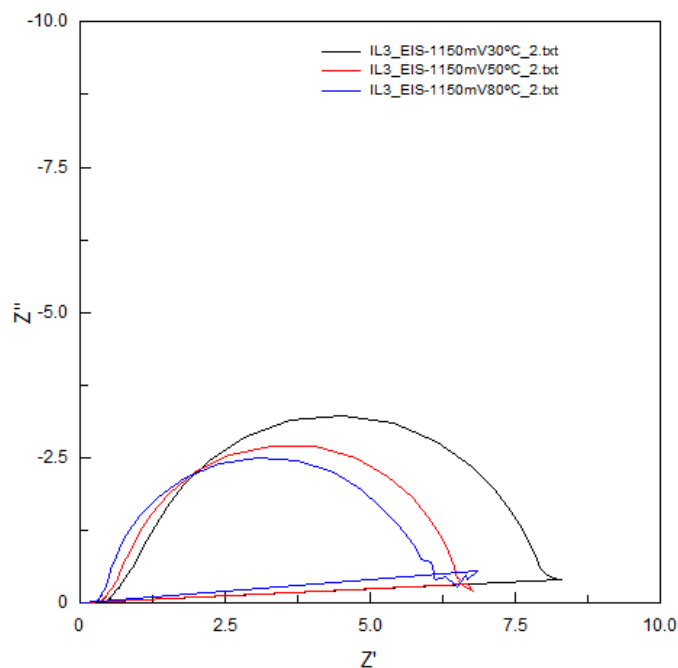


Figura 5.29. Registro de impedancias del electrodo de Ni-Pd IL3 a 1150 mV con diferentes temperaturas.

En este caso se observa en las curvas la misma tendencia que en el resto de electrodos.

A continuación se muestran los valores de las resistencias de la disolución para cada temperatura:

Tabla 5.19. Resistencias de la disolución en el electrodo de Ni-Pd IL3 a cada temperatura.

Temperatura (°C)	Resistencia ($\Omega\text{-cm}^2$)	Factor de rugosidad
30	0.59	702.4
50	0.45	870.57
80	0.32	863.5

5.3.- Efecto del paladio en los electrodos sintetizados

En este apartado se van a comparar los resultados obtenidos en los diferentes electrodos analizando las diferencias entre los parámetros (sobrepotenciales 100, energía de activación, etc.) antes y después de haber realizado la electrodeposición de paladio. De esta forma, se podrá ver la influencia del paladio en la actividad catalítica de los electrodos, ver si la mejora o no, y en qué medida lo hace.

- **IL1:**

Tabla 5.20. Comparación de las energías de activación y η_{100} (con y sin corrección) entre los parámetros del electrodo IL1 sin y con Pd.

Parámetros	IL1			
	Sin Pd		Con Pd	
Corrección	Sin	Con	Sin	Con
Ea (kJ/mol)	55.82	53.56	10.36	0.837
η_{100} (V) (80°C)	0.169	0.169	0.101	0.101

Como se puede observar en la Tabla 5.20, los valores de la energía de activación son significativamente menores en el electrodo con deposiciones de paladio que en el de níquel puro. Además, los valores del sobrepotencial 100 también son notablemente más bajos, por lo que favorecerá la reacción al necesitar menos energía para que se lleve a cabo.

Por otra parte, se analizan los resultados obtenidos a partir de la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para el electrodo IL1 sin y con Pd.

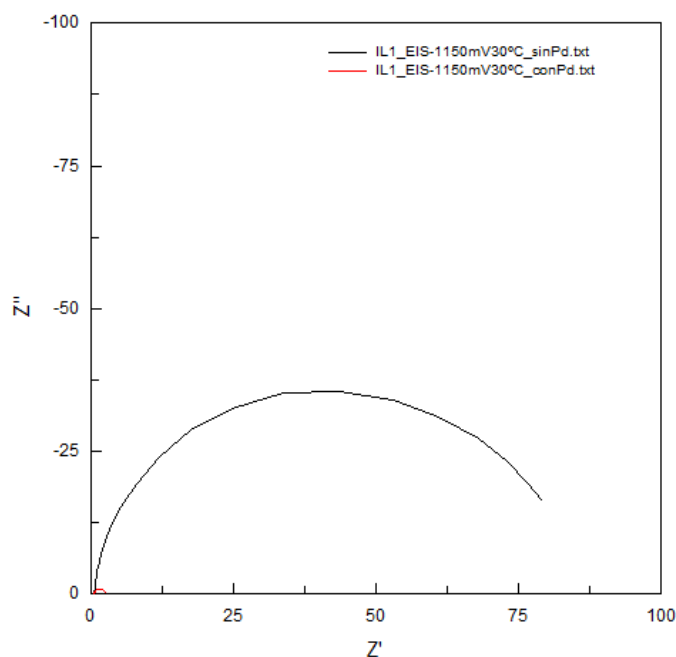


Figura 5.30. Registro de impedancias para el electrodo IL1 con y sin Pd a 1150 mV y 30°C.

Como se puede observar en la Figura 5.30, la diferencia entre el tamaño de los semicírculos del diagrama de Nyquist es muy grande. Apenas se aprecia el semicírculo correspondiente al electrodo con paladio en la misma escala. Esto nos indica la gran diferencia que existe entre los valores de resistencia del electrodo de níquel puro con el de Ni-Pd.

Para que se pueda observar mejor la curva del electrodo con paladio se aumenta la zona en cuestión (flecha de la Figura 5.30):

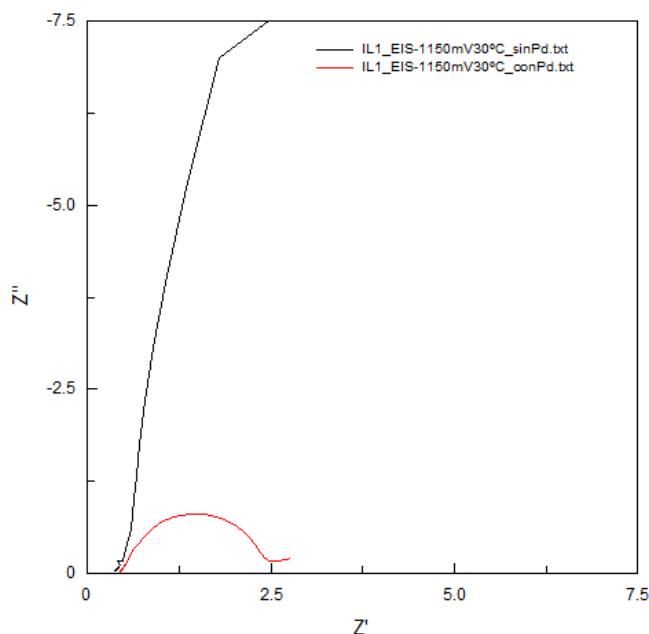


Figura 5.31. Ampliación de la zona indicada en la Figura 5.30. Registro de impedancias para el electrodo IL1 con y sin Pd a 1150 mV y 30°C.

En la Figura 5.31 se puede ver que ambas curvas parten del mismo punto por lo que la presencia de Pd no influye en la resistencia de la disolución.

- **IL2:**

Tabla 5.21. Comparación de las energías de activación y η_{100} (con y sin corrección) entre los parámetros del electrodo IL2 sin y con Pd.

Parámetros	IL2			
	Sin Pd		Con Pd	
Corrección	Sin	Con	Sin	Con
Ea (kJ/mol)	53.81	54.45	15.92	25.62
η_{100} (V) (80°C)	0.186	0.186	0.149	0.149

En el caso del electrodo IL2 también se observa la misma tendencia. Los valores de las energías de activación y de los sobrepotenciales 100 disminuyen notablemente por el efecto del paladio.

En cuanto a los resultados obtenidos mediante la técnica de EIS siguen la misma tendencia que en el electrodo IL1.

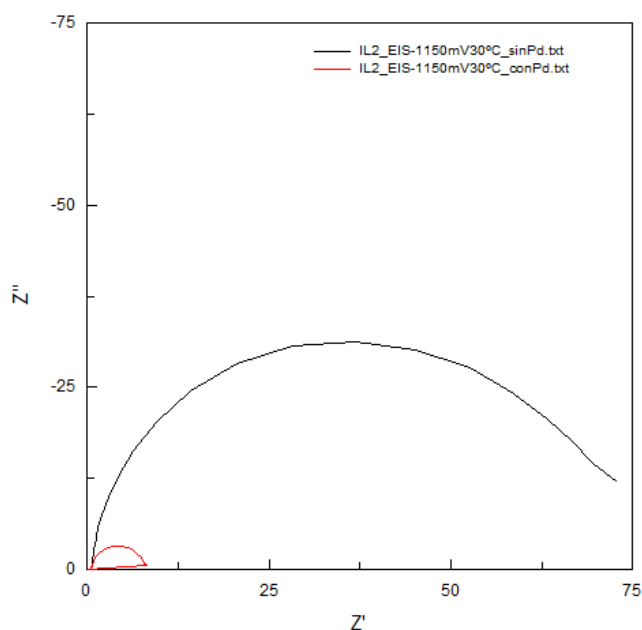


Figura 5.32. Registro de impedancias para el electrodo IL2 con y sin Pd a 1150 mV y 30°C.

En la Figura 5.32 se puede observar la gran diferencia de tamaño entre los semicírculos. La resistencia que presenta el electrodo con paladio es mucho menor que la del electrodo de níquel puro.

- **IL3:**

Tabla 5.22. Comparación de las energías de activación y η_{100} (con y sin corrección) entre los parámetros del electrodo IL2 sin y con Pd.

Parámetros	IL3			
	Sin Pd		Con Pd	
	Sin	Con	Sin	Con
Corrección	Sin	Con	Sin	Con
Ea (kJ/mol)	17.86	12.57	7.54	-6.91
η_{100} (V) (80°C)	0.204	0.204	0.177	0.177

En el caso del electrodo IL3, la Ea es menor que en todos los casos de IL2 e IL3 y es por ello que las energías de activación del electrodo sin Pd sean tan bajas. Los valores normales serían en torno a los 50 kJ/mol como se da en los electrodos IL1 e IL2. Sin embargo, en la comparación con el electrodo con Pd se observa una disminución en el valor de la energía de activación, tendencia que se cumple en el resto de electrodos por el efecto del paladio. En cuanto a los valores de los sobrepotenciales 100, también bajan con respecto a la deposición de paladio, hecho que se produce en los tres electrodos.

Analizando estos datos expuestos en las tablas 5.20, 5.21 y 5.22 y observando las gráficas de Nyquist acerca de las resistencias en los diferentes electrodos (Figuras 5.30, 5.31 y 5.32) se puede ver claramente el efecto del paladio. En los electrodos con paladio se reduce notablemente tanto la energía de activación como los sobrepotenciales 100.

Se ha comprobado que el paladio reduce tanto la energía de activación como el sobrepotencial 100 de los 3 electrodos. Ahora, se procede a calcular en qué grado de magnitud lo hace. Para ello, se ha calculado el porcentaje de disminución de los parámetros entre el electrodo sin y con paladio.

- Para el electrodo **IL1** se ha obtenido:

Tabla 5.23. Porcentajes de reducción de la energía de activación y el η_{100} del electrodo IL1 sin y con Pd.

IL1	
Parámetro	Reducción (%)
Ea (kJ/mol)	81.44
η_{100} (V) (80°C)	40.23

- Para el electrodo **IL 2**:

Tabla 5.23. Porcentajes de reducción de la energía de activación y el η_{100} del electrodo IL1 sin y con Pd.

IL2	
Parámetro	Reducción (%)
Ea (kJ/mol)	70.41
η_{100} (V) (80°C)	19.89

- Para el electrodo **IL 3**:

Tabla 5.23. Porcentajes de reducción de la energía de activación y el η_{100} del electrodo IL1 sin y con Pd.

IL3	
Parámetro	Reducción (%)
Ea (kJ/mol)	57.78
η_{100} (V) (80°C)	13.23

Es por ello que el electrodo IL1, en el que se ha depositado Pd en “rampa”, que presenta menor cantidad de Pd y mayor % de reducción de Ea, sería el mejor de los 3 electrodos sintetizados.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

Analizando los resultados obtenidos que se muestran en el apartado 5, se puede afirmar que la electrodeposición de partículas de paladio sobre electrodos de níquel aumenta la actividad catalítica y mejora sus parámetros cinéticos. La adición de Pd afecta de manera directa a la disminución de la energía de activación de la reacción, hecho observado en los tres electrodos.

La comparación entre las resistencias del sistema en los electrodos sin y con Pd muestra resultados claros en cuanto a una disminución significativa de éstas en los electrodos con deposiciones de Pd. Con una menor resistencia, se favorece el proceso de transferencia de carga, lo que mejora la cinética de la reacción y por tanto la eficiencia energética del sistema en general.

Si se analizan los comportamientos de los tres electrodos, con y sin Pd, se encuentra una tendencia común en cuanto a aspectos relacionados con el incremento de la temperatura. A medida que ésta aumenta, los sobrepotenciales 100 y las resistencias de la disolución disminuyen, mientras que las densidades de corriente de intercambio y los factores de rugosidad aumentan.

Observando los resultados de composiciones obtenidos en el microanálisis EDX y comparándolos con los porcentajes de reducción en parámetros electroquímicos como la energía de activación o el η_{100} se puede concluir que el método de electrodeposición más efectivo es el realizado en IL1 (electrodeposición en rampa). Aunque en los tres electrodos se encuentra una mejoría y una reducción notable en dichos parámetros, es en el electrodo IL1 donde se ha observado la mayor reducción de energía de activación y de η_{100} entre el electrodo de Ni puro y el de Ni-Pd (81,44% y 40,23% de reducción respectivamente).

Queda probado que el Pd influye en gran medida sobre la actividad catalítica del electrodo y contribuye a conseguir una mayor eficiencia energética en la reacción de producción de hidrógeno.

CAPÍTULO 7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] BP Statistical Energy
- [2] PNNL. Laboratorio Nacional del Pacífico Noroeste.
- [3] IPCC
- [4] www.esrl.noaa.gov
- [5] Naciones Unidas. www.un.org
- [6] El futuro de los combustibles fósiles. José María Marín. Grupo de investigación. Economía política internacional. UNED.
- [7] 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.
- [8] Economías emergentes, India y China. El desajuste del mundo. Amin Malouf.
- [9] El hidrógeno, el combustible del futuro. Real Academia de la Ciencia. www.rac.es
- [10] Producción de hidrógeno. Aprovechamiento de recursos energéticos renovables no integrables en la red eléctrica. El coste de la producción de hidrógeno. Universidad de Sevilla.
- [11] Perspectiva sobre la producción de hidrógeno por métodos emergentes basados en energía solar y de alta temperatura. www.gecarbon.org/boletines/articulos.
- [12] Producción de hidrógeno mediante ciclos termoquímicos. www.bibling.us.es/proyectos
- [13] El hidrógeno y la energía. José Ignacio Linares Hurtado. Beatriz Yolanda Moratilla Soria. Colección: Avances en Ingeniería, Asociación Nacional de Ingenieros ICAI, Madrid, 2007.
- [14] Aplicaciones del hidrógeno. www.scribd.com
- [15] Hidrógeno. Aplicación en motores de combustión interna.
- [16] Celda de combustible. La economía del hidrógeno. Una visión global sobre la revolución energética del siglo XXI. Aplicaciones convencionales del hidrógeno y pilas de combustible. Acta científica y tecnológica 10. (2006)
- [17] ocw.upm.es/ingeniería-química-contenidos/OCW/OR/pelectroquímicos
- [18] www.uv.es/tmon/QFIII Química Física
- [19] Tesis Doctoral. Desarrollo de nuevos materiales de electrodo para la obtención de hidrógeno a partir de la electrólisis alcalina del agua. Isaac Herraiz Cardona.



[20] www.upv.es/entidades/SME/info/859071

[21] Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión. Facultad de Química-UNAM.



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

PRESUPUESTO



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA

Consideraciones previas

Para la realización del presupuesto se han tenido en cuenta varios factores:

- El consumo de agua, luz, gas, limpieza, etc se incluye en el apartado de gastos generales.
- Al tratarse de un trabajo de final de grado se considera que no hay beneficio industrial.
- Los costes indirectos se consideran nulos.
- Los precios no incluyen IVA (21%) puesto que se aplica en el presupuesto de Ejecución por contrata.
- Para el cálculo del coste de algunos equipos no se ha considerado el precio de compra ya que no se han adquirido específicamente para este trabajo, por lo que se ha calculado la amortización del mismo considerando una vida útil de 10 años y que cada año tiene 250 días laborables. Además, para el cálculo, se ha considerado que la pérdida del valor es de carácter lineal y un valor residual de 0.
- Para los softwares también se ha calculado la amortización ya que no han sido adquiridos específicamente para la realización de este trabajo. Se ha considerado una vida útil de 10 años y que cada año posee 250 días laborables. Además, para el cálculo, se ha considerado que la pérdida del valor es de carácter lineal y un valor residual de 0.



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA



Presupuesto

MATERIAL DE LABORATORIO					
Unidad (u)	Descripción	Cantidad	Precio (€/u)	Subtotal (€)	Importe (€)
Ud	Matraz aforado de 250 mL	1	12.75	12.75	
Ud	Vaso de precipitados de 150 mL	2	0.71	1.42	
Ud	Vaso de precipitados de 400 mL	1	1.56	1.56	
Ud	Imán agitador	1	1.59	1.59	
Ud	Embudo cristal	1	1.80	1.80	
Ud	Bata de laboratorio	1	20.05	20.05	
Ud	Gafas de seguridad	1	3.40	3.40	
Ud	Caja 100 guantes desechables latex	0.5	11.45	5.73	
Ud	Tubos de silicona	3	0.50	1.50	
Ud	Pinzas cocodrilo-banana	3	7.69	23.07	
Ud	Pipeta graduada	1	2.29	2.29	
Ud	Cable AS-M	1	35.000	35.00	
Ud	Celda electroquímica horizontal	1	380.00	380.00	
Ud	Celda electriquímica vertical	1	330.00	330.00	
Ud	Mecanizado barras acero inoxidable	3	8.10	24.30	
Ud	Espuma de níquel	1	202.00	202.00	
Ud	Electrodo de platino	1	143.00	143.00	
Ud	Electrodo de Ag/AgCl	1	139.00	139.00	
Ud	Espatula cuchara plana	1	1.27	1.27	
Ud	Papel esmerilado	3	1.20	3.60	
					1320.57

Total partida: 1320,57 €.

Asciende el precio total a la expresada cantidad de: **MIL TRESCIENTOS VEINTE EUROS CON CINCUENTA Y SIETE CÉNTIMOS.**



REACTIVOS Y GESTIÓN DE RESIDUOS					
Unidad (u)	Descripción	Cantidad (Ud)	Precio (€/u)	Subtotal (€)	Importe (€)
kg	Lentejas KOH (PANREAC pureza 85%)	0.36	39.75	14.31	
g	Cloruro de paladio (PdCl ₂)	0.03	108.00	3.18	
L	Ácido sulfúrico	0.10	31.00	3.10	
g	Cloruro de níquel	48.000	1.28	61.44	
L	NH ₄ Cl	0.400	41.40	16.56	
L	Agua destilada	10.00	0.60	6.00	
L	HCl	0.100	34.36	3.44	
L	NaOH	0.10	29.50	2.95	
g	NaCl	0.018	28.70	0.50	
kg	Residuos H ₂ SO ₄ , HCl (Grupo IV)	0.200	0.47	0.0942	
kg	Residuos KOH, NaOH (Grupo VI)	2.0000	0.42	0.8420	
					112.41

Total partida: 112,41 €.

Asciende el precio total a la expresada cantidad de: **CIENTO DOCE EUROS CON CUARENTA Y UN CÉNTIMOS.**



EQUIPOS Y SOFTWARES					
Unidad (u)	Descripción	Cantidad (Ud)	Precio (€/u)	Subtotal (€)	Importe (€)
d	Pulidora- Desbastadora Labo-Pol 21	2.00	1.20	2.40	
d	Agitador Magnético	10.00	0.10	1.00	
d	Baño termoestático	30.00	0.40	12.00	
d	Balanza electrónica de precisión	10.00	0.44	4.40	
d	AUTOLAB PGSTAT 302 N	30.000	9.60	288.00	
d	Microscopio Confocal	3.000	41.40	124.20	
h	Microscopio FESEM	2.00	25.00	50.00	
d	Z-View®	30.00	0.54	16.20	
d	Paquete Office	150.000	0.07	10.50	
					508.70

Total partida: 508,70 €.

Asciende el precio total a la expresada cantidad de: **QUINIENTOS OCHO EUROS CON SETENTA CÉNTIMOS.**



MANO DE OBRA					
Unidad (u)	Descripción	Cantidad (Ud)	Precio (€/u)	Subtotal (€)	Importe (€)
	Graduado en Ingeniería Química				
h		300.00	15.00	4500.00	
h	Tutor	10.00	30.00	300.00	
h	Cotutor	30.00	30.00	900.00	
					4800.00

Total partida: 4800 €.

Asciende el precio total a la expresada cantidad de: **CUATRO MIL OCHOCIENTOS EUROS.**

Resumen del presupuesto

CONCEPTO	SUBTOTAL(€)	IMPORTE (€)
Material de laboratorio	1320.57	
Reactivos	112.41	
Equipos y softwares	508.7	
Mano de obra	4800	
Presupuesto de Ejecución Material (PEM)		6741.68

Asciende el precio total del Presupuesto de Ejecución Material (PEM) a la cantidad expresada de: **SEIS MIL SETECIENTOS CUARENTA Y UN EUROS CON SESENTA Y OCHO CÉNTIMOS.**

PEM	6741.68
15% Gastos Generales (GG)	1011.25
Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC)	7752.93
21% IVA	1628.12
PRESUPUESTO DE LICITACIÓN	9381.05

Total Presupuesto Base por Licitación: 9381.05 €.

Asciende el precio total del Presupuesto Base por Licitación a la cantidad expresada de: **NUEVE MIL TRESCIENTOS OCHENTA Y UN EUROS CON CINCO CÉNTIMOS.**



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



ESCUELA TÉCNICA
SUPERIOR INGENIEROS
INDUSTRIALES VALENCIA